ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 7
Ατομική Δομή

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

ΜΕΡΟΣ 3ο

ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΟΜΗ
ΚΑΙ ΑΤΟΜΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Υδρογονοειδή Άτομα

Κλασική Προσέγγιση

Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή, θα χρησιμοποιηθούν οι αρχές της Κβαντικής Μηχανικής για την περιγραφή της **εσωτερικής δομής των ατόμων**, δηλαδή του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα.

Θα μελετηθούν δύο γενικοί τύποι ατόμων:

- **Υδρογονοειδή άτομα**. Πρόκειται για άτομα ή ιόντα με ατομικό αριθμό Z (αριθμός πρωτονίων του πυρήνα), τα οποία περιέχουν ένα ηλεκτρόνιο.

  Παραδείγματα υδρογονοειδών ατόμων είναι τα H, He^{+}, Li^{2+}, O^{7+}, U^{91+}.

- **Πολυ-ηλεκτρονιακά άτομα**. Πρόκειται για άτομα ή ιόντα με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια.

  Στην κατηγορία αυτή ανήκουν όλα τα ουδέτερα άτομα εκτός από το H.

  Επομένως, ακόμα και το He, με δύο μόνο ηλεκτρόνια, θεωρείται πολυ-ηλεκτρονιακό άτομο.

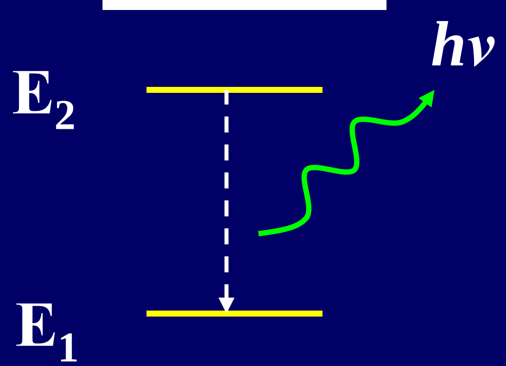
Τα υδρογονοειδή άτομα είναι σημαντικά, γιατί οι αντίστοιχες εξισώσεις Schrödinger **μπορούν να επιλυθούν επακριβώς**.

Τα αποτελέσματα της μελέτης τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της δομής των πολυ-ηλεκτρονιακών ατόμων και των μορίων.

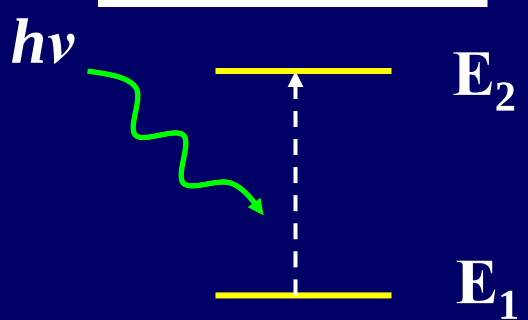
Εισαγωγή – Φασματοσκοπία

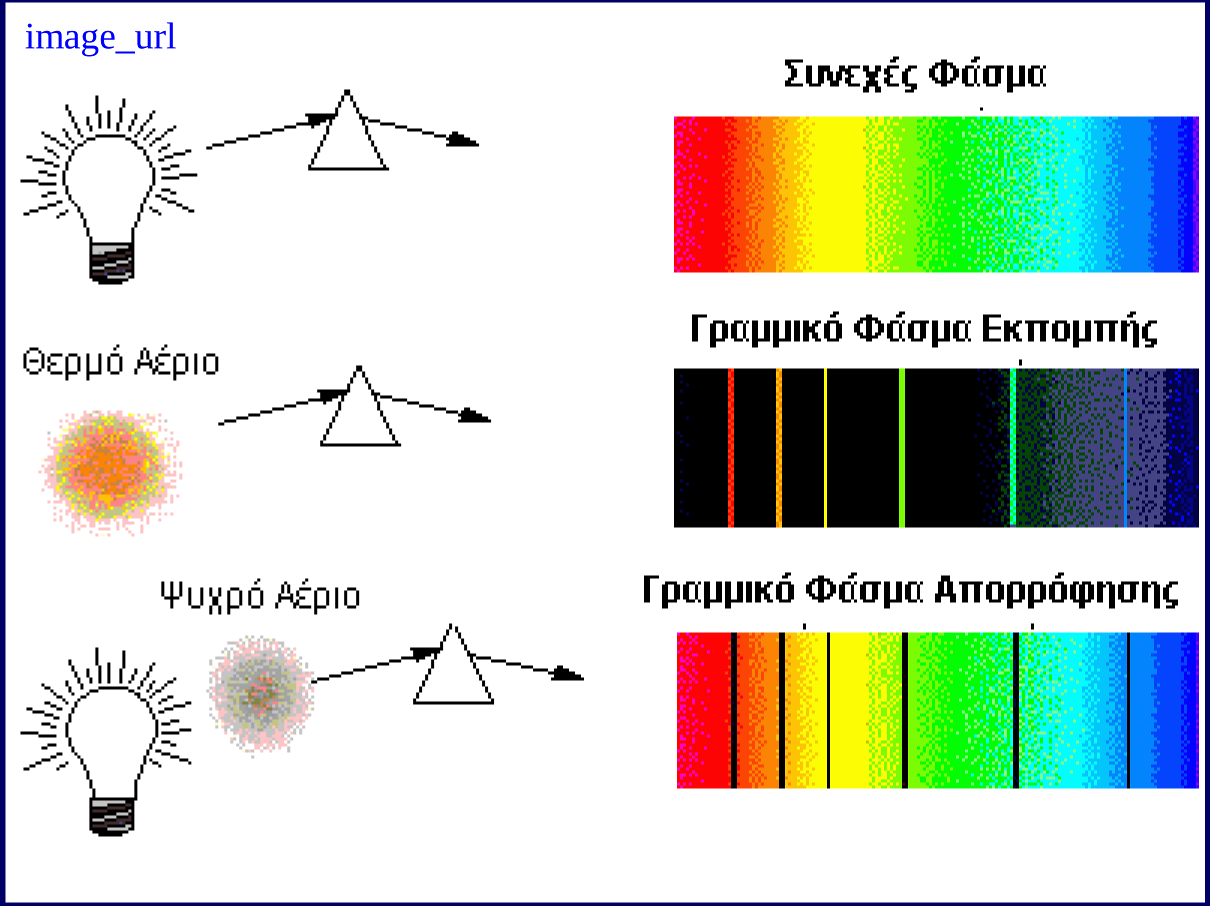
Μια από τις κυριότερες πειραματικές τεχνικές για τον προσδιορισμό της δομής των ατόμων είναι η φασματοσκοπία, δηλαδή η ανίχνευση και η ανάλυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από μια ουσία.

Εκπομπή



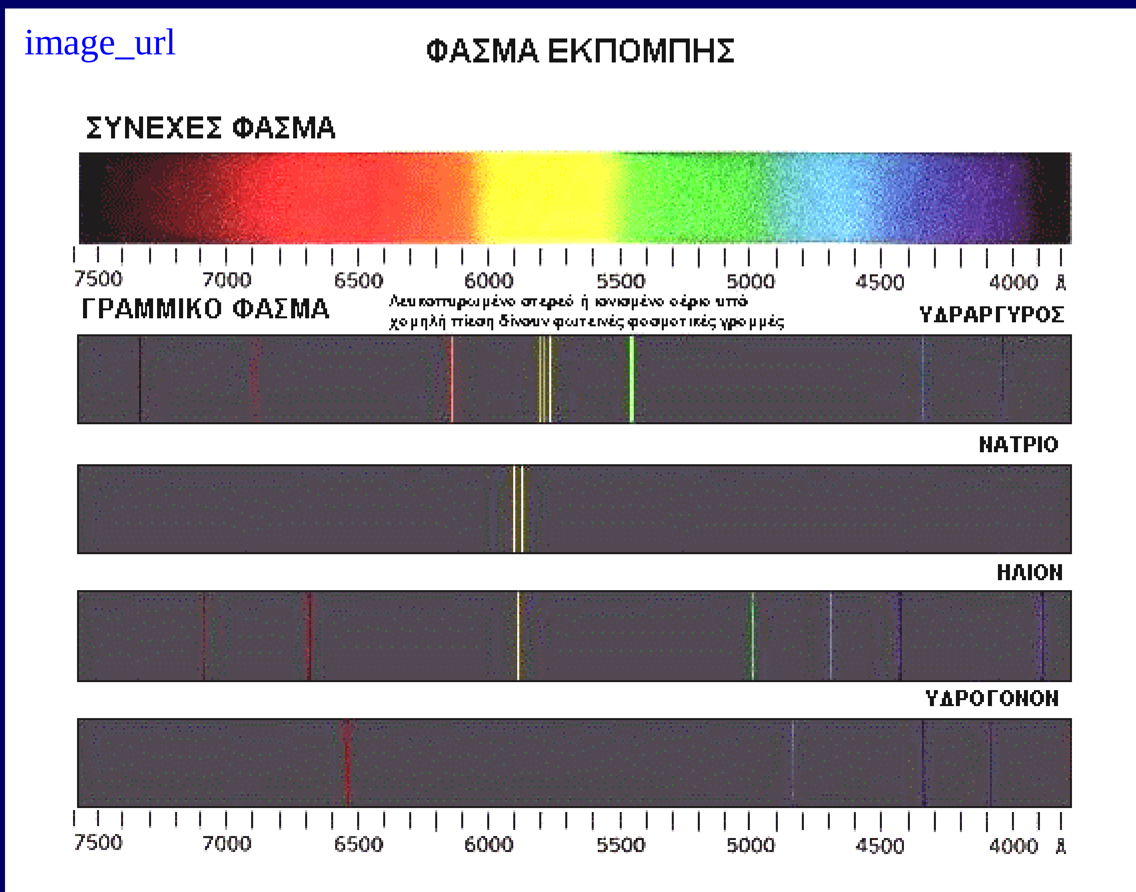
Απορρόφηση





Εισαγωγή – Φασματοσκοπία

Μια από τις κυριότερες πειραματικές τεχνικές για τον προσδιορισμό της δομής των ατόμων είναι η φασματοσκοπία, δηλαδή η ανίχνευση και η ανάλυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από μια ουσία.



Υδρογονοειδή άτομα – Δομή και φάσματα

Όταν αέριο υδρογόνο βρεθεί σε θάλαμο με ηλεκτρική εκκένωση, τα μόρια του H_2 διασπώνται και τα διεγερμένα άτομα H εκπέμπουν φως σε χαρακτηριστικές διακριτές συχνότητες.

Το αποτέλεσμα είναι ένα φάσμα που αποτελείται από μια σειρά «γραμμών».

Ο Σουηδός Johannes Rydberg παρατήρησε το 1890 ότι όλες οι γραμμές περιγράφονται από την εξίσωση:

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

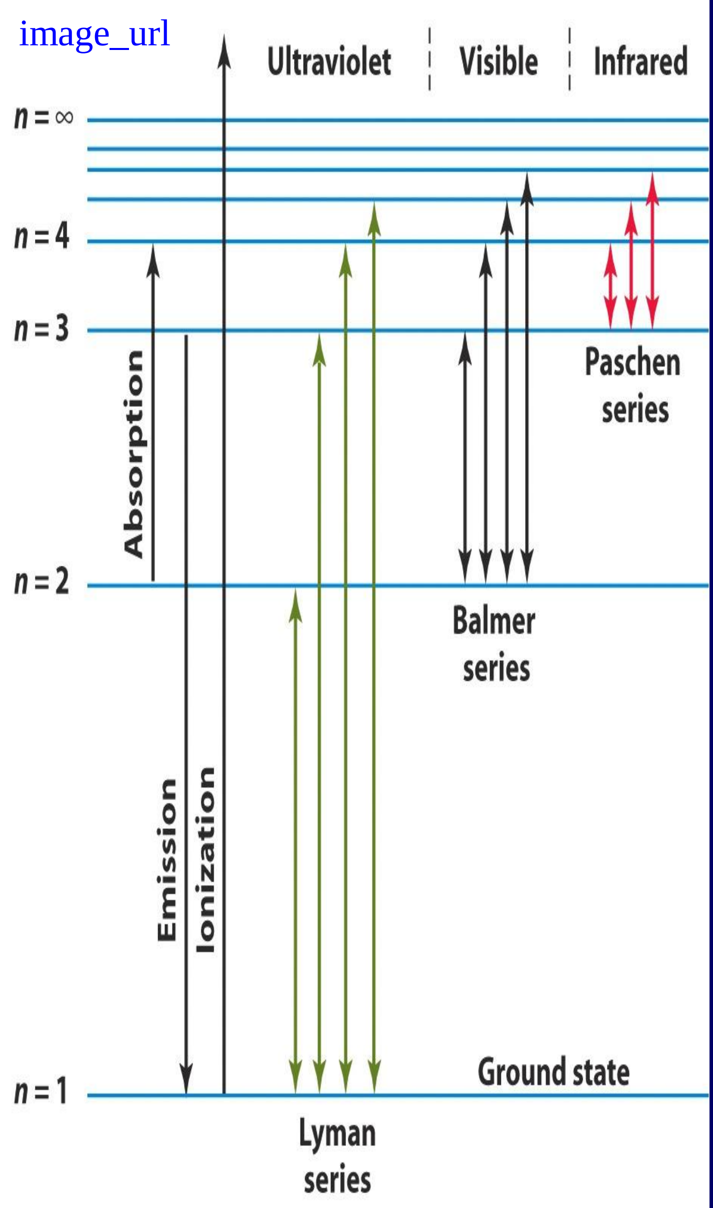
$$\boxed{R_H} = 109\,677,581\ \text{cm}^{-1}$$

Σταθερά Rydberg

$n_1 = 1$ **Σειρά Lyman**

$n_1 = 2$ **Σειρά Balmer** $n_2 = n_1 + 1,\ n_1 + 2, \ldots$

$n_1 = 3$ **Σειρά Paschen**



Υδρογονοειδή άτομα – Δομή και φάσματα

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

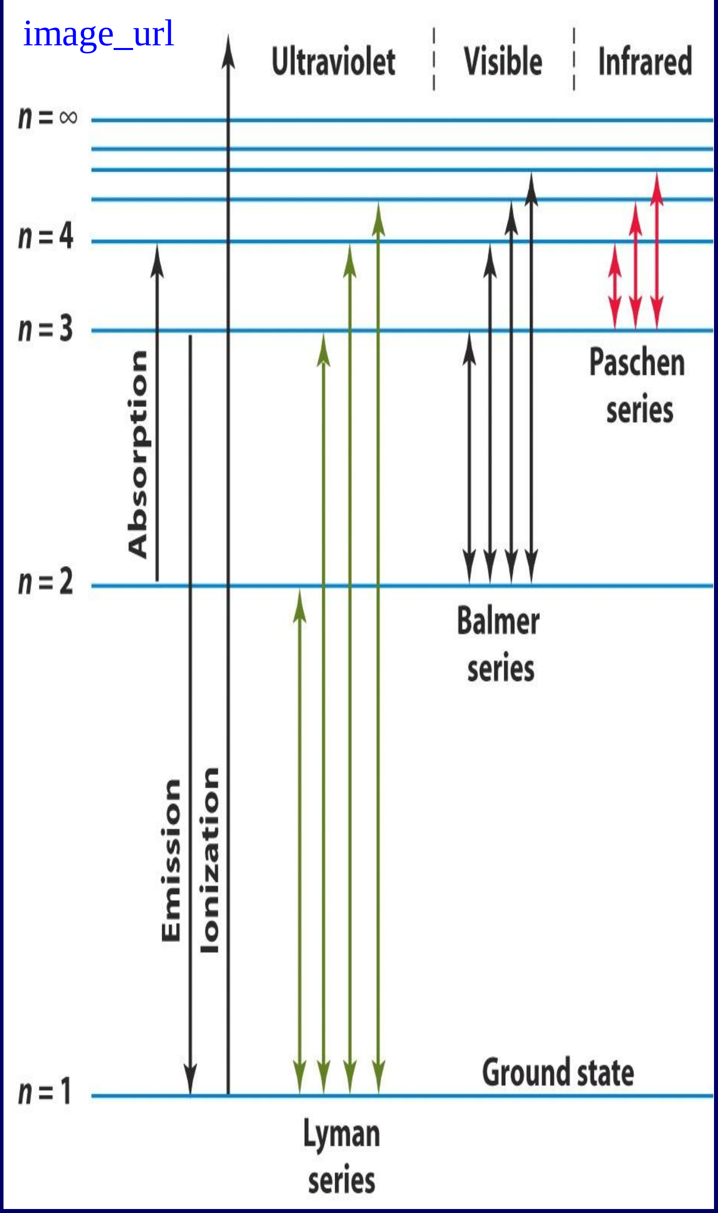
Η μορφή της εξίσωσης υποδεικνύει ότι ο κυματαριθμός κάθε γραμμής μπορεί να γραφεί ως η διαφορά μεταξύ δύο όρων, καθένας από τους οποίους έχει τη μορφή:

$$T_n = \frac{R_H}{n^2}$$ **άρα** $$\bar{\nu} = T_1 - T_2$$

Επομένως, η συχνότητα στην οποία εμφανίζεται μια γραμμή του φάσματος δίνεται από τη σχέση:

$$\nu = cT_1 - cT_2$$

Η ύπαρξη χαρακτηριστικών γραμμών στα φάσματα εκπομπής και απορρόφησης των ατόμων υποδηλώνει ότι *μόνο ορισμένες ενεργειακές καταστάσεις είναι επιτρεπτές*.



Το ατομικό πρότυπο του Bohr

Το 1911, ο Δανός φυσικός Niels Bohr πρότεινε μια εντυπωσιακά απλή και κομψή θεωρία για την ερμηνεία του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου.

Σύμφωνα με το πρότυπο του Bohr:

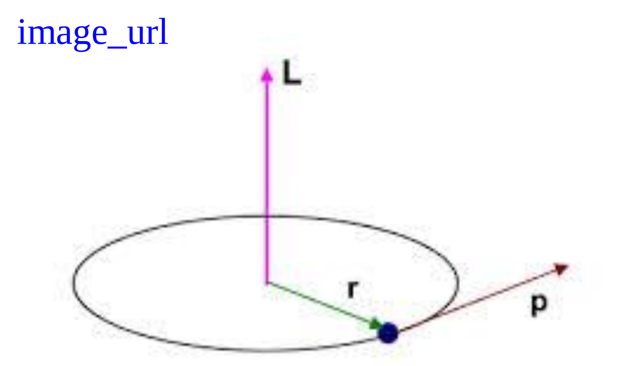
- Το άτομου του υδρογόνου αποτελείται από ένα (σταθερό) πυρήνα, γύρω από τον οποίο περιστρέφεται το (μοναδικό) ηλεκτρόνιο.
- Το ηλεκτρόνιο μπορεί να περιστρέφεται μόνο σε ορισμένες επιτρεπτές τροχιές .
- Όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μια από τις επιτρεπτές τροχιές, η ενέργειά του είναι σταθερή και το άτομο δεν ακτινοβολεί.
- Το άτομο ακτινοβολεί όταν μεταβαίνει από μια τροχιά σε μια άλλη χαμηλότερης ενέργειας.
- Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ της αρχικής (E_i) και της τελικής (E_f) κατάστασης:

$$E = \left| E_f - E_i \right| = h\nu$$

Niels Bohr
(1885-1962)

Το ατομικό πρότυπο του Bohr – Στροφορμή

Ο Bohr πρότεινε ότι η **στροφορμή** του περιστρεφόμενου ηλεκτρονίου είναι **κβαντωμένη**, δηλαδή δε μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή.

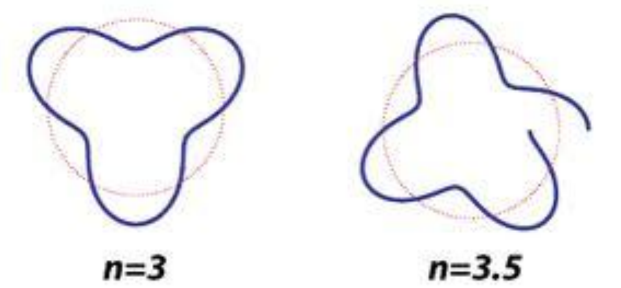


$L = m_e \upsilon r$

Το αποτέλεσμα αυτό εξάγεται εύκολα (με τη σημερινή γνώση) θεωρώντας ότι:

(α) το ηλεκτρόνιο είναι ένα **υλικό κύμα** (κατά de Broglie), και

(β) το κύμα αυτό πρέπει να “αναπαράγεται” (να είναι **σε φάση**) μετά από μια πλήρη περιστροφή του ηλεκτρονίου.

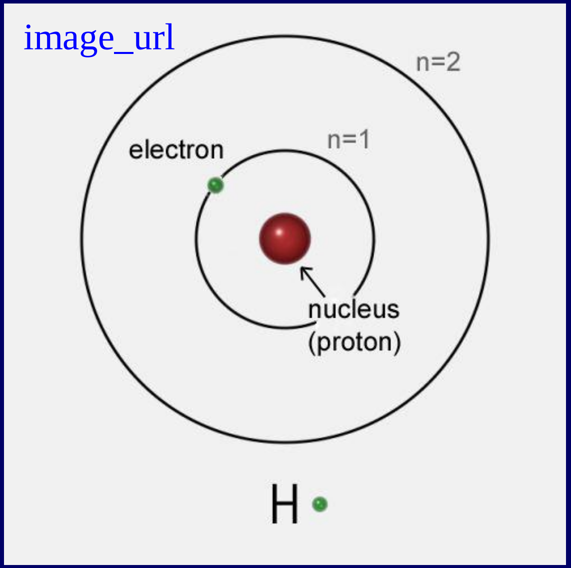


$$\left.\begin{array}{l} \lambda = \dfrac{h}{p} = \dfrac{h}{m_e \upsilon} \\[2em] 2\pi r = n\lambda \end{array}\right\} \; m_e \upsilon r = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow \boxed{m_e \upsilon r = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \ldots}$$

Το ατομικό πρότυπο του Bohr – Τροχιές

Σύμφωνα με τον Bohr, το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου παραμένει σε τροχιά υπό την επίδραση δύο δυνάμεων:

- **της ελκτικής δύναμης Coulomb, και**
- **της φυγόκεντρης δύναμης**



$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \dfrac{m_e \upsilon^2}{r} \\ m_e \upsilon r = n\hbar \\ n = 1, 2, 3, \ldots \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{\begin{array}{c} r_n = \left(\dfrac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}\right) n^2 \\ n = 1, 2, 3, \ldots \end{array}}$$

e : $|$φορτίο ηλεκτρονίου$|$

ε_0 : επιτρεπτότητα κενού

r : ακτίνα περιστροφής

m_e : μάζα ηλεκτρονίου

υ : ταχύτητα ηλεκτρονίου

$\hbar$: σταθερά του Planck

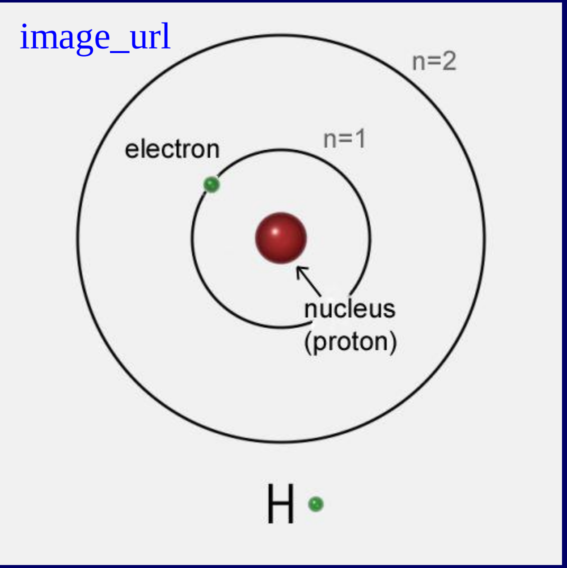
Επομένως, οι ακτίνες περιστροφής (τροχιές Bohr) είναι κβαντωμένες, και εξαρτώνται από την τιμή του αριθμού n.

Η ακτίνα της πρώτης τροχιάς Bohr (n=1) είναι:

$$a_0 = 52,92 \text{ pm}$$

Το ατομικό πρότυπο του Bohr – Ενέργεια

Η **δυναμική** ενέργεια του ηλεκτρονίου, όταν αυτό βρίσκεται σε απόσταση r από το πρωτόνιο, δίνεται από το Νόμο του Coulomb.



$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (1)$$

Το αρνητικό πρόσημο υποδεικνύει ότι η δυναμική ενέργεια είναι μικρότερη από αυτή που θα είχε το σύστημα αν τα δύο σωματίδια βρισκόταν σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους $[V(\infty)=0]$.

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m_e \upsilon^2}{r} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m_e \upsilon^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Η **κινητική** ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι:

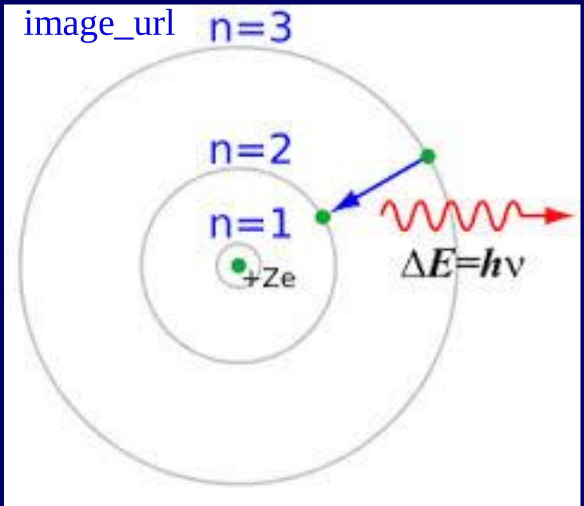
$$E_K = \frac{1}{2} m_e \upsilon^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2)$$

Η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο είναι ίση με το άθροισμα της **δυναμικής** (Εξ. 1) και της **κινητικής** (Εξ. 2) του ενέργειας:

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

Το ατομικό πρότυπο του Bohr – Ενέργεια

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \\ r &= \left(\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}\right) n^2 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \boxed{E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots}$$



Το αρνητικό πρόσημο υποδεικνύει ότι οι επιτρεπτές ενέργειες αντιστοιχούν σε δέσμιες καταστάσεις.
Η κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια (n=1) ονομάζεται θεμελιώδης, ενώ εκείνες με υψηλότερη ενέργεια (n>2) ονομάζονται διεγερμένες καταστάσεις.

Ο Bohr ερμήνευσε το φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου υποθέτοντας ότι κατά τη μετάβαση του ηλεκτρονίου από μια διεγερμένη κατάσταση σε μια άλλη χαμηλότερης ενέργειας εκπέμπεται φωτόνιο με ενέργεια ίση με ΔE.

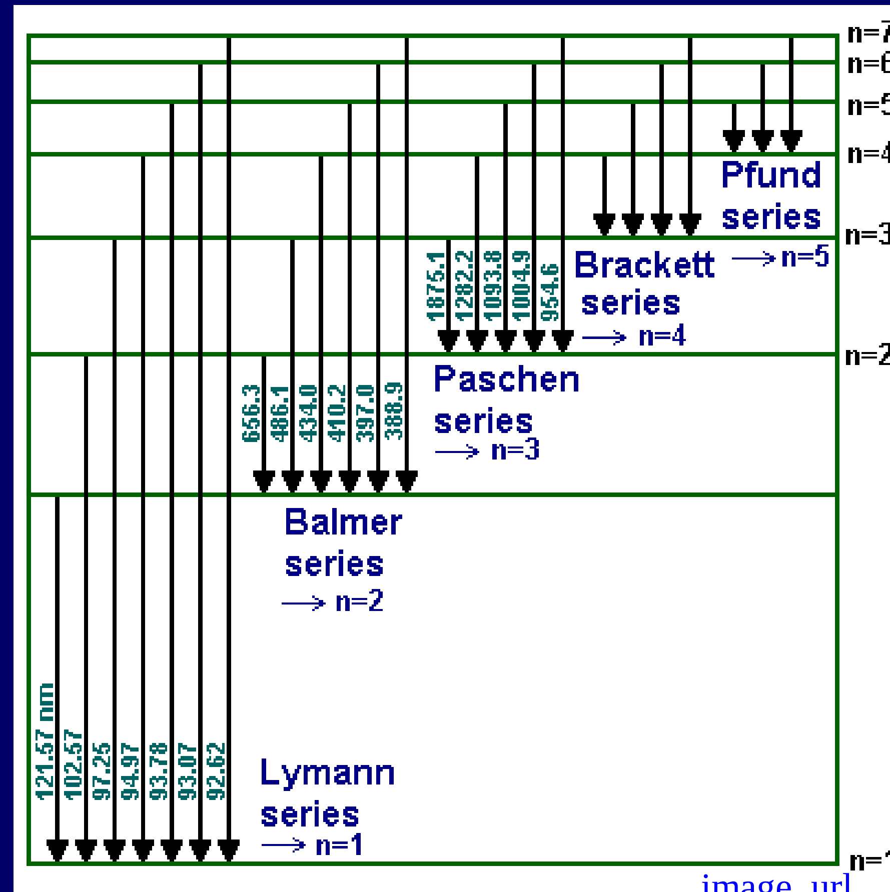
$$\boxed{\Delta E = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = h\nu \qquad n_1 < n_2}$$

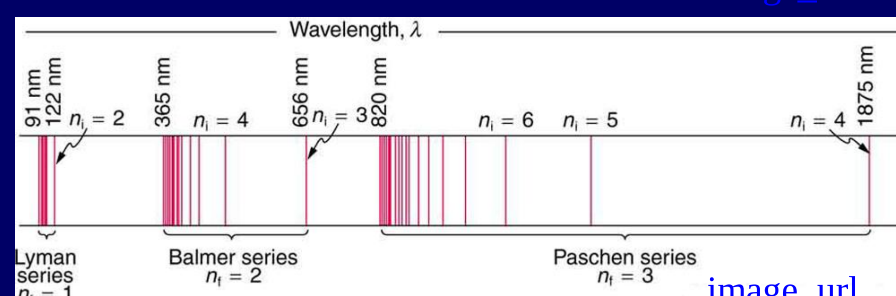
Το ατομικό πρότυπο του Bohr – Φάσματα

$$\Delta E = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = h\nu = h\bar{\nu}c$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{\nu} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 c h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}$$

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





Η τιμή που προκύπτει για τη σταθερά Rydberg (109737 cm^{-1}) βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία (0,05%) με εκείνη που παρατηρείται πειραματικά (109677,58 cm^{-1}).

Το ατομικό πρότυπο του Bohr – Σύνοψη

$$m_e \upsilon r = n\hbar$$

$$n = 1, 2, 3, ...$$

$$r_n = \left(\frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}\right) n^2$$

$$E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right)\frac{1}{n^2}$$

$$\bar{\nu} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 c h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$n_1 < n_2$$

Η θεωρία του Bohr, παρά την κομψότητα και την επιτυχία της στην ερμηνεία του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου, απέτυχε διότι:

- **προτείνει ότι η στροφορμή είναι κβαντωμένο μέγεθος αλλά δεν εξηγεί το γιατί.**
- **δε μπορεί να επεκταθεί σε συστήματα δύο ηλεκτρονίων τόσο απλά όσο το άτομο του He και επομένως, δε μπορεί να ερμηνεύσει τα φάσματα των πολυηλεκτρονιακών ατόμων και ιόντων.**
- **Μεταχειρίζεται τα ηλεκτρόνια ως σωματίδια με εντελώς καθορισμένη θέση και ορμή, το οποίο είναι σε αντίθεση με την αρχή της αβεβαιότητας του Heizenberg.**
- **δε μπορεί να εξηγήσει τις σχετικές εντάσεις των φασματικών γραμμών.**
- **Δε μπορεί να εξηγήσει τα φάσματα που προκύπτουν όταν το σύστημα βρίσκεται υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου.**

Υδρογονοειδή Άτομα

Κβαντομηχανική Προσέγγιση

Αλληλεπίδραση Coulomb

Όταν ένα σημειακό φορτίο q_1 βρίσκεται σε απόσταση r (στο κενό) από ένα άλλο σημειακό φορτίο q_2, τότε η δυναμική ενέργεια είναι:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Η σταθερά ε_0 είναι η διαπερατότητα του κενού:

$$\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12}\ C^2 J^{-1} m^{-1}$$

Η **δυναμική ενέργεια Coulomb** είναι ίση με το έργο που πρέπει να προσφερθεί ώστε να μεταφερθεί το φορτίο q_1 από το άπειρο σε απόσταση r από το q_2.

Η ηλεκτρική δύναμη, F, που επάγει ένα φορτίο q_1 σε ένα φορτίο q_2, έχει μέτρο:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Η δύναμη αυτή είναι διάνυσμα με διεύθυνση κατά μήκος της γραμμής που ενώνει τα δύο φορτία.

Όταν τα φορτία βρίσκονται σε μέσο διαφορετικό από το κενό, η δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους **μειώνεται**, και η διαπερατότητα του κενού, ε_0, αντικαθίσταται από τη διαπερατότητα του μέσου, ε.

Δυναμικό Coulomb

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Η δυναμική ενέργεια ενός φορτίου q_1, παρουσία φορτίου q_2, μπορεί να εκφραστεί ως προς το δυναμικό Coulomb, φ:

$$V = q_1\phi$$

$$\phi = \frac{q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Οι μονάδες για το δυναμικό είναι $\mathrm{J\ C^{-1}}$ ή V

$$1\,\mathrm{V} = 1\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{C}^{-1}$$

Όταν υπάρχουν πολλά φορτία q_2, q_3, … στο σύστημα, η συνολική δυναμική ενέργεια που αντιλαμβάνεται το φορτίο q_1 είναι το άθροισμα των επιμέρους δυναμικών που επάγονται από το κάθε φορτίο.

$$\phi = \phi_2 + \phi_3 + \ldots$$

Όταν η κατανομή φορτίου είναι πιο περίπλοκη από ότι στην περίπτωση σημειακών φορτίων, το δυναμικό Coulomb εκφράζεται με όρους πυκνότητας φορτίου, ρ.

Το ηλεκτρικό δυναμικό που προκύπτει από την κατανομή φορτίου πυκνότητας ρ είναι η λύση της εξίσωσης Poisson.

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

Η δομή των υδρογονοειδών ατόμων

Η δυναμική ενέργεια Coulomb ενός υδρογονοειδούς ατόμου με ατομικό αριθμό Z και πυρηνικό φορτίο Ze είναι:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

r είναι η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα και ε_0 είναι η επιτρεπτότητα του κενού.

Στο πλήρες σύστημα, η Χαμιλτονιανή για το ηλεκτρόνιο (e) και τον πυρήνα (N) θα είναι:

$$H = H_{\mathrm{K},e} + H_{\mathrm{K},N} + V \quad = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Διαισθητικά, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η πλήρης εξίσωση Schrödinger θα πρέπει να μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επιμέρους εξισώσεις:

- Μια για την κίνηση του ατόμου σαν σύνολο
- Μια για τη σχετική κίνηση του ηλεκτρονίου ως προς τον πυρήνα.

Στη συνέχεια, θα ασχοληθούμε μόνο με τη δεύτερη εξίσωση, αυτή που σχετίζεται με την (εσωτερική) κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα.

Η δομή των υδρογονοειδών ατόμων

Η εξίσωση Schrödinger για την εσωτερική κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα είναι η ακόλουθη:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

Με μ συμβολίζεται η ανηγμένη μάζα του συστήματος πυρήνα-ηλεκτρονίου.

Η ανηγμένη μάζα έχει τιμή περίπου ίση με αυτή της μάζας του ηλεκτρονίου γιατί $m_N >> m_e$ και, επομένως, $1/\mu \approx 1/m_e$.

Στις περιπτώσεις που δεν απαιτείται πολύ μεγάλη ακρίβεια, η ανηγμένη μάζα μπορεί να αντικατασταθεί από τη μάζα του ηλεκτρονίου (στο εξής m):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

Η δομή των υδρογονοειδών ατόμων

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

Η εξίσωση μπορεί να γραφεί σε πολικές συντεταγμένες:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)\psi + V\psi = E\psi$$

Επειδή η δυναμική ενέργεια είναι κεντροσυμμετρική (ανεξάρτητη της γωνίας), μπορούμε να υποθέσουμε ότι η εξίσωση μπορεί να διαχωριστεί σε μια ακτινική και μια γωνιακή συνιστώσα.

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$$

Η δομή των υδρογονοειδών ατόμων

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)RY + VRY = ERY$$

Επειδή το R εξαρτάται μόνο από το r, και το Y εξαρτάται μόνο από τις γωνιακές συντεταγμένες θ και φ, η εξίσωση γίνεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(Y\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2Y}{r}\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{R}{r^2}\Lambda^2 Y\right)+VRY = ERY$$

Πολλαπλασιάζοντας με r^2/RY, λαμβάνουμε:

$$-\frac{\hbar^2}{2mR}\left(r^2\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+2r\frac{\partial R}{\partial r}\right)+Vr^2-\frac{\hbar^2}{2mY}\Lambda^2 Y = Er^2$$

Η δομή των υδρογονοειδών ατόμων

$$-\frac{\hbar^2}{2mR}\left(r^2\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+2r\frac{\partial R}{\partial r}\right)+Vr^2\boxed{-\frac{\hbar^2}{2mY}\Lambda^2 Y}=Er^2$$

Ο όρος εξαρτάται μόνο από τις γωνιακές μεταβλητές (θ,φ)

Θέτουμε τον όρο αυτό ίσο με μια σταθερά:

$$-\frac{\hbar^2}{2mY}\Lambda^2 Y=\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m}\Rightarrow\boxed{\Lambda^2 Y=-l(l+1)Y}$$

Γωνιακή συνιστώσα

Οι υπόλοιποι όροι της εξίσωσης, οι οποίοι εξαρτώνται μόνο από το r, θα πρέπει να είναι ίσοι με την ίδια σταθερά. Προκύπτει ότι:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+V_{eff}u=Eu}\qquad u=rR\qquad V_{eff}=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

Ακτινική συνιστώσα

Ενεργός δυναμική ενέργεια

Γωνιακή συνιστώσα

$$\Lambda^2 Y = -l\left(l+1\right)Y \qquad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

Η εξίσωση αυτή είναι η ίδια με την εξίσωση Schrödinger για σωματίδιο το οποίο κινείται ελεύθερα στην επιφάνεια σφαίρας.

Οι λύσεις της εξίσωσης είναι οι σφαιρικές αρμονικές, και καθορίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς l και m_l

Κβαντικός αριθμός τροχιακής στροφορμής

$$l = 0, 1, 2, \ \ldots$$

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός

$$m_l = l,\ l-1, l-2, \ldots, -l \qquad 2l+1 \ \text{τιμές}$$

Οι σφαιρικές αρμονικές

l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$
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	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

image_url

Ακτινική συνιστώσα

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+V_{eff}u=Eu \qquad u=rR \qquad V_{eff}=\boxed{-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}+\boxed{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}}$$

Η ακτινική κυματοσυνάρτηση περιγράφει την κίνηση ενός σωματιδίου μάζας m σε μονοδιάστατη περιοχή $0 \le r \le \infty$, όπου η δυναμική ενέργεια είναι ίση με V_{eff}.

Μπορούμε να πάρουμε μια ιδέα για τη μορφή των ακτινικών κυματοσυναρτήσεων αναλύοντας τη μορφή του V_{eff}.

- **Ο πρώτος όρος είναι η δυναμική ενέργεια Coulomb του ηλεκτρονίου στην περιοχή του πυρήνα.**
- **Ο δεύτερος όρος σχετίζεται με τη φυγόκεντρο δύναμη της Κλασικής Φυσικής, η οποία προκύπτει από τη στροφορμή του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα.**

Για $l=0$, το ηλεκτρόνιο δεν έχει στροφορμή και το ενεργό δυναμικό, V_{eff}, είναι καθαρά τύπου Coulomb και, επομένως, ελκτικό για κάθε r.

Ακτινική συνιστώσα

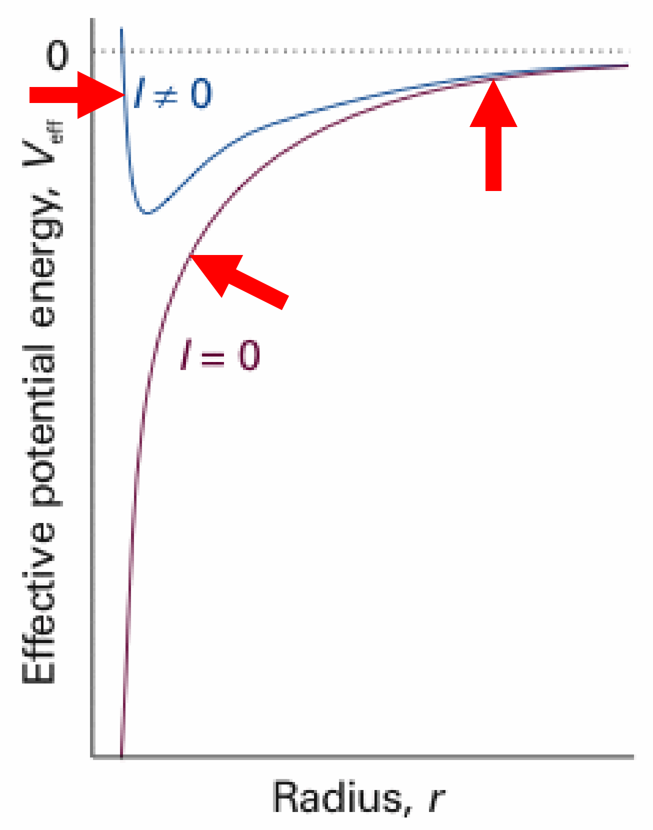
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+V_{eff}u=Eu \qquad u=rR \qquad V_{eff}=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\boxed{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}}$$

Για $l \neq 0$, υπάρχει συνεισφορά (άπωση) στο V_{eff} από τον όρο που σχετίζεται με τη φυγόκεντρο δύναμη.

Όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται κοντά στον πυρήνα ($r \approx 0$), η άπωση αυτή, η οποία είναι ανάλογη του $1/r^2$, υπερισχύει της ελκτικής δύναμης Coulomb, η οποία εξαρτάται από το $1/r$.

Άρα, το ηλεκτρόνιο απωθείται από τον πυρήνα.

Όταν η απόσταση από τον πυρήνα αυξάνει, οι λύσεις για $l=0$ και $l \neq 0$ θα είναι παρόμοιες, και θα τείνουν εκθετικά στο μηδέν.



Για $l=0$, το ηλεκτρόνιο δεν έχει στροφορμή και το ενεργό δυναμικό, V_{eff} , είναι καθαρά τύπου Coulomb και, επομένως, ελκτικό για κάθε r.

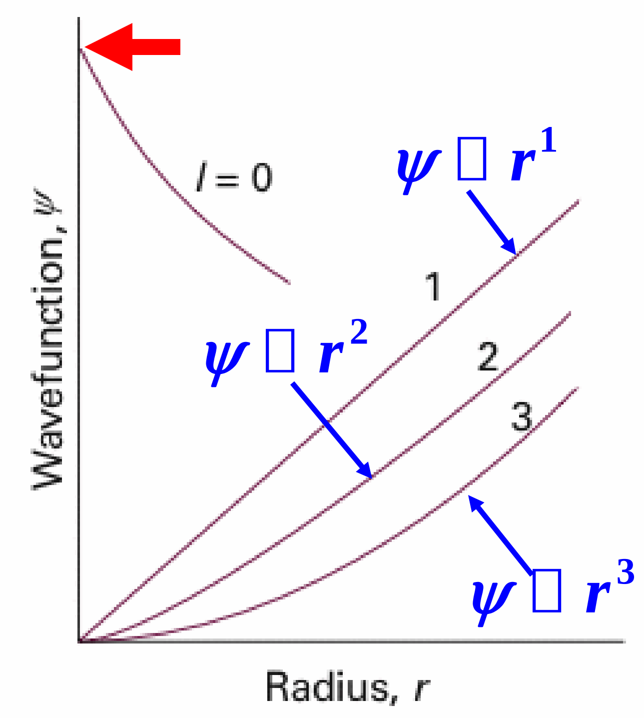
Ακτινική συνιστώσα

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+V_{eff}u=Eu \qquad u=rR \qquad V_{eff}=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

Με βάση τα παραπάνω, θα πρέπει να αναμένουμε ότι οι λύσεις της εξίσωσης για *l*=0 και *l*≠0 θα είναι πολύ διαφορετικές κοντά στον πυρήνα, αλλά παρόμοιες πολύ μακριά από αυτόν.

Αποδεικνύεται ότι κοντά στον πυρήνα, η ακτινική κυματοσυνάρτηση είναι ανάλογη του r^l

Όσο μεγαλύτερη είναι η στροφορμή, τόσο λιγότερο πιθανό είναι να βρεθεί το ηλεκτρόνιο κοντά στον πυρήνα.



Αντίθετα, για τροχιακά με *l*= 0, υπάρχει μια ορισμένη μη μηδενική τιμή για την πιθανότητα ύπαρξης του ηλεκτρονίου στον πυρήνα.

Ακτινική συνιστώσα - Λύσεις

Οι λύσεις της ακτινικής εξίσωσης πρέπει να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για:

(α) εξάρτηση τύπου r^l κοντά στον πυρήνα, και

(β) **εκθετική μείωση** πολύ μακριά από τον πυρήνα.

Τα δύο αυτά όρια ικανοποιούνται μόνο για **ακέραιες τιμές** ενός κβαντικού αριθμού n.

Οι **επιτρεπτές ενέργειες** που αντιστοιχούν σε αυτές τις επιτρεπτές ακτινικές κυματοσυναρτήσεις δίνονται από την εξίσωση:

$$E_n = -\left(\frac{Z^2 m e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}\right)\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Οι **ακτινικές κυματοσυναρτήσεις** εξαρτώνται από τους κβαντικούς αριθμούς n και l, αλλά όχι από το m_l.

Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές έχουν τη γενική μορφή:

$$R(r) = (\text{πολυώνυμο του } r) \times (\text{φθίνον εκθετικό του } r)$$

Ακτινική συνιστώσα - Λύσεις

Οι ακτινικές κυματοσυναρτήσεις μπορούν να απλουστευθούν με χρήση της αδιάστατης παραμέτρου ρ:

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \qquad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52{,}9\ pm$$

Με a_0 συμβολίζεται η **ακτίνα Bohr**.

Η ονομασία προέρχεται από το μοντέλο του Bohr για το άτομο του υδρογόνου, στο οποίο το a_0 αντιστοιχεί στην ακτίνα περιστροφής ηλεκτρονίου με τη χαμηλότερη ενέργεια.

Οι **ακτινικές κυματοσυναρτήσεις** για ηλεκτρόνιο με κβαντικούς αριθμούς n και l δίνονται από την εξίσωση:

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l}\rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho)e^{-\rho/2}$$

$$R(r) = (\text{πολυώνυμο του } r)\times(\text{φθίνον εκθετικό του } r)$$

Ακτινική συνιστώσα - Λύσεις

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \boxed{\rho^l} \boxed{L_{n+1}^{2l+1}(\rho)} \boxed{e^{-\rho/2}} \qquad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

Στην παραπάνω εξίσωση, L είναι πολυώνυμα του ρ, τα οποία ονομάζονται **συνδεδεμένα πολυώνυμα Laguerre**.

Τα πολυώνυμα αυτά, συνδέουν τις λύσεις για $r \approx 0$ στο αριστερό τους μέρος, τα οποία αντιστοιχούν σε $R \sim \rho^l$ …

… με την εκθετικά φθίνουσα συνάρτηση στο δεξιό τους μέρος.

Συνοψίζοντας,

(α) ο εκθετικός όρος βεβαιώνει ότι η κυματοσυνάρτηση τείνει προς το μηδέν μακριά από τον πυρήνα.

(β) ο παράγοντας ρ^l βεβαιώνει ότι η κυματοσυνάρτηση μηδενίζεται στον πυρήνα (για $l>0$).

(γ) τα συνδεδεμένα πολυώνυμα Laguerre ταλαντώνονται από θετικές σε αρνητικές τιμές και σχετίζονται με την ύπαρξη κόμβων (ακτινικά).

$$R(r) = (\text{πολυώνυμο του } r) \times (\text{φθίνον εκθετικό του } r)$$

Ακτινική συνιστώσα - Λύσεις

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l}\rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho)e^{-\rho/2}$$

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

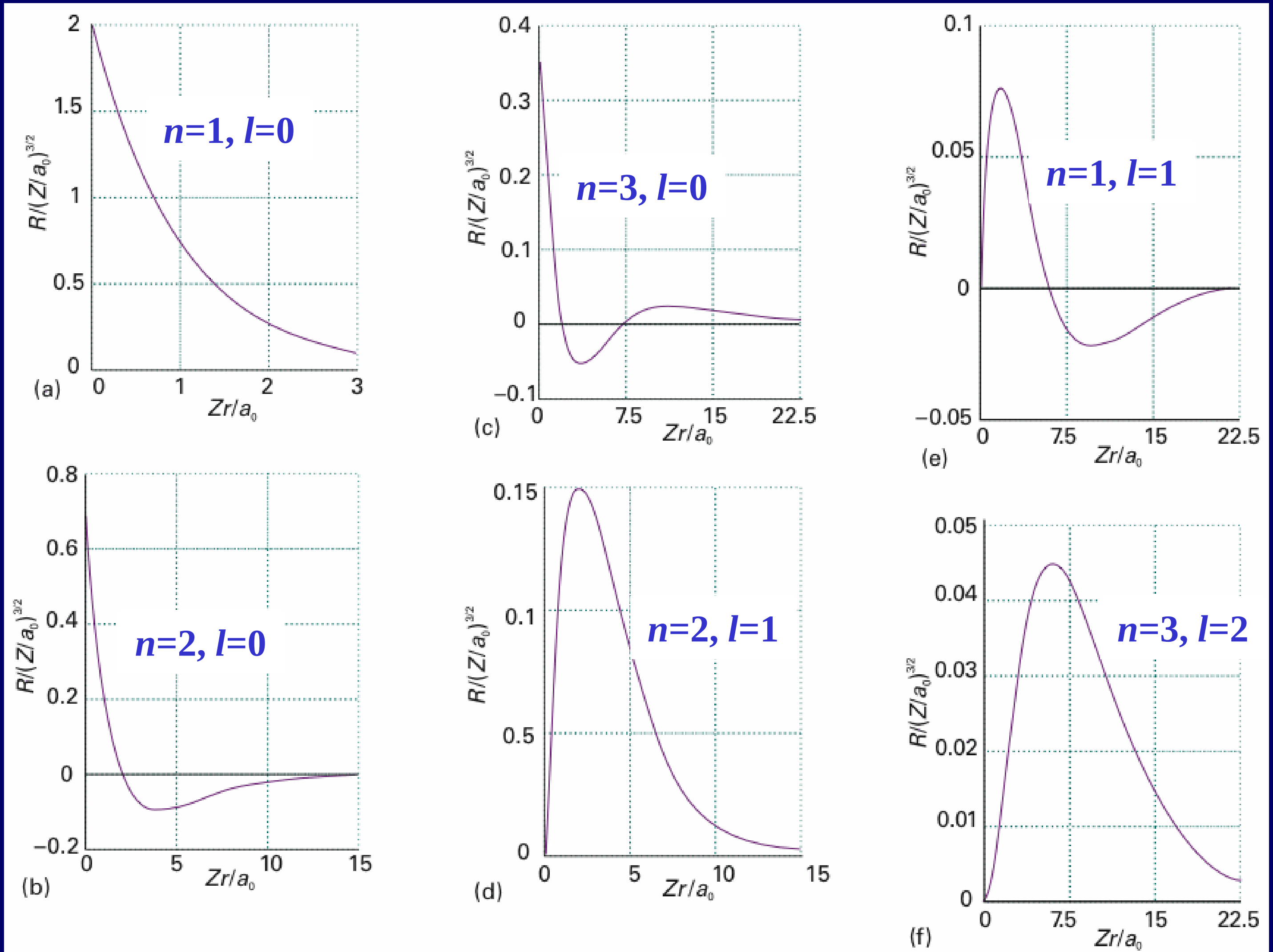
Ακτινικές κυματοσυναρτήσεις υδρογονοειδών ατόμων

image_url

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
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	$\frac{1}{2430^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

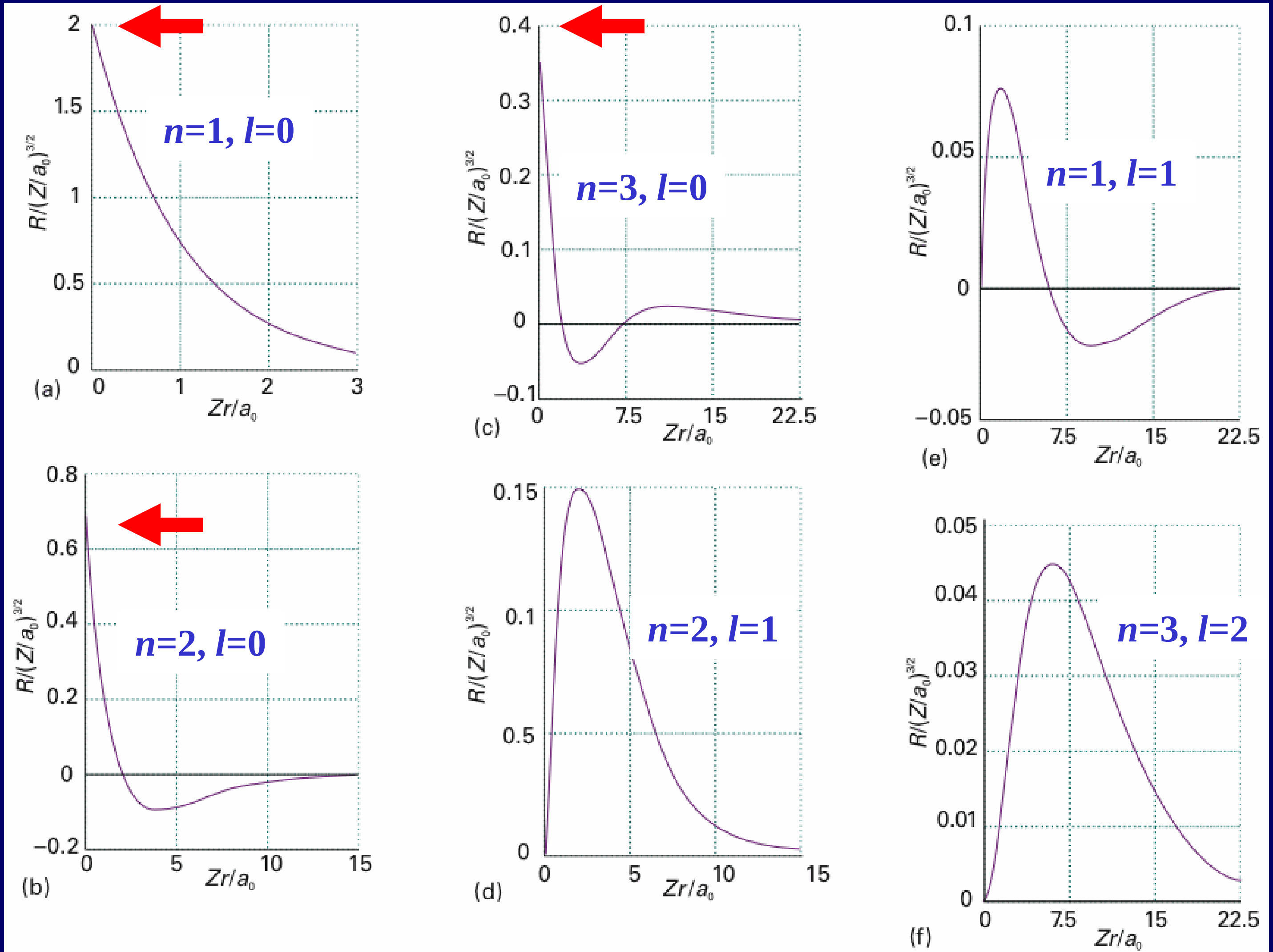
Ακτινική συνιστώσα - Λύσεις

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l}\rho^{l} L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2} \qquad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$



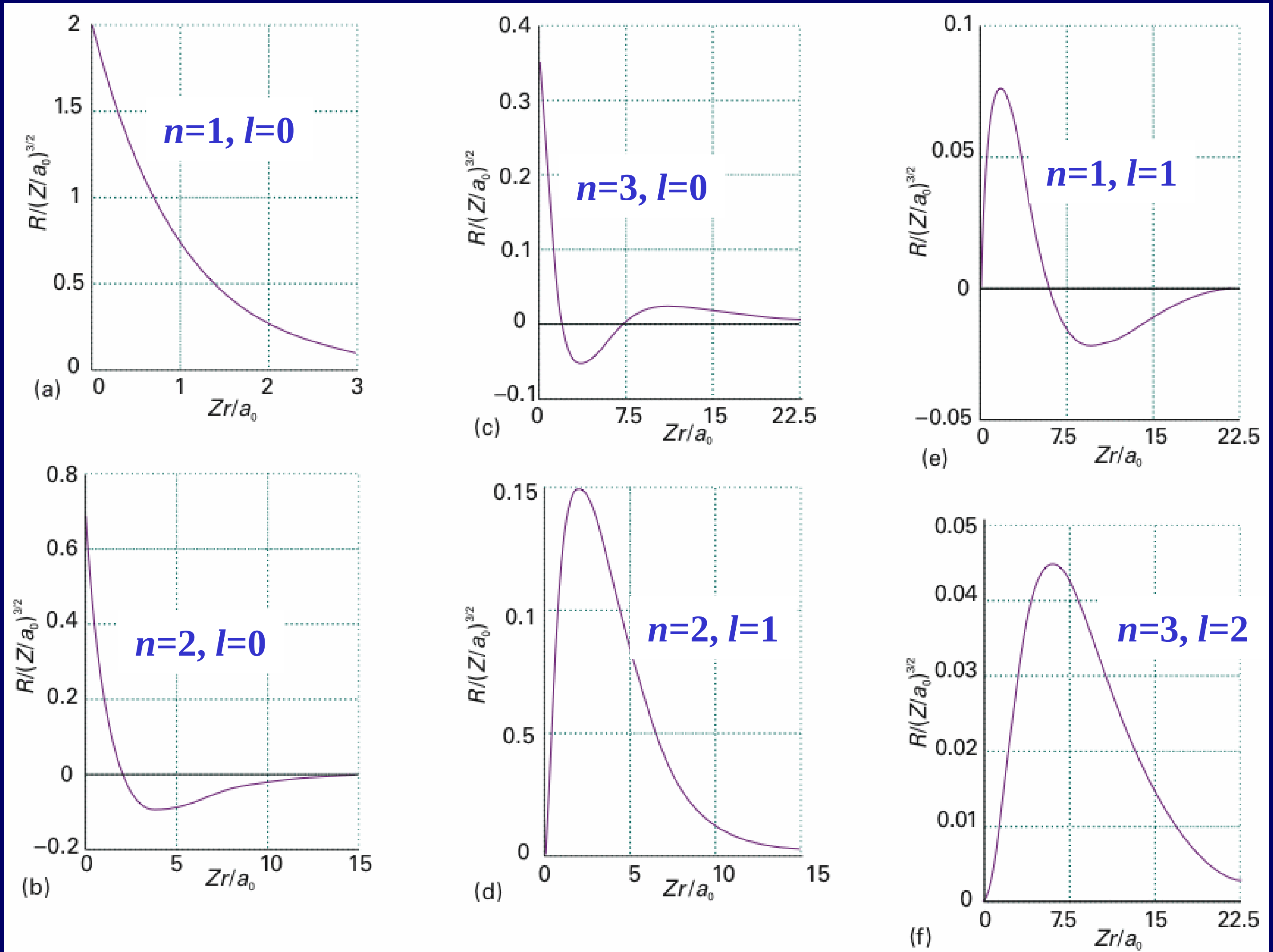
Ακτινική συνιστώσα - Λύσεις

Τα τροχιακά με *l*=0 έχουν μια ορισμένη, μη μηδενική τιμή στον πυρήνα.



Ακτινική συνιστώσα - Λύσεις

Η κλίμακα στον οριζόντιο άξονα δεν είναι η ίδια. Τα τροχιακά με μεγαλύτερο κβαντικό αριθμό, *n*, βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση από τον πυρήνα.



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.

Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

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