Κβαντικοί Αριθμοί

Για να προκύψει ηλεκτρονικό νέφος με παραδεκτό μέγεθος, σχήμα και προσανατολισμό θα πρέπει να δοθούν σωστές τιμές ενέργειας στην εξίσωση Schrödinger.

Οι αποδεκτές τιμές ενέργειας των ηλεκτρονίων δίνονται από τους συνδυασμούς των τριών *κβαντικών αριθμών, n, l και ml.*

Οι *κβαντικοί αριθμοί, n, l και m_l* προκύπτουν από τις λύσεις των εξισώσεων *R*, *Θ* και *Φ*, αντίστοιχα, ως συνέπεια των απαιτήσεων που πρέπει να ικανοποιούν οι κυματοσυναρτήσεις, ώστε να είναι αποδεκτές.

$$\underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)}_{R(r)}+\underbrace{\frac{1}{r^2\eta\mu\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\eta\mu\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)}_{\Theta(\theta)}+\underbrace{\frac{1}{r^2\eta\mu^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2}}_{\Phi(\varphi)}+\frac{8\pi^2 m\,E\kappa}{h^2}\Psi=0$$

Κύριος κβαντικός αριθμός (*n*)

Επιτρεπτές τιμές: n = 1, 2, 3, … ∞

Καθορίζει:

- ✓ **το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους**
- ✓ **κατά μεγάλο μέρος, την ενέργεια του τροχιακού**
- ✓ **τη στιβάδα στην οποία κινείται το ηλεκτρόνιο**

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του *n* τόσο πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το ηλεκτρονιακό νέφος.

στιβάδα: τροχιακά με ίδιο n

τροχιακά στιβάδας n : n^2

κύριος κβαντικός αριθμός, *n*	1	2	3	4	….
στιβάδα ή φλοιός	K	L	M	N	….

Δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (*l*)

Επιτρεπτές τιμές: l = 0, 1, 2, 3, …(n-1)

Καθορίζει:

- ✓ **το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους**
- ✓ **την ενέργεια του τροχιακού στα πολυηλεκτρονικά άτομα**
- ✓ **τη υποστιβάδα στην οποία κινείται το ηλεκτρόνιο**

l	0	1	2	3
τροχιακό	*s*	*p*	*d*	*f*

υποστιβάδα: τροχιακά με ίδιο l

τροχιακά υποστιβάδας l : 2l+1

s: sharp
p: principal
d: diffuse
f: fundamental

Αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός *l*	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**…..**
τροχιακό	s	p	d	f	g	h	…..
αριθμός τροχιακών (2*l* +1)	1	3	5	7	9	11	.....

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l)

Επιτρεπτές τιμές: m_l = -l, (-l+1), …, 0, …, (l-1), +l

Καθορίζει:

- ✓ **τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους**

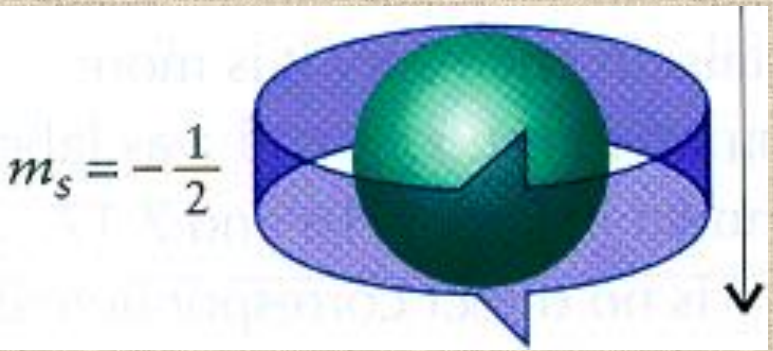
μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l	+1	0	-1
τροχιακά *p*	p_x	p_z	p_y

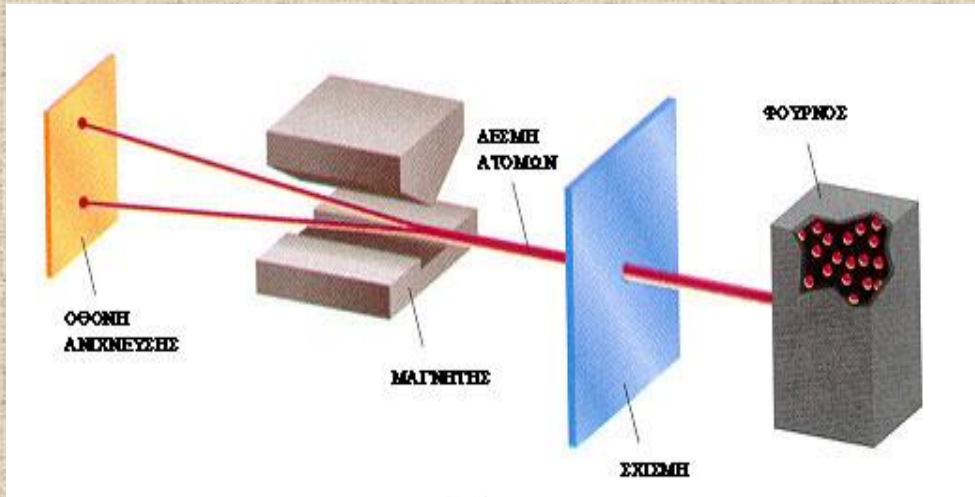
μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l	+2	+1	0	-1	-2
τροχιακά *d*	$d_{x^2-y^2}$	d_{xz}	d_{z^2}	d_{yz}	d_{xy}

Μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin (m_s)

Επιτρεπτές τιμές: m_s = -1/2, +1/2

ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.





Πείραμα Stern-Gerlach για την απόδειξη του spin:

Δέσμη ατόμων με μονήρες ηλεκτρόνιο (π.χ. αλκαλίων) περνά από μια λεπτή σχισμή και στη συνέχεια από μαγνητικό πεδίο, οπότε διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους δέσμες.

Η μια αντιστοιχεί σε άτομα με αριστερόστροφο spin ηλεκτρονίων και η άλλη σε δεξιόστροφο.

Κβαντικός αριθμός spin (s)

spin: εγγενής στροφορμή ενός θεμελιώδους σωματιδίου

θεμελιώδη σωματίδια → **φερμιόνια** → **ημιακέραιο spin**

θεμελιώδη σωματίδια → **μποζόνια** → **ακέραιο spin**

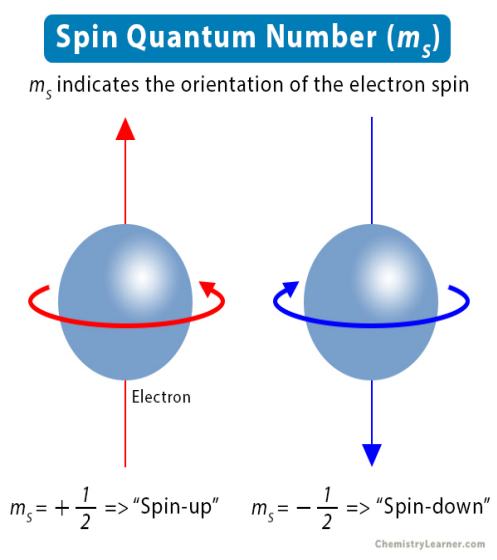
spin e^- = 1/2

Φερμιόνια: matter - Fermi–Dirac statistics – αρχή Pauli

(ηλεκτρόνια)

Μποζόνια: force carrier - Bose–Einstein statistics *(φωτόνια)*

Η ύλη αποτελείται από φερμιόνια που αλληλοεπιδρούν με δυνάμεις που μεταφέρονται από μποζόνια



m_s για το ηλεκτρόνιο:

-1/2, +1/2

Δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (*l*)	Είδος τροχιακού	Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (*ml*)	Αριθμός τροχιακών
0	s	0	1
1	p	-1, 0, +1	3
2	d	-2, -1, 0, 1, 2	5
3	f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

n	l (n-1)	Τροχιακό	m_l (-l)-(+l)	Αριθμός τροχιακών σε κάθε υπο-στιβάδα	Συνολικός αριθμός τροχιακών σε μία στιβάδα n^2	
1	0	1s	0	1	1	K
2	0	2s	0	1		L
2	1	2p	-1, 0, +1	3	4	
3	0	3s	0	1		M
3	1	3p	-1, 0, +1	3		
3	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	9	
4	0	4s	0	1		N
4	1	4p	-1, 0, +1	3		
4	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5		
4	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	16	

Στιβάδα

Υποστιβάδα

2l+1

n^2

ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Τα ατομικά τροχιακά είναι συναρτήσεις των θέσεων του ηλεκτρονίου και όταν δεν υπάρχει ηλεκτρόνιο, αυτά υπάρχουν δυνητικά.

Περιγράφονται πλήρως από τους 3 κβαντικούς αριθμούς, n, l, m_l, και ανάλογα με τις τιμές αυτών ταξινομούνται ως εξής:

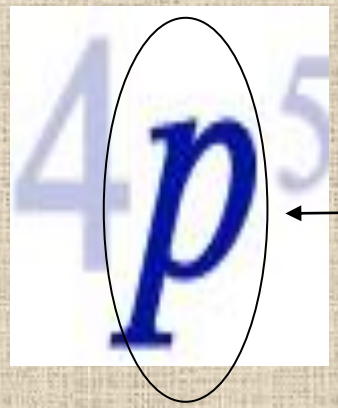
- ατομικά τροχιακά που έχουν τον ίδιο κβαντικό αριθμό n αποτελούν στιβάδα,
- ατομικά τροχιακά που έχουν τον ίδιο n και τον ίδιο l αποτελούν υποστιβάδα.

Ο αριθμός των ατομικών τροχιακών που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n ισούται με n^2.

Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να υπάρχει σε κάθε στιβάδα ισούται με $2n^2$.

αριθμός που δηλώνει την ενεργειακή στάθμη

κύριος κβαντικός αριθμός n



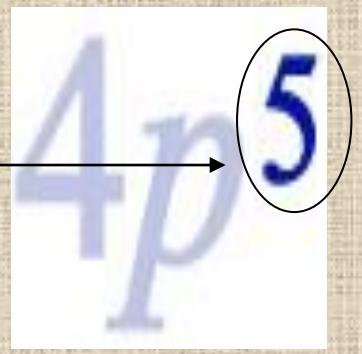
γράμμα που δηλώνει τον τύπο του τροχιακού (l)

l=0 → s l=1 → p

l=2 → d l=3 → f

Αριθμός (δείκτης) που δηλώνει το πλήθος των e

στα συγκεκριμένα τροχιακά



Περιγράψετε συνοπτικά τις βασικές διαφορές μεταξύ του ατομικού πρότυπου Bohr και του υλοκυματικού προτύπου του Schrödinger.

2. Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger απαιτεί την εισαγωγή των κβαντικών αριθμών:

Α. n, l

Β. n, l και m_l

Γ. n, l, m_l και m_s

Δ. μόνο του αζιμουθιακού l.

3. Ποια από τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών δεν είναι επιτρεπτό;

Α. $n = 3$, $l = 2$, $m_l = -2$, $m_s = +½$

Β. $n = 4$, $l = 4$, $m_l = -4$, $m_s = +½$

Γ. $n = 5$, $l = 4$, $m_l = -3$, $m_s = -½$

Δ. $n = 3$, $l = 0$, $m_l = -1$, $m_s = +½$

4. Να αναγραφούν οι τιμές όλων των κβαντικών αριθμών για ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε τροχιακό 5g. Να εξηγήσετε γιατί δεν είναι δυνατόν να έχουμε 3f και 4g τροχιακά.

5. Ποιος είναι ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να τοποθετηθεί: α) στη στιβάδα με n = 4, β) στην υποστιβάδα p, γ) σε ένα άτομο όπου η μεγαλύτερη τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού είναι n = 4;

6. Ο συμβολισμός d_{z^2} αποκαλύπτει τις τιμές:

Α. του δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού,

Β. του μαγνητικού κβαντικού αριθμού,

Γ. του κύριου και του δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού,

Δ. του αζιμουθιακού και του μαγνητικού κβαντικού αριθμού.

7. Πώς συμβολίζεται ένα τροχιακό με τους κβαντικούς αριθμούς n=4, l=2 και m_l=0.

Ποιοι είναι οι 3 κβαντικοί αριθμοί που αντιστοιχούν σε ένα τροχιακό 5p.

Πόσα τροχιακά έχουν τις τιμές n=5 και l=2

8. Όταν ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι 3, ποιες τιμές μπορούν να πάρουν κβαντικοί αριθμοί l και m_l;

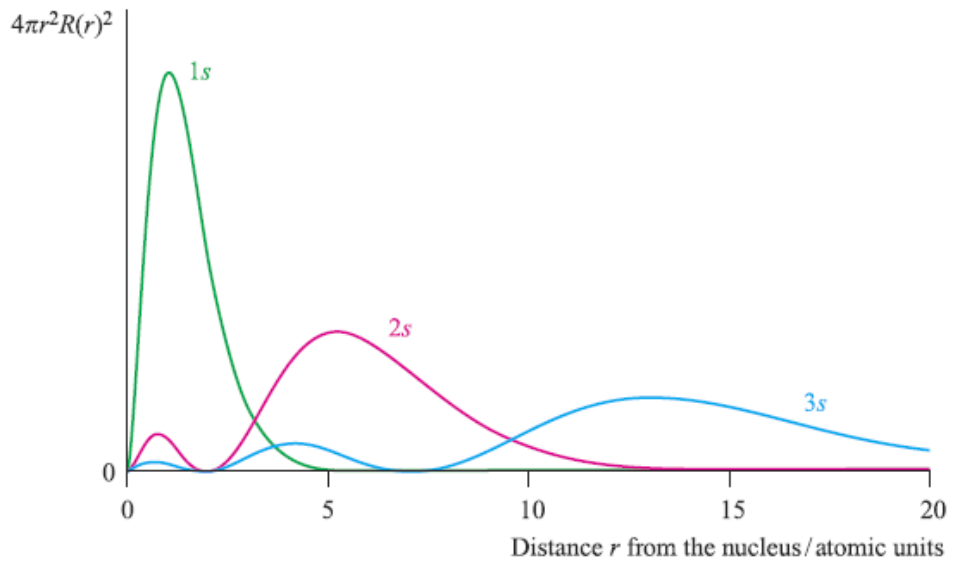
9. Πόσα s, p, d τροχιακά διαθέτει ο φλοιός M ενός ατόμου.

10. Πόσα τροχιακά 2s, 2d, 3f, 4p και 5d μπορούν να υπάρχουν σε ένα άτομο;

Να δικαιολογήσετε.

Συνάρτηση ακτινικής πιθανότητας $4\pi r^2 R(r)^2$

η πιθανότητα να βρεθεί το e σε απόσταση r από τον πρήνα



Radial distribution functions, $4\pi r^2 R(r)^2$, for the 1s, 2s and 3s atomic orbitals of the hydrogen atom.

- **Η πιθανότητα εύρεσης e στον πυρήνα είναι 0**
- **Κάθε συνάρτηση έχει τουλάχιστον ένα μέγιστο**
- **Το μέγιστο αντιστοιχεί στην απόσταση από τον πυρήνα όπου είναι πιθανότερο να βρεθεί το e**
- **Στα σημεία όπου μηδενίζεται η συνάρτηση (r≠0) δεν υπάρχει πιθανότητα να βρεθεί το e**

Κομβικές επιφάνειες

- **κομβικά σημεία (nodes): σημεία μηδενικής πιθανότητας εύρεσης ηλεκτρονίου**
- **κόμβος ή κομβική επιφάνεια: περιοχή μηδενικής πιθανότητας εύρεσης ηλεκτρονίου**

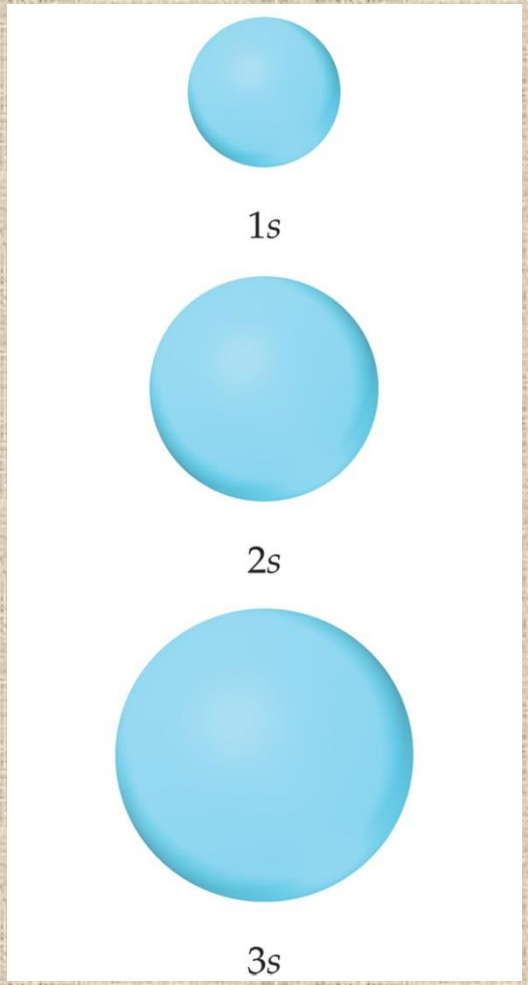
$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$$

$$\Psi = 0 \Longrightarrow R(r) = 0 \text{ είτε } \Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi) = 0$$

ο αριθμός και το είδος των κομβικών επιφανειών προκύπτει από τις συνθήκες για τις οποίες

$$R(r) = 0 \text{ ή } \Theta(\theta).\Phi(\varphi) = 0$$

s τροχιακά



n = 1, 2, ..

l = 0

m_l = 0

σχήμα: σφαιρικό

ακτίνα σφαίρας: ανάλογη του n

Εξίσωση Schrödinger

$$\psi_{1s} = 2\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2} e^{-\rho} \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$\alpha_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$$

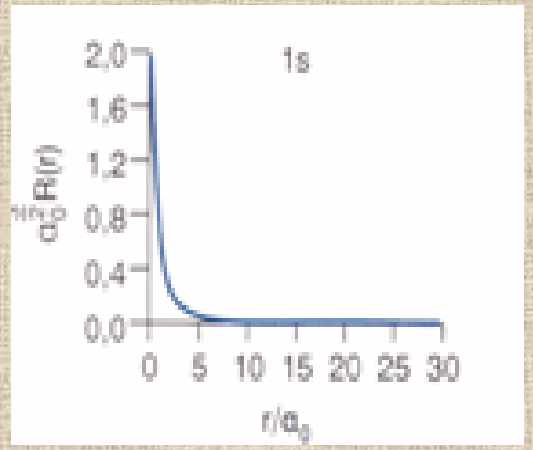
$$\rho = \frac{zr}{\alpha_0}$$

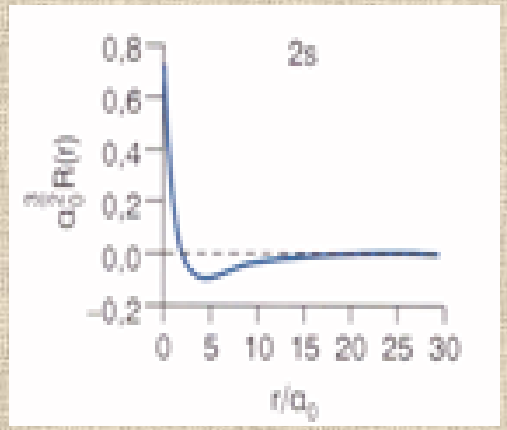
Δεν υπάρχει εξάρτηση της Ψ_{1s} από τις γωνίες θ και φ. Επομένως, η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο κάπου στο χώρο είναι η ίδια προς όλες τις κατευθύνσεις. Γι' αυτό το ηλεκτρονιακό νέφος του 1s τροχιακού παριστάνεται με σφαίρα.

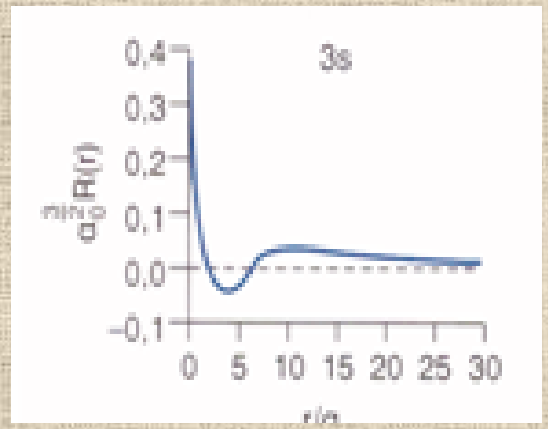
Ακτινικοί κόμβοι - *τροχιακά s*

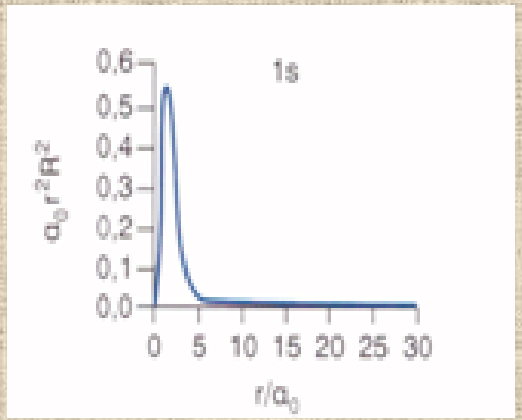
$R(r_i) = 0$ ⟶ **ακτινικός κόμβος**

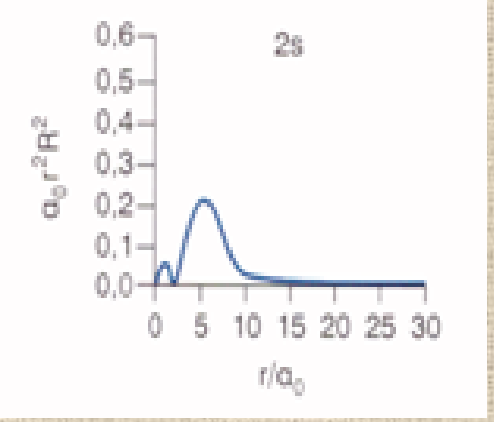
$R^2(r_i) = 0$ ⟹ **μηδενική πιθανότητα εύρεσης e**

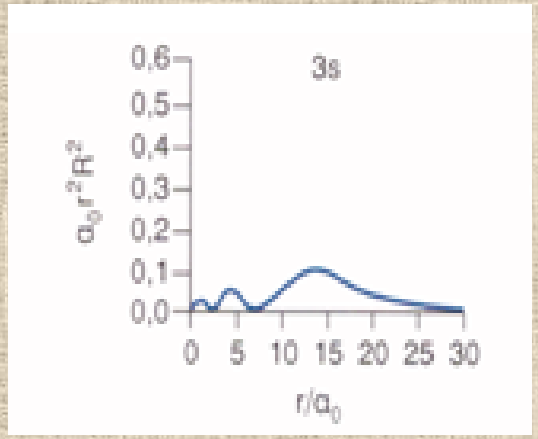




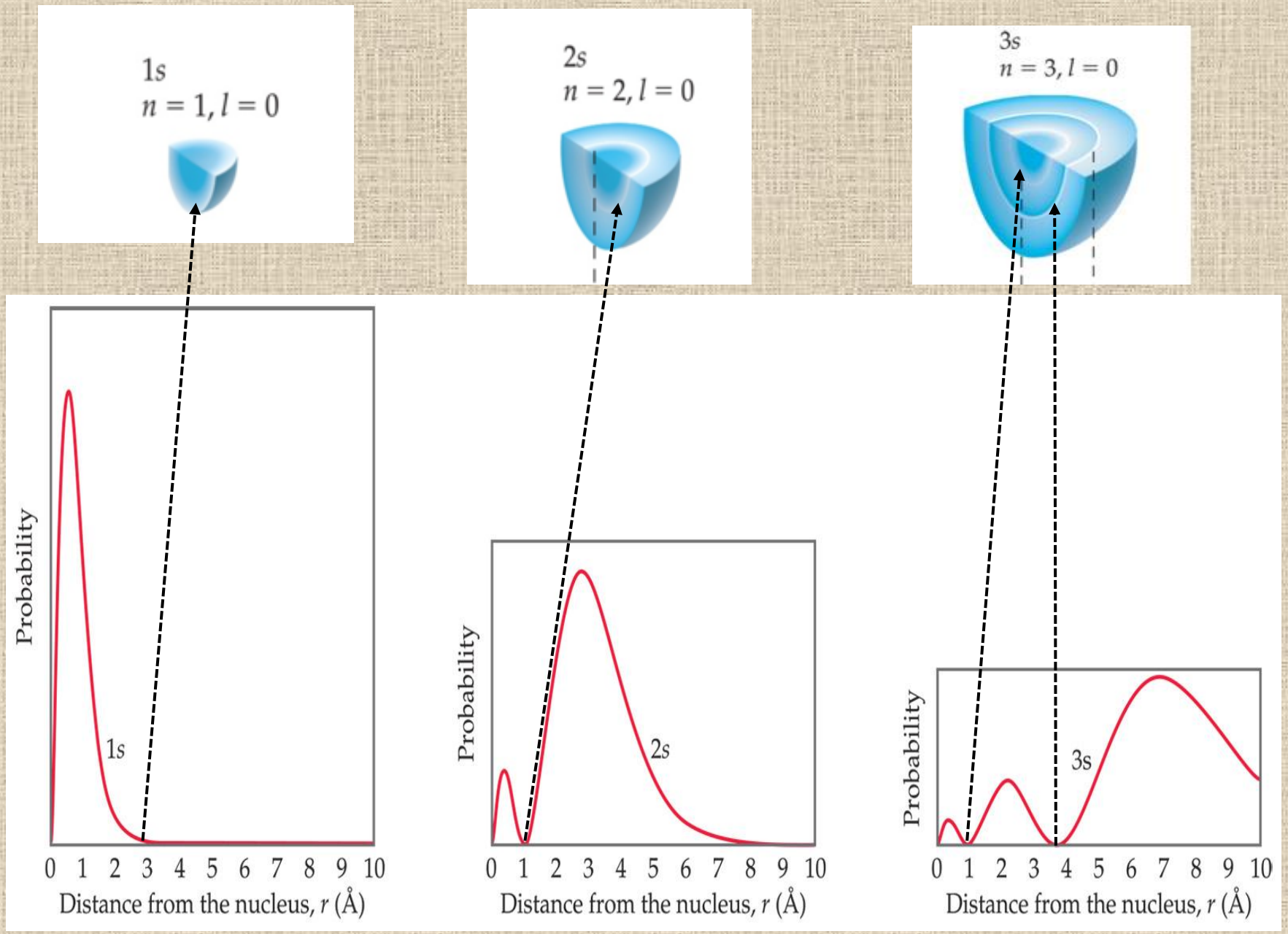








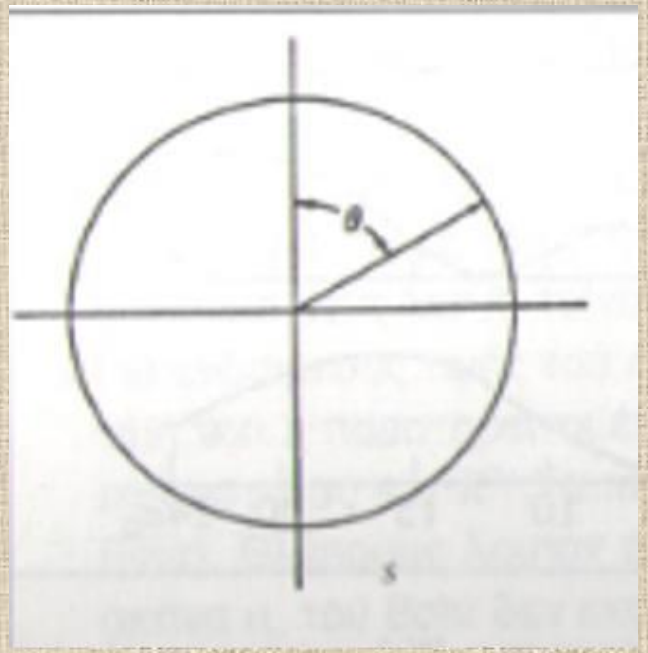
s τροχιακά

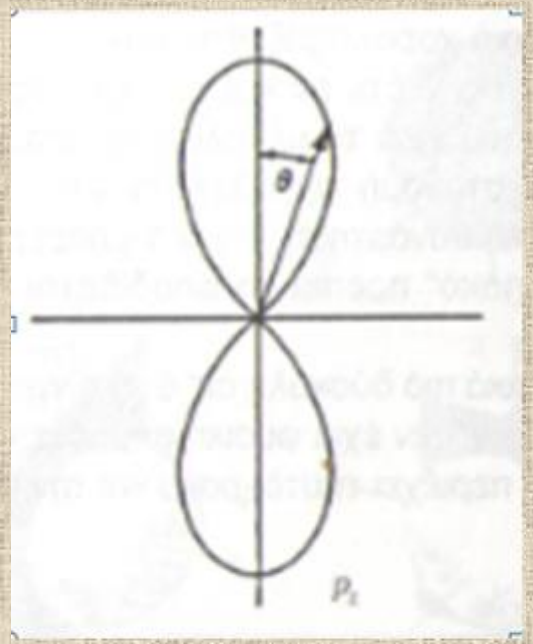


Τα τροχιακά με κύριο κβαντικό αριθμό n παρουσιάζουν n-l-1 κόμβους (nodes).

Συνάρτηση γωνιακής πιθανότητας $A(\theta,\phi)^2$

η πιθανότητα να βρεθεί το e σε χώρο που καθορίζεται από τις γωνίες ϑ και φ





$A(\theta,\phi)$ ανεξάρτητη των θ και ϕ

$A(\theta,\phi) = f(\theta,\phi)$

p τροχιακά

n = 2, ..

l = 1

m_l → **-1** → p_y

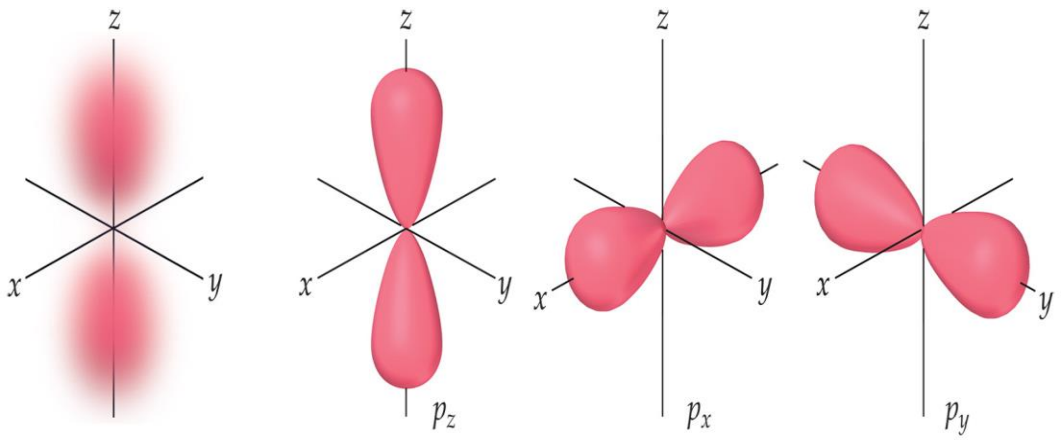
m_l → **0** → p_z

m_l → **1** → p_x

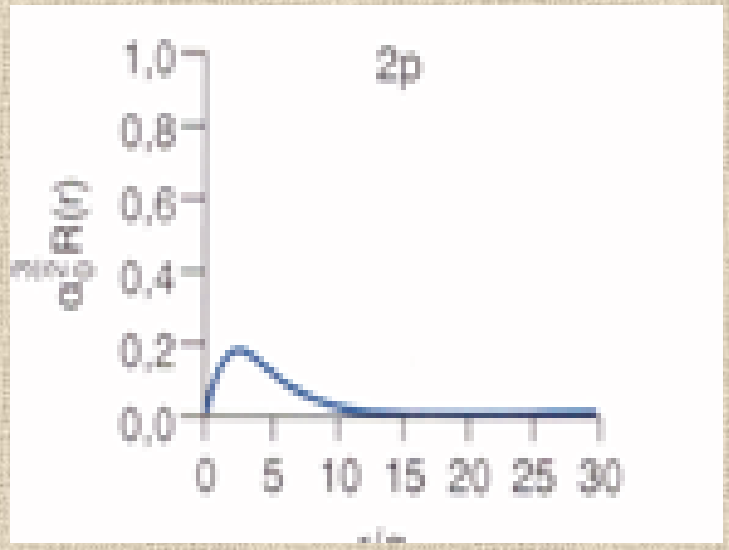
$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho\, e^{-\rho/2}\, \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\ \sigma\upsilon\nu\,\theta$$

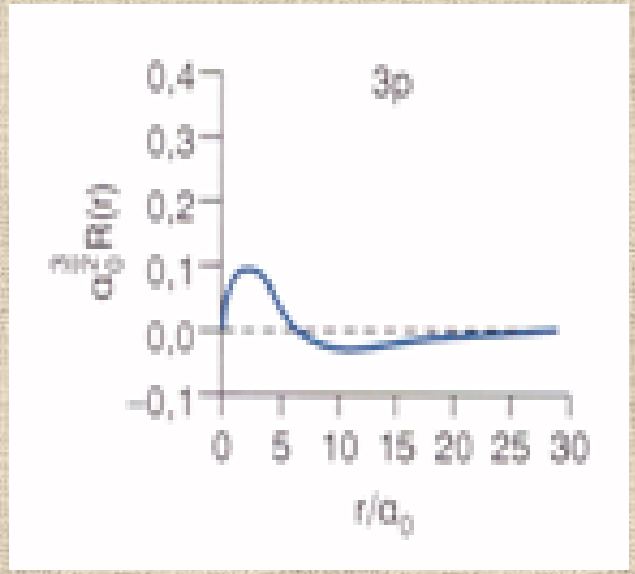
$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho\, e^{-\rho/2}\, \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\ \sigma\upsilon\nu\,\varphi\cdot\eta\mu\,\theta$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho\, e^{-\rho/2}\, \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\ \eta\mu\,\theta\cdot\eta\mu\,\varphi$$

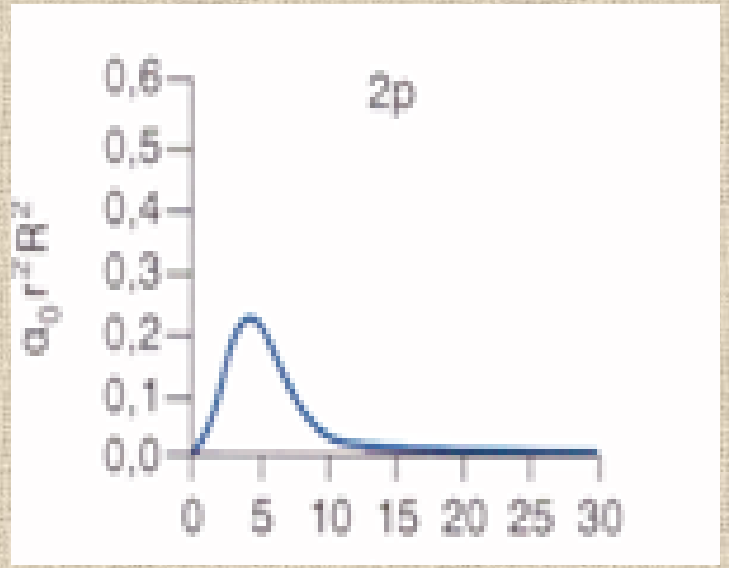


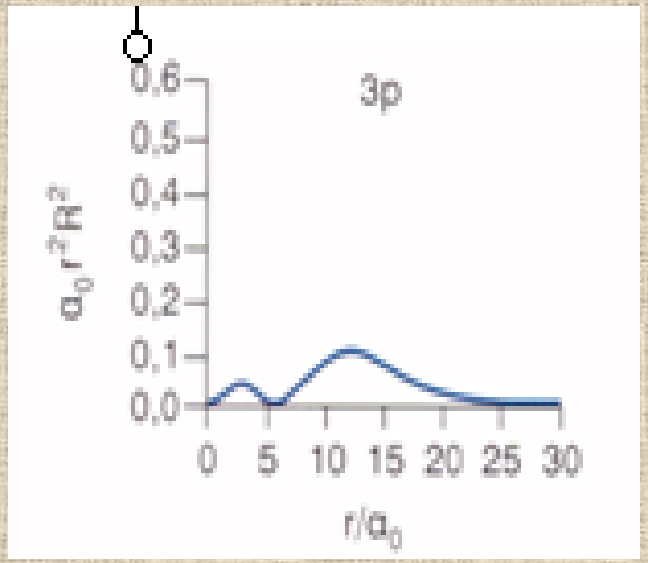
Ακτινικοί κόμβοι - *τροχιακά p*



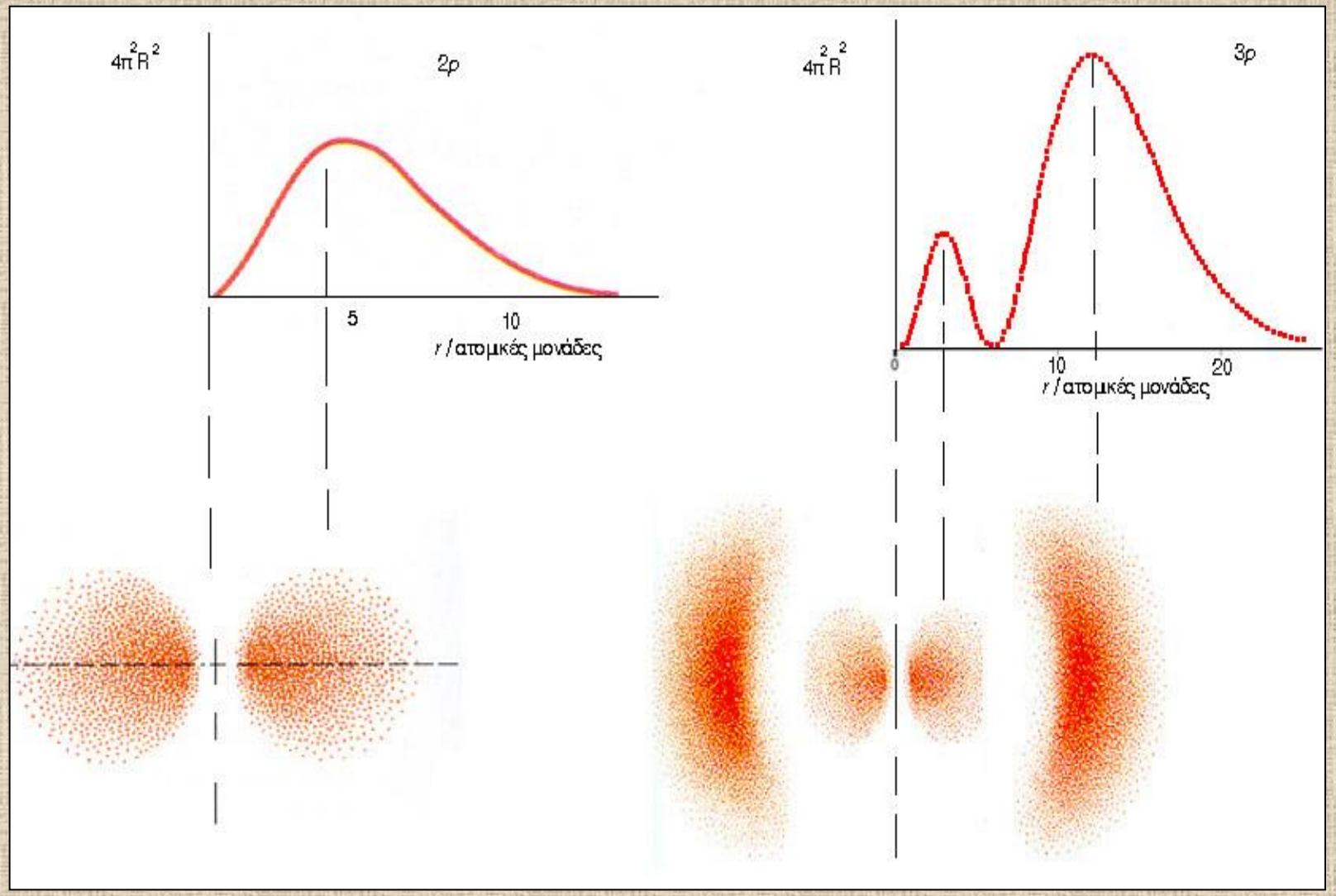


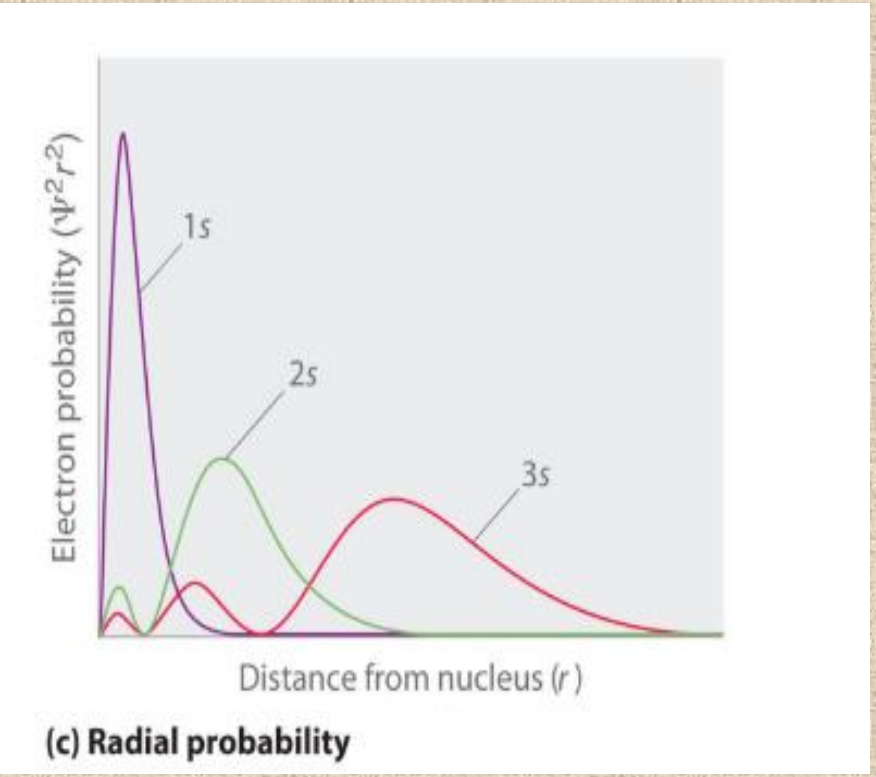
Κόμβοι = n-l-1

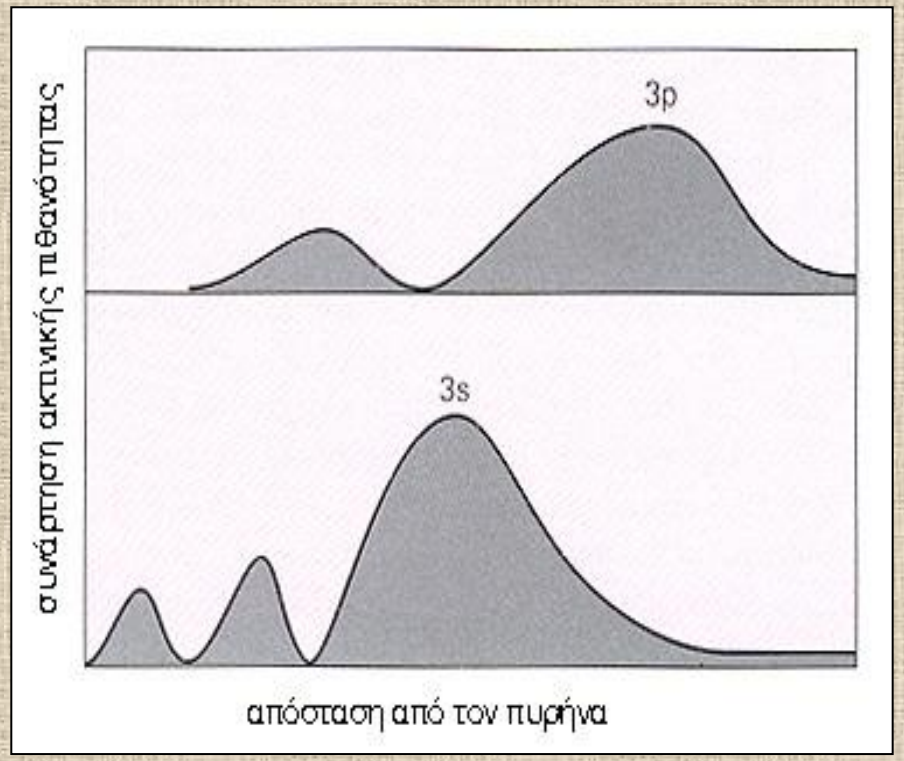




Ακτινικοί κόμβοι - *τροχιακά p*

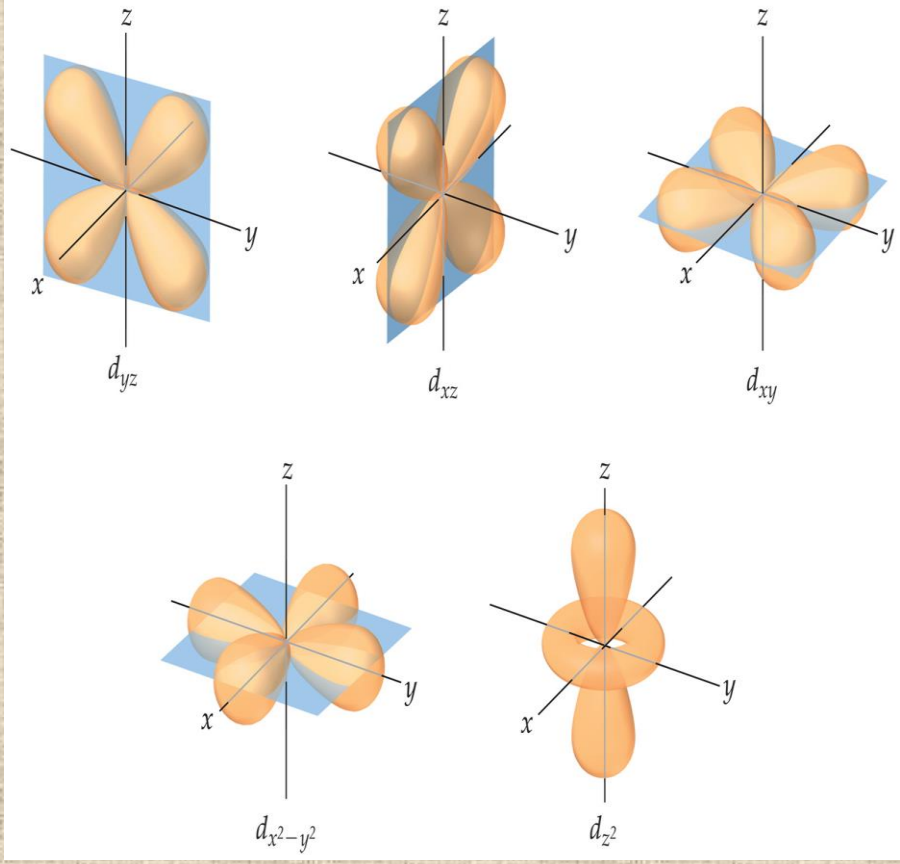






σύνολο κόμβων = n-l-1

d τροχιακά



n = 3, ..

l = 2

m_l

-2	→	d_{xy}
-1	→	d_{yz}
0	→	d_{z^2}
1	→	d_{xz}
2	→	$d_{x^2-y^2}$

$$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/3}\ \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\,(3\,\text{συν}^2\,\theta - 1)$$

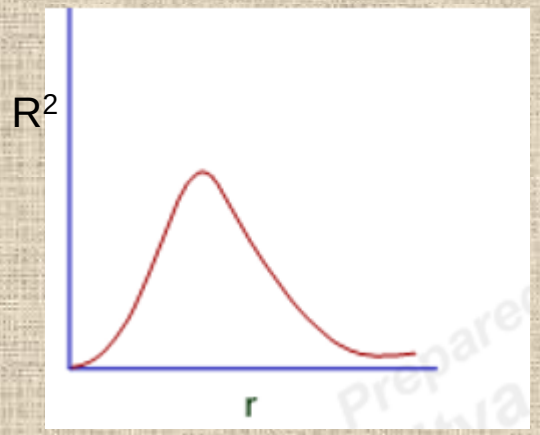
$$\psi_{3d_{xz}} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/3}\,2^{-3/2}\,\frac{1}{4}\sqrt{\frac{30}{\pi}}\ \text{ημ}\theta\cdot\text{συν}\theta\cdot\text{συν}\varphi$$

$$\psi_{3d_{yz}} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/3}\,2^{-3/2}\,\frac{1}{4}\sqrt{\frac{30}{\pi}}\ \text{ημ}\theta\cdot\text{συν}\theta\cdot\text{ημ}\varphi$$

$$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/3}\ \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\ \text{ημ}^2\theta\cdot\text{συν}\,2\varphi$$

$$\psi_{3d_{xy}} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{z}{\alpha_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/3}\ \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\ \text{ημ}^2\theta\cdot\text{ημ}\,2\varphi$$

Κόμβοι - *τροχιακά 3d*



→ ***δεν υπάρχουν ακτινικοί κόμβοι***

Γωνιακός κόμβος

⇓

μηδενισμός της γωνιακής συνάρτησης Θ(θ)·Φ(φ)

μηδενισμός Θ(θ)

⇓

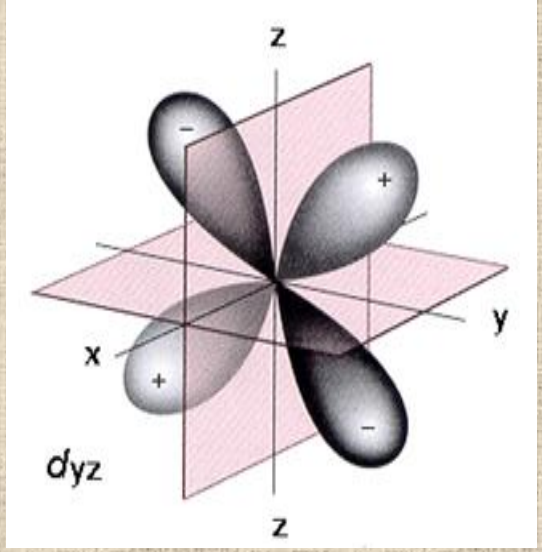
κωνικές κομβικές επιφάνειες

μηδενισμός Φ(φ)

⇓

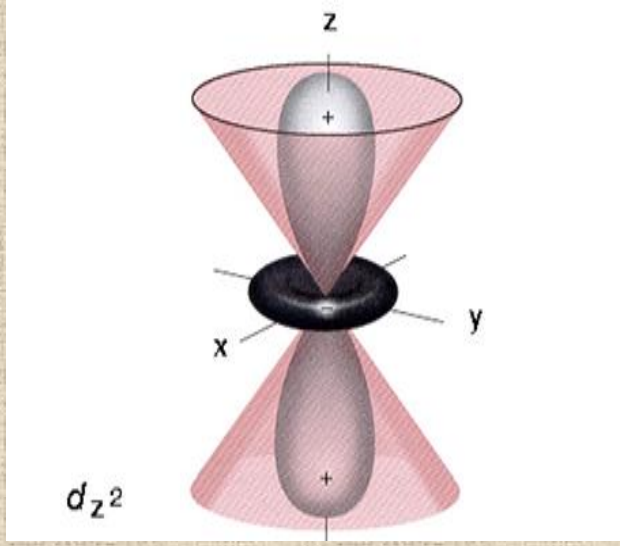
επίπεδες κομβικές επιφάνειες

Κόμβοι - *τροχιακά d*



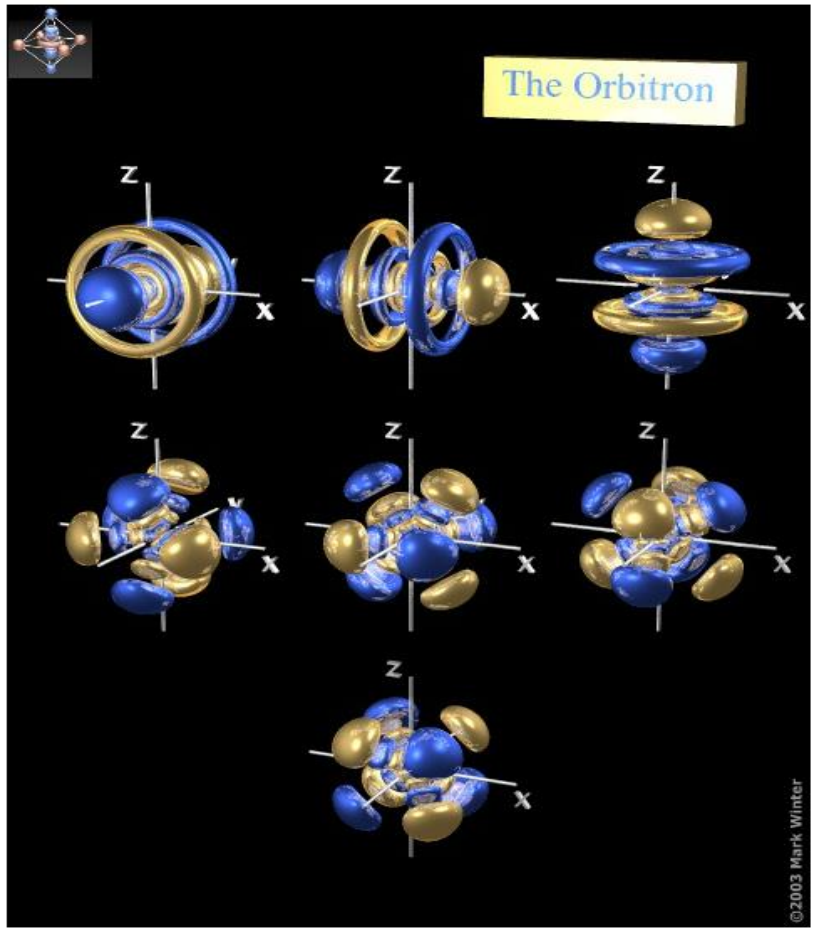
2 επίπεδοι κόμβοι

σύνολο επίπεδων κόμβων = l

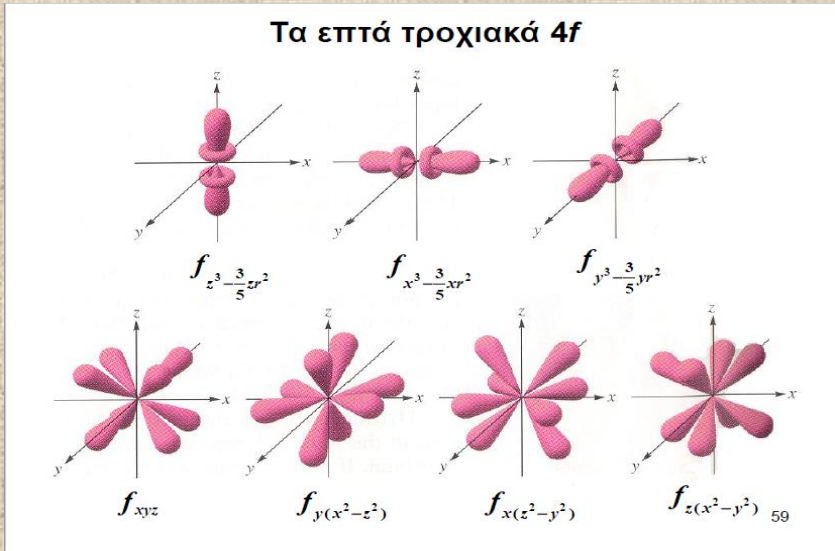


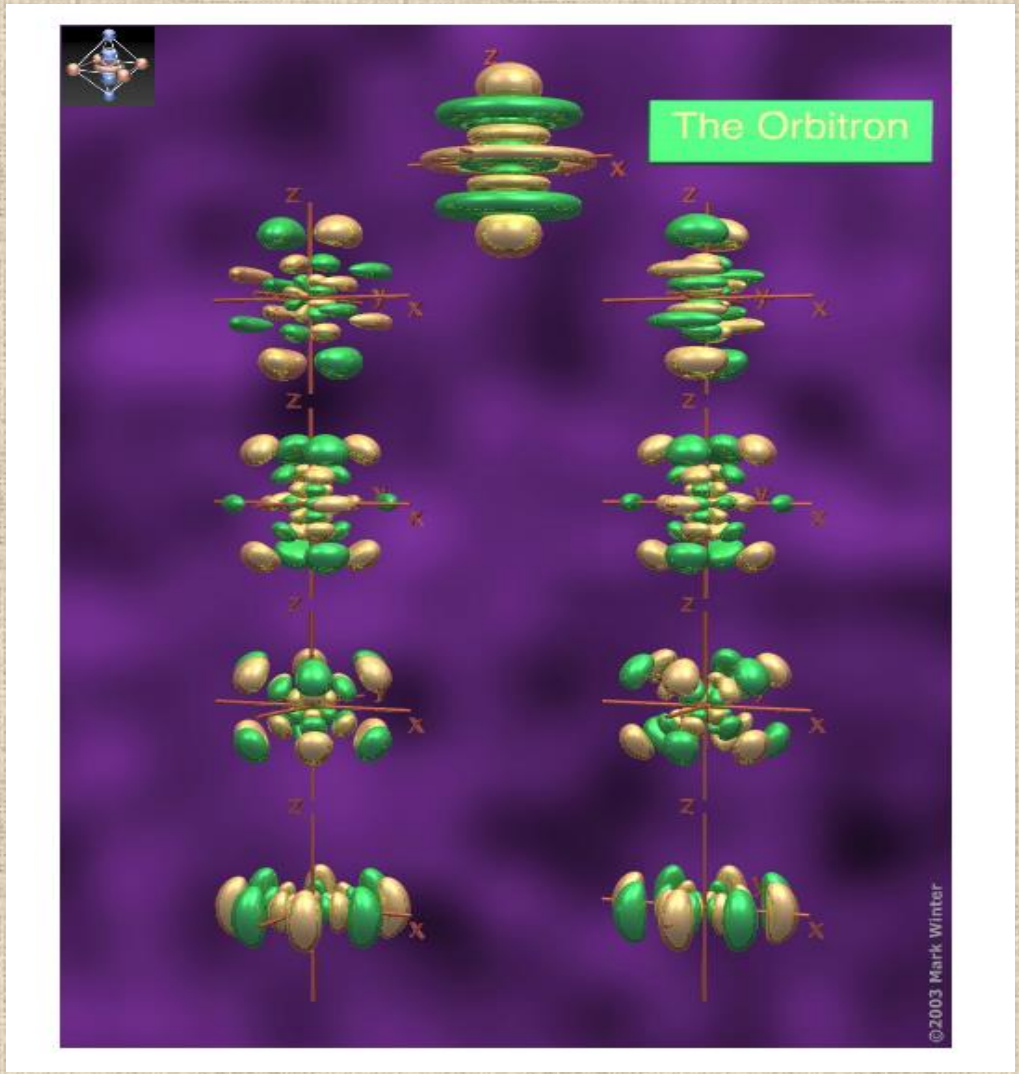
1 κωνικός κόμβος

f atomic orbitals



The shape of the seven 7f orbitals (cubic set). *From left to right: (top row) $7f_{y^3}$, $7f_{x^3}$, $7f_{z^3}$, (middle row) $7f_{x(z^2-y^2)}$, $7f_{y(z^2-x^2)}$, $7f_{z(x^2-y^2)}$, and (bottom row) $7f_{xyz}$. For each, the blue zones are where the wave functions have negative values and the gold zones denote positive values.*





g atomic orbitals

http://www.orbitals.com/orb/orbtable.htm

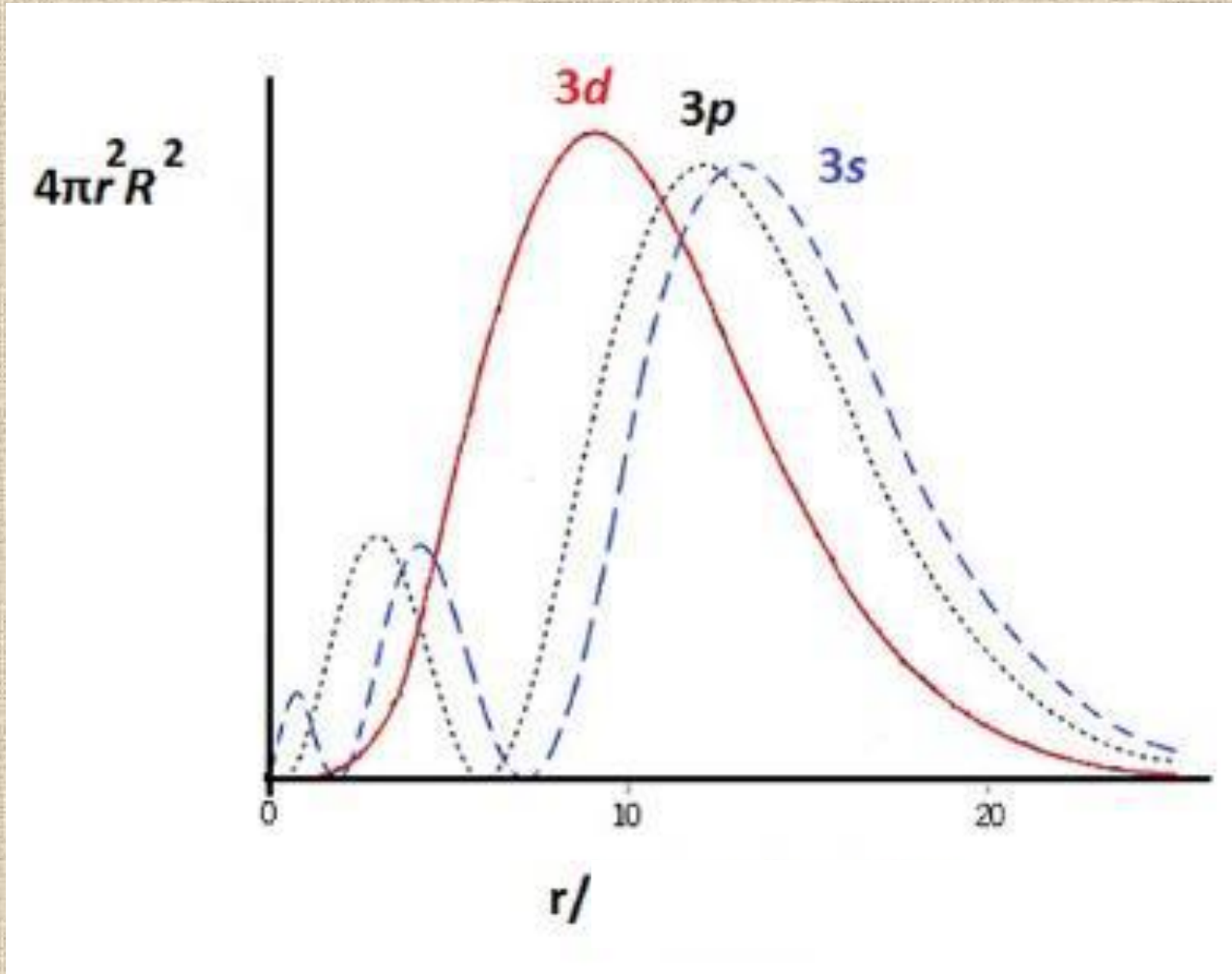
Η παρουσία μεγάλου αριθμού κόμβων αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα κοντά στον πυρήνα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διεισδυτικότητα του τροχιακού.

⇓

Όσο περισσότερες είναι οι κομβικές επιφάνειες τόσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια του αντίστοιχου τροχιακού

⇓

$E(3s) < E(3p) < E(3d)$



σύνολο κόμβων = n-l-1

11. Γιατί για τον καθορισμό ενός *s* τροχιακού απαιτούνται δύο κβαντικοί αριθμοί, ενώ για τον καθορισμό κάθε άλλου είδους τροχιακού απαιτούνται τρεις;

12. Η οριακή επιφάνεια που καλύπτει το 99% του ηλεκτρονιακού νέφους για το 2*s* τροχιακό είναι μια σφαίρα με ακτίνα 500 pm. Η οριακή επιφάνεια που καλύπτει το 99% του ηλεκτρονιακού νέφους για το 1*s* τροχιακό είναι μια σφαίρα με ακτίνα:

Α. 200 pm,

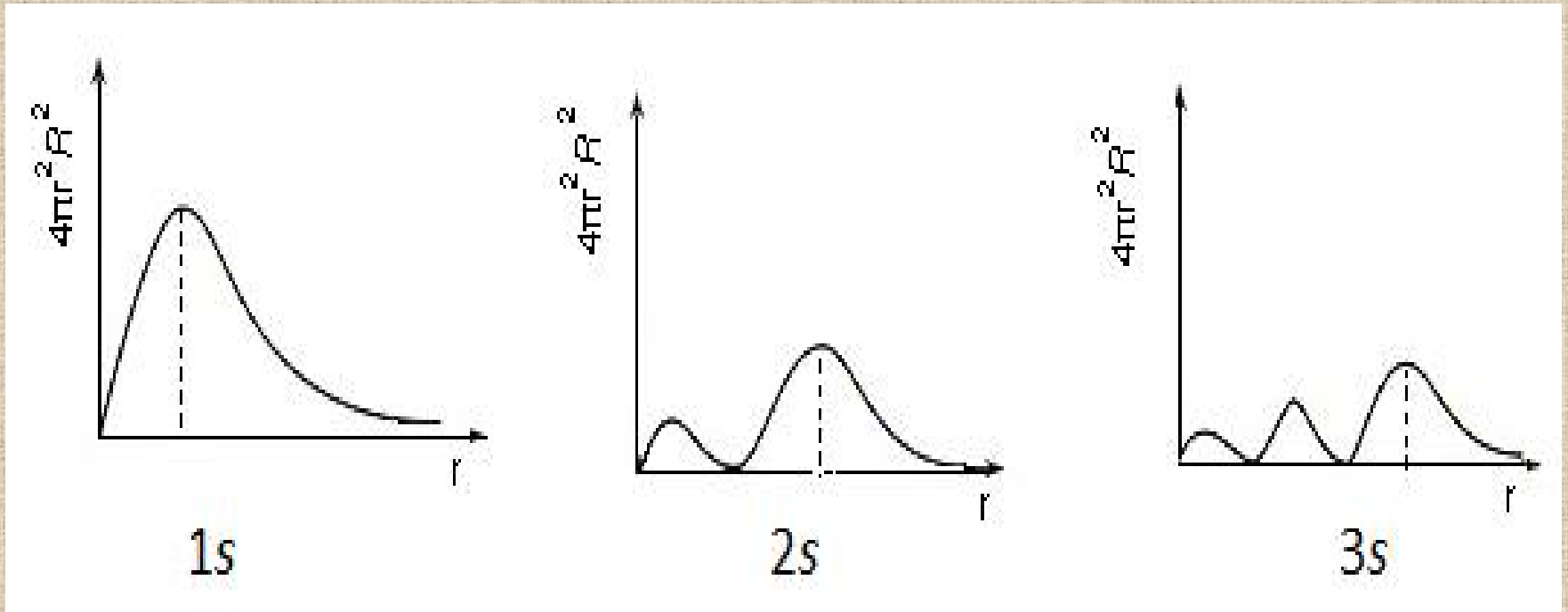
Β. 500 pm,

Γ. 600 pm,

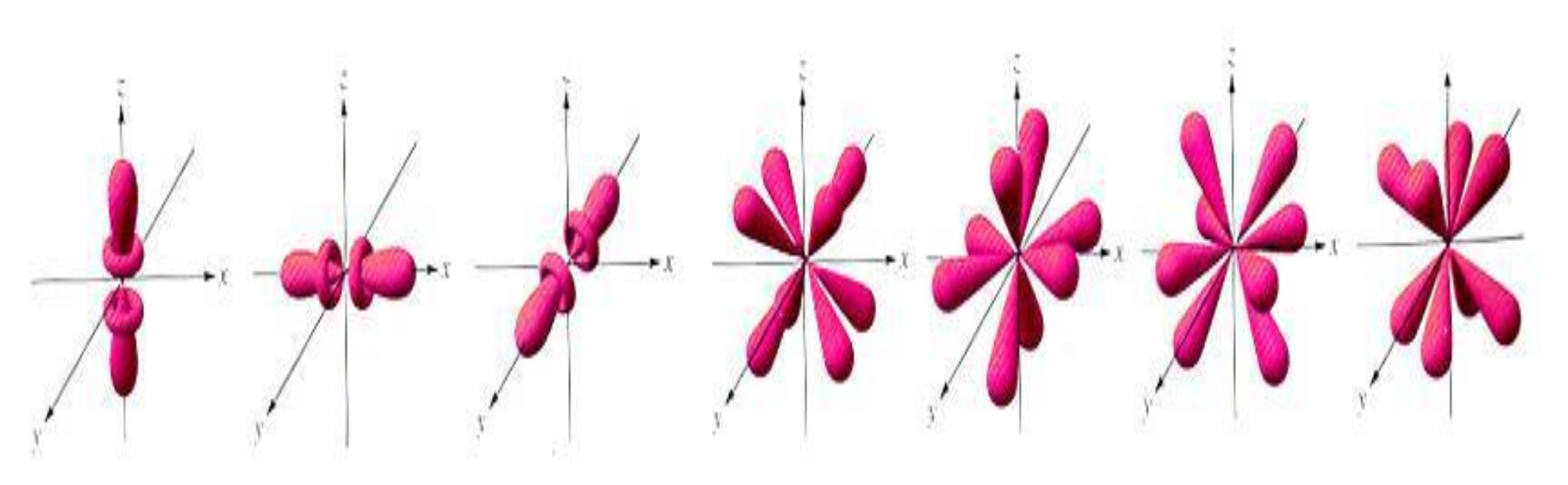
Δ. 800 pm.

13. Πώς τα ηλεκτρόνια διασχίζουν τις κομβικές επιφάνειες; Για παράδειγμα πως ένα *p* ηλεκτρόνιο περνά από τον ένα λοβό στον άλλο;

14. Με τι σχετίζεται η θέση της μέγιστης κορυφής στα παρακάτω διαγράμματα $4\pi r^2R^2 - r$;



15. Παρακάτω δίνονται σχηματικά, με περιγράμματα (οριακές καμπύλες) ηλεκτρονιακής πυκνότητας, τα τροχιακά 4*f*. Να εξηγήσετε τι εκφράζουν οι παραστάσεις αυτές και πως προκύπτουν; Γιατί υπάρχουν επτά διαφορετικά *f* τροχιακά;

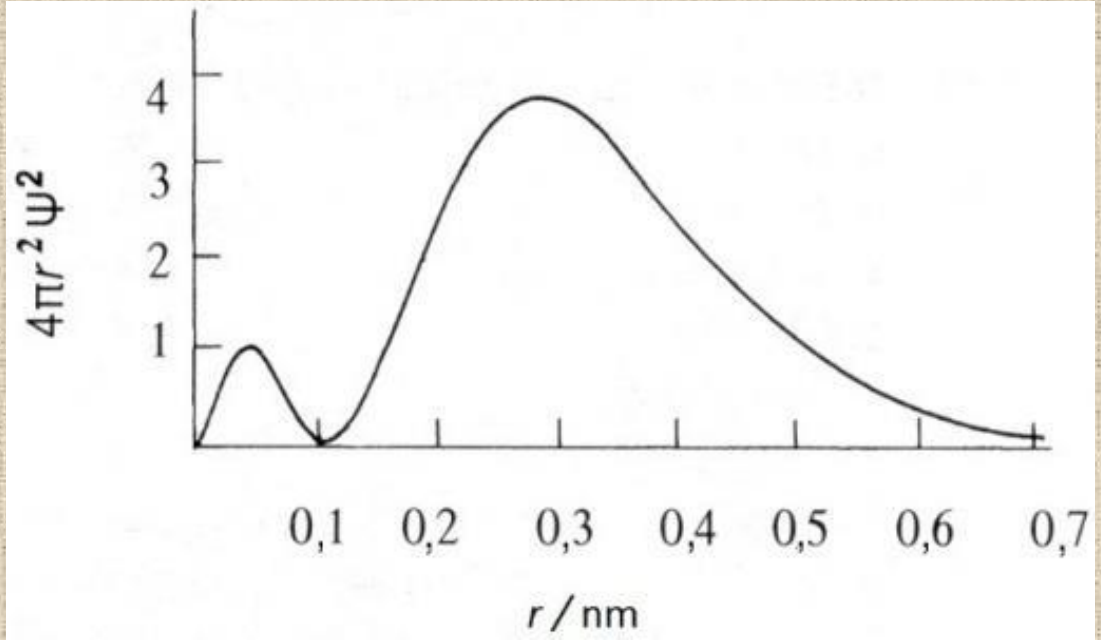


16. Δίνεται η παρακάτω γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής πιθανότητας για το άτομο του υδρογόνου. Με βάση το διάγραμμα αυτό να απαντήσετε στα εξής:

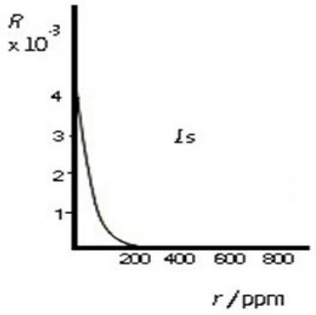
α. Πόσους κόμβους έχει η συνάρτηση αυτή;

β. Ποιος τύπος τροχιακού εμπλέκεται στην περίπτωση αυτή;

γ. Τι είδος τροχιακό θα είχαμε αν υπήρχε ένας ακόμα κόμβος;



5.4. Δίνεται η γραφική παράσταση της R(r) για το 1s τροχιακό του Η.
Τι διαφορά θα έχει η αντίστοιχη συνάρτηση για το He^+ ?
Να σχεδιάσετε συγκριτικά την γραφική παράσταση των $4\pi r^2 R(r)^2$ για τα 2 είδη



Ακτινική συνάρτηση για 1s:

$$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$$

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

5.5. Στο σχήμα φαίνεται η γραφική παράσταση της συνάρτησης γωνιακής πιθανότητας $A(\theta,\varphi)^2$ για τα τροχιακά 1s και 2p. Πώς περιμένετε να είναι το σχήμα για τα τροχιακά 2s και 3p

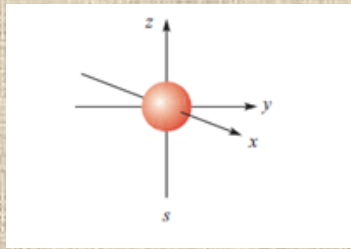
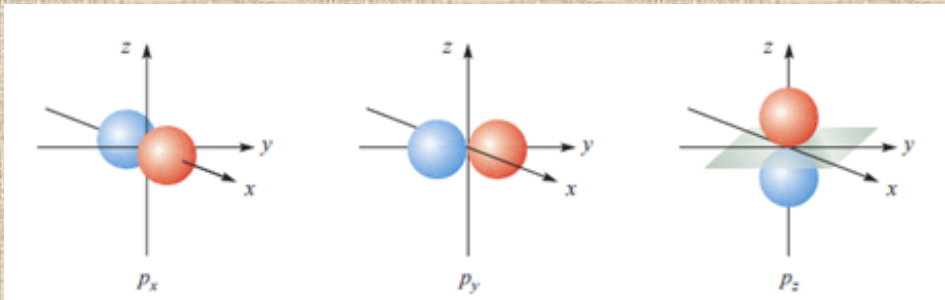


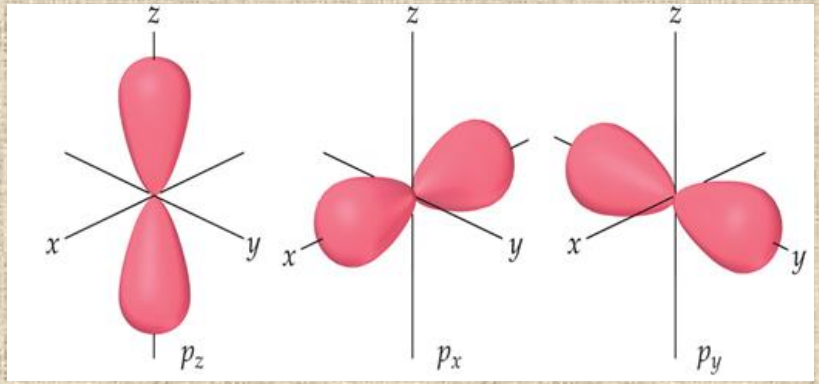
Table 2.3 Angular wave-functions of hydrogenic atom

l	$Y(\theta, \phi)$
0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$
1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$
1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin a\sin\phi$
2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$
2	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$
2	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$
2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi$
2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi$

$A(\theta,\varphi)$



$A(\theta,\varphi)^2$

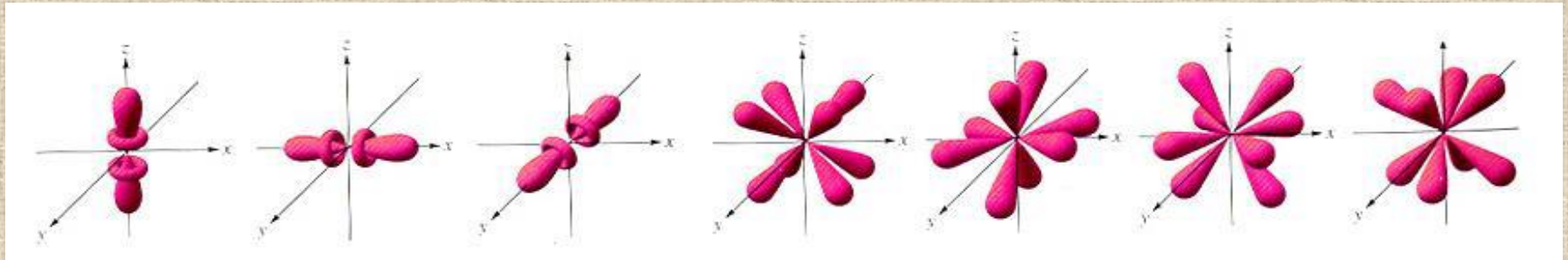


5.6. Το e του H (στη θεμελιώδη κατάσταση) είναι πιθανότερο να βρίσκεται σε απόσταση 52.9 pm από τον πυρήνα. Αυτό είναι συμβατό με την μέγιστη τιμή της R(r) στο σημείο r=0?

Οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του H

Atomic orbital	n	l	m_l	Radial part of the wavefunction, $R(r)^{\dagger}$	Angular part of wavefunction, $A(\theta, \phi)$
$1s$	1	0	0	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

5.7. Παρακάτω δίνονται σχηματικά, με περιγράμματα (οριακές καμπύλες) ηλεκτρονιακής πυκνότητας, τα τροχιακά 4*f*. Να εξηγήσετε τι εκφράζουν οι παραστάσεις αυτές και πως προκύπτουν; Γιατί υπάρχουν επτά διαφορετικά *f* τροχιακά;



Ατομικά Τροχιακά – Συνοπτικά

- Τα ατομικά τροχιακά είναι κυματοσυναρτήσεις των θέσεων του ηλεκτρονίου και υπάρχουν δυνητικά ακόμα και όταν δεν είναι κατειλημμένα με ηλεκτρόνια.
- Κάθε κυματοσυνάρτηση περιλαμβάνει την ακτινική (R) και την γωνιακή (A) συνάρτηση
- Η ακτινική συνάρτηση σχετίζεται με το μέγεθος του τροχιακού ενώ η ακτινική με τον προσανατολισμό του.
- Το μέγιστο του τετραγώνου της ακτινικής συνάρτησης αντιστοιχεί στην απόσταση από τον πυρήνα όπου είναι πιθανότερο να βρεθεί το e
- Κομβικά σημεία (nodes): σημεία μηδενικής πιθανότητας εύρεσης ηλεκτρονίου
- Κόμβος ή κομβική επιφάνεια: περιοχή μηδενικής πιθανότητας εύρεσης ηλεκτρονίου
- Υπάρχουν n-l-1 κόμβοι στην ακτινική συνάρτηση ενός τροχιακού
- Υπάρχουν l κομβικά επίπεδα στη γωνιακή συνάρτηση ενός τροχιακού