

ΕΞΙΣΩΣΗ Schrödinger

Για το άτομο Η

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Rightarrow \text{ανάδοχο τετράγωνο } \nabla^2$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (\text{c.g.s.})$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (\text{S.I.})$$

$\epsilon_0 = \text{διηλεκτρική σταθερά του κενού}$

"ΜΟΡΦΕΣ, της εξίσωσης Schrödinger.

$$1) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

$$2) \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

$$3) \frac{h^2}{8\pi^2 m} (\nabla^2 \psi) + E \psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = 0$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\nabla^2 \psi) - V \psi = -E \psi$$

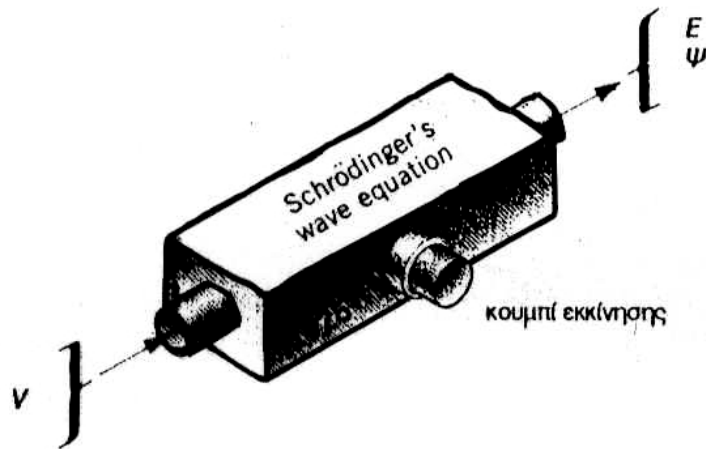
$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} (\nabla^2 \psi) + V \psi = E \psi$$

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

Χαμιλτώνιος Τελεστής

$$\boxed{\mathcal{H} \psi = E \psi}$$

- Η κυματοσυνάρτηση Ψ δεν είναι μετρήσιμη ποσότητα. Ωστόσο, αν γνωρίζουμε την Ψ μπορούμε να προσδιορίσουμε όλα τα μετρήσιμα μεγέθη, όπως π.χ. την ορμή, την ταχύτητα τη «μέση» θέση του ηλεκτρονίου κλπ.



Σχηματική παρουσίαση κυματικής εξίσωσης σαν μια «μηχανή» η οποία τροφοδοτείται με τη συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας του ηλεκτρονίου και παράγει τις κυματοσυναρτήσεις και τις ενεργειακές στάθμες του συστήματος.

Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στη γνωστή σχέση που διατύπωσε ο Bohr για το άτομο του υδρογόνου:

$$E_n = \frac{-2,18 \cdot 10^{-18} Z^2}{n^2} \text{ J}$$

με $n = 1, 2, 3, \dots$ και $Z = 1$.

Εξίσωση Schrödinger για υδρογονοειδή ιόντα (He^+ , Li^{2+} ...)

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

Υπόθεση της κυματοσυνάρτησης ψ

1. Να είναι μονότιμη
2. Να είναι συνεχής
3. Να είναι πεπεραμένη
4. Να είναι κανονικοποιημένη..

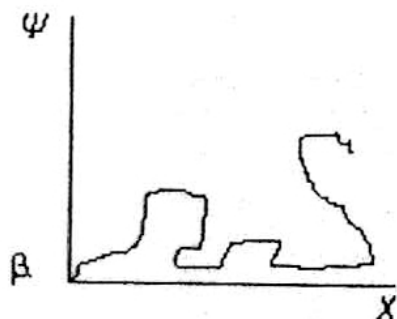
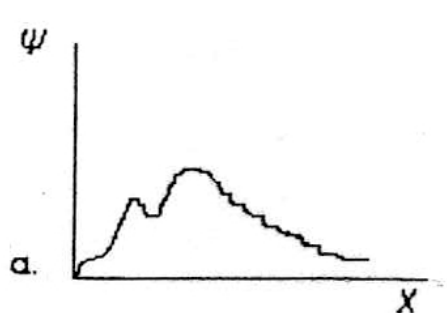
Σημείωση: Οι μαθηματικές συναρτήσεις ψ που προκύπτουν από την εξίσωση Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου ή τα μονοηλεκτρονικά ιόντα άλλων στοιχείων καλούνται ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ.

Επιτρεπτές τιμές Ψ

Κάθε λύση Ψ της εξίσωσης Schrödinger για να είναι αποδεκτή οφείλει να πληροί τους παρακάτω όρους:

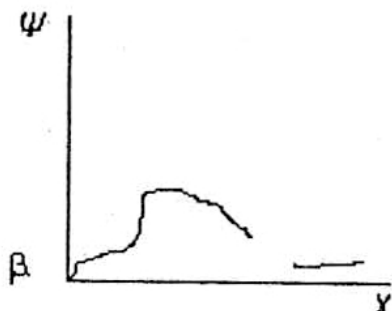
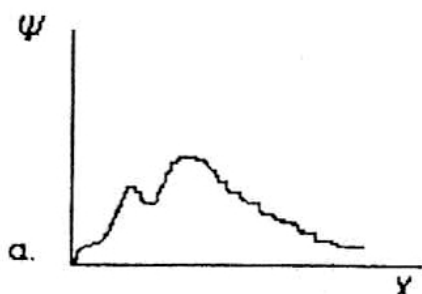
1. Να είναι μονότιμη. Να έχει δηλαδή μια μόνο τιμή σε κάθε σημείο (x, y, z) . Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει μόνο μια πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα ορισμένο σημείο γύρω από τον πυρήνα. Στο

παρακάτω σχήμα απεικονίζεται γραφικά μια μονότιμη (επιτρεπτή) και μια μη μονότιμη (μη επιτρεπτή) συνάρτηση.



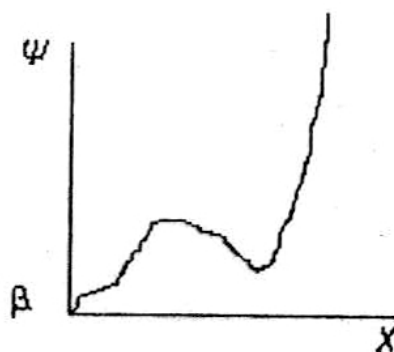
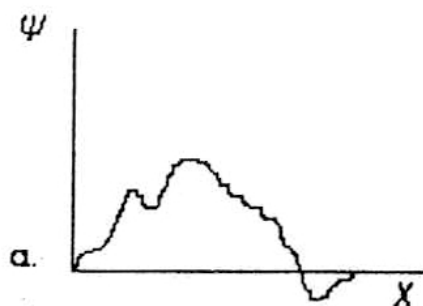
- α. Γραφική παράσταση μονότιμης συνάρτησης $\Psi(x)$.
- β. Γραφική παράσταση μη μονότιμης συνάρτησης $\Psi(x)$.

2. Να είναι συνεχής, καθώς η τιμή της πιθανότητας δεν μπορεί να αλλάξει απότομα σε δύο γειτονικά σημεία. Επίσης, όλα τα κύματα είναι συνεχή. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται γραφικά μια συνεχής (επιτρεπτή) και μια ασυνεχής (μη επιτρεπτή) συνάρτηση.



- α. Γραφική παράσταση συνεχούς συνάρτησης $\Psi(x)$.
- β. Γραφική παράσταση ασυνεχούς συνάρτησης $\Psi(x)$.

3. Να είναι πεπερασμένη, δηλαδή να μη παίρνει την τιμή άπειρο πουθενά.



- : α. Γραφική παράσταση πεπερασμένης συνάρτησης $\Psi(x)$.
β. Γραφική παράσταση μη πεπερασμένης συνάρτησης $\Psi(x)$.

4. Να είναι κανονικοποιημένη, δηλαδή το άθροισμα των πιθανοτήτων να βρεθεί ηλεκτρόνιο σε οποιοδήποτε σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα να είναι ίσο με τη μονάδα (βεβαιότητα). Το *κριτήριο της κανονικοποίησης* εκφράζεται μαθηματικά ως εξής:

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = 1$$

Όπου, το διαφορικό $d\tau$ δίνεται από τη σχέση $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ και ονομάζεται στοιχείο χώρου.

• Η κυματοσυνάρτηση Ψ δεν είναι μετρήσιμη ιδιότητα. Είναι μάλλον αφηρημένη έννοια και πολλές φορές δημιούργησε σύγχυση, ακόμα και στο δημιουργό της τον Erwin Schrödinger, ο οποίος θεώρησε ότι το ηλεκτρόνιο είναι κατ' ουσία κύμα, το Ψ είναι το εύρος της ταλάντωσης του κύματος και το $\Psi\Psi^*$ είναι η πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου. Αργότερα, γράφτηκε ο εξής κοροϊδευτικός στοίχος γι' αυτόν:

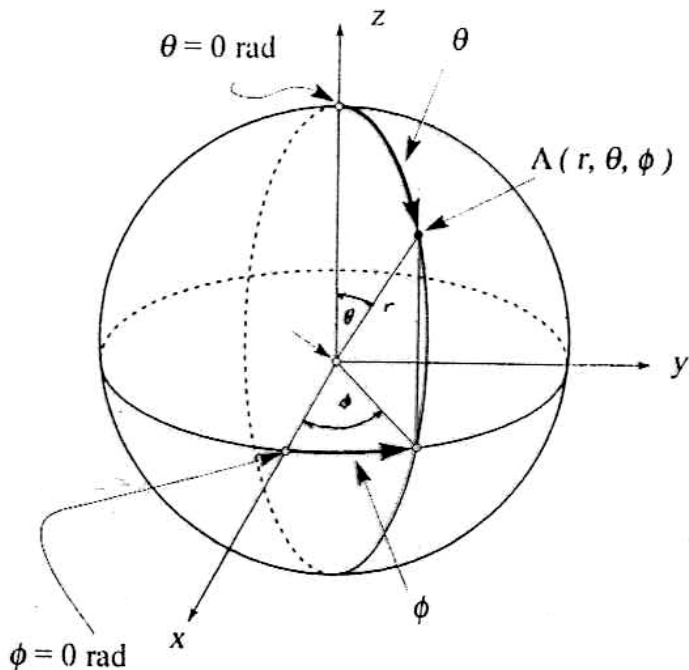
« Ο Erwin με το ψι του μπορεί πολλούς να κάνει υπολογισμούς, αλλά ένα πράγμα δεν έχει ακόμα βρει, τι πράγματι σημαίνει αυτό το ψι ».

• Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger μπορεί να οδηγήσει σε μιγαδική συνάρτηση. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας καθορίζεται από το γινόμενο $\Psi \cdot \Psi^*$. Η συζυγής Ψ^* προκύπτει από τη Ψ αντικαθιστώντας το i ($\sqrt{-1}$) με το $-i$. Όταν η τιμή του Ψ είναι πραγματική, τότε $\Psi \cdot \Psi^* = \Psi \cdot \Psi$

- Το Ψ δεν είναι μετρήσιμη ποσότητα.
- το $|\Psi|^2$ είναι μετρήσιμο.

• Το $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$
Όπου, Ψ^* παριστάνει το συζυγές του Ψ .
Έτσι, αν $\Psi = a + ib$, τότε $\Psi^* = a - ib$
και αν $\Psi = Ae^{i\theta}$, τότε $\Psi^* = Ae^{-i\theta}$

• Ο διαχωρισμός των μεταβλητών διευκολύνει τη λύση της εξίσωσης Schrödinger, γιατί ανάγει το πρόβλημα επίλυσης μιας αρκετά πολύπλοκης διαφορικής εξίσωσης με τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές, στο πολύ απλούστερο πρόβλημα επίλυσης τριών συνήθων διαφορικών εξισώσεων με ανεξάρτητη μεταβλητή η καθεμία.



Σχηματική παρουσίαση των πολικών και καρτεσιανών συντεταγμένων ενός σημείου A.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

$$\text{με } 0 \leq \theta \leq \pi \text{ και } 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

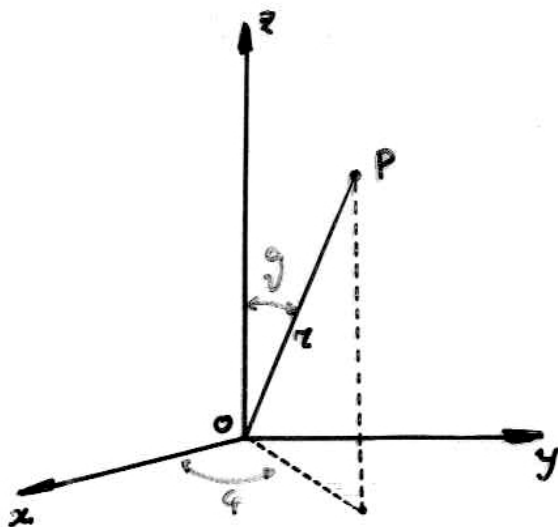
Όπου,

$R(r)$: η ακτινική κυματοσυνάρτηση (*radial function*) η οποία δίνει την εξάρτηση της Ψ από την απόσταση από τον πυρήνα, r .

$\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$: η γωνιακή κυματοσυνάρτηση (*angular function*) η οποία δίνει την εξάρτηση της Ψ από τις γωνίες θ και φ .

$\Theta(\theta)$: η γωνιακή ζενιθιακή συνιστώσα

$\Phi(\varphi)$: η αζιμουθιακή συνιστώσα.



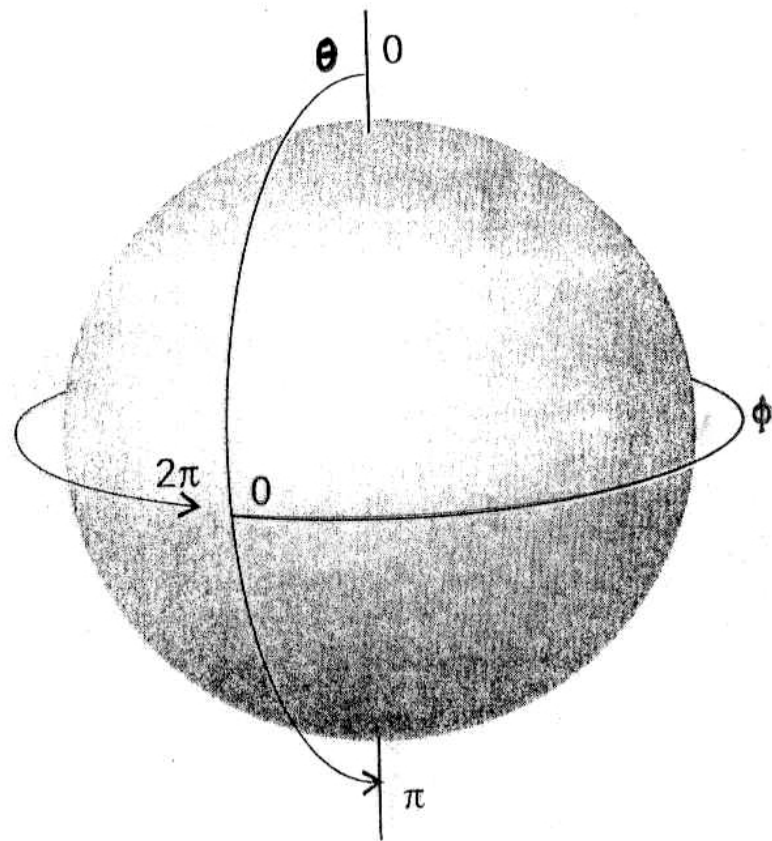
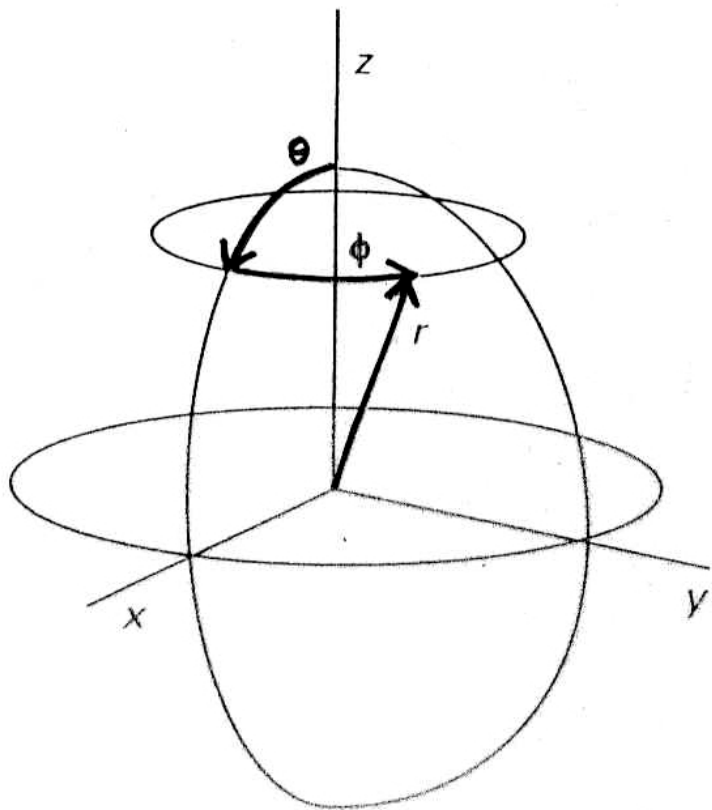
$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad y = r \sin \theta \sin \varphi \quad z = r \cos \theta.$$

$$\psi = f(x, y, z) \Rightarrow \psi = f(r, \theta, \varphi) \Rightarrow \psi = f(n, l, m)$$

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

ρ
 ακτινική
 συνάρτηση

γωνιακή
 συνάρτηση



$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Πρότυπο Bohr:
$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m (Z^2)}{h^2}$$

Ηλεκτρόνιο εντός κλωβού:
$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a_x^2} + \frac{n_y^2}{a_y^2} + \frac{n_z^2}{a_z^2} \right)$$

Εξίσωση κύματος:
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{1 διάσταση: } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \\ \text{3 διαστάσεις: } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \end{array} \right.$$

$$E \sim \psi^2$$

Εξίσωση Schrödinger:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m (Z^2)}{h^2} \quad (\text{c.g.s})$$

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4 (Z^2)}{8 h^2 \epsilon_0^2} \quad (\text{S.I.})$$

$$\epsilon_0 = \text{δηλεκτρική σταθερά κενού} = 8,85 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{N} \cdot \text{m}^2}$$

ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΙ ΚΒΑΝΤΙΚΩΝ ΑΡΙΘΜΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

	s τροχιακά	p τροχιακά	d τροχιακά	f τροχιακά
$n = 4$	$n=4$ $l=0$ $m=0$	$n=4$ $n=4$ $n=4$ $l=1$ $l=1$ $l=1$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$	$n=4$ $n=4$ $n=4$ $n=4$ $n=4$ $l=2$ $l=2$ $l=2$ $l=2$ $l=2$ $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$	$n=4$ $n=4$ $n=4$ $n=4$ $n=4$ $n=4$ $n=4$ $l=3$ $l=3$ $l=3$ $l=3$ $l=3$ $l=3$ $l=3$ $m=-3$ $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$ $m=3$
$n = 3$	$n=3$ $l=0$ $m=0$	$n=3$ $n=3$ $n=3$ $l=1$ $l=1$ $l=1$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$	$n=3$ $n=3$ $n=3$ $n=3$ $n=3$ $l=2$ $l=2$ $l=2$ $l=2$ $l=2$ $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$	
$n = 2$	$n=2$ $l=0$ $m=0$	$n=2$ $n=2$ $n=2$ $l=1$ $l=1$ $l=1$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$		
$n = 1$	$n=1$ $l=0$ $m=0$			

ΦΛΟΙΟΣ	ΥΠΟΦΛΟΙΟΣ			
	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$n=1$	1s			
$n=2$	2s	2p		
$n=3$	3s	3p	3d	
$n=4$	4s	4p	4d	4f

Μαθηματικές Έκφρασεις μερικών τροχιακών.

ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ			ΣΥΜΒΟΛΟ	ΑΚΤΙΝΙΚΗ ΣΥΝ.	ΓΕΝΙΑΚΗ ΣΥΝ.
n	l	m		$R_{nl}(r)$	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
1	0	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}$	$(2\sqrt{\pi})^{-1}$
2	0	0	2s	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2-\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$	$(2\sqrt{\pi})^{-1}$
2	1	0	$2p_z$	$\left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos\theta$
3	2	0	$3d_z^2$	$\left(\frac{4}{81\sqrt{30}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2 e^{-\frac{\rho}{3}}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (\text{ἄκτινα Bohr})$$

$$\rho = \frac{Zr}{a_0}$$

$$e = 2,71828$$




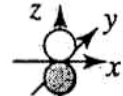



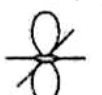




$Z = \text{ατομικός ἄρ.}$

TABLE 2-3
Hydrogen atom wave functions: Radial factors

Radial factors $R(r)$, with $\sigma = Zr/a_0$

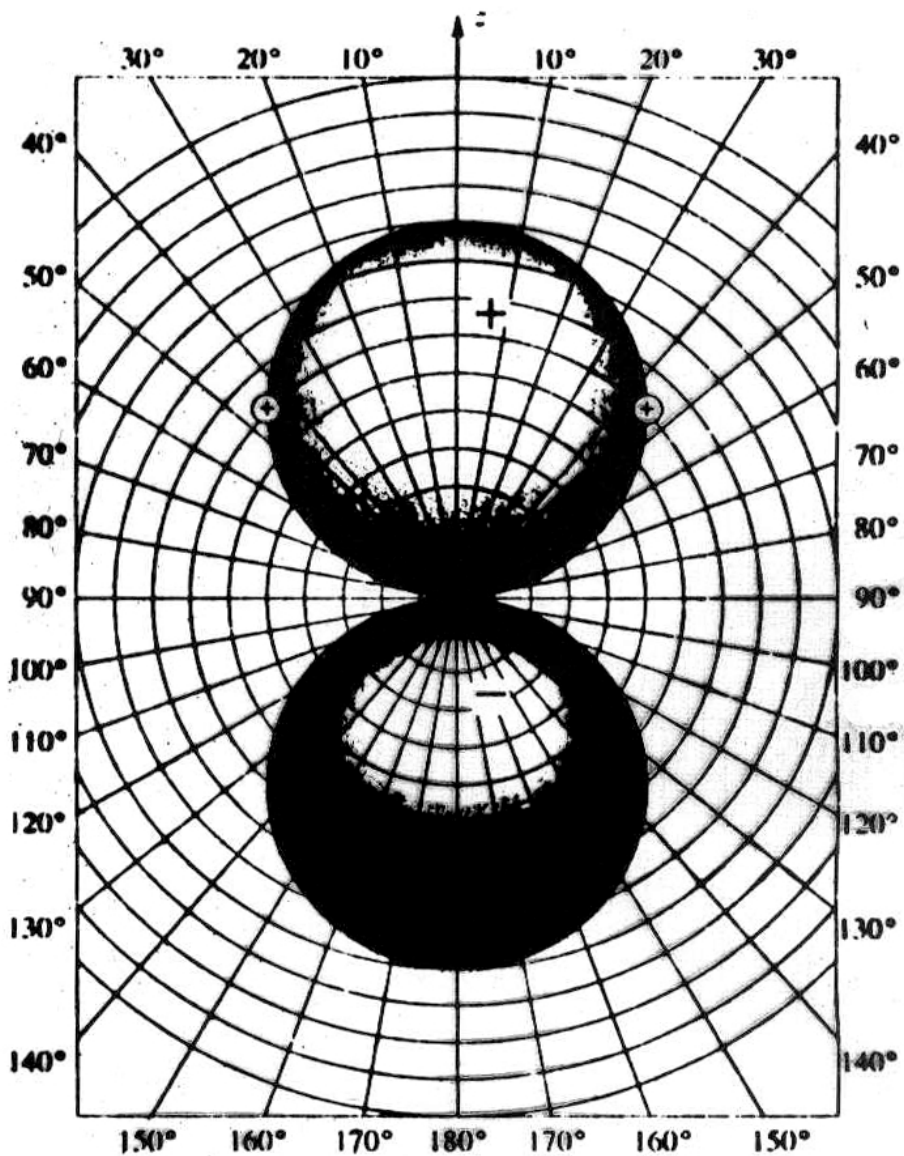
<i>Orbital</i>	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>R(r)</i>
1s	1	0	$R_{1s} = 2 \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-\sigma}$
2s	2	0	$R_{2s} = \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2p		1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
3s	3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left[\frac{Z}{3a_0} \right]^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3p		1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
3d		2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$

TABLE 2-2
Hydrogen atom wave functions: Angular factors

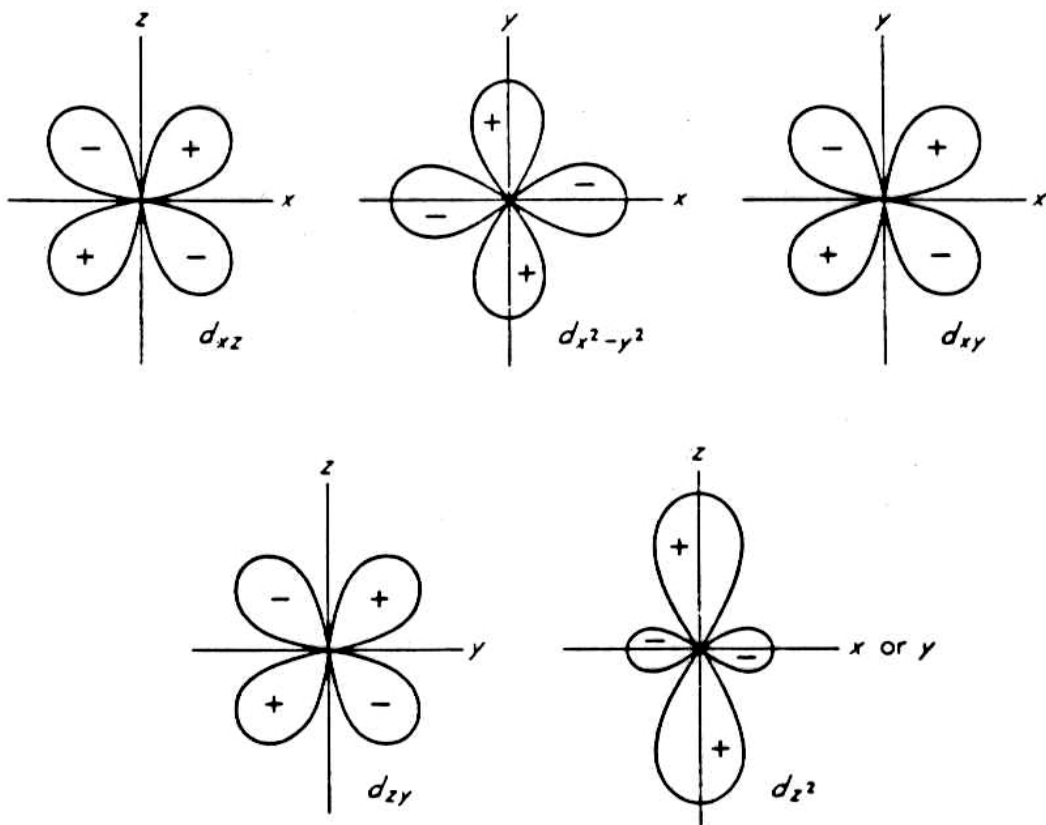
Angular factors				Real wave functions			
l	m_l	Related to angular momentum	Functions of θ		In Polar coordinates	In Cartesian coordinates	Shapes
0(s)	0	$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\Theta = \frac{1}{\sqrt{2}}$		$\Theta \Phi(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\Theta \Phi(x, y, z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
1(p)	0	$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\Theta = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r}$	
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r}$	
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta$				
2(d)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$	
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta$		$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xz}{r^2}$	
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta$				
	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$		$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$	
	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$				

SOURCE: Adapted from G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1988, with permission.

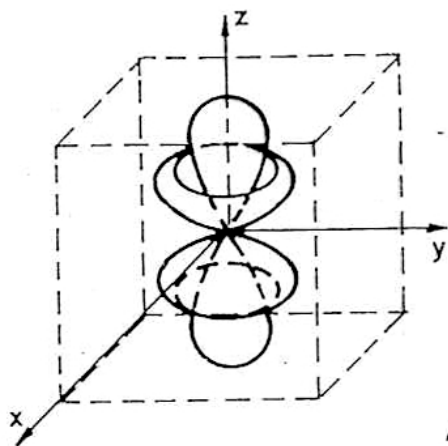
NOTE: The relations $(e^{i\phi} - e^{-i\phi})/(2i) = \sin \phi$ and $(e^{i\phi} + e^{-i\phi})/2 = \cos \phi$ can be used to convert the exponential imaginary functions to real trigonometric functions, combining the two orbitals with $m_l = \pm 1$ to give two orbitals with $\sin \phi$ and $\cos \phi$. In a similar fashion, the orbitals with $m_l = \pm 2$ result in real functions with $\cos^2 \phi$ and $\sin^2 \phi$. These functions have then been converted to Cartesian form by using the functions $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, and $z = r \cos \theta$.



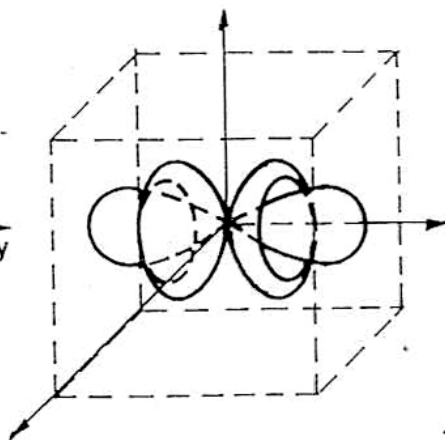
θ/degree	$\sqrt{3/4\pi} \cos \theta$	θ/degree	$\sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
0	0.48	100	-0.08
20	0.46	120	-0.24
40	0.37	140	-0.37
60	0.24	160	-0.46
80	0.08	180	-0.48



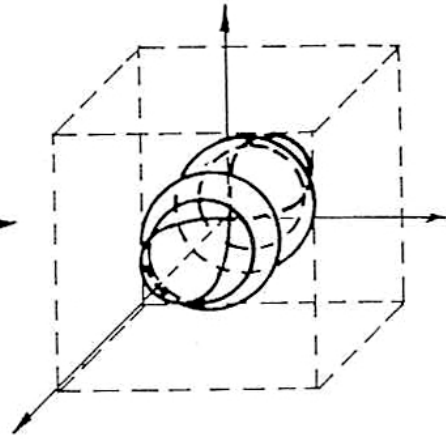
Polar plots of $d = h(r)|Y_2(\theta, \varphi)|$ for $h(r) = \text{const.}$



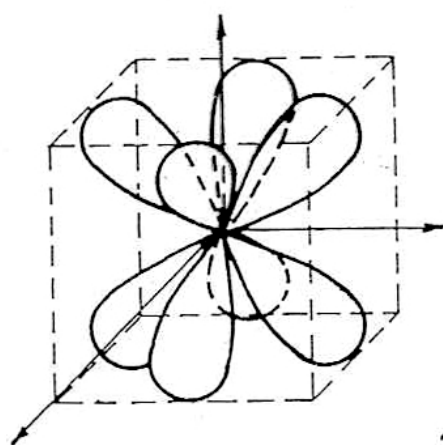
$$f_z^3 - 3/5 z r^2$$



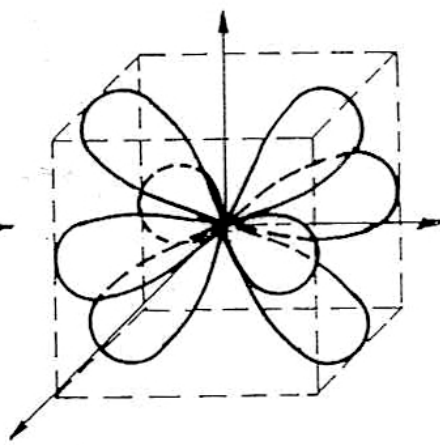
$$f_y^3 - 3/5 y r^2$$



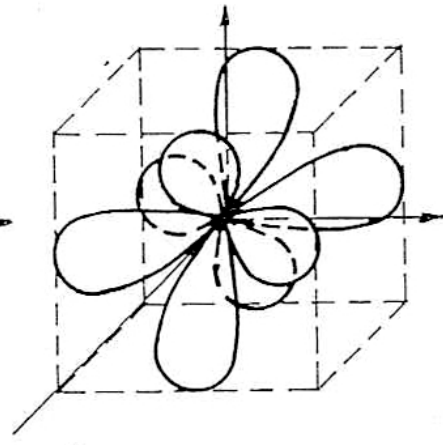
$$f_x^3 - 3/5 x r^2$$



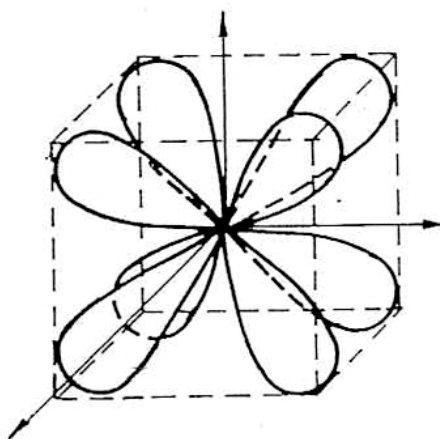
$$f_z(x^2 - y^2)$$



$$f_y(x^2 - z^2)$$

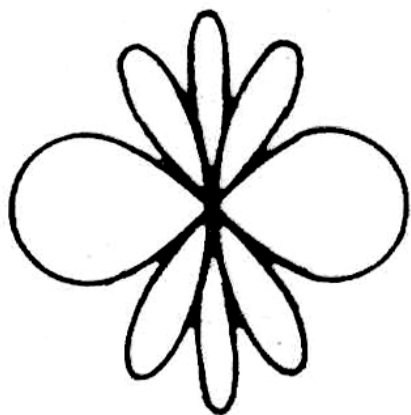


$$f_x(z^2 - y^2)$$

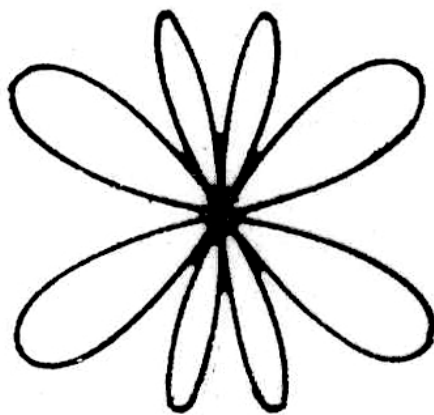


$$f_{xyz}$$

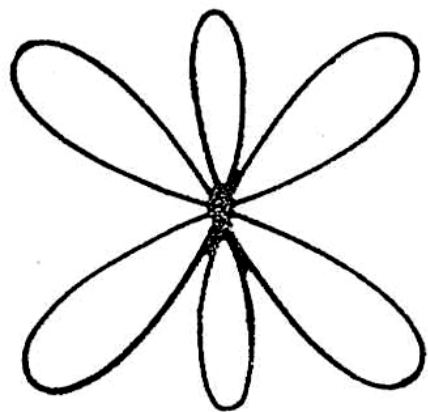
Τρισδιάστατη απεικόνιση των f ατομικών τροχιακών.



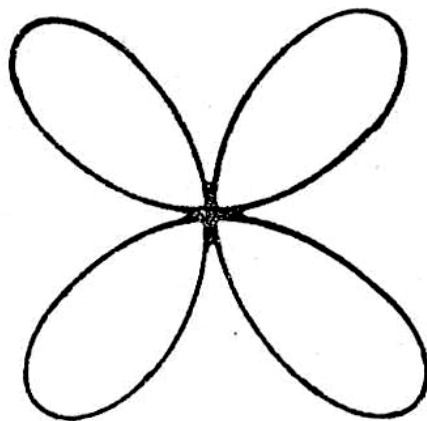
$$m_l = 0$$



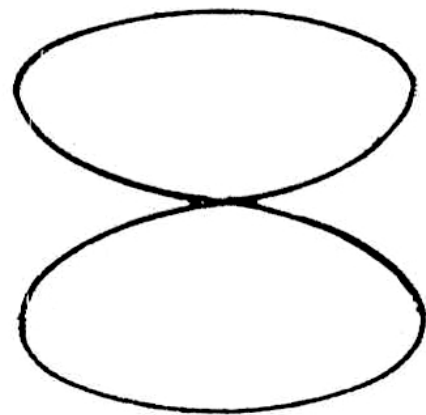
$$m_l = \pm 1$$



$$m_l = \pm 2$$



$$m_l = \pm 3$$



$$m_l = \pm 4$$

Ἀπεικόνιση στὶς δύο διαστάσεις τῶν g ἀτομικῶν τροχιακῶν.