ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VII

# ΘΕΩΡΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

## 1. Ἡ προσέγγισις Born — Oppenheimer

Ἀπὸ κυματομηχανικῆς ἀπόψεως ἓν μόριον εἶναι σύστημα ἀποτελούμενον ἀπὸ πολλὰ σωματίδια, πυρῆνας καὶ ἠλεκτρόνια. Κατὰ τὰ γνωστά, διὰ τὴν μελέτην ἑνὸς τοιούτου συστήματος ἀπαιτεῖται, κατ' ἀρχήν, ἡ κατάστρωσις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως αὐτοῦ καὶ ἡ λύσις αὐτῆς, δηλ. ἡ εὕρεσις τῶν διαφόρων ἰδιοσυναρτήσεων αἱ ὁποῖαι περιγράφουν ἑκάστη μίαν μόνιμον κατάστασιν τοῦ μορίου. Ἀλλ' αἱ ἰδιοσυναρτήσεις αὐταὶ θὰ εἶναι συναρτήσεις τῶν χωρικῶν συντεταγμένων ὄχι μόνον τῶν ἠλεκτρονίων ἀλλὰ καὶ τῶν πυρήνων. Τοῦτο ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται ἀναπόφευκτον διότι οἱ πυρῆνες δὲν παραμένουν εἰς σταθερὰς μεταξύ των ἀποστάσεις. Τὸ μόριον γενικῶς, καὶ ἰδιαιτέρως εἰς ἀέριον κατάστασιν, ἔχει πολλὰ εἴδη ἐνεργείας ὡς ἑξῆς:

α) Μεταφορικὴ ἐνέργεια (κινητικὴ) λόγῳ τῆς μετακινήσεώς του, ἐν συνόλῳ, ὡς πρὸς τὸ σύστημα συντεταγμένων τοῦ παρατηρητοῦ (π.χ. ὡς πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ περιέχοντος αὐτὸ δοχείου). Ἡ ἐνέργεια αὕτη δὲν εἶναι κβαντωμένη.

β) Περιστροφικὴ ἐνέργεια. Τὸ ἐλεύθερον μόριον ἐκτὸς τῆς μεταφορικῆς του κινήσεως δύναται νὰ ἐκτελῇ συγχρόνως καὶ περιστροφικὴν τοιαύτην περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους αὐτοῦ.

γ) Ἐνέργεια δονήσεως. Ἀνεξαρτήτως τῆς δυνατότητος μεταφορικῆς καὶ περιστροφικῆς κινήσεως τοῦ μορίου ἐν συνόλῳ, τοῦτο ἔχει πάντοτε καὶ τὴν λεγομένην δονητικὴν ἐνέργειαν. Τὴν δόνησιν τοῦ διατομικοῦ μορίου περιεγράψαμεν ἤδη εἰς τὴν Παρ. II, 3 (σελ.* 23), τὰς δὲ πολυπλόκους δονήσεις τῶν πολυατομικῶν μορίων θὰ μελετήσωμεν ἀργότερον.

---

* Ἡ σελιδαρίθμησις τοῦ παρόντος εἶναι συνέχεια τῆς τοῦ πρώτου Τεύχους.

δ) Ἠλεκτρονιακὴ ἐνέργεια. Αὕτη εἶναι ἀντίστοιχος τῆς γνωστῆς ἤδη ἀπὸ τὰ προηγούμενα κεφάλαια ἠλεκτρονιακῆς ἐνεργείας τῶν ἀτόμων.

Διὰ νὰ καταστρώσωμεν, λοιπόν, τὸν Χαμιλτώνειον τελεστὴν ἑνὸς μορίου θὰ ἔπρεπε νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅλα τὰ ἀνωτέρω εἴδη ἐνεργείας. Ἀλλὰ τοῦτο θὰ ὡδήγει εἰς ἀπελπιστικῶς πολύπλοκον κυματικὴν ἐξίσωσιν, ἀκόμη καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἁπλουστέρου δυνατοῦ μορίου.

Διέξοδον ἐξ αὐτῆς τῆς δυσχερείας παρέχει ἡ προσέγγισις Born - Oppenheimer. Οὗτοι ἀπέδειξαν (1927) ὅτι συνήθως ἀποτελεῖ πολὺ καλὴν προσέγγισιν ἡ κατωτέρω περιγραφομένη μέθοδος κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ κινήσεις τῶν πυρήνων καὶ τῶν ἠλεκτρονίων μελετῶνται κεχωρισμένως.

Ἡ ἀπόδειξις αὕτη, ἥτις κατ' οὐσίαν εἶναι μία περίπτωσις ἐφαρμογῆς τῆς Θεωρίας Διαταράξεως, δὲν θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἐνταῦθα. Δυνάμεθα ὅμως νὰ κατανοήσωμεν τὴν προσέγγισιν Born - Oppenheimer βάσει τοῦ ἑξῆς μηχανικοῦ προτύπου: Ἐπειδὴ τὰ ἠλεκτρόνια εἶναι σωμάτια λίαν ἐλαφρὰ ἐν συγκρίσει πρὸς τοὺς πυρῆνας, ἡ κίνησις αὐτῶν εἶναι, ἀντιστοίχως, κατὰ πολὺ ταχυτέρα. Οὕτω, εἰς ἓν ἀρκούντως μικρὸν χρονικὸν διάστημα, κατὰ τὸ ὁποῖον οἱ πυρῆνες δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς πρακτικῶς ἀκίνητα, τὰ ἠλεκτρόνια ἐκτελοῦν πολλὰς «περιστροφάς». Ἄρα, κατ' αὐτὸ τὸ διάστημα, ἡ κυματικὴ συνάρτησις ἡ περιγράφουσα τὴν κατάστασιν τοῦ μορίου θὰ εἶναι συνάρτησις μόνον τῶν συντεταγμένων τῶν ἠλεκτρονίων, εἰς αὐτὴν δὲ θὰ ἐμφανίζωνται αἱ ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν πυρήνων ὡς σταθεραί. Ἡ ἀντίστοιχος ἰδιοτιμὴ τῆς ἐνεργείας θὰ εἶναι ἡ ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων διὰ τὴν ὑπ' ὄψιν διάταξιν τῶν πυρήνων.

Κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς ὅσα γνωρίζομεν ἐκ τῆς μελέτης τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων, ἀναμένομεν ὅτι, διὰ μίαν συγκεκριμένην διάταξιν τῶν πυρήνων, τὸ μόριον δύναται νὰ λάβῃ πολλὰς ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις, θεμελιώδη καὶ διηγερμένας. Ἤδη δυνάμεθα νὰ ἐπαναλάβωμεν τοὺς αὐτοὺς ὑπολογισμοὺς μεταβάλλοντες ὀλίγον κατ' ὀλίγον τὰς ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν πυρήνων. Ὡς εὐλόγως ἀναμένεται, ἡ ἐνέργεια μιᾶς ἑκάστης τῶν ὡς ἄνω ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων τοῦ μορίου μεταβάλλεται κατὰ τρόπον συνεχῆ. Οὕτω δὲ δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν διαγράμματα εἰς τὰ ὁποῖα νὰ ἐμφανίζεται ἡ ἐνέργεια μιᾶς ἑκάστης ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως τοῦ μορίου ὡς συνάρτησις τῶν διαπυρηνικῶν ἀποστάσεων. Τοιαῦτα διαγράμματα εἰς τὴν περίπτωσιν διατομικῶν μορίων (ὅπου μία μόνον διαπυρηνικὴ παράμετρος ὑπάρχει, ἡ ἀπόστασις $R$ μεταξὺ τῶν δύο πυρήνων) ἔχουν γενικῶς τὴν μορφὴν τῶν σχημάτων 31, 34 κ.τ.τ.

Ἀλλὰ μία τοιαύτη συνάρτησις παριστῶσα τὴν ἐνέργειαν τοῦ μορίου διὰ διαφόρους τιμὰς μιᾶς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως, δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ δυναμικὴ συνάρτησις ἡ καθορίζουσα τὴν κίνησιν τῶν πυρήνων σχετικῶς πρὸς ἀλλήλους. Βάσει αὐτῆς δηλ. τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως, δυνάμεθα νὰ μελετήσωμεν τὴν δόνησιν τοῦ μορίου (εἰς ἑκάστην ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν), μὴ λαμβάνοντες πλέον ὑπ' ὄψιν τὴν ὕπαρξιν τῶν ἠλεκτρονίων, ἀλλὰ θεωροῦντες τὰ ἄτομα ὡς ὑλικὰ σημεῖα, μεταξὺ τῶν ὁποίων ὑπάρχουν δυνάμεις τείνουσαι νὰ διατηρήσουν ταῦτα εἰς ὡρισμένας μεταξύ των ἀποστάσεις.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἡ προσέγγισις Born - Oppenheimer συνίσταται εἰς τὴν δυνατότητα διαχωρισμοῦ τῆς μελέτης τῶν κινήσεων τῶν ἠλεκτρονίων ἀπὸ ἐκείνας τῶν πυρήνων. Τοῦτο τυπικῶς διατυποῦται ὡς ἑξῆς:

Ἐὰν ἡ συνολικὴ ἐνέργεια τοῦ μορίου εἶναι $E_{\mu o \varrho}$, αὕτη θὰ ἠδύνατο νὰ προσδιορισθῇ διὰ λύσεως τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως,

$$\mathbf{H}_{\mu o \varrho}\, \psi_{\mu o \varrho} = E_{\mu o \varrho}\, \psi_{\mu o \varrho} \tag{1}$$

ὅπου $\mathbf{H}_{\mu o \varrho}$ θὰ ἦτο ὁ πλήρης Χαμιλτώνειος τοῦ συστήματος (διὰ τὴν κατάστρωσιν τοῦ ὁποίου θὰ ἔπρεπε νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ κινητικὴ καὶ δυναμικὴ ἐνέργεια πυρήνων καὶ ἠλεκτρονίων) καὶ $\psi_{\mu o \varrho}$ θὰ ἦτο ἰδιοσυνάρτησις περιέχουσα τὰς συντεταγμένας πυρήνων καὶ ἠλεκτρονίων. Ἡ προσέγγισις Born - Oppenheimer προϋποθέτει τὴν δυνατότητα διαχωρισμοῦ τοῦ $\mathbf{H}_{\mu o \varrho}$ εἰς

$$\mathbf{H}_{\mu o \varrho} = \mathbf{H}_{\eta \lambda} + \mathbf{H}_{\pi \upsilon \varrho}$$

ὅπου, διὰ τὴν κατάστρωσιν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ Χαμιλτωνείου, $\mathbf{H}_{\eta \lambda}$, λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ κινητικὴ καὶ δυναμικὴ ἐνέργεια μόνον τῶν ἠλεκτρονίων ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου τῶν πυρήνων, ὑποτιθεμένων ὡς καθηλωμένων, διὰ δὲ τὴν κατάστρωσιν τοῦ πυρηνικοῦ Χαμιλτωνείου, $\mathbf{H}_{\pi \upsilon \varrho}$, μόνον ἡ κινητικὴ καὶ δυναμικὴ ἐνέργεια τῶν πυρήνων. Τότε ἡ $\psi_{\mu o \varrho}$ δύναται νὰ τεθῇ ὡς γινόμενον

$$\psi_{\mu o \varrho} = \psi_{\eta \lambda}\, \psi_{\pi \upsilon \varrho}$$

ἡ δὲ $E_{\mu o \varrho}$ ὡς ἄθροισμα

$$E_{\mu o \varrho} = E_{\eta \lambda} + E_{\pi \upsilon \varrho}$$

καὶ ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις (1) δύναται νὰ διαχωρισθῇ εἰς δύο ἐπὶ μέρους τοιαύτας

$$\mathbf{H}_{\eta \lambda}\, \psi_{\eta \lambda} = E_{\eta \lambda}\, \psi_{\eta \lambda} \tag{2α}$$

$$\mathbf{H}_{\pi \upsilon \varrho}\, \psi_{\pi \upsilon \varrho} = E_{\pi \upsilon \varrho}\, \psi_{\pi \upsilon \varrho} \tag{2β}$$

Δηλ. ἡ συνολικὴ ἐνέργεια τοῦ μορίου δύναται νὰ θεωρηθῇ (κατὰ προσ-

ἐγγισιν) ὡς ἄθροισμα τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἐνεργείας $E_{ἠλ}$, καὶ τῆς ἐνεργείας δονήσεως καὶ περιστροφῆς, τὰς ὁποίας ἐκφράζει ὁ ὅρος $E_{κυρ}$. Τοῦτο διαπιστοῦται ὅτι πράγματι ἰσχύει εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων, ἐκ τῆς μελέτης τῶν μοριακῶν φασμάτων. Ὑπάρχουν ὅμως καὶ ἐξαιρέσεις.

Ἡ διευκόλυνσις τῶν ὑπολογισμῶν συνεπείᾳ τῆς ἰσχύος τῆς προσεγγίσεως Born - Oppenheimer εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε ἄνευ ἐξαιρέσεως ὅλοι οἱ μέχρι σήμερον θεωρητικοὶ ὑπολογισμοὶ ἐπὶ τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν μορίων, ἔχουν γίνει κατὰ τὴν ἀνωτέρω περιγραφεῖσαν μέθοδον. Ἀφ' ἑτέρου, ἡ δυνατότης ὑπολογισμοῦ τῆς ἐνεργείας δονήσεως καὶ περιστροφῆς κεχωρισμένως παρέχει καὶ μίαν ἄλλην εὐχέρειαν: Ὡς θὰ ἴδωμεν, ἡ περιστροφὴ καὶ ἡ δόνησις τοῦ μορίου δύναται νὰ περιγραφῇ λίαν ἐπαρκῶς διὰ κλασσικῶν προτύπων, μὲ μικρὰς μόνον βελτιώσεις πρὸς ἱκανοποίησιν τῶν ἀπαιτήσεων τῆς Κυματομηχανικῆς.

Ἀκολουθοῦντες, λοιπόν, τὴν μέθοδον αὐτήν, εἰς τὰ ἑπόμενα, πρὸς μελέτην τῶν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων τῶν μορίων θὰ ἀναφερώμεθα εἰς σύστημα συντεταγμένων, καθηλωμένον ἐπὶ τοῦ μορίου. Ὡς πρὸς αὐτὸ τὸ σύστημα τὸ μόριον δὲν ἐκτελεῖ μεταφορικὴν ἢ περιστροφικὴν κίνησιν ἀλλὰ μόνον δόνησιν.

## 2. Τὸ ἰὸν μορίου ὑδρογόνου

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν φασμάτων σωλήνων ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων περιεχόντων ὑδρογόνον εἶναι γνωστὴ ἡ ὕπαρξις τοῦ ἰόντος $H_2^+$. Τοῦτο εἶναι σύστημα τριῶν σωματιδίων, δύο πυρήνων καὶ ἑνὸς ἠλεκτρονίου. Πρόκειται δηλ. περὶ τοῦ ἁπλουστέρου δυνατοῦ μορίου *.

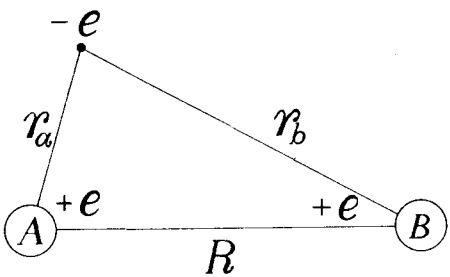
Ἡ κυματομηχανικὴ μελέτη τοῦ ἰόντος τοῦ μορίου ὑδρογόνου ἔχει δι' ὁλόκληρον τὴν Κβαντικὴν Χημείαν θεμελιώδη ἀξίαν. Διότι, ὡς εἶναι εὐνόητον, μιᾶς μελέτης τῶν συνήθων πολυατομικῶν μορίων ἐπιβάλλεται νὰ προηγηθῇ ἡ μελέτη τῶν διατομικῶν μορίων. Διὰ δὲ τὴν κατανόησιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν διατομικῶν μορίων, τὸ $H_2^+$ ὡς περιέχον ἓν μόνον ἠλεκτρόνιον παίζει τὸν αὐτὸν ρόλον ὡς τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου διὰ τὰ λοιπὰ ἄτομα.

Τὸ κυματομηχανικὸν πρόβλημα τοῦ $H_2^+$, μολονότι δύσκολον, ἀνήκει ἐντούτοις εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἐλαχίστων ἐκείνων προβλημά-

---

* Εἰς τὴν Κβαντικὴν Χημείαν διὰ τοῦ ὅρου «μόριον» νοεῖται σύστημα περιλαμβάνον περισσοτέρους τοῦ ἑνὸς πυρῆνας καὶ ἓν ἢ πολλὰ ἠλεκτρόνια, ἀδιαφόρως τοῦ ἐὰν τοῦτο εἶναι σταθερὸν μόριον ὑπὸ τὴν συνήθη ἀντίληψιν, ἐλευθέρα ρίζα, ἢ ἰὸν θετικὸν ἢ ἀρνητικόν.

των, τῶν ὁποίων εἶναι δυνατὸν νὰ εὑρεθοῦν ἀκριβεῖς λύσεις, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν βεβαίως τῆς ἰσχύος τῆς προσεγγίσεως Born - Oppenheimer. Αἱ ἀκριβεῖς ὅμως αὐταὶ λύσεις δὲν θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν ἰδιαιτέρως, διότι μεγαλυτέραν ἀξίαν ἔχουν αἱ προσεγγιστικαὶ λύσεις, ὡς θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ. Ἐνταῦθα θὰ ἀρκεσθῶμεν μόνον εἰς σκιαγράφησιν τῆς μεθόδου λύσεως τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως τοῦ προβλήματος.



Σχ. 30.

Κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον I, **2**, πρὸς κατάστρωσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως τοῦ συστήματος, ἐκφράζομεν πρῶτον κλασσικῶς τὴν κινητικὴν καὶ δυναμικὴν ἐνέργειαν ὅλων τῶν σωματιδίων τοῦ συστήματος καὶ τὰς ἐκφράσεις αὐτὰς μετατρέπομεν εἰς Χαμιλτώνειον τελεστήν. Ἀλλ' ἐνταῦθα, ἐπειδὴ (κατὰ Born - Oppenheimer) οἱ πυρῆνες θεωροῦνται ἀκίνητοι, ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος εἶναι μόνον ἡ τοῦ ἠλεκτρονίου,

$$T = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια ὀφείλεται εἰς ἠλεκτροστατικὰς δυνάμεις καὶ εἶναι:

$$V = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R}$$

ὅπου οἱ δύο πρῶτοι ὅροι (βλ. Σχ. 30) ἐκφράζουν τὴν ἕλξιν τοῦ ἠλεκτρονίου ὑπὸ τῶν πυρήνων, ὁ δὲ τρίτος τὴν ἄπωσιν μεταξὺ τῶν πυρήνων. $R$ εἶναι ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν πυρήνων $A$ καὶ $B$, $r_a$ καὶ $r_b$ αἱ ἀποστάσεις τοῦ ἠλεκτρονίου ἐκ τῶν δύο πυρήνων ἀντιστοίχως.

Κατὰ τὴν μετατροπὴν εἰς Χαμιλτώνειον, ἡ T θὰ μετατραπῇ εἰς τελεστὴν Laplace (σελ. 32), οἱ δὲ ὅροι τῆς V θὰ παραμείνουν ὡς ἔχουν. Ἄρα ὁ Χαμιλτώνειος τοῦ συστήματος εἶναι

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R}$$

καὶ ἡ κυματική του ἐξίσωσις $\mathbf{H}\psi = E\psi$, δηλ.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi + e^2\left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\psi = E\psi \qquad (3)$$

Ἡ ὡς ἄνω κυματικὴ ἐξίσωσις (3) δύναται νὰ παραβληθῇ μὲ τὴν

τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου (ἐξ. (4), σελ. 32). Ὡς περιεγράφη ἐκεῖ (σελ. 34), ἡ λύσις μιᾶς διαφορικῆς ἐξισώσεως μὲ πολλὰς μεταβλητὰς ἀπαιτεῖ τὴν εὕρεσιν καταλλήλου συστήματος συντεταγμένων, εἰς τὸ ὁποῖον νὰ ἐπιτυγχάνεται διαχωρισμὸς αὐτῆς. Τοῦτο ἐπετεύχθη εἰς τὸ πρόβλημα τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου διὰ μετασχηματισμοῦ τῶν Καρτεσιανῶν εἰς πολικὰς συντεταγμένας.

Τὸ κατάλληλον διὰ τὸ παρὸν πρόβλημα σύστημα εἶναι αἱ λεγόμεναι ἐλλειπτικαὶ συντεταγμέναι. Εἰς αὐτὸ τὸ σύστημα ἡ θέσις ἑνὸς σημείου (τοῦ ἠλεκτρονίου) εἰς τὸν χῶρον, ἐν σχέσει πρὸς δύο σταθερὰ σημεῖα $A$ καὶ $B$ εὑρισκόμενα εἰς ἀπόστασιν $R$ μεταξύ των, ἐκφράζεται διὰ τῶν μεταβλητῶν $\mu$, $\nu$ καὶ $\varphi$, ὁριζομένων ὡς ἑξῆς:

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}$$

ἡ δὲ $\varphi$ εἶναι ἡ γωνία (0 μέχρι $2\pi$) τοῦ ἐπιπέδου τῶν τριῶν σημείων ὡς πρὸς ἐπίπεδον σταθερὸν εἰς τὸν χῶρον καὶ διερχόμενον διὰ τῶν σημείων $A$ καὶ $B$.

Ἤδη ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις (3) ἐκφραζομένη εἰς ἐλλειπτικὰς συντεταγμένας δύναται νὰ διαχωρισθῇ εἰς τρεῖς διαφορικὰς ἐξισώσεις περιεχούσας ἀνὰ μίαν μεταβλητὴν ($\mu$, $\nu$ ἢ $\varphi$,), ἐὰν ἡ $\psi$ τεθῇ ὡς γινόμενον τριῶν συναρτήσεων $\psi = \mathrm{M}(\mu).\ \mathrm{N}(\nu).\ \Phi(\varphi)$. Ἐκ τούτων ἡ μία εἶναι ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις (4)

$$\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \tag{4}$$

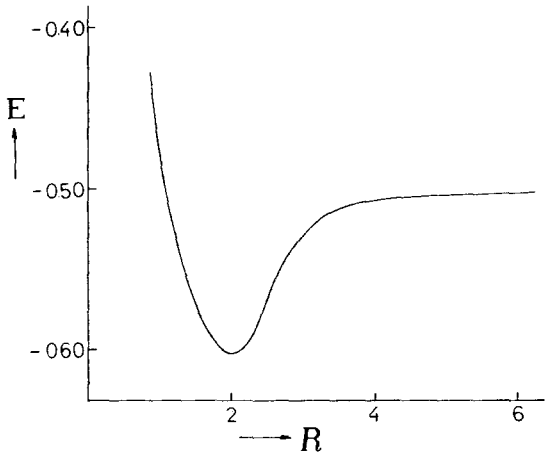
ἀκριβῶς ὁμοία μὲ τὴν ἀντίστοιχον (10 σελ. 34) τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου. Ἐξ αὐτῆς προκύπτει ὅτι ὁ παράγων $\Phi(\varphi)$ ἔχει τὴν μορφὴν III (13) μὲ μαγνητικὸν κβαντικὸν ἀριθμὸν

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots\ldots$$

Τοῦτο ἔχει περαιτέρω σημασίαν (καὶ μάλιστα δι' ὅλα τὰ διατομικὰ μόρια) διότι σημαίνει ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον δύναται νὰ ἔχῃ στροφορμὴν περὶ τὸν ἄξονα $A$ - $B$, τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ θὰ εἶναι, ἀντιστοίχως, $m \frac{h}{2\pi}$.

Αἱ ἰδιοσυναρτήσεις τῶν ἄλλων δύο διαφορικῶν ἐξισώσεων (εἰς τὰς ὁποίας διαχωρίζεται ἡ (3)) δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐκφρασθοῦν κατὰ τρόπον ἁπλοῦν ὡς αἱ τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου (σελ. 41). Εἶναι ὅμως δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἀκριβῶς ἡ ἐνέργεια ἑκάστης καταστάσεως διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς ἀποστάσεως $R$, θεωρουμένης ἑκάστοτε ὡς σταθερᾶς παραμέτρου. Ἡ ὑπολογιζομένη ἐνέργεια τῆς θεμελιώδους κατα-

στάσεως διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως ἔχει τὴν μορφὴν τοῦ σχήματος 31. Αὕτη πρακτικῶς συμπίπτει μὲ τὴν πειραματικῶς (φασματοσκοπικῶς) προσδιοριζομένην. Δι' ἄπειρον τιμὴν τῆς $R$, ἡ Ε τείνει πρὸς τὴν τιμὴν —0.5 ἀτομικαὶ μονάδες* ἐνεργείας, ὅση δηλ. εἶναι ἡ ἐνέργεια ἑνὸς ἀτόμου Η εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν καὶ ἑνὸς ἀνεξαρτήτου πρωτονίου. Ἐλαττουμένης τῆς $R$, ἡ ἐνέργεια διέρχεται δι' ἐλαχίστου ὅταν $R = 2.00$ $a.u.$ (= 1.06 Å), ἡ δὲ τιμή της εἰς τὸ ἐλάχιστον εἶναι —0.6024 $a.u.$




Σχ. 31. Ὑπολογιζομένη ἐνέργεια θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ $H_2^+$ ὡς συνάρτησις τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως (εἰς ἀτομικὰς μονάδας*).

Διαπιστοῦμεν δηλ. ὅτι σύστημα ἐκ δύο πρωτονίων καὶ ἑνὸς ἠλεκτρονίου δύναται νὰ ἔχῃ ὡς μόριον, ἐνέργειαν χαμηλοτέραν ἑνὸς ἀνεξαρτήτου ἀτόμου Η καὶ ἑνὸς πρωτονίου. Τοῦτο εἶναι τὸ ἁπλούστερον παράδειγμα χημικοῦ δεσμοῦ, ἡ δὲ ποσοτικὴ ἑρμηνεία του ἀποτελεῖ ἄλλην μίαν ἐπιτυχίαν τῆς Κυματομηχανικῆς.

Εἰς τὰς ἑπομένας παραγράφους θὰ περιγράψωμεν μέθοδον λύσεως τοῦ ἰδίου προβλήματος κατὰ προσέγγισιν, ἡ ὁποία, ἂν καὶ ποσοτικῶς μὴ ἀκριβής, ἔχει ἐν τούτοις μεγαλυτέραν ἀξίαν, διότι ἀποτελεῖ τὴν βάσιν διὰ τὴν κατανόησιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν διατομικῶν μορίων (καὶ κατὰ προέκτασιν καὶ τῶν πολυατομικῶν).

## 3. Μοριακὰ τροχιακά. Ἡ μέθοδος LCAO.

Εἰς τὰ κεφάλαια V καὶ VI εἴδομεν πῶς ἡ Ἀτομικὴ Φασματοσκοπία ἀπετέλεσε τὸν ὁδηγὸν διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ἰδέας τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν. Κατόπιν τῆς τεραστίας ἐπιτυχίας τῆς θεωρίας αὐτῆς, ἦτο ἑπόμενον νὰ ἀναζητηθῇ ἡ δυνατότης διαμορφώσεως παρομοίας θεωρίας καὶ διὰ τὰ μόρια διὰ συστηματικῆς μελέτης τῶν μοριακῶν φασμάτων.

Ὡς θὰ ἴδωμεν, τὰ φάσματα τῶν διατομικῶν μορίων εἶναι σημαντικῶς πολυπλοκώτερα τῶν ἀτομικῶν φασμάτων. Διὰ τοῦτο καὶ ἡ συμβο-

* Διὰ τὸ σύστημα τῶν ἀτομικῶν μονάδων βλ. Παράρτ. V.

λὴ τοῦ R.S. Mulliken εἰς τὴν ἀνάλυσιν καὶ ἑρμηνείαν των, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς θεωρίας τῶν μοριακῶν τροχιακῶν, ἔχει δεόντως ἐκτιμηθῆ *.

Ἡ βασικὴ ἰδέα τῆς θεωρίας τῶν μοριακῶν τροχιακῶν (R. S. Mulliken — F. Hund, 1932, 1935) εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἀρχῆς τῆς οἰκοδομήσεως εἰς τὰ διατομικὰ μόρια καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς τὰ πολυατομικά. Οὕτω, φανταζόμεθα τὴν οἰκοδόμησιν ἑνὸς μορίου ὡς ἑξῆς:

Ἔχομεν πρῶτον τοὺς πυρῆνας γυμνοὺς εἰς ὡρισμένην ἀπόστασιν καὶ κατόπιν πλησιάζομεν διαδοχικῶς τὰ ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα τελικῶς θὰ περιέχῃ τὸ μόριον, τοποθετοῦντες αὐτὰ ἀνὰ δύο ἐπὶ τῶν διαφόρων δυνατῶν μοριακῶν τροχιακῶν κατὰ σειρὰν αὐξούσης ἐνεργείας.

Κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰ ἀτομικὰ τροχιακά, ἕνα μοριακὸν τροχιακόν, ἢ MO **, εἶναι κυματικὴ συνάρτησις τριῶν χωρικῶν συντεταγμένων (Καρτεσιανῶν, πολικῶν, ἐλλειπτικῶν ἢ ἄλλων), περιγράφουσα τὴν συμπεριφορὰν ἑνὸς ἠλεκτρονίου εἰς τὸν περὶ τοὺς πυρῆνας χῶρον. Τονίζεται ὅτι, ὑπ' αὐτὴν τὴν θεώρησιν, τὸ ἠλεκτρόνιον δὲν «ἀνήκει» ἐκ προϋποθέσεως εἰς ἕνα ὡρισμένον ἄτομον (πυρῆνα) τοῦ μορίου, ἀλλ' εἰς τὸ μόριον ἐν συνόλῳ.

Ὡς συνάρτησις τριῶν μεταβλητῶν, τὸ μοριακὸν τροχιακὸν δύναται νὰ παρασταθῇ δι' ἑνὸς νέφους, ἔχοντος πυκνότητα εἰς τὰς διαφόρους περιοχὰς τοῦ χώρου τοῦ μορίου ἀνάλογον τῆς τιμῆς τῆς συναρτήσεως τὴν ὁποίαν παριστᾶ, ἢ τοῦ τετραγώνου τῆς ἀπολύτου τιμῆς αὐτῆς. Τὸ δὲ ἠλεκτρόνιον, τὸ ὁποῖον ὑποτίθεται ὅτι εὑρίσκεται ἐπὶ αὐτοῦ τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ, ἔχει μεγαλυτέραν πιθανότητα νὰ εὑρεθῇ εἰς ἐκείνας τὰς περιοχὰς τοῦ χώρου, ὅπου ἡ πυκνότης τοῦ νέφους εἶναι μεγαλυτέρα.

Ἡ ἀνάλυσις τῶν μοριακῶν φασμάτων δεικνύει ὅτι καὶ εἰς τὰ μόρια ἰσχύει ἡ ἀπαγορευτικὴ ἀρχὴ τοῦ Pauli. Ὅθεν, εἰς ἕκαστον μοριακὸν τροχιακὸν δυνάμεθα νὰ τοποθετήσωμεν δύο τὸ πολὺ ἠλεκτρόνια καὶ τότε ταῦτα θὰ ἔχουν ἀπαραιτήτως αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους.

Ὑπολείπεται ἤδη τὸ πρόβλημα τῆς εὑρέσεως τῶν δυνατῶν, δι' ἕκαστον μόριον, μοριακῶν τροχιακῶν. Ἄκρως ἐπιτυχής, ἐν προκειμένῳ, ἀπεδείχθη ἡ μέθοδος LCAO***, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ μοριακὰ τροχιακὰ ἐκφράζονται ὡς γραμμικοὶ συνδυασμοὶ ἀτομικῶν τροχιακῶν, ἐχόντων ὡς κέντρα διαφορετικοὺς πυρῆνας.

Εὐλόγως, ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἰδέας αὐτῆς πρέπει νὰ γίνῃ πρῶτον εἰς

---

* Βραβεῖον Nobel Χημείας 1966.

** MO = Molecular orbital.

*** Linear combinations of atomic orbitals.

μόριον μὲ ἓν ἠλεκτρόνιον (δηλ. τὸ $H_2^+$), οὕτως ὥστε τὰ μοριακὰ τροχιακὰ τὰ ὁποῖα θὰ εὑρεθοῦν, νὰ ἀποτελέσουν τὴν βάσιν διὰ τὴν οἰκοδόμησιν μορίων μὲ πολλὰ ἠλεκτρόνια, κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς ὅσα γνωρίζομεν ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ἀρχῆς τῆς οἰκοδομήσεως εἰς τὰ ἄτομα. Ὅθεν, κατωτέρω θὰ ἐπιχειρήσωμεν νὰ διερευνήσωμεν ἐὰν εἶναι δυνατὸν νὰ συνδυάσωμεν ἁπλᾶ ἀτομικὰ τροχιακὰ πρὸς σχηματισμὸν ΜΟ δυναμένων νὰ περιγράψουν ἱκανοποιητικῶς τὰς διαφόρους καταστάσεις τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὸ ἰὸν μορίου ὑδρογόνου.

Ἐὰν τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ $H_2^+$ εὑρίσκεται πλησίον τοῦ πυρῆνος $A$ (σχ. 30) καὶ σχετικῶς μακρὰν τοῦ $B$, εἶναι δικαιολογημένον νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι θὰ περιγράφεται ὑπὸ κυματικῆς συναρτήσεως προσομοιαζούσης πρὸς μίαν ὑδρογονοειδῆ τοιαύτην, ὡς αἱ $1s$, $2s$, $2p$ κλπ. τῆς παραγράφου III, **4**, διότι τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίον εἰς τὴν γειτονίαν ἑνὸς πυρῆνος θὰ εἶναι πάρα πολὺ ὅμοιον μὲ τὸ τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου. Ἀντιστοίχως καὶ εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ πυρῆνος $B$ θὰ περιγράφεται ὑπὸ μιᾶς ὑδρογονοειδοῦς κυματικῆς συναρτήσεως. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν συναρτήσεων εἶναι ὅτι τὸ σύστημα συντεταγμένων ἑκάστης ἔχει ὡς ἀρχὴν τὸν ἀντίστοιχον πυρῆνα. Οὕτω, τὴν ὑδρογονοειδῆ $\psi_{1s}$ τῆς σελ. 39, ἡ ὁποία εἰς ἀτομικὰς μονάδας εἶναι:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r}$$

θὰ συμβολίζωμεν ὡς $1s_a$ ἢ $1s_b$, ἐὰν ἡ ἀπόστασις τοῦ ἠλεκτρονίου θεωρεῖται ἐκ τοῦ πυρῆνος $A$ ἢ $B$ ἀντιστοίχως. Δηλαδή:

$$1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r_a} \quad \text{καὶ} \quad 1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r_b}$$

Ἀναλόγως δὲ καὶ τὰς λοιπὰς ὑδρογονοειδεῖς ὡς ἑξῆς:

$$2s_a = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2 - r_a)e^{-r_a/2}, \quad 2s_b = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2 - r_b)e^{-r_b/2}$$

$$2p_{xa} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot x_a \cdot e^{-r_a/2}, \quad 2p_{xb} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} x_b \cdot e^{-r_b/2}$$

$$2p_{ya} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot y_a \cdot e^{-r_a/2}, \quad 2p_{yb} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot y_b \cdot e^{-r_b/2}$$

$$2p_{za} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot z_a \cdot e^{-r_a/2}, \quad 2p_{zb} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot z_b \cdot e^{-r_b/2}$$

κλπ. κλπ.

Ἐὰν ἀναζητοῦμεν τὸ μοριακὸν τροχιακὸν τῆς θεμελιώδους κατα-

στάσεως τοῦ $H_2^+$, σκεπτόμεθα κατὰ τὰ ἀνωτέρω ὅτι τοῦτο πλησίον τοῦ πυρῆνος $A$ θὰ πρέπει νὰ ὁμοιάζῃ μὲ τὴν $1s_a$ καὶ πλησίον τοῦ $B$ μὲ τὴν $1s_b$ Ἡ ἁπλουστέρα δυνατὴ διατύπωσις αὐτοῦ εἶναι

$$\psi_+ = N_+ (1s_a + 1s_b)$$

$$\text{ἢ} \quad \psi_- = N_- (1s_a - 1s_b)$$

ὅπου $N_+$ καὶ $N_-$ εἶναι οἱ ἀπαραίτητοι συντελεσταὶ κανονικοποιήσεως, τοὺς ὁποίους θὰ ὑπολογίσωμεν κατωτέρω.

Ὑπενθυμίζεται ὅτι ἡ συνάρτησις $(1s_b - 1s_a)$ δὲν εἶναι διαφορετικὴ τῆς $(1s_a - 1s_b)$ διότι φυσικὴν σημασίαν ἔχει μόνον τὸ τετράγωνον τῆς ἀπολύτου τιμῆς τῆς κυματικῆς συναρτήσεως.

Ἀμφότερα τὰ $\psi_+$ καὶ $\psi_-$ εἶναι σύμφωνα μὲ τὴν περιγραφεῖσαν ἀπαίτησιν, διότι πλησίον τοῦ πυρῆνος $A$ (ὅπου ἡ ἀπόστασις $r_b$ εἶναι μεγάλη) ἡ $1s_b$ ἔχει μικρὰν τιμὴν καὶ δύναται νὰ παραμεληθῇ ἔναντι τῆς $1s_a$. Τὸ ἀντίθετον δὲ συμβαίνει πλησίον τοῦ πυρῆνος $B$.

Οἱ συντελεσταὶ κανονικοποιήσεως ὑπολογίζονται συμφώνως πρὸς τὴν ἀπαίτησιν (βλ. σελ. 13)

$$\int \psi^* \cdot \psi \, d\tau = 1$$

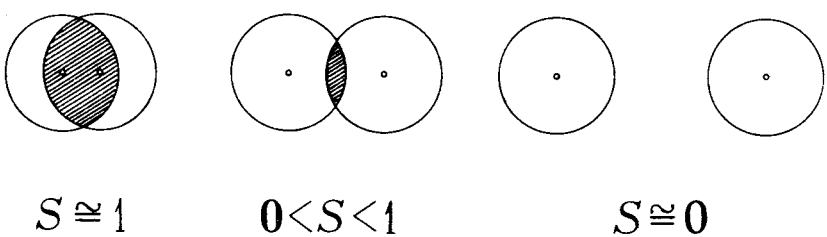
Ὅθεν πρὸς κανονικοποίησιν τῆς $\psi_+$ ἔχομεν

$$N_+^2 \left[ \int (1s_a)^2 \, d\tau + \int (1s_b)^2 d\tau + 2 \int (1s_a)(1s_b) \, d\tau \right] = 1$$

Τὰ δύο πρῶτα ὁλοκληρώματα ἐντὸς τῆς ἀγκύλης γνωρίζομεν ὅτι εἶναι ἕκαστον ἴσον πρὸ τὴν μονάδα, λόγῳ τοῦ ὅτι τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $1s_a$ καὶ $1s_b$ εἶναι ἤδη κανονικοποιημένα. Τὸ τρίτον ὁλοκλήρωμα

$$S = \int (1s_a)(1s_b) \, d\tau$$

ὀνομάζεται ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως καὶ συμβολίζεται κατὰ κανόνα διὰ τοῦ κεφαλαίου γράμματος $S$. Ἡ τιμὴ τοῦ ὁλοκληρώματος τούτου τείνει εἰς τὸ μηδέν, ὅσον οἱ πυρῆνες $A$ καὶ $B$ ἀπομακρύνονται καὶ εἰς τὴν μονάδα, ὅσον οὗτοι πλησιάζουν (σχ. 32).




Σχ. 32. Ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως διὰ διαφόρους διαπυρηνικὰς ἀποστάσεις.

Ὁλοκληρώματα ὑπερκαλύψεως θὰ συναντήσωμεν συχνάκις εἰς τὰ ἑπόμενα κεφάλαια. Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν ἔχουν ὑπολογισθῆ, ὥστε ἡ τιμή των εὑρίσκεται ἤδη εὐκόλως δι ἀναδρομῆς εἰς τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ ἐν προκειμένῳ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως, διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς ἀποστάσεως $R$ μεταξὺ τῶν πυρήνων εὑρίσκεται* ἐκ τῆς σχέσεως (5),

$$\int (1s_a)(1s_b)\,d\tau = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)e^{-R} \tag{5}$$

ὅπου ἡ τιμὴ τῆς $R$ εἰς ἀτομικὰς μονάδας.

Ἐν πάσῃ περιπτώσει, δι' οἱανδήποτε τιμὴν τῆς $R$, οἱ $N_+$ καὶ $N_-$ προσδιορίζονται ἐκ τῶν σχέσεων:

$$N_+^2(1 + 1 + 2S) = 1$$
$$N_-^2(1 + 1 - 2S) = 1$$

Ὅθεν, κανονικοποιημέναι αἱ συναρτήσεις $\psi_+$ καὶ $\psi_-$ ἔχουν ὡς ἑξῆς:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(1s_a + 1s_b) \simeq \sigma_g 1s \tag{6a}$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(1s_a - 1s_b) \simeq \sigma_u{}^*1s \tag{6b}$$

Ὁ συμβολισμὸς διὰ $\sigma_g 1s$ καὶ $\sigma_u{}^*1s$ θὰ γίνῃ ἀντιληπτὸς ἀργότερον.

Οὕτω, διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν $1s$ τῶν δύο πυρήνων κατεστρώσαμεν τὰ δύο ἁπλούστερα δυνατὰ μοριακὰ τροχιακὰ διὰ τὸ $H_2^+$, ἓν ἐκ τῶν ὁποίων ἀναμένομεν νὰ περιγράφῃ τὴν θεμελιώδη του κατάστασιν κατὰ προσέγγισιν. Διὰ τὰς διηγερμένας του καταστάσεις δυνάμεθα νὰ συνδυάσωμεν ὑδρογονοειδῆ ἀτομικὰ τροχιακὰ ἀνωτέρας ἐνεργείας, $2s$ κλπ. Προτοῦ ὅμως ἐπεκταθῶμεν, ἐπιβάλλεται νὰ ἐλέγξωμεν ἀποτελεσματικότητα τῆς μεθόδου. Τοῦτο γίνεται εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον.

## 4. Μοριακὰ τροχιακὰ διὰ τὸ ἰὸν μορίου ὑδρογόνου.

Ὡς εἴπομεν εἰς τὴν παράγραφον **2** ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις (3) τοῦ $H_2^+$ δύναται νὰ λυθῇ ἀκριβῶς, ἀλλὰ αἱ ἰδιοσυναρτήσεις αὐτῆς δὲν ἔχουν ἁπλῆν μορφήν. Ἀφ' ἑτέρου, βάσει τῆς θεωρίας MO δυνάμεθα μὲ τὴν

* Ἐκ τῶν πινάκων ὑπὸ C.C.J.Roothaan, *J. Chem. Phys.* **19,** 1445 (1951).

μέθοδον LCAO νὰ καταστρώσωμεν ἁπλουστάτας κυματικὰς συναρτήσεις ὡς τὰς (6a) καὶ (6b).

Δὲν λησμονοῦμεν ὅτι αἱ συναρτήσεις αὐταὶ προτείνονται ὡς κατὰ προσέγγισιν λύσεις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως (3) καί, κατὰ συνέπειαν, ἡ ἐνέργεια ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς αὐτὰς δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως IV (23) (σελ. 64). Ἐπὶ παραδείγματι, διὰ τὴν ἐνέργειαν $E_+$, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν $\psi_+$, ἔχομεν*

$$E_+ = \frac{1}{2+2S}\int (1s_a + 1s_b)\,\mathbf{H}_t\,(1s_a + 1s_b)\,d\tau \tag{7}$$

Ὁ Χαμιλτώνειος $\mathbf{H}_t$ εἰς ἀτομικὰς μονάδας εἶναι:

$$\mathbf{H}_t = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \tag{8}$$

Συμφώνως πρὸς τὸ θεώρημα τῶν παραλλαγῶν, ὅσον περισσότερον ἡ ὑπολογιζομένη $E_+$ πλησιάζει πρὸς τὴν πραγματικὴν ἐνέργειαν τῆς θεμελιώδους καταστάσεως, τόσον καλύτερον ἡ δοκιμαστικὴ συνάρτησις (ἐνταῦθα ἡ $\psi_+$) ἀποδίδει τὴν πραγματικὴν θεμελιώδη ἰδιοσυνάρτησιν.

Κατὰ συνέπειαν, διὰ νὰ ἐλέγξωμεν κατὰ πόσον ἡ ὑπὸ δοκιμασίαν κυματικὴ συνάρτησις $\psi_+$ ἀποδίδει τὴν πραγματικότητα πρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν $E_+$ διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως $R$ καὶ νὰ συγκρίνωμεν τὴν ὑπολογιζομένην μὲ τὴν πειραματικῶς γνωστὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ $H_2^+$.

Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς $E_+$ κατὰ τὴν σχέσιν (7) εἶναι σχετικῶς εὔκολος. Εἰς τὸ Παράρτημα VI δεικνύεται λεπτομερῶς ὅτι:

$$E_+ = \frac{\alpha+\beta}{1+S} + \frac{1}{R}\ a.u. \tag{9}$$

Ὁ ὅρος $1/R$ ἰσοῦται πρὸς τὸ ποσὸν τῆς ἐνεργείας, τὸ ὀφειλόμενον εἰς τὴν ἄπωσιν μεταξὺ τῶν πυρήνων. $S$ εἶναι τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως (5).

Τὰ $\alpha$ καὶ $\beta$ εἶναι δύο λίαν χαρακτηριστικὰ ὁλοκληρώματα, ὁ τύπος τῶν ὁποίων συναντᾶται συχνάκις εἰς προβλήματα Κβαντικῆς Χημείας. Ἐνταῦθα

$$\begin{aligned} \alpha &= \int (1s_a)\cdot\mathbf{H}\,(1s_a)\,d\tau \\ \text{καὶ}\quad \beta &= \int (1s_a)\cdot\mathbf{H}\,(1s_b)\,d\tau \end{aligned} \tag{10}$$

ὅπου ὁ Χαμιλτώνειος, **H**, ἐκφράζει τὴν κινητικὴν καὶ δυναμικὴν ἐνέρ-

---

* Ἡ περίπτωσις $\psi_-$ συζητεῖται εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον

γειαν μόνον τοῦ ἠλεκτρονίου, δηλ. εἶναι ὁ (8) χωρὶς τὸν ὅρον $1/R$.

Ὁλοκληρώματα τοῦ τύπου *α* ὀνομάζονται *ὁλοκληρώματα Coulomb*. Ταῦτα περιέχουν ἕνα Χαμιλτώνειον ἑνὸς ἠλεκτρονίου καὶ ἑκατέρωθεν αὐτοῦ δύο ὅμοια ἀτομικὰ τροχιακά. Ὀνομάζονται ὁλοκληρώματα Coulomb διότι ἐκφράζουν τὴν ἐνέργειαν τοῦ ἠλεκτρονίου, τὴν ὀφειλομένην κυρίως εἰς τὰς δυνάμεις ἕλξεως αὐτοῦ ὑπὸ τῶν πυρήνων. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ ὁλοκλήρωμα Coulomb ἐνταῦθα εἶναι (βλ. Παρ. VI):

$$a = -\frac{1}{2} - \int \frac{(1s_a)^2}{r_b}\, d\tau \qquad a.u. \tag{11}$$

Ὁ ὅρος $-1/2$ *a.u.* εἶναι ἡ ἐνέργεια τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου, δηλ. ἡ ἐνέργεια τὴν ὁποίαν θὰ εἶχε τὸ μελετώμενον ἠλεκτρόνιον ἐὰν εὑρίσκετο εἰς τὸ πεδίον τοῦ ἑνὸς μόνον ἐκ τῶν δύο πυρήνων. Ὁ δεύτερος ὅρος εἰς τὴν σχέσιν (11) ἐκφράζει τὴν ἐπὶ πλέον ἐνέργειαν τοῦ ἐν λόγῳ ἠλεκτρονίου, τὴν ὀφειλομένην εἰς ἕλξιν ὑπὸ τοῦ ἑτέρου πυρῆνος. Τοῦτο εἶναι εὔκολον νὰ γίνῃ ἀντιληπτὸν βάσει τῆς φυσικῆς σημασίας τὴν ὁποίαν ἀποδίδομεν εἰς τὴν κυματικὴν συνάρτησιν (I, **4** σελ. 7). Οὕτω, ἐὰν τὸ ἠλεκτρόνιον παρομοιασθῇ μὲ νέφος ἀρνητικοῦ φορτίου, ἡ τιμὴ τοῦ τετραγώνου τῆς συναρτήσεως $(1s_a)^2$ εἰς ἕνα σημεῖον τοῦ χώρου εἶναι ἡ πυκνότης τοῦ ἐν λόγῳ νέφους εἰς αὐτὸ τὸ σημεῖον καὶ $(1s_a)^2 \cdot d\tau$ εἶναι τὸ «κλάσμα» τοῦ φορτίου τὸ εὑρισκόμενον ἐντὸς τοῦ στοιχείου χώρου $d\tau$. Ἀλλὰ $r_b$ εἶναι ἡ ἀπόστασις τοῦ θεωρουμένου σημείου τοῦ χώρου ἀπὸ τὸν πυρῆνα $B$. Ἑπομένως $(1s_a)^2 \cdot d\tau / r_b$ εἶναι ἡ ἐνέργεια Coulomb ἡ ὀφειλομένη εἰς ἕλξιν τοῦ ἐν τῷ χώρῳ $d\tau$ φορτίου ὑπὸ τοῦ πυρῆνος $B$. Καὶ τὸ ὁλοκλήρωμα,

$$-\int \frac{(1s_a)^2}{r_b}\, d\tau \tag{12}$$

εἶναι ἡ αὐτὴ ἐνέργεια δι' ὁλόκληρον τὸ φορτίον τὸ ὁποῖον παριστᾷ ἡ συνάρτησις $1s_a$, δηλ. διὰ τὸ ἠλεκτρόνιον τὸ ὁποῖον εἶναι τοποθετημένον εἰς τὸ τροχιακὸν $1s$ τοῦ πυρῆνος $A$.

Δυσκολωτέρα εἶναι ἡ ἑρμηνεία τῶν ὁλοκληρωμάτων τοῦ τύπου *β*, τὰ ὁποῖα ὀνομάζονται *ὁλοκληρώματα συντονισμοῦ*. Περιέχουν τὸν αὐτὸν μονοηλεκτρονικὸν Χαμιλτώνειον, ὡς καὶ τὰ ὁλοκληρώματα Coulomb, ἀλλὰ ἑκατέρωθεν αὐτοῦ ἔχουν ἀτομικὰ τροχιακὰ ἀνήκοντα εἰς διαφορετικὰ ἄτομα.

Τὰ ὁλοκληρώματα συντονισμοῦ ἐκφράζουν ἐνέργειαν μὴ ἔχουσαν κλασσικὸν ἀντίστοιχον. Δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι τὸ ὁλοκλήρωμα συντονισμοῦ ἐκφράζει τὸ ὅτι ἡ δυνατότης ἑνὸς ἠλεκτρονίου νὰ «ἀνήκῃ» εἰς τὸν ἕνα ἢ τὸν ἄλλον πυρῆνα συνεπάγεται ἐλάττωσιν τῆς ἐνεργείας

αὐτοῦ πέραν τῆς κλασσικῶς προβλεπομένης. Ἀλλὰ τὸ διατί, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ λεχθῇ εἰμὴ μόνον εἰς τὴν γλῶσσαν τῆς Κυματομηχανικῆς.

Εἰς τὸ Παράρτημα VI δεικνύεται ὅτι τὸ ὡς ἄνω ὁλοκλήρωμα συντονισμοῦ, (10), εἶναι:

$$\beta = -\frac{1}{2} S - \int \frac{(1s_a)(1s_b)}{r_a} d\tau \tag{13}$$

ὅπου $S$, τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως (5). Αὐξανομένης τῆς τιμῆς τοῦ $S$, αὐξάνει (κατ' ἀπόλυτον τιμὴν) ὄχι μόνον ὁ πρῶτος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς (13), ἀλλὰ καὶ ὁ δεύτερος. Τοῦτο εἶναι φανερὸν ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ $S$ (βλ. σχ. 32).

Παρατηροῦμεν ὅτι ἀμφότερα τὰ ὁλοκληρώματα Coulomb καὶ συντονισμοῦ ἔχουν τιμὰς ἀρνητικάς, καὶ δὴ αὐξανομένας (ἀπολύτως) μετὰ τῆς τιμῆς τοῦ ὁλοκληρώματος ὑπερκαλύψεως.

Τὰ ὁλοκληρώματα (12) καὶ (14), χαρακτηριζόμενα ἀμφότερα ὡς ὁλοκληρώματα πυρηνικῆς ἕλξεως, δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως, $R$, βάσει σχέσεων ἀνευρισκομένων εἰς τὴν βιβλιογραφίαν. Ἐν προκειμένῳ ταῦτα εἶναι: *

$$q = \int \frac{(1s_a)^2}{r_b} d\tau = \frac{1}{R} - \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R}$$

$$q' = \int \frac{(1s_a)(1s_b)}{r_a} d\tau = (1 + R)\, e^{-R} \tag{14}$$

Ἔχομεν ἤδη συμπληρώσει ὅλην τὴν προεργασίαν διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐνέργειαν $E_+$ κατὰ τὴν σχέσιν (9). Εἰς τὸ σχῆμα 33 φαίνονται αἱ τιμαὶ τῶν ἐπὶ μέρους ἐνεργειῶν $\alpha$, $\beta$, $(\alpha+\beta)/(1+S)$, $1/R$, ὡς ἐπίσης καὶ τῆς $E_+$.

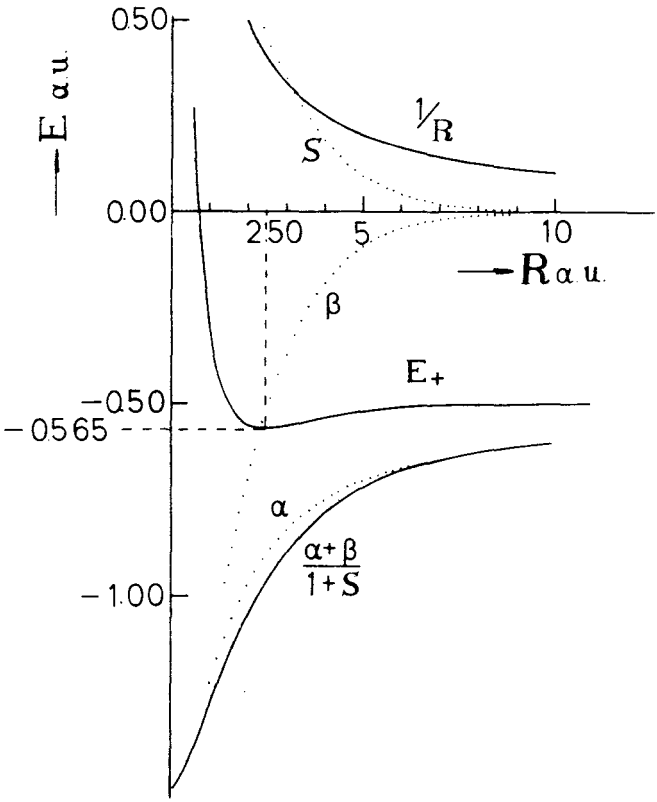
Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ ὑπολογισμοῦ εἶναι λίαν ἀξιόλογον. Διαπιστοῦμεν δηλ. ὅτι ἡ συνολικὴ ἐνέργεια τοῦ μορίου, $E_+$, διέρχεται δι' ἐλαχίστου εἰς ὡρισμένην ἀπόστασιν μεταξὺ τῶν δύο πυρήνων. Καὶ τὸ ἐλάχιστον τοῦτο εὑρίσκεται κάτω τῆς τιμῆς, $-0{,}5$ *a.u.*, τῆς ἐνεργείας ἑνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου καὶ ἑνὸς ἀνεξαρτήτου πυρῆνος. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἀκόμη καὶ ἡ ἁπλουστάτη συνάρτησις (6a) δύναται νὰ περιγράψῃ μᾶλλον ἱκανοποιητικῶς τὴν συμπεριφορὰν τοῦ ἠλεκτρονίου τοῦ $H_2^+$ εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν. Διότι, τοὐλάχιστον, προβλέπει τὸν σχηματισμὸν σταθεροῦ μορίου.

Ποσοτικῶς βεβαίως, ὡς ἄλλωστε ἀνεμένετο, ἡ συνάρτησις (6a) δὲν

---

* C. C. J. Roothaan, *loc. cit.*

εἶναι ἀκριβής. Αἱ ὑπ' αὐτῆς προβλεπόμεναι τιμαὶ ἐνεργείας καὶ διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας εἶναι -0.565 καὶ 2.50 *a.u.*, ἐνῶ αἱ πειραματικαὶ τιμαὶ εἶναι -0.6024 καὶ 2.00 *au.* ἀντιστοίχως. Τὸ σφάλμα μεγεθύνεται εἰς 37 % ἐὰν ὑπολογισθῇ ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τοῦ μορίου. Οὕτω, ἡ ὑπολογιζομένη ἐνέργεια διαστάσεως εἶναι 0.565 - 0.50 = 0.065 *a.u.* ἔναντι τῆς πειραματικῆς 0.1024 *a.u.*




Σχ. 33. Ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ ἰόντος μορίου ὑδρογόνου βάσει τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ (6a).

Βεβαίως, ἐὰν ἐπιθυμοῦμεν, δυνάμεθα νὰ βελτιώσωμεν τὸν ὑπολογισμὸν χρησιμοποιοῦντες ὡς μοριακὸν τροχιακὸν συνάρτησιν τελειοτέραν τῆς (6a). Αὕτη κατεστρώθη κατὰ τὸν ἁπλούστερον δυνατὸν τρόπον, δηλ. ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς δύο ὑδρογονοειδῶν *1s* ἀτομικῶν τροχιακῶν, βάσει τοῦ συλλογισμοῦ ὅτι πλησίον ἑνὸς πυρῆνος ἡ περιγράφουσα τὸ ἠλεκτρόνιον κυματικὴ συνάρτησις θὰ πρέπει νὰ ὁμοιάζῃ πρὸς μίαν ὑδρογονοειδῆ. Ἀλλ' εὐθὺς ἀμέσως γίνεται ἀντιληπτὸν ὅτι ἡ

ὑπόθεσις αὕτη εἶναι ὑπερβολικῶς ἀφελής. Διότι, ἀφ' ἑνὸς μέν, τὸ ἠλεκτρόνιον ἔστω καὶ πλησίον τοῦ ἑνὸς πυρῆνος δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ «αἰσθάνεται» ἀκριβῶς τὸ αὐτὸ πυρηνικὸν φορτίον ὡς καὶ ἀπουσίᾳ τοῦ ἑτέρου πυρῆνος, ἀφ' ἑτέρου δὲ δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ περιγράφεται ὑπὸ ἀτομικοῦ τροχιακοῦ, ἔχοντος σφαιρικὴν συμμετρίαν περὶ τὸν ἐν λόγῳ πυρῆνα (ὡς ἔχουν τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ τύπου $s$), ἀλλὰ μᾶλλον ὑπὸ ἀτομικοῦ τροχιακοῦ προβλέποντος μεγαλυτέραν πιθανότητα εὑρέσεως τοῦ ἠλεκτρονίου πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ ἑτέρου πυρῆνος.

Ἑπομένως διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν μοριακὸν τροχιακὸν καλύτερον τοῦ (6a) πρέπει νὰ συνδυάσωμεν (νὰ προσθέσωμεν ἢ νὰ ἀφαιρέσωμεν) δύο ἀτομικὰ τροχιακὰ (μὲ κέντρα τὰ $A$ καὶ $B$) τὰ ὁποῖα νὰ μὴ εἶναι ὑδρογονοειδῆ ($1s_a$ καὶ $1s_b$) ἀλλὰ νὰ δύνανται νὰ ἱκανοποιήσουν τὰς δύο ὡς ἄνω ἀπαιτήσεις. Ὡς τοιαῦτα ἀτομικὰ τροχιακὰ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν τὰ ὑβρίδια* $\chi_a$ καὶ $\chi_b$.

$$\chi_a = N\left(e^{-\zeta r_a} + c x e^{-\zeta r_a}\right)$$

$$\chi_b = N\left(e^{-\zeta r_b} + c x e^{-\zeta r_b}\right)$$

μὲ προσδιοριστέους τοὺς συντελεστὰς N, $\zeta$ καὶ c. Ἕκαστον ἐξ αὐτῶν (μὲ ἀρχὴν συντεταγμένων τὸν ἀντίστοιχον πυρῆνα) εἶναι ἄθροισμα δύο ὅρων, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ μὲν πρῶτος ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν περὶ τὸν πυρῆνα του, ὁ δὲ δεύτερος ($c x e^{-\zeta r}$) ὡς περιέχων καὶ τὴν συντεταγμένην $x$, συμπίπτουσαν μὲ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου, ἐκφράζει τὴν δευτέραν ὡς ἄνω ἀπαίτησιν. Ἡ πρώτη ἀπαίτησις ἱκανοποιεῖται δι' ἐκφράσεως τοῦ πυρηνικοῦ φορτίου ὡς $\zeta \neq 1$. Ὁ συντελεστὴς ἀναμίξεως, c, ἐκφράζει τὸ ποσοστὸν χαρακτῆρος $p$, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ ἔχῃ τὸ ὑβρίδιον ἀτομικὸν τροχιακὸν ($\chi$). N εἶναι ὁ συνήθης συντελεστὴς κανονικοποιήσεως, τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ θὰ ἐξαρτηθῇ ἐκ τῶν τιμῶν τῶν $\zeta$ καὶ c.

Συνδυάζοντες ἤδη τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $\chi_a$ καὶ $\chi_b$ δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν μοριακὸν τροχιακόν, τὸ $\chi_+$

$$\chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2S_x}}\,(\chi_a + \chi_b)$$

ἀνάλογον τοῦ (6a), ὅπου $S_x$ θὰ εἶναι τὸ ἀντίστοιχον ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως μεταξὺ $\chi_a$ καὶ $\chi_b$

$$S_x = \int \chi_a\, \chi_b\, d\tau$$

Πρὸς προσδιορισμὸν τῶν συντελεστῶν N, $\zeta$ καὶ c δὲν ἔχομεν παρὰ

---

* Χαρακτηρίζονται ὡς ὑβρίδια διότι εἶναι μίγματα ἀτομικῶν τροχιακῶν $s$ καὶ $p$. Διὰ τὴν ὑβριδοποίησιν γενικώτερον βλ. § IX, **6**.

νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν μέθοδον τῶν παραλλαγῶν. Διὰ συγκεκριμένην τιμὴν τῆς $R$ ὑπολογίζομεν τὰς τιμὰς τῶν $\zeta$ καὶ c διὰ τὰς ὁποίας ἡ ἔκφρασις $\mathscr{E}$ (βλ. IV, **5**, σελ. 65),

$$\mathscr{E} = \int \chi_+ \mathbf{H} \chi_+ \, d\tau$$

γίνεται ἐλαχίστη καὶ τὸ ἐλάχιστον τοῦτο λαμβάνομεν ὡς τιμὴν τῆς ἐνεργείας, E, διὰ τὴν ὑπ' ὄψιν τιμὴν τῆς $R$. Ἐπαναλαμβάνοντες τὸ αὐτὸ διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς $R$, λαμβάνομεν συνάρτησιν, $E = f(R)$, ἡ ὁποία πλησιάζει λίαν ἱκανοποιητικῶς πρὸς τὴν πειραματικὴν (σχ. 31), ἔχουσα ἐλάχιστον ἴσον πρὸς —0.597 *a.u.* εἰς $R = 1.99$ *a.u.* Τὸ σφάλμα εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐνεργείας διαστάσεως περιορίζεται εἰς 5 %. Αἱ ἀντίστοιχοι τιμαὶ τῶν παραμέτρων (διὰ $R = 1.99$ *a.u.*) εἶναι $\zeta = 1.254$ καὶ $c = 0.16$.

Συμπεραίνομεν, κατόπιν τῶν ἀνωτέρω, ὅτι δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν μοριακὰ τροχιακὰ ὡς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς ἀτομικῶν τροχιακῶν εἴτε ἁπλῶν (ὡς ἐπράξαμεν διὰ τὸ $\psi_+$) εἴτε ὑβριδίων (ὡς διὰ τὸ $\chi_+$), δυνάμενα νὰ περιγράψουν μᾶλλον ἱκανοποιητικῶς μίαν κατάστασιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου. Ἐνταῦθα, διὰ τὴν θεμελιώδη κατάστασιν τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὸ μόριον $H_2^+$, διεπιστώσαμεν ὅτι τὸ μοριακὸν τροχιακὸν $\psi_+$ εἶναι ποιοτικῶς ἱκανοποιητικόν, τὸ δὲ ὀλίγον συνθετώτερον $\chi_+$ εἶναι καὶ ποσοτικῶς σχεδὸν ἀκριβές.

## 5. Μοριακὰ τροχιακὰ δεσμευτικὰ καὶ ἀντιδεσμευτικά. Συντονισμός.

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον, ἀναζητοῦντες ἁπλοῦν μοριακὸν τροχιακὸν διὰ τὴν θεμελιώδη κατάστασιν τοῦ $H_2^+$, διεπιστώσαμεν ὅτι πρὸς τοῦτο δυνάμεθα νὰ συνδυάσωμεν δύο θεμελιώδη ἀτομικὰ τροχιακὰ (δηλ. τῆς μορφῆς *1s*) ἔχοντα ὡς κέντρα τοὺς δύο πυρῆνας ἀντιστοίχως, δηλ. τὰ $1s_a$ καὶ $1s_b$. Ἀλλ' ὁ συνδυασμὸς τῶν δύο αὐτῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν εἶναι δυνατὸν νὰ συνίσταται εἰς πρόσθεσιν ἢ ἀφαίρεσιν, ὁπότε λαμβάνομεν ἀντιστοίχως εἴτε τὸ μοριακὸν τροχιακὸν $\psi_+$ (6a) διὰ προσθέσεως, ἢ τὸ $\psi_-$ (6b) δι' ἀφαιρέσεως.

Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸ ἀκριβέστερον μοριακὸν τροχιακόν, τὸ ἐπιτυγχανόμενον διὰ συνδυασμοῦ τῶν $\chi_a$ καὶ $\chi_b$. Δι' ἀφαιρέσεως, λαμβάνομεν μοριακὸν τροχιακόν, $\chi_-$, ἀντίστοιχον τοῦ ἁπλουστέρου $\psi_-$. Ἀλλά, χάριν ἁπλουστεύσεως τῶν συλλογισμῶν, θὰ περιορισθῶμεν πρὸς τὸ παρὸν εἰς θεώρησιν γραμμικῶν συνδυασμῶν ἁπλῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν.

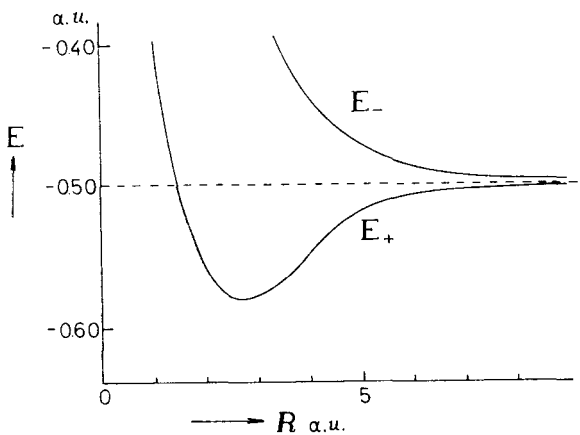
Μεταξὺ τῶν ἁπλουστέρων μοριακῶν τροχιακῶν, $\psi_+$ καὶ $\psi_-$, διεπιστώσαμεν ὅτι εἰς τὸ $\psi_+$ ἀντιστοιχεῖ ἡ ἐνέργεια $E_+$ κατὰ τὴν σχέσιν (9), ἡ ὁποία ἔχει ἐλάχιστον εἰς ὡρισμένην τιμὴν τῆς $R$. Ἀλλὰ ποίαν ἐνέργειαν ἔχει τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ $H_2^+$, ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι εὑρίσκεται εἰς κατάστασιν περιγραφομένην ὑπὸ συναρτήσεως ὡς ἡ $\psi_-$;

***Ἄσκησις:*** Νὰ δειχθῇ ὅτι αἱ συναρτήσεις $\psi_+$ καὶ $\psi_-$ (6a καὶ 6b) εἶναι ὀρθογωνικαὶ πρὸς ἀλλήλας.

Ἡ ἐνέργεια $E_-$, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν $\psi_-$, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ κατὰ τὸν αὐτὸν ἀκριβῶς τρόπον, ὡς ἐγένετο καὶ διὰ τὴν $E_+$. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι:

$$E_- = \frac{\alpha-\beta}{1-S} + \frac{1}{R}\ a.u. \tag{15}$$

Λόγῳ τῆς ἀρνητικῆς τιμῆς τοῦ ὁλοκληρώματος συντονισμοῦ, $\beta$, ἡ $E_-$ δὲν παρουσιάζει ἐλάχιστον, ἀλλ' ἐκ τῆς ὁριακῆς τιμῆς $-0{,}5$ διὰ $R = \infty$, ἀνέρχεται διαρκῶς ὅσον ἡ $R$ τείνει εἰς τὸ μηδὲν (σχ. 34). Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἐὰν τὸ ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται εἰς μοριακὸν τροχιακὸν τοῦ τύπου $\psi_-$, τὸ μόριον εἶναι ἀσταθές, τεῖνον νὰ διασπασθῇ εἰς ἓν ἄτομον ὑδρογόνου καὶ ἓν ἀνεξάρτητον πρωτόνιον εἰς μεγάλην ἀπόστασιν.

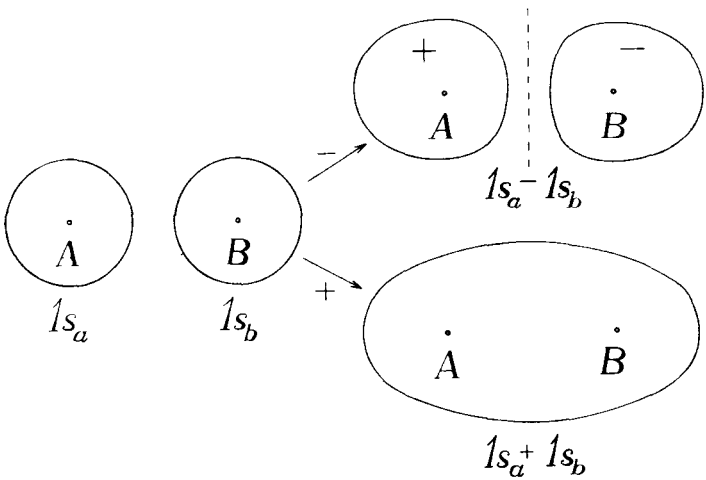



Σχ. 34. Ἐνέργεια δεσμευτικοῦ καὶ ἀντιδεσμευτικοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ.

Μοριακὰ τροχιακά, ὡς τὸ $\psi_+$, τῶν ὁποίων ἡ ἐνέργεια ἔχει ἐλάχιστον δι' ὡρισμένην τιμὴν τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως, ὀνομάζονται

*δεσμευτικά*. Τὰ δὲ ὡς τὸ $\psi_-$, τῶν ὁποίων ἡ ἐνέργεια βαίνει διαρκῶς ἐλαττουμένη αὐξανομένης τῆς $R$, ὀνομάζονται *ἀντιδεσμευτικά*.

Σχηματικῶς δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν τὰ μοριακὰ τροχιακὰ $\psi_+$ καὶ $\psi_-$ ὡς εἰς τὸ σχῆμα 35. Αἱ τοιαῦται παραστάσεις μοριακῶν τροχιακῶν εἶναι ἀνάλογοι ἐκείνων τὰς ὁποίας ἐχρησιμοποιήσαμεν διὰ τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ (βλ. σχ. 8 καὶ 9, σελ. 42). Εἰς τὸ σχῆμα 35 ὑποτίθεται ὅτι παρίστανται τομαὶ ἐπιφανειῶν (ἴσης πιθανότητος) ἐχουσῶν




Σχ. 35 Δεσμευτικὸν καὶ ἀντιδεσμευτικὸν ΜΟ ἐκ συνδυασμοῦ δύο *s* ἀτομικῶν τροχιακῶν.

ἀξονικὴν συμμετρίαν περὶ τὸν ἄξονα $A-B$. Τὸ ἀντιδεσμευτικὸν ΜΟ ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο λοβοὺς μὲ ἀντίθετα σημεῖα διαχωριζομένους ὑπὸ ἑνὸς δεσμικοῦ ἐπιπέδου * καθέτου ἐπὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου. Ἐπὶ τοῦ δεσμικοῦ τούτου ἐπιπέδου ἡ τιμὴ τῆς κυματικῆς συναρτήσεως, $\psi_-$, καὶ κατὰ συνέπειαν καὶ ἡ πιθανότης συναντήσεως τοῦ ἠλεκτρονίου, εἶναι μηδέν. Δηλαδή, τὸ ἠλεκτρόνιον εὑρισκόμενον εἰς μίαν τοιαύτην κατάστασιν ἀποφεύγει τὴν περιοχὴν μεταξὺ τῶν δύο πυρήνων, ἐξηγουμένης, οὕτω, τῆς ἀσταθείας τοῦ μορίου.

Ἀντιθέτως, τὸ δεσμευτικὸν ΜΟ προβλέπει ηὐξημένην πιθανότητα εἰς τὴν περιοχὴν μεταξὺ τῶν πυρήνων καὶ ὁ σχηματισμὸς χημικοῦ

* Ὑπενθυμίζεται ὅτι ὁ ὅρος «δεσμικὸν ἐπίπεδον» (nodal plane) προέρχεται ἐκ τοῦ ὅρου «δεσμός», χρησιμοποιουμένου κατὰ τὴν περιγραφὴν τῶν στασίμων κυμάτων καὶ ὄχι ἐκ τοῦ ὅρου «χημικὸς δεσμός» (bond).

δεσμοῦ ἐξ ἑνὸς ἠλεκτρονίου εἰς τὸ μόριον $H_2^+$ γίνεται κατανοητός.

Ἕνας ἄλλος τρόπος ἑρμηνείας τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ εἰς τὸ $H_2^+$ ἕλκει τὴν ἔμπνευσίν του ἐκ τοῦ γνωστοῦ φαινομένου τοῦ συντονισμοῦ μεταξὺ δύο ἐκκρεμῶν τῆς αὐτῆς ἰδιοσυχνότητος εὑρισκομένων ἐν συζεύξει *. Κατ' αὐτὴν τὴν ἑρμηνείαν, εἰς τὸ μόριον $H_2^+$ δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν συντονισμὸν μεταξὺ τῶν καταστάσεων

$$\begin{array}{ccccccc} H & + & H^+ & \leftrightarrow & H^+ & + & H \\ A & & B & & A & & B \\ 1s_a & & & \leftrightarrow & & & 1s_b \end{array}$$

δηλ. μεταξὺ δύο καταστάσεων τοῦ ἠλεκτρονίου κατὰ τὰς ὁποίας ἄλλοτε μὲν τοῦτο περιγράφεται ὑπὸ τῆς συναρτήσεως $1s_a$, ἄλλοτε δὲ ὑπὸ τῆς $1s_b$. Τὸ μηχανικὸν ὅμως τοῦτο παράδειγμα, εὐρύτατα χρησιμοποιηθὲν παλαιότερον, ὡδήγησε συχνάκις εἰς τὴν παρερμηνείαν ὅτι δῆθεν ἡ Κυματομηχανικὴ ἀντιλαμβάνεται τὸ $H_2^+$ τρόπον τινὰ ὡς μῖγμα ἰσορροπίας μεταξὺ δύο διακεκριμένων ἠλεκτρονιακῶν διατάξεων.

Ἡ ἑρμηνεία τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ βάσει τοῦ φαινομένου τοῦ συντονισμοῦ δὲν χρησιμοποιεῖται πλέον. Προτιμοτέρα εἶναι ἡ χρησιμοποιοῦσα τὴν ἔννοιαν τῆς πιθανότητος ὡς ἀνωτέρω. Ἐπειδὴ ὅμως τὰ μοριακὰ τροχιακὰ ἐκφράζονται κατὰ κανόνα ὡς γραμμικοὶ συνδυασμοὶ ἀτομικῶν τροχιακῶν (καὶ τοῦτο πρὸς διευκόλυνσιν τῶν ὑπολογισμῶν) ἡ μαθηματικὴ ὁμοιότης μὲ τὸ μηχανικὸν φαινόμενον τοῦ συντονισμοῦ εἶναι ἀναπόφευκτος. Ἡ ἔννοια δηλ. τοῦ συντονισμοῦ δὲν ὑπαγορεύεται ὑπὸ τῆς Κυματομηχανικῆς, ἀλλ' αὕτη ἔχει ὑπεισέλθει εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ λόγῳ τῆς συγκεκριμένης προσεγγιστικῆς μεθόδου (LCAO) τὴν ὁποίαν χρησιμοποιοῦμεν. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ ἐλάχιστον εἰς τὴν ἐνέργειαν $E_+$ τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ $H_2^+$ οἱ ὑπολογισμοί μας ἀπέδειξαν ὅτι ὀφείλεται εἰς τὸ ὁλοκλήρωμα συντονισμοῦ, $\beta$. Ἀλλ' ἐὰν ἐφαρμόσωμεν ἄλλην μέθοδον ὑπολογισμοῦ τῆς ἐνεργείας τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ $H_2^+$, μὴ χρησιμοποιοῦσαν ἀτομικὰ τροχιακά, οὔτε τὸ ὁλοκλήρωμα συντονισμοῦ οὔτε οἱαδήποτε μαθηματικὴ ὁμοιότης μὲ τὸ φαινόμενον τοῦ συντονισμοῦ ἐμφανίζονται. Καὶ ὅμως ἡ ἄλλη αὕτη μέθοδος ὑπολογισμοῦ δύναται νὰ εἶναι ποσοτικῶς ἀσυγκρίτως ἀκριβεστέρα τῆς μεθόδου LCAO, ὡς ἐπὶ παραδείγματι ἡ ὑπαινιχθεῖσα εἰς τὴν παράγραφον **2** μέθοδος ἀκριβοῦς λύσεως τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως τοῦ $H_2^+$ εἰς ἐλλειπτικὰς συντεταγμένας.

Ὥστε ὁ συντονισμὸς δὲν ὑπάρχει εἰς τὸ μόριον, ἀλλὰ εἰς τοὺς ὑπο-

---

* Βλ. Κ. Δ. Ἀλεξοπούλου, «Μηχανικὴ — Ἀκουστική», 1960, σελ. 147.

λογισμούς μας. Συντονισμὸν θὰ συναντήσωμεν ἀργότερον καὶ εἰς ἄλλα προβλήματα.

## 6. Μοριακὰ τροχιακὰ σ καὶ π. Συμβολισμός.

Εἰς τὰς προηγηθείσας παραγράφους ἐμελετήσαμεν τὰ δύο μοριακὰ τροχιακά, δεσμευτικὸν καὶ ἀντιδεσμευτικόν, τὰ ὁποῖα προέρχονται ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ δύο $1s$-ἀτομικῶν τροχιακῶν ἑκατέρωθεν.

Διὰ τὰς ὑψηλοτέρας στάθμας ἐνεργείας τοῦ ἠλεκτρονίου τοῦ $H_2^+$ δυνάμεθα, ὁμοίως, νὰ φαντασθῶμεν μοριακὰ τροχιακὰ προερχόμενα ἐκ συνδυασμῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν ἐνεργείας ὑψηλοτέρας τῆς τοῦ $1s$.

Τὸ ἀμέσως ἀνώτερον εἶναι τὸ $2s$. Θεωροῦμεν λοιπὸν δύο ἀτομικὰ τροχιακὰ $2s_a$ καὶ $2s_b$ μὲ κέντρα τοὺς πυρῆνας $A$ καὶ $B$ ἀντιστοίχως (βλ. σελ. 153) καὶ συνδυάζοντες αὐτὰ (διὰ προσθέσεως καὶ ἀφαιρέσεως) ὡς ἐπράξαμεν μὲ τὰ $1s_a$ καὶ $1s_b$, λαμβάνομεν ἓν δεσμευτικὸν καὶ ἓν ἀντιδεσμευτικὸν MO:

$$\frac{1}{\sqrt{2-2S}}(2s_a - 2s_b) \cong \sigma_u{}^*2s \qquad (16b)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2+2S}}(2s_a + 2s_b) \cong \sigma_g 2s \qquad (16a)$$

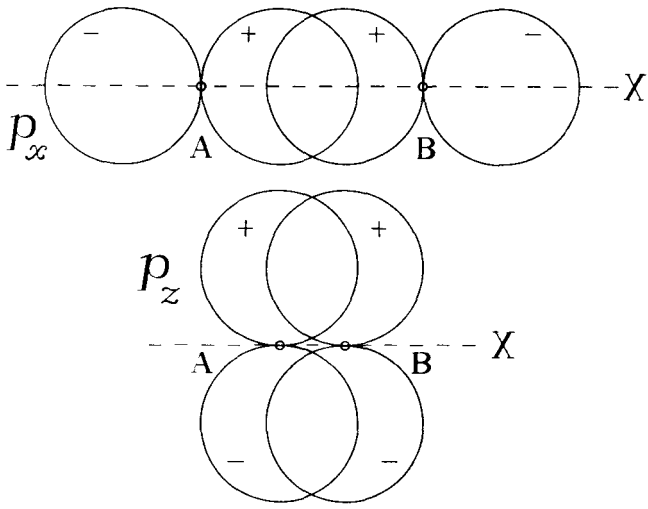
Ἡ μορφὴ τούτων ὀὲν διαφέρει τῆς τοῦ σχήματος 35, εἰμὴ μόνον κατὰ τὸ ὅτι ἐκτείνονται εἰς ἀποστάσεις ἀπὸ τῶν πυρήνων μεγαλυτέρας. Ἡ ἐνέργειά των ἔχει ὡς εἰς τὸ σχῆμα 34, ἀλλά, βεβαίως, εἶναι μετατοπισμένη εἰς ὑψηλοτέρας τιμάς.

Διὰ νὰ συνδυάσωμεν ἀτομικὰ τροχιακὰ τύπου $p$ διακρίνομεν δύο περιπτώσεις (σχ. 36). Ἡ πρώτη εἶναι ἡ τῶν $2p_x$, τὰ ὁποῖα διευθύνονται κατὰ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου καὶ ἡ δευτέρα ἡ τῶν $2p_y$ καὶ $2p_z$ διευθυνομένων καθέτως πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ μορίου. Ἐκ τῆς δευτέρας περιπτώσεως εἰς τὸ σχῆμα 36 δεικνύεται μόνον ὁ συνδυασμὸς τῶν $p_z$. Διὰ τὰ $p_y$ τὸ σχῆμα εἶναι ὅμοιον μὲ τὸ τῶν $p_z$ ἀλλὰ κατόπιν περιστροφῆς του κατὰ $90^0$ περὶ τὸν ἄξονα $A-B$.

Εἰς τὸ σχῆμα 37 δεικνύονται παραστατικῶς τὰ μοριακὰ τροχιακὰ τὰ ὁποῖα προκύπτουν ἐκ τῶν δυνατῶν συνδυασμῶν τῶν $2p$-ἀτομικῶν τροχιακῶν. Δεξιὰ καὶ ἀριστερὰ εἶναι οἱ δύο ὡς ἄνω τύποι $p$-ἀτομικῶν τροχιακῶν μὲ κέντρα τοὺς πυρῆνας $A$ καὶ $B$. Εἰς τὴν κεντρικὴν στήλην φαίνονται τὰ προκύπτοντα μοριακὰ τροχιακὰ κατ' αὔξουσαν ἐνέργειαν ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω.

Ἐκ τῶν δύο $2p_x$ ἀτομικῶν τροχιακῶν προκύπτουν, διὰ προσθέσεως μὲν τὸ σημειούμενον ὡς $\sigma_g 2p$ καὶ δι' ἀφαιρέσεως τὸ $\sigma_u{}^*2p$. Ἐκ τῶν δύο $2p_z$ προκύπτουν ἀντιστοίχως τὰ $\pi_u 2p$ καὶ $\pi_g{}^*2p$.

Ὁ χρησιμοποιούμενος συμβολισμὸς διὰ τὰ μοριακὰ τροχιακὰ ἀπο-




Σχ. 36. Δύο τρόποι ὑπερκαλύψεως $p$-ἀτομικῶν τροχιακῶν.

τελεῖται ἀπὸ δύο μέρη: Τὸ δεύτερον, τὸ ὁποῖον εἰς τὰ τέσσαρα μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ σχ. 37 εἶναι κοινὸν δηλ. $2p$, ἐκφράζει τὴν προέλευσιν, ἢ ἀντιστρόφως, τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ εἰς τὰ ὁποῖα ἀποσυντίθεται τὸ μοριακὸν τροχιακὸν ἐὰν οἱ δύο πυρῆνες ἀπομακρυνθοῦν ἐπαρκῶς. Τὸ πρῶτον μέρος τοῦ συμβολισμοῦ περιέχει α) ἓν ἑλληνικὸν πεζὸν γράμμα, $\sigma$, $\pi$ ἢ $\delta$, β) κάτω δεξιὰ αὐτοῦ τὸν δείκτην $g$ ἢ $u$ καὶ γ) ἕνα ἀστερίσκον ἢ ὄχι.

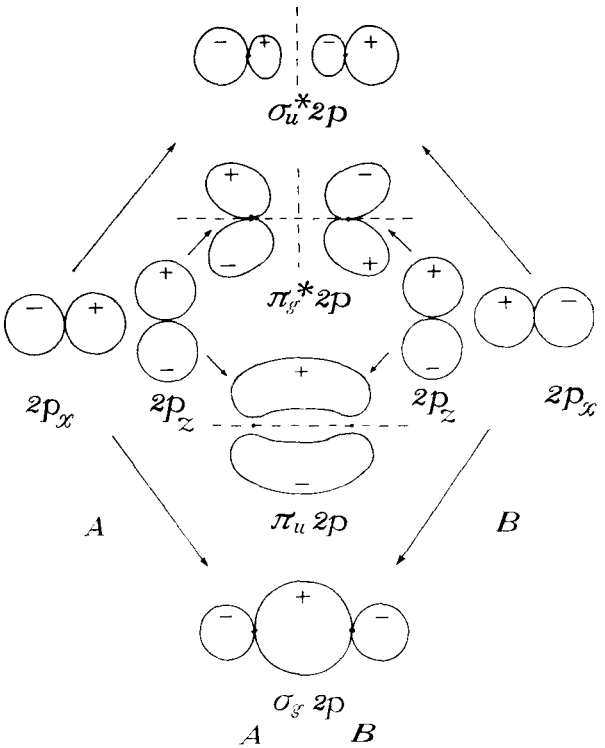
Τὸ σύμβολον $\sigma$, $\pi$ ἢ $\delta$ ἐκφράζει τὴν συμμετρίαν τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ περὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου. Μοριακὰ τροχιακὰ ἔχοντα ἀξονικὴν συμμετρίαν περὶ αὐτὸν τὸν ἄξονα χαρακτηρίζονται ὡς $\sigma$. Ὡς $\pi$ χαρακτηρίζονται τὰ ἔχοντα ἓν δεσμικὸν ἐπίπεδον διερχόμενον διὰ τοῦ ἄξονος. Ὡς $\delta$ τὰ ἔχοντα δύο δεσμικὰ ἐπίπεδα κάθετα μεταξύ των καὶ διερχόμενα, ἀμφότερα, διὰ τοῦ ἄξονος τοῦ μορίου†.

---

† Μοριακὰ τροχιακὰ $\delta$ δύνανται νὰ προκύψουν ἐκ συνδυασμοῦ $3d$-ἀτομικῶν τροχιακῶν. Ἀλλὰ ταῦτα, ὡς ἔχοντα σημαντικῶς ὑψηλὴν ἐνέργειαν, ἐμφανίζονται πολὺ σπανιώτερον.

Ὁ ἀστερίσκος σημαίνει ὅτι τὸ μοριακὸν τροχιακὸν εἶναι ἀντιδεσμευτικόν. Τοῦτο φαίνεται ἀπὸ τὴν ὕπαρξιν δεσμικοῦ ἐπιπέδου καθέτου πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ μορίου εἰς τὴν περιοχὴν μεταξὺ τῶν πυρήνων. Τὰ δεσμευτικὰ ΜΟ δὲν ἔχουν ἀστερίσκον.

Ὁ δείκτης $g$ ἢ $u$ ἐκφράζει τὴν συμμετρίαν τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ




Σχ. 37. Μοριακὰ τροχιακὰ (εἰς τὸ μέσον) προερχόμενα ἐκ συνδυασμῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν $2p$ (ἑκατέρωθεν).

ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας τοῦ μορίου†. Τὸ ἀρχικόν, $g$, τοῦ γερμανικοῦ ὅρου *gerade* σημαίνει ὅτι τὸ μοριακὸν τροχιακὸν εἶναι συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας. Τὸ δὲ $u$, ἐκ τοῦ *ungerade*, ὅτι τοῦτο εἶναι ἀντισυμμετρικόν††.

---

† Εἰς ἓν διατομικὸν μόριον, κέντρον συμμετρίας ὑπάρχει, ὡς εἶναι εὐνόητον, μόνον ἐὰν τὰ δύο ἑκατέρωθεν ἄτομα εἶναι ὅμοια, ὡς π.χ. εἰς τὰ $H_2^+$, $H_2$, $N_2$, $O_2$ κλπ.

†† Ὡς θὰ ἴδωμεν, ἡ γνῶσις τῆς συμμετρίας τῶν μοριακῶν τροχιακῶν ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς ἑρμηνείας τῶν μοριακῶν φασμάτων.

Τὰ γράμματα $\sigma$, $\pi$, $\delta$, εἶναι, προφανῶς, τὰ ἑλληνικὰ ἀντίστοιχα τῶν λατινικῶν $s, p, d$, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν ἀτομικῶν τροχιακῶν (βλ. § III, **4**, σελ. 41-44).

Εἰς αὐτὸ τὸ σημεῖον ἀντιλαμβανόμεθα ἤδη διατὶ εἰς τὰ προηγούμενα ἐχαρακτηρίσαμεν ὡς $\sigma_g 1s$ καὶ $\sigma_u{}^*1s$ τὰ μοριακὰ τροχιακὰ (6a) καὶ (6b)· ταῦτα προκύπτουν ἐκ συνδυασμοῦ $1s$-ἀτομικῶν τροχιακῶν, ἔχουν ἀμφότερα ἀξονικὴν συμμετρίαν περὶ τὸν ἄξονα $A - B$ (σχ. 35) καὶ τὸ ἀντιδεσμευτικὸν (6b) σημειοῦται δι' ἀστερίσκου. Τὰ αὐτὰ ἰσχύουν καὶ διὰ τὰ $\sigma_g 2s$ καὶ $\sigma_u{}^*2s$ (16a καὶ b) πλὴν τοῦ ὅτι ταῦτα προέρχονται ἐκ συνδυασμοῦ τῶν $2s$-ἀτομικῶν τροχιακῶν.

Ἡ ὕπαρξις δεσμικῶν ἐπιπέδων εἰς ἕνα ΜΟ δύναται εὐκόλως νὰ συναχθῇ ἐκ τῆς μορφῆς τῶν συνδυαζομένων ἀτομικῶν τροχιακῶν καὶ ἐκ τοῦ ἐὰν ὁ συνδυασμὸς συνίσταται εἰς πρόσθεσιν ἢ ἀφαίρεσιν. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ $\pi_g{}^*2p$ (σχ. 37) προέρχεται ἐξ ἀφαιρέσεως τοῦ $2p_{zb}$ ἐκ τοῦ $2p_{za}$, τούτων ἐχόντων τοὺς ἄξονας τῶν $Z$ παραλλήλους καὶ ὁμορρόπους (σχ. 36). Τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $p_z$ ἔχουν ἐξ ἀρχῆς ἓν δεσμικὸν ἐπίπεδον ἕκαστον. Τὰ δύο αὐτὰ δεσμικὰ ἐπίπεδα, ἐν προκειμένῳ, συμπίπτουν. Ἐπ' αὐτοῦ τοῦ ἐπιπέδου ἀμφότερα τὰ $p_z$ ἔχουν τὴν τιμὴν μηδὲν καὶ κατὰ συνέπειαν μηδενικὴ θὰ εἶναι καὶ ἡ τιμὴ τοῦ προκύπτοντος, ἐκ προσθέσεως ἢ ἀφαιρέσεως, μοριακοῦ τροχιακοῦ, τὸ ὁποῖον, ὡς ἐκ τούτου, θὰ εἶναι τροχιακὸν $\pi$. Ἀλλ' εἰδικώτερον ἐὰν πρόκειται περὶ ἀφαιρέσεως, θὰ ὑπάρχῃ καὶ ἓν ἄλλον ἐπίπεδον, κάθετον ἐπὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου καὶ εἰς τὸ μέσον αὐτοῦ. Εἰς ἕκαστον σημεῖον τοῦ ἐπιπέδου αὐτοῦ αἱ συναρτήσεις $p_{za}$ καὶ $p_{zb}$ θὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμήν, λόγῳ ἰσότητος τῶν ἀποστάσεων $r_a$ καὶ $r_b$ καὶ τῶν συντεταγμένων $z_a$ καὶ $z_b$. Καὶ τὸ προκῦπτον δι' ἀφαιρέσεως μοριακὸν τροχιακὸν θὰ ἔχῃ ἐπ' αὐτοῦ τὴν τιμὴν μηδέν. Θὰ ἔχῃ δηλ. ἐγκάρσιον δεσμικὸν ἐπίπεδον καὶ ἑπομένως θὰ εἶναι ἀντιδεσμευτικόν.

Ἑκατέρωθεν ἑνὸς δεσμικοῦ ἐπιπέδου, ὡς εἶναι εὐνόητον, ἡ συνάρτησις ἔχει ἀντίθετα σημεῖα.

Διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν ὡς $g$ ἢ $u$, φέρομεν μίαν εὐθεῖαν διὰ τοῦ κέντρου τοῦ μορίου πρὸς τυχοῦσαν διεύθυνσιν καὶ ἐπ' αὐτῆς λαμβάνομεν δύο σημεῖα εἰς ἴσας ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ κέντρου. Ἐπὶ τῶν σημείων αὐτῶν ἡ κυματικὴ συνάρτησις πρέπει νὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν ἀπόλυτον τιμήν. Ἀλλ' ἐὰν αἱ δύο τιμαὶ τῆς συναρτήσεως συμπίπτουν καὶ κατὰ σημεῖον, τότε αὕτη εἶναι συμμετρικὴ ($g$), ἄλλως ἀντισυμμετρικὴ ($u$) ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας†.

---

† Εἰς μόρια μὴ ἔχοντα κέντρον συμμετρίας δὲν ὑπάρχει διάκρισις τῶν καταστάσεων εἰς $g$ καὶ $u$.

Εἰς τὸ σχῆμα 37 δὲν περιέχονται οἱ συνδυασμοὶ τῶν $2p_y$ - ἀτομικῶν τροχιακῶν. Ἐξ αὐτῶν θὰ προκύψουν, ἀκριβῶς ὅπως καὶ ἐκ τῶν $2p_z$, δύο μοριακὰ τροχιακά, $\pi_u 2p$ καὶ $\pi_g{}^*2p$, ὅμοια μὲ τὰ τοῦ σχήματος 37, ἀλλὰ κατόπιν περιστροφῆς αὐτῶν κατὰ $90^0$ περὶ τὸν ἄξονα τῶν $X$. Ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχει λόγος καθορίζων τὴν διεύθυνσιν τῶν ἀξόνων $Y$ καὶ $Z$, τὰ ἐκ τῶν $p_y$ προκύπτοντα MO θὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν μὲ τὰ ἐκ τῶν $p_z$. Τοῦτο σημαίνει κατὰ τὰ γνωστὰ (§ III **5**, σελ. 44) ὅτι τὰ μοριακὰ τροχιακὰ $\pi_u 2p$ καὶ $\pi_g{}^*2p$ εἶναι διπλῶς ἐκφυλισμένα καί, κατὰ συνέπειαν, δύνανται νὰ φιλοξενήσουν ἀνὰ 4 ἠλεκτρόνια ἕκαστον.

Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας ἑκάστου ἐκ τῶν ὡς ἄνω μοριακῶν τροχιακῶν δύναται νὰ γίνῃ κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ὡς εἴδομεν εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ $\sigma_g 1s$ (§ **4**, σελ. 156). Ἡ ἐνέργεια τοῦ ἑκάστοτε δεσμευτικοῦ καὶ ἀντιδεσμευτικοῦ συνδυασμοῦ θὰ ἐκφράζεται ὑπὸ σχέσεων ὡς αἱ (9) καὶ (15) ἀντιστοίχως.

## 7. Ἡ ἀρχὴ τῆς μεγίστης ὑπερκαλύψεως. Ἡ συμμετρία τῶν συνδυασμῶν.

Ὡς εἴδομεν, κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐνεργείας ἑνὸς δεσμευτικοῦ MO κατὰ τὴν σχέσιν (9), σημασίαν ἔχει ἡ τιμὴ τοῦ ὁλοκληρώματος ὑπερκαλύψεως, $S$, διότι μετ' αὐτοῦ αὐξάνει (ἀπολύτως) καὶ ἡ τιμὴ τοῦ ὁλοκληρώματος συντονισμοῦ $\beta$ καὶ δὴ κατ' ἀναλογίαν, ἐνῶ ἡ ἀντίστοιχος αὔξησις τῆς τιμῆς τοῦ $\alpha$ εἶναι μικροτέρα. Ὅσον δὲ μεγαλυτέρα ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ $\beta$, τόσον χαμηλότερον εὑρίσκεται τὸ ἐλάχιστον τῆς ἐνεργείας (πρβλ. σχ. 33).

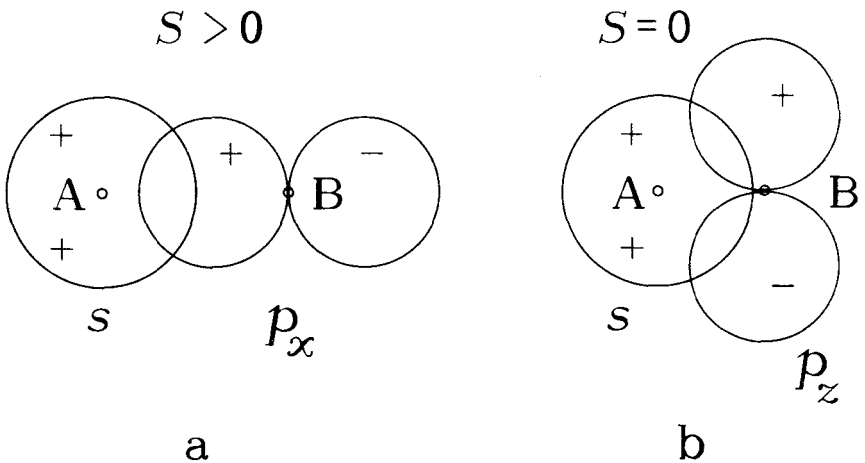
Κατὰ συνέπειαν, ὅσον μεγαλυτέραν ὑπερκάλυψιν ἔχουν δύο ἀτομικὰ τροχιακά, τόσον ἱκανοποιητικώτερα εἶναι τὰ μοριακὰ τροχιακὰ τὰ ὁποῖα προκύπτουν ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ των. Τὸ συμπέρασμα τοῦτο εἶναι γνωστὸν ὡς «ἀρχὴ τῆς μεγίστης ὑπερκαλύψεως». Τὴν ἀρχὴν αὐτὴν ἀκολουθοῦμε πάντοτε ὅταν καταστρώνωμεν συνδυασμοὺς ἀτομικῶν τροχιακῶν.

Ἵνα μαντεύωμεν ἑκάστοτε τοὺς πλέον ἐπιτυχεῖς συνδυασμοὺς διαθέτομεν δύο κριτήρια: Τὸ πρῶτον εἶναι ὅτι τὰ πρὸς συνδυασμὸν ἀτομικὰ τροχιακὰ πρέπει νὰ ἔχουν παραπλησίαν ἐνέργειαν καὶ εἰδικώτερον εἰς τὰ ὁμοπυρηνικὰ μόρια, ἴσην ἐνέργειαν. Τὸ δεύτερον κριτήριον εἶναι ὅτι πρέπει νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν συμμετρίαν περὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου.

Ἡ σπουδαιότης τῆς συμμετρίας φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 38. Ἡ συμμετρία δὲν ἀπαγορεύει τὸν συνδυασμὸν ἑνὸς $s$ καὶ ἑνὸς $p_x$ ἀτομικοῦ τρο-

χιακοῦ εἰμὴ μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμοπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου. Τὸ ἐάν, βεβαίως, εἷς τοιοῦτος συνδυασμὸς θὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἢ ὄχι, θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ ὁλοκληρώματος ὑπερκαλύψεως.

Ἀντιθέτως, ὁ συνδυασμὸς ἑνὸς $s$ μὲ ἕνα $p_z$ ἀτομικὸν τροχιακὸν (σχ. 38b) εἶναι ἀδύνατος. Ἐάν, πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ ὁλοκληρώματος ὑπερκαλύψεως, διαιρέσωμεν τὸν χῶρον εἰς ἄνω καὶ κάτω ἑνὸς ἐπιπέδου καθέτου ἐπὶ τὸ τοῦ σχήματος 38b καὶ διερχομένου διὰ τῶν δύο




Σχ. 38. Συνδυασμοὶ ἀτομικῶν τροχιακῶν (a) ἐπιτρεπόμενος καὶ (b) ἀδύνατος διὰ λόγους συμμετρίας

πυρήνων, θὰ παρατηρήσωμεν ὅτι τὰ στοιχεῖα τοῦ ὁλοκληρώματος $s \cdot p_z \cdot d\tau$ ἄνω μὲν τοῦ ἐπιπέδου αὐτοῦ εἶναι ὅλα θετικὰ ($s$ καὶ $p_z$ ὁμόσημα), κάτω δὲ ἀρνητικὰ ($s$ καὶ $p_z$ ἑτερόσημα). Ἐπειδὴ δὲ εἰς ἕκαστον θετικὸν στοιχεῖον ἀντιστοιχεῖ ἓν ἀρνητικὸν ἴσης ἀπολύτου τιμῆς, τὸ ἄθροισμα ὅλων, δηλ. τὸ ὁλοκλήρωμα $S$, εἶναι μηδέν.

Ἀλλὰ καὶ δι' ἄλλον λόγον, συνδυασμοὶ ἀτομικῶν τροχιακῶν μὲ διάφορον ἀξονικὴν συμμετρίαν, ὡς τὰ $s$ καὶ $p_z$, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἔχουν φυσικὸν νόημα. Ἡ προκύπτουσα ἐκ προσθέσεως τῶν $s$ καὶ $p_z$ συνάρτησις θὰ ἐδείκνυε μίαν ἀφύσικον κατανομὴν φορτίου. Οὔτε συμμετρική, οὔτε ἀντισυμμετρικὴ θὰ ἦτο αὕτη ὡς πρὸς οἱονδήποτε στοιχεῖον συμμετρίας τοῦ μορίου, ἀλλὰ ἀσύμμετρος. Κατὰ συνέπειαν μία τοιαύτη συνάρτησις πρὸς οὐδεμίαν πραγματικὴν κυματικὴν συνάρτησιν εἶναι δυνατὸν νὰ ὁμοιάζῃ.

Ἐπίσης καὶ ὁ συνδυασμὸς $s + p_x$ εἶναι ἀφύσικος δι' ἓν ὁμοπυρηνικὸν διατομικὸν μόριον, διότι εἶναι ἀσύμμετρος ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμ-

μετρίας. Οὗτος ἐπιτρέπεται μόνον εἰς ἑτεροπυρηνικὰ διατομικὰ καὶ εἰς πολυατομικὰ μόρια.

Ὁ ἀναγνώστης καλεῖται νὰ πείσῃ ἑαυτόν, δι' ἀναλόγων ὡς ἄνω συλλογισμῶν, ὅτι εἰς ὁμοπυρηνικὰ διατομικὰ μόρια, οὔτε οἱ συνδυασμοὶ ἐκ δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν τοῦ τύπου $1s_a + 2s_b$ καὶ $2p_x + 2p_z$ ἔχουν φυσικὸν νόημα.

Καταλήγομεν λοιπὸν ὅτι, δι' ἓν ὁμοπυρηνικὸν διατομικὸν μόριον, ὡς τὸ $H_2^+$, τὰ μοριακὰ τροχιακά, τὰ ὁποῖα δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν ὡς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς *δύο μόνον* ἀτομικῶν τροχιακῶν, ἐκ τῶν $1s$, $2s$ καὶ $2p$ ἑκατέρωθεν, εἶναι μόνον τὰ ἀναφερθέντα εἰς τὰς προηγουμένας παραγράφους, δηλ. τὰ προκύπτοντα ἐκ συνδυασμῶν δύο ὁμοίων ἀτομικῶν τροχιακῶν ἑκατέρωθεν Ἐκ τῆς συμμετρίας των ταῦτα χαρακτηρίζονται κατὰ σειρὰν ὡς,

$$\sigma_g 1s,\ \sigma_u{}^* 1s,\ \sigma_g 2s,\ \sigma_u{}^* 2s,\ \sigma_g 2p,\ \pi_u 2p,\ \pi_g{}^* 2p,\ \sigma_u{}^* 2p \qquad (17)$$

Βεβαίως, ἀπὸ ἀπόψεως ἐνεργείας, ὡς εἴδομεν εἰς τὴν παράγραφον **4**, ἓν μοριακὸν τροχιακὸν τὸ ὁποῖον παρίσταται ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς δύο μόνον ἀτομικῶν τροχιακῶν δὲν εἶναι ἐπαρκῶς ἀκριβές. Ἀλλά, διὰ πολλὰ προβλήματα δὲν εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γνωρίζωμεν τὴν ἀκριβῆ τιμὴν τῆς ἐνεργείας τῶν διαφόρων μοριακῶν τροχιακῶν. Σημασίαν ἔχει ὅτι ἐκ τῶν δεδομένων τῆς Φασματοσκοπίας γνωρίζομεν ὅτι ὑπάρχουν μοριακὰ τροχιακὰ ἔχοντα ἕκαστον ὡρισμένον τύπον συμμετρίας ὡς ἐκφράζει ἡ σειρὰ (17). Ἐπὶ παραδείγματι, γνωρίζομεν ὅτι τὸ μοριακὸν τροχιακὸν διὰ τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ $H_2^+$ εἰς θεμελιώδη κατάστασιν ὀφείλει νὰ εἶναι μία κυματικὴ συνάρτησις μὲ συμμετρίαν $\sigma_g$. Ὁ συνδυασμὸς $\psi_+$ (6a) ἀποτελεῖ μίαν χονδροειδῆ ἀπόπειραν ἀναπαραστάσεως τοῦ πραγματικοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ $\sigma_g\ 1s$ ὡς ἀποκαλύπτει ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας (σχ. 33). Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τοὺς λοιποὺς συνδυασμοὺς τοὺς ὁποίους κατεστρώσαμεν εἰς τὰς παραγράφους **4, 5** καὶ **6**.

Ἐν τούτοις, ὅλοι αὐτοὶ οἱ συνδυασμοὶ ἀποδίδουν πιστῶς τὴν συμμετρίαν τῶν μοριακῶν τροχιακῶν, τὰ ὁποῖα ὑποτίθεται ὅτι παριστοῦν.

Ἐὰν θέλωμεν νὰ ἔχωμεν καλύτερα μοριακὰ τροχιακὰ πρέπει νὰ ἐπεκτείνωμεν τοὺς συνδυασμούς μας εἰς περισσότερα τῶν δύο ἀτομικὰ τροχιακά. Τοῦτο ἐπράξαμεν εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ $\sigma_g\ 1s$ τὴν ἐνέργειαν τοῦ ὁποίου, ὡς εἴδομεν, ἀποδίδει πολὺ καλύτερον ὁ συνδυασμὸς $\chi_+$ (σελ. 160). Ἡ συνάρτησις αὕτη εἶναι πράγματι γραμμικὸς συνδυασμὸς τεσσάρων ἀτομικῶν τροχιακῶν, $s_a$, $p_{xa}$, $s_b$ καὶ $p_{xb}$ καὶ ἔχει τὴν ἀπαιτουμένην συμμετρίαν $\sigma_g$. Ἀναλόγους συνδυασμοὺς ἐκ τεσσάρων ἢ καὶ περισσοτέρων ἀτομικῶν τροχιακῶν καὶ μὲ τὴν πρέπουσαν συμμετρίαν

θὰ ἠδυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν καὶ διὰ τὰ ἀνωτέρας ἐνεργείας μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ $H_2^+$.

Ἀλλὰ τοῦτο ἔχει σχετικῶς μικροτέραν σημασίαν διὰ τὰ προβλήματα τὰ ὁποῖα θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν εἰς τὰ ἑπόμενα. Τὸ οὐσιῶδες εἶναι ἡ ὕπαρξις τῶν μοριακῶν τροχιακῶν (17). Εἰς αὐτὰ θὰ φαντασθῶμεν, ἐν συνεχείᾳ, τοποθετούμενα τὰ ἠλεκτρόνια πρὸς οἰκοδόμησιν τῶν ὁμοπυρηνικῶν διατομικῶν μορίων, ἀνὰ δύο εἰς ἕκαστον μὴ ἐκφυλισμένον καὶ μέχρι 4 εἰς τὰ διπλῶς ἐκφυλισμένα $\pi_u 2p$ καὶ $\pi_g{}^* 2p$.