

**• Προσέγγιση Born- Oopenheimer:**

- καμπύλες δυναμικής ενέργειας

**• Θεωρία μοριακών τροχιακών:**

- Εφαρμογή στο  $H_2^+$

- Δεσμικά – αντιδεσμικά τροχιακά

(ολοκληρώματα επικάλυψης, Coulomb, Συντονισμού)

**• Το μοριακό υδρογόνο  $H_2$ :**

- Θεωρία M.O Vs Θεωρία δεσμών σθένους

**• Διατομικά μόρια:**

- Κριτήρια χρήσης ατομικών τροχιακών – δεσμικότητα των αντίστοιχων μοριακών τροχιακών

- τροχιακά  $\sigma$  &  $\pi$

- αρχή οικοδομήσεως (ενεργειακή κατάταξη- αρχή Pauli \_ κανόνας Hund)

- παραδείγματα ηλεκτρονικών διατάξεων- ομοατομικών ( $H_2, He_2, N_2, O_2$ ) – Ονοματολογία καταστάσεων

- έτερο-ατομικά μόρια (το παράδειγμα HF)

- Πολυατομικά (υβριδισμός  $sp^2$  –  $H_2O$ ,  $sp^3$   $CH_4$ )

## Προσέγγιση Born – Oppenheimer (1927 αδιαβατική προσέγγιση):

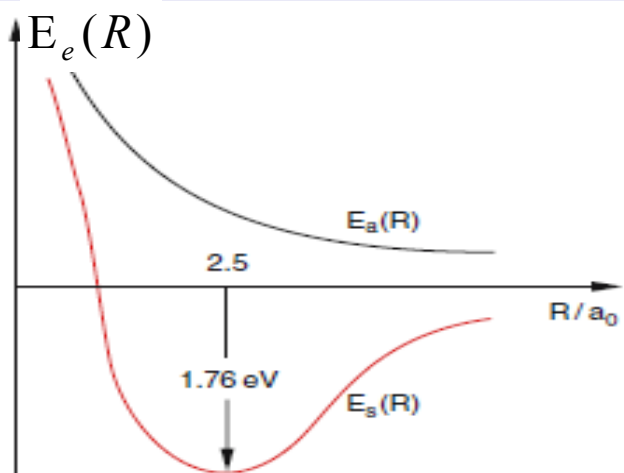
- Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger γίνεται αγνοώντας την κίνηση των πυρήνων και θεωρώντας δεδομένη την απόσταση μεταξύ τους.

$$H_e \Psi_e(r; R) = E_e(R) \Psi_e(r; R) \quad \left( \begin{array}{l} H_e: \text{ περιλαμβάνει όρους κινητικής ενέργειας \& \\ \text{ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις } e^-e^-, e^- \text{-πυρήνων,} \\ \text{πυρήνων - πυρήνων.} \end{array} \right)$$

- Ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται θεωρώντας κάθε φορά διαφορετική ενδο-ατομική απόσταση (R).

⇒ Για κάθε R προκύπτουν λύσεις  $\Psi_E(r; R)$  όπου r οι συντεταγμένες των  $e^-$  & E(R) οι ιδιοτιμές της ενέργειας.

⇒ Η γραφική παράσταση των λύσεων E(R) συναρτήσει της απόστασης R ονομάζονται “καμπύλες Δυναμικής Ενέργειας”



$$\Rightarrow \{ H_N + E_e(R) \} \Phi(R) = E \Phi(R)$$

Καθορίζουν το δυναμικό μέσα στο οποίο κινούνται οι πυρήνες

Δεσμικά τροχιακά – Αντι-δεσμικά τροχιακά

## Το ιόν του μοριακού υδρογόνου $\text{H}_2^+$

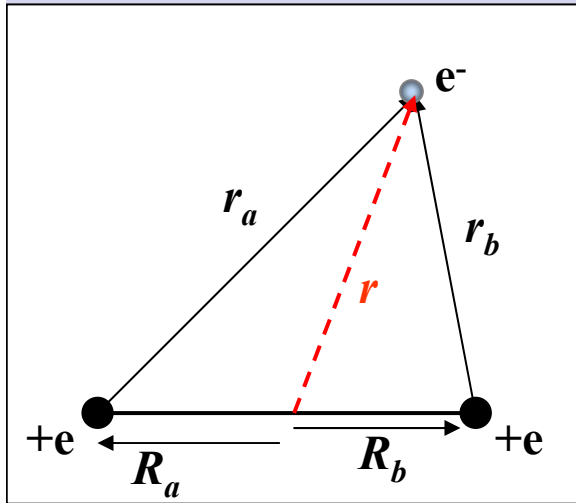
• Προσέγγιση Born – Oppenheimer

• Θεωρία μοριακών τροχιακών

• Θεώρημα μεταβολών.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2(R_a) - \frac{\hbar^2}{2M_b} \nabla_b^2(R_b) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2(r) + E_{pot}(r, R)$$

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi_{trial}^* H \Psi_{trial} d\tau}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\tau} = \frac{A}{\Pi}$$



$$E_{pot}(r, R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right\}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2(r) + E_{pot}(r, R)$$

- Τα e- δεν ανήκουν σε συγκεκριμένους δεσμούς αλλά εξαπλώνονται σε όλη την έκταση του μορίου, με κατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου στο χώρο η οποία περιγράφεται από τη μορφή του Μ.Ο

L.C.A.O: Το Μ.Ο ή μοριακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να κατασκευασθεί ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών

$$\Phi(r, R) = C_1 \Phi_A(r_a) + C_2 \Phi_B(r_b)$$

$$\Phi_A(r_a) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_0^3}} e^{-r_a/\alpha_0}$$

$$\Phi_B(r_b) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_0^3}} e^{-r_b/\alpha_0}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 0$$

$$\& \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = 0$$

$$\Rightarrow c_1(H_{aa} - \varepsilon) + c_2(H_{ab} - \varepsilon S) = 0$$

$$\Rightarrow c_1(H_{a\beta} - \varepsilon S) + c_2(H_{bb} - \varepsilon) = 0$$

## Το ιόν του μοριακού υδρογόνου $\text{H}_2^+$

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - \varepsilon) & (H_{ab} - \varepsilon S) \\ (H_{ab} - \varepsilon S) & (H_{\beta\beta} - \varepsilon) \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (H_{aa} - \varepsilon)^2 = (H_{ab} - \varepsilon S)^2$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{1,2} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S}$$

$$E^+ = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$

$$(-) \Rightarrow C_1 = +C_2 \Rightarrow \Psi(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$E^- = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}$$

$$(+) \Rightarrow C_1 = -C_2 \Rightarrow \Psi(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle - |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$S = \int \Phi_A(r_a) \Phi_B(r_b) dv$$

$\Rightarrow S$  το ολοκλήρωμα επικάλυψης των τροχιακών  
(εξαρτάται από τα τροχιακά & την απόσταση  $R$ )

$$H_{\alpha\alpha} = \int \Phi_A(r_a) H \Phi_A(r_a) dv$$

$\Rightarrow$  Ολοκληρώματα Coulomb

$$H_{\beta\beta} = \int \Phi_B(r_b) H \Phi_B(r_b) dv$$

$$H_{\alpha\beta} = \int \Phi_A(r_a) H \Phi_B(r_b) dv$$

$\Rightarrow$  Ολοκληρώματα Συντονισμού

$$H_{\beta\alpha} = \int \Phi_B(r_b) H \Phi_A(r_a) dv$$

## Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου ( $\text{H}_2^+$ )

### ΔΕΣΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

$$\Psi^+(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$E^+ = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1+S}$$

$$S = \int \Phi_A(r_a) \Phi_B(r_b) dv = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0}$$

**Ολοκλήρωμα επικάλυψης.** ( $0 \leq S \leq 1$ ). Προφανώς καθώς  $R$  αυξάνει σε τιμές  $\gg a_0$  το ολοκλήρωμα, δηλαδή η επικάλυψη των  $\Phi_A(r_a)$  &  $\Phi_B(r_b) \rightarrow 0$ .

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\Phi_A(r_a) \Phi_A(r_a)}{r_b} dv$$

$\Rightarrow$  Δυναμική ενέργεια, λόγω έλξης μεταξύ του πυρήνα  $B$  και της κατανομής του ηλεκτρονιακού φορτίου γύρω από τον πυρήνα  $A$ .

**(Ολοκλήρωμα Coulomb)**

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\}$$

$\Rightarrow$  για  $R \gg a_0$  το ολοκλήρωμα  $\rightarrow 1/R$

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_\beta \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\Phi_A(r_a) \Phi_B(r_\beta)}{r_b} dv$$

$\Rightarrow$  **(Ολοκλήρωμα Συντονισμού)**. Εκφράζει το μέτρο της ελκτικής αλληλεπίδρασης του πυρήνα  $B$  με την περίσσεια ηλεκτρονιακής πυκνότητας στη διαπυρηνική περιοχή λόγω ενισχυτικής επικάλυψης των τροχιακών.

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_\beta \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}$$

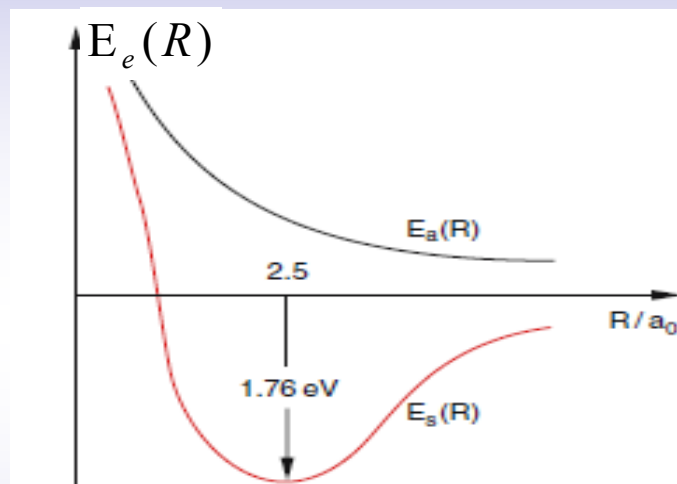
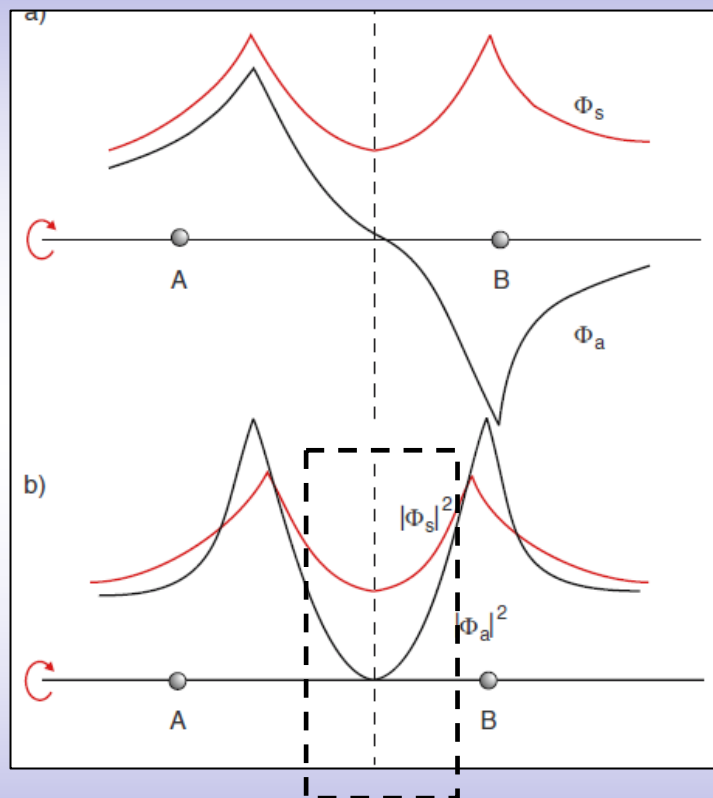
$\Rightarrow$  καθώς  $R \gg a_0$  το ολοκλήρωμα  $\rightarrow 0$ , λόγω μηδενισμού της επικάλυψης των  $1s_a$  &  $1s_b$ .

## Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου ( $H_2^+$ )

ΔΕΣΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

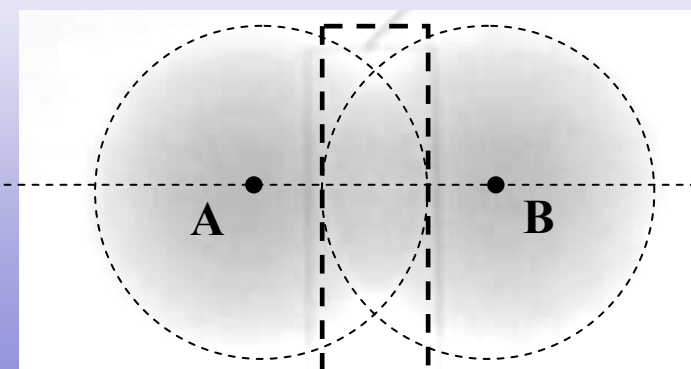
$$\Psi^+(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$E^- = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle + \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1+S}$$



$\Delta E^+ = 170 \text{ kJ/mol}$   
(πειραματική τιμή  $251 \text{ kJ/mol}$ )

$R_e \sim 1.3 \text{ \AA}$  (πειραματική τιμή  $1,06 \text{ \AA}$ )



Περιοχή ενισχυτικής συμβολής

Η ισχύς του δεσμού καθορίζεται:

- από την ενισχυτική συμβολή των ατομικών τροχιακών στην περιοχή μεταξύ των ατόμων.

$\Rightarrow$  Δημιουργία περίσσειας ηλεκτρονιακής πυκνότητας πιθανότητας  $\Rightarrow$  ελκτική αλληλεπίδραση με το πυρηνικό φορτίο

- Εξαρτάται από τη μορφή των τροχιακών & την επικάλυψή τους ( $S$ ).

## Το ιόν του μοριακού Υδρογόνου ( $\text{H}_2^+$ )

ΔΕΣΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

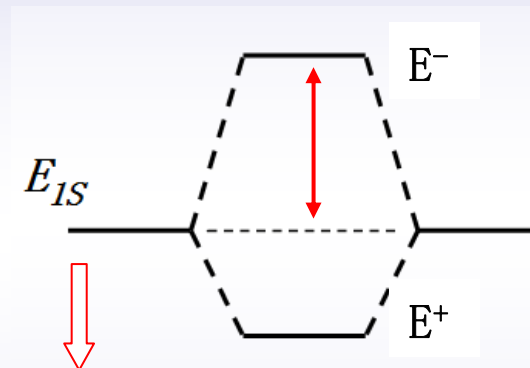
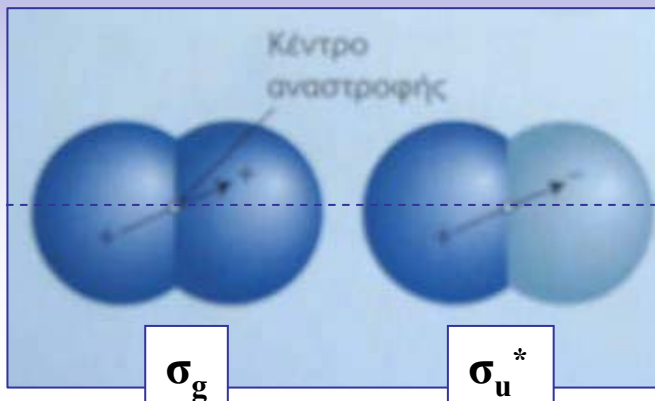
$$\Psi^+(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1+S)}}$$

ΑΝΤΙ-ΔΕΣΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

$$\Psi^-(r, R) = \frac{(|1s_a\rangle - |1s_b\rangle)}{\sqrt{2(1-S)}}$$

$$E^- = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_a | \frac{1}{r_b} | 1s_a \rangle - \langle 1s_a | \frac{1}{r_a} | 1s_b \rangle}{1-S}$$



⇒ κυλινδρική των M.O ως προς το μοριακό άξονα (“z”).  
Διατήρηση της προβολής της στροφορμής  $\langle L_z \rangle$  στο z.

• Ισχύει εν γένει για τα διατομικά μόρια ⇒ η ονοματολογία των M.O βασίζεται στην προβολή της στροφορμής στο μοριακό άξονα.

**η ενεργειακή μετατόπιση είναι μεγαλύτερη για το αντι-δεσμικό μοριακό τροχιακό**

• για το  $\text{H}_2$  και τα ομο-ατομικά, υπάρχει συμμετρία με κέντρο αναστροφής το κέντρο μάζας του μορίου

⇒ M.O με την ίδια κατά μέτρο  $\langle L_z \rangle$  είναι εκφυλισμένα

⇒ η ονοματολογία εξαρτάται από το  $|m_l|$

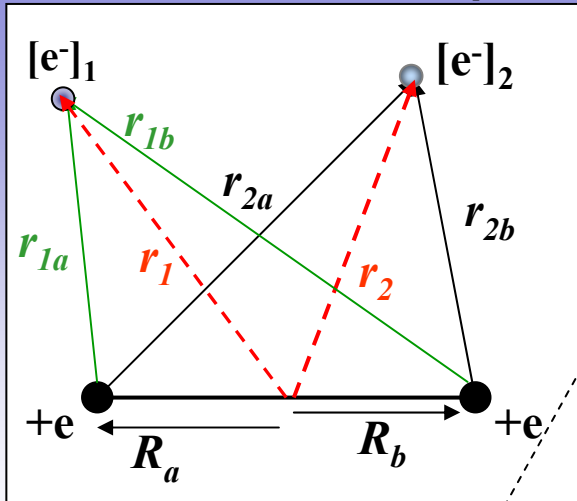
για  $\Psi^+$  &  $\Psi^-$  :  $\langle L_z \rangle = 0\hbar \Rightarrow \sigma$  τροχιακά

$\Psi^+$  ( $\Psi^-$ ) συμμετρικό (άντι-) για αναστροφή ως προς το κέντρο μάζας ⇒ άρτια -g- (περιττή -u-) συμμετρία

⇒ Τα  $\Psi^+$  &  $\Psi^-$  είναι γραμμικός συνδυασμός 1s τροχιακών:  $\langle L_z \rangle = 0\hbar$

**M.O:  $\sigma_g \leftrightarrow \Psi^+$  &  $\sigma_u^* \leftrightarrow \Psi^-$**

## Θεωρία Μοριακών τροχιακών Μοριακό υδρογόνο $H_2$



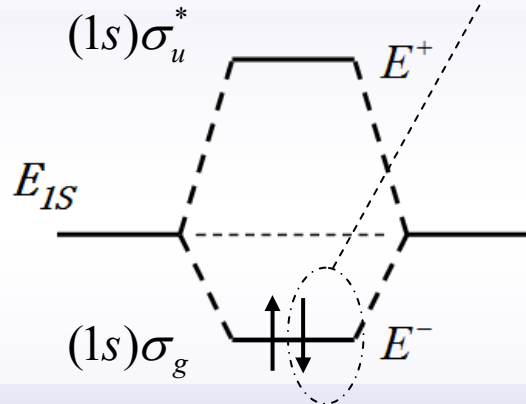
• Το  $H_2$  προσεγγίζεται ως ένα σύστημα  $H_2^+$  & ενός  $e^-$  (2), το οποίο τοποθετείται στα διαθέσιμα τροχιακά του  $H_2^+$  ( $\sigma_g - \sigma_u^*$ ).

• Η βασική κατάσταση του  $H_2$  θα αντιστοιχεί στην επιλογή  $(1s)\sigma_g^2$

• σε 1<sup>η</sup> προσέγγιση η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο των  $(1s)\sigma_g(1)$  και  $(1s)\sigma_g(1)$

$$(1s)\sigma_g^2 \Leftrightarrow \Psi(r_1, r_2) = \Psi^+(r_1)\Psi^+(r_2)$$

(η υπόθεση ισοδυναμεί με το να αγνοήσει κανείς την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων 1 & 2.)



$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} \right)$$

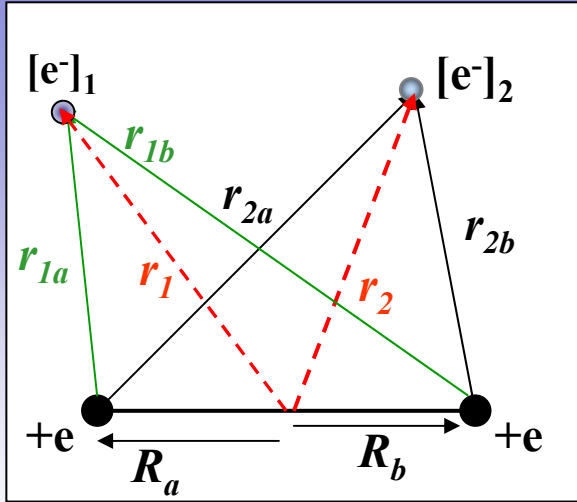
Η κυματοσυνάρτηση του  $H_2^+$  για το  $e^-$  1.

$$\Rightarrow H = H_2^+(1) + H_2^+(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} \right)$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \langle \sigma_g^2 | H | \sigma_g^2 \rangle = 2E^+ + \langle \sigma_g^2 | \left[ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] | \sigma_g^2 \rangle$$



## Μοριακό υδρογόνο H<sub>2</sub>



$$\Rightarrow \langle E \rangle = \langle \sigma_g^2 | H | \sigma_g^2 \rangle =$$

$$2 \left( E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_A | \frac{1}{r_a} | 1s_A \rangle + \langle 1s_A | \frac{1}{r_b} | 1s_B \rangle}{1+S} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \sigma_g^2 | \frac{1}{r_{12}} | \sigma_g^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \langle \sigma_g^2 | H | \sigma_g^2 \rangle =$$

$$2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - 2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_A | \frac{1}{r_a} | 1s_A \rangle + \langle 1s_A | \frac{1}{r_b} | 1s_B \rangle}{1+S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \sigma_g^2 | \frac{1}{r_{12}} | \sigma_g^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - 2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle 1s_A | \frac{1}{r_b} | 1s_A \rangle + \langle 1s_A | \frac{1}{r_b} | 1s_B \rangle}{1+S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{j+2K+m+4I}{2(1+S^2)}$$

$$\circ j = \iint |\Phi_A(r_{1a})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_B(r_{2b})|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

⇒ Απωστική αλληλεπίδραση του e<sup>-</sup> (1), που κατανέμεται γύρω από τον πυρήνα A [ $\Phi_A^*(r_{1a}) \Phi_A(r_{1a})$ ], με το e<sup>-</sup> (2) που κατανέμεται γύρω από τον πυρήνα B [ $\Phi_B^*(r_{2\beta}) \Phi_B(r_{2\beta})$ ]

## Μοριακό υδρογόνο H<sub>2</sub>

$$\circ K = \iint \Phi_A^*(r_{1a}) \Phi_B(r_{1b}) \frac{1}{r_{12}} \Phi_A^*(r_{2a}) \Phi_B(r_{2b}) d^3 r_1 d^3 r_2$$

⇒ Απωστική αλληλεπίδραση της περίσσειας ηλεκτρονιακού φορτίου, που δημιουργείται από την ενισχυτική συμβολή των  $\Phi_A$  &  $\Phi_B$  για το  $e^-$  (1), με την αντίστοιχη ποσότητα για το  $e^-$  (2)

$$\circ l = \iint |\Phi_A(r_{1a})|^2 \frac{1}{r_{12}} \Phi_A^*(r_{2a}) \Phi_B(r_{2b}) d^3 r_1 d^3 r_2$$

⇒ Απωστική αλληλεπίδραση του φορτίου  $e^-$ 1, που κατανέμεται γύρω από τον πυρήνα A σύμφωνα με την πυκνότητα πιθανότητας  $\Phi_A^*(r_{1a}) \Phi_A(r_{1a})$ , με την περίσσεια ηλεκτρονιακού φορτίου, που δημιουργείται από την ενισχυτική συμβολή των  $\Phi_A$  &  $\Phi_B$  για το  $e^-$  (2)

$$\circ m = \iint |\Phi_A(r_{1a})|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_A(r_{2a})|^2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

⇒ Απωστική αλληλεπίδραση του φορτίου  $e^-$ 1, που κατανέμεται γύρω από τον πυρήνα A σύμφωνα με την πυκνότητα πιθανότητας  $\Phi_A^*(r_{1a}) \Phi_A(r_{1a})$ , με το ηλεκτρονιακό φορτίο του  $e^-$  (2), όπως αυτό κατανέμεται γύρω από τον ίδιο πυρήνα.

⇒ Το ολοκλήρωμα εκφράζει τη συνεισφορά της κατάστασης στην οποία τα ηλεκτρόνια (1) & (2) βρίσκονται στον ίδιο πυρήνα  $\Leftrightarrow$  το  $H_2^+$  είναι το άθροισμα δύο ιόντων υδρογόνου  $H^+ - H^-$ .

Αποτελέσματα υπολογισμών:  $R_e \sim 2a_0 = 0.74 \text{ \AA}$  και  $\Delta E = (E_{H_2} - 2E_{1S}) = 350 \text{ kJ/mol}$   
πειραματικά δεδομένα:  $R_e = 0.74 \text{ \AA}$  και  $\Delta E = 432 \text{ kJ/mol}$ .

## Θεωρία Μ.Ο Μοριακό υδρογόνο H<sub>2</sub>

Μέχρι στιγμής... έχουμε βρει μία λύση για το χωρικό κομμάτι της κυματοσυνάρτησης του Μ.Ο:

$$1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)$$

... και έχουμε αγνοήσει το σπιν. Δεδομένου ότι η  $1\sigma_g^2$  είναι συμμετρική ως προς την εναλλαγή των σωματιδίων 1 & 2 και ότι η συνολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι αντι-συμμετρική, αρκεί αυτό να ικανοποιείται από τη κυματοσυνάρτηση σπιν:

$$\Rightarrow 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2)\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\} \quad \text{Όπου } \alpha, \beta \text{ καταστάσεις σπιν } \uparrow, \downarrow \text{ αντίστοιχα.}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2+2S} \{(|1S_A(1)\rangle + |1S_B(1)\rangle)(|1S_A(2)\rangle + |1S_B(2)\rangle)\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}$$

Τα δύο ηλεκτρόνια έχουν αντιπαράλληλα σπιν  $\Leftrightarrow$  συζευγμένα

Άρα, η προβολή του σπιν στον άξονα συμμετρίας (μοριακό άξονα)

$$S\hbar = \left( \sum_{i=1,2} m_s i \right) \hbar = 0.$$

Το ίδιο ισχύει και για την προβολή της στροφορμής στο μοριακό άξονα:

$$\Lambda\hbar = \left( \sum_{i=1,2} m_l i \right) \hbar = 0 + 0.$$

Ονοματολογία ομοατομικών – διατομικών μορίων:

$$^{2S+1}\Lambda(g, u)$$

$$1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) \Rightarrow g \otimes g = g$$

$$1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) \Rightarrow ^{2 \times 0 + 1} 1_g = ^1\Sigma_g$$

$$\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$$

$$1 \rightarrow \Pi$$

$$2 \rightarrow \Delta$$

## Θεωρία δεσμών σθένους

1<sup>η</sup> Κβαντομηχανική θεωρία (σύζευξη σπιν, υβριδισμός, δεσμοί σ - π)

Ο δεσμός προκύπτει από τη σύζευξη του σπιν ενός e<sup>-</sup> που ανήκει στο τροχιακό ενός ατόμου με το σπιν ενός δεύτερου e<sup>-</sup> που ανήκει στο αντίστοιχο ατομικό τροχιακό ⇒ ο δεσμός προκύπτει από κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα σπιν.

Το μόριο H<sub>2</sub> στη βασική του κατάσταση θα είναι το άθροισμα δύο ατομικών τροχιακών 1S.

$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_{1S}(r_{1a})\Psi_{1S}(r_{2b})$  Τα e<sup>-</sup> 1, 2 ανήκουν στα άτομα A, B αντίστοιχα.

Σε μεγάλη απόσταση R<sub>AB</sub> (>>a<sub>0</sub>)  
η συνολική ενέργεια = 2E<sub>1S</sub>

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} \right)$$

$H_A(r_{1a})$  Χαμιλτονιανή ατομικού H  
(πυρήνας στη θέση A & e<sup>-</sup> 1)

$$H = H_A(r_{1a}) + H_B(r_{2b}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \Psi(r_{1a}, r_{2b}) | H | \Psi(r_{1a}, r_{2b}) \rangle = 2E_{1S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - 2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\Psi_{1S}(r_{1a})|^2}{r_{1b}} d^3r_1 \\ &+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|\Psi_{1S}(r_{1a})|^2 |\Psi_{1S}(r_{2b})|^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \end{aligned}$$

## Θεωρία δεσμών σθένους – Μόριο H<sub>2</sub>:

$$-2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\Psi_{1s}(r_{1a})|^2}{r_{1b}} d^3 r_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|\Psi_{1s}(r_{1a})|^2 |\Psi_{1s}(r_{2b})|^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2$$

αλληλεπίδραση του ηλεκτρονιακού φορτίου e<sup>-</sup> (1), που βρίσκεται στο τροχιακό 1s<sub>A</sub> (ως προς τον πυρήνα A) με τον πυρήνα B.

Απωστική αλληλεπίδραση του ηλεκτρονιακού φορτίου e<sup>-</sup> (1), που κατανέμεται στο τροχιακό 1s<sub>A</sub> (ως προς τον πυρήνα A) με το αντίστοιχο του e<sup>-</sup> (2), το οποίο κατανέμεται γύρω από τον B σύμφωνα με το τροχιακό 1s<sub>B</sub>.

Αποτελέσματα υπολογισμών: R<sub>e</sub> ~ 0.9 Å και ΔE = (E<sub>H<sub>2</sub></sub> - 2E<sub>1s</sub>) = 25 kJ/mol!!!  
πειραματικά δεδομένα: R<sub>e</sub> = 0.74 Å και ΔE = 432 kJ/mol.

Βασικό λάθος στη προσέγγιση είναι ότι τα δύο ηλεκτρόνια εξακολουθούν να ανήκουν σε διαφορετικά άτομα, σε ενδο-ατομικές αποστάσεις για τις οποίες τα αντίστοιχα τροχιακά επικαλύπτονται.

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_{1s}(r_{1a})\Psi_{1s}(r_{2b}) \pm \Psi_{1s}(r_{2a})\Psi_{1s}(r_{1b})$$

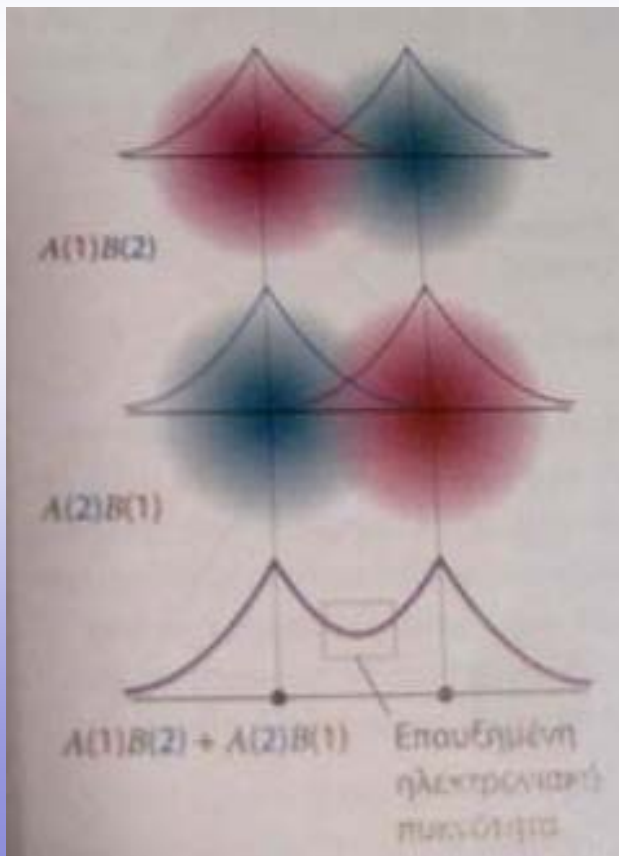
$$\Rightarrow \Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S^2}} \{ \Psi_{1s}(r_{1a})\Psi_{1s}(r_{2b}) \pm \Psi_{1s}(r_{2a})\Psi_{1s}(r_{1b}) \}$$

## Θεωρία δεσμών σθένους – Μόριο H<sub>2</sub>:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S^2}} \{ \Psi_{1s}(r_{1a}) \Psi_{1s}(r_{2b}) \pm \Psi_{1s}(r_{2a}) \Psi_{1s}(r_{1b}) \}$$

$$\langle E^\pm \rangle = 2E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \dots \quad \dots \Rightarrow \langle E^+ \rangle < \langle E^- \rangle$$

Αποτελέσματα υπολογισμών:  $R_e \sim 0.74 \text{ \AA}$  και  $\Delta E = (E_{H_2} - 2E_{1s}) = 303 \text{ kJ/mol}$  ( $\sim 350 \text{ kJ/mol}$  θεωρία M.O)  
 πειραματικά δεδομένα:  $R_e = 0.74 \text{ \AA}$  και  $\Delta E = 432 \text{ kJ/mol}$ .



**Ο δεσμός είναι αποτέλεσμα της ενισχυτικής συμβολής στη διαπυρηνική περιοχή των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν τα ατομικά τροχιακά, υπό την προϋπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια είναι μη-διακριτά σωματίδια.**

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} \{ \Psi_{1s}(r_{1a}) \Psi_{1s}(r_{2b}) + \Psi_{1s}(r_{2a}) \Psi_{1s}(r_{1b}) \} \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \}$$

Φυσική συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli και της επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων των δύο ηλεκτρονίων (ταυτά σωματίδια) είναι η **σύζευξη του σπιν** των  $e^-$  που συμμετέχουν στο δεσμό.

## Σύγκριση Θεωρίας δεσμών σθένους - Μοριακών τροχιακών

$$\Psi_{\Theta.\Sigma} \sim \Psi_{1S}(r_{1a})\Psi_{1S}(r_{2b}) + \Psi_{1S}(r_{2a})\Psi_{1S}(r_{1b})$$

$$\Psi_{M.O} \sim (\Psi_{1S}(r_{1a}) + \Psi_{1S}(r_{1b}))(\Psi_{1S}(r_{2a}) + \Psi_{1S}(r_{2b}))$$

$$\Rightarrow \Psi_{M.O} \sim \Psi_{1S}(r_{1a})\Psi_{1S}(r_{2a}) + \Psi_{1S}(r_{1a})\Psi_{1S}(r_{2b}) + \Psi_{1S}(r_{1b})\Psi_{1S}(r_{2a}) + \Psi_{1S}(r_{1b})\Psi_{1S}(r_{2b})$$

$$\Psi_{\Theta.\Sigma}$$

$$\Rightarrow \Psi_{M.O} \sim \Psi_{\Theta.\Sigma} + \Psi_{1S}(r_{1a})\Psi_{1S}(r_{2a}) + \Psi_{1S}(r_{1b})\Psi_{1S}(r_{2b})$$

Θεωρία δεσμών σθένους  $\Rightarrow$  αμιγώς ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού

Θεωρία M.O  $\Rightarrow$  δύο επιπλέον όροι οι οποίοι αντιστοιχούν στην πιθανότητα ευρέσεως των δύο ηλεκτρονίων στο ίδιο άτομο  $\Leftrightarrow$  ιοντικός χαρακτήρας ( $H^+ - H^-$ )

Καμία από τις δύο προσεγγίσεις δεν είναι απόλυτα ορθή  $\Leftrightarrow$  η μηδενική συνεισφορά του ιοντικού χαρακτήρα του δεσμού ή υπερεκτίμηση της συνεισφοράς του (50% στη  $\Theta.M.O$  – αγνοεί την άπωση των  $e^-$ )

$$\Psi''_{\Theta.\Sigma} \sim \Psi_{1S}(r_{1a})\Psi_{1S}(r_{2b}) + \Psi_{1S}(r_{2a})\Psi_{1S}(r_{1b}) + \lambda(\Psi_{1S}(r_{1a})\Psi_{1S}(r_{2a}) + \Psi_{1S}(r_{1b})\Psi_{1S}(r_{2b}))$$

Με εφαρμογή Θεωρήματος μεταβολών προκύπτει  $\lambda \sim 1/6$  (συνεισφορά  $\sim 3\%$  ιοντικού χαρακτήρα)  $\Rightarrow EH_2 = 392 \text{ kJ/mol}$  ( $\sim 432 \text{ kJ/mol}$  πειραματική τιμή)

## Ομοατομικά – διατομικά μόρια

Οι ηλεκτρονιακές διατάξεις προκύπτουν χρησιμοποιώντας τη “μοριακή” εκδοχή της αρχής οικοδομήσεως:

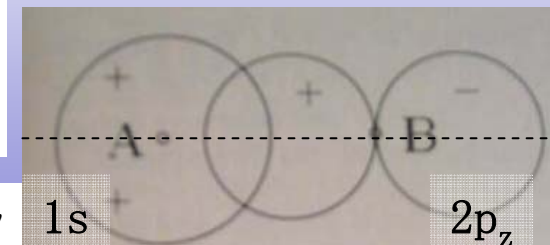
- Κατασκευάζουμε τα μοριακά τροχιακά χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα ατομικά τροχιακά σθένους (π.χ  $M.O \sigma$  και  $\pi \Leftrightarrow A.O s \ \& \ p$ ).
- Τα μοριακά τροχιακά κατατάσσονται ενεργειακά.
- Τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται στα διαθέσιμα τροχιακά ώστε να επιτυγχάνεται η ελάχιστη ολική ενέργεια. Το κάθε τροχιακό δεν καταλαμβάνεται από περισσότερα των 2 ηλεκτρονίων (τα οποία είναι συζευγμένα).
- Στην περίπτωση εκφυλισμένων μοριακών τροχιακών τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε διαφορετικά τροχιακά ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απωστικές αλληλεπιδράσεις.
- Στην περίπτωση που τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε διαφορετικά εκφυλισμένα τροχιακά η ελάχιστη ολική ενέργεια προκύπτει για παράλληλα spin (κανόνας μέγιστης πολλαπλότητας).

### Κριτήρια “σύζευξης” ατομικών τροχιακών

**(1) Συμμετρία:** τα ατομικά τροχιακά που συμμετέχουν σε δεσμό πρέπει να έχουν την ίδια συμμετρία περιστροφής ως προς το μοριακό άξονα.  
Το  $M.O$  θα πρέπει να είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο μάζας.

**(2) Επικάλυψη:** Η δεσμικότητα (ή αντιδεσμικότητα) των τροχιακών εξαρτάται από το ολοκλήρωμα επικάλυψης.

$$S = \langle X_A || X_B \rangle$$



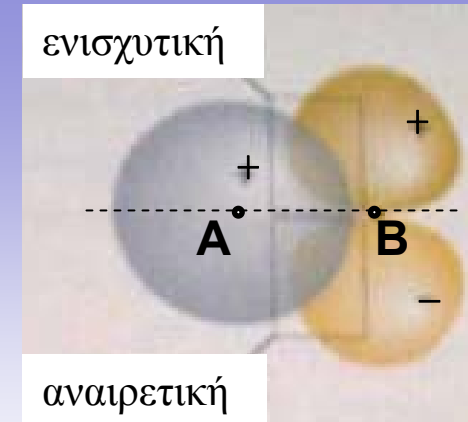


## Κριτήρια “σύζευξης” ατομικών τροχιακών

$$S = \langle X_A \| X_B \rangle \Rightarrow S = 0 \quad \text{για } X_A = 1s_A \text{ και } X_B = 2pz$$

- για  $X_A = 1s_A$  και  $X_B = 1s_B$  
$$S(1s, 1s) = \left\{ 1 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-\frac{ZR}{a_0}}$$

- για τροχιακά  $H_2^+$  και  $R = Re$  για το  $H_2^+$  η τιμή του ολοκληρώματος επικάλυψης  $S \sim 0.59$



• καθώς το  $Z$  αυξάνεται η τιμή της επικάλυψης για τα τροχιακά  $1s$  μειώνεται  $\Leftrightarrow$  όσο αυξάνεται το πυρηνικό φορτίο το αντίστοιχο τροχιακό εντοπίζεται σε μικρότερες αποστάσεις από τον πυρήνα  $\Rightarrow$  τα τροχιακά  $1s$  δε συνεισφέρουν σημαντικά στο δεσμό ατόμων με  $Z \geq 3$ .

$$|1s\rangle \sim e^{-\frac{ZR}{a_0}}$$

**(3) Διαφορά ενέργειας:** Η δεσμικότητα (ή αντιδεσμικότητα) των τροχιακών εξαρτάται από τη διαφορά ενέργειάς τους.

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - \epsilon) & (H_{ab} - \epsilon S) \\ (H_{ab} - \epsilon S) & (H_{bb} - \epsilon) \end{vmatrix} = 0$$

$$E^\pm = \frac{H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta} - 2H_{\alpha\beta}S \pm \left\{ (H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta} - 2H_{\alpha\beta}S)^2 - 4(1 - S^2)(H_{\alpha\alpha}H_{\beta\beta} - H_{\alpha\beta}^2) \right\}^{\frac{1}{2}}}{2(1 - S^2)}$$

**(3) Διαφορά ενέργειας:** Η δεσμικότητα (ή αντιδεσμικότητα) των τροχιακών εξαρτάται από τη διαφορά ενέργειάς τους.

$$E^{\pm} = \frac{H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta} - 2H_{\alpha\beta}S \pm \left\{ (H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta} - 2H_{\alpha\beta}S)^2 - 4(1-S^2)(H_{\alpha\alpha}H_{\beta\beta} - H_{\alpha\beta}^2) \right\}^{\frac{1}{2}}}{2(1-S^2)}$$

Για  $H_{\alpha\alpha} \neq H_{\beta\beta}$  μία πιο ξεκάθαρη άποψη για τις συνέπειες της σχέσης προκύπτει κάνοντας την προσέγγιση μηδενικής επικάλυψης  $S \rightarrow 0$ .

$\Leftrightarrow R \gg a_0$  άρα  $H_{\alpha\alpha} \sim E_{\alpha}$  &  $H_{\beta\beta} \sim E_{\beta}$  (οι όροι ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης είναι  $\ll$  της ενέργειας των αδιατάρακτων καταστάσεων).

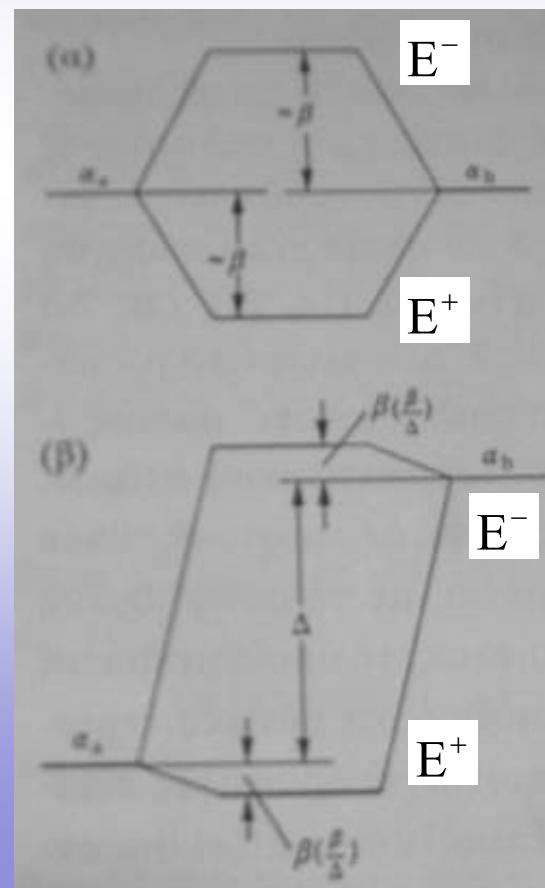
$$E^{\pm} = \frac{1}{2}(H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta}) \pm \frac{1}{2} |H_{\alpha\alpha} - H_{\beta\beta}| \left\{ 1 - \left( \frac{2H_{\alpha\beta}}{H_{\alpha\alpha} - H_{\beta\beta}} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$|H_{\alpha\alpha} - H_{\beta\beta}| \gg H_{\alpha\beta}$$

$$(|E_{\alpha} - E_{\beta}| \gg \beta)$$

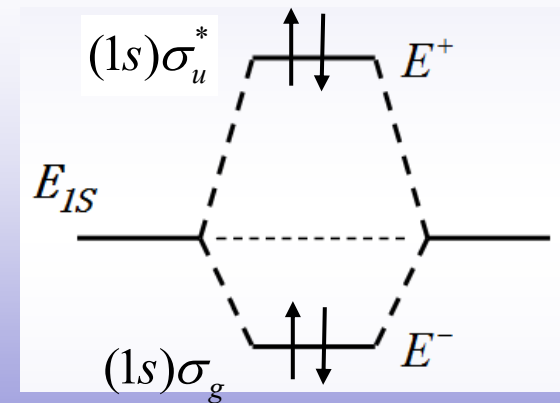
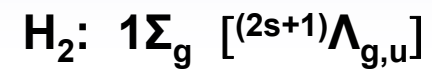
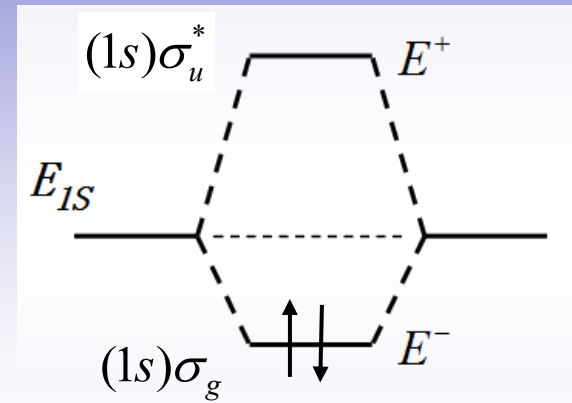
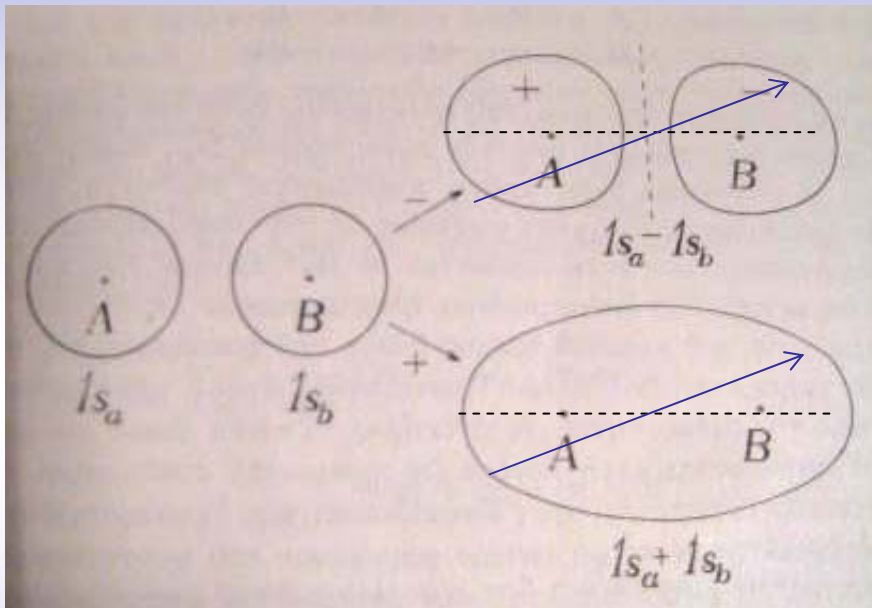
$$\Rightarrow E^{+} \approx E_{\alpha} - \frac{\beta^2}{|E_{\alpha} - E_{\beta}|}$$

$$\Rightarrow E^{-} \approx E_{\beta} + \frac{\beta^2}{|E_{\alpha} - E_{\beta}|}$$



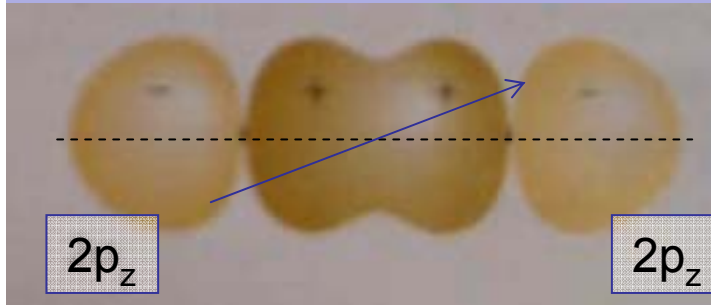
# Ομοατομικά – διατομικά μόρια

## Μοριακά Τροχιακά $\sigma$

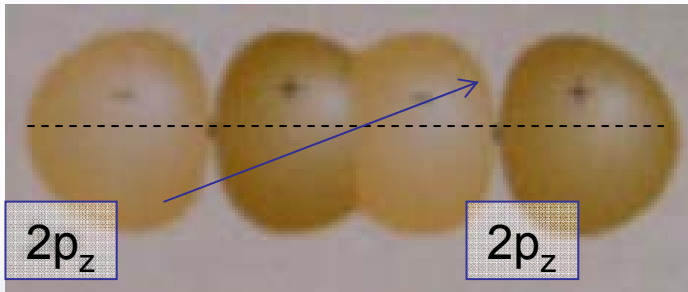


# Ομοατομικά – διατομικά μόρια

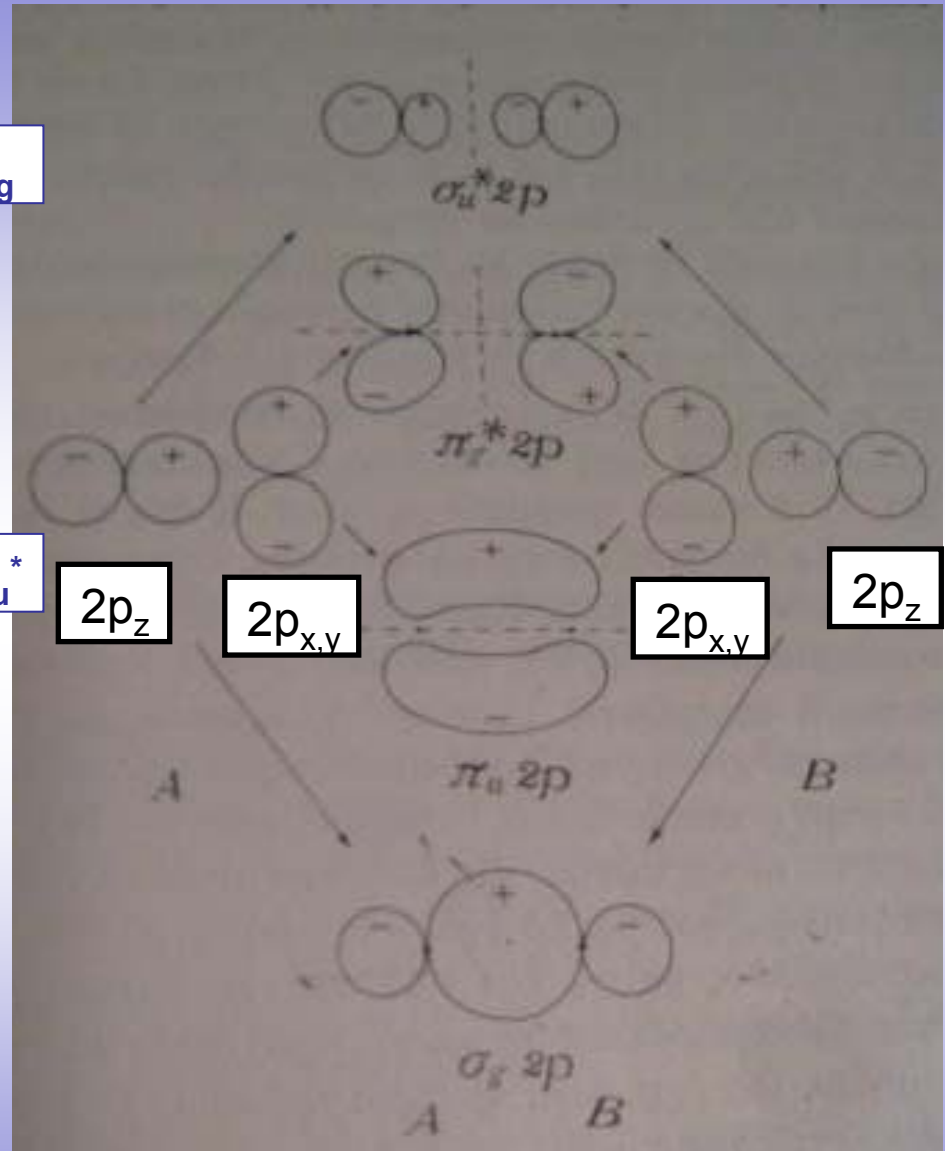
## Μοριακά Τροχιακά $\sigma$



$\Rightarrow (2p_z)\sigma_g$

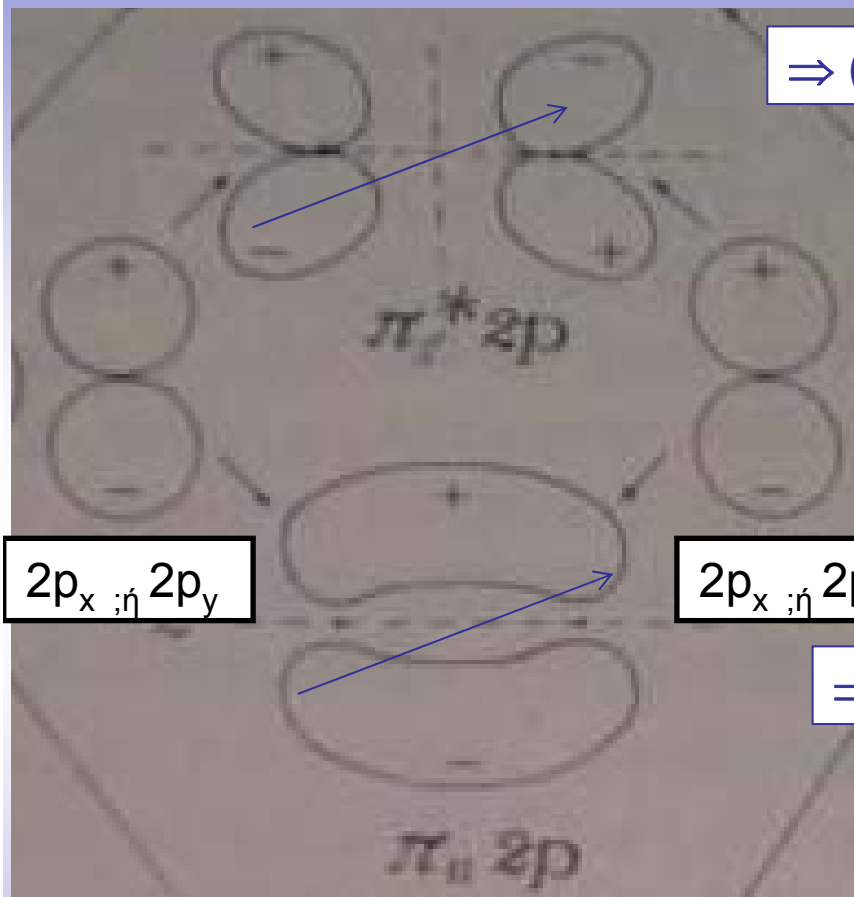


$\Rightarrow (2p_z)\sigma_u^*$



## Ομοατομικά – διατομικά μόρια

### Μοριακά Τροχιακά π



$$\Rightarrow (2p_x)\pi_g^*$$

Τα ατομικά τροχιακά  $P_x$  &  $P_y$  είναι κάθετα προσανατολισμένα στο μοριακό άξονα.

$\Rightarrow$  πλευρική επικάλυψη

Τα αντίστοιχα μοριακά τροχιακά  $\pi_x$  &  $\pi_y$  είναι εκφυλισμένα (το ίδιο ισχύει και για τα  $\pi_x^*$  &  $\pi_y^*$ )

$$\Rightarrow (2p_x)\pi_u$$

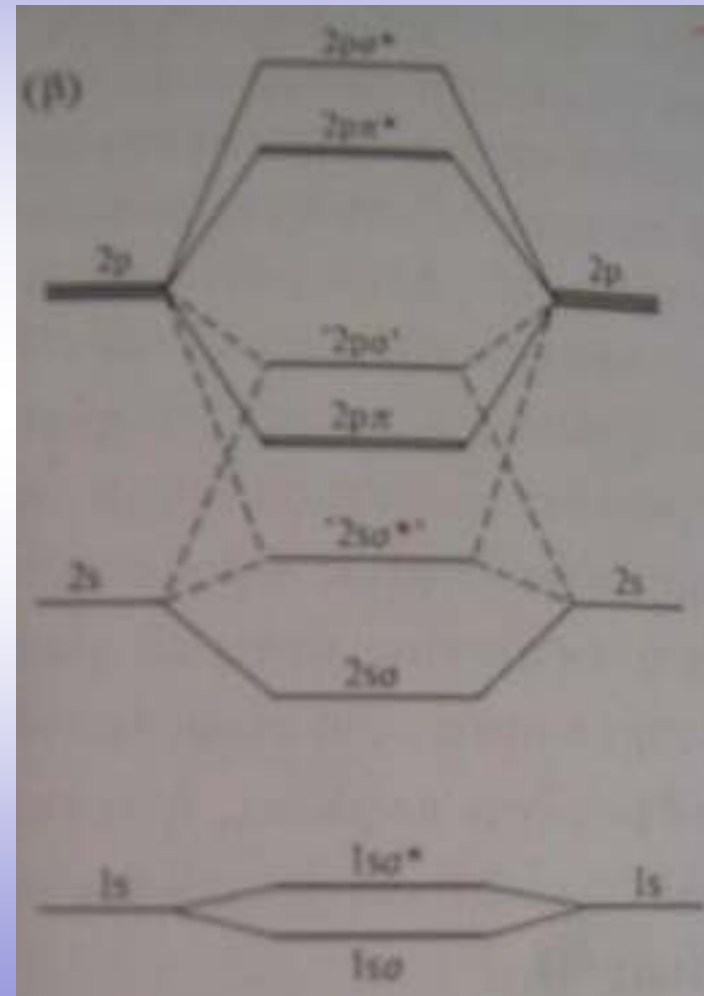
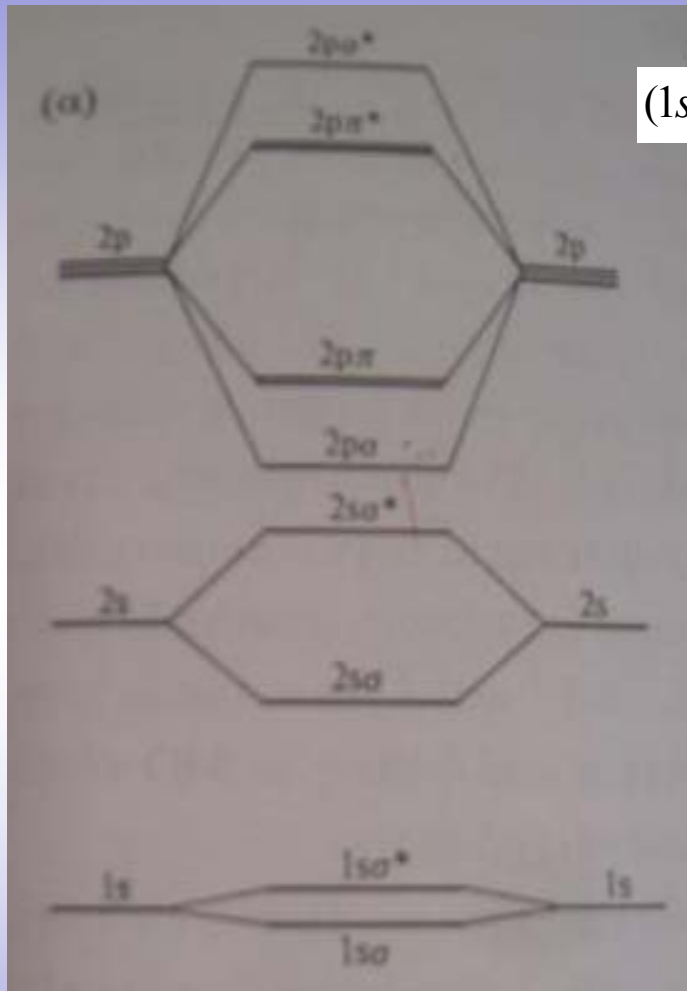
Λόγω πλευρικής επικάλυψης, θα περίμενε κανείς ότι τα τροχιακά  $\pi$  θα είναι λιγότερο δεσμικά (ή αντιδεσμικά) σε σύγκριση με τα τροχιακά  $\sigma$  (“σύνθεση” των  $P_z$ ).

$\Rightarrow$  Τα πειραματικά δεδομένα δεν επιβεβαιώνουν την πρόβλεψη αυτή. Η ενεργειακή κατάσταση των διαθέσιμων μοριακών τροχιακών αναστρέφεται κατά μήκος της δεύτερης περιόδου.

## Ομοατομικά – διατομικά μόρια – Ηλεκτρονιακή διάταξη

⇒ Η σειρά καταστάσεων για  $Z \leq 7$  ( $N_2$ )

$(1s)\sigma_g, (1s)\sigma_u^*, (2s)\sigma_g, (2s)\sigma_u^*, (2p_x)\pi_u, (2p_z)\sigma_g, (2p_x)\pi_g^*, (2p_z)\sigma_u^*$



⇒ “λογική” σειρά καταστάσεων.  
ισχύει για  $Z \geq 8$  ( $O_2$ )

$(1s)\sigma_g, (1s)\sigma_u^*, (2s)\sigma_g, (2s)\sigma_u^*, (2p_z)\sigma_g, (2p_x)\pi_u, (2p_x)\pi_g^*, (2p_z)\sigma_u^*$

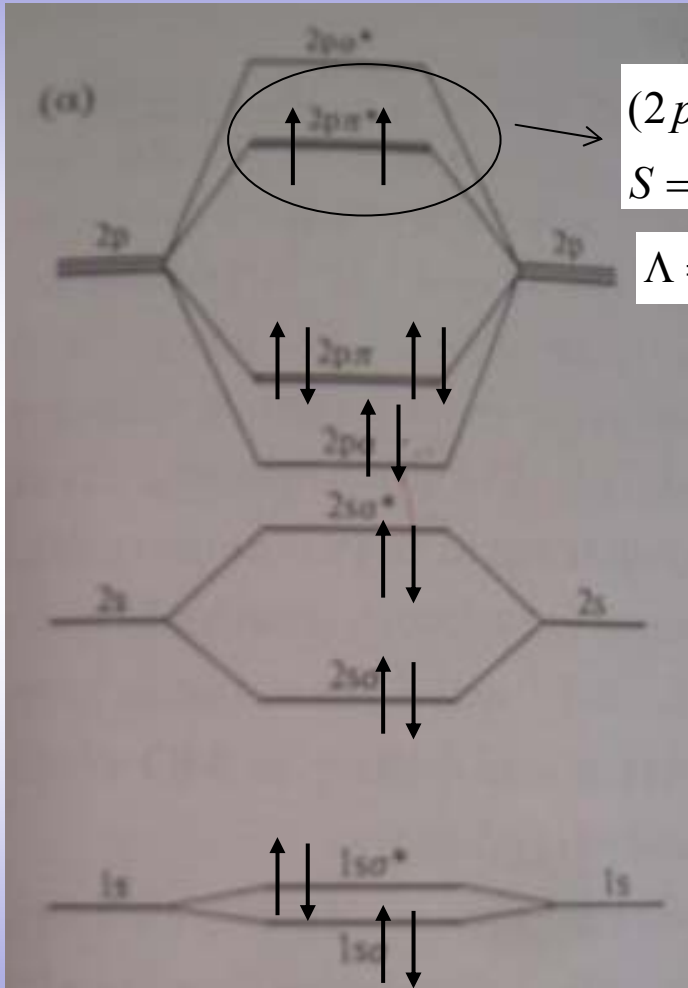
## Ομοατομικά – διατομικά μόρια – Ηλεκτρονιακή διάταξη

Ηλεκτρονική διάταξη ατομικού O  
(Z=8):  $(1s^2, 2s^2, 2p_z^2, 2p_x^1, 2p_y^1)$

$(1s)\sigma_g^2, (1s)\sigma_u^{*2}, (2s)\sigma_g^2, (2s)\sigma_u^{*2}, (2p_x)\pi_u^4, (2p_z)\sigma_g^2$

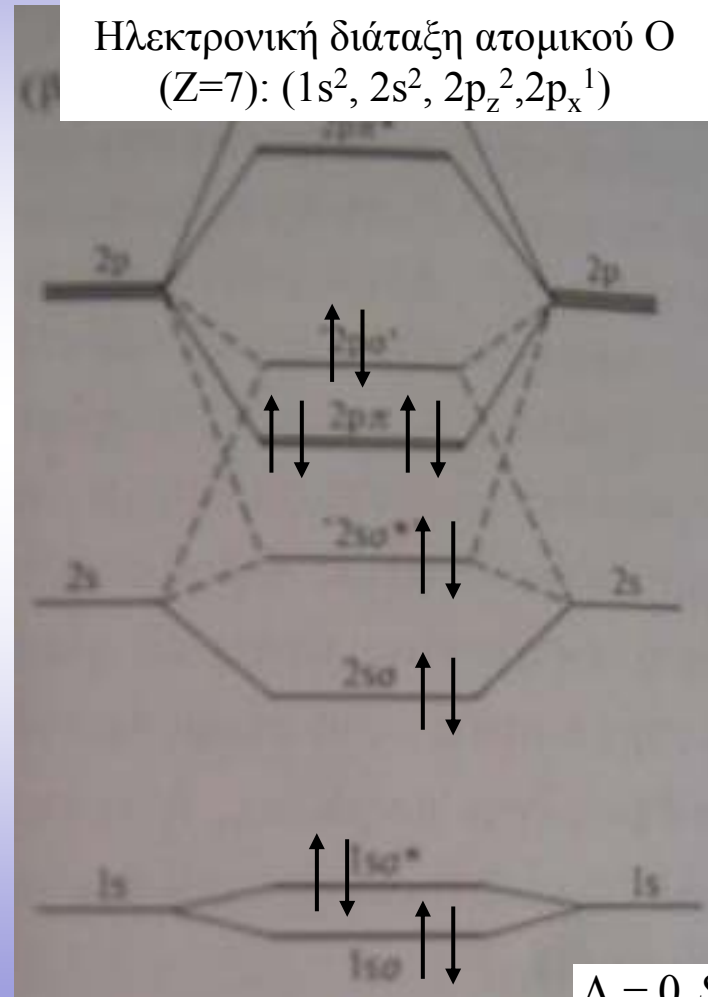
$+1-1+1-1+2+1=3$

τάξη δεσμού 3  $\equiv$  τριπλός δεσμός



$(2p_x)\pi_g^{*1} (2p_y)\pi_g^{*1}$   
 $S = 1$

$\Lambda = 0, S = 1 \Rightarrow {}^3\Sigma_u$



Ηλεκτρονική διάταξη ατομικού O  
(Z=7):  $(1s^2, 2s^2, 2p_z^2, 2p_x^1)$

$(1s)\sigma_g^2, (1s)\sigma_u^{*2}, (2s)\sigma_g^2, (2s)\sigma_u^{*2}, (2p_z)\sigma_g^2, (2p_x)\pi_u^4, (2p_x)\pi_g^{*2}$

$+1-1+1-1+1+2-1=2$  τάξη δεσμού 2

$\Lambda = 0, S = 0$   
 $\Rightarrow {}^1\Sigma_g$

## Έτεροπυρηνικά – διατομικά μόρια – Ηλεκτρονιακή διάταξη

- Πολικός δεσμός προκύπτει από μοριακό τροχιακό το οποίο είναι περισσότερο συγκεντρωμένο σε ένα από τους δύο πυρήνες.

(πολικός δεσμός  $\equiv$  ομοιπολικός δεσμός όπου το ζεύγος ηλεκτρονίων βρίσκεται πλησιέστερα στο άτομο μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας)

- Η συγκέντρωση του ζεύγους έχει σαν αποτέλεσμα το ηλεκτραρνητικό άτομο να αποκτά ένα καθαρό αρνητικό φορτίο (μερικό αρνητικό φορτίο  $\delta^-$  -  $H^{\delta+}F^{\delta-}$ )

$$\Psi = C_a A + C_b B$$

$$\text{Όπου: } |C_a|^2 > |C_b|^2$$

$\Rightarrow$  Καθαρά ιοντικός δεσμός :

$$C_a = 1 \ \& \ C_b = 0 \Rightarrow A^- B^+$$

- Το ατομικό τροχιακό με τη χαμηλότερη ενέργειας συνεισφέρει περισσότερο στο δεσμικό τροχιακό (ενώ το αντίθετο ισχύει για το αντι-δεσμικό M.O).

π.χ HF:  $\Psi = C_H X_H + C_F X_F$  με  $X_H$  το τροχιακό  $1s$  με ενέργεια  $-13.6\text{eV}$   
και  $X_F$  το τροχιακό  $F2p_z$  με ενέργεια  $-17.4\text{eV}$

Οι συντελεστές  $C_H, C_F$  προκύπτουν από την εφαρμογή της θεωρίας μεταβολών.

