ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIII

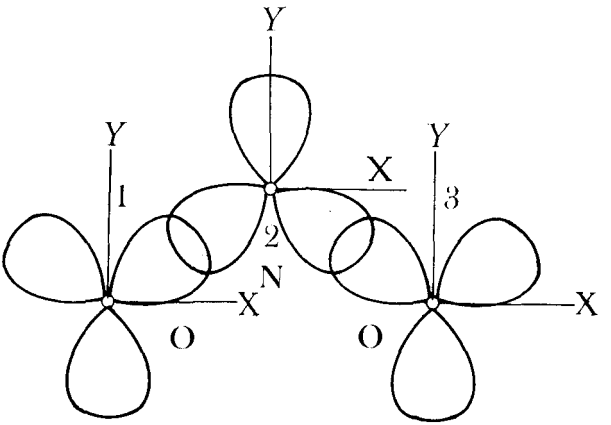
ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ π-ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

1. Ἐκτοπισμένοι δεσμοί.

Ἡ Θεωρία Δεσμῶν Σθένους, βελτιουμένη, δύναται νὰ ἀντιμετωπίσῃ τὸ πρόβλημα τῶν ἐκτοπισμένων δεσμῶν. Ἀλλ' ἐπειδὴ ἡ Θεωρία Μοριακῶν Τροχιακῶν (Μ. Ο.) σαφῶς ὑπερέχει ἀπὸ ἀπόψεως ἁπλότητος καὶ γενικότητος, θὰ περιορισθῶμεν εἰς ἐφαρμογὴν μόνον αὐτῆς. Προηγουμένως, ὅμως, ἂς ὑπενθυμίσωμεν τὰ κύρια σημεῖα της.

Ὅταν ἐργαζώμεθα βάσει τῆς θεωρίας Μ. Ο., θεωροῦμεν πρῶτον τοὺς πυρῆνας τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου εἰς ὡρισμένας μεταξύ των ἀποστάσεις. Δυνάμεθα ἐπίσης νὰ θεωρήσωμεν ὅτι ἕκαστος πυρὴν συνοδεύεται ὑπὸ τῶν δύο *1s* ἠλεκτρονίων αὐτοῦ. Τὰ λοιπὰ ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου τοποθετοῦμεν (ἀνὰ δύο) ἐπὶ μοριακῶν τροχιακῶν, τὰ ὁποῖα καταστρώνομεν ὑπὸ μορφὴν γραμμικῶν συνδυασμῶν τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Τὰ συνδυαζόμενα ἀτομικὰ τροχιακὰ πρέπει νὰ ἔχουν κατὰ τὸ δυνατὸν μεγάλην ὑπερκάλυψιν. Διὰ νὰ εἶναι δὲ κατ' ἀρχὴν δυνατὸς ὁ συνδυασμός των, πρέπει νὰ ἀνήκουν εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος συμμετρίας. Ἂς ἐφαρμόσωμεν, ἤδη, τὰς ἰδέας αὐτὰς εἰς ἁπλᾶ τινα μόρια.

Εἰς τὸ διοξείδιον τοῦ ἀζώτου, NO_2, ἡ γωνία μεταξὺ τῶν δύο δεσμῶν N — O εἶναι 134^0. Ἐὰν ἀγνοήσωμεν, ὡς συνήθως, τὰ ἠλεκτρόνια *1s*, ἔχομεν $2 \times 6 + 5 = 17$ ἠλεκτρόνια σθένους πρὸς τοποθέτησιν ἐπὶ μοριακῶν τροχιακῶν. Πρὸς κατάστρωσιν δὲ τῶν καταλλήλων μοριακῶν τροχιακῶν, ὁ ἐλάχιστος ἀριθμὸς ἀτομικῶν τροχιακῶν τὰ ὁποῖα ὀφείλομεν νὰ χρησιμοποιήσωμεν εἶναι δώδεκα, δηλ. τὰ *2s* καὶ *2p*-ἀτομικὰ τροχιακὰ τῶν τριῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ἑπομένως δυνάμεθα κατ' ἀρχὴν νὰ λάβωμεν δώδεκα μοριακὰ τροχιακὰ ὑπὸ μορφὴν γραμμικῶν συνδυασμῶν τῶν ἐν λόγῳ ἀτομικῶν τροχιακῶν. Προηγουμένως, ὅμως, εἶναι εὔκολον νὰ διΐδωμεν ὅτι, ἐπειδὴ τὸ μόριον ἔχει ἓν ἐπίπεδον



Σχ. 98 Δεσμοὶ σ καὶ μονήρη ζεύγη ἠλεκτρονίων εἰς τὰ μόρια NO_2^+, NO_2 καὶ NO_2^-.

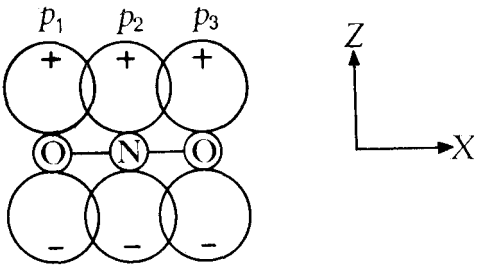
συμμετρίας, τὸ διερχόμενον διὰ τῶν τριῶν πυρήνων αὐτοῦ, τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ p πρέπει νὰ ἔχουν ἄξονας εἴτε κειμένους ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου αὐτοῦ ἢ καθέτους πρὸς αὐτό. Οὕτω, θεωροῦμεν ὅτι τὰ p_x καὶ p_y ἑκάστου ἀτόμου ἔχουν ἄξονας ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ σχήματος 98, τὰ δὲ p_z καθέτους. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ τὰ ὁποῖα πρόκειται νὰ συνδυάσωμεν διακρίνονται εἰς δύο ὁμάδας, τὰ μὲν s, p_x καὶ p_y εἶναι συμμετρικὰ ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου, τὰ δὲ p_z εἶναι ἀντισυμμετρικά. Ἐνθυμούμεθα ὅμως τὸν γενικὸν κανόνα, ὅτι ἀτομικὰ τροχιακὰ ἀνήκοντα εἰς διαφορετικὰ εἴδη συμμετρίας δὲν συνδυάζονται (σελ. 170). Ἑπομένως τὰ τρία p_z ἀτομικὰ τροχιακά, ἓν ἐπὶ ἑκάστου ἀτόμου, πρέπει νὰ συνδυασθοῦν μεταξύ των κεχωρισμένως καὶ ὄχι ὁμοῦ μετὰ τῶν λοιπῶν.

Περαιτέρω, διὰ νὰ ἔχωμεν δύο ἰσχυροὺς σ- δεσμοὺς N—O, πρέπει νὰ φροντίσωμεν ὥστε κατὰ μῆκος ἑκάστου δεσμοῦ νὰ ἐκτείνεται ἀνὰ ἓν ἀτομικὸν τροχιακὸν (καθαρὸν ἢ ὑβρίδιον) ἐξ ἑκάστου ἀτόμου καί, μάλιστα, αὐτὰ τὰ δύο ἀτομικὰ τροχιακὰ πρέπει νὰ ἔχουν κατὰ τὸ δυνατὸν μεγάλην ὑπερκάλυψιν. Ἐπειδὴ δὲ τὰ δύο ταῦτα ἀτομικὰ τροχιακὰ θὰ εὑρίσκωνται ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ μ ρίου, διὰ νὰ ἔχουν καλὴν ὑπερκάλυψιν, εἶναι προφανές, κατόπιν τῶν ἀνωτέρω, ὅτι πρέπει νὰ εἶναι sp^2- ὑβρίδια (ἐκ τῶν $2s$, $2p_x$ καὶ $2p_y$) τῶν ἀτόμων O καὶ N.

Θεωροῦμεν, λοιπόν, ὅτι πρῶτον λαμβάνει χώραν ὑβριδοποίησις sp^2 εἰς τὰ τρία ἄτομα καὶ κατόπιν σχηματισμὸς δύο δεσμῶν σ, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 98. Εἰς ἓν ἕκαστον ἐκ τῶν πέντε μὴ ὑπερκαλυπτομένων ὑβριδίων θεωροῦμεν ὅτι τοποθετεῖται ἓν μονῆρες ζεῦγος ἠλεκτρονίων.

Ἕκαστον δὲ ζεῦγος σ- ἠλεκτρονίων θεωροῦμεν τοποθετημένον ἐπὶ τοῦ ἀντιστοίχου σ- μοριακοῦ τροχιακοῦ, τὸ ὁποῖον εἶναι μᾶλλον ἐντοπισμένον εἰς τὴν περιοχὴν ἑνὸς χημικοῦ δεσμοῦ καί, ἐὰν παρίσταται ἀνάγκη, δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν ὡς γραμμικὸν συνδυασμὸν τῶν ἀντιστοίχων δύο ὑβριδίων. Οὕτως, ἔχομεν τακτοποιήσει, μέχρι στιγμῆς 14 ἐκ τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ μορίου. Τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ λέγομεν ὅτι ἀποτελοῦν τὸν σκελετὸν σ τοῦ μορίου.

Διὰ τὰ λοιπὰ ἠλεκτρόνια δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν μοριακὰ τροχιακά, συνδυάζοντες τὰ μὴ χρησιμοποιηθέντα μέχρι στιγμῆς p_z ἀτομικὰ τροχιακά. Ταῦτα ἂς συμβολίσωμεν διὰ p_1, p_2, p_3 (σχ. 99). Ἐκ



Σχ. 99. Τὰ $2p_z$ ἀτομικὰ τροχιακὰ εἰς τὰ μόρια NO_2^+, NO_2 καὶ NO_2^-.

τοῦ συνδυασμοῦ των, θὰ λάβωμεν τρία μοριακὰ τροχιακά. Ὁ συνδυασμὸς αὐτὸς εἶναι δυνατὸν νὰ γίνῃ δι' ἑνὸς σχετικῶς ἁπλοῦ ὑπολογισμοῦ ὡς ἑξῆς:

Πρῶτον ὑποθέτομεν ὅτι τὸ μόριον περιέχει ἤδη τὰ ἠλεκτρόνια τῆς καρδίας *(1s)* καὶ τοῦ σκελετοῦ σ, ὡς ἀνωτέρω. Ἐντὸς τοῦ ἠλεκτροστατικοῦ πεδίου τὸ ὁποῖον δημιουργοῦν τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ μετὰ τῶν πυρήνων, πρόκειται νὰ φέρωμεν ἓν νέον ἠλεκτρόνιον, τὸ ὁποῖον, ὡς θὰ ἴδωμεν, θὰ εἶναι ἠλεκτρόνιον π. Ζητοῦμεν δὲ νὰ εὕρωμεν π μοριακὰ τροχιακὰ τῆς μορφῆς (1) κατάλληλα πρὸς περιγραφὴν τοῦ ἐν λόγῳ ἠλεκτρονίου, δηλ. ζητοῦμεν τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως a, b καὶ c:

$$\psi = a\, p_1 + b\, p_2 + c\, p_3 \qquad (1)$$

Ἔχομεν ἐνταῦθα τὸ τυπικὸν πρόβλημα τῶν γραμμικῶν συνδυασμῶν, ὡς τὸ ἔχομεν ἤδη γνωρίσει εἰς τὴν παράγραφον IX, **5** (σελ. 201). Πρέπει πρῶτον νὰ λύσωμεν τὴν σαικουλικὴν ἐξίσωσιν (2).

$$\begin{vmatrix} (1\mathbf{H}1) - ES_{11} & (1\mathbf{H}2) - ES_{12} & (1\mathbf{H}3) - ES_{13} \\ (2\mathbf{H}1) - ES_{21} & (2\mathbf{H}2) - ES_{22} & (2\mathbf{H}3) - ES_{23} \\ (3\mathbf{H}1) - ES_{31} & (3\mathbf{H}2) - ES_{32} & (3\mathbf{H}3) - ES_{33} \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2), Ε εἶναι ὡς γνωστόν, ἡ τιμὴ τῆς ἐνεργείας τοῦ ἑκάστοτε προσδιοριζομένου μοριακοῦ τροχιακοῦ, S τὰ ὁλοκληρώματα ὑπερκαλύψεως, (iHi) τὰ ὁλοκληρώματα Coulomb καὶ (iHj) τὰ ὁλοκληρώματα συντονισμοῦ.

Τὰς τιμὰς τῶν ὁλοκληρωμάτων ὑπερκαλύψεως δυνάμεθα νὰ ἀνεύρωμεν εἰς τὴν Βιβλιογραφίαν. Ἀλλ' ἐπειδὴ τὰ συνδυαζόμενα p_z - ἀτομικὰ τροχιακὰ ἔχουν ὁπωσδήποτε μικρὰν ὑπερκάλυψιν, δὲν θὰ κάνωμεν σοβαρὸν λάθος ἐὰν θέσωμεν $S_{12} = S_{23} = S_{13} = 0$. Τὰ p_z ἐξ ἄλλου θεωροῦνται ὡς κανονικοποιημένα, ὁπότε $S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$. Πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν λοιπῶν ὁλοκληρωμάτων πρέπει πρῶτον νὰ καθορίσωμεν τὸν Χαμιλτώνειον τελεστὴν **H**. Ἀλλ' ἐπειδὴ πρόκειται περὶ κατὰ προσέγγισιν ὑπολογισμοῦ, ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι τὰ ὁλοκληρώματα Coulomb εἶναι περίπου ἴσα καὶ ἔχουν τιμὴν α, τὰ δὲ συντονισμοῦ τὴν τιμὴν β. Ἐπίσης, τὸ ὁλοκλήρωμα συντονισμοῦ μεταξὺ τῶν ἀτόμων Ο ἀναμένεται νὰ ἔχῃ μικρὰν τιμὴν (λόγῳ τῆς σχετικῶς μεγάλης ἀποστάσεως Ο—Ο). Θεωροῦμεν καὶ τοῦτο ὡς ἴσον μὲ μηδέν. Μὲ τὰς τιμὰς αὐτὰς ἡ (2) μετατρέπεται εἰς τὴν (3).

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (3)$$

Ἡ ὁρίζουσα (3) ἀναπτύσσεται κατὰ τὸν γνωστὸν κανόνα εἰς πολυώνυμον τρίτου βαθμοῦ:

$$(\alpha - E)^3 - 2\beta^2 (\alpha - E) = 0 \qquad (4)$$

Διὰ παραγοντοποιήσεως τῆς (4) λαμβάνομεν τὴν (5) ἐκ τῆς ὁποίας εὑρίσκομεν ἀμέσως τὰς τρεῖς ρίζας (6):

$$(\alpha - E)\,[(\alpha - E)^2 - 2\beta^2] = 0 \qquad (5)$$

$$E = \alpha, \text{ ἢ } \alpha \pm \sqrt{2}\,\beta \qquad (6)$$

Ἐπειδὴ τὰ ὁλοκληρώματα α καὶ β ἔχουν ἀρνητικὰς τιμάς, ἡ χαμηλοτέρα ἐκ τῶν τριῶν εἶναι ἡ E_1 καὶ κατὰ σειρὰν αἱ δύο ἄλλαι ὡς ἑξῆς:

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2} \cdot \beta$$
$$E_2 = \alpha \qquad (7)$$
$$E_1 = \alpha + \sqrt{2} \cdot \beta$$

Οὕτω θὰ ἔχουν αἱ σχετικαὶ τιμαὶ ἐνεργείας τῶν τριῶν ζητουμένων π - μοριακῶν τροχιακῶν.

Ἤδη διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς ἑκάστοτε τιμὰς τῶν συντελεστῶν a, b καὶ c θέτομεν εἰς τὰς ἐξισώσεις (8) τὴν ἑκάστοτε τιμὴν τῆς E (πρβλ. ἐξ. IX, (13), σελ. 202) καὶ συγχρόνως λαμβάνομεν ὑπ' ὄψιν τὴν συνθήκην κανονικοποιήσεως $a^2 + b^2 + c^2 = 1$.

$$(\alpha - E)\, a + \beta \cdot b = 0$$
$$\beta \cdot a + (\alpha - E)\, b + \beta \cdot c = 0 \qquad (8)$$
$$\beta \cdot b + (\alpha - E)\, c = 0$$

Ἐπὶ παραδείγματι διὰ $E = E_2 = \alpha$, εὑρίσκομεν * $a_2 = 1/\sqrt{2}$, $b_2 = 0$, $c_2 = -1/\sqrt{2}$.

Οὕτως εὑρίσκομεν τὰ τρία π - μοριακὰ τροχιακὰ (9) μὲ τὰς ἀντιστοίχους ἰδιοτιμὰς (7):

$$E_3 \qquad \psi_3 = \frac{1}{2} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 + \frac{1}{2} p_3$$
$$E_2 \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_3 \qquad (9)$$
$$E_1 \qquad \psi_1 = \frac{1}{2} p_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 + \frac{1}{2} p_3$$

Ἐπὶ τῶν μοριακῶν τροχιακῶν (9) θὰ τοποθετήσωμεν τὰ π - ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου. Οὕτω, τὸ ἰὸν τοῦ νιτρωνίου, NO_2^+ (μὲ 16 ἠλεκτρόνια σθένους) θὰ ἔχῃ δύο π - ἠλεκτρόνια ἐπὶ τοῦ ψ_1, τὸ διοξείδιον τοῦ ἀζώτου, NO_2, δύο ἐπὶ τοῦ ψ_1 καὶ ἓν ἀσύζευκτον ἐπὶ τοῦ ψ_2 καὶ τὸ νιτρῶδες ἀνιόν, NO_2^-, δύο ἐπὶ τοῦ ψ_1 καὶ δύο ἐπὶ τοῦ ψ_2. Ἐκ τῶν μορίων αὐτῶν, τὸ NO_2, λόγῳ τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου, εἶναι, ὡς γνωστόν, παραμαγνητικόν.

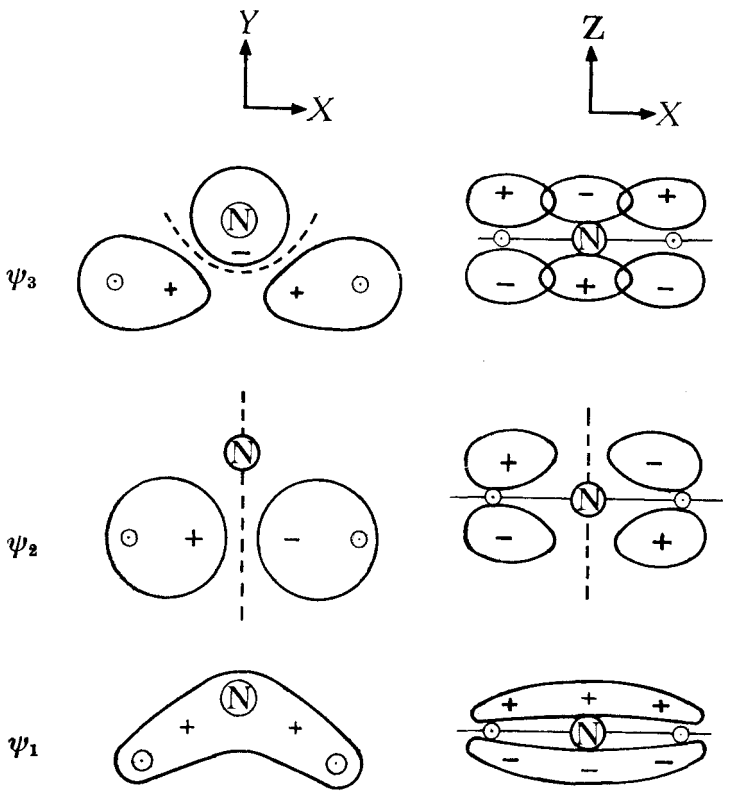
Τὸ ὅτι τὰ μοριακὰ τροχιακὰ (9) εἶναι τοῦ τύπου π, φαίνεται εὐ-

---

* Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτὸς ἀπαιτεῖ μόνον στοιχειώδεις ἀλγεβρικὰς πράξεις. Τὸ ἀποτέλεσμα δύναται νὰ ἐλεγχθῇ εὐκόλως ὑπὸ τοῦ ἀναγνώστου.

κόλως ἐκ τοῦ ὅτι ταῦτα εἶναι γραμμικοὶ συνδυασμοὶ ἀτομικῶν τροχιακῶν p_z. Ἐπειδὴ τὰ p_z ἔχουν, ὡς ὑπεθέσαμεν, τὸ δεσμικὸν ἐπίπεδόν των συμπίπτον μετὰ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ μορίου (σχ. 99), τὸ αὐτὸ δεσμικὸν ἐπίπεδον θὰ ἔχουν καὶ αἱ συναρτήσεις (9), δηλ. ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ μορίου αὗται θὰ ἔχουν τιμὴν μηδέν. Ἀλλὰ τοιαῦτα μοριακὰ τροχιακὰ χαρακτηρίζονται ὡς π, ὡς εἴπομεν καὶ προηγουμένως.

Ἡ μορφὴ αὐτῶν διαφαίνεται διὰ προσεκτικῆς παρατηρήσεως τῶν σχέσεων (9). Τὸ ψ_1 ἔχει θετικὰς τιμὰς ἄνωθεν καὶ ἀρνητικὰς κάτωθεν τοῦ ἐπιπέδου τοῦ μορίου. Ἀποτελεῖται δηλ. ἀπὸ δύο λοβούς, ὡς περίπου εἰς τὸ σχῆμα 100. Εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῶν λοβῶν αὐτῶν ἡ συν-



Σχ. 100. Τὰ π-μοριακὰ τροχιακὰ εἰς τὰ μόρια NO_2^+, NO_2 καὶ NO_2^-, εἰς δύο ὄψεις.

άρτησις ψ_1 ἔχει μεγάλην ἀπόλυτον τιμήν. Ἀντιστοίχως τὸ ἐπὶ τοῦ τροχιακοῦ ψ_1 π-ἠλεκτρόνιον ἔχει μεγάλην πιθανότητα νὰ εὑρεθῇ εἰς τὴν περιοχὴν ἀμφοτέρων τῶν δεσμῶν N — O. Πρόκειται δηλ. περὶ

πλήρως ἐκτοπισμένου ἠλεκτρονίου. Τοῦτο «κυκλοφορεῖ», οὕτως εἰπεῖν, καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ μορίου. Δύο ἠλεκτρόνια, ἀμφότερα ἐπὶ τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ ψ_1 μὲ αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους, ἀποτελοῦν ἕνα ἐκτοπισμένον δεσμὸν π. Τοιοῦτοι δεσμοὶ «δένουν» ὁλόκληρον τὸ μόριον καὶ ὄχι μόνον δύο ἄτομα αὐτοῦ.

Ἐπειδὴ τὰ π- μοριακὰ τροχιακὰ ἔχουν ὁπωσδήποτε ἓν (τοὐλάχιστον) δεσμικὸν ἐπίπεδον, τὸ τοῦ μορίου, τὰ π- ἠλεκτρόνια ἔχουν ἐνέργειαν γενικῶς ἀνωτέραν τῆς τῶν σ- ἠλεκτρονίων. Ἡ ἐνέργεια ὅμως τοῦ ψ_2, κατὰ τὰς σχέσεις (7), εἶναι ἀκόμη ἀνωτέρα τῆς τοῦ ψ_1. Ὡς φαίνεται εἰς τὸ σχ. 100, τὸ μοριακὸν τροχιακὸν ψ_2 ἔχει ἓν ἐπὶ πλέον δεσμικὸν ἐπίπεδον κάθετον ἐπὶ τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου καὶ διχοτομοῦν τὴν γωνίαν O—N—O. Ἐπειδὴ ἡ συνάρτησις ψ_2 (9) δὲν περιέχει τὸ ἀτομικὸν τροχιακὸν p_z τοῦ ἀτόμου N, τὸ ψ_2 ἀποτελεῖται ἀπὸ τέσσαρας λοβούς, ἀνὰ δύο ἄνω καὶ κάτω ἑκάστου ἀτόμου O. Τοῦτο, δηλ., πρακτικῶς ταυτίζεται μὲ δύο (ἡμισείας πυκνότητος) ἀτομικὰ τροχιακὰ p_z τῶν ἀτόμων O. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὰ ἐπὶ τοῦ ψ_2 ἠλεκτρόνια θὰ ἔχουν περίπου τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν εἶχον ἐπὶ τοῦ p_z (O), ὡς νὰ μὴ ἔλαβον μέρος εἰς τὸν σχηματισμὸν χημικοῦ δεσμοῦ. Κατὰ συνέπειαν τὸ ψ_2 εἶναι μὴ δεσμευτικὸν μοριακὸν τροχιακόν. Ἄρα, τὸ ψ_1 ὡς ἔχον ἐνέργειαν κατὰ $\sqrt{2}\cdot\beta$ χαμηλοτέραν τῆς τοῦ ψ_2 πρέπει νὰ εἶναι δεσμευτικόν, ἀναλόγως δὲ τὸ ψ_3 ἀντιδεσμευτικόν.

Ὅτι τὸ τροχιακὸν ψ_3 εἶναι ἀντιδεσμευτικὸν φαίνεται καὶ ἀπὸ τὸ σχῆμα 100. Τοῦτο ἔχει μίαν δεσμικὴν κυλινδρικὴν ἐπιφάνειαν τέμνουσαν καθέτως τοὺς δύο δεσμοὺς N — O.

Ἡ εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον γενομένη ἁπλῆ περιγραφὴ τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς ἑνὸς μορίου δὲν εἶναι μὲν ποσοτικῶς ἀκριβής, θίγει ὅμως τὰ κύρια ποιοτικὰ χαρακτηριστικὰ αὐτῆς. Ἰδιαιτέρως ἡ κατανόησις τῆς φύσεως, τῆς σχετικῆς ἐνεργείας καὶ τῆς ἐν τῷ μορίῳ κατανομῆς τῶν π- ἠλεκτρονίων, ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν ἑρμηνείαν τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν ἰδιοτήτων τοῦ μορίου. Ὡς θὰ ἴδωμεν λεπτομερέστερον εἰς τὰς ἑπομένας παραγράφους, ἡ μελέτη πολλῶν σχετικῶς μεγάλων μορίων διευκολύνεται εἰς ἀπιστεύτως μεγάλον βαθμὸν ἐὰν περιέχουν π- ἠλεκτρόνια, ὅπως πράγματι συμβαίνει εἰς ὀργανικὰ μόρια μὲ πολλοὺς διπλοῦς δεσμούς.

2. Διαχωριστικότης σ—π.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν μέχρι τοῦδε λεχθέντων τὰ ἠλεκτρόνια ἑνὸς μορίου δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν εἰς διάφορα εἴδη, μὲ κριτήρια συμμετρίας, ἐνεργείας καὶ ἐκτοπισμοῦ ὡς ἑξῆς:

1. Ἠλεκτρόνια τῶν ἐσωτερικῶν φλοιῶν *(K)* τῶν διαφόρων ἀτόμων. Αὐτὰ δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι περιγράφονται, ἀρκετὰ καλά, ὑπὸ τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν *1s* τῶν ἀντιστοίχων ἀτόμων, $1s_A$, $1s_B$, $1s_\Gamma$, . . .

2. Μὴ δεσμευτικὰ ἠλεκτρόνια μονήρων ζευγῶν. Καὶ αὐτὰ εἶναι ἀρκετὰ καλὰ ἐντοπισμένα εἰς μίαν περιοχὴν πλησίον ἑνὸς ἀτόμου καὶ δύνανται νὰ περιγραφοῦν ὑπὸ ἑνὸς καταλλήλου ἀτομικοῦ τροχιακοῦ, τὸ ὁποῖον συνήθως εἶναι ὑβρίδιον, χ_{A1}, χ_{A2}, χ_{B1}, χ_{B2}, $\chi_{\Gamma 1}$, . . .

Τὰ ἠλεκτρόνια ἀμφοτέρων τῶν κατηγοριῶν, 1 καὶ 2, περιγράφονται ὑπὸ μονοκεντρικῶν κυματικῶν συναρτήσεων, δηλ. ἀτομικῶν τροχιακῶν, καθαρῶν ἢ ὑβριδίων.

3. Ἠλεκτρόνια σχηματίζοντα τοὺς δεσμοὺς σ, κατὰ κανόνα ἰσχυρῶς δεσμευτικά. Περιγράφονται ὑπὸ μοριακῶν τροχιακῶν 1σ, 2σ, . . ., τὰ ὁποῖα εἶναι γενικῶς πολυκεντρικὰ καὶ εἰς τὴν ἁπλουστέραν περίπτωσιν δικεντρικά.

4. Ἠλεκτρόνια π, περιγραφόμενα ὑπὸ π- μοριακῶν τροχιακῶν, $\psi_{\pi 1}$, $\psi_{\pi 2}$, . . ., τὰ ὁποῖα εἶναι συνήθως πολυκεντρικά.

Ἂς ὑποθέσωμεν, πρὸς στιγμήν, ὅτι γνωρίζομεν τὴν μορφὴν τῶν καταλλήλων κυματικῶν συναρτήσεων (ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν τροχιακῶν) διὰ τὰ 4 ὡς ἄνω εἴδη ἠλεκτρονίων. Τότε τὴν συνολικὴν μοριακὴν κυματικὴν συνάρτησιν, Ψ, δι' ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου, δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὡς γινόμενον τῶν ἐπὶ μέρους μονοηλεκτρονικῶν συναρτήσεων *.

Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο γίνεται ἡ πρώτη ἐκ τῶν οὐσιωδῶν ὑποθέσεων καὶ ἁπλοποιήσεων αἱ ὁποῖαι συνιστοῦν τὴν θεωρίαν τῶν π- ἠλεκτρονίων: Ἐπειδὴ τὰ π- ἠλεκτρόνια παρουσιάζουν σημαντικὴν ἰδιομορφίαν, ὑποθέτομεν ὅτι δι' αὐτὰ δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν μίαν ἰδιαιτέραν πολυηλεκτρονικὴν κυματικὴν συνάρτησιν, Φ_π, περιέχουσαν μόνον τὰ π- μοριακὰ τροχιακὰ καὶ ἀντιστοίχως μίαν ἄλλην, Φ_σ, διὰ τὰς τρεῖς πρώτας ὡς ἄνω κατηγορίας ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα συγκροτοῦν τὸν σκελετὸν σ τοῦ μορίου. Ὁπότε ἡ συνολικὴ Ψ θὰ εἶναι γινόμενον τῶν δύο

$$\Psi = \Phi_\sigma \cdot \Phi_\pi \tag{10}$$

Ἀπὸ μαθηματικῆς ἀπόψεως, ἡ τοιαύτη μορφὴ τῆς Ψ ἐνθυμίζει ἀδιατάρακτον συνολικὴν συνάρτησιν, ἡ ὁποία προϋποθέτει ἀδιατάρα-

---

* Ἀκριβέστερον, ἡ συνάρτησις αὕτη θὰ ἔχῃ μορφὴν ὁριζούσης Slater (βλ. § VI, **11**), συγκροτουμένης ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἐν προκειμένῳ καταλλήλων μονοηλεκτρονικῶν συναρτήσεων.

κτον Χαμιλτώνειον, $\mathbf{H}^0$, ἀποτελούμενον ἀπὸ δύο ὁμάδας ὅρων, $\mathbf{H}^\sigma$ καὶ $\mathbf{H}^\pi$, διὰ τὰς ἀντιστοίχους ὁμάδας ἠλεκτρονίων καὶ μὴ περιέχοντα ὅρους ἐκφράζοντας ἀλληλεπίδρασιν μεταξὺ ἠλεκτρονίων σ καὶ π (πρβλ. § IV **1**):

$$\mathbf{H}^0 = \mathbf{H}^\sigma + \mathbf{H}^\pi \tag{11}$$

Οὕτως, αἱ Φ_σ καὶ Φ_π θεωροῦνται ἰδιοσυναρτήσεις τῶν $\mathbf{H}^\sigma$ καὶ $\mathbf{H}^\pi$ ἀντιστοίχως

$$\mathbf{H}^\sigma \, \Phi_\sigma = E_\sigma \, \Phi_\sigma \tag{12}$$

$$\mathbf{H}^\pi \, \Phi_\pi = E_\pi \, \Phi_\pi \tag{13}$$

ὅπου E_σ καὶ E_π εἶναι ἡ ἐνέργεια τῶν σ καὶ π ἠλεκτρονίων, ἑκάστοτε συνολικῶς λαμβανομένων, ἡ δὲ ὁλικὴ ἐνέργεια θὰ εἶναι

$$E = E_\sigma + E_\pi \,, \tag{14}$$

ὅπου

$$\mathbf{H}^0 \, \Psi = E \cdot \Psi$$

Τὸ ὅτι ὁ Χαμιλτώνειος (11) δὲν περιέχει ὅρους ἐκφράζοντας δυναμικὴν ἐνέργειαν λόγῳ ἠλεκτροστατικῆς ἀπώσεως μεταξὺ ἑνὸς σ καὶ ἑνὸς π - ἠλεκτρονίου, ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπόθεσιν τὴν ὁποίαν ἐκάμαμεν ὅτι δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι ἰσχύει ἡ λεγομένη «$\sigma - \pi$ διαχωριστικότης».

Ἑπομένως, ἐὰν δι' ἕνα μόριον δεχθῶμεν ὅτι ἰσχύει ἡ $\sigma - \pi$ διαχωριστικότης, δὲν ἔχομεν παρὰ νὰ περιορίσωμεν τοὺς ὑπολογισμούς μας εἰς τὸν προσδιορισμὸν μόνον τῶν π- μοριακῶν τροχιακῶν καὶ τῆς ἐνεργείας αὐτῶν. Πρὸς τοῦτο δὲ δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ἕνα μονοηλεκτρονικὸν Χαμιλτώνειον, **H**, ἐκφράζοντα τὴν κίνησιν ἑνὸς π- ἠλεκτρονίου ἐντὸς τοῦ μορίου καὶ νὰ ζητήσωμεν τὰς ἰδιοτιμὰς ἐνεργείας καὶ τὰς ἰδιοσυναρτήσεις αὐτοῦ. Τοιούτου εἴδους ὑπολογισμοὶ καθίστανται ἰδιαιτέρως ἁπλοῖ, ἐὰν γίνουν βάσει τῆς μεθόδου ἡ ὁποία εἶναι γνωστὴ ὡς θεωρία Hückel, ὡς ἐκτίθεται ἐν συντομίᾳ εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον.

3. Θεωρία π - μοριακῶν τροχιακῶν κατὰ Hückel.

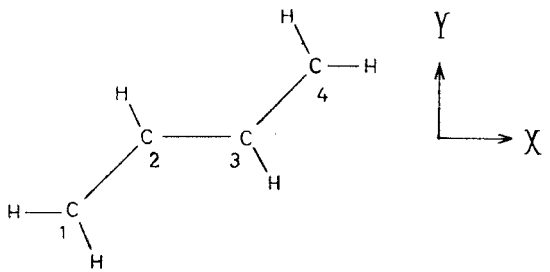
Ἡ Θεωρία Hückel ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν μελέτην τῶν π- ἠλεκτρονίων κυρίως τῶν ὑδρογονανθράκων μὲ συζυγιακοὺς διπλοῦς δεσμοὺς

ὡς εἶναι τὰ πολυένια, τὸ βενζόλιον, ἡ ναφθαλίνη κλπ. Καταλλήλως δὲ ἐπεκτεινομένη (ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον) δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ εἰς πολλὰς ἄλλας κατηγορίας μορίων συγγενικῶν πρὸς τὰ προηγούμενα, ὡς π. χ. εἰς ἑτεροκυκλικὰ ἀρωματικὰ μόρια κλπ.

Ἡ θεωρία αὕτη συνίσταται εἰς τὴν εἰσαγωγὴν μιᾶς σειρᾶς δραστικωτάτων ἁπλουστεύσεων, μετὰ τὰς ὁποίας οἱ ἀπομένοντες πρὸς ἐκτέλεσιν ὑπολογισμοὶ εἶναι εὐκολώτατοι*. Ἂς παρακολουθήσωμεν τὴν διαμόρφωσιν τῆς θεωρίας ἐφαρμόζοντες συγχρόνως ταύτην ἐπὶ ἑνὸς συγκεκριμένου παραδείγματος. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν λίαν ἐπιτυχὲς (καὶ διὰ τοῦτο δημοφιλὲς) παράδειγμα εἶναι τὸ βουταδιένιον:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

Ἐν πρώτοις, βεβαίως, ἀγνοοῦμεν τὰ ἠλεκτρόνια τὰ ἀνήκοντα εἰς τὸν σ- σκελετὸν τοῦ μορίου (σχ. 101). Οἱ δεσμοὶ σ θεωροῦμεν ὅτι σχη-



Σχ. 101. Σκελετὸς σ τοῦ μορίου βουταδιένιον.

ματίζονται δι' ὑπερκαλύψεως ἑνὸς sp^2- ὑβριδίου ἑνὸς ἀτόμου C μὲ ἕνα παρόμοιον ὑβρίδιον γειτονικοῦ ἀτόμου C, ἢ μὲ ἓν $1s$ ἀτομικὸν τροχιακὸν H (πρβλ. σχ. 98). Τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου λαμβάνεται ὡς XY.

Οὕτω τὰ μὴ χρησιμοποιηθέντα κατὰ τὴν sp^2- ὑβριδοποίησιν ἀτομικὰ τροχιακὰ $2p_z$, ἓν ἐξ ἑκάστου ἀτόμου C, χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν συγκρότησιν π- μοριακῶν τροχιακῶν (πρβλ. σχ. 99).

Τὰ π- μοριακὰ τροχιακὰ δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ μονοηλεκτρονικοῦ Χαμιλτωνείου (15), ὁ ὁποῖος προέρχεται ἀπὸ τὴν ἔκφρασιν τῆς κινητικῆς καὶ δυναμικῆς ἐνεργείας (εἰς ἀτομικὰς μονάδας) ἑνὸς ἠλεκτρονίου, εὑρισκομένου ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου τῶν πυρήνων καὶ τῶν σ- ἠλεκτρονίων. Εἰς τὴν (15) r_1, r_2, . . . εἶναι

---

* E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931), **72**, 310 (1931), **76**, 628 (1932), **83**, 632 (1933).

αἱ ἀποστάσεις τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοὺς πυρῆνας, οἱ ὁποῖοι εἶναι ἀντιστοίχως ἠριθμημένοι (σχ. 101) καὶ Z_1, Z_2, . . . ὁ ἐνεργὸς ἀτομικὸς ἀριθμὸς ἀντιστοίχως δι' ἕκαστον πυρῆνα, ὁ ὁποῖος θὰ προκύψῃ μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν ἐκ τοῦ πραγματικοῦ Z μιᾶς καταλλήλου σταθερᾶς προασπίσεως ὀφειλομένης εἰς τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ σκελετοῦ σ.

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} - \frac{Z_3}{r_3} - \ldots \tag{15}$$

Τῇ βοηθείᾳ τοῦ Χαμιλτωνείου (15) θὰ ἠδυνάμεθα, ἴσως, νὰ εὕρωμεν π · μοριακὰ τροχιακὰ $\psi_{\pi 1}$, $\psi_{\pi 2}$, . . . (μὲ ἐνέργειαν ἀντιστοίχως ε_1, ε_2, . . .) ὡς λύσεις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως (16):

$$\mathbf{H}\ \psi_\pi = \varepsilon\ \psi_\pi \tag{16}$$

Τοῦτο, βεβαίως, θὰ ἀπήτει λίαν ὑπομονητικὴν ἐργασίαν καὶ εἶναι πρακτικῶς ἀνεφάρμοστον. Ὅθεν, καταφεύγομεν, ὅπως πάντοτε, εἰς τὴν γνωστὴν προσέγγισιν LCAO :

Τὰ ζητούμενα μοριακὰ τροχιακά, ψ_π , παριστῶμεν ὡς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν $2p_z$, ἐκ τῶν ὁποίων, ὡς εἴπομεν, διαθέτομεν ἓν ἐπὶ ἑκάστου ἀτόμου C. Τὰ τελευταῖα ταῦτα, χάριν ἁπλότητος, θὰ συμβολίσωμεν ὡς καὶ ἄλλοτε (σχ. 99) διὰ p_1, p_2, p_3, p_4. Τότε τὰ π - μοριακὰ τροχιακὰ θὰ εἶναι οἱ συνδυασμοὶ (17) μὲ προσδιοριστέους τοὺς συντελεστὰς c_{ij}:

$$\begin{aligned}
\psi_{\pi 1} &= c_{11}\,p_1 + c_{12}\,p_2 + c_{13}\,p_3 + c_{14}\,p_4 \\
\psi_{\pi 2} &= c_{21}\,p_1 + c_{22}\,p_2 + c_{23}\,p_3 + c_{24}\,p_4 \\
\psi_{\pi 3} &= c_{31}\,p_1 + c_{32}\,p_2 + c_{33}\,p_3 + c_{34}\,p_4 \\
\psi_{\pi 4} &= c_{41}\,p_1 + c_{42}\,p_2 + c_{43}\,p_3 + c_{44}\,p_4
\end{aligned} \tag{17}$$

Γνωρίζομεν ἤδη ὅτι εἰς παρομοίας περιπτώσεις χρησιμοποιοῦμεν τὴν μέθοδον τῶν παραλλαγῶν, ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς τὰς σχέσεις (18) ἐκ τῶν ὁποίων δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν οἱ συντελεσταὶ c_{i1}, c_{i2}, c_{i3} καὶ c_{i4} ἑνὸς μοριακοῦ τροχιακοῦ, $\psi_{\pi i}$, ἐὰν εἰς τὴν E τεθῇ ἡ ἀντίστοιχος τιμὴ ἐνεργείας, ε_i, τοῦ ἰδίου τροχιακοῦ. Ἡ δὲ ε_i, θὰ εἶναι μία ἀπὸ τὰς ρίζας τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως (19), (πρβλ. § IX, **5** καὶ σχέσεις IX (13) - (15) σελ. 202).

$$\begin{aligned}
&[(1\mathbf{H}1) - ES_{11}]c_1 + [(1\mathbf{H}2) - ES_{12}]c_2 + \ldots + [(1\mathbf{H}4) - ES_{14}]c_4 = 0 \\
&[(2\mathbf{H}1) - ES_{21}]c_1 + [(2\mathbf{H}2) - ES_{22}]c_2 + \ldots + [(2\mathbf{H}4) - ES_{24}]c_4 = 0 \\
&[(3\mathbf{H}1) - ES_{31}]c_1 + [(3\mathbf{H}2) - ES_{32}]c_2 + \ldots + [(3\mathbf{H}4) - ES_{34}]c_4 = 0 \\
&[(4\mathbf{H}1) - ES_{41}]c_1 + [(4\mathbf{H}2) - ES_{42}]c_2 + \ldots + [(4\mathbf{H}4) - ES_{44}]c_4 = 0
\end{aligned} \tag{18}$$

$$\begin{vmatrix} (1\mathbf{H}1)-ES_{11} & (1\mathbf{H}2)-ES_{12} & (1\mathbf{H}3)-ES_{13} & (1\mathbf{H}4)-ES_{14} \\ (2\mathbf{H}1)-ES_{21} & (2\mathbf{H}2)-ES_{22} & (2\mathbf{H}3)-ES_{23} & (2\mathbf{H}4)-ES_{24} \\ (3\mathbf{H}1)-ES_{31} & (3\mathbf{H}2)-ES_{32} & (3\mathbf{H}3)-ES_{33} & (3\mathbf{H}4)-ES_{34} \\ (4\mathbf{H}1)-ES_{41} & (4\mathbf{H}2)-ES_{42} & (4\mathbf{H}3)-ES_{43} & (4\mathbf{H}4)-ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (19)$$

Πρὸς εὕρεσιν, ὅμως, τῶν ριζῶν ε_1, ε_2, ε_3, ε_4 τῆς ἐξισώσεως (19) ἀπαιτεῖται πρῶτον ἡ γνῶσις τῶν τιμῶν τῶν ὁλοκληρωμάτων Coulomb, συντονισμοῦ καὶ ὑπερκαλύψεως. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ εἰσέρχεται ἡ Θεωρία Hückel, ἡ ὁποία συνίσταται εἰς τὰς ἑξῆς ἁπλουστεύσεις:

Πρῶτον τὰ ἐπὶ τῆς κυρίας διαγωνίου τῆς (19) εὑρισκόμενα ὁλοκληρώματα S_{11}, S_{22}, S_{33} καὶ S_{44} ἐκφράζουν τὴν συνθήκην κανονικοποιήσεως τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν τῆς βάσεως (βλ. § XII, **4**, σελ. 345), π. χ. $S_{11} = \int p_1^2 \, d\tau$. Ἐπειδὴ δὲ τὰ p_1, p_2, p_3 καὶ p_4 θεωροῦνται ὡς ἤδη κανονικοποιημένα, πρέπει νὰ τεθῇ:

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1 \quad (20)$$

Τὰ λοιπὰ ὁλοκληρώματα S (τὰ ἐκτὸς τῆς διαγωνίου) εἶναι ὁλοκληρώματα ὑπερκαλύψεως μεταξὺ τῶν ἀντιστοίχων p-ἀτομικῶν τροχιακῶν π. χ. $S_{12} = \int p_1 p_2 \, d\tau$, $S_{13} = \int p_1 p_3 \, d\tau$ κλπ. Ἐξ αὐτῶν, τὰ μεταξὺ γειτονικῶν ἀτόμων, ὡς εἶναι τὰ S_{12} καὶ S_{23} (βλ. σχ. 101 καὶ 99) ἔχουν σχετικῶς μικρὰν τιμὴν (περίπου 0.2), ἀλλὰ πάντως ὄχι ἀσήμαντον. Τὸ S_{13} ἔχει πάρα πολὺ μικρὰν τιμὴν τὸ δὲ S_{14}, πρακτικῶς μηδενικήν, προφανῶς λόγῳ τῆς μεγάλης ἀποστάσεως μεταξὺ τῶν ἀντιστοίχων ἀτόμων. Ὁπωσδήποτε, εἰς τὴν Θεωρίαν Hückel ὅλα τὰ ὁλοκληρώματα ὑπερκαλύψεως λαμβάνονται ὡς ἴσα πρὸς τὸ μηδέν:

$$S_{ij} = 0 \; (i \neq j) \quad (21)$$

Ὁλοκληρώματα Coulomb, ὡς γνωστὸν ὀνομάζονται τὰ ἐπὶ τῆς διαγωνίου εὑρισκόμενα (1**H**1), (2**H**2), (3**H**3) καὶ (4**H**4). Ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὴν ὑποτιθεμένην μορφὴν τοῦ **H**, δηλ. τὴν (15) καὶ ὡς παράδειγμα ἓν ἐξ αὐτῶν, ἔστω τὸ (1**H**1), τὸ ὁποῖον ἀναλυτικώτερον φαίνεται εἰς τὴν (22):

$$(1\mathbf{H}1) = \int p_1 \mathbf{H} p_1 d\tau = \int p_1 \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_1}{r_1} \right) p_1 d\tau + \int p_1 \left(-\frac{Z_2}{r_2} - \frac{Z_3}{r_3} - \frac{Z_4}{r_4} \right) p_1 d\tau \quad (22)$$

παρατηροῦμεν ὅτι τὸ ὁλοκλήρωμα Coulomb δύναται νὰ παρασταθῇ

ὡς ἄθροισμα δύο ὁλοκληρωμάτων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ πρῶτον ἐκφράζει τὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν θὰ εἶχε τὸ ἠλεκτρόνιον ἐὰν εὑρίσκετο ἐπὶ τοῦ καθαροῦ ἀτομικοῦ τροχιακοῦ p_1 (εἰς μεμονωμένον ἄτομον C), τὸ δὲ δεύτερον τὴν ἐνέργειαν ἑνὸς τοιούτου ἠλεκτρονίου τὴν ὀφειλομένην εἰς ἕλξιν αὐτοῦ ὑπὸ τῶν λοιπῶν πυρήνων τοῦ μορίου.

Εἰς τὴν Θεωρίαν Hückel δὲν ἐπιχειρεῖται ὑπολογισμὸς τῶν ὁλοκληρωμάτων Coulomb, ἀλλ' ἁπλῶς ταῦτα θεωροῦνται ὡς ἴσα μεταξύ των (ἐφ' ὅσον ἀναφέρονται ἕκαστον εἰς ἓν ἄτομον C) καὶ ἡ τιμή των συμβολίζεται διὰ τοῦ α.

$$(1\mathbf{H}1) = (2\mathbf{H}2) = (3\mathbf{H}3) = (4\mathbf{H}4) = \alpha \tag{23}$$

Τὰ λοιπὰ ὁλοκληρώματα εἰς τὴν (19), δηλ. τὰ ἐκτὸς διαγωνίου ($i\mathbf{H}j$) εἶναι τὰ λεγόμενα ὁλοκληρώματα συντονισμοῦ. Ὡς γνωρίζομεν ἐξ ἁπλουστέρων προβλημάτων, ὡς π. χ. τὸ τοῦ H_2^+ (§ VII, **4**) ὅπου εἶναι δυνατοὶ ἀκριβεῖς ὑπολογισμοί, τὸ ὁλοκλήρωμα συντονισμοῦ μεταξὺ δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν γειτονικῶν ἀτόμων εἶναι περίπου ἀνάλογον (κατ' ἀπόλυτον τιμὴν) τοῦ ἀντιστοίχου ὁλοκληρώματος ὑπερκαλύψεως (πρβλ. σχ. 33). Κατὰ συνέπειαν τὰ μὲν ὁλοκληρώματα συντονισμοῦ μεταξὺ ἀμέσως συνδεομένων (διὰ χημικοῦ δεσμοῦ) ἀτόμων C θεωροῦνται ὡς ἴσα μεταξύ των καὶ ἡ τιμή των τίθεται β

$$(1\mathbf{H}2) = (2\mathbf{H}3) = (3\mathbf{H}4) = \beta \tag{24}$$

τὰ δὲ μεταξὺ μὴ συνδεομένων ἀτόμων C (λόγῳ τῆς ἐλαχίστης τιμῆς τοῦ ἀντιστοίχου S) τίθενται ὡς ἴσα μὲ τὸ μηδέν:

$$(1\mathbf{H}3) = (1\mathbf{H}4) = 0 \tag{25}$$

Οὕτω διὰ τῶν τιμῶν (20), (21), (23), (24) καὶ (25), ἡ σαικουλικὴ ἐξίσωσις (19) λαμβάνει τὴν μορφὴν (26):

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{26}$$

Αἱ ρίζαι τῆς (26) δύνανται νὰ εὑρεθοῦν χωρὶς νὰ εἶναι, ἀπαραιτήτως, γνωσταὶ αἱ τιμαὶ τῶν παραμέτρων α καὶ β, δηλ. δύνανται νὰ ἐκφρασθοῦν συναρτήσει τῶν α καὶ β, ὡς π. χ. διὰ τὸ βουταδιένιον αἱ κατωτέρω (30). Αἱ ρίζαι αὐταὶ εἶναι, ὡς γνωρίζομεν, αἱ τιμαὶ τῆς ἐνεργείας ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἐπὶ τοῦ ἀντιστοίχου π- μοριακοῦ τροχια-

κοῦ, τοῦ ὁποίου οἱ συντελεσταὶ ἀναμίξεως δύνανται ἐν συνεχείᾳ νὰ προσδιορισθοῦν ἀπολύτως (δηλ. ὄχι ὡς συναρτήσεις τῶν α ἢ β) ὡς εἰς (33).

Ἡ Θεωρία Hückel δὲν ἐπιδιώκει προώθησιν τῶν ὑπολογισμῶν ἐνεργείας πέραν αὐτοῦ τοῦ σημείου. Ἀλλ' ὡς θὰ ἴδωμεν λίαν ἐκτεταμέναι καὶ χρήσιμοι συγκρίσεις δύνανται νὰ γίνουν μεταξὺ πολλῶν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων, μολονότι ἡ ἐνέργεια τῶν π - ἠλεκτρονίων των θὰ εἶναι γνωστὴ μόνον ὡς συνάρτησις δύο παραμέτρων, α καὶ β, ἐπειδή, ὡς εὐλόγως ἀναμένεται, ἡ τιμὴ τῶν α καὶ β θὰ εἶναι περίπου σταθερὰ εἰς ὅλα τὰ ὑπὸ σύγκρισιν μόρια (τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς ὡς ἄνω συζητήσεως τῶν ὁλοκληρωμάτων Coulomb καὶ συντονισμοῦ).

Πρὸ τῆς λύσεώς της ἡ (26) δύναται νὰ ἁπλοποιηθῇ ἀκόμη περισσότερον, ἐὰν τὰ στοιχεῖα αὐτῆς διαιρέσωμεν διὰ β καὶ θέσωμεν

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \tag{27}$$

Τότε ἡ (26) λαμβάνει τὴν ἁπλουστάτην μορφὴν (28), ἡ ὁποία εἶναι χαρακτηριστικὴ τῆς Θεωρίας Hückel.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{28}$$

Ἤδη ζητοῦμεν τὰς τιμὰς τῆς x, αἱ ὁποῖαι μηδενίζουν τὴν ὁρίζουσαν (28), ἐξ αὐτῶν δέ, δυνάμει τῆς (27), θὰ ἔχωμεν τὰς ἀντιστοίχους τιμὰς τῆς ἐνεργείας.

Δι' ἕκαστον ὑπὸ μελέτην μόριον πρέπει πρῶτον νὰ καταστρώσωμεν τὴν σαικουλικήν του ἐξίσωσιν, ἡ ὁποία θὰ ἔχῃ στοιχεῖα x, 1 καὶ 0 ὡς ἡ (28). Τοῦτο γίνεται εὐκολώτατα, ὡς θὰ ἴδωμεν δι' ὀλίγων παραδειγμάτων εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον. Προηγουμένως ὅμως, ἂς συμπληρώσωμεν τὸν ὑπολογισμὸν τῶν μοριακῶν τροχιακῶν τοῦ βουταδιενίου.

Πρὸς λύσιν, ἡ (28) ἀναπτύσσεται κατὰ μῆκος τῆς πρώτης σειρᾶς, κατὰ τὸν γνωστὸν κανόνα

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - x - x) - (x^2 - 1) =$$

$$= x^4 - 2x^2 - x^2 + 1 = x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \tag{29}$$

Ἐκ τῆς (29) λαμβάνομεν ἀμέσως:

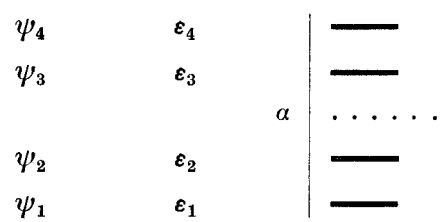
$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2} = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} = \frac{3 \pm 2.236}{2} = \begin{matrix} 2.618 \\ 0.382 \end{matrix}$$

καὶ $x = \pm 0.618$ ἢ ± 1.618, ὁπότε ἡ ἐνέργεια $E = \alpha - \beta x$, κατὰ τὴν (27), δύναται νὰ λάβῃ τὰς ἀκολούθους τιμὰς

$$\begin{aligned} \varepsilon_4 &= \alpha - 1.618\,\beta \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0.618\,\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0.618\,\beta \\ \varepsilon_1 &= \alpha + 1.618\,\beta \end{aligned} \tag{30}$$

Λόγῳ τοῦ ὅτι ἀμφότερα τὰ ὁλοκληρώματα α καὶ β ἔχουν, ὡς γνωστόν, ἀρνητικὴν τιμὴν (βλ. σχ. 33, σελ. 159), ἡ χαμηλοτέρα ἐκ τῶν ὡς ἄνω τιμὴ ἐνεργείας εἶναι ἡ ε_1.

Ὡς εἴπομεν τὸ ὁλοκλήρωμα Coulomb, α, παριστᾷ τὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν θὰ εἶχε τὸ ἠλεκτρόνιον ἐὰν εὑρίσκετο τοποθετημένον ἐπὶ ἑνὸς καθαροῦ ἀτομικοῦ τροχιακοῦ (καὶ ὄχι ἐπὶ μοριακοῦ τοιούτου), ἐὰν δηλ. δὲν συνεισέφερεν εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν δεσμῶν τοῦ μορίου. Κατὰ συνέπειαν, α εἶναι ἡ ἐνέργεια μὴ δεσμευτικοῦ ἠλεκτρονίου καί, ἐκ τῶν (30), ε_1 καὶ ε_2 εἶναι τιμαὶ ἐνεργείας δεσμευτικῶν μοριακῶν τροχιακῶν, ἐνῷ ε_3 καὶ ε_4, ἀντιδεσμευτικῶν τοιούτων (σχ. 102).



Σχ 102. Ἐνεργειακὸν διάγραμμα π-μοριακῶν τροχιακῶν βουταδιενίου.

Ἂς εὕρωμεν ἤδη τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως δι' ἕκαστον μοριακὸν τροχιακὸν καὶ πρῶτον διὰ τὸ ψ_1: Εἰς τὸ σύστημα ἐξισώσεων (18) θέτομεν $E = \varepsilon_1 = \alpha + 1.618\,\beta$, ὁπότε λαμβάνομεν τὸ σύστημα (31):

$$\begin{aligned} (\alpha - \varepsilon_1)\, c_1 + \beta c_2 \qquad\qquad &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \varepsilon_1)\, c_2 + \beta c_3 \qquad &= 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - \varepsilon_1)\, c_3 + \beta c_4 &= 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - \varepsilon_1)\, c_4 &= 0 \end{aligned} \tag{31}$$

Πρὸς ἁπλοποίησιν, διαιροῦμεν διὰ β καὶ θέτομεν

$$(\alpha - \varepsilon_1)/\beta = -1.618\ (= x_1):$$

$$\begin{aligned} -1.618\, c_1 + c_2 \qquad\qquad &= 0 \\ c_1 - 1.618\, c_2 + c_3 \qquad &= 0 \\ c_2 - 1.618\, c_3 + c_4 \quad &= 0 \\ c_3 - 1.618\, c_4 \quad &= 0 \end{aligned} \tag{32}$$

Ἐνθυμούμεθα ὅτι κατὰ τὴν λύσιν ἑνὸς συστήματος ὁμογενῶν γραμμικῶν ἐξισώσεων, ὡς αἱ (32), ὁ μηδενισμὸς τῆς ὁριζούσης τῶν συντελεστῶν τῶν ἀγνώστων, δηλ. τῆς (26), εἰσάγει μίαν ἀπροσδιοριστίαν (βλ. Παρ. VIII, σελ. 278). Οὕτως ὁ εἷς ἐκ τῶν συντελεστῶν, π. χ. ὁ c_1, παραμένει ἀπροσδιόριστος, οἱ δὲ λοιποὶ εὑρίσκονται ὡς συναρτήσεις αὐτοῦ. Ἐὰν ὅμως χρησιμοποιηθῇ καὶ ἡ συνθήκη κανονικοποιήσεως XII, **4**, (24), (σελ. 346) ὁμοῦ μετὰ τῶν ἐξισώσεων (32) προσδιορίζονται αἱ τιμαὶ ὅλων τῶν συντελεστῶν. Ἑπομένως ἡ λύσις θὰ γίνῃ ὡς ἑξῆς:

Διαιροῦμεν τὰς δύο πρώτας ἐξισώσεις διὰ c_1 καὶ εὑρίσκομεν, ἐκ τῆς πρώτης $c_2/c_1 = 1.618$ καὶ ἐκ τῆς δευτέρας $c_3/c_1 = 1.618$. Οἱ δύο λόγοι εὑρίσκονται ἴσοι, ἄρα $c_2 = c_3$. Διαιροῦμεν τὴν τετάρτην ἐξίσωσιν διὰ c_1 καὶ εὑρίσκομεν $c_4/c_1 = 1$, ἄρα $c_1 = c_4$. Ἤδη κανονικοποιοῦμεν:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

$$2\, c_1^2 + 2\, c_2^2 = 1$$

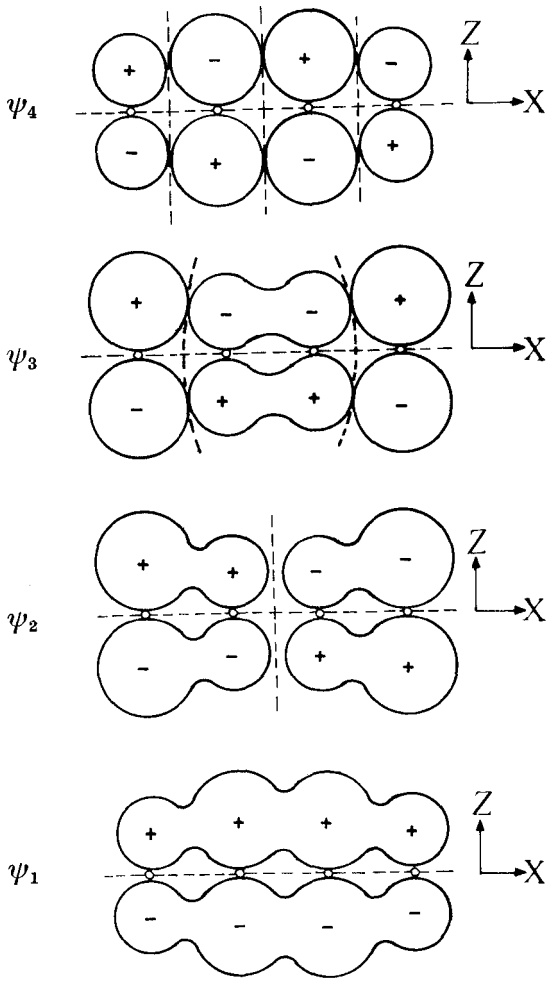
$$2\,(c_1^2 + 1.618^2\, c_1^2) = 1$$

Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως εὑρίσκομεν $c_1 = 0.372$ καὶ ἐκ τῆς πρώτης $c_2 = 1.618\, c_1 = 0.601$.

Ἤτοι, κανονικοποιημένον τὸ ψ_1 ἔχει ὡς εἷς (33). Κατ' ἀνάλογον δὲ τρόπον θέτοντες διαδοχικῶς τὰς τιμὰς ε_2, ε_3 καὶ ε_4 εἰς τὴν E εἰς τὸ σύστημα (18), προσδιορίζομεν τοὺς συντελεστὰς ἀναμίξεως ἑνὸς ἑκάστου μοριακοῦ τροχιακοῦ.

$$\begin{aligned} \psi_4 &= 0.372\, p_1 - 0.601\, p_2 + 0.601\, p_3 - 0.372\, p_4 \\ \psi_3 &= 0.601\, p_1 - 0.372\, p_2 - 0.372\, p_3 + 0.601\, p_4 \\ \psi_2 &= 0.601\, p_1 + 0.372\, p_2 - 0.372\, p_3 - 0.601\, p_4 \\ \psi_1 &= 0.372\, p_1 + 0.601\, p_2 + 0.601\, p_3 + 0.372\, p_4 \end{aligned} \tag{33}$$

Ἡ κατανομὴ φορτίου, ἡ προκαλουμένη ὑφ' ἑνὸς ἑκάστου ἐκ τῶν τροχιακῶν (33), ἔχει περίπου ὡς εἰς τὸ σχῆμα 103. Ὡς εἴπομεν, ἀπὸ



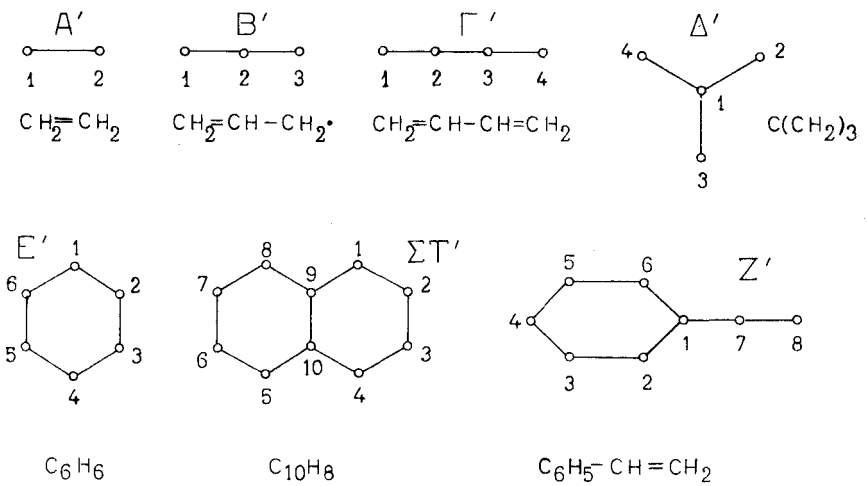
Σχ. 103. Σχηματικὴ παράστασις π-μοριακῶν τροχιακῶν βουταδιενίου.

ἀπόψεως ἐνεργείας, τὰ μὲν ψ_1 καὶ ψ_2 εἶναι δεσμευτικά, ἐνῷ τὰ ψ_3 καὶ ψ_4 ἀντιδεσμευτικά. Τοῦτο φαίνεται καὶ ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν δεσμικῶν ἐπιφανειῶν ἑκάστου: Τὸ ἰσχυρῶς ἀντιδεσμευτικὸν ψ_4 ἔχει τρεῖς δεσμικὰς ἐπιφανείας, ἑκάστην κάθετον ἐπὶ ἕνα δεσμὸν C—C, ἐνῷ τὸ ἰσχυρῶς δεσμευτικὸν ψ_1 οὐδεμίαν τοιαύτην κάθετον δεσμικὴν ἐπιφάνειαν ἔχει. Βεβαίως, ἅπαντα, ἐφ' ὅσον εἶναι μοριακὰ τροχιακὰ τύπου π, δὲν εἶναι δυνατὸν παρὰ νὰ ἔχουν ἓν τουλάχιστον δεσμικὸν ἐπίπεδον, τὸ τοῦ μορίου (XY).

4. Παραδείγματα ἐφαρμογῆς τῆς Θεωρίας Hückel.

Χάριν πρακτικῆς ἐξασκήσεως, ἀλλὰ καὶ διὰ νὰ εὕρωμεν ὡρισμένα δεδομένα χρήσιμα διὰ τὰ περαιτέρω, θὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν Θεωρίαν Hückel, εἰς ὀλίγα χαρακτηριστικὰ παραδείγματα ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων.

Ἐκ τῆς πείρας τὴν ὁποίαν ἀπεκτήσαμεν ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς θεωρίας εἰς τὸ πρότυπον τοῦ βουταδιενίου, συμπεραίνομεν ὅτι διὰ νὰ εὕρωμεν τὰ π - μοριακὰ τροχιακὰ ἑνὸς ὑδρογονάνθρακος (ἔχοντος π - ἠλεκτρόνια) πρέπει πρῶτον νὰ καταστρώσωμεν καὶ νὰ λύσωμεν μίαν σαικουλικὴν ἐξίσωσιν, ἡ ὁποία ἔχει τὴν μορφὴν τῆς (28). Πρὸς τοῦτο δέ, σχεδιάζομεν τὸν σκελετὸν τῶν ἀτόμων ἄνθρακος τοῦ μορίου, σημειοῦντες μεταξὺ ποίων ἀτόμων ὑπάρχει χημικὸς δεσμὸς καὶ τὰ ἀριθμοῦμεν. Τοῦτο παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 104 διὰ τὰ μόρια, αἰθυλένιον, ἀλλύλιον, βουταδιένιον, τριμεθυλενομεθάνιον, βενζόλιον, ναφθαλίνη καὶ στυρόλιον.



Σχ. 104

Ἡ σαικουλικὴ ὁρίζουσα θὰ ἔχῃ τόσας σειρὰς (καὶ στήλας) ὅσα τὰ ἄτομα ἄνθρακος τοῦ π - σκελετοῦ τοῦ μορίου. Ὅλα τὰ στοιχεῖα ἐπὶ τῆς κυρίας διαγωνίου αὐτῆς θὰ εἶναι x. Διὰ νὰ εὕρωμεν τὰ λοιπὰ στοιχεῖα μιᾶς σειρᾶς θεωροῦμεν τὸ ἀντίστοιχον ἄτομον ἄνθρακος (διὰ τὴν πρώτην σειρὰν τὸ ὑπ' ἀρ. 1, διὰ τὴν δευτέραν τὸ ὑπ' ἀρ. 2 κ. ο. κ.).

Τὰ στοιχεῖα τῆς σειρᾶς θὰ εἶναι 1 ἢ 0 ἀντιστοίχως, ἐὰν τὸ θεωρούμενον ἄτομον συνδέεται ἀμέσως ἢ ὄχι μὲ τὸ ἄτομον C τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς ἕκαστον στοιχεῖον τῆς σειρᾶς. Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ σαικουλικὴ ὁρίζουσα διὰ τὸ στυρόλιον $C_6H_5CHCH_2$ (σχ. 104), θὰ ἔχῃ ὀκτὼ σειράς. Τὰ στοιχεῖα τῆς πρώτης σειρᾶς θὰ εἶναι x, 1, 0, 0, 0, 1, 1, 0, δηλ. τὰ στοιχεῖα δεύτερον, ἕκτον καὶ ἕβδομον τίθενται ἴσα μὲ 1, διότι τὸ θεωρούμενον ἄτομον C (ὑπ' ἀρ. 1) συνδέεται ἀμέσως μὲ τὰ ὑπ' ἀρ. 2, 6 καὶ 7. Τὸ πρῶτον στοιχεῖον τίθεται ὡς x, διότι ἀνήκει εἰς τὴν κυρίαν διαγώνιον καὶ τὰ λοιπὰ ὡς 0. Εἰς τὴν δευτέραν σειράν, τὸ δεύτερον στοιχεῖον θὰ εἶναι x, τὸ πρῶτον καὶ τὸ τρίτον θὰ εἶναι 1 (διότι τὸ ὑπ' ἀρ. 2 ἄτομον συνδέεται ἀμέσως μὲ τὰ ὑπ' ἀρ. 1 καὶ 3) τὰ δὲ λοιπά, μηδέν. Τῆς τρίτης σειρᾶς τὰ στοιχεῖα θὰ εἶναι 0, 1, x, 1, 0, 0, 0, 0 κ. ο. κ.

Μετὰ τὴν εὕρεσιν τῶν τιμῶν τοῦ x, αἱ ὁποῖαι μηδενίζουν τὴν σαικουλικὴν ὁρίζουσαν, χρησιμοποιοῦμεν μίαν ἑκάστην ἐξ αὐτῶν διαδοχικῶς διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τοὺς συντελεστὰς ἀναμίξεως τοῦ ἀντιστοίχου π- μοριακοῦ τροχιακοῦ. Κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν αὐτὸν ἔχομεν ἑκάστοτε ἕνα σύστημα ἰσαρίθμων ἐξισώσεων, τὸ ὁποῖον στενῶς ὁμοιάζει μὲ τὴν σαικουλικὴν ἐξίσωσιν, ὡς τὸ σύστημα (32) μὲ τὴν (28). Ἂς ἐφαρμόσωμεν τὰ ἀνωτέρω εἰς τὰ ἀναφερθέντα συγκεκρ μένα παραδείγματα.

Α'. Τὸ ***αἰθυλένιον*** εἶναι ἡ ἁπλουστέρα περίπτωσις. Ἡ σαικουλική του ἐξίσωσις θὰ εἶναι ἡ (34)

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0,\ x^2 - 1 = 0,\ x = \pm 1 \qquad (34)$$

Ἐκ τῶν ριζῶν αὐτῆς ($x = \pm 1$) λαμβάνομεν :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \text{ (δεσμ.) καὶ } \varepsilon_2 = \alpha - \beta \text{ (ἀντιδεσμ.)} \qquad (35)$$

Τὸ δεσμευτικὸν τροχιακὸν (διὰ $x = -1$) θὰ ἔχει συντελεστάς :

$$\left.\begin{aligned} (-1)\, c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + (-1)\, c_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \rightarrow c_2 = c_1 \qquad (36)$$

Ἐπειδὴ δὲ $c_1^2 + c_2^2 = 1$ (κανονικοποίησις) ἤτοι $2\,c_1^2 = 1$, θὰ ἔχωμεν τελικῶς

$$c_1 = c_2 = 1 / \sqrt{2} \qquad (37)$$

Διὰ τὸ ἀντιδεσμευτικὸν τροχιακὸν θὰ ἔχωμεν ἀναλόγως,

$$x = 1 \rightarrow c_2 = -\, c_1 \text{ καί :}$$

$$c_1 = 1 / \sqrt{2}\,,\ c_2 = -\, 1 / \sqrt{2} \qquad (38)$$

Ἤτοι τὰ μοριακὰ τροχιακὰ διὰ τὰ δύο π - ἠλεκτρόνια τοῦ αἰθυλενίου καὶ αἱ ἀντίστοιχοι ἐνέργειαι ἔχουν ὡς εἰς τὰς σχέσεις (39):

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \alpha - \beta \qquad & \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 \\ \varepsilon_1 &= \alpha + \beta \qquad & \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} p_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 \end{aligned} \tag{39}$$

Β'. Ἡ ρίζα ***ἀλλύλιον*** ἔχει τρία π - ἠλεκτρόνια (τὸ ἓν ἀσύζευκτον) καὶ εἶναι ἓν ἐκ τῶν πλέον χαρακτηριστικῶν παραδειγμάτων, διὰ τῶν ὁποίων ἡ παραδοχὴ τῆς ὑπάρξεως ἐκτοπισμένων δεσμῶν καθίσταται προφανῶς ἐπιβεβλημένη. Ἡ σαικουλικὴ ἐξίσωσις εἶναι ἡ (40).

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{40}$$

Αὕτη εὐκόλως ἀναπτύσσεται καὶ λύνεται:

$$x^3 - 2x = 0 \rightarrow x(x^2 - 2) = 0 \tag{41}$$

$$\therefore \quad x = 0, \; x = \pm \sqrt{2} \tag{42}$$

Ἄρα αἱ τιμαὶ ἐνεργείας θὰ εἶναι:

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 &= \alpha - \sqrt{2}\,\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha \\ \varepsilon_1 &= \alpha + \sqrt{2}\,\beta \end{aligned} \tag{43}$$

ἤτοι θὰ ἔχωμεν ἓν δεσμευτικὸν τροχιακὸν ψ_1 μὲ ἐνέργειαν ε_1, ἕνα μὴ δεσμευτικὸν καὶ ἓν ἀντιδεσμευτικόν. Ἂς ὑπολογίσωμεν τὸ ψ_1 (διὰ $x = -\sqrt{2}$):

$$\begin{aligned} -\sqrt{2}\, c_1 + c_2 \qquad\qquad &= 0 \\ c_1 - \sqrt{2}\, c_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 - \sqrt{2}\, c_3 &= 0 \end{aligned} \tag{44}$$

Ὡς γνωρίζομεν ἤδη τοὺς c_2 καὶ c_3 θὰ εὕρωμεν πρῶτον συναρτήσει τοῦ c_1 καὶ κατόπιν θὰ κανονικοποιήσωμεν.

Ἐκ τῆς πρώτης ἐξισώσεως λαμβάνομεν:

$$c_2 = \sqrt{2}\, c_1$$

Διαιροῦμεν τὴν δευτέραν διὰ c_1 :

$$1 - 2 + c_3 / c_1 = 0 \text{ ἢ } c_3 = c_1$$

Κανονικοποιοῦμεν: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$

$$\text{ἢ } c_1^2 + 2\, c_1^2 + c_1^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1 / 2$$

$$\text{ἄρα: } c_1 = 1 / 2,\ c_2 = 1 / \sqrt{2},\ c_3 = 1 / 2$$

Ἐξ ἴσου εὐκόλως δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν οἱ συντελεσταὶ διὰ τὰ ψ_2 καὶ ψ_3 (45) (νὰ ἐλεγχθῇ τοῦτο, χάριν ἀσκήσεως):

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 \qquad & \psi_3 = \frac{1}{2} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 + \frac{1}{2} p_3 \\ \varepsilon_2 \qquad & \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_3 \\ \varepsilon_1 \qquad & \psi_1 = \frac{1}{2} p_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 + \frac{1}{2} p_3 \end{aligned} \tag{45}$$

Γ'. Τὰ π - μοριακὰ τροχιακὰ διὰ τὸ ***βουταδιένιον*** ἔχομεν ἤδη μελετήσει εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον

Δ'. Τὸ ***τριμεθυλενομεθάνιον***, $C\,(CH_2)_3$, εἶναι μία χαρακτηριστικὴ περίπτωσις. Ἡ σαικουλική του ἐξίσωσις, βάσει τῆς ἀριθμήσεως τῶν ἀτόμων του κατὰ τὸ σχῆμα 104, εἶναι:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{46}$$

Αὕτη λύνεται εὐκόλως δι' ἀναπτύξεως κατὰ μῆκος τῆς δευτέρας σειρᾶς:

$$-1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} + x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} = -x^2 + x(x^3 - x - x) =$$

$$\begin{gathered} x^4 - 3\,x^2 = x^2\,(x^2 - 3) = 0 \\ \therefore\ x = 0,\ \pm\sqrt{3} \end{gathered} \tag{47}$$

Ἐκ τῶν τριῶν ριζῶν ἡ μία εἶναι διπλῆ (ἡ μηδενική). Αἱ τιμαὶ ἐνεργείας τῶν π μοριακῶν τροχιακῶν θὰ εἶναι ἀντιστοίχως:

$$x = \begin{array}{lll} \sqrt{3} & \varepsilon_4 & = \alpha - \sqrt{3}\,\beta \\ 0 & \varepsilon_2 = \varepsilon_3 & = \alpha \\ -\sqrt{3} & \varepsilon_1 & = \alpha + \sqrt{3}\,\beta \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{—} \\ \text{—}\quad\text{—} \\ \text{—} \end{array} \tag{48}$$

Ἤτοι θὰ ἔχωμεν ἓν δεσμευτικὸν μοριακὸν τροχιακόν, ψ_1, ἓν ἀντιδεσμευτικόν, ψ_4 καὶ δύο ἐκφυλισμένα μὴ δεσμευτικὰ ψ_2 καὶ ψ_3. Ἂς εὕρωμεν τοὺς συντελεστὰς ἀναμίξεως δι' ἕκαστον ἐξ αὐτῶν:

Διὰ τὸ ψ_1 ($x = -\sqrt{3}$) τὸ σύστημα ἐξισώσεων θὰ εἶναι:

$$\begin{array}{lllll} -\sqrt{3}\,c_1 & + c_2 & + c_3 & + c_4 & = 0 \\ c_1 & -\sqrt{3}\,c_2 & & & = 0 \\ c_1 & & -\sqrt{3}\,c_3 & & = 0 \\ c_1 & & & -\sqrt{3}\,c_4 & = 0 \end{array} \tag{49}$$

Ἐκ τῶν τριῶν τελευταίων σχέσεων εὑρίσκομεν ἀμέσως:

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{c_3}{c_1} = \frac{c_4}{c_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

καὶ ἐκ τῆς συνθήκης κανονικοποιήσεως

$$c_1^2 + 3\,(c_1 / \sqrt{3})^2 = 1$$

$$\therefore\ c_1 = 1 / \sqrt{2}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_4 \tag{50}$$

Προφανῶς, ἐξ ἴσου εὔκολος εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τῶν συντελεστῶν τοῦ ψ_4 (θέσατε εἰς τὰς ὡς ἄνω σχέσεις $x = \sqrt{3}$):

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_3 - \frac{1}{2\sqrt{6}}\,p_4 \tag{51}$$

Μία μικρὰ δυσχέρεια παρουσιάζεται κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ψ_2 καὶ ψ_3. Ἐπειδὴ ταῦτα εἶναι ἐκφυλισμένα οἱ συντελεσταὶ ἑκάστου ὑπακούουν εἰς τὰς αὐτὰς μεταξύ των σχέσεις (52) (δι' ἀμφότερα $x=0$):

$$\begin{array}{l} c_2 + c_3 + c_4 = 0 \\ c_1 = 0 \end{array} \tag{52}$$

(αἱ τρεῖς τελευταῖαι ἐξισώσεις τοῦ συστήματος δίδουν τὴν αὐτὴν σχέσιν $c_1 = 0$).

Δι' ἀμφότερα τὰ ψ_2 καὶ ψ_3 ὁ c_1 εἶναι μηδέν. Ἀλλὰ οἱ λοιποὶ τρεῖς δεσμεύονται μόνον ὑπὸ δύο σχέσεων

$$\begin{aligned} c_2 + c_3 + c_4 &= 0 \\ c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 &= 1 \text{ (κανον.)} \end{aligned} \tag{53}$$

Ἑπομένως ἔχομεν τὴν δυνατότητα νὰ θέσωμεν αὐθαίρετον τιμὴν εἰς ἕνα ἐξ αὐτῶν. Ἀλλὰ λόγῳ τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου οὐδένα δυνάμεθα νὰ προτιμήσωμεν. Οὕτω, θέτομεν τὴν τιμὴν μηδὲν διαδοχικῶς διὰ τοὺς c_2, c_3 καὶ c_4 καὶ λαμβάνομεν τὰς κάτωθι τρεῖς συναρτήσεις (54).

$$c_2 = 0 \rightarrow c_3 = 1/\sqrt{2} \quad c_4 = -1\sqrt{2}$$

$$\begin{aligned} & & \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} p_3 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_4 \\ c_3 &= 0 & \chi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_4 \\ c_4 &= 0 & \chi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} p_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_3 \end{aligned} \tag{54}$$

Αὗται, βεβαίως, δὲν εἶναι γραμμικῶς ἀνεξάρτητοι διότι ἡ χ_4 εἶναι γραμμικὸς συνδυασμὸς τῶν δύο πρώτων ($\chi_4 = \chi_3 - \chi_2$), ἡ χ_2 τῶν δύο τελευταίων κλπ. Ἀλλ' οὔτε καὶ ὀρθογωνικαὶ εἶναι μεταξύ των.

Επειδὴ ὅμως πρόκειται περὶ ἐκφυλισμένων συναρτήσεων, ὡς γνωρίζομεν, δυνάμεθα νὰ συνδυάσωμεν δύο ἐξ αὐτῶν, οὕτως ὥστε νὰ ἐπιτύχωμεν γραμμικὸν συνδυασμὸν ὀρθογωνικὸν πρὸς τὴν τρίτην. Δηλ. δυνάμεθα νὰ κρατήσωμεν π.χ. τὴν χ_2 (ὡς ψ_2) καὶ νὰ παραστήσωμεν τὴν ψ_3 ὡς γραμμικὸν συνδυασμὸν τῶν χ_3 καὶ χ_4:

$$\psi_3 = \varkappa\chi_3 + \lambda\chi_4 = \frac{\varkappa+\lambda}{\sqrt{2}} p_2 - \frac{\lambda}{\sqrt{2}} p_3 - \frac{\varkappa}{\sqrt{2}} p_4 \tag{55}$$

Ἤδη τὰ $\varkappa$ καὶ λ προσδιορίζομεν διὰ τῶν συνθηκῶν κανονικοποιήσεως τῆς ψ_3

$$(\varkappa+\lambda)^2 + \lambda^2 + \varkappa^2 = 2$$

καὶ ὀρθογωνικότητος αὐτῆς πρὸς τὴν $\psi_2 (= \chi_2)$

$$-\frac{\lambda}{2} + \frac{\varkappa}{2} = 0 \quad (\rightarrow \varkappa = \lambda)$$

ἐκ τῶν ὁποίων λαμβάνομεν $\varkappa = \lambda = 1/\sqrt{3}$.

Ἄρα τὰ δύο ἐκφυλισμένα μὴ δεσμευτικὰ π - μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ τριμεθυλενομεθανίου δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι εἶναι τά:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} p_3 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_4 \tag{56}$$

$$\psi_3 = \frac{2}{\sqrt{6}} p_2 - \frac{1}{\sqrt{6}} p_3 - \frac{1}{\sqrt{6}} p_4 \tag{57}$$

5. Συνέχεια παραδειγμάτων. Παραγοντοποίησις σαικουλικῆς ὁριζούσης.

Ε'. Διὰ τὸ ***βενζόλιον*** ἡ σαικουλικὴ ἐξίσωσις εἶναι ἡ (58).

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{58}$$

Διὰ νὰ λύσωμεν τὴν (58) δυνάμεθα, βεβαίως νὰ ἀναπτύξωμεν τὴν ὁρίζουσαν μὲ τὴν μέθοδον τῶν ἐλασσόνων, ὡς εἰς τὰ προηγούμενα παραδείγματα. Ἀλλὰ διὰ μίαν ὁρίζουσαν σχετικῶς μεγάλου βαθμοῦ, ὡς ἐν προκειμένῳ, ἡ ἀνάπτυξις εἶναι μᾶλλον ἀνιαρὰ καὶ κοπιώδης καί, ὡς ἐκ τούτου, δὲν ἐνδείκνυται, ἐὰν προηγουμένως δὲν διερευνηθῇ ἡ δυνατότης παραγοντοποιήσεως τῆς ὁριζούσης.

Διὰ νὰ παραγοντοποιήσωμεν μίαν ὁρίζουσαν προσπαθοῦμεν νὰ μηδενίσωμεν ὅσον τὸ δυνατὸν περισσότερα μὴ διαγώνια στοιχεῖα, ἐκμεταλλευόμενοι τὰς γνωστὰς ἰδιότητας τῶν ὁριζουσῶν (ἀνταλλαγὴ στηλῶν κλπ.) Ἰδιαιτέρως χρήσιμος εἶναι ἡ ἰδιότης κατὰ τὴν ὁποίαν:

«Ἐὰν τὰ στοιχεῖα μιᾶς σειρᾶς (ἢ στήλης) πολλαπλασιασθοῦν ἐπὶ μίαν σταθερὰν καὶ προστεθοῦν εἰς τὰ ἀντίστοιχα στοιχεῖα μιᾶς ἄλλης σειρᾶς (ἢ στήλης), ἡ τιμὴ τῆς ὁριζούσης δὲν ἀλλάσσει».

Τὴν πρότασιν ταύτην ἐκμεταλλευόμεθα ἐν προκειμένῳ κατὰ τρόπον ὑποδεικνυόμενον ὑπὸ τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου: Εἰς τὴν τετάρτην στήλην προσθέτομεν τὴν πρώτην, εἰς τὴν πέμπτην τὴν δευτέραν καὶ εἰς τὴν ἕκτην τὴν τρίτην. Οὕτω, τὸ ἄνω δεξιὰ τεταρτημόριον τῆς

ὁριζούσης γίνεται ὅμοιον μὲ τὸ κάτω δεξιά. Ἐν συνεχείᾳ ἐκ τῆς πρώτης σειρᾶς ἀφαιροῦμεν τὴν τετάρτην, ἐκ τῆς δευτέρας τὴν πέμπτην καὶ ἐκ τῆς τρίτης τὴν ἕκτην. Οὕτως ἡ (58) μετασχηματίζεται εἰς τὴν (59), ἡ ὁποία εἶναι ἤδη παραγοντοποιημένη (ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον τῶν δύο ὁριζουσῶν τρίτου βαθμοῦ μὲ τὰ στοιχεῖα τῶν ἄνω ἀριστερὰ καὶ κάτω δεξιὰ τεταρτημορίων αὐτῆς):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (59)$$

Δυνάμεθα ὅμως νὰ συνεχίσωμεν ἐφαρμόζοντες τὴν ἰδίαν μέθοδον: Εἰς τὴν τρίτην στήλην προσθέτομεν τὴν πρώτην· ἐκ τῆς πρώτης σειρᾶς ἀφαιροῦμεν τὴν τρίτην· εἰς τὴν δευτέραν σειρὰν προσθέτομεν τὴν τρίτην· ἐκ τῆς τρίτης στήλης ἀφαιροῦμεν τὴν δευτέραν. Κατὰ τοὺς μετασχηματισμοὺς αὐτοὺς δὲν θίγονται τὰ ἄνω δεξιὰ μηδενικὰ στοιχεῖα, ἐνῷ τὰ ἄνω ἀριστερὰ γίνονται:

$$\begin{matrix} x+1 & 0 & 0 \\ 0 & x+1 & 0 \\ -1 & 1 & x-2 \end{matrix}$$

Ἐν συνεχείᾳ παραγοντοποιοῦμεν ὁμοίως τὸ κάτω δεξιὰ τεταρτημόριον: Εἰς τὴν ἕκτην στήλην προσθέτομεν τὴν τετάρτην· ἐκ τῆς τετάρτης σειρᾶς ἀφαιροῦμεν τὴν ἕκτην· ἐκ τῆς πέμπτης σειρᾶς ἀφαιροῦμεν τὴν ἕκτην καὶ εἰς τὴν ἕκτην στήλην προσθέτομεν τὴν πέμπτην. Οὕτω λαμβάνομεν τὴν ὁρίζουσαν (60).

$$\begin{vmatrix} x+1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x+1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & x-2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & x-1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & x-1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & x+2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (60)$$

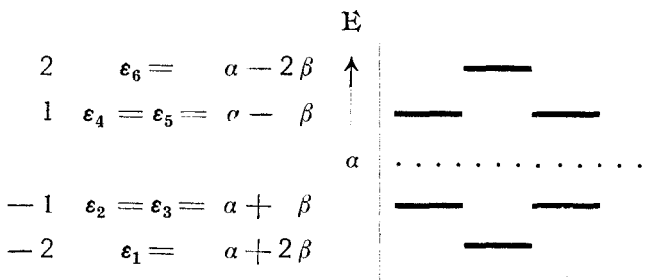
Ἐφ' ὅσον ὅλα τὰ πρὸς τὴν μίαν πλευρὰν ἐκτὸς διαγωνίου στοιχεῖα εἶναι μηδέν, ἡ ὁρίζουσα ἰσοῦται, ὡς γνωστόν, μὲ τὸ γινόμενον τῶν διαγωνίων στοιχείων αὐτῆς * :

$$(x+1)^2\ (x-1)^2\ (x+2)\ (x-2) = 0 \tag{61}$$

Ἑπομένως αἱ ρίζαι εἶναι

$$x = \pm 1 \text{ (διπλαῖ) καὶ } x = \pm 2 \tag{62}$$

αἱ δὲ τιμαὶ τῆς ἐνεργείας ὡς εἰς τὸ σχῆμα 105.



Σχ. 105. Ἐνεργειακὸν διάγραμμα π-μοριακῶν τροχιακῶν βενζολίου.

$$\begin{aligned}
\psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_3 - \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_4 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_6 \\
\psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,p_1 - \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_2 - \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\,p_4 - \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_5 - \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_6 \\
\psi_4 &= \frac{1}{2}\,p_2 - \frac{1}{2}\,p_3 + \frac{1}{2}\,p_5 - \frac{1}{2}\,p_6 \\
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,p_1 + \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_2 - \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_3 - \frac{1}{\sqrt{3}}\,p_4 - \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_5 + \frac{1}{\sqrt{12}}\,p_6 \\
\psi_2 &= \frac{1}{2}\,p_2 + \frac{1}{2}\,p_3 - \frac{1}{2}\,p_5 - \frac{1}{2}\,p_6 \\
\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_4 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\,p_6
\end{aligned} \tag{63}$$

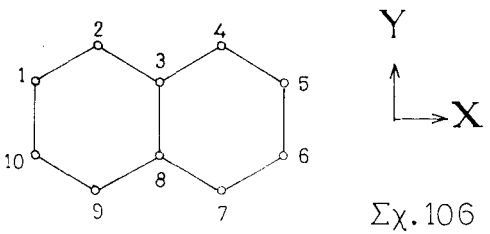
Τὰ ἀντίστοιχα μοριακὰ τροχιακὰ εἶναι τὰ (63). Αἱ λεπτομέρειαι τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν συντελεστῶν των, μὲ τὴν ἰδίαν μέθοδον τὴν

* Τοῦτο, ἄλλωστε, φαίνεται ἀμέσως, ἐὰν ἐπιχειρηθῇ ἀνάπτυξις τῆς ὁριζούσης.

ὁποίαν ἐφηρμόσαμεν εἰς τὰ προηγούμενα παραδείγματα (τριμεθυλενομεθάνιον κλπ.) ἐκτίθενται εἰς τὸ Παράρτημα X.

ΣΤ'. Διὰ τὴν κατάστρωσιν τῆς σαικουλικῆς ὁριζούσης τοῦ μορίου τῆς ***ναφθαλίνης*** δὲν θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν χημικὴν ἀρίθμησιν τῶν ἀτόμων αὐτοῦ, ὡς εἰς τὸ σχ. 104. Θὰ προτιμήσωμεν τὴν ἀρίθμησιν τοῦ σχήματος 106, ἡ ὁποία ὑποδεικνύεται ὑπὸ τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου, πρὸς διευκόλυνσιν τῆς λύσεως τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως*. Οὕτω, λαμβάνομεν τὴν σαικουλικὴν ἐξίσωσιν (64), εἰς τὴν ὁποίαν τὰ μηδενικὰ στοιχεῖα τῆς ὁριζούσης δεικνύονται ὡς λευκά, διὰ λόγους εὐνοήτους.

Ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βενζολίου, δὲν ἐνδείκνυται ἀνάπτυξις τῆς ὁριζούσης (64), ἀλλὰ παραγοντοποίησις αὐτῆς. Παρα-



Σχ. 106

$$
\begin{array}{c|cccccccccc|}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\
\hline
1 & x & 1 & & & & & & & & 1 \\
2 & 1 & x & 1 & & & & & & & \\
3 & & 1 & x & 1 & & & & 1 & & \\
4 & & & 1 & x & 1 & & & & & \\
5 & & & & 1 & x & 1 & & & & \\
6 & & & & & 1 & x & 1 & & & \\
7 & & & & & & 1 & x & 1 & & \\
8 & & & 1 & & & & 1 & x & 1 & \\
9 & & & & & & & & 1 & x & 1 \\
10 & 1 & & & & & & & & 1 & x \\
\hline
\end{array}
= 0 \qquad (64)
$$

* Τοῦτο δὲν σημαίνει, βεβαίως, ὅτι ἡ παραγοντοποίησις τῆς σαικουλικῆς ὁριζούσης τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν ἀρίθμησιν τοῦ σχ. 104, θὰ ἦτο περισσότερον δύσκολος, ἀλλ' ἁπλῶς, ὀλιγώτερον τακτοποιημένη.

τηροῦμεν ὅτι τὸ μόριον ἔχει ἓν στοιχεῖον συμμετρίας (π. χ. ἓν ἐπίπεδον συμμετρίας, τὸ XZ, ἢ ἕνα ἄξονα συμμετρίας, τὸν X) βάσει τοῦ ὁποίου, ἕκαστον ἐκ τῶν ἀτόμων 1 ἕως 5 ἔχει ἓν ἰσοδύναμον ἐκ τῶν λοιπῶν. Τοῦτο ὑποδεικνύει τὴν ἑξῆς σειρὰν πράξεων:

Εἰς τὰ στοιχεῖα τῆς 6ης στήλης προσθέτομεν τὰ στοιχεῖα τῆς 5ης στήλης. Ὁμοίως, εἰς τὴν 7ην στήλην προσθέτομεν τὴν τετάρτην καὶ εἰς τὰς 8ην, 9ην καὶ 10ην προσθέτομεν τὰ στοιχεῖα τῶν ἀντιστοίχων στηλῶν, τρίτης, δευτέρας καὶ πρώτης. Ἐν συνεχείᾳ, ἐκ τῶν στοιχείων τῆς πρώτης σειρᾶς ἀφαιροῦμεν τὰ στοιχεῖα τῆς 10ης σειρᾶς καὶ ὁμοίως διὰ τὰς λοιπάς, ἐκ τῆς δευτέρας σειρᾶς ἀφαιροῦμεν τὴν 9ην, ἐκ τῆς τρίτης τὴν 8ην, ἐκ τῆς τετάρτης τὴν 7ην καὶ ἐκ τῆς 5ης τὴν 6ην. Οὕτω λαμβάνομεν τὴν ὁρίζουσαν (65), ἡ ὁποία ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον τῶν δύο ὁριζουσῶν πέμπτου βαθμοῦ, ἄνω ἀριστερὰ καὶ κάτω δεξιά.

Περαιτέρω παρατηροῦμεν ὅτι, βάσει ἄλλου στοιχείου συμμετρίας τοῦ μορίου (π. χ. τοῦ ἐπιπέδου YZ) τὸ ἄτομον 1 εἶναι ἰσοδύναμον τοῦ 5, τὸ 2 ἰσοδύναμον τοῦ 4, τὸ 9 τοῦ 7 καὶ τὸ 10 τοῦ 6. Ἀντιστοίχως,

$$
\begin{array}{c|ccccc|ccccc|}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\
\hline
1 & x-1 & 1 & & & & & & & & \\
2 & 1 & x & 1 & & & & & & & \\
3 & & 1 & x-1 & 1 & & & & & & \\
4 & & & 1 & x & 1 & & & & & \\
5 & & & & 1 & x-1 & & & & & \\
\hline
6 & & & & & 1 & x+1 & 1 & & & \\
7 & & & & & & 1 & x & 1 & & \\
8 & & & 1 & & & & 1 & x+1 & 1 & \\
9 & & & & & & & & 1 & x & 1 \\
10 & 1 & & & & & & & & 1 & x+1 \\
\hline
\end{array}
\qquad (65)
$$

εἰς τὴν ὁρίζουσαν (65), ἢ εἰς τὰς δύο ὡς ἄνω ὁριζούσας πέμπτου βαθμοῦ, ἐκτελοῦμεν τὰς ἑξῆς πράξεις:

Εἰς τὴν 5ην στήλην προσθέτομεν τὴν πρώτην, εἰς τὴν τετάρτην τὴν δευτέραν, εἰς τὴν 10ην τὴν 6ην καὶ εἰς τὴν 9ην τὴν 7ην στήλην. Ἐν συνεχείᾳ ἀφαιροῦμεν ἐκ τῆς πρώτης σειρᾶς τὴν πέμπτην, ἐκ τῆς δευτέρας τὴν τετάρτην, ἐκ τῆς 6ης τὴν 10ην καὶ ἐκ τῆς 7ης τὴν 9ην

σειράν. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ἡ ὁρίζουσα (66), ἡ ὁποία εἶναι παραγοντοποιημένη τόσον ὅσον ἐπιτρέπει ἡ συμμετρία τοῦ μορίου. Αὕτη εἶναι γινόμενον τῶν τεσσάρων δεικνυομένων ὁριζουσῶν, δύο τρίτου βαθμοῦ καὶ δύο δευτέρου.

$$
\begin{array}{c|cccccccccc}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\
\hline
1 & x-1 & 1 & & & & & & & & \\
2 & 1 & x & & & & & & & & \\
3 & & 1 & x-1 & 2 & & & & & & \\
4 & & & 1 & x & 1 & & & & & \\
5 & & & & 1 & x-1 & & & & & \\
6 & & & & & & x+1 & 1 & & & \\
7 & & & & & & 1 & x & & & \\
8 & & & 1 & & & & 1 & x+1 & 2 & \\
9 & & & & & & & & 1 & x & 1 \\
10 & 1 & & & & 1 & & & & 1 & x+1
\end{array}
\qquad (66)
$$

Διαπιστοῦμεν, διὰ μίαν ἀκόμη φοράν, πόσην ἁπλοποίησιν δύναται νὰ προκαλέσῃ εἰς τὰ προβλήματα τῆς Κβαντικῆς Χημείας, ἡ ἐκμετάλλευσις τῆς μοριακῆς συμμετρίας: Διὰ νὰ εὕρωμεν τὰς λύσεις τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως (64) θὰ ἔπρεπε, τυπικῶς, νὰ ἀναπτύξωμεν τὴν ὁρίζουσαν εἰς πολυώνυμον δεκάτου βαθμοῦ καὶ νὰ θέσωμεν τοῦτο ἴσον μὲ τὸ μηδέν. Ἀντ' αὐτοῦ ὅμως, κατόπιν τῆς παραγοντοποιήσεως (τὴν ὁποίαν ὑπεδείκνυεν ἡ συμμετρία τοῦ μορίου) ἔχομεν τέσσαρας ὁριζούσας μικροῦ βαθμοῦ τὰς ὁποίας δυνάμεθα εὐκόλως νὰ ἀναπτύξωμεν καὶ νὰ μηδενίσωμεν κεχωρισμένως.

Μαθηματικῶς, ἡ παραγοντοποίησις δύναται νὰ προχωρήσῃ καὶ πέραν τῶν ὁρίων τῶν προβλεπομένων ὑπὸ τῆς μοριακῆς συμμετρίας μέχρι τελείας διαγωνιοποιήσεως. Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὰς ὁριζούσας τρίτου βαθμοῦ τῆς (66), εἶναι προφανὲς ὅτι δυνάμεθα νὰ ἐκτελέσωμεν ἐπωφελῶς τὰς ἑξῆς πράξεις:

Εἰς τὴν τρίτην σειρὰν προσθέτομεν τὰ στοιχεῖα τῆς 5ης σειρᾶς καί, κατόπιν, ἐκ τῆς 5ης στήλης ἀφαιροῦμεν τὴν 3ην στήλην. Ὁμοίως, εἰς τὴν 8ην σειρὰν προσθέτομεν τὴν δεκάτην καὶ ἐκ τῆς 10ης στήλης ἀφαιροῦμεν τὴν 8ην στήλην.

$$
\begin{array}{c|cccccccccc|}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\
\hline
1 & x-1 & 1 & & & & & & & & \\
2 & 1 & x & & & & & & & & \\
3 & & 1 & x-1 & 3 & & & & & & \\
4 & & & 1 & x & & & & & & \\
5 & & & & 1 & x-1 & & & & & \\
6 & & & & & & x+1 & 1 & & & \\
7 & & & & & & 1 & x & & & \\
8 & 1 & & 1 & & & & 1 & x+1 & 3 & \\
9 & & & & & & & & 1 & x & \\
10 & 1 & & & & 1 & & & & 1 & x+1 \\
\hline
\end{array}
\qquad (67)
$$

Οὕτως ἀντὶ τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως (64) ἔχομεν, ἐκ τῆς (67) τὰς ἐπὶ μέρους ἐξισώσεις (68), ἐκ τῶν ὁποίων εὑρίσκομεν τὰς δέκα ζη-

$$
\begin{aligned}
x^2 - x - 1 &= 0 \\
x^2 - x - 3 &= 0 \\
x - 1 &= 0 \\
x^2 + x - 1 &= 0 \\
x^2 + x - 3 &= 0 \\
x + 1 &= 0
\end{aligned}
\qquad (68)
$$

τουμένας τιμὰς τοῦ x. Αὗται εἶναι αἱ (69). Ἐκφυλισμὸς δὲν παρατηρεῖται.

$$
\begin{aligned}
x_5 &= -\ 0.618 & \qquad x_6 &= 0.618 \\
x_4 &= -\ 1.000 & \qquad x_7 &= 1.000 \\
x_3 &= -\ 1.303 & \qquad x_8 &= 1.303 \\
x_2 &= -\ 1.618 & \qquad x_9 &= 1.618 \\
x_1 &= -\ 2.303 & \qquad x_{10} &= 2.303
\end{aligned}
\qquad (69)
$$

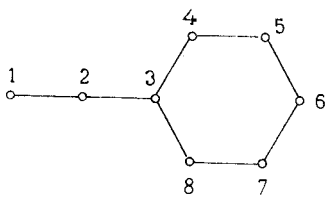
Αἱ ἀντίστοιχοι τιμαὶ ἐνεργείας τῶν π- μοριακῶν τροχιακῶν θὰ

Πίναξ 107. Δεσμευτικὰ π-μοριακὰ τροχιακὰ ναφθαλίνης.

	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}
ψ_5	0.2629	0.4253	0	−0.4253	−0.2629	0.2629	0.4253	0	−0.4253	−0.2629
ψ_4	0.4083	0	−0.4083	0	0.4083	0.4083	0	−0.4083	0	0.4083
ψ_3	0.1735	0.3996	0.3470	0.3996	0.1735	−0.1735	−0.3996	−0.3470	−0.3996	−0.1735
ψ_2	0.4253	0.2629	0	−0.2629	−0.4253	−0.4253	−0.2629	0	0.2629	0.4253
ψ_1	0.2307	0.3006	0.4614	0.3006	0.2307	0.2307	0.3006	0.4614	0.3006	0.2307

εἶναι, κατὰ τὰ γνωστὰ ($\varepsilon = \alpha - x\beta$), $\varepsilon_1 = \alpha + 2.303\,\beta$, $\varepsilon_2 = \alpha + 1.618\beta$, κ. ο. κ. Τὰ δέκα π- ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου τῆς ναφθαλίνης, εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν τοποθετοῦνται ἀνὰ δύο εἰς τὰ πέντε χαμηλωτέρας ἐνεργείας π- μοριακὰ τροχιακὰ ψ_1 ἕως ψ_5, τὰ ὁποῖα εἶναι ὅλα δεσμευτικά. Οἱ συντελεσταί των δεικνύονται εἰς τὸν Πίνακα 107. Αἱ λεπτομέρειαι τοῦ ὑπολογισμοῦ των (μὲ τὴν ἰδίαν ὡς καὶ εἰς τὰ προηγούμενα παραδείγματα μέθοδον) ἀναφέρονται εἰς τὸ Παράρτημα XI.

Ζ'. Δι' ἓν μόριον πτωχῆς συμμετρίας ὡς τὸ ***στυρόλιον***, ἐπιβάλλεται, πολὺ περισσότερον ἢ εἰς τὰ προηγούμενα παραδείγματα, νὰ προσεχθῇ ἡ ἀρίθμησις τῶν ἀτόμων αὐτοῦ κατὰ τὴν κατάστρωσιν τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως, ἵνα ἐξασφαλισθῇ ἡ μεγίστη δυνατὴ διευκόλυνσις. Ἡ πλέον πρόσφορος ἀρίθμησις εἶναι ἡ τοῦ σχήματος 108.



Σχ. 108

Συμφώνως πρὸς τὴν ἀρίθμησιν τοῦ σχήματος 108, ἡ σαικουλικὴ ὁρίζουσα διὰ τὸ στυρόλιον θὰ εἶναι ἡ (70) (πάλιν τὰ μηδενικὰ στοιχεῖα παραλείπονται) :

$$
\begin{array}{c|cccccccc|}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\
1 & x & 1 & & & & & & \\
2 & 1 & x & 1 & & & & & \\
3 & & 1 & x & 1 & & & & 1 \\
4 & & & 1 & x & 1 & & & \\
5 & & & & 1 & x & 1 & & \\
6 & & & & & 1 & x & 1 & \\
7 & & & & & & 1 & x & 1 \\
8 & & & 1 & & & & 1 & x
\end{array}
= 0 \qquad (70)
$$

Συμμετρικῶς, τὰ ἄτομα 7 καὶ 8 εἶναι ἰσοδύναμα τῶν 5 καὶ 4 ἀντιστοίχως. Τοῦτο ὑποδεικνύει ὅτι δυνάμεθα νὰ παραγοντοποιήσωμεν σχετικῶς εὐκόλως τὰς στήλας 7 καὶ 8 κατὰ τὴν γνωστήν μας μέθοδον: Ἐκ τῆς 8ης στήλης ἀφαιροῦμεν τὴν 4ην καὶ ἐκ τῆς 7ης τὴν 5ην. Ἐν

συνεχείᾳ, εἰς τὴν 4ην σειρὰν προσθέτομεν τὴν 8ην καὶ εἰς τὴν 5ην τὴν 7ην. Οὕτω λαμβάνομεν τὴν ὁρίζουσαν (71), ἡ ὁποία εἶναι γινόμενον μιᾶς ὁριζούσης ἕκτου καὶ μιᾶς δευτέρου βαθμοῦ.

$$\left|\begin{array}{cccccc:cc}
x & 1 & & & & & & \\
1 & x & 1 & & & & & \\
 & 1 & x & 1 & & & & \\
 & & 2 & x & 1 & & & \\
 & & & 1 & x & 2 & & \\
 & & & & 1 & x & & \\
\hdashline
 & & & & & 1 & x & 1 \\
 & & 1 & & & & 1 & x
\end{array}\right| = 0 \qquad (71)$$

Ἡ συμμετρία τοῦ μορίου δὲν δύναται νὰ ὑποδείξῃ περαιτέρω παραγοντοποίησιν. Ἡ κάτω δεξιὰ ὁρίζουσα δίδει $x^2 - 1 = 0$. Ἡ ἄνω ἀριστερὰ ὁρίζουσα ἕκτου βαθμοῦ, λόγῳ τῶν πολλῶν μηδενικῶν της στοιχείων, δὲν εἶναι δύσκολον νὰ ἀναπτυχθῇ, π.χ. κατὰ τὴν πρώτην σειρὰν κλπ. Ἐν τούτοις, ἡ ἰδιάζουσα θέσις τῶν ἀτόμων 1 καὶ 2 (σχ. 108) ὑποδεικνύει ὅτι αὕτη, ἴσως, εἶναι δυνατὸν νὰ παραγοντοποιηθῇ δι' ἀπομονώσεως τῶν δύο πρώτων σειρῶν (ἢ στηλῶν). Ὅθεν, ἂς δοκιμάσωμεν νὰ μηδενίσωμεν τὸ τρίτον στοιχεῖον τῆς δευτέρας σειρᾶς, ἐκτελοῦντες τὰς ἑκάστοτε ὑποδεικνυομένας πράξεις, ὡς ἑξῆς:

Ἵνα μηδενίσωμεν τὸ ὑπ' ὄψιν στοιχεῖον, ἀφαιροῦμεν ἐκ τῆς 3ης στήλης τὴν πρώτην. Ἀλλὰ τότε ἐμφανίζεται εἰς τὴν πρώτην σειρὰν ἓν τρίτον στοιχεῖον ($-x$). Ὅθεν, προσθέτομεν τὴν τρίτην σειρὰν εἰς τὴν πρώτην καί, ἐν συνεχείᾳ: ἐκ τῆς 1ης σειρᾶς ἀφαιροῦμεν τὴν 5ην σειρὰν καὶ ἐκ τῆς 2ας τὴν 6ην. Ἐν τέλει τὴν 1ην στήλην προσθέτομεν εἰς τὴν 5ην στήλην καὶ τὴν 2αν εἰς τὴν 6ην. Οὕτως, ἡ ἐν λόγῳ ὁρίζουσα ἕκτου βαθμοῦ (ἄνω ἀριστερὰ τῆς 71) λαμβάνει τὴν μορφὴν (72), ἤτοι γινομένου δύο ὁριζουσῶν, μιᾶς δευτέρου καὶ μιᾶς τετάρτου βαθμοῦ.

$$\left|\begin{array}{cc:cccc}
x & 2 & & & & \\
1 & x & & & & \\
 & 1 & x & 1 & & 1 \\
 & & 2 & x & 1 & \\
 & & & 1 & x & 2 \\
 & & & & 1 & x
\end{array}\right| = 0 \qquad (72)$$

Ἐκ τῆς ἄνω ἀριστερὰ ὁριζούσης τῆς (72) λαμβάνομεν $x^2 - 2 = 0$. Ἡ κάτω δεξιὰ ἀναπτύσσεται εὐκόλως:

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 2 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & x & 2 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 2 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} =$$

$$x\,(x^3 - 2x - x) - (2x^2 - 4) - 2 = x^4 - 3x^2 - 2x^2 + 4 - 2$$
$$= x^4 - 5x^2 + 2 = 0 \qquad (73)$$

Ἡ (73), ὡς ἐξίσωσις διτετράγωνος, λύνεται ἀμέσως:

$$x^2 = (5 \pm \sqrt{25 - 8}) / 2 = 2.5 \pm \sqrt{4.25}$$
$$x^2 = 2.5 \pm 2.0616$$

Οὕτως αἱ ρίζαι τῆς (70) εἶναι ± 1, $\pm\sqrt{2}$, $\pm\sqrt{4.5616}$, $\pm\sqrt{0.4384}$, κατὰ σειρὰν δὲ αὐξούσης ἐνεργείας αὗται εἶναι αἱ (74).

$$\begin{aligned} x_4 &= -\,0.6621 & x_5 &= 0.6621 \\ x_3 &= -\,1 & x_6 &= 1 \\ x_2 &= -\,1.4142 & x_7 &= 1.4142 \\ x_1 &= -\,2.1358 & x_8 &= 2.1358 \end{aligned} \qquad (74)$$

Ἤτοι τὸ μόριον θὰ ἔχῃ 4 δεσμευτικὰ καὶ 4 ἀντιδεσμευτικὰ μὴ ἐκφυλισμένα π-μοριακὰ τροχιακά. Οἱ συντελεσταί των δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν εὐκόλως, μὲ τὴν διδομένην εἰς τὸ Παράρτημα XI μέθοδον προσαρμοζομένην καταλλήλως. Διὰ τὰ δεσμευτικὰ μοριακὰ τροχιακά, αἱ τιμαὶ τῶν συντελεστῶν φαίνονται εἰς τὸν Πίνακα 109.

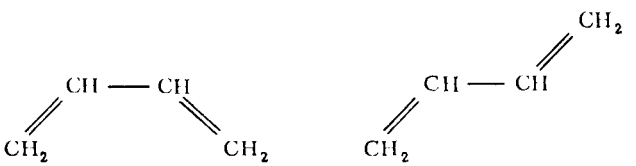
Πίναξ 109. Δεσμευτικὰ π-μοριακὰ τροχιακὰ στυρολίου.

	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8
ψ_4	0.5207	0.3448	−0.2924	−0.2692	0.1142	0.3448	0.1142	−0.2692
ψ_3	0	0	0	−0.5	−0.5	0	0.5	0.5
ψ_2	0.3536	0.5	0.3536	0	−0.3536	−0.5	−0.3536	0
ψ_1	0.1441	0.3077	0.5131	0.3941	0.3286	0.3077	0.3286	0.3941

6. Ἀξιολόγησις τῆς Θεωρίας Hückel.

Τὸ κυριώτερον προτέρημα τῆς Θεωρίας Hückel εἶναι, ἀσφαλῶς, ἡ εὐκολία μετὰ τῆς ὁποίας, ὡς εἴδομεν, αὕτη δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ εἰς σχετικῶς μεγάλα μόρια. Ἀφ' ἑτέρου ἂν καὶ αὕτη ἀδιαφορεῖ διὰ τὰς ἀκριβεῖς τιμὰς τῶν μοριακῶν ὁλοκληρωμάτων Coulomb καὶ συντονισμοῦ θεωροῦσα ταῦτα ὡς παραμέτρους α καὶ β, ἐν τούτοις τὰ ἐπιτυγχανόμενα π- μοριακὰ τροχιακὰ εἶναι συγκεκριμέναι ἀναλυτικαὶ ἐκφράσεις. Ἐπὶ πλέον δὲ ταῦτα εἶναι κανονικοποιημένα καὶ ὀρθογωνικὰ μεταξύ των, ἐνῷ συγχρόνως ἕκαστον ἀνήκει ἀπὸ ἀπόψεως συμμετρίας εἰς ὡρισμένον εἶδος *. Οὕτως ἀποδεικνύονται χρησιμώτατα δι' ὡρισμένους συγκριτικοὺς ὑπολογισμοὺς ὡς θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ. Εἰς εἰδικὰ συγγράμματα ([33]) ἀναφέρονται καὶ ὡρισμένα θεωρήματα, τὰ ὁποῖα διευκολύνουν τὴν ἐφαρμογὴν τῆς Θεωρίας εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις.

Ἀσφαλῶς ὅμως, ἔναντι τῶν ὡς ἄνω προτερημάτων δύνανται νὰ ἀναφερθοῦν καὶ μειονεκτήματα τινὰ τῆς Θεωρίας. Πρῶτον, αὕτη δὲν δύναται νὰ κάμῃ διάκρισιν μεταξὺ διαφορετικῶν στερεοχημικῶν διατάξεων εἰς ὡρισμένα μόρια. Ἐπὶ παραδείγματι τὰ *cis*- καὶ *trans*- βουταδιένιον, κατὰ τὴν Θεωρίαν Hückel, ἔχουν τὰ αὐτὰ μοριακὰ τροχιακά, ὡς ἐὰν ἐπρόκειτο περὶ ἑνὸς μορίου καὶ δὴ εὐθυγράμμου. Ἄλλωστε ὁ ὑπολογισμὸς μήκους καὶ γωνίας δεσμῶν εὑρίσκεται ἐξ ὑπαρχῆς ἐκτὸς τῶν προβλέψεων τῆς Θεωρίας.



cis *trans*

Σχ. 110.

Ἐπίσης ἀπὸ ἀπόψεως σχετικῆς ἐνεργείας τῶν π- μοριακῶν τροχιακῶν τὰ ἀποτελέσματα τῆς Θεωρίας Hückel εἶναι μᾶλλον πτωχά. Αἱ ὑπολογιζόμεναι διαφοραὶ ἐνεργείας δύνανται μόνον νὰ χρησιμεύσουν ὡς βάσις συγκρίσεως τῶν φασμάτων καὶ ἄλλων ἰδιοτήτων μορίων, ἐχόντων, μερικῶς τουλάχιστον, παραπλησίαν σύνταξιν.

Ἐν τούτοις, ἡ εὐκολία διεξαγωγῆς τῶν ἀπαιτουμένων ὑπολογι-

* Κατὰ τὰς ἀπαιτήσεις τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων.

σμῶν (ἐν ἀντιθέσει πρὸς ἄλλας κβαντομηχανικὰς μεθόδους) συνιστᾷ, ὡς εἶναι εὐνόητον, ἓν τόσον ἀκαταμάχητον θέλγητρον, ὥστε νὰ δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι δὲν ὑπάρχει μόριον μὲ π- ἠλεκτρόνια, τοῦ ὁποίου νὰ μὴ ἔχουν ὑπολογισθῇ τὰ κατὰ Hückel μοριακὰ τροχιακά. Ἡ ἀναφερθεῖσα ἀδυναμία πρὸς ὑπολογισμὸν ἀκριβῶν τιμῶν ἐνεργείας εἶναι πράγματι ἀνεκτή, ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἔκτασις τῶν χρησιμοποιουμένων ἁπλοποιήσεων (σελ. 373). Πολλάκις δὲ ὁμολογεῖται ὅτι εἶναι ἐκπληκτικὸν τὸ ὅτι παρὰ τὰς ἁπλοποιήσεις αὐτὰς τὰ ἀποτελέσματα ἐξακολουθοῦν νὰ εἶναι τόσον πολύτιμα.

Βελτίωσις τῶν ἀποτελεσμάτων ὡς εἶναι εὐνόητον ἔχει ἐπιχειρηθῇ διὰ διαφόρων μεθόδων, μερικὰς τῶν ὁποίων θὰ ἀναφέρωμεν εἰς τὴν § **10**. Προηγουμένως ὅμως ἂς ἴδωμεν πῶς εἶναι δυνατὸν νὰ ἀξιοποιηθοῦν τὰ ἀποτελέσματα τῆς Θεωρίας Hückel.

Ὡς εἶναι εὐνόητον, μετὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐνεργείας τῶν διαφόρων π- μοριακῶν τροχιακῶν ἑνὸς μορίου καὶ τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως πρὸς συγκρότησιν αὐτῶν, τὰ π- ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου, εἰς τὴν θεμελιώδη αὐτοῦ κατάστασιν, θὰ θεωρηθοῦν τοποθετημένα ἀνὰ δύο (καὶ μὲ αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους) ἐπὶ ἑκάστου μοριακοῦ τροχιακοῦ κατὰ σειρὰν αὐξούσης ἐνεργείας. Ὡς ἐνέργεια ἑκάστου ἠλεκτρονίου θὰ ληφθῇ ἡ τοῦ τροχιακοῦ ἐπὶ τοῦ ὁποίου εὑρίσκεται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀρνητική. Ἀφ' ἑτέρου, ἡ μορφὴ τοῦ τροχιακοῦ, δεικνυομένη διὰ τῶν συντελεστῶν αὐτοῦ, καθορίζει τὰ σημεῖα τοῦ μορίου ὅπου τὸ ὑπ' ὄψιν ἠλεκτρόνιον ἔχει σχετικῶς μεγάλην ἢ μικρὰν πιθανότητα νὰ ἐμφανισθῇ.

Διηγερμέναι καταστάσεις τοῦ μορίου εἶναι δυνατὸν νὰ προκύψουν δι' ἀνυψώσεως ἑνὸς ἐκ τῶν ἠλεκτρονίων τῆς θεμελιώδους ἀπεικονίσεως εἰς ἓν ἐκ τῶν κενῶν μοριακῶν τροχιακῶν.

Οὕτω προκύπτουν μερικαὶ χρήσιμοι ἔννοιαι ὡς κατωτέρω:

7. Ἐνέργεια ἐκτοπισμοῦ.

Ἂς λάβωμεν πάλιν ὡς παράδειγμα τὸ βουταδιένιον. Ὡς εἴδομεν, μετὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν σ- δεσμῶν, εἴχομεν πρὸς τακτοποίησιν 4 π- ἠλεκτρόνια (σελ. 371), τὰ ὁποῖα, πρὸ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν δεσμῶν π, φανταζόμεθα τοποθετημένα ἕκαστον ἐπὶ ἑνὸς ἀτομικοῦ τροχιακοῦ $2p_z$ ἑνὸς ἀτόμου C. Εἰς αὐτὴν τὴν ὑποθετικὴν ἠλεκτρονιακὴν διάταξιν ἕκαστον ἐξ αὐτῶν θὰ ἔχῃ ἐνέργειαν ὅσην ἐκφράζει τὸ ὁλοκλήρωμα Coulomb, δηλ. α.

Μετὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν π- μοριακῶν τροχιακῶν (33), τὰ

μὲν δύο ἠλεκτρόνια εὑρίσκονται ἐπὶ τοῦ ψ_1 μὲ ἐνέργειαν ἕκαστον $\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta$, τὰ δὲ ἕτερα δύο ἐπὶ τοῦ ψ_2 μὲ $\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$. Ἤτοι, ὁ σχηματισμὸς τῶν δύο δεσμῶν π προκαλεῖ ἐλάττωσιν τῆς συνολικῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου κατὰ $2\ (1.618 + 0.618)\beta = 4.47\beta$, ὡς πρὸς τὴν ἐνδιαμέσως ὑποτεθεῖσαν μὴ δεσμευτικὴν ἠλεκτρονιακὴν διάταξιν (τὸ β ἔχει τιμὴν ἀρνητικήν). Τὴν ἐνέργειαν αὐτήν, 4.47β, δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὡς ἐνέργειαν τῶν δεσμῶν π, 2.24β δι' ἕκαστον. Περαιτέρω δὲ δυνάμεθα νὰ συγκρίνωμεν ταύτην μὲ τὴν καθ' ὅμοιον τρόπον ὑπολογιζομένην ἐνέργειαν τοῦ δεσμοῦ π εἰς τὸ μόριον τοῦ αἰθυλενίου:

Εἰς τὸ αἰθυλένιον (σελ. 380) τὰ δύο π- ἠλεκτρόνια εὑρίσκονται ἐπὶ τοῦ ψ_1 (39), μὲ ἐνέργειαν ἕκαστον $\alpha + \beta$. Ἤτοι ὁ δεσμὸς π προκαλεῖ ἐλάττωσιν τῆς ἐνεργείας μόνον κατὰ 2β.

Εἰς τί διαφέρει ὁ δεσμὸς π τοῦ αἰθυλενίου ἀπὸ ἕνα ἐκ τῶν τοῦ βουταδιενίου; Ἡ διαφορὰ ἀσφαλῶς πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν δυνατότητα ἐκτοπισμοῦ, ἡ ὁποία δὲν ὑφίσταται εἰς τὸ αἰθυλένιον. Ἐὰν εἰς τὸ βουταδιένιον οἱ δύο δεσμοὶ π ἦσαν ἐντοπισμένοι μεταξὺ τῶν ἀτόμων 1—2 καὶ 3—4 (ὅπως γράφονται κατὰ συνθήκην), θὰ εἶχον ἐνέργειαν 4β. Ἡ διαφορά, 0.47β, ὀνομάζεται ἐνέργεια ἐκτοπισμοῦ.

Ὁ ἐκτοπισμὸς τῶν δεσμῶν π τοῦ βουταδιενίου φαίνεται παραστατικώτερον εἰς τὸ σχ. 103 (ψ_1 καὶ ψ_2). Ἀριθμητικῶς φαίνεται τοῦτο κατόπιν ὑπολογισμοῦ τῆς τάξεως τῶν δεσμῶν, ὡς κατωτέρω (σελ. 400).

Ὡς εἶναι εὐνόητον, ἡ ἐνέργεια ἐκτοπισμοῦ εἶναι μία εἰδικὴ περίπτωσις τῆς γενικωτέρας ἐννοίας τῆς ἐνεργείας συντονισμοῦ:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightleftarrows CH_2 \cdots CH \cdots CH \cdots CH_2 \qquad (75)$$

Περιγραφικῶς τὰς ὡς ἄνω παρατηρήσεις δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν λέγοντες, ὡς εἴθισται, ὅτι ἡ δυνατότης ἐκτοπισμοῦ τῶν δεσμῶν π προκαλεῖ ἐλάττωσιν τῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου καί, ἑπομένως, σταθεροποίησιν αὐτοῦ. Οἱ ἐκτοπισμένοι δεσμοὶ τρόπον τινὰ δένουν ὁλόκληρον τὸ μοριακὸν συγκρότημα καὶ ὄχι μόνον δύο ἄτομα μεταξύ των.

8. Πυκνότης φορτίου.

Ὡς εἴδομεν, ἡ Θεωρία Hückel παρὰ τὴν ἁπλότητά της δίδει π- μοριακὰ τροχιακὰ ὑπὸ μορφὴν συγκεκριμένων ἀναλυτικῶν ἐκφράσεων, ἤτοι τοὺς συντελεστὰς τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν, c_{ij}, ὡς εἰς τὰς σχέσεις (33), (45), (63) κλπ.

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} p_j \tag{76}$$

Ἡ φυσικὴ σημασία καὶ ἡ χρησιμότης τῶν συντελεστῶν αὐτῶν διαφαίνεται ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν πιθανότητα τὴν ὁποίαν ἔχει ἓν ἠλεκτρόνιον (φερόμενον ἐπὶ τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ ψ_i) νὰ εὑρεθῇ εἰς σημεῖον τοῦ χώρου πλησίον τοῦ ἀτόμου C, ἔστω ὑπ' ἀρ. 3. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ τὸ μὲν ἀτομικὸν τροχιακὸν p_3 θὰ ἔχῃ γενικῶς μεγάλην τιμήν, ἐνῷ τὰ λοιπὰ πολὺ μικράν, διότι τὸ ὑπ' ὄψιν σημεῖον ἀπέχει πολὺ ἀπὸ τὴν ἀρχήν των. Ἑπομένως, πλησίον τοῦ C ὑπ' ἀρ. 3, τὸ ψ_i ἔχει τιμὴν σχεδὸν ἴσην μὲ $c_{i3} p_3$. Ὡς δὲ γνωρίζομεν, διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν πιθανότητα τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὸν χῶρον τὸν γειτνιάζοντα μὲ τὸ θεωρούμενον ἄτομον πρέπει νὰ ὁλοκληρώσωμεν τὸ $\psi_i^2 d\tau$ ἐντὸς αὐτοῦ τοῦ χώρου. Οὕτω προφανῶς θὰ εὕρωμεν c_{i3}^2, διότι εἰς τὸν χῶρον αὐτὸν πρέπει $\int p_3^2 d\tau = 1$. Δηλ. τὸ τετράγωνον ἑκάστου συντελεστοῦ μετρᾷ τὴν πιθανότητα τὴν ὁποίαν ἔχει τὸ ἠλεκτρόνιον νὰ εὑρεθῇ πλησίον τοῦ ἀντιστοίχου ἀτόμου C. Γνωρίζομεν δὲ ὅτι δι' ἕκαστον μοριακὸν τροχιακὸν ἰσχύει (σελ. 346) ἡ σχέσις:

$$\sum_j c_{ij}^2 = 1 \tag{77}$$

Ἑπομένως, ἠλεκτρόνιον τοποθετημένον ἐπὶ π - μοριακοῦ τροχιακοῦ (ἐκτοπισμένου) ἀνήκει μὲν εἰς ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ μορίου, ἀλλὰ ὄχι ἐξ ἴσου. Τὸ ποσοστὸν τοῦ φορτίου του δι' ἕκαστον ἄτομον ἐκφράζεται διὰ τοῦ τετραγώνου τοῦ ἀντιστοίχου συντελεστοῦ ἀναμίξεως καὶ ὀνομάζεται πυκνότης ἠλεκτρονίου.

Διὰ νὰ εὕρωμεν τὴν συνολικὴν ἠλεκτρονιακὴν πυκνότητα ἐπὶ ἑνὸς ὡρισμένου ἀτόμου C, ὡς εἶναι εὐνόητον πρέπει νὰ προσθέσωμεν τὰς ἐπὶ μέρους συνεισφορὰς ὅλων τῶν π - ἠλεκτρονίων:

$$q_j = \sum_i n_i c_{ij}^2 \tag{78}$$

ὅπου n_i εἶναι 1, 2 ἢ 0, ἐὰν ἐπὶ τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ ψ_i εὑρίσκονται, ἀντιστοίχως, ἕν, δύο ἢ οὐδὲν ἠλεκτρόνια.

Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὸ κατιὸν τοῦ ἀλλυλίου $CH_2CHCH_2^+$ θὰ ἔχωμεν δύο π - ἠλεκτρόνια τοποθετημένα εἰς τὸ δεσμευτικὸν μορ. τροχιακὸν ψ_1 (45) Ἡ εἰς αὐτὰ ὀφειλομένη ἠλεκτρονιακὴ πυκνότης ἐπὶ ἑκάστου ἀτόμου C δίδεται διὰ τοῦ διπλασίου τοῦ τετραγώνου τοῦ ἀντιστοίχου συντελεστοῦ:

	1	2	3
$q_j = 2 c_{1j}^2 =$	0.5	1	0.5

Εἰς τὸ κεντρικὸν ἄτομον C ἀντιστοιχεῖ ἓν ἠλεκτρόνιον καί, ἑπομένως, τοῦτο θὰ εἶναι οὐδέτερον, ἐνῷ τὰ ἀκραῖα θὰ εἶναι φορτισμένα μὲ ἡμίσειαν μονάδα στοιχειώδους θετικοῦ φορτίου ἕκαστον. Ἡ διαφορὰ αὕτη, $1-q_j$, ὀνομάζεται πυκνότης φορτίου.

Εἰς τὴν οὐδετέραν ρίζαν ἀλλύλιον, τὸ ἓν ἐπὶ πλέον τῶν δύο προηγουμένων ἠλεκτρόνιον τοποθετεῖται ἐπὶ τοῦ ψ_2 (45). Τοῦτο, ὡς φαίνεται ἐκ τῶν συντελεστῶν τοῦ ψ_2, φορτίζει μόνον τὰ ἀκραῖα ἄτομα, $q_1 = q_3 = 0.5$, ἐνῷ $q_2 = 0$. Ἑπομένως εἰς τὴν οὐδετέραν ρίζαν $CH_2\ CH\ CH_2$ ἡ συνολικὴ ἠλεκτρονιακὴ πυκνότης θὰ εἶναι 1 εἰς ὅλα τὰ ἄτομα C, ἤτοι ἡ πυκνότης φορτίου, μηδέν.

Ὡς εἶναι εὐνόητον, διαφοραὶ πυκνότητος φορτίου εἰς διάφορα ἄτομα ἑνὸς μορίου, εἶναι δυνατὸν νὰ ἑρμηνεύσουν τὴν προσβολὴν τοῦ μορίου ὑπὸ φορτισμένων ἀντιδραστηρίων, κατὰ προτίμησιν εἰς ὡρισμένα σημεῖα αὐτοῦ.

Ἄσκησις: Ποία ἡ πυκνότης φορτίου εἰς τὰ ὑπ' ἀρ. 1 καὶ 2 ἄτομα C τοῦ οὐδετέρου βουταδιενίου; (Ἀπ.: $q_1 = q_2 = 1, 1 - q_1 = 1 - q_2 = 0$).

9. Τάξις δεσμοῦ. Ἐλεύθερον σθένος. Χημικὴ Δραστικότης.

Φυσικὴ σημασία δύναται νὰ ἀποδοθῇ ἐπίσης εἰς τὸ γινόμενον τῶν συντελεστῶν δύο γειτονικῶν ἀτόμων. Ἐὰν δι' ἓν μοριακὸν τροχιακόν, ψ_i, οἱ συντελεσταὶ τῶν ἀτόμων j καὶ k εἶναι ἀντιστοίχως c_{ij} καὶ c_{ik}, κατὰ πρότασιν τοῦ Coulson τὸ γινόμενον $c_{ij} \cdot c_{ik}$ ἐκφράζει τὴν συνεισφορὰν τοῦ ἐπὶ τοῦ ψ_i ἠλεκτρονίου εἰς τὸν σχηματισμὸν δεσμοῦ μεταξὺ τῶν ἀτόμων j καὶ k. Τὸ ἄθροισμα δὲ τῶν ἀντιστοίχων γινομένων δι' ὅλα τὰ π- ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου ὁρίζεται ὡς τάξις τοῦ δεσμοῦ j — k:

$$p_{jk} = \sum_i n_i\, c_{ij} \cdot c_{ik} \tag{79}$$

Πρόκειται βεβαίως περὶ τῆς τάξεως μόνον τοῦ ἐκτοπισμένου δεσμοῦ. Εἰς αὐτὴν πρέπει νὰ προστεθῇ μία μονὰς (ἐκφράζουσα τὸν δεσμὸν σ) ἵνα ἔχωμεν τὴν συνολικὴν πολλαπλότητα τοῦ δεσμοῦ.

Ἂς ὑπολογίσωμεν τὴν τάξιν τῶν δεσμῶν τοῦ βουταδιενίου. Ἔχομεν 4 π- ἠλεκτρόνια τοποθετημένα ἀνὰ δύο εἰς τὰ μοριακὰ τροχιακὰ ψ_1 καὶ ψ_2 (33). Ἑπομένως:

	1 — 2	2 — 3
ψ_2	$2 \times 0.601 \times 0.372$	-2×0.372^2
ψ_1	$2 \times 0.372 \times 0.601$	2×0.601^2
	$p_{12} = 0.894$	$p_{23} = 0.446$

Παρατηροῦμεν ὅτι οἱ κατὰ συνθήκην γραφόμενοι ὡς διπλοῖ δεσμοὶ εἰς τὸ βουταδιένιον (1 — 2 καὶ 3 — 4) εἶναι πράγματι κατά τι ὀλιγώτερον ἀπὸ διπλοῖ, ὁ δὲ κεντρικὸς (2 — 3) κατά τι περισσότερον ἀπὸ ἁπλοῦς. Οὕτω δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν ἀριθμητικῶς τὴν ἔννοιαν τοῦ ἐκτοπισμοῦ τῶν δεσμῶν π.

Ἀκόμη ἓν ἐνδιαφέρον παράδειγμα: Εἰς τὸ τριμεθυλενομεθάνιον (σχ. 104) οἱ τρεῖς δεσμοὶ πρέπει νὰ εἶναι ἰσοδύναμοι. Τὰ 4 π- ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου πρέπει νὰ θεωρηθοῦν τοποθετημένα δύο μὲν εἰς τὸ δεσμευτικὸν ψ_1 (50) καὶ ἀνὰ ἓν εἰς τὰ δύο ἐκφυλισμένα ψ_2 (56) καὶ ψ_3 (57). Ὅθεν, ἡ τάξις τοῦ δεσμοῦ π. χ. 1 — 2 θὰ εἶναι:

$$p_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{6}} + 1 \cdot 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} = 1 / \sqrt{3}$$

Ἡ ὡς ἄνω ὑπολογιζομένη τάξις τῶν δεσμῶν δύναται νὰ χρησιμεύσῃ εἰς τὸν ὑπολογισμὸν μιᾶς ἄλλης ἐπίσης χρησίμου παραμέτρου, ἡ ὁποία ὀνομάζεται ἐλεύθερον σθένος.

Ἐξ ὁρισμοῦ τὸ ἐλεύθερον σθένος, F, ἐπὶ ἑνὸς ἀτόμου C εὑρίσκεται ἐὰν τὸ ἄθροισμα τῶν τάξεων τῶν δεσμῶν οἱ ὁποῖοι τὸ περιβάλλουν ἀφαιρέσωμεν ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ 1.732. Ὁ ἀριθμὸς οὗτος εἶναι ἡ $\sqrt{3}$, ἔχει δὲ ἐπιλεγῇ οὕτως ὥστε τὸ κατὰ τὸν ὁρισμὸν ὑπολογιζόμενον ἐλεύθερον σθένος τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου τοῦ τριμεθυλενομεθανίου νὰ εἶναι μηδὲν ($F_1 = \sqrt{3} - 3 / \sqrt{3} = 0$).

Παραδείγματα: Τὸ ἐλεύθερον σθένος τῶν περιφερειακῶν ἀτόμων C τοῦ τριμεθυλενομεθανίου θὰ εἶναι: $F_2 = F_3 = F_4 = \sqrt{3} - 1 / \sqrt{3} = 2 / \sqrt{3} = 1.16$. Εἰς τὸ βουταδιένιον θὰ ἔχωμεν $F_1 = \sqrt{3} - 0.894 = 0.838$ καὶ $F_2 = \sqrt{3} - (0.894 + 0.446) = 0.392$, ἤτοι μεγαλύτερον εἶναι τὸ ἐλεύθερον σθένος τῶν ἀκραίων ἀτόμων C.

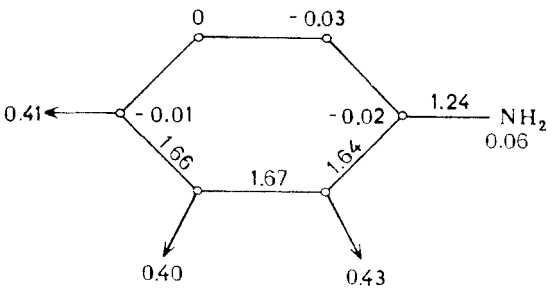
Τὸ ἐλεύθερον σθένος δύναται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς ἑρμηνείαν τῆς κατὰ προτίμησιν προσβολῆς τοῦ μορίου εἰς ὡρισμένα σημεῖα αὐτοῦ, ὑπὸ οὐδετέρων ἀντιδραστηρίων καὶ ἐλευθέρων ριζῶν.

Ἄσκησις: Νὰ ὑπολογισθῇ ἡ τάξις τῶν δεσμῶν εἰς τὸ βενζόλιον καὶ τὸ ἐλεύθερον σθένος τῶν ἀτόμων C αὐτοῦ. (Ἀπ.: $p_{jk} = 2 / 3$, $F_j = 0.40$).

Ἡ κατὰ τὸν ὡς ἄνω ὁρισμὸν (79) ὑπολογιζομένη τάξις τοῦ δεσμοῦ ἔχει δειχθῇ ὑπὸ τοῦ Coulson, ὅτι συνδέεται μὲ τὸ μῆκος τοῦ δεσμοῦ C — C. Εἰς τὰς περιπτώσεις ὅπου τὸ μῆκος τοῦτο εἶναι πειραματικῶς γνωστόν, παρατηρεῖται ὅτι τοῦτο εἶναι σχεδὸν εὐθύγραμμος συνάρτησις τῆς ὑπολογιζομένης τάξεως τοῦ δεσμοῦ, ἀπὸ τῆς τιμῆς 1.20 Å

διὰ $p = 2$ (ἀκετυλένιον) μέχρι 1.54 A διὰ $p = 0$ (αἰθάνιον). Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν μήκη δεσμῶν (πειραματικῶς ἄγνωστα) εἰς μόρια ὑδρογονανθράκων, ἐκ τῆς ὑπολογιζομένης τάξεως αὐτῶν, μὲ ἀκρίβειαν $\pm$ 0.02 A.

Αἱ ὡς ἄνω ὑπολογιζόμεναι δι' ἕκαστον μόριον παράμετροι, πυκνότης φορτίου, τάξις δεσμῶν καὶ ἐλεύθερον σθένος, εἴθισται νὰ ἀποδίδωνται συνοπτικῶς εἰς μοριακὰ διαγράμματα. Ὡς παράδειγμα, εἰς τὸ σχῆμα 111 δίδεται τὸ μοριακὸν διάγραμμα τῆς ἀνιλίνης. Τὰ ἐλεύθερα σθένη δεικνύονται διὰ βελῶν. Πλησίον ἑκάστου ἀτόμου τοῦ σκελετοῦ ἀναφέ-



Σχ. 111. Μοριακὸν διάγραμμα ἀνιλίνης.

ρεται ἡ πυκνότης φορτίου, κατὰ μῆκος δὲ τῶν διαφόρων δεσμῶν, ἡ (ὁλικὴ) τάξις αὐτῶν. Ἄτομα καὶ δεσμοὶ συμμετρικῶς ἰσοδύναμοι ἔχουν ὡς εἶναι εὐνόητον τὰς αὐτὰς τιμὰς παραμέτρων.

Σημαντικὸς ἀριθμὸς ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν κατὰ τὸ πρόσφατον παρελθὸν ἔχει ἀφιερωθῆ εἰς τὴν σύγκρισιν τῶν ὡς ἄνω θεωρητικῶς ὑπολογιζομένων παραμέτρων q, p, F κλπ. μὲ πειραματικὰ μεγέθη, ὡς π. χ. μὲ σταθερὰς ταχύτητος ἀντιδράσεων διαφόρων ὀργανικῶν οὐσιῶν μὲ τὸ αὐτὸ ἀντιδραστήριον, αἱ δὲ τοιαῦται συγκρίσεις πολλάκις ἀποκαλύπτουν θαυμασίας ἀναλογίας μεταξὺ θεωρητικῶν καὶ πειραματικῶν μεγεθῶν. Οὕτως ἔχει δημιουργηθῆ ἐκ τῶν πραγμάτων ἓν ὁλόκληρον κεφάλαιον τῆς Κβαντικῆς Χημείας (ἴσως τὸ πλέον ἐνδιαφέρον) τὸ ὁποῖον εἶναι γνωστὸν ὡς Χημικὴ Δραστικότης. Δύναται νὰ λεχθῆ ἀφόβως ὅτι ἡ Χημικὴ Δραστικότης εἶναι ὁ κλάδος πρὸς τὸν ὁποῖον σήμερον κατὰ προτίμησιν στρέφεται ἡ Κβαντοχημικὴ ἔρευνα ([42]). Ἐν ὄψει ὅμως τῶν ἐγγενῶν δυσχερειῶν τῶν Κβαντοχημικῶν ὑπολογισμῶν δύναται ἐπίσης νὰ διατυπωθῆ ἡ πρόβλεψις ὅτι θὰ παρέλθουν ἀρκετὰ ἔτη, ἴσως καὶ δεκαετίαι, προτοῦ ἡ ἔρευνα δυνηθῆ νὰ ἀποκρυσταλλωθῆ εἰς συγκεκριμένα πορίσματα γενικῆς καὶ πρακτικῆς χρησιμότητος. Πρὸς τοῦτο

δὲ δὲν ἀρκεῖ ἡ ἀναζήτησις νέων πειραματικῶν δεδομένων, καθ' ὅσον τὰ ὑπάρχοντα εἶναι ἤδη ὑπερεπαρκῆ. Πρωτίστως ὑπάρχει μεγάλη ἀνάγκη βελτιώσεως τῶν θεωρητικῶν μεθόδων ὑπολογισμοῦ τῶν μοριακῶν παραμέτρων, ὡς σκιαγραφεῖται εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον.

10. Βελτιώσεις τῆς Θεωρίας Hückel.

Ἡ βελτίωσις τῆς Θεωρίας Hückel δύναται νὰ γίνῃ ἀφ' ἑνὸς μὲν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ἐπεκτάσεως αὐτῆς εἰς μόρια μὲ ἑτεροάτομα (κυρίως N καὶ O), ἀφ' ἑτέρου δὲ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ἐλαφρύνσεως τῶν βαρειῶν ἁπλοποιήσεων τὰς ὁποίας ἐν ἀρχῇ εἶχεν εἰσαγάγει. Ἀπόπειραι ἔχουν γίνῃ πρὸς ἀμφοτέρας τὰς κατευθύνσεις, ὡς κατωτέρω:

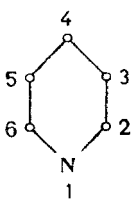
Ἑτεροάτομα: Τὸ πρόβλημα τὸ ὁποῖον ἀναφύεται κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς θεωρίας εἰς μόρια μὲ ἑτεροάτομα, ὡς π. χ. τῆς πυριδίνης, C_5H_5N, εἶναι ποία ἡ τιμὴ τοῦ ὁλοκληρώματος Coulomb διὰ τὸ ἑτεροάτομον (π. χ. N) καὶ ποία ἡ τοῦ ὁλοκληρώματος συντονισμοῦ μεταξὺ οὐτοῦ καὶ τῶν μετ' αὐτοῦ συνδεομένων ἀτόμων C. Τοῦτο ἀντιμετωπίζεται κατὰ τρόπον μὴ περιπλέκοντα ὑπερβολικῶς τοὺς ὑπολογισμοὺς ὡς ἑξῆς:

Θεωροῦνται ὡς πρότυπα τὸ ὁλοκλήρωμα Coulomb α_0 καὶ συντονισμοῦ β_0 τοῦ μορίου τοῦ βενζολίου. Βάσει αὐτῶν ἐκφράζονται τὰ ὁλοκληρώματα συντονισμοῦ β_{c-x} (διὰ τὸν δεσμὸν τοῦ ἑτεροατόμου X μὲ γειτονικὸν ἄτομον C) καὶ Coulomb α_x (διὰ τὸ ἑτεροάτομον X) τῇ βοηθείᾳ τῶν ἐμπειρικῶν παραμέτρων k_{cx} καὶ h_x ὡς ἑξῆς:

$$\alpha_x = \alpha_0 + h_x \ \beta_0 \tag{80}$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \ \beta_0 \tag{81}$$

Ἐπὶ παραδείγματι, διὰ τὴν πυριδίνην, ἡ σαικουλικὴ ἐξίσωσις (κατὰ τὸ πρότυπον τῆς (26) σελ. 374) θὰ εἶναι ἡ (82):



$$\begin{vmatrix} \alpha_N - E & \beta_{CN} & 0 & 0 & 0 & \beta_{CN} \\ \beta_{CN} & \alpha_0 - E & \beta_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_0 & \alpha_0 - E & \beta_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_0 & \alpha_0 - E & \beta_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \alpha_0 - E & \beta_0 \\ \beta_{CN} & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \alpha_0 - E \end{vmatrix} = 0 \tag{82}$$

Ἐὰν δέ, ὡς συνήθως πράττομεν κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς Θεωρίας Hückel, διαιρέσωμεν ὅλα τὰ στοιχεῖα τῆς (82) διὰ β_0 καὶ θέσωμεν $x = (\sigma_0 - E)/\beta_0$, (βλ. σελ. 375), θὰ λάβωμεν τὴν (83), ὅπου αἱ παράμετροι h_N καὶ k_{CN} ἔχουν ὡρισμένην τιμήν

$$\begin{vmatrix} x+h_N & k_{CN} & 0 & 0 & 0 & k_{CN} \\ k_{CN} & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ k_{CN} & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (83)$$

Σημαντικὸς ἀριθμὸς θεωρητικῶν ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν ἔχει ἀφιερωθῆ εἰς τὴν ἀπόπειραν προσδιορισμοῦ τῶν καταλληλοτέρων τιμῶν διὰ τὰς παραμέτρους h καὶ k διὰ διάφορα ἑτεροάτομα ([33]), ἀλλὰ γενικῶς παραδεδεγμέναι τιμαὶ δὲν ὑπάρχουν. Εἰς εἰδικὰ συγγράμματα δύναται ἐν τούτοις νὰ ἀνεύρῃ κανεὶς τὰς κατὰ τὴν γνώμην τοῦ ἑκάστοτε συγγραφέως καταλληλοτέρας τιμὰς h καὶ k διὰ διαφόρους περιπτώσεις *.

Κατὰ τὰ λοιπά, ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἐνεργείας καὶ τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως διὰ τὰ διάφορα μοριακὰ τροχιακὰ γίνεται γενικῶς ὡς ἐσκιαγραφήθη εἰς τὰς § **4** καὶ § **5**.

Ἡμιεμπειρικαὶ μέθοδοι: Ἐπειδή, ὡς εἴδομεν, κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς Θεωρίας Hückel, οὐδενὸς ὁλοκληρώματος ἐπιδιώκεται ὁ ὑπολογισμός, ἀλλὰ ταῦτα λαμβάνονται ὡς ἐμπειρικαὶ παράμετροι α καὶ β, ἡ θεωρία αὕτη δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς μέθοδος μᾶλλον ἐμπειρική.

Ἀντιθέτως, ὡς μὴ ἐμπειρικὴ χαρακτηρίζεται μία μέθοδος ὑπολογισμοῦ ἐὰν ἀνταποκρίνεται εἰς τὰς ἑξῆς θεωρητικὰς ἀπαιτήσεις:

1. Ὁ χρησιμοποιούμενος Χαμιλτώνειος νὰ εἶναι πολυηλεκτρονικός, νὰ περιέχῃ δηλ. ὅρους ἐκφράζοντας τὴν κινητικὴν καὶ δυναμικὴν ἐνέργειαν ὅλων τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ μορίου, ἢ τοὐλάχιστον ὅλων τῶν π- ἠλεκτρονίων αὐτοῦ (βλ. § XII, **1**, σελ. 334).

2. Ἡ μοριακὴ κυματικὴ συνάρτησις (δι' ὅλα τὰ θεωρούμενα ἠλεκτρόνια) νὰ ἔχῃ τὴν μορφὴν ὁριζούσης Slater (βλ. § VI, **11**, σελ. 115), τῆς ὁποίας τὰ στοιχεῖα εἶναι γινόμενα ἑνὸς μοριακοῦ τροχιακοῦ ἐπὶ μίαν συνάρτησιν αὐτοστροφῆς, α ἢ β. Τὰ μοριακὰ τροχιακὰ δύνανται

---

* Βλ. A. Streitwieser ([33]), σελ. 135.

νὰ ἔχουν τὴν μορφὴν γραμμικῶν συνδυασμῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν.

3. Κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως τῶν μοριακῶν τροχιακῶν διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἐλαχιστοποιήσεως τῆς ἐνεργείας, νὰ ὑπολογίζεται ἡ τιμὴ ὅλων τῶν παρουσιαζομένων ὁλοκληρωμάτων, Coulomb, συντονισμοῦ, πυρηνικῆς ἕλξεως, ἀμοιβαίας ἠλεκτρονιακῆς ἀπώσεως κλπ.

4. Περαιτέρω μία τοιαύτη μέθοδος εἶναι δυνατὸν νὰ κάμῃ χρῆσιν τῆς ἀρχῆς τῆς αὐτοσυνεπείας, κατὰ τὸ πρότυπον τῆς μεθόδου Hartree - Fock διὰ πολυηλεκτρονικὰ ἄτομα (βλ. § VI, **13**, σελ. 120). Δηλ. ὑποτίθεται πρῶτον ἓν σύνολον δοκιμαστικῶν μοριακῶν τροχιακῶν (τῶν ὁποίων οἱ συντελεσταὶ ἀναμίξεως ἔχουν ὑπολογισθῆ διὰ τῆς ἁπλῆς Θεωρίας Hückel) καὶ ἐπ' αὐτῶν θεωροῦνται τοποθετημένα τὰ ὑπὸ μελέτην ἠλεκτρόνια. Ἐν συνεχείᾳ, ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια ἑκάστου ἠλεκτρονίου ὑπολογίζεται ἐντὸς τοῦ συγκεκριμένου ἠλεκτροστατικοῦ πεδίου τὸ ὁποῖον δημιουργοῦν οἱ πυρῆνες καὶ τὰ λοιπὰ ἠλεκτρόνια καὶ οὕτω συγκροτεῖται ὁ συνολικὸς Χαμιλτώνειος τελεστὴς δι' ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια. Τῇ βοηθείᾳ αὐτοῦ τοῦ τελεστοῦ ὑπολογίζονται νέοι, βελτιωμένοι συντελεσταὶ ἀναμίξεως διὰ τὰ μοριακὰ τροχιακά, ἐξ αὐτῶν καλύτερος Χαμιλτώνειος κ. ο. κ. μέχρις ὅτου εἷς κύκλος ὑπολογισμοῦ δώσῃ τοὺς αὐτοὺς συντελεστὰς ὡς καὶ ὁ ἀμέσως προηγούμενος. Αἱ λεπτομέρειαι μιᾶς τοιαύτης μεθόδου SCF ἔχουν περιγραφῆ ὑπὸ τοῦ Roothaan (*Rev. Modern Physics*, **23** No 2, 69 — 89 (1951)).

Μεταξὺ τῆς ἀφελοῦς (ὡς πολλάκις χαρακτηρίζεται) μεθόδου Hückel καὶ τῆς αὐστηρᾶς ἀλλὰ δυσχρήστου μεθόδου SCF, εὑρίσκονται διάφοροι ἡμιεμπειρικαὶ μέθοδοι ἐκ τῶν ὁποίων ἡ τοῦ Pople καὶ ἡ τῶν Pariser καὶ Parr εἶναι αἱ πλέον δημοφιλεῖς. Εἰς τὰς μεθόδους αὐτὰς γίνονται ὡρισμέναι ἁπλοποιήσεις εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῶν διαφόρων μοριακῶν ὁλοκληρωμάτων, ἀλλὰ ὄχι τόσον ριζικαὶ ὡς εἰς τὴν μέθοδον Hückel. Ἡ μέθοδος Pople χρησιμοποιεῖ τὴν ἀρχὴν τῆς αὐτοσυνεπείας (*Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)), ἐνῶ ἡ τῶν Pariser - Parr τὴν ἀρχὴν τῆς ἀπεικονιστικῆς ἀλληλεπιδράσεως (*J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953)) (Βλ. ἐπίσης Streitwieser ([33]) σελ. 449, Pilar([35]) σελ. 674 κλπ.).