ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XII

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

1. Δυσχέρειαι καὶ ἁπλουστεύσεις.

Ἡ ἀκριβὴς ποσοτικὴ μελέτη τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν μορίων, εἶναι, βεβαίως, εἷς ἐκ τῶν κυριωτέρων σκοπῶν τῆς Κβαντικῆς Χημείας. Ἡ ἀκριβής, ὅμως, κβαντομηχανικὴ περιγραφὴ τῶν ἠλεκτρονίων ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου, ἔστω καὶ σχετικῶς ἁπλοῦ, προσκρούει εἰς δυσχερείας σχεδὸν ἀνυπερβλήτους. Χάριν παραδείγματος, ἂς ἐπιχειρήσωμεν νὰ καταστρώσωμεν τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν ἑνὸς μορίου περιέχοντος 10 ἠλεκτρόνια, ὡς εἶναι τὰ μόρια H_2O, NH_3, CH_4, κλπ.

Βεβαίως θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν προσέγγισιν Born - Oppenheimer (§ VII, **1**), δηλ., κατὰ τὴν κατάστρωσιν τοῦ Χαμιλτωνείου διὰ τὰ ἠλεκτρόνια, οἱ πυρῆνες θὰ θεωρηθοῦν ἀκίνητοι ὡς πρὸς τὸ σύστημα ἀναφορᾶς. Οὕτως ὁ Χαμιλτώνειος, **H**, θὰ περιέχῃ τοὺς ἑξῆς ὅρους.

α) Τοὺς Λαπλασιανοὺς τελεστὰς διὰ τὰ 10 ἠλεκτρόνια, τοὺς ἐκφράζοντας τὴν κινητικήν των ἐνέργειαν, ἤτοι (εἰς *α. u.*):

$$-\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2+\ldots+\nabla_{10}^2\right) \tag{1}$$

β) Τοὺς ὅρους τοὺς ἐκφράζοντας τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν ἑκάστου ἠλεκτρονίου λόγῳ ἕλξεώς του ὑπὸ τῶν πυρήνων τοῦ μορίου, A, B κλπ.

$$\begin{aligned} &-Z_A\left(\frac{1}{r_{1A}}+\frac{1}{r_{2A}}+\ldots+\frac{1}{r_{10A}}\right)\\ &-Z_B\left(\frac{1}{r_{1B}}+\frac{1}{r_{2B}}+\ldots+\frac{1}{r_{10B}}\right)\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{2}$$

γ) Τοὺς ὅρους ἀμοιβαίας ἀπώσεως μεταξὺ τῶν ἠλεκτρονίων ἤτοι (βλ. σελ. 103):

$$\sum_{ij(j>)} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3}$$

δ) Τοὺς ὅρους ἀμοιβαίας ἀπώσεως μεταξὺ τῶν πυρήνων:

$$1/R_{AB} + 1/R_{A\Gamma} + 1/R_{B\Gamma} \ldots \tag{4}$$

Εἶναι μάταιος κόπος ἀκόμη καὶ ἁπλῶς νὰ γραφῇ μία κυματικὴ ἐξίσωσις

$$\mathbf{H}\,\psi = \mathbf{E}\,\psi \tag{5}$$

τῆς ὁποίας ὁ Χαμιλτώνειος περιέχει ὅρους ὡς οἱ ἀνωτέρω, διὰ μόριον συγκροτούμενον ἐκ τριῶν ἢ περισσοτέρων ἀτόμων. Μὲ τὰς σημερινὰς δυνατότητας ἡ λύσις μιᾶς τοιαύτης διαφορικῆς ἐξισώσεως εἶναι ἀδύνατος, ἀκόμη καὶ διὰ τὴν ἁπλουστέραν περίπτωσιν συστήματος ἐκ τριῶν πυρήνων καὶ ἑνὸς ἠλεκτρονίου.

Ὅθεν, ἐκλειπούσης πάσης ἐλπίδος ἀκριβοῦς λύσεως τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου πρὸς ἀνεύρεσιν τῶν πραγματικῶν ἰδιοσυναρτήσεων, ψ, δὲν ἔχομεν παρὰ νὰ ἐκμεταλλευθῶμεν κατὰ τὸν καλύτερον δυνατὸν τρόπον τὴν πεῖραν μας ἐκ τῆς μελέτης τῶν ἀτόμων καὶ διατομικῶν μορίων, πρὸς τὸν σκοπὸν ὅπως μαντεύσωμεν κυματικὰς συναρτήσεις περιγραφούσας κατὰ τὸ δυνατὸν ἱκανοποιητικῶς τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου, ἢ τοὐλάχιστον, ὀλίγα ἐξ αὐτῶν.

Ἐν προκειμένῳ, ἀποδεικνύονται πολυτιμώτατα τὰ πορίσματα τῶν Θεωριῶν V.B. καὶ M.O. Εἰς τὴν μελέτην τῶν πολυατομικῶν μορίων, ὡς εἰς τὰς ἐν συνεχείᾳ παραγράφους, γίνεται χρῆσις ἐννοιῶν καὶ μεθόδων συλλογισμοῦ ἢ ὑπολογισμοῦ, ἀδιακρίτως τοῦ ἐὰν αὗται εἶναι συνυφασμέναι πρὸς τὴν μίαν ἢ τὴν ἄλλην ἐκ τῶν δύο βασικῶν θεωριῶν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ. Οὕτως:

1. Ἐκ τῆς θεωρίας τῶν Μοριακῶν Τροχιακῶν (M.O.), ὅπου τὰ πειραματικὰ δεδομένα τὸ ὑπαγορεύουν, χρησιμοποιοῦμεν τὴν ἔννοιαν τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ, ἤτοι μονοηλεκτρονικῆς κυματικῆς συναρτήσεως ἐχούσης σημαντικὴν τιμὴν καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ μορίου καὶ δυναμένης νὰ περιγράψῃ τὴν συμπεριφορὰν ἠλεκτρονίου μὴ ἐντοπισμένου εἰς ὡρισμένην περιοχὴν τοῦ μορίου. Αὕτη εἶναι ἡ πλέον γενικὴ περίπτωσις συμπεριφορᾶς ἑνὸς ἠλεκτρονίου πολυατομικοῦ μορίου.

Εἰδικώτερον, πρὸς περιγραφὴν ὡρισμένων ἠλεκτρονίων, εἶναι ἐπαρκὴς ἡ χρησιμοποίησις ἁπλουστέρων συναρτήσεων. Οὕτως, ἁπλᾶ ἀτο-

μικὰ τροχιακὰ (π. χ. 1*s*) εἶναι ἐπαρκῆ πρὸς περιγραφὴν τῶν ἠλεκτρονίων τῆς καρδίας τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου, δηλ. ἐκείνων τὰ ὁποῖα δὲν λαμβάνουν μέρος εἰς τὸν σχηματισμὸν χημικοῦ τινος δεσμοῦ (πρβλ. σελ. 187). Ὑβρίδια ἀτομικὰ τροχιακὰ (sp^2 ἢ sp^3) εἶναι δυνατὸν νὰ περιγράψουν, ὡς θὰ ἴδωμεν, ζεύγη ἠλεκτρονίων ἐντοπισμένων εἰς ἓν ἄτομον τοῦ μορίου, μὴ ἀνηκόντων εἰς τὴν καρδίαν αὐτοῦ καὶ ἐπίσης μὴ λαμβανόντων μέρος εἰς τὸν σχηματισμὸν χημικοῦ δεσμοῦ (μὴ δεσμευτικὰ μονήρη ζεύγη ἠλεκτρονίων). Ἁπλᾶ καὶ ὑβρίδια ἀτομικὰ τροχιακὰ εἶναι μονοκεντρικαὶ κυματικαὶ συναρτήσεις τριῶν χωρικῶν συντεταγμένων

Ἐνδιάμεσος μεταξὺ τῶν δύο ὡς ἄνω εἶναι ἡ περίπτωσις ἐντοπισμένου μοριακοῦ τροχιακοῦ: ὡρισμένα ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου (ταῦτα ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἶναι τὰ ζεύγη ἠλεκτρονίων τὰ σχηματίζοντα ἁπλοῦς χημικοὺς δεσμοὺς) εἶναι δυνατὸν νὰ περιγραφοῦν διὰ κυματικῆς συναρτήσεως ἐχούσης μορφὴν δικεντρικοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ, ὡς τὰ γνωστὰ ἤδη μοριακὰ τροχιακὰ διατομικοῦ μορίου.

Ἐκ τῆς θεωρίας Μ. Ο. διατηρεῖται ἐπίσης ἡ μέθοδος LCAO (σελ. 152) κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ μοριακὰ τροχιακὰ παρίστανται ὡς γραμμικοὶ συνδυασμοὶ ἀτομικῶν τροχιακῶν.

2. Ἐκ τῆς θεωρίας Δεσμῶν Σθένους (V.B.) διατηρεῖται ἡ ἀντίληψις ὅτι χημικὸς δεσμὸς δύναται νὰ σχηματισθῇ διὰ συζεύξεως δύο ἠλεκτρονίων ἀνηκόντων προηγουμένως εἰς τὰ δύο ἑνούμενα ἄτομα καὶ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα ἔχουν αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους. Τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἠλεκτρονίων τούτων δύνανται νὰ περιγράψουν δικεντρικαὶ κυματικαὶ συναρτήσεις ἓξ μεταβλητῶν (δηλ. δύο ἠλεκτρονίων) ὡς ἡ IX (28) (σελ. 217). Εἶναι βεβαίως δυνατὴ ἡ προέκτασις τῆς ἐννοίας τοῦ συντονισμοῦ μεταξὺ διαφόρων ἠλεκτρονιακῶν διατάξεων καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν πολυατομικοῦ μορίου.

2. Δεσμοὶ ἐντοπισμένοι καὶ μή. Κατευθυνόμενον σθένος.

Προτοῦ εἰσέλθωμεν εἰς τὴν διερεύνησιν τῶν δυνατοτήτων ἐκτελέσεως κβαντοχημικῶν ὑπολογισμῶν ἐπὶ τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν μορίων, λόγῳ τῶν ἀναμενομένων μεγάλων ὑπολογιστικῶν δυσχερειῶν, καλὸν εἶναι νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, πρὸς καθοδήγησιν τῶν συλλογισμῶν μας, κάθε σχετικὴν ἐκ τῆς Κλασσικῆς Χημείας πεῖραν.

Θεμελιώδης ἐν προκειμένῳ εἶναι ἡ ἀντίληψις τῆς Χημείας περὶ τοῦ ἐντοπισμοῦ τῶν (ἁπλῶν) χημικῶν δεσμῶν, ὡς τοῦτο ἐκφράζεται κατὰ συνθήκην εἰς τοὺς συντακτικοὺς τύπους διὰ μιᾶς γραμμῆς συνδεούσης

τὰ σύμβολα τῶν δύο χημικῶς συνδεομένων ἀτόμων. Οὕτως, ἕκαστος τοιοῦτος δεσμὸς συνδέει δύο μόνον ἄτομα τοῦ μορίου μεταξύ των.

Μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν ὅτι τὰ ἄτομα συνδέονται χημικῶς διὰ τῶν ἠλεκτρονίων, θὰ ἐνόμιζε κανεὶς ἐκ πρώτης ὄψεως ὅτι, ἡ παραδοχὴ τῆς ὑπάρξεως ἐντοπισμένων χημικῶν δεσμῶν, συνεπάγεται καὶ τὴν παραδοχὴν ὅτι ὡρισμένα ἠλεκτρόνια εὑρίσκονται καθηλωμένα τρόπον τινὰ εἰς ὡρισμένην περιοχὴν τοῦ μορίου. Ἀλλὰ τοῦτο ἔρχεται εἰς ἀντίθεσιν πρὸς θεμελιώδεις ἀντιλήψεις τῆς Κυματομηχανικῆς, ὅπως π.χ. πρὸς τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀδιακρίτου μεταξὺ τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ μορίου (σελ. 108). Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς ἕνα μόριον ὅπως τὸ CH_4, ἡ Κυματομηχανικὴ θὰ ἔλεγε κατ'ἀρχήν, ὅτι ὅλα τὰ σωματίδια τοῦ μορίου (5 πυρῆνες καὶ 10 ἠλεκτρόνια) συνδέονται μεταξύ των. Ἐν τούτοις, δὲν θὰ ἦτο ὀρθὸν νὰ παραβλέψωμεν ὅτι ἡ χημικὴ πεῖρα, λίαν ἐκτεταμένη μάλιστα, διδάσκει ὅτι ὡρισμένοι χημικοὶ δεσμοί, ὅπως π. χ. οἱ C—C καὶ C—H εἰς τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας, οἱ O—H, N—H κλπ. ἔχουν ὀλίγα χαρακτηριστικὰ μεγέθη ὡς π. χ. τὸ μῆκος τοῦ δεσμοῦ, ἡ ἐνέργεια δεσμοῦ, ἡ συχνότης δονήσεως αὐτοῦ κλπ. τὰ ὁποῖα διατηροῦν σχεδὸν σταθερὰ ἀνεξαρτήτως τῆς δομῆς τοῦ λοιποῦ μορίου.

Τὰς παρατηρήσεις αὐτάς, χωρὶς νὰ παραβιάσωμεν τὴν Ἀρχὴν τοῦ Ἀδιακρίτου, δυνάμεθα νὰ συνοψίσωμεν ὡς ἑξῆς: Εἰς πλείστας περιπτώσεις τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου συμπεριφέρονται ὡς ἐὰν ὡρισμένα ἐξ αὐτῶν ἦσαν ἐντοπισμένα εἰς ὡρισμένην περιοχὴν τοῦ μορίου. Οὕτως, ἔχομεν τὴν εὐχέρειαν κατὰ τὴν κυματομηχανικὴν μελέτην τῶν μορίων νὰ διατηρήσωμεν τὴν ἀντίληψιν περὶ ἐντοπισμένου χημικοῦ δεσμοῦ. Αὕτη εἶναι χρησιμωτάτη, διότι, ὡς θὰ ἴδωμεν, συνεπάγεται σημαντικὰς ἁπλουστεύσεις εἰς τοὺς ὑπολογισμοὺς ἐπὶ πολυατομικῶν μορίων.

Ἂν καὶ οἱ πλεῖστοι τῶν χημικῶν δεσμῶν, ὡς διδάσκει ἡ Κλασσικὴ Χημεία, εἶναι ἁπλοῖ καὶ ἐντοπισμένοι, ἐν τούτοις εἶναι ἐπίσης γνωστὸν ὅτι εἰς πολλὰ μόρια, κυρίως τὰ ἀκόρεστα, ἀρωματικὰ κλπ., μερικὰ τοὐλάχιστον ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόνιά των δὲν μποροῦν νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἐντοπισμένα μεταξὺ δύο συγκεκριμένων ἀτόμων τοῦ μορίου. Τοιαῦτα ἠλεκτρόνια λέγομεν ὅτι ἀποτελοῦν ἐκτοπισμένους δεσμοὺς καὶ θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν ἰδιαιτέρως ἀργότερον.

Τέλος, μία ἐκ τῶν πλέον θεμελιωδῶν ἀνακαλύψεων τῆς Κλασσικῆς Χημείας, μὲ συνεπείας ἐκτεινομένας πολὺ πέραν τῶν ὁρίων αὐτῆς, εἶναι τὸ γνωστὸν φαινόμενον τοῦ κατευθυνομένου σθένους. Ἡ διαπίστωσις δηλ. ὅτι ἐντοπισμένοι χημικοὶ δεσμοὶ ἐκκινῶντες ἐκ τοῦ αὐτοῦ ἀτόμου σχηματίζουν μεταξύ των σταθερὰν γωνίαν. Ὁμολογουμένως, τὸ φαινόμενον τοῦτο, εἶναι ἀδύνατον νὰ ἑρμηνευθῇ ἢ καὶ ἁπλῶς νὰ γίνῃ κατανοητόν, βάσει οἱουδήποτε Φυσικοῦ Νόμου ἢ θεωρίας τῆς Κλασσικῆς

Ἐπιστήμης. Δύναται ὅμως, ὡς θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ, νὰ ἑρμηνευθῇ βάσει τῆς Κυματομηχανικῆς, ἂν καὶ πρὸς τοῦτο ἀπαιτοῦνται κατὰ κανόνα ἐκτεταμένοι ἑκάστοτε ὑπολογισμοί.

Ἀνεξαρτήτως ὅμως τῆς τοιαύτης θεωρητικῆς ἑρμηνείας αὐτοῦ, τὸ γεγονὸς ὅτι οἱ δεσμοὶ σχηματίζουν ὡρισμένην γωνίαν μεταξύ των, δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς πολύτιμος ὁδηγὸς πρὸς ἁπλούστευσιν τῶν ὑπολογισμῶν μας, ὁσάκις αὕτη εἶναι ἐπιθυμητή.

Αἱ ὡς ἄνω παρατηρήσεις περὶ ἐντοπισμένων καὶ κατευθυνομένων δεσμῶν, συνδυαζόμεναι καὶ μὲ τὰς γνώσεις τὰς ὁποίας ἔχομεν ἤδη ἐκ τῆς κυματομηχανικῆς μελέτης τῶν ἀτόμων καὶ διατομικῶν μορίων, ὁδηγοῦν ἀμέσως εἰς μίαν εὔκολον (ἂν καὶ ὑπὲρ τὸ δέον ἁπλουστευμένην) ἑρμηνείαν τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς ἁπλῶν τινῶν μορίων ὡς π. χ. τὰ H_2O καὶ NH_3. Ἐν πρώτοις, τοὺς δεσμοὺς O – H καὶ N – H δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τὸν H – H, τὸν ὁποῖον ἔχομεν μελετήσει εἰς τὸ μόριον τοῦ ὑδρογόνου (σελ. 176). Δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν δηλ., ὅτι ὁ δεσμὸς π. χ. N – H σχηματίζεται διὰ τῆς ἀλληλεπιδράσεως δύο ἠλεκτρονίων, μὲ αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους, τὰ ὁποῖα προηγουμένως ἀνῆκον ἀνὰ ἓν εἰς τὰ δύο ἄτομα. Πρὸ τῆς ἀλληλεπιδράσεως τὰ δύο ταῦτα ἠλεκτρόνια περιεγράφοντο ὑπὸ ἀτομικῶν τροχιακῶν π. χ. τὸ μὲν ὑπὸ τοῦ $1s$ τοῦ H, τὸ δὲ ὑπὸ τοῦ $2p_x$ τοῦ N. Πρέπει δὲ νὰ μὴ ὑπάρχουν καὶ ἄλλα ἠλεκτρόνια εἰς τὰ αὐτὰ ἀτομικὰ τροχιακά, διότι τότε ἡ ἀλληλεπίδρασις εἶναι ἀπωθητική, δὲν ὁδηγεῖ δηλ. εἰς σχηματισμὸν σταθεροῦ χημικοῦ δεσμοῦ. Πρὸ τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ μορίου τὸ ἄτομον N δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι εὑρίσκεται εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ καὶ μὲ τὰ τρία p - ἠλεκτρόνια ἀνὰ ἓν εἰς τὰ τροχιακὰ p_x, p_y καὶ p_z. Ἐκ τούτων ἔστω τὸ $2p_x$ σχηματίζει χημικὸν δεσμὸν δι' ἀλληλεπιδράσεως μὲ τὸ $1s$ - ἠλεκτρόνιον ἑνὸς ἀτόμου H Τὸ νόημα τῆς ἀλληλεπιδράσεως εἶναι ὅτι κατόπιν αὐτῆς τὰ δύο ἠλεκτρόνια περιγράφονται ὄχι πλέον κεχωρισμένως ἀπὸ ἀτομικὰ τροχιακά, ἀλλὰ ὁμοῦ ὑπὸ μιᾶς κυματικῆς συναρτήσεως δύο ἠλεκτρονίων, τῆς ὁποίας ἡ μορφὴ εἶναι ἀντίστοιχος τῆς VIII (13) (σελ. 178). Γνωρίζομεν δὲ ὅτι τοῦτο ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἐνεργείας αὐτῶν (δηλ. σχηματισμὸν σταθεροῦ δεσμοῦ) κυρίως λόγῳ τοῦ ὁλοκληρώματος ἀνταλλαγῆς (VIII, 18). Τὸ δὲ ὁλοκλήρωμα ἀνταλλαγῆς ἔχει τόσον μεγαλυτέραν ἀπόλυτον τιμὴν (διὰ σταθερὰν διαπυρηνικὴν ἀπόστασιν) ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως τῶν δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν.

Ἤδη, μετὰ τὸν σχηματισμὸν ἑνὸς δεσμοῦ N – H, ὡς ἀνωτέρω, εἰς τὸ ἄτομον τοῦ N παραμένουν ἀκόμη δύο ἀσύζευκτα p ἠλεκτρόνια. Ἑπομένως, κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς ἄλ-

λων δύο δεσμῶν N—H, δι' ὑπερκαλύψεως τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν 1*s* δύο ἀτόμων H μὲ τὰ $2p_y$ καὶ $2p_z$ τοῦ N. Ἀλλά, τώρα, διὰ νὰ ἔχωμεν μεγίστην ὑπερκάλυψιν πρέπει οἱ δεσμοὶ νὰ διευθύνωνται κατὰ μῆκος τῶν ἀξόνων τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν $2p_x$, $2p_y$ καὶ $2p_z$ τοῦ N. Ὡς γνωστὸν δέ, οἱ ἄξονες τῶν *p*-ἀτομικῶν τροχιακῶν εἶναι κάθετοι μεταξύ των.

Ὅθεν, διὰ τῆς ἁπλῆς ὡς ἄνω σκέψεως ἀναμένεται ὅτι οἱ τρεῖς δεσμοὶ N—H εἰς τὸ μόριον NH_3 πρέπει νὰ σχηματίζουν μεταξύ των ἀνὰ δύο γωνίαν 90°. Ὁμοίως δέ, κάθετοι μεταξύ των πρέπει νὰ εἶναι καὶ οἱ δύο δεσμοὶ O—H εἰς τὸ μόριον τοῦ H_2O.

Ποσοτικῶς, βεβαίως, τὸ συμπέρασμα δὲν εἶναι ἀκριβές. Ἡ γωνία μεταξὺ τῶν δεσμῶν εἰς τὸ μόριον τοῦ H_2O εἶναι εἰς τὴν πραγματικότητα 104° 31', ἡ δὲ μεταξὺ δύο N—H εἰς τὸ μόριον τῆς NH_3 εἶναι 107°. Ἀργότερον θὰ ἴδωμεν ἀκριβεστέραν περιγραφὴν τῶν μορίων αὐτῶν. Πρὸς τὸ παρόν, ἀρκεῖ ἡ διαπίστωσις ὅτι, πρὸς κατανόησιν τοῦ φαινομένου τοῦ κατευθυνομένου σθένους, μεγάλην σημασίαν ἔχει τὸ γεγονὸς ὅτι δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν, διὰ τῶν μεθόδων τῆς Κυματομηχανικῆς, ἀτομικὰ τροχιακὰ τῶν ὁποίων οἱ ἄξονες σχηματίζουν ὡρισμένην γωνίαν μεταξύ των.

Οὕτως, ἔρχεται φυσιολογικῶς ὡς ἑπόμενον βῆμα πρὸς βελτίωσιν τοῦ ὡς ἄνω συλλογισμοῦ μας τὸ ἐρώτημα μήπως δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν πρὸς περιγραφὴν τῶν ἠλεκτρονίων σθένους τῶν ἀτόμων N, O κλπ., ἀτομικὰ τροχιακὰ διάφορα τῶν p_x, p_y καὶ p_z καὶ μάλιστα τοιαῦτα ὥστε ἡ μεταξύ των γωνία νὰ ἔχῃ τὴν ἐπιθυμητὴν ἑκάστοτε τιμήν. Ἡ Κυματομηχανικὴ ἔχει πράγματι τὴν εὐχέρειαν νὰ δώσῃ λύσιν, διὰ τῆς ἐπινοήσεως τῶν ὑβριδίων ἀτομικῶν τροχιακῶν.

Ἀκόμη πλέον ἐπιτακτικὴ καθίσταται ἡ ἀνάγκη χρησιμοποιήσεως τοιούτων ἀτομικῶν τροχιακῶν (ὑβριδίων) ἐὰν ἐπεκταθῶμεν εἰς μόρια ὡς τὰ BF_3, CH_4 κλπ. Τὸ BF_3 εἶναι ἐπίπεδον καὶ οἱ τρεῖς δεσμοὶ B—F σχηματίζουν ἀνὰ δύο γωνίαν 120° μεταξύ των. Ἀφ' ἑτέρου, ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ μόριον τοῦ μεθανίου σχηματίζεται ἐξ ἑνὸς ἀτόμου ἄνθρακος εἰς κατάστασιν θεμελιώδη ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$), ἤτοι μὲ δύο μόνον ἀσύζευκτα ἠλεκτρόνια (τὰ $2p_x$ καὶ $2p_y$), τότε τὸ μόριον θὰ ἦτο CH_2. Ἐὰν πάλιν ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ C διεγείρεται προηγουμένως εἰς κατάστασιν ἀνήκουσαν εἰς τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2\ 2s\ 2p^3$, τότε, μὲ 4 ἀσύζευκτα ἠλεκτρόνια, τὰ 2*s*, $2p_x$, $2p_y$ καὶ $2p_z$, δύναται βεβαίως νὰ σχηματίσῃ 4 δεσμοὺς C—H. Ἀλλὰ οἱ τρεῖς ἐξ αὐτῶν, οἱ ὀφειλόμενοι εἰς τὰ *p*-ἠλεκτρόνια, θὰ ἦσαν κάθετοι μεταξύ των καὶ ἰσοδύναμοι, ἐνῶ ὁ τέταρτος, ἐκ τοῦ *s*-ἠλεκτρονίου, θὰ ἔπρεπε νὰ παρουσιάζῃ κάποιαν διαφορὰν καὶ μὴ σταθερὸν προσανατολισμὸν ὡς πρὸς τοὺς ἄλλους

τρεῖς, λόγῳ τῆς σφαιρικῆς συμμετρίας τοῦ τροχιακοῦ s. Ἐν τούτοις, εἶναι γνωστὸν ὅτι ὅλοι οἱ δεσμοὶ εἰς τὸ μόριον CH_4 εἶναι ἰσοδύναμοι καὶ διευθύνονται πρὸς τὰς κορυφὰς τετραέδρου, ἤτοι σχηματίζουν ἀνὰ δύο μεταξύ των γωνίαν $109^0\ 28'$.

Προτοῦ λοιπὸν προχωρήσωμεν εἰς τὴν μελέτην τῶν πολυατομικῶν μορίων, ἐπιβάλλεται νὰ γνωρίσωμεν καλύτερον τὴν ἔννοιαν τῆς ὑβριδοποιήσεως.

3. Ὑβριδοποίησις sp^2.

Εἰς τὴν § IX, 6, ἐγνωρίσαμεν τὴν ὑβριδοποίησιν sp καὶ ἐδώσαμεν τὸν ὁρισμὸν τοῦ ὅρου «ὑβρίδιον» (σελ. 205). Τὰ ὑβρίδια εἶναι γραμμικοὶ συνδυασμοὶ καθαρῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν (s, p, d) ἀνηκόντων εἰς τὸ αὐτὸ ἄτομον. Εἶναι συναρτήσεις τριῶν χωρικῶν συντεταγμένων, ἤτοι δύνανται νὰ περιγράψουν τὴν συμπεριφορὰν ἑνὸς ἠλεκτρονίου, ὅπως καὶ τὰ καθαρὰ ἀτομικὰ τροχιακά. Γενικῶς ὅμως τὰ ὑβρίδια δὲν ἔχουν ὡς κέντρον συμμετρίας τὸν πυρῆνα, ἀλλὰ εἶναι ἐκκεντρικῶς τοποθετημένα ὡς πρὸς αὐτὸν καὶ πρὸς ὡρισμένην κατεύθυνσιν. Οὕτω, τὰ ὑβρίδια δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἀτομικὰ τροχιακά, ἀλλ' ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ ἄτομον εἰς τὸ ὁποῖον ἀνήκουν γειτνιάζεται ὑπὸ ἄλλων ἀτόμων (μετὰ τῶν ὁποίων πρόκειται νὰ ἑνωθῇ χημικῶς) καί, ὡς ἐκ τούτου, ἔχει χάσει τὸ κέντρον συμμετρίας, τὸ ὁποῖον ἔχει ὅταν εἶναι μεμονωμένον.

Ὡς εἴδομεν (σελ. 207), διὰ συνδυασμοῦ ἑνὸς s καὶ ἑνὸς p ἀτομικοῦ τραχιακοῦ, δυνάμεθα νὰ κατασκευάσωμεν δύο sp-ὑβρίδια, τὰ ὁποῖα συγκεντροῦνται ἑκατέρωθεν τοῦ πυρῆνος πρὸς ἀντιθέτους κατευθύνσεις ἐπὶ τοῦ ἄξονος τοῦ χρησιμοποιηθέντος p-τροχιακοῦ (σχ. 43). Ἡ ἀναλυτική των μορφὴ δι' ὀρθογωνικὰ καὶ ἰσοδύναμα sp-ὑβρίδια εἶναι ἡ ὡς κατωτέρω (6), δι' ὀρθογωνικὰ δὲ ἀλλὰ μὴ ἰσοδύναμα ἡ (7):

Ὀρθογωνικὰ καὶ ἰσοδύναμα sp-ὑβρίδια

$$\left\{\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s+p) \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s-p) \end{aligned}\right. \tag{6}$$

Ὀρθογωνικὰ ἀλλὰ μὴ ἰσοδύναμα sp-ὑβρίδια $c \neq 1$

$$\left\{\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{1+c^2}}(s+cp) \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{1+(1/c^2)}}\left(s-\frac{1}{c}p\right) \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Τὰ sp - ὑβρίδια εἶναι χρήσιμα διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν διατομικῶν καὶ τῶν εὐθυγράμμων πολυατομικῶν μορίων. Διὰ τὰ μὴ εὐθύγραμμα μόρια ἔχομεν ἀνάγκην ἄλλων ὑβριδίων. Ὡς δὲ θὰ ἴδωμεν ἀμέσως, δι' ὑβριδοποιήσεως ἑνὸς s μετὰ δύο p ἀτομικῶν τροχιακῶν, λαμβάνομεν τρία ὑβρίδια, sp^2 καλούμενα, τῶν ὁποίων οἱ ἄξονες κεῖνται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου καί, ὡς ἐκ τούτου, εἶναι χρήσιμα διὰ τὴν περιγραφὴν ἐπιπέδων μορίων. Περαιτέρω δέ, δι' ὑβριδοποιήσεως ἑνὸς s μετὰ τριῶν p ἀτομικῶν τροχιακῶν λαμβάνομεν τέσσαρα sp^3 - ὑβρίδια κατάλληλα διὰ μὴ ἐπίπεδα μόρια.

Ἂς εὕρωμεν πρῶτον τὴν ἀναλυτικὴν μορφὴν τῶν ὑβριδίων sp^2. Τοῦτο σημαίνει ὅτι πρέπει νὰ καταστρώσωμεν τρεῖς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς μεταξὺ τῶν τριῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν, ἤτοι τοῦ $2s$ καὶ δύο ἐκ τῶν τριῶν $2p$. Ἐκ τῶν τελευταίων ἐκλέγομεν τὰ $2p_x$ καὶ $2p_y$.

Οὕτως, ἐκ τῶν $2s$, $2p_x$ καὶ $2p_y$ θὰ καταστρώσωμεν τὰ ὑβρίδια χ_1, χ_2 καὶ χ_3 κανονικοποιημένα καὶ ὀρθογωνικὰ μεταξύ των. Ἂς προχωρήσωμεν σταδιακῶς: συνδυάζομεν πρῶτον τὸ s μετὰ τοῦ p_x, εἰσάγοντες ἕνα συντελεστὴν ἀναμίξεως b_1, τοῦ ὁποίου τὴν τιμὴν θὰ προσδιορίσωμεν ἀργότερον: $(s + b_1 p_x)$. Εὐκόλως ὑπολογίζομεν ἀμέσως, κατὰ τὰ γνωστά, ὅτι ὁ συντελεστὴς κανονικοποιήσεως θὰ εἶναι $1/\sqrt{1+b_1^2}$ (τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ s καὶ p εἶναι βεβαίως ὀρθογωνικὰ μεταξύ των καὶ θεωροῦνται ὡς ἤδη κανονικοποιημένα). Ὥστε τὸ πρῶτον sp^2 - ὑβρίδιον θὰ εἶναι

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{1+b_1^2}}(s + b_1 p_x) \tag{8}$$

Διὰ τῆς τοιαύτης ἐκλογῆς ἐξασφαλίζομεν ὥστε τὸ χ_1 νὰ ἔχῃ ἄξονα συμμετρίας τὸν x. Ἐὰν ὁ b_1 ὑποθέσωμεν ὅτι ἔχει θετικὴν τιμήν, τότε τὸ χ_1 συγκεντροῦται πρὸς τὴν θετικὴν κατεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x (σχ. 91).

Τὰ ἄλλα δύο ὑβρίδια, χ_2 καὶ χ_3, θὰ ἔχουν τὴν γενικὴν μορφὴν

$$\chi_2 = N_2 (s + b_2 p_x + c_2 p_y) \tag{9}$$

$$\chi_3 = N_3 (s + b_3 p_x + c_3 p_y) \tag{10}$$

Ἂς ἐξασφαλίσωμεν πρῶτον τὴν ὀρθογωνικότητα αὐτῶν ὡς πρὸς τὸ χ_1:

$$\int \chi_1 \cdot \chi_2 d\tau = 0 \rightarrow \int (s + b_1 p_x)(s + b_2 p_x + c_2 p_y) d\tau = 0$$

$$\int s^2 d\tau + b_2 \int s p_x \, d\tau + c_2 \int s p_y \, d\tau + b_1 \int s p_x \, d\tau + b_1 b_2 \int p_x{}^2 d\tau +$$

$$b_1 c_2 \int p_x \, p_y \, d\tau = 0$$

Λόγῳ τῶν σχέσεων ὀρθοκανονικότητος τῶν s, p_x καὶ p_y ἔχομεν διὰ τὸ τελευταῖον ἄθροισμα ὁλοκληρωμάτων: $1+0+0+0+b_1b_2+0=0$ ἤτοι $b_2=-1/b_1$

Ἀναλόγως, ἐκ τῆς ὀρθογωνικοποιήσεως $\int \chi_1 \cdot \chi_3 \, d\tau = 0$ θὰ εὕρωμεν $b_3=-1/b_1$ καὶ ἐκ τῆς $\int \chi_2 \cdot \chi_3 \, d\tau = 0$ ἔχομεν

$$1 + 1/b_1^2 + c_2 \cdot c_3 = 0 \qquad (11)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως εὑρίσκομεν π. χ. τὸν c_3 ὡς συνάρτησιν τῶν b_1 καὶ c_2.

Μὲ μόνον τὸν ὡς ἄνω περιορισμὸν τῆς ὀρθογωνικότητος, ἡ μορφὴ καὶ ὁ προσανατολισμὸς τῶν χ_2 καὶ χ_3 (ὡς πρὸς τὸ χ_1) ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν τιμῶν δύο μόνον συντελεστῶν, ἐν προκειμένῳ τῶν b_1 καὶ c_2. Ἐὰν αὗται δοθοῦν τυχαίως, τὰ τρία ὑβρίδια θὰ εἶναι τελείως μὴ ἰσοδύναμα, δηλ. ἕκαστον θὰ ἔχῃ διάφορον ποσοστὸν χαρακτῆρος s, p_x καὶ p_y καὶ διάφορον μορφήν, ἐνῷ αἱ γωνίαι μεταξὺ τῶν ἀξόνων αὐτῶν θὰ εἶναι ἄνισοι. Οἱ συντελεσταὶ κανονικοποιήσεως ὑπολογίζονται κατὰ τὰ γνωστά, $N_2=(1+b_2^2+c_2^2)^{-1/2}$ καὶ ὁ N_3 ἀντιστοίχως.

Τοιαῦτα μὴ ἰσοδύναμα sp^2-ὑβρίδια εἶναι κατάλληλα διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν τριῶν δεσμῶν ἀτόμου ἡνωμένου μὲ τρία διαφορετικὰ ἄτομα (ἢ ρίζας) μετὰ τῶν ὁποίων εὑρίσκεται εἰς ἓν ἐπίπεδον, ὡς π. χ. τὸ εἰς θέσιν 2 ἄτομον C εἰς τὸ μόριον $CH_2CHCHCH_2$. Διὰ τὸ εἰς θέσιν 1, ὅμως, ἄτομον C τοῦ αὐτοῦ μορίου παρατηροῦμεν ὅτι οἱ δύο ἐκ τῶν δεσμῶν του (οἱ C-H) εἶναι ἰσοδύναμοι ἐνῷ ὁ τρίτος (C=C) διαφέρει. Διὰ τοιαύτας περιπτώσεις χρειαζόμεθα μερικῶς ἰσοδύναμα sp^2 ὑβρίδια.

Ἵνα φέρωμεν τὰ χ_2 καὶ χ_3 εἰς ἰσοδυναμίαν πρέπει εἰς τὰς (9) καὶ (10) νὰ θέσωμεν $|c_2| = |c_3|$. Ἐπειδὴ δὲ ὡς προκύπτει ἐκ τῆς (11) τὰ c_2 καὶ c_3 εἶναι ἑτερόσημα, θὰ θέσωμεν $c_3=-c_2$ καὶ θὰ θεωρήσωμεν ἐκ τούτων ὡς θετικὸν τὸ c_2, ὁπότε ἐκ τῆς (11) θὰ ἔχωμεν:

$$c_2 = \sqrt{1+1/b_1^2}$$

Οὕτως, αἱ σχέσεις (8), (9) καὶ (10) θὰ περιέχουν μίαν μόνον παράμετρον, τὴν b_1, κανονικοποιημέναι δὲ θὰ εἶναι ὡς αἱ κατωτέρω (12), (13) καὶ (14), ὅπου ἡ b_1 ἀναφέρεται ἁπλῶς ὡς b.

Μερικῶς ἰσοδύναμα sp^2-ὑβρίδια

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{1+b^2}} (s + bp_x) \qquad (12)$$

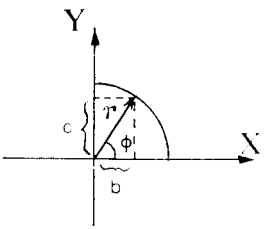
$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2+2b^2}} (bs - p_x + \sqrt{1+b^2}\, p_y) \qquad (13)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2+2b^2}} (bs - p_x - \sqrt{1+b^2}\, p_y) \tag{14}$$

Ἂς διερευνήσωμεν ἤδη, κατὰ ποῖον τρόπον ἡ μορφὴ καὶ ὁ ἀμοιβαῖος προσανατολισμὸς τῶν ὑβριδίων τούτων ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς τιμῆς τῆς παραμέτρου b. Πρὸς τοῦτο, ἂς λάβωμεν τὴν γενικὴν μορφὴν τοῦ sp^2 - ὑβριδίου

$$\chi = as + bp_x + cp_y \tag{15}$$

Ἡ συνάρτησις (15) πρέπει νὰ ἔχῃ ὡς ἐπίπεδον συμμετρίας τὸ XY ἐπειδὴ αἱ p_x καὶ p_y ἔχουν ὡς ἄξονας συμμετρίας τοὺς X καὶ Y ἀντιστοίχως, τὸ δὲ s ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν. Ἐπειδὴ δὲ τὰ μέγιστα τῶν συναρτήσεων p εὑρίσκονται ἐπὶ τῶν ἀξόνων αὐτῶν (βλ. σχ. Γ, Παρ. IX, σελ. 283), ἐνῷ τοῦ s εἰς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀξόνων, πρέπει ἡ συνάρτησις (15) νὰ ἔχῃ μέγιστον ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XY. Ἂς μελετήσωμεν ἤδη πῶς μεταβάλλονται αἱ τιμαὶ τῆς συναρτήσεως (15) ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XY καὶ συγκεκριμένως κατὰ μῆκος μιᾶς περιφερείας ἀκτῖνος r (σχ. 90).



Σχ. 90,

Ἡ μορφὴ τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν $2s$, $2p_x$ καὶ $2p_y$ εἰς πολικὰς συντεταγμένας εἶναι γνωστὴ (βλ. σελ. 41). Πέραν ἑνὸς κοινοῦ συντελεστοῦ κανονικοποιήσεως, ἡ $2s$ εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς r, αἱ δὲ $2p_x$ καὶ $2p_y$ εἶναι γινόμενα μιᾶς συναρτήσεως τῆς r καὶ μιᾶς τῆς φ. Ἐφ' ὅσον περιοριζόμεθα εἰς τὸ ἐπίπεδον XY ἡ γωνία ϑ εἶναι 90^0 (βλ. σχ. 6) καὶ ἑπομένως $\sin\vartheta = 1$. Ἤτοι διὰ τὸ ἐπίπεδον XY τὰ τρία αὐτὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ ἔχουν τὴν μορφὴν

$$s = N \cdot f_s(r) \tag{16}$$

$$p_x = N \cdot f_p(r) \cdot \cos\varphi \tag{17}$$

$$p_y = N \cdot f_p(r) \cdot \sin\varphi \tag{18}$$

Ἑπομένως ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XY καὶ διὰ σταθερὰν r, ἡ τιμὴ τῆς χ μεταβάλλεται μετὰ τῆς γωνίας φ. Ἵνα εὕρωμεν τὸ σημεῖον τοῦ μεγίστου τῆς χ, ἀρκεῖ νὰ μηδενίσωμεν τὴν μερικὴν παράγωγον $\partial\chi/\partial\varphi = 0$:

$$\partial\chi/\partial\varphi = 0 - bN \cdot f_p(r) \cdot \sin\varphi + cN \cdot f_p(r) \cdot \cos\varphi$$

$$\therefore \quad c \cdot \cos\varphi = b \cdot \sin\varphi, \ \operatorname{tang}\varphi = \frac{c}{b} \tag{19}$$

Διαπιστοῦμεν οὕτως, ὅτι ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν τῶν p_y καὶ

p_x εἰς τὴν ἔκφρασιν (15) καθορίζει τὴν ἐφαπτομένην τῆς γωνίας τὴν ὁποίαν σχηματίζει μετὰ τοῦ X ἕνας ἄξων, κατὰ μῆκος τοῦ ὁποίου συγκεντροῦνται (δι' ἑκάστην r) τὰ μέγιστα τῆς χ. Αὐτὸς εἶναι δηλ. ὁ ἄξων τοῦ ὑβριδίου. Ἀφ' ἑτέρου, ἡ φορὰ τοῦ ἄξονος αὐτοῦ (πρὸς τὴν ὁποίαν κεῖται τὸ ἀπόλυτον μέγιστον τῆς χ) εὑρίσκεται εὐκόλως ἐκ τῶν προσήμων τῶν b καὶ c (τοῦ a λαμβανομένου ὡς θετικοῦ). Οὕτω π. χ. τὸ ὑβρίδιον (12) ἔχει ἄξονα τὸν X ($c = 0$), ἐὰν δὲ ὁ b εἶναι θετικός, τὸ χ_1 κατευθύνεται πρὸς τὴν θετικὴν φορὰν τοῦ X. Τὸ χ_2 ἔχει ἄξονα διευθυνόμενον πρὸς τὴν περιοχὴν θετικῶν τιμῶν y καὶ ἀρνητικῶν x, τὸ δὲ χ_3 πρὸς τὴν περιοχὴν ἀρνητικῶν x καὶ y. Οἱ ἄξονες τέλος τῶν χ_2 καὶ χ_3 σχηματίζουν μετὰ τοῦ ἄξονος X γωνίαν ἐφαπτομένης $\sqrt{1 + b^2}$.

Τὸ οὐσιῶδες συμπέρασμα εἶναι ὅτι δίδοντες τὴν κατάλληλον τιμὴν εἰς τὴν παράμετρον b εἰς τὰς σχέσεις (12) — (14) δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν ὥστε τὰ sp^2-ὑβρίδια νὰ σχηματίζουν μεταξύ των τὴν ἑκάστοτε ἐπιθυμητὴν γωνίαν. Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ μία ἢ καὶ αἱ τρεῖς γωνίαι μεταξὺ τῶν δεσμῶν εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι γνωσταὶ ἐκ πειραματικῶν δεδομένων. Προσδιορίζοντες, ὅμως, οὕτω τὴν τιμὴν τοῦ b, ἔχομεν ἀμέσως τρεῖς πολὺ καλὰς συναρτήσεις διὰ τὴν μελέτην ἄλλων ἰδιοτήτων τοῦ μορίου, ὡς π. χ. τὴν ἐνέργειαν τῶν δεσμῶν, τὴν πολικότητα αὐτῶν κλπ.

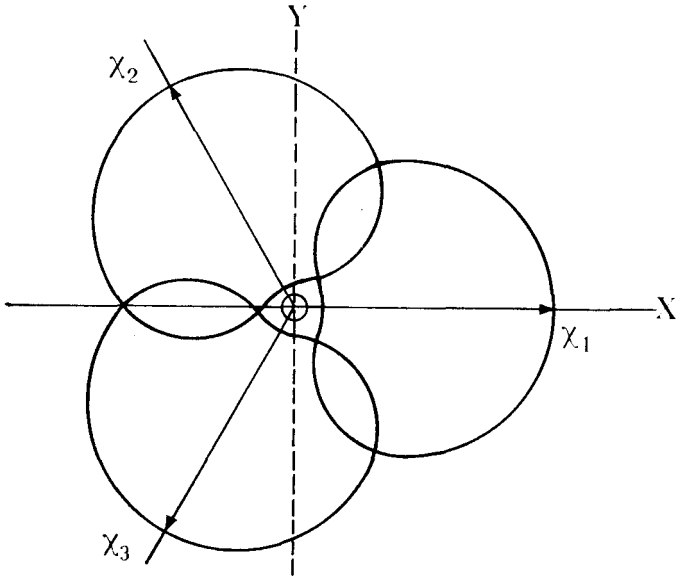
Ἐὰν εἶναι γνωστὸν ὅτι καὶ οἱ τρεῖς δεσμοὶ εἶναι ἰσοδύναμοι καὶ σχηματίζουν ἀνὰ δύο μεταξύ των γωνίαν 120^0, τὰ sp^2-ὑβρίδια θὰ λάβουν τὴν μορφὴν τὴν ἐπιβαλλομένην ὑπὸ τῆς συνθήκης $\operatorname{tang} 60^0 = \sqrt{1 + b^2}$. Ἐπειδὴ δὲ $\operatorname{tang} 60^0 = \sqrt{3}$ καί, ἑπομένως, $b = \sqrt{2}$, τὰ πλήρως ἰσοδύναμα sp^2-ὑβρίδια θὰ εἶναι τὰ (20), (21) καὶ (22). Σχηματικῶς ταῦτα δεικνύονται εἰς τὸ σχῆμα 91. Ἡ μορφὴ ἑκάστου ὑβριδίου εἶναι περίπου ὡς εἰς τὸ σχῆμα 43 (σελ. 207). Ἕκαστον ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἀνίσων καὶ ἑτεροσήμων λοβῶν. Εἰς τὸ σχῆμα 91 ὑποτίθεται ὅτι δεικνύονται μόνον οἱ μεγάλοι λοβοὶ αὐτῶν, ἡ περιοχὴ δηλ. ὅπου συγκεντροῦται ἡ μεγαλυτέρα πυκνότης φορτίου.

Ἰσοδύναμα sp^2-ὑβρίδια

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2}\, p_x) \tag{20}$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2}\, s - p_x + \sqrt{3}\, p_y) \tag{21}$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2}\, s - p_x - \sqrt{3}\, p_y) \tag{22}$$



Σχ. 91. Ἰσοδύναμα sp^2 - ὑβρίδια.

4. Συνθῆκαι ὀρθοκανονικότητος γραμμικῶν συνδυασμῶν.

Τὸ πρόβλημα τῆς ὑβριδοποιήσεως μᾶς δίδει τὴν εὐκαιρίαν νὰ σημειώσωμεν ὡρισμένας λίαν ἐνδιαφερούσας καὶ χρησιμοτάτας σχέσεις, αἱ ὁποῖαι ὑφίστανται μεταξὺ τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως κατὰ τὸν σχηματισμὸν γραμμικῶν συνδυασμῶν.

Πολὺ συχνὰ εἰς τοὺς κβαντοχημικοὺς ὑπολογισμοὺς παρουσιάζεται ἡ ἀνάγκη νὰ παραστήσωμεν ἕνα σύνολον ἀγνώστων συναρτήσεων (π. χ. τὰ ὑβρίδια χ_1, χ_2, χ_3, . . . ὡς εἰς τὴν προηγουμένην καὶ τὴν ἑπομένην παράγραφον) ὑπὸ μορφὴν γραμμικῶν συνδυασμῶν ἄλλων γνωστῶν συναρτήσεων π. χ. ἀτομικῶν τροχιακῶν $1s$, $2s$, $2p$, . . . Τὸ σύνολον τῶν τελευταίων τούτων, ἤτοι τῶν γνωστῶν, συναρτήσεων λέγομεν ὅτι ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς ἀναπτύξεως.

Αἱ συναρτήσεις τῆς βάσεως, τὰς ὁποίας θὰ συμβολίσωμεν γενικῶς διὰ φ_1, φ_2, φ_3, . . . εἶναι συνήθως κανονικοποιημέναι καὶ ὀρθογωνικαὶ μεταξύ των, ὡς π. χ. ὅταν αὗται εἶναι ἀτομικὰ τροχιακὰ ἑνὸς ἀτόμου. Τοῦτο δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν λέγοντες ὅτι ἡ βάσις εἶναι «ὀρθοκανονική».

Οἱ γραμμικοὶ συνδυασμοὶ ἔχουν γενικῶς τὴν μορφὴν (23). Οἱ συντελεσταὶ a, b, c, ... μὲ τὸν δέοντα δείκτην ἕκαστος, εἶναι οἱ ἐν ἀρχῇ ἄγνωστοι συντελεσταὶ ἀναμίξεως, τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ πρόκειται νὰ προσδιορισθῇ οὕτως ὥστε αἱ συναρτήσεις χ νὰ πληροῦν ὡρισμένας ἀπαιτήσεις.

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \alpha_1 \varphi_1 + b_1 \varphi_2 + c_1 \varphi_3 + \dots \\ \chi_2 &= \alpha_2 \varphi_1 + b_2 \varphi_2 + c_2 \varphi_3 + \dots \\ \chi_3 &= \alpha_3 \varphi_1 + b_3 \varphi_2 + c_3 \varphi_3 + \dots \\ &\dots\dots \end{aligned} \tag{23}$$

Ἐὰν ἤδη θέλωμεν καὶ αἱ συναρτήσεις χ νὰ εἶναι κανονικοποιημέναι καὶ ἀμοιβαίως ὀρθογωνικαί, εὐκόλως δυνάμεθα νὰ ἀποδείξωμεν ὅτι μεταξὺ τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως πρέπει νὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις (24) καὶ (25)

$$\begin{aligned} &\alpha_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + \dots = 1 && \leftarrow \text{Κανονικοποίησις τοῦ } \chi_1 \\ &\alpha_2^2 + b_2^2 + c_2^2 + \dots = 1 && \leftarrow \quad \text{»} \quad \chi_2 \\ &\alpha_3^2 + b_3^2 + c_3^2 + \dots = 1 && \leftarrow \quad \text{»} \quad \chi_3 \\ &\dots\dots \end{aligned} \tag{24}$$

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1 \alpha_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 + \dots = 0 \\ &\alpha_1 \alpha_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 + \dots = 0 \\ &\alpha_1 \alpha_4 + b_1 b_4 + c_1 c_4 + \dots = 0 \\ &\dots\dots \end{aligned}\right\} \begin{array}{l} \text{Ὀρθογωνικότης} \\ \text{τοῦ } \chi_1 \text{ πρὸς} \\ \text{τὰ λοιπὰ} \end{array} \tag{25}$$

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_2 \alpha_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 + \dots = 0 \\ &\alpha_2 \alpha_4 + b_2 b_4 + c_2 c_4 + \dots = 0 \\ &\dots\dots \\ &\dots\dots \end{aligned}\right\} \begin{array}{l} \text{Ὀρθογωνικότης τοῦ } \chi_2 \\ \text{πρὸς τὰ λοιπὰ} \end{array}$$

Πρὸς ἀπόδειξιν τῶν σχέσεων (24) ἂς θεωρήσωμεν τὴν κανονικοποίησιν τοῦ χ_1: Πρέπει $\int \chi_1^2 d\tau = 1$, ἤτοι:

$$\begin{aligned} &\alpha_1^2 \int \varphi_1^2 d\tau + \alpha_1 b_1 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau + \alpha_1 c_1 \int \varphi_1 \varphi_3 d\tau + \dots \\ &+ b_1 \alpha_1 \int \varphi_2 \varphi_1 d\tau + b_1^2 \int \varphi_2^2 d\tau + b_1 c_1 \int \varphi_2 \varphi_3 d\tau + \dots \\ &+ \dots = 1 \end{aligned}$$

Παρατηροῦμεν ὅμως ὅτι τὰ μὲν $\int \varphi_1^2 d\tau$, $\int \varphi_2^2 d\tau$, κλπ. εἶναι ἴσα μὲ τὴν μονάδα (λόγῳ τοῦ ὅτι αἱ φ εἶναι ἤδη κανονικοποιημέναι), τὰ δὲ λοιπὰ ὁλοκληρώματα εἶναι μηδὲν (λόγῳ ὀρθογωνικότητος). Οὕτω προκύπτουν αἱ σχέσεις (24).

Ἐάν, ἀφ' ἑτέρου, θέλωμεν τὸ χ_1 νὰ εἶναι ὀρθογωνικὸν πρὸς τὸ χ_2, πρέπει $\int \chi_1 \chi_2 d\tau = 0$, ἤτοι:

$$\alpha_1 \alpha_2 \int \varphi_1^2 d\tau + \alpha_1 b_2 \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau + \alpha_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_3 d\tau + \ldots$$
$$+ b_1 \alpha_2 \int \varphi_2 \varphi_1 d\tau + b_1 b_2 \int \varphi_2^2 d\tau + b_1 c_2 \int \varphi_2 \varphi_3 d\tau + \ldots$$
$$+ \ldots = 0$$

Πάλιν ἐκ τῆς ὀρθοκανονικότητος τῆς βάσεως προκύπτει ἡ πρώτη ἐκ τῶν σχέσεων (25) καὶ ἀναλόγως αἱ λοιπαί.

Αἱ σχέσεις αὐταὶ λέγουν ὅτι ὅταν ἐξ ἑνὸς ὀρθοκανονικοῦ συνόλου σχηματίζομεν γραμμικοὺς συνδυασμούς, ἐὰν θέλωμεν αἱ οὕτω λαμβανόμεναι συναρτήσεις νὰ εἶναι ἐπίσης ὀρθοκανονικαί, πρέπει τὸ ἄθροισμα τῶν τετραγώνων τῶν συντελεστῶν ἑκάστου συνδυασμοῦ νὰ ἰσοῦται πρὸς τὴν μονάδα, τὸ δὲ ἄθροισμα τῶν ἀνὰ δύο γινομένων τῶν ἀντιστοίχων συντελεστῶν δύο διαφορετικῶν συνδυασμῶν, νὰ εἶναι μηδέν.

Τὰς σχέσεις αὐτὰς θὰ χρησιμοποιήσωμεν εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον, ὡς καὶ ἀργότερον.

Ἄσκησις: Νὰ ἐλεγχθῇ ἐὰν οἱ συντελεσταὶ εἰς τὰς σχέσεις (12) — (14) καὶ (20) — (22) ὑπακούουν εἰς τὰς σχέσεις (24) καὶ (25).

5. Ὑβριδοποίησις sp^3.

Ἐὰν συνδυάσωμεν τὰ 4 ἀτομικὰ τροχιακὰ $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$, ἑνὸς ἀτόμου π. χ. C, N, O, δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν ἰσάριθμα ὑβρίδια τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζονται ὡς sp^3. Οἱ συνδυασμοὶ θὰ ἔχουν τὴν μορφὴν (26).

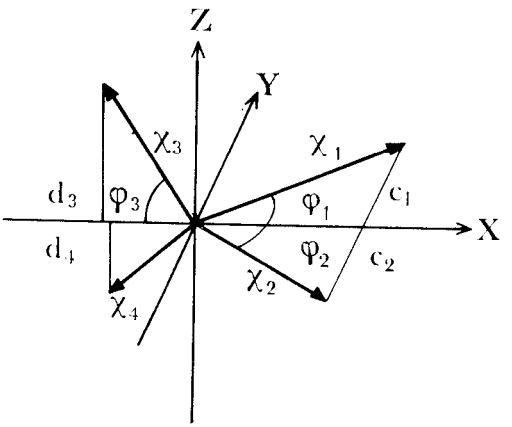
$$\begin{aligned} \chi_1 &= \alpha_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z \\ \chi_2 &= \alpha_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z \\ \chi_3 &= \alpha_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z \\ \chi_4 &= \alpha_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z \end{aligned} \tag{26}$$

Ἔχομεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν τιμὴν 16 συντελεστῶν ἀναμίξεως κατὰ τὰς τιθεμένας ἀπαιτήσεις. Ἡ πρώτη ἀπαίτησις εἶναι, βεβαίως, ἡ κανονικοποίησις. Οὕτως ἔχομεν 4 δεσμευτικὰς σχέσεις τῆς μορφῆς (24). Εἶναι ἐπίσης ἀπαραίτητον τὰ ὑβρίδια νὰ εἶναι ὀρθογωνικὰ μεταξύ των, ἐξ οὗ προκύπτουν ἄλλαι ἓξ σχέσεις μεταξὺ τῶν συντελεστῶν, τῆς μορφῆς (25). Ἑπομένως μὲ μόνον αὐτὰς τὰς ἀπαιτήσεις θὰ εἴχομεν τὴν εὐχέρειαν νὰ δώσωμεν αὐθαιρέτους τιμὰς εἰς ἓξ ἐκ τῶν συντελεστῶν

ἀναμίξεως. Ἀλλ' ἐὰν αἱ τιμαὶ αὐταὶ δοθοῦν τυχαίως τὰ sp^3- ὑβρίδια θὰ εἶναι γενικῶς μὴ ἰσοδύναμα. Ταῦτα θὰ ἦσαν κατάλληλα π. χ. διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν τεσσάρων δεσμῶν ἀσυμμέτρου ἀτόμου C.

Ἂς ἴδωμεν, ὅμως, τί μορφὴν θὰ ἔχουν τὰ sp^3- ὑβρίδια ἐὰν ἀπαιτήσωμεν δύο τοὐλάχιστον ἐξ αὐτῶν νὰ εἶναι ἰσοδύναμα, ἔστω τὰ χ_1 καὶ χ_2.

Ἐν πρώτοις δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν, προφανῶς διὰ λόγους ἁπλοποιήσεως, ὥστε ταῦτα νὰ εὑρίσκωνται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου, ἔστω, XY καὶ νὰ σχηματίζουν ἴσην γωνίαν μὲ τὸν ἄξονα τῶν X. Διὰ νὰ εὑρίσκωνται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XY ἀρκεῖ νὰ θέσωμεν $d_1 = 0$ καὶ $d_2 = 0$. Διὰ νὰ σχηματίζουν ἴσην (ἀλλὰ πρὸς τὸ παρὸν ἀκαθόριστον) γωνίαν μὲ τὸν X πρέπει $c_1/b_1 = -c_2/b_2$, κατὰ τὴν σχέσιν (19). Τὸ ἀρνητικὸν σημεῖον ἐτέθη διότι ὑποτίθεται ὅτι ὁ ἄξων τῶν X διχοτομεῖ τὴν γωνίαν μεταξὺ τῶν δύο ὑβριδίων (σχ. 92). Τέλος διὰ νὰ εἶναι καὶ ἰσοδύναμα



Σχ. 92 Μερικῶς ἰσοδύναμα (χ_1 καὶ χ_2) sp^3 - ὑβρίδια.

πρέπει νὰ θέσωμεν $\alpha_1 = \alpha_2$ καὶ $b_1 = b_2$. Ἀλλά, οὕτως ἀπαλείφεται μία ἐκ τῶν ἀρχικῶν δέκα περιοριστικῶν σχέσεων, διότι ἐὰν $b_1 = b_2$ ἡ $c_1/b_1 = -c_2/b_2$ γίνεται $c_1 = -c_2$ καὶ οὕτως ἡ δευτέρα ἐκ τῶν σχέσεων (24) ταυτίζεται μὲ τὴν πρώτην. Ἑπομένως διαθέτομεν ἀκόμη δύο ἐλευθερίας. Δυνάμεθα π. χ. νὰ θέσωμεν αὐθαιρέτους τιμὰς εἰς τὰς ἐφαπτομένας τῶν γωνιῶν φ_1 καὶ φ_3 καὶ νὰ ἐκφράσωμεν τοὺς συντελεστὰς ὡς συναρτήσεις αὐτῶν:

$$\begin{aligned} &\alpha_1 = \alpha_2,\ b_1 = b_2,\ c_1 = -c_2,\ d_1 = d_2 = 0 \\ &\operatorname{tang} \varphi_1 = c_1/b_1 = \varkappa,\ \operatorname{tang} \varphi_3 = d_3/b_3 = -\lambda \end{aligned} \tag{27}$$

Μὲ τὰς ἀπαιτήσεις (27) τὰ sp^3 ὑβρίδια λαμβάνουν τὴν μορφὴν (28) ὅπου $\varkappa$ καὶ λ θετικὰ καὶ $\mu = [\varkappa^2 + (\varkappa^2 - 1)\lambda^2]^{-1/2}$. (Μὲ τὰς ἀντικαταστάσεις (27) εἰς τὰς (24) καὶ (25) ὁ ὑπολογισμὸς τῶν συντελεστῶν ἐπιτυγχάνεται μὲ μόνον στοιχειώδεις ἀλγεβρικὰς πράξεις).

Συντελεσταὶ ἀναμίξεως διὰ μερικῶς ἰσοδύναμα sp^3 - ὑβρίδια. Ἰσοδύναμα τὰ χ_1 καὶ χ_2.

	a	b	c	d
χ_1	$\sqrt{\frac{\varkappa^2-1}{2\varkappa^2}}$	$1/(\varkappa\sqrt{2})$	$1/\sqrt{2}$	0
χ_2	$\sqrt{\frac{\varkappa^2-1}{2\varkappa^2}}$	$1/(\varkappa\sqrt{2})$	$-1/\sqrt{2}$	0
χ_3	μ	$-\mu\sqrt{\varkappa^2-1}$	0	$\lambda\mu\sqrt{\varkappa^2-1}$
χ_4	$\frac{\lambda\mu}{\varkappa}\sqrt{\varkappa^2-1}$	$-\frac{\lambda\mu}{\varkappa}(\varkappa^2-1)$	0	$-\varkappa\mu$

(28)

Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ συνθῆκαι, αἱ ὁποῖαι ὑποχρεώνουν τὰ χ_1 καὶ χ_2 νὰ εἶναι ἰσοδύναμα καὶ νὰ εὑρίσκωνται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XY, ἔχουν ἐπίσης ὡς συνέπειαν τὰ χ_3 καὶ χ_4 νὰ εὑρίσκωνται ἐπὶ τοῦ XZ, ἀλλ' ἡ διχοτόμος τῆς γωνίας αὐτῶν δὲν συμπίπτει μὲ τὸν ἄξονα τῶν X, ἐφ' ὅσον εἰς τὴν λ (ἄρα καὶ εἰς τὴν φ_3) τίθεται αὐθαίρετος τιμή. Τὰ χ_3 καὶ χ_4 δὲν εἶναι ἰσοδύναμα μεταξύ των $(d_3/b_3 \neq d_4/b_4)$.

Ἄλλη ἐνδιαφέρουσα περίπτωσις εἶναι νὰ ζητήσωμεν ὥστε τὰ χ_3 καὶ χ_1 νὰ εἶναι ἰσοδύναμα μεταξύ των ἀλλὰ ὄχι καὶ πρὸς τὸ χ_1 ἐνῷ τὸ χ_1 ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι ἰσοδύναμον πρὸς τὸ χ_2. Νὰ ἔχωμεν, δηλ., δύο μὴ ἰσοδύναμα ζεύγη ἰσοδυνάμων ὑβριδίων. Ἀλλὰ τότε, προφανῶς, ἡ τιμὴ τῆς λ θὰ εἶναι καθωρισμένη. Αὕτη προσδιορίζεται ἐὰν θέσωμεν $a_3 = a_4$ ἢ $b_3 = b_4$ ἢ $d_3 = -d_4$. Οἱαδήποτε ἐκ τῶν τριῶν τούτων ἐξισώσεων μεταξὺ ἀντιστοίχων συντελεστῶν ὁδηγεῖ εἰς τὴν σχέσιν (29).

$$\lambda = +\sqrt{\varkappa^2/(\varkappa^2-1)} \tag{29}$$

Δι' ἀντικαταστάσεως δὲ τῆς λ ἐκ τῆς (29) εἰς τὰς τιμὰς (28) εὑρίσκομεν τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν (30). Ἐξ αὐτῶν εἶναι φανερὸν ὅτι

Συντελεσταὶ ἀναμίξεως διὰ δύο μὴ ἰσοδύναμα ζεύγη ἰσοδυνάμων sp^3 · ὑβριδίων.

	a	b	c	d
χ_1	$\sqrt{\frac{\varkappa^2-1}{2\varkappa^2}}$	$\frac{1}{\varkappa\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
χ_2	$\sqrt{\frac{\varkappa^2-1}{2\varkappa^2}}$	$\frac{1}{\varkappa\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
χ_3	$\frac{1}{\varkappa\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{\varkappa^2-1}{2\varkappa^2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
χ_4	$\frac{1}{\varkappa\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{\varkappa^2-1}{2\varkappa^2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

(30)

τὰ χ_3 καὶ χ_4 εὑρίσκονται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XZ (διότι $c_3 = c_4 = 0$) καὶ συμμετρικῶς ὡς πρὸς τὸν ἄξονα τῶν X (διότι $d_3 / b_3 = - d_4 / b_4$).

Διὰ νὰ ἔχῃ πρακτικὴν ἀξίαν ἡ ὑβριδοποίησις, πρέπει ἡ γωνία μεταξὺ τῶν χ_1 καὶ χ_2 νὰ εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ὀρθῆς (δηλ. $\varkappa > 1$). Ἐὰν $\varkappa = 1$, τὰ χ_1 καὶ χ_2 δὲν εἶναι τίποτε ἄλλο ἀπὸ τὰ καθαρὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ p_x καὶ p_y, ἐκπεφρασμένα εἰς σύστημα συντεταγμένων τὸ ὁποῖον ἔχει περιστραφῆ κατὰ γωνίαν 45^0 ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XY. Διὰ $\varkappa < 1$ τὰ ὑβρίδια εἶναι μιγαδικαὶ συναρτήσεις.

Παρατηροῦμεν ὅτι ὅσον ἡ $\varkappa$ αὐξάνει πέραν τῆς μονάδος καὶ τείνει εἰς πολὺ μεγάλας τιμάς, ἡ λ ἐλαττοῦται τείνουσα πρὸς τὴν μονάδα. Ἐὰν $\lambda = 1$, τὰ χ_3 καὶ χ_4 σχηματίζουν γωνίαν ὀρθήν.

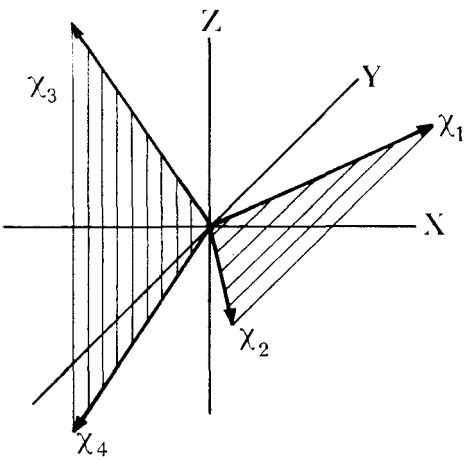
Ἑπομένως, αἱ πρακτικῆς ἀξίας τιμαὶ τῆς $\varkappa$ εἶναι $1 < \varkappa < \infty$, ὁπότε ἡ γωνία μεταξὺ τῶν χ_1 καὶ χ_2 εἶναι μεγαλυτέρα τῶν 90^0 καὶ μικροτέρα τῶν 180^0. Εἰς τὴν αὐτὴν περιοχὴν κυμαίνεται καὶ ἡ λ, ἀλλ' αὐξανομένης τῆς γωνίας χ_1 καὶ χ_2 ἐλαττοῦται ἡ γωνία χ_3 χ_4.

Τὰ μὴ ἰσοδύναμα ζεύγη ὑβριδίων (30) ἔχουν μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν κατανόησιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς μορίων ὡς π.χ. τὸ H_2O, ὅπου ἡ γωνία μεταξὺ τῶν δεσμῶν εἶναι συνήθως γνωστὴ πειραματικῶς. Τότε, δυνάμεθα νὰ ταυτίσωμεν τὴν γωνίαν τῶν δεσμῶν μὲ τὴν γωνίαν τῶν δύο ὑβριδίων, π. χ. τῶν χ_1 καὶ χ_2, ὁπότε ἔχομεν ὡς πειραματικῶς δεδομένην τὴν τιμὴν τῆς $\varkappa$ καὶ νὰ θεωρήσωμεν ὅτι τὰ δύο μὴ δεσμευτικὰ ζεύγη ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου O περιγράφονται ὑπὸ τῶν χ_3 καὶ χ_4. Ἀλλὰ τότε τὰ μονήρη αὐτὰ ζεύγη ἠλεκτρονίων ἔχουν

μίαν ἐκκεντρότητα, ὡς πρὸς τὸν πυρῆνα τοῦ ἀτόμου O, πρὸς τὴν ἀρνητικὴν κατεύθυνσιν τοῦ ἄξονος τῶν X, ὡς αὕτη δεικνύεται διὰ τῶν τιμῶν τῶν b_3 καὶ b_4 (ἡ ἐκκεντρότης των κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ Z ἑκατέρωθεν τοῦ ἐπιπέδου τοῦ μορίου, ἀλληλοεξουδετεροῦται διότι $d_3 = -d_4$). Ἡ τιμή, ἑπομένως, τῶν συντελεστῶν b_3 καὶ b_4, θεωρουμένη ὡς πειραματικῶς προσδιορισθεῖσα, δύναται νὰ χρησιμεύσῃ εἰς ἕνα κατὰ προσέγγισιν ὑπολογισμὸν τῆς συμβολῆς τῶν μὴ δεσμευτικῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὴν διαμόρφωσιν τῆς ὁλικῆς διπολικῆς ροπῆς τοῦ μορίου. Οὕτω δὲ παρέχεται ἡ δυνατότης ἐλέγχου τῆς θεωρίας ὑπὸ τὴν ἁπλουστευμένην αὐτῆς μορφήν, διότι εἶναι τελείως διαφορετικὰ τὰ πειράματα προσδιορισμοῦ διπολικῆς ροπῆς (μέτρησις διηλεκτρικῆς σταθερᾶς) καὶ γωνίας τῶν δεσμῶν H — O — H (φασματοσκοπικῶς).

Ἐν συνεχείᾳ δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν καὶ τὰ τέσσαρα sp^3- ὑβρίδια εἶναι ἰσοδύναμα μεταξύ των, ὡς π. χ. εἰς τὸ CH_4 καὶ εἰς ἄλλα μόρια τετραεδρικῆς συντάξεως. Εἶναι φανερὸν ὅτι διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν πλήρη ἰσοδυναμίαν ἀρκεῖ νὰ φροντίσωμεν ὥστε ἡ γωνία μεταξὺ τῶν χ_1 καὶ χ_2 νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν χ_3 χ_4. Πρὸς τοῦτο δέ, ἀρκεῖ εἰς τὰς σχέσεις (30) νὰ θέσωμεν $c_1/b_1 = -d_3/b_3$, τὸ ὁποῖον, ὡς εὐκόλως διαπιστοῦται, συμβαίνει ὅταν $\varkappa = \sqrt{2}$.

Ἀντικαθιστῶντες ἤδη τὴν τιμὴν $\varkappa = \sqrt{2}$ εἰς τοὺς συντελεστὰς (30), εὑρίσκομεν τοὺς συντελεστὰς (31) διὰ πλήρως ἰσοδύναμα sp^3-ὑβρίδια, προσανατολισμένα ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 93.



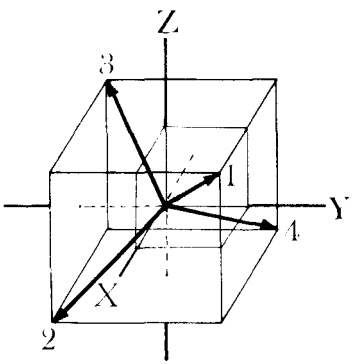
Σχ. 93. Ἰσοδύναμα (τετραεδρικὰ) sp^3 - ὑβρίδια.

Ἰσοδύναμα (τετραεδρικὰ) sp^3 - ὑβρίδια μὲ προσανατολισμὸν ὡς εἰς τὸ σχ. 93.

$$
\begin{array}{c|cccc}
 & a & b & c & d \\
\hline
\chi_1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\
\chi_2 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\
\chi_3 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\
\chi_4 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}
\end{array}
\qquad (31)
$$

Ἡ γωνία τῆς ὁποίας ἡ ἐφαπτομένη ἰσοῦται μὲ $\sqrt{2}$ εἶναι $54^0\ 44'$. Ἄρα ἡ γωνία μεταξὺ τῶν χ_1 καὶ χ_2 ὡς ἐπίσης καὶ ἡ μεταξὺ τῶν χ_3 καὶ χ_4 εἶναι τὸ διπλάσιον, δηλ. $109^0\ 28'$. Αὕτη ὅμως εἶναι ἡ γνωστὴ τετραεδρικὴ γωνία, δηλ. ἡ γωνία μεταξὺ δύο οἱωνδήποτε ἐκ τῶν τεσσάρων ἀξόνων, οἱ ὁποῖοι ἐκκινοῦν ἐκ τοῦ κέντρου ἑνὸς τετραέδρου καὶ κατευθύνονται πρὸς τὰς κορυφὰς αὐτοῦ.

Ἐπειδὴ τὸ τετράεδρον μετὰ τοῦ περιγεγραμμένου κύβου του συνήθως παρίσταται προσανατολισμένον ὡς πρὸς τὸ σύστημα ἀναφορᾶς ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 94, καλὸν εἶναι νὰ γνωρίζωμεν τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως, διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται ὁ προσανατολισμὸς αὐτός. Εἶναι πολὺ εὔκολον νὰ μαντεύσωμεν τὰς τιμὰς αὐτὰς διὰ σχετικῶς ἁπλοῦ συλλογισμοῦ. Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ κορυφαὶ τῶν τεσσάρων διανυσμάτων (σχ. 94) ἔχουν καὶ τὰς τρεῖς συντεταγμένας των ἴσας κατ' ἀπόλυτον τιμήν, ἀλλὰ τοῦ πρώτου αὗται εἶναι θετικαί, τοῦ δευτέρου ἡ x μόνον εἶναι θετική, τοῦ τρίτου μόνον ἡ z καὶ τοῦ τετάρτου μόνον ἡ y, ἐνῷ αἱ ἄλλαι δύο ἀρνητικαί. Ἡ ἀπόλυτος αὕτη τιμὴ πρέπει νὰ εἶναι κοινὴ καὶ διὰ τὰ τέσσαρα ὑβρίδια, λόγῳ τῆς ἰσοδυναμίας αὐτῶν. Ἀλλ' ἐὰν εἰς τὰς γε-



Σχ. 94. Τετραεδρικὴ διάταξις sp^3 - ὑβριδίων.

νικὰς ἐκφράσεις (26) θέσωμεν ὅλα τὰ b, c καὶ d ὡς ἀπολύτως ἴσα μεταξύ των, συνάγομεν ἀμέσως ὅτι καὶ τὰ α πρέπει νὰ εἶναι ἴσα, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4$, λόγῳ τῶν συνθηκῶν (24). Ἐὰν ἤδη θεωρήσωμεν τὰ χ_1 καὶ χ_2 μὲ προσδιοριστέους τοὺς συντελεστὰς α καὶ b θὰ ἔχωμεν:

$$\chi_1 = \alpha s + b p_x + b p_y + b p_z$$

$$\chi_2 = \alpha s + b p_x - b p_y - b p_z$$

καὶ δι' ἐφαρμογῆς τῶν πρώτων ἐκ τῶν συνθηκῶν (24) καὶ (25) ἀντιστοίχως:

$$\alpha^2 + 3b^2 = 1, \quad \alpha^2 - b^2 = 0$$

Ἐκ τοῦ συστήματος τῶν δύο τελευταίων ἐξισώσεων λαμβάνομεν

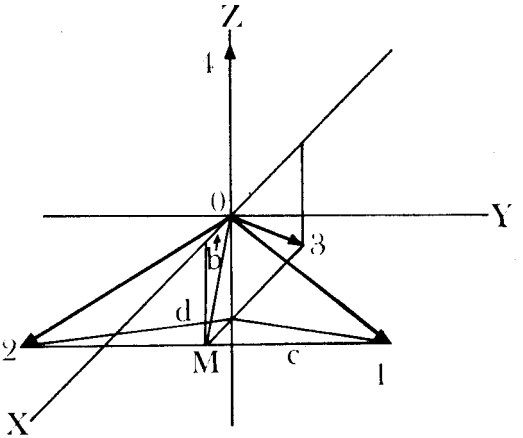
$$\alpha = \pm b = \pm 1/2$$

Ἄρα διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν τὸν προσανατολισμὸν τῶν τετραεδρικῶν sp^3- ὑβριδίων κατὰ τὸ σχῆμα 94, ἀρκεῖ νὰ δώσωμεν εἰς ὅλους τοὺς συντελεστὰς τὴν ἀπόλυτον τιμὴν 1/2 μὲ τὸ κατάλληλον πρόσημον. Οὕτω λαμβάνομεν τὰ ὑβρίδια ταῦτα ὑπὸ τὴν μορφὴν (32). Οἱ συντελεσταὶ α λαμβάνονται κατὰ συνθήκην ὡς θετικοὶ (παρατηρήσατε ὅτι τὸ πρόσημον αὐτῶν δὲν ἔχει οὐσιαστικὴν σημασίαν).

	a	b	c	d
χ_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
χ_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
χ_3	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
χ_4	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

(32)

$$\begin{aligned}
\chi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\
\chi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\
\chi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \\
\chi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)
\end{aligned} \tag{33}$$



Σχ. 95. Πυραμιδικὰ sp^3 · ὑβρίδια.

Τέλος, μία ἄλλη ἐνδιαφέρουσα περίπτωσις εἶναι νὰ ἔχωμεν τρία sp^3 - ὑβρίδια ἰσοδύναμα μεταξύ των, ἀλλὰ μὴ εὑρισκόμενα ἐπὶ ἑνὸς ἐπιπέδου, τὸ δὲ τέταρτον μὴ ἰσοδύναμον πρὸς τὰ πρῶτα (σχ. 95). Ὡς γνωστὸν ἡ διάταξις αὕτη ἀναφέρεται ὡς πυραμιδική. Τοιαῦτα ὑβρίδια εἶναι κατάλληλα διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν δεσμῶν εἰς πυραμιδικὰ μόρια π. χ. NH_3 ἢ ρίζας π. χ. $-CH_3$.

Πάλιν εἶναι εὔκολον νὰ προσδιορίσωμεν τοὺς συντελεστὰς ἀναμίξεως (26), διὰ τοιαῦτα ὑβρίδια, λόγῳ τῆς σχετικῶς ὑψηλῆς συμμετρίας τῆς διατάξεώς των. Ἀφήνομεν τὸ χ_4 νὰ εἶναι τὸ μὴ ἰσοδύναμον καὶ νὰ κεῖται ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν Z, ὁπότε ἔχομεν ἀμέσως $b_4 = 0$ καὶ $c_4 = 0$. Ἐκ τῶν τριῶν ἰσοδυνάμων χ_1, χ_2 καὶ χ_3 θεωροῦμεν τὸ χ_3 ὅτι κεῖται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XZ, ὁπότε $c_3 = 0$. Διὰ νὰ εἶναι ἰσοδύναμα πρέπει νὰ ἔχουν τὸ αὐτὸ ποσοστὸν χαρακτῆρος s (ὁπότε $\alpha_2 = \alpha_1$ καὶ $\alpha_3 = \alpha_1$), νὰ σχηματίζουν τὴν αὐτὴν γωνίαν μετὰ τοῦ ἐπιπέδου XY (ὁπότε $d_2 = d_1$ καὶ $d_3 = d_1$) καὶ τὰ κατακόρυφα ἐπίπεδα ἐπὶ τῶν ὁποίων κεῖνται νὰ σχηματίζουν μεταξύ των ἀνὰ δύο γωνίαν 120^0 (ὁπότε $b_1 = b_2$, $c_1 = -c_2$ καὶ $c_1 / b_1 = \text{tang } 60^0 = \sqrt{3}$). Μὲ τὰς ἀντικαταστάσεις αὐτὰς εἰς τὰς συνθήκας ὀρθοκανονικότητος (24) καὶ (25), αἱ τιμαὶ τῶν συντελεστῶν ὑπολογίζονται (πάλιν δι' ἁπλῶν ἀλγεβρικῶν πράξεων) ὡς συναρτήσεις μιᾶς παραμέτρου, d, ὡς εἰς (34). Ἡ παράμετρος αὕτη εἶναι ὁ κοινὸς συντελεστὴς d τῶν τριῶν ἰσοδυνάμων ὑβριδίων ($d_1 = d_2 = d_3 = d$), δηλ. ἡ προβολὴ τῶν διανυσμάτων 1, 2 καὶ 3 (σχ. 95) ἐπὶ τὸν ἄξονα τῶν Z.

Πυραμιδικὰ sp^3 - ὑβρίδια.

$$
\begin{array}{llllll}
 & a & b & c & d & \\
\chi_1 & \sqrt{\frac{1}{3} - d^2} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -d & \\
\chi_2 & \sqrt{\frac{1}{3} - d^2} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -d & \\
\chi_3 & \sqrt{\frac{1}{3} - d^2} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & -d & \\
\chi_4 & \sqrt{3}\, d & 0 & 0 & \sqrt{1-3d^2} &
\end{array}
\qquad (34)
$$

Παρατηροῦμεν (σχ. 95) ὅτι ὅταν ἡ παράμετρος d (ἡ ὁποία ἐνταῦθα ὑποτίθεται θετική) ἐλαττοῦται τείνουσα εἰς τὸ μηδέν, τὸ μὲν χ_4 τείνει νὰ γίνῃ καθαρὸν ἀτομικὸν τροχιακὸν p_z, τὰ δὲ ἕτερα τρία τείνουν νὰ συμπέσουν ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου XY καὶ νὰ ταυτισθοῦν μὲ τὰ ἰσοδύναμα sp^2- ὑβρίδια (οἱ συντελεσταὶ (34) διὰ τὰ χ_1, χ_2 καὶ χ_3 διὰ $d = 0$ ταυτίζονται μὲ τοὺς συντελεστὰς (20) — (22)). Αὐξανομένης τῆς d, ἡ γωνία μεταξὺ δύο οἱωνδήποτε ἐκ τῶν χ_1, χ_2 καὶ χ_3, τὴν ὁποίαν θὰ καλέσωμεν φ, ἐλαττοῦται κάτω τῶν 120^0 τείνουσα πρὸς τὴν τιμὴν 90^0, ὅταν $d = 1/\sqrt{3}$. Ἀλλὰ τότε τὸ μὲν χ_4 γίνεται καθαρὸν ἀτομικὸν τροχιακὸν s, τὰ δὲ ἄλλα καθαρὰ p. Διὰ $d > 1/\sqrt{3}$ αἱ συναρτήσεις (34) γίνονται μιγαδικαί.

Ἑπομένως, ρυθμίζοντες τὴν τιμὴν τῆς d εἰς τὴν περιοχὴν $0 - 1/\sqrt{3}$ δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν γωνίαν μεταξὺ δύο ἰσοδυνάμων ὑβριδίων $\varphi = 120^0 - 90^0$. Τὴν σχέσιν μεταξὺ φ καὶ d εὑρίσκομεν εὐκόλως τῇ βοηθείᾳ τοῦ σχ. 95: Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ OM (διχοτόμος τῆς φ) ἰσοῦται μὲ $\sqrt{b_1^2 + d_1^2} = \sqrt{1/6 + d^2}$ καὶ

$$\operatorname{tang}\frac{\varphi}{2} = \frac{c_1}{(OM)} = \frac{1/\sqrt{2}}{\sqrt{1/6 + d^2}} = \frac{1}{\sqrt{1/3 + 2d^2}} \qquad (35)$$

Εἰς τὸ μόριον NH_3 ἡ γωνία HNH εἶναι γνωστὴ πειραματικῶς, 107^0. Δηλ. τὸ ἄτομον τοῦ N, διὰ νὰ σχηματίσῃ τοὺς τρεῖς δεσμοὺς N — H διαθέτει ὄχι τὰ καθαρὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $2p_x$, $2p_y$ καὶ $2p_z$ (διότι τότε ἡ ἐν λόγῳ γωνία θὰ ἦτο 90^0) ἀλλὰ τρία ἰσοδύναμα sp^3-ὑβρίδια, τὸ δὲ μονῆρες ζεῦγος ἠλεκτρονίων τοποθετεῖται εἰς τὸ τέταρτον ὑβρίδιον, χ_4. Τὸ τελευταῖον τοῦτο δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τί

ποσοστὸν p- χαρακτῆρος ἔχει, ἐὰν εἰς τὴν (35) θέσωμεν tang $(\varphi/2)$ $=$ tang $53^0\ 30' = 1.351$. Δι' αὐτὴν τὴν γωνίαν εὑρίσκομεν $d = 0.328$ καὶ τὸ χ_4 γίνεται $\chi_4 = 0.567\, s + 0.824\, p_z$, ἤτοι τοῦτο ἔχει κατὰ 68 % χαρακτῆρα p καὶ κατὰ 32 % s. Τὸ ποσοστὸν τοῦτο ὑπολογίζεται, βεβαίως, ἐκ τοῦ τετραγώνου τοῦ ἀντιστοίχου συντελεστοῦ, π. χ. $0.567^2 = 0.32$.

Ὡς εἶναι φανερόν, ἐὰν $d = 1/2\sqrt{3}$, θὰ ἔχωμεν tang $(\varphi/2) = \sqrt{2}$, ἐπειδὴ δὲ $\sqrt{2} =$ tang $54^0\ 44'$, ἡ φ θὰ εἶναι ἡ τετραεδρικὴ γωνία $109^0\ 28'$ καί, ἑπομένως καὶ τὰ 4 ὑβρίδια θὰ εἶναι ἰσοδύναμα, ἀλλὰ μὲ προσανατολισμὸν ὡς εἰς τὸ σχῆμα 95. Ἐὰν εἰς τοὺς συντελεστὰς (34) θέσωμεν $d = 1/2\sqrt{3}$, εὑρίσκομεν διὰ τοὺς συντελεστὰς ἀναμίξεως τὰς τιμὰς (36) διὰ τετραεδρικὰ sp^3- ὑβρίδια μὲ προσανατολισμὸν ὡς εἰς τὸ σχῆμα 95.

Τετραεδρικὰ sp^3 - ὑβρίδια προσανατολιομένα ὡς εἰς τὸ σχ. 95.

	a	b	c	d
χ_1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$
χ_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}$
χ_3	$\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$
χ_4	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$

(36)

Παρατηροῦντες τοὺς πίνακας συντελεστῶν ἀναμίξεως (31), (32) καὶ (36), δι' ἰσοδύναμα sp^3- ὑβρίδια, βλέπομεν ὅτι ἀνεξαρτήτως προσανατολισμοῦ οἱ α (δηλ. οἱ συντελεσταὶ τοῦ s) εἶναι πάντοτε 1/2. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὰ ἰσοδύναμα ὑβρίδια εἶναι κατὰ 25 % s $(1/2^2 = 0.25)$ καὶ κατὰ 75 % p, ὡς ἄλλωστε ἀνεμένετο, δεδομένου ὅτι τὸ καθαρὸν ἀτομικὸν τροχιακὸν $2s$ διαμοιράζεται ἐξ ἴσου εἰς τὰ 4 ὑβρίδια Μεταβολὴ προσανατολισμοῦ ἀλλάσσει βεβαίως τὰς ἐπὶ μέρους τιμὰς τῶν τριῶν ἄλλων συντελεστῶν, ἀλλὰ τὸ ἄθροισμα τῶν τετραγώνων αὐτῶν εἶναι πάντοτε 3/4.

6. Ἐντοπισμένοι δεσμοὶ σ.

Ὡς εἴδομεν εἰς τὰς προηγηθεῖσας παραγράφους, τοὺς ἐντοπισμένους δεσμοὺς σχετικῶς ἁπλῶν μορίων δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν, τοὐλάχιστον ποιοτικῶς, μὲ μεγάλην εὐκολίαν τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐννοίας τῆς ὑβριδοποιήσεως καὶ ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὰς βασικὰς ἀντιλήψεις τῆς Θεωρίας Δεσμῶν Σθένους (VB).

Ἡ ὑβριδοποίησις *sp* παίζει σημαντικὸν ρόλον κατὰ τὸν σχηματισμὸν δεσμῶν εἰς εὐθύγραμμα μόρια. Τὸ ἄτομον Be εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν ἔχει τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2\ 2s^2$, μὲ δύο ἠλεκτρόνια σθένους (τὰ $2s$) Διὰ νὰ ἑρμηνεύσωμεν τὸν σχηματισμὸν τῶν δύο (ὁμοιοπολικῶν) δεσμῶν εἰς τὸ μόριον $BeCl_2$ θὰ ἦτο λίαν ἀνεπαρκὲς νὰ παραβλέψωμεν τὴν δυνατότητα ὑβριδοποιήσεως τῶν ἠλεκτρονίων σθένους τοῦ Be, διότι τὸ μόριον εἶναι εὐθύγραμμον Cl — Be — Cl. Πρέπει λοιπόν, νὰ θεωρήσωμεν ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ Be πρὸς σχηματισμὸν ἑνώσεως ἀνέρχεται (ἐνεργειακῶς) εἰς μίαν «κατάστασιν σθένους» διὰ «προαγωγῆς» τῶν ἠλεκτρονίων αὐτοῦ ἀπὸ τὸ καθαρὸν ἀτομικὸν τροχιακὸν $2s$ εἰς δύο ὑβρίδια *sp*. Ταῦτα ἐν συνεχείᾳ σχηματίζουν ἕκαστον ἕνα δεσμὸν μὲ ἓν ἄτομον Cl δι' ὑπερκαλύψεως τοῦ *sp* ὑβριδίου τοῦ Be μὲ τὸ ἀτομικὸν τροχιακὸν τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου τοῦ Cl. Ἡ ἐνέργεια ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται διὰ τὴν προαγωγὴν αὐτὴν τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ Be ὑπεραντισταθμίζεται διὰ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν χημικῶν δεσμῶν, λόγῳ τῆς μεγάλης ἱκανότητος ὑπερκαλύψεως τοῦ *sp*-ὑβριδίου.

Ἄλλα ἀνάλογα τοῦ $BeCl_2$ εὐθύγραμμα μόρια, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ὑβριδοποίησις *sp* παίζει σημαντικὸν ρόλον εἶναι τὰ διαλογονίδια τοῦ Zn Cd καὶ Hg (εἰς ἀέριον κατάστασιν), αἱ διμέθυλο-ἑνώσεις αὐτῶν κλπ.

Ἡ ὑβριδοποίησις sp^2 φαίνεται ὅτι κυριαρχεῖ εἰς τὰς ἁπλᾶς ἑνώσεις τοῦ βορίου. Τὸ ἄτομον τοῦ B εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν ἔχει ἀπεικόνισιν $1s^2 2s^2 2p$. Ἡ εὐνοϊκωτέρα διάταξις διὰ τὰ τρία ἠλεκτρόνια σθένους, ὥστε νὰ δύνανται νὰ σχηματίσουν τρεῖς δεσμοὺς μὲ μεγάλην ὑπερκάλυψιν, εἶναι οἱ ἄξονες τῶν τροχιακῶν των νὰ ἀπέχουν μεταξύ των ὅσον τὸ δυνατὸν περισσότερον καὶ τοῦτο βεβαίως ἐπιτυγχάνεται δι' ὑβριδοποιήσεως sp^2. Οὕτω, εἰς τὰ τριαλογονίδια τοῦ βορίου, τὸ βορικὸν ὀξύ, τὸ $B(CH_3)_3$ κλπ. οἱ τρεῖς δεσμοὶ περὶ τὸ ἄτομον τοῦ B εὑρίσκονται ἐπὶ ἑνὸς ἐπιπέδου καὶ σχηματίζουν μεταξύ των γωνίαν 120^0. Ἐννοεῖται ὅτι ἡ τοιαύτη διάταξις εὐνοεῖται μόνον ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχουν διαθέσιμα καὶ ἄλλα ἠλεκτρόνια. Διότι, ἐὰν π. χ. εἰς τὸ ὑποτιθέμενον ὡς ἐπίπεδον BH_3 πλησιάσῃ ἓν ἕτερον μόριον διαθέτον μονῆρες ζεῦγος ἠλεκτρονίων π. χ. ἡ τριμεθυλαμίνη $(CH_3)_3N$, τότε δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὅτι ἓν ἐκ τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ N μεταβαίνει εἰς

τὸ B, τὸ ὁποῖον οὕτω (μὲ 4 ἠλεκτρόνια σθένους) μεταβάλλει τὴν ὑβριδοποίησίν του εἰς sp^3 (μὲ τρία ἰσοδύναμα ὑβρίδια καὶ ἓν διάφορον) καὶ ἐν συνεχείᾳ ἑνοῦται μὲ τὸ N διὰ τοῦ ἀπομένοντος εἰς αὐτὸ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου, πρὸς σχηματισμὸν τοῦ μορίου $(CH_3)_3N^+-^-BH_3$. Ἀνάλογος ἐπίπεδος τριγωνικὴ (ὑποδηλοῦσα ὑβριδοποίησιν sp^2) εἶναι ἡ σύνταξις πολλῶν ἑνώσεων τοῦ τύπου MX_3 τῶν στοιχείων τῆς III ὁμάδος, Al, Ga κλπ. ὅπου X = ἀλογόνον, CH_3- κλπ. Ὑβριδοποίησιν sp^2 συναντῶμεν ἐπίσης, ὡς θὰ ἴδωμεν, εἰς τὰς ἀκορέστους ὀργανικὰς ἑνώσεις.

Ἡ ὑβριδοποίησις sp^3 ἀποτελεῖ, βεβαίως, τὴν βάσιν πρὸς κατανόησιν τῆς τετρασθενείας τοῦ ἄνθρακος εἰς τὰς κεκορεσμένας ἑνώσεις αὐτοῦ. Ἀλλ' αὕτη συναντᾶται ἐπίσης συχνότατα καὶ εἰς ἀνοργάνους ἑνώσεις. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸ μόριον τοῦ H_2O ἡ γωνία δεσμῶν εἶναι 104^0 31′, δηλ. μεγαλυτέρα τῆς γωνίας τῶν καθαρῶν p ἀτομικῶν τροχιακῶν (90^0) καὶ μικροτέρα τῆς τετραεδρικῆς ($109^0 28'$). Ἄρα ἔχομεν δύο μὴ ἰσοδύναμα ζεύγη ἰσοδυνάμων sp^3- ὑβριδίων τῆς μορφῆς (30). Ἐξ αὐτῶν, ὡς εἴπομεν εἰς τὴν σελ. 350, τὸ ἓν ζεῦγος χρησιμοποιεῖται πρὸς σχηματισμὸν τῶν δεσμῶν O — H, τὸ δὲ ἕτερον καταλαμβάνεται ὑπὸ τῶν δύο ζευγῶν μονήρων ἠλεκτρονίων τοῦ O.

Ἔχομεν γνωρίσει ἐπίσης τὴν περίπτωσιν ὑβριδοποιήσεως sp^3 εἰς τὸ μόριον NH_3 (σελ. 355). Ὡς εἶναι δὲ εὐνόητον (καὶ πειραματικῶς γνωστὸν) εἰς τὸ ἰὸν NH_4^+ οἱ τέσσαρες δεσμοὶ N — H εἶναι ἰσοδύναμοι καὶ σχηματίζονται διὰ τῶν τετραεδρικῶν sp^3- ὑβριδίων.

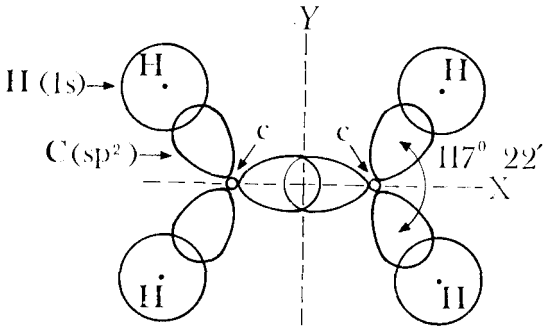
Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον δὲν ἀποσκοπεῖται ἡ ὑπόμνησις ὅλων τῶν κατηγοριῶν δεσμῶν, ὅπου παρατηρεῖται ὑβριδοποίησις. Ἡ σημασία τῆς ἐννοίας αὐτῆς καθίσταται ἤδη προφανὴς ἀπὸ τὰ ἀναφερθέντα ὀλίγα παραδείγματα.

Εἰς ὅλα τὰ ὡς ἄνω παραδείγματα, οἱ δεσμοὶ ἦσαν ἐντοπισμένοι, χαρακτηρίζονται δὲ ὡς δεσμοὶ σ, λόγῳ τῆς ἀξονικῆς των συμμετρίας, κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τὰ διατομικὰ μόρια (σελ. 166). Βεβαίως εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν, ἐφ' ὅσον ὁ ἄξων τοῦ δεσμοῦ δὲν εἶναι κατ' ἀνάγκην καὶ ἄξων συμμετρίας ὁλοκλήρου τοῦ μορίου, ὁ δεσμὸς χαρακτηρίζεται ὡς σ ἐπειδή, ἁπλῶς, δὲν ὑπάρχει δεσμικὸν ἐπίπεδον διερχόμενον διὰ τοῦ ἄξονος τοῦ δεσμοῦ. Ὅταν ὑπάρχῃ ἓν τοιοῦτον ἐπίπεδον, ὁ δεσμὸς χαρακτηρίζεται ὡς π, ὡς κατωτέρω.

7. Ἐντοπισμένοι δεσμοὶ π.

Τυπικὸς ἐντοπισμένος δεσμὸς π συναντᾶται εἰς τὸ αἰθυλένιον

$H_2C = CH_2$. Τὸ μόριον εἶναι ἐπίπεδον, ἡ δὲ γωνία H — C — H εἶναι $117^0\ 22'$, ἤτοι κατά τι μικροτέρα τῆς 120^0. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι οἱ δεσμοὶ σ τοῦ μορίου σχηματίζονται διὰ μέσου, σχεδὸν ἰσοδυνάμων, sp^2-ὑβριδίων τῶν ἀτόμων τοῦ C (σχ. 96) δι' ὑπερκαλύψεως μὲ ἀτομικὰ τροχιακὰ *1s* τῶν ἀτόμων H. Ἐπίσης δι' ἀμοιβαίας ὑπερκαλύψεως δύο

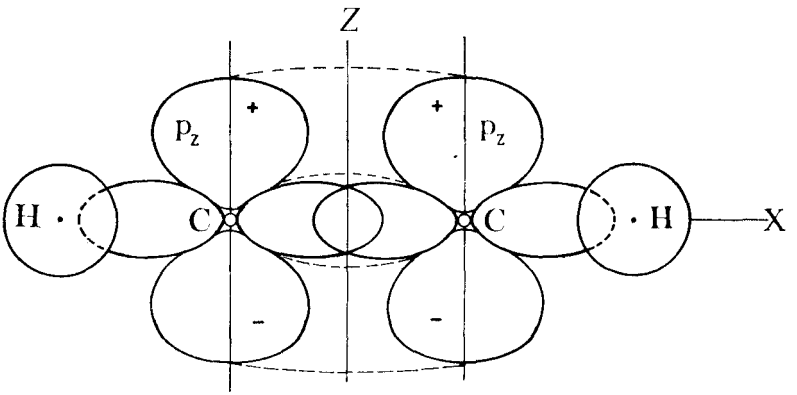


Σχ. 96. Δεσμοὶ σ εἰς τὸ μόριον τοῦ αἰθυλενίου.

sp^2-ὑβριδίων σχηματίζεται δεσμὸς σ μεταξὺ τῶν δύο ἀτόμων C. Οὕτως ὅμως, παραμένουν ἀτακτοποίητα δύο ἀκόμη ἠλεκτρόνια, ἓν εἰς ἕκαστον ἄτομον C. Διότι, ὡς εἴπομεν τὸν σχηματισμὸν δεσμῶν περὶ ἓν ἄτομον C δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς ἑξῆς:

Τὸ ἄτομον C διεγείρεται πρῶτον εἰς τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2 2s 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$ μὲ 4 ἀσύζευκτα ἠλεκτρόνια. Ἐν συνεχείᾳ τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ αὐτῶν ὑβριδοποιοῦνται. Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν, πρὸς ὑβριδοποίησιν ἐχρησιμοποιήσαμεν τὰ $2s$, $2p_x$ καὶ $2p_y$ καὶ ἀφήσαμεν πρὸς τὸ παρὸν ἀνέπαφον τὸ ἐπὶ τοῦ $2p_z$ ἠλεκτρόνιον. Μετὰ τὴν ὑβριδοποίησιν τὰ τρία ἠλεκτρόνια τοποθετοῦνται ἕκαστον ἐπὶ ἑνὸς ἐκ τῶν τριῶν sp^2-ὑβριδίων καὶ ἐν συνεχείᾳ συζεύγνυται ἕκαστον μεθ' ἑνὸς ἠλεκτρονίου γειτονικοῦ ἀτόμου πρὸς σχηματισμὸν τῶν δεσμῶν σ. Οὕτω, παραμένει ἀκόμη εἰς ἕκαστον ἄτομον C ἓν ἠλεκτρόνιον ἐπὶ τοῦ ἀτομικοῦ τροχιακοῦ $2p_z$. Ἀλλὰ τώρα τὰ δύο $2p_z$ ἀτομικὰ τροχιακὰ σχηματίζουν δι' ἀμοιβαίας ὑπερκαλύψεως ἕνα δεύτερον δεσμὸν μεταξὺ τῶν δύο ἀτόμων C (σχ. 97). Ὁ δεσμὸς οὗτος ἔχει ἀναγκαστικῶς ἓν δεσμικὸν ἐπίπεδον, συμπίπτον μὲ τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου καὶ κατὰ συνέπειαν εἶναι δεσμὸς π.

Ἄλλο ἕνα παράδειγμα πολυατομικοῦ μορίου μὲ ἐντοπισμένον δεσμὸν π εἶναι ἡ φορμαλδεΰδη $H_2C = O$. Πάλιν ὁ διπλοῦς δεσμὸς C = O περιέχει ἕνα δεσμὸν σ καὶ ἕνα π. Διὰ τὴν ὑβριδοποίησιν sp^2 χρησιμοποιοῦνται τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $2s$, $2p_x$ καὶ $2p_y$ εἰς ἀμφότερα τὰ ἄτομα



Σχ. 97. Σχηματισμὸς π-δεσμοῦ εἰς τὸ μόριον τοῦ αἰθυλενίου. Τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου εἶναι κάθετον ἐπὶ τὸ τοῦ σχήματος.

C καὶ O. Τὰ τρία ὑβρίδια περὶ τὸ ἄτομον C σχηματίζουν δεσμοὺς σ, δύο μὲ τὰ H *(1s)* καὶ ἕνα μὲ τὸ ἓν ἐκ τῶν ὑβριδίων τοῦ O. Τὰ ἕτερα δύο ὑβρίδια τοῦ O καταλαμβάνονται ἕκαστον ὑπὸ ἑνὸς ζεύγους ἠλεκτρονίων. Ἤδη δὲ τὰ ἀπομένοντα ἐπὶ τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν $2p_z$ τοῦ C καὶ τοῦ O δύο ἠλεκτρόνια συζεύγνυνται πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς δεσμοῦ π, ἀκριβῶς ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ αἰθυλενίου.

Ἀπὸ ἀπόψεως ἐνεργείας ὁ δεσμὸς σ εἶναι σταθερώτερος τοῦ π, διότι ἡ ὑπερκάλυψις μεταξὺ τῶν δύο ἑκατέρωθεν sp^2- ὑβριδίων εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα τῆς μεταξὺ τῶν p_z- ἀτομικῶν τροχιακῶν (βλ. σχ. 97). Βεβαίως, τὰ ἠλεκτρόνια π ἔχουν ἀρνητικὴν ἐνέργειαν, ὅπως καὶ τὰ σ (ἀμφότερα τὰ εἴδη εἶναι δεσμευτικὰ ἠλεκτρόνια), ἀλλὰ ἡ ἐνέργεια τῶν σ ἠλεκτρονίων εἶναι κατ' ἀπόλυτον τιμὴν μεγαλυτέρα. Τέλος τὰ μὴ δεσμευτικὰ ἠλεκτρόνια, ὡς π. χ. τὰ δύο μονήρη ζεύγη ἐπὶ τοῦ O τῆς $H_2C=O$, εἶναι ἐνεργειακῶς ἀνώτερα τῶν π. Ἡ τιμὴ τῆς ἐνεργείας των λαμβάνεται ὡς μηδὲν (ἐφ' ὅσον δὲν μᾶς ἐνδιαφέρει εἰ μὴ μόνον ἡ ἐνέργεια τῶν δεσμῶν τοῦ μορίου).

Κατ' ἀνάλογον τρόπον δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ καὶ ὁ τριπλοῦς δεσμὸς π. χ. εἰς τὸ μόριον τοῦ ἀκετυλενίου H - C ≡ C - H, ὡς ἀποτελούμενος ἐξ ἑνὸς δεσμοῦ σ καὶ δύο π. Τὸ μόριον εἶναι εὐθύγραμμον. Πρὸς σχηματισμὸν τῶν σ-δεσμῶν H — C — C — H, ἐξ ἑκάστου ἀτόμου C χρησιμοποιοῦνται ὑβρίδια sp, ἐξ ὑβριδοποιήσεως τῶν ἀτομικῶν των τροχιακῶν $2s$ καὶ $2p_x$. Οὕτως εἰς ἕκαστον C παραμένουν ἀνὰ ἓν ἠλεκτρόνιον εἰς τὸ $2p_y$ καὶ ἓν εἰς τὸ $2p_z$. Ἤδη τὰ δύο ἠλεκτρόνια ἐπὶ τῶν p_z σχηματίζουν ἕνα δεσμὸν π, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 97, τὰ δὲ ἐπὶ τῶν p_y ἕνα παρόμοιον δεσμόν, τοῦ ὁποίου τὴν εἰκόνα ἐπιτυγχάνομεν ἐὰν περι-

στρέψωμεν τὸ σχῆμα 97 κατὰ 90° περὶ τὸν ἄξονα τῶν X. Λόγῳ τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου οἱ δύο π-δεσμοὶ πρέπει νὰ ἔχουν ἀκριβῶς ἴσην ἐνέργειαν (πρβλ. διατομικὸν μόριον σελ. 169).

Ἐκ τῶν ὀλίγων παραδειγμάτων τῆς παρούσης παραγράφου, βλέπομεν ὅτι τὸν σχηματισμὸν ἐντοπισμένων δεσμῶν σ καὶ π δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν σχετικῶς εὐκόλως, μὲ τὴν βοήθειαν τῆς ἐννοίας τῆς ὑβριδοποιήσεως* καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς Θεωρίας Δεσμῶν Σθένους (σύζευξις μονήρων ἠλεκτρονίων δι' ὑπερκαλύψεως).

Ἀλλά, δυστυχῶς, ἡ ὑπόθεσις περὶ ἐντοπισμοῦ τῶν δεσμῶν δὲν εἶναι πάντοτε ἀρκετή. Ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὸ ἑπόμενον κεφάλαιον, ἡ κατανόησις τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς πολλῶν μορίων ἀπαιτεῖ τὴν εἰσαγωγὴν τῆς ἐννοίας τοῦ ἐκτοπισμένου δεσμοῦ. Εἰδικῶς δὲ πρὸς ἑρμηνείαν τῶν μοριακῶν φασμάτων, ἡ παραδοχὴ ἐκτοπισμένων δεσμῶν φαίνεται ἀναγκαία ἀκόμη καὶ προκειμένου περὶ ἁπλῶν κεκορεσμένων μορίων.

---

* Εἰς συμπλόκους ἑνώσεις τοῦ τύπου MY_6 ὀκταεδρικῆς συντάξεως, ὅπου M = ἄτομον μετάλλου ἔχον d ἠλεκτρόνια, καὶ Y = ὑποκαταστάτης, ἀπαντᾶται, κατὰ τὴν Θεωρίαν VB, ὑβριδοποίησις d^2sp^3. Κατὰ τὴν ὑβριδοποίησιν ταύτην, δύο ἐκ τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν d (τοῦ M) ὑβριδοποιοῦνται μετὰ τῶν s καὶ p τοῦ ἀμέσως ἀνωτέρου φλοιοῦ πρὸς σχηματισμὸν ἓξ ὑβριδίων κατευθυνομένων πρὸς τὰς κορυφὰς κανονικοῦ ὀκταέδρου, τὸ κέντρον τοῦ ὁποίου κατέχει τὸ M. Ἐπίσης καὶ ἄλλοι τινὲς τύποι ὑβριδοποιήσεως, περιλαμβανούσης ἠλεκτρόνια d, εἶναι δυνατοί, ἀλλὰ κατὰ πολὺ σπανιώτεροι (βλ. Βιβλ. 9, σελ. 230).