ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIV

ΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ

1. Διάκρισις τῶν μοριακῶν τροχιακῶν εἰς εἴδη συμμετρίας.

Ἡ ὕπαρξις στοιχείων συμμετρίας εἰς ἓν μόριον ἔχει μεγάλην ἀξίαν, ἐὰν γνωρίζωμεν πῶς νὰ ἐκμεταλλευθῶμεν τὸ γεγονὸς αὐτό, πρὸς εὔκολον ἐξαγωγὴν ὡρισμένων χρησίμων συμπερασμάτων.

Στοιχεῖα συμμετρίας ἑνὸς στερεοῦ σώματος εἶναι τὰ γνωστὰ ἤδη ἐκ τῆς μακροσκοπικῆς Κρυσταλλογραφίας ἐπίπεδα συμμετρίας, ἄξονες ὡρισμένης τάξεως, ἄξονες περιστροφῆς καὶ ἀνακλάσεως καὶ κέντρον συμμετρίας.

Ἀπὸ ἀπόψεως συμμετρίας ἓν μόριον θεωρεῖται ὡς συγκρότημα ἀτόμων εὑρισκομένων εἰς σταθερὰς μεταξύ των ἀποστάσεις. Ἄτομα τοῦ αὐτοῦ χημικοῦ στοιχείου θεωροῦνται βεβαίως ὡς ἀδιάκριτα μεταξύ των. Οὕτως, ἐὰν ἓν ἄτομον τοῦ μορίου μετὰ τὴν τέλεσιν μιᾶς πράξεως συμμετρίας ἔρχεται εἰς τὴν θέσιν τὴν ὁποίαν προηγουμένως κατεῖχεν ἓν ἄλλο ἄτομον τοῦ αὐτοῦ χημικοῦ στοιχείου καὶ ἐὰν τὸ αὐτὸ συμβαίνῃ δι' ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ μορίου, ὁπότε ὡς εἶναι εὐνόητον ἡ νέα θέσις τοῦ μορίου εἶναι φυσικῶς ἀδιάκριτος τῆς προηγουμένης, τότε λέγομεν ὅτι τὸ μόριον ἔχει τὸ ἀντίστοιχον στοιχεῖον συμμετρίας.

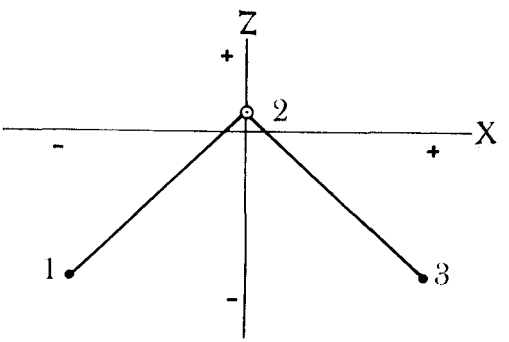
Τὰ ἐπίπεδα συμμετρίας συμβολίζονται διὰ σ, τὸ κέντρον συμμετρίας διὰ i καὶ οἱ ἄξονες διὰ C μὲ δεξιὸν ὑποδείκτην τὴν τάξιν αὐτῶν π. χ. C_3 σημαίνει τὴν ὕπαρξιν ἄξονος συμμετρίας τρίτης τάξεως. Ἐπὶ παραδείγματι, ἀνατρέχοντες εἰς τὸ σχῆμα 70 (σελ. 291), παρατηροῦμεν ὅτι τὸ μόριον τῆς φορμαλδεΰδης H_2CO (σχ. 70, 2) ἔχει δύο ἐπίπεδα συμμετρίας, σ καὶ σ', τὰ τῶν ἀξόνων AB καὶ AC, καὶ ἕνα ἄξονα συμμετρίας δευτέρας τάξεως C_2, τὸν A. Τὰ μόρια CH_3Cl καὶ $HCCl_3$ ἔχουν ἕνα ἄξονα τρίτης τάξεως C_3, τὸν A καὶ τρία κατακόρυφα καὶ ἰσοδύναμα ἐπίπεδα συμμετρίας, 3σ, συμπίπτοντα ἕκαστον μὲ τὸ ἐπίπεδον ἑνὸς δεσμοῦ C — H καὶ ἑνὸς C — Cl. Μόρια μὲ ἐπίπεδον τριγωνικὴν

διάταξιν, ὡς τὰ ἰόντα CO_3^{--} καὶ NO_3^-, ἔχουν ἕνα ἄξονα τρίτης τάξεως, C_3, διερχόμενον διὰ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου καθέτως πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου καὶ τρεῖς ἄξονας δευτέρας τάξεως $3\,C_2$, συμπίπτοντας μὲ τοὺς δεσμοὺς C — O ἢ N — O. Ἐπειδὴ δὲ κατὰ κανόνα ὁ ἄξων συμμετρίας τῆς μεγίστης τάξεως λαμβάνεται ὡς ἄξων τῶν Z, δηλ. νοεῖται κατακόρυφος, τὰ ἐπίπεδα συμμετρίας ἑνὸς μορίου διακρίνονται εἰς σ_h ἐὰν εἶναι ὁριζόντια (δηλ. κάθετα ἐπὶ τὸν ἄξονα μεγίστης τάξεως) καὶ σ_v ἐὰν εἶναι κατακόρυφα *. Οὕτω τὰ CO_3^{--} καὶ NO_3^- ἔχουν ἓν ὁριζόντιον ἐπίπεδον συμμετρίας, σ_h (τὸ τοῦ μορίου) καὶ τρία κατακόρυφα, $3\,\sigma_v$, διχοτομοῦντα τὰς τρεῖς γωνίας δεσμῶν. Τὸ ἐπίπεδον μόριον C_2H_4 ἔχει τρεῖς ἄξονας δευτέρας τάξεως (καθέτους μεταξύ των) C_2, C_2', C_2'', τρία ἐπίπεδα (κάθετα μεταξύ των) σ, σ', σ'' καὶ κέντρον συμμετρίας, i.

Ἄξονα συμμετρίας ἀπείρου τάξεως, C_∞, ἔχουν τὰ εὐθύγραμμα μόρια, τὸν ἄξονα τοῦ μορίου. Οὗτος εἶναι ἀπείρου τάξεως διότι τὸ μόριον περιστρεφόμενον περὶ τὸν ἄξονα αὐτὸν κατὰ $2\,\pi$ ἔρχεται ἀπείρους φορὰς εἰς θέσιν ἀδιάκριτον τῆς ἀρχικῆς.

Πλήρης μελέτη τῶν πράξεων συμμετρίας δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ γίνῃ ἐν τῷ πλαισίῳ στοιχειώδους συγγράμματος, ὡς ἐν προκειμένῳ. Τοῦτο δὲ ἁπλῶς διὰ λόγους ἀνεπαρκείας χώρου καὶ ὄχι διότι τὸ θέμα παρουσιάζει δυσνόητον τινὰ πλευράν. Ἡ βραχεῖα ὡς ἄνω ὑπόμνησις εἶναι ἀρκετὴ διὰ τὰ ἐν συνεχείᾳ.

Σημασίαν διὰ τὴν Θεωρίαν τῶν Μοριακῶν Τροχιακῶν ἔχει ὁ κανών, κατὰ τὸν ὁποῖον ἓν μὴ ἐκφυλισμένον μοριακὸν τροχιακὸν δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι ἀσύμμετρον ὡς πρὸς ἓν οἱονδήποτε στοιχεῖον συμμετρίας τοῦ μορίου, ἀλλὰ πρέπει νὰ εἶναι εἴτε συμμετρικὸν ἢ ἀντισυμμετρικόν. Ἡ ἰσχὺς τοῦ κανόνος αὐτοῦ δύναται εὐκόλως νὰ καταδειχθῇ δι' ἑνὸς παραδείγματος :



Σχ. 112.

* Οἱ ὑποδεῖκται h καὶ v εἶναι τὰ ἀρχικὰ τῶν *horizontal* καὶ *vertical*.

Ἔστω ἓν μόριον μὲ ἕνα ἄξονα C_2 καὶ δύο ἐπίπεδα σ_υ, σ'_υ ὡς τὸ H_2O (σχ. 112). Τὴν θέσιν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου, ὡς καὶ τῶν διαφόρων σημείων τοῦ χώρου, ἀναφέρομεν εἰς σύστημα, ἔστω, καρτεσιανῶν συντεταγμένων μὲ ἀρχὴν τὸ κέντρον βάρους τοῦ μορίου, ἄξονα τῶν Z συμπίπτοντα μὲ τὸν C_2 καὶ Y κάθετον ἐπὶ τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου. Ἔστω ἐπίσης ὅτι ὁρίζομεν ὡς θετικὴν φορὰν τῶν Z τὴν ἐκ τοῦ κέντρου βάρους πρὸς τὸ ἄτομον O, διὰ δὲ τὸν X τοιαύτην ὥστε τὸ ὑπ' ἀρ. 3 ἄτομον νὰ ἔχῃ θετικὴν συντεταγμένην x.

Κατὰ τὴν Θεωρίαν MO, ἓν ἠλεκτρόνιον τοῦ μορίου θεωροῦμεν ὅτι περιγράφεται ὑπὸ τοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ ἐπὶ τοῦ ὁποίου ὑποτίθεται τοποθετημένον. Τοῦτο δὲ εἶναι μία συνάρτησις ψ (x, y, z), τοιαύτη ὥστε, εἰς σημεῖον τοῦ χώρου ἔστω (x_1, y_1, z_1), τὸ τετράγωνον τῆς ἀπολύτου τιμῆς αὐτῆς $|\psi(x_1, y_1, z_1)|^2$ νὰ δίδῃ τὴν πυκνότητα φορτίου τὴν ὀφειλομένην εἰς τὸ ἐν λόγῳ ἠλεκτρόνιον.

Τὴν περιστροφὴν τοῦ μορίου περὶ ἕνα ἄξονα ἕως ὅτου ἔλθῃ εἰς θεσιν ἀδιάκριτον τῆς ἀρχικῆς, δυνάμεθα ἐξ ἴσου καλῶς νὰ φαντασθῶμεν ὡς περιστροφὴν τοῦ συστήματος συντεταγμένων κατ' ἀντίθετον φορὰν καὶ ἐπὶ ἴσην γωνίαν. Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὸ σχῆμα 112, ἀντὶ νὰ περιστρέψωμεν τὸ μόριον περὶ τὸν ἄξονα C_2 κατὰ 180^0, περιστρέφομεν τὸ σύστημα συντεταγμένων περὶ τὸν ἄξονα τῶν Z κατὰ 180^0. Ἓν σημεῖον τοῦ μορίου, τὸ ὁποῖον, εἰς τὸν προσανατολισμὸν τῶν ἀξόνων, ὡς εἰς τὸ σχ. 112, θὰ εἶχε συντεταγμένας ἔστω x, y, z, εἰς τὸ νέον σύστημα (μετὰ τὴν περιστροφὴν) θὰ ἔχῃ ἔστω x', y', z'. Εἶναι δὲ προφανὲς ὅτι $x' = -x$, $y' = -y$, καὶ $z' = z$. Εἰς τὸ αὐτὸ σημεῖον τοῦ μορίου τὸ μοριακὸν τροχιακὸν ὡς πρὸς τὸ νέον σύστημα συντεταγμένων θὰ ἔχῃ τὴν τιμὴν $\psi(-x, -y, z)$, ἐνῶ προηγουμένως εἶχεν $\psi(x, y, z)$. Πρέπει δὲ $|\psi(-x, -y, z)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2$ διότι, προφανῶς, ἡ τιμὴ τῆς ἠλεκτρονιακῆς πυκνότητος δὲν μπορεῖ νὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν προσανατολισμὸν τῶν ἀξόνων τοῦ συστήματος ἀναφορᾶς! Ἤτοι τὸ μοριακὸν τροχιακὸν πρέπει νὰ εἶναι μία συνάρτησις τῶν μεταβλητῶν x, y, z, τοιαύτης μορφῆς ὥστε ἡ ἀπόλυτος τιμὴ αὐτῆς νὰ μὴ μεταβάλλεται διὰ τῶν ἀντικαταστάσεων (1), αἱ ὁποῖαι ἐκφράζουν

$$\mathbf{C_2(z)} \qquad \begin{array}{l} x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \\ z \rightarrow z \end{array} \qquad (1)$$

τὴν τέλεσιν τοῦ συμμετρικοῦ μετασχηματισμοῦ C_2 περὶ τὸν ἄξονα τῶν Z. Τὸ πρόσημον βεβαίως τῆς συναρτήσεως δύναται νὰ ἀλλάσσῃ καθ' ὅσον τοῦτο δὲν ἐπηρεάζει τὸ τετράγωνον αὐτῆς.

Τὴν ἐκτέλεσιν τῶν ἀντικαταστάσεων (1) ἐπὶ μιᾶς συναρτήσεως, ψ, δυνάμεθα νὰ συμβολίσωμεν ὡς δρᾶσιν τοῦ τελεστοῦ $\mathbf{C_2(z)_{op}}$ ἐπ' αὐτῆς, δηλ. διά: $\mathbf{C_2(z)_{op}}\psi$. Κατὰ ταῦτα, διὰ νὰ εἶναι ἡ συνάρτησις ψ παραδεκτὴ ὡς μοριακὸν τροχιακὸν ἑνὸς μορίου ἔχοντος τὸ στοιχεῖον συμμετρίας $C_2(z)$, πρέπει νὰ ὑπακούῃ εἰς μίαν ἐκ τῶν δύο σχέσεων (2α) ἢ (2β):

$$\mathbf{C_2(z)_{op}}\psi = \psi \qquad (2\alpha)$$

$$\mathbf{C_2(z)_{op}}\psi = -\psi \qquad (2\beta)$$

Ἐὰν αὕτη παραμένῃ ἐντελῶς ἀμετάβλητος διὰ τῶν ἀντικαταστάσεων (1), δηλ. ἐὰν ὑπακούῃ εἰς τὴν (2α) ὀνομάζεται συμμετρικὴ ὡς πρὸς τὸν ἄξονα συμμετρίας $C_2(z)$. Ἐὰν διατηρῇ μὲν τὴν ἀπόλυτον τιμήν της, ἀλλὰ ἀλλάσσει πρόσημον, ὡς εἰς τὴν (2β), τότε ὀνομάζεται ἀντισυμμετρικὴ ὡς πρὸς τὸν ἄξονα $C_2(z)$.

Ἐπεκτείνοντες τοὺς ἰδίους ὡς ἄνω συλλογισμοὺς καὶ εἰς ἄλλα στοιχεῖα συμμετρίας, θὰ καταλήξωμεν εἰς ἀνάλογα συμπεράσματα. Οὕτω, ἀνάκλασις τοῦ μορίου H_2O ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου ZY, τὸ ὁποῖον εἶναι ἐπίπεδον συμμετρίας αὐτοῦ $\sigma_v(yz)$ (σχ. 112), σημαίνει μόνον ἀντικατάστασιν τῶν συντεταγμένων x ὑπὸ −x:

$$\mathbf{\sigma_v\,(yz)} \qquad \begin{array}{ccc} x & \rightarrow & -x \\ y & \rightarrow & y \\ z & \rightarrow & z \end{array} \qquad (3)$$

Τὰ δὲ μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ H_2O δύνανται νὰ εἶναι συναρτήσεις εἴτε συμμετρικαὶ ἢ ἀντισυμμετρικαὶ ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδνν $\sigma_v(yz)$, ἀλλὰ ὄχι ἀσύμμετροι.

Ἐὰν τὸ μόριον ἔχῃ κέντρον συμμετρίας, i, ἀναστροφή του ὡς πρὸς τὸ i ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ἀντικαταστάσεων (4):

$$\mathbf{i} \qquad \begin{array}{ccc} x & \rightarrow & -x \\ y & \rightarrow & -y \\ z & \rightarrow & -z \end{array} \qquad (4)$$

καί, πάλιν, τὰ μοριακὰ τροχιακά του πρέπει νὰ εἶναι συμμετρικὰ ἢ ἀντισυμμετρικὰ ὡς πρὸς τὸ i.

Ἐάν ἀνατρέξωμεν εἰς τὰ παραδείγματα μορίων, τῶν ὁποίων ἔχομεν ὑπολογίσει μοριακὰ τροχιακά, θὰ διαπιστώσωμεν ὅτι πάντοτε τὰ μὴ ἐκφυλισμένα τοιαῦτα, ὡς πρὸς ἓν συγκεκριμένον στοιχεῖον συμμε-

τρίας ἦσαν εἴτε συμμετρικὰ ἢ ἀντισυμμετρικά. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ μόριον τῆς ναφθαλίνης (σχ. 106) ἔχει τὰ ἑξῆς στοιχεῖα συμμετρίας: $C_2(x)$, $C_2(y)$, $C_2(z)$, i, $\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$, $\sigma(xz)$. Τὰ ὑπολογισθέντα ὡς π-μοριακὰ τροχιακὰ διὰ τὸ μόριον αὐτὸ (Πίναξ 107, σελ. 392) ἔχουν ὅλα ἐκ κατασκευῆς ἓν δεσμικὸν ἐπίπεδον τὸ τοῦ μορίου, (XY), (διότι τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ p_z, ἐκ τῶν ὁποίων συντίθενται ἔχουν ἤδη αὐτὸ τὸ ἐπίπεδον ὡς δεσμικὸν ἐπίπεδον). Ἑπομένως εἶναι ὅλα ἀντισυμμετρικὰ ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδον XY, διότι ἀνάκλασις τοῦ μορίου ἐπὶ τοῦ XY (δηλ. $z \rightarrow -z$) σημαίνει ἁπλῶς ἀλλαγὴν προσήμου εἰς ὅλα τὰ p_z καὶ ἑπομένως καὶ εἰς τὰ ψ_π. Ὡς πρὸς τὰ ἄλλα δύο ἐπίπεδα συμμετρίας τοῦ μορίου, τὰ $\sigma(yz)$ καὶ $\sigma(xz)$, δυνάμεθα νὰ ἐλέγξωμεν ἓν ἕκαστον τῶν ψ_π βάσει τῶν εὑρεθεισῶν τιμῶν τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως (Πίναξ 107). Ἂς λάβωμεν τὸ $\sigma(xz)$.

Ὡς πρὸς τὸ $\sigma(xz)$ τὰ ἄτομα ὑπ' ἀρ. 1, 2, 3, 4 καὶ 5 εἶναι ἰσοδύναμα ἀντιστοίχως τῶν 10, 9, 8, 7 καὶ 6. Παρατηροῦντες δὲ τὸν πίνακα 107 διαπιστοῦμεν ὅτι πάντοτε οἱ συντελεσταὶ τῶν ἀτόμων 1 καὶ 10 (ὡς ἐπίσης καὶ τῶν ἄλλων ἀντιστοίχων) εἶναι ἴσοι ἢ ἀντίθετοι. Συγκεκριμένως, εἰς τὸ ψ_1 παρατηροῦμεν ὅτι $c_1 = c_{10}$, $c_2 = c_9$, . . ., $c_5 = c_6$. Ἑπομένως τὸ ψ_1 εἶναι συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ $\sigma(xz)$. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸ ψ_2. Τὸ ψ_3 ὅμως εἶναι ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ $\sigma(xz)$ διότι (διὰ τὸ ψ_3) ἔχομεν $c_1 = -c_{10}$, $c_2 = -c_9$, . . ., $c_5 = -c_6$, δηλ. ἐὰν ἡ συνάρτησις ψ_3 ληφθῇ ὡς ἔχουσα θετικὰς τιμὰς εἰς τὸ χῶρον ἄνωθεν τῶν ἀτόμων 1—5, θὰ ἔχῃ ἀρνητικὰς τιμὰς ἄνωθεν τῶν 6—10. Τὸ ψ_5 εἶναι, ὁμοίως, ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ $\sigma(xz)$, ἐνῷ τὸ ψ_4 εἶναι συμμετρικόν.

Ἡ συμμετρικότης ὡς πρὸς τὰ λοιπὰ στοιχεῖα συμμετρίας δύναται νὰ ἐλεγχθῇ ἀναλόγως. Ἐπὶ παραδείγματι, ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας τὰ ἄτομα 1 καὶ 6 εἶναι ἰσοδύναμα (καὶ ἀναλόγως τὰ λοιπά). Ἀλλὰ ἀναστροφὴ ὡς πρὸς τὸ i φέρει ἓν σημεῖον ἄνω τοῦ ἀτόμου 1 εἰς ἀντίστοιχον θέσιν ἀλλὰ κάτω τοῦ ἀτόμου 6. Εἰς τὰ δύο αὐτὰ σημεῖα τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ p_1 καὶ p_6 ἔχουν ἀντιθέτους τιμάς Ἑπομένως, ἐὰν οἱ συντελεσταὶ c_1 καὶ c_6 εἶναι ἴσοι (ὡς ἐπίσης καὶ $c_2 = c_7$ . . . $c_5 = c_{10}$), τὸ ψ εἶναι ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας, συμμετρικὸν δέ, ἐὰν $c_1 = -c_6$ . . . $c_5 = -c_{10}$. Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα 113 σημειοῦται ἡ συμμετρικότης (διὰ $+1$) ἢ ἀντισυμμετρικότης (διὰ -1) τῶν π-μοριακῶν τροχιακῶν τῆς ναφθαλίνης, $\psi_1 - \psi_5$ τοῦ πίνακος 107, ὡς πρὸς τὰ διάφορα στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου, μὲ ἄξονας ὡς εἰς τὸ σχῆμα 106:

Πίναξ 113. Εἶδος συμμετρίας τῶν μοριακῶν τροχιακῶν τοῦ πίνακος 107.

Στοιχεῖα συμμετρίας:	$C_2(x)$,	$C_2(y)$,	$C_2(z)$,	i,	$\sigma(xy)$,	$\sigma(xz)$,	$\sigma(yz)$	Εἶδος
ψ_5	+1	+1	+1	−1	−1	−1	−1	A_u
ψ_4	−1	−1	+1	−1	−1	+1	+1	B_{1u}
ψ_3	+1	−1	−1	+1	−1	−1	+1	B_{3g}
ψ_2	−1	+1	−1	+1	−1	+1	−1	B_{2g}
ψ_1	−1	−1	+1	−1	−1	+1	+1	B_{1u}

Οἱ ἀριθμοὶ + 1 καὶ — 1 τοῦ πίνακος 113 εἶναι μία περίπτωσις χαρακτήρων τῶν διαφόρων εἰδῶν ὡς πρὸς τὰ ἀντίστοιχα στοιχεῖα συμμετρίας. Π.χ. ὁ χαρακτὴρ τοῦ εἴδους A_u ὡς πρὸς τὸν $C_2(x)$ εἶναι + 1, ὡς πρὸς τὸ i, — 1 κλπ. Ἐὰν τὰ μοριακὰ τροχιακὰ εἶναι μὴ ἐκφυλισμένα, ὡς τὰ τῆς ναφθαλίνης, οἱ χαρακτῆρες δεικνύουν ἁπλῶς ἐὰν ταῦτα εἶναι συμμετρικὰ (+ 1) ἢ ἀντισυμμετρικὰ (— 1) ὡς πρὸς τὰ διάφορα στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου. Εἰς περίπτωσιν ἐκφυλισμοῦ, ὁ χαρακτὴρ εἶναι περισσότερον σύνθετος ἔννοια. Μοριακὰ τροχιακὰ ἔχοντα τοὺς αὐτοὺς χαρακτῆρας ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας ἀνήκουν εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος. Ἐπὶ παραδείγματι τὰ ψ_1 καὶ ψ_4 ἀνήκουν εἰς τὸ εἶδος B_{1u}. Διάφορα εἴδη παρουσιάζουν γενικῶς διαφορὰν χαρακτήρων τοὐλάχιστον ὡς πρὸς ἓν στοιχεῖον συμμετρίας.

Ἡ διάκρισις τῶν μοριακῶν συναρτήσεων εἰς διάφορα εἴδη συμμετρίας διευκολύνει πολλάκις εἰς τὸ νὰ διακρίνωμεν ὅτι ὡρισμένα ὁλοκληρώματα πρέπει νὰ μηδενίζωνται λόγῳ συμμετρίας καί, οὕτω, νὰ ἁπλοποιήσωμεν σημαντικῶς τοὺς ὑπολογισμούς μας. Ἂς θεωρήσωμεν τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως S_{ij}:

$$S_{ij} = \int \psi_i \, \psi_j \, d\tau \tag{5}$$

Ἔστω, ὅτι οἱ χαρακτῆρες τῶν συναρτήσεων ψ_i καὶ ψ_j διαφέρουν ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδον σ_v (yz) καὶ ἔστω ὅτι τὸ μὲν ψ_i εἶναι συμμετρικὸν τὸ δὲ ψ_j ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ σ_v (yz). Ἵνα ὑπολογίσωμεν τὸ ὁλοκλήρωμα S_{ij}, χωρίζομεν τὸν χῶρον εἰς δύο περιοχὰς διὰ τοῦ ἐπιπέδου YZ. Εἰς ἕκαστον στοιχεῖον χώρου $d\tau$ μὲ συντεταγμένας x, y, z, ἀντιστοιχεῖ ἓν ἕτερον (ἐκ τῆς ἄλλης περιοχῆς) μὲ συντεταγμένας — x, y, z. Τὸ γινόμενον $\psi_i \cdot \psi_j$ εἰς τὰ δύο αὐτὰ σημεῖα πρέπει νὰ ἔχῃ τιμὰς ἀντιθέτους, διότι διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως x → — x, κατὰ τὴν (3),

ἀλλάσσει πρόσημον μόνον ἡ ψ_j . Ἑπομένως, διὰ τῆς ὁλοκληρώσεως θὰ προκύψῃ $S_{ij} = 0$.

Ἐὰν οἱ χαρακτῆρες τῶν ψ_i καὶ ψ_j διαφέρουν ὡς πρὸς ἕνα ἄξονα π. χ. τὸν $C_2(z)$ εἶναι ἐξ ἴσου εὔκολον νὰ ἴδωμεν ὅτι τὸ S_{ij} θὰ εἶναι ἐπίσης μηδέν. Πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ S_{ij} χωρίζομεν τὸν χῶρον εἰς τέσσαρας περιοχὰς διὰ τῶν ἐπιπέδων XZ καὶ YZ. Ἡ πρώτη περιοχὴ (μὲ x καὶ y θετικὰ) κατὰ τὴν ὁλοκλήρωσιν ἐξουδετεροῦται ἀπὸ τὴν τρίτην (μὲ x καὶ y ἀρνητικά), κατὰ τὴν (1), ὡς ἐπίσης, καὶ αἱ ἄλλαι δύο περιοχαὶ ἀμοιβαίως. Ἐν τέλει, ἐὰν οἱ χαρακτῆρες τῶν ψ_i καὶ ψ_j ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας εἶναι διάφοροι, πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ S_{ij} φανταζόμεθα τὸν χῶρον διηρημένον εἰς ὀκτὼ περιοχὰς ἐξουδετερουμένας ἀνὰ δύο κατὰ τὴν (4).

Καταλήγομεν οὕτω εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι, μόνον ἐὰν δύο συναρτήσεις ἔχουν τὸν αὐτὸν χαρακτῆρα ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου, δηλ. μόνον ἐὰν αὗται ἀνήκουν εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος, δύνανται νὰ ἔχουν ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως διάφορον τοῦ μηδενός. Βεβαίως, συναρτήσεις ἀνήκουσαι εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος δύνανται ἐπίσης νὰ ἔχουν ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως μηδὲν (ἐὰν συμβῇ νὰ εἶναι ὀρθογωνικαί), τοῦτο ὅμως δὲν ἐπιβάλλεται ὑπὸ τῆς συμμετρίας των ἀλλὰ ὑπὸ τῆς συγκεκριμένης μορφῆς των. Παράδειγμα αἱ ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ ψ_0 καὶ ψ_2 (σελ. 21, σχ. 4 καὶ σελ. 129). Ἄλλο παράδειγμα ἐπίσης αἱ συναρτήσεις ψ_1 καὶ ψ_4, τοῦ πίνακος 107, ἀμφότεραι τοῦ εἴδους B_{1u} (πίν. 113), τῶν ὁποίων οἱ συντελεσταὶ (πίν. 107) ὑπακούουν εἰς τὴν σχέσιν ὀρθογωνικότητος XII (25) (σελ. 346).

Ἐπίσης, δι' ἀναλόγων ὡς ἄνω ἁπλῶν συλλογισμῶν δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν ὅτι ὁλοκληρώματα συντονισμοῦ τύπου β_{ij} :

$$\beta_{ij} = \int \psi_i \, \mathbf{H} \, \psi_j \, d\tau \tag{6}$$

πρέπει νὰ μηδενίζωνται ἐὰν αἱ ψ_i καὶ ψ_j ἀνήκουν εἰς διάφορα εἴδη συμμετρίας. Διότι, ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὴν μορφὴν τοῦ Χαμιλτωνείου τελεστοῦ εἶναι εὔκολον νὰ ἴδωμεν ὅτι ἡ συνάρτησις $\mathbf{H}\,\psi_j$ (ἡ ὁποία θὰ εἶναι ἄθροισμα δευτέρων παραγώγων τῆς ψ_j καὶ ἁπλῶν πολλαπλασίων αὐτῆς) θὰ ἔχῃ ὡς πρὸς οἱονδήποτε στοιχεῖον συμμετρίας τὸν αὐτὸν χαρακτῆρα ὡς καὶ ἡ ψ_j , ἐὰν δὲ ὁ χαρακτὴρ τῆς ψ_i διαφέρῃ, τότε, κατὰ τὰ τὰ ἀμέσως ἀνωτέρω λεχθέντα, τὸ ὁλοκλήρωμα θὰ μηδενισθῇ.

Ἕνας ἄλλος τομεύς, εἰς τὸν ὁποῖον ἡ γνῶσις τοῦ εἴδους συμμετρίας τῶν διαφόρων μοριακῶν τροχιακῶν συνιστᾷ σημαντικωτάτην διευκόλυνσιν, εἶναι ὁ ὑπολογισμὸς τῶν κανόνων ἐπιλογῆς τῶν διαφόρων φασμάτων.

Ἀλλὰ πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι, εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον οὔτε πλήρης παρουσίασις τοῦ θέματος τῆς μοριακῆς συμμετρίας ἐπιδιώκεται, οὔτε κἂν ἁπλῆ σκιαγράφησις αὐτοῦ. Ἐπιδιώκεται μόνον ἡ ἐνθάρρυνσις πρὸς ἀνάγνωσιν εἰδικωτέρου τινὸς συγγράμματος (βλ. βιβλ. 28, 32, 35 κλπ.) καθ' ὅσον αἱ ἐκ τῆς ἀναγνώσεως τῶν προηγηθέντων κεφαλαίων ἀποκτηθεῖσαι ἔννοιαι ἀποτελοῦν ἐπαρκοῦς ἐκτάσεως ὑπόβαθρον, πρὸς κατανόησιν τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων καὶ τῆς χρησιμότητος αὐτῆς.

Ἄσκησις: Διὰ μόρια ἔχοντα ἕνα ἄξονα δευτέρας τάξεως καὶ δύο κατακόρυφα ἐπίπεδα συμμετρίας δίδονται οἱ χαρακτῆρες τῶν εἰδῶν A_2 καὶ B_2:

	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_2	$+1$	-1	-1
B_2	-1	-1	$+1$

Νὰ εὑρεθῇ τὸ εἶδος συμμετρίας τῶν π-μοριακῶν τροχιακῶν τῶν μορίων NO_2, XIII (9) (σελ. 366) καὶ στυρολίου, Πίναξ 109 (σελ. 395). Ὁ C_2 νὰ ταυτισθῇ μὲ τὸν ἄξονα τῶν Z, τὸ δὲ ἐπίπεδον τοῦ μορίου μὲ τὸ XZ. Ἀπ.: Τὰ ψ_2 τοῦ NO_2 καὶ ψ_3 τοῦ στυρολίου εἶναι A_2. Τὰ λοιπὰ εἶναι ὅλα B_2.

2. Συμβολισμὸς μοριακῶν τροχιακῶν πολυατομικῶν μορίων.

Ὡς ἐπράξαμεν διὰ τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ καὶ τὰ μοριακὰ τῶν διατομικῶν μορίων, οὕτω καὶ τὰ τῶν πολυατομικῶν μορίων εἴθισται νὰ συμβολίζωμεν διὰ συμβόλων τὰ ὁποῖα δεικνύουν τὸ εἶδος συμμετρίας αὐτῶν.

Εὐθύγραμμα μόρια: Τὰ εὐθύγραμμα πολυατομικὰ μόρια ἔχουν τὰ αὐτὰ στοιχεῖα συμμετρίας ὡς καὶ τὰ ἀντίστοιχα διατομικά. Τὸ χαρακτηριστικώτερον στοιχεῖον εἶναι ὅτι ταῦτα εἶναι συμμετρικὰ ἐκ περιστροφῆς περὶ ἕνα ἄξονα, τὸν τοῦ μορίου, C_∞. Οἱονδήποτε δὲ ἐπίπεδον περιέχον τὸν ἄξονα τοῦτον εἶναι ἐπίπεδον συμμετρίας τοῦ μορίου, σ_v.

Ἐκ τῶν εὐθυγράμμων πολυατομικῶν μορίων μερικὰ ἔχουν καὶ κέντρον συμμετρίας, ὡς π.χ. τὰ CO_2, $HgCl_2$, $H-C\equiv C-H$ κλπ. Ταῦτα ἔχουν, ἀναγκαστικῶς, ἓν ἐπὶ πλέον ἐπίπεδον, σ_h, κάθετον ἐπὶ τὸν ἄξονα C_∞, ὡς ἐπίσης καὶ ἀπείρους ἄξονας δευτέρας τάξεως καθέτους ἐπὶ τὸν C_∞ καὶ κειμένους ἐπὶ τοῦ σ_h.

Βεβαίως, εἰς τὰς δύο ὡς ἄνω ὁμάδας συγκαταλέγονται ὡς εὐθύγραμμα καὶ τὰ διατομικὰ μόρια, τὰ μὲν ἑτεροπυρηνικὰ εἰς τὴν πρώτην, τὰ δὲ ὁμοπυρηνικὰ (ὡς κεντροσυμμετρικὰ) εἰς τὴν δευτέραν. Ἀντιστοί-

χως, τὰ μοριακὰ τροχιακὰ τῶν εὐθυγράμμων πολυατομικῶν μορίων διακρίνονται εἰς σ, π, δ, ὡς καὶ εἰς τὰ διατομικὰ μόρια (βλ. VII, **6**, σελ. 165) καί, εἰς περίπτωσιν ὑπάρξεως κέντρου συμμετρίας, ταῦτα ἐπὶ πλέον διακρίνονται εἰς g καὶ u.

Μὴ εὐθύγραμμα μόρια : Εἰς τὰ μὴ εὐθύγραμμα μόρια τὰ μὴ ἐκφυλισμένα μοριακὰ τροχιακὰ χαρακτηρίζονται ὡς a ἐὰν εἶναι συμμετρικά, ἢ ὡς b ἐὰν εἶναι ἀντισυμμετρικὰ ὡς πρὸς τὸν ἄξονα μεγίστης συμμετρίας τοῦ μορίου. Συγχρόνως τὸ σύμβολον a ἢ b φέρει ὡς δεξιὸν ὑποδείκτην τὸ 1 (a_1 ἢ b_1) ἐὰν τὸ τροχιακὸν εἶναι συμμετρικόν, ἢ τὸ 2 (a_2 ἢ b_2) ἐὰν εἶναι ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς ἓν κατακόρυφον ἐπίπεδον. Ὁ ὑποδείκτης g ἢ u δεικνύει, ὅπως πάντοτε, ἐὰν τὸ τροχιακὸν εἶναι συμμετρικὸν ἢ ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας (ἐὰν ὑπάρχῃ).

Μοριακὰ τροχιακὰ διπλῶς ἐκφυλισμένα χαρακτηρίζονται ὡς e, τριπλῶς δὲ ἐκφυλισμένα ὡς t. Ἄλλαι τινὲς λεπτομέρειαι, ὡς π. χ. τονισμὸς καὶ διπλοῦς τονισμός, χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης πρὸς διάκρισιν συμβόλων ἀποδιδόντων συμμετρικὰ εἴδη διαφέροντα κατά τινας χαρακτῆρας. Φαίνεται ὅμως ἀναπόφευκτον, ὅτι διὰ τὴν ἀνεύρεσιν τοῦ ἁρμόζοντος εἰς ἕκαστον εἶδος συμβόλου ἄνευ κινδύνου σφάλματος, πρέπει κανεὶς νὰ ἀνατρέχῃ εἰς τοὺς πίνακας χαρακτήρων τοὺς ὁποίους παρέχει ἡ Θεωρία τῶν Ὁμάδων.

3. Ἰσοδύναμα καὶ συμμετρικὰ τροχιακά.

Κατὰ τὴν κατάστρωσιν τῶν μοριακῶν τροχιακῶν ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου, διευκολυνόμεθα σημαντικῶς, ἐὰν εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι, τελικῶς, ταῦτα θὰ ἀνήκουν ἕκαστον εἰς ἓν εἶδος συμμετρίας. Διότι τοῦτο ἀπαιτεῖ, ὡς συζητεῖται κατωτέρω, πολλοὶ ἐκ τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν ἀπόλυτον τιμήν, ἄλλοι δὲ τὴν τιμὴν μηδέν.

Ἂς λάβωμεν ὡς παράδειγμα τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος, τὸ ὁποῖον εἶναι εὐθύγραμμον μόριον μὲ κέντρον συμμετρίας, O—C—O. Τοῦτο περιέχει 22 ἠλεκτρόνια. Τὰ μοριακὰ τροχιακά, ἐπὶ τῶν ὁποίων ταῦτα εἶναι τοποθετημένα, θὰ καταστρώσωμεν, βεβαίως, ὡς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν *1s*, *2s* καὶ *2p* τῶν τριῶν ἀτόμων τοῦ μορίου.

Ἐν πρώτοις, ὅπως συνήθως, θὰ ἀγνοήσωμεν τὰ *1s* ἠλεκτρόνια. Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ συνδυάσωμεν τὰ *1s*-ἀτομικὰ τροχιακὰ τῶν ἀτόμων O, C καὶ O, θὰ εὕρωμεν βεβαίως κατὰ τύπους τρία μοριακὰ

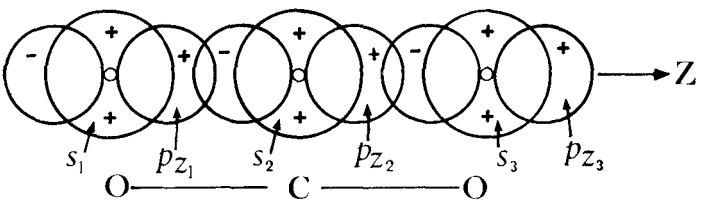
τροχιακά, τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ στεγάσουν τὰ ἕξ *1s*-ἠλεκτρόνια, ἀλλὰ λόγῳ τῆς μηδαμινῆς τιμῆς τοῦ ὁλοκληρώματος ὑπερκαλύψεως μεταξὺ τῶν *1s*-ἀτομικῶν τροχιακῶν δύο γειτονικῶν ἀτόμων (τοῦτο εἰς τὸ παρὸν μόριον δὲν ὑπερβαίνει τὴν τιμὴν 0.0001) ἡ κατανομὴ τοῦ φορτίου τῶν ἐν λόγῳ ἠλεκτρονίων, ὡς προβλέπεται ἀπὸ τὰ τρία μοριακὰ τροχιακά, ταυτίζεται μὲ ἐκείνην ἡ ὁποία θὰ προέκυπτε ἐὰν τὰ *1s*-ἠλεκτρόνια ἐθεωροῦντο τοποθετημένα, ἀνὰ δύο, ἁπλῶς ἐπὶ τῶν τριῶν *1s*-ἀτομικῶν τροχιακῶν. Παρομοίαν περίπτωσιν εἴχομεν συναντήσει καὶ κατὰ τὸν σχηματισμὸν μοριακῶν τροχιακῶν διὰ διατομικὰ μόρια (βλ. IX, 1, σελ. 187). Ὅπως δὲ ἐπράξαμεν κατὰ τὴν ἔκφρασιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἀπεικονίσεως τῶν διατομικῶν μορίων, θὰ γράψωμεν ἀναλόγως τὸ σύμβολον *KKK* εἰς τὴν ἀπεικόνισιν τοῦ CO_2, ὡς καὶ γενικῶς ὅλων τῶν μορίων, διὰ νὰ δείξωμεν ὅτι οἱ φλοιοὶ *K* τῶν ἀτόμων του εἶναι συμπληρωμένοι. Ἐπειδὴ ὅμως τοῦτο εἶναι γενικὸν καὶ αὐτονόητον, συνήθως τὰ ἠλεκτρόνια τῶν φλοιῶν *K*, δηλ. τὰ *1s*, παραλείπονται τελείως εἰς τὴν ἔκφρασιν τῆς ἀπεικονίσεως.

Διὰ τὰ λοιπά, πλὴν τῶν *1s*, ἠλεκτρόνια, δηλ. διὰ τὰ 16 ἠλεκτρόνια σθένους τῶν ἀτόμων τοῦ CO_2, πρέπει νὰ εὕρωμεν κατάλληλα μοριακὰ τροχιακά, συνδυάζοντες τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ *2s*, $2p_x$, $2p_y$ καὶ $2p_z$ τῶν τριῶν ἀτόμων. Ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ αὐτῶν τῶν 12 ἀτομικῶν τροχιακῶν ἀναμένομεν, ὡς γνωστόν, 12 μοριακὰ τροχιακά. Εἰς τὰ 8 ἐξ αὐτῶν, τὰ κατωτέρας ἐνεργείας, θὰ τοποθετήσωμεν τὰ 16 ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου. Εἰς τὴν ἀντίστοιχον περίπτωσιν τοῦ μὴ εὐθυγράμμου NO_2, εἰς τὴν παράγροφον XIII, **1**, δὲν κατεστρώσαμεν μοριακὰ τροχιακὰ δι' ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια σθένους αὐτοῦ, ἀλλὰ μόνον διὰ τὰ π-ἠλεκτρόνια, θεωροῦντες τὰ ἄλλα ὡς ἀποτελοῦντα τὸν σ-σκελετὸν τοῦ μορίου.

Εἰς τὸ παρὸν παράδειγμα τοῦ εὐθυγράμμου CO_2, λόγῳ τῆς ὑψηλοτέρας συμμετρίας αὐτοῦ ἔχομεν τὴν εὐχέρειαν νὰ διερευνήσωμεν λεπτομερέστερον πῶς διαμορφοῦται ὁ σ-σκελετὸς αὐτοῦ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θεωρίας M.O.

Ὡς εἴπομεν (§ XIV, **1**), ἓν μὴ ἐκφυλισμένον μοριακὸν τροχιακὸν πρέπει νὰ εἶναι μία συνάρτησις εἴτε συμμετρικὴ ἢ ἀντισυμμετρικὴ ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου. Ἐν συνεχείᾳ τοῦτο ἔχει τὴν ἑξῆς ἐπίπτωσιν ἐπὶ τῆς ἐν χρήσει μεθόδου καταστρώσεως τῶν μοριακῶν τροχιακῶν: τὰ πρὸς συνδυασμὸν ἀτομικὰ τροχιακὰ πρέπει πρῶτον νὰ διακριθοῦν εἰς ὁμάδας κατὰ τὰς ἀπαιτήσεις τῆς συμμετρίας. Συγκεκριμένως εἰς τὸ παρὸν παράδειγμα, τοῦ CO_2, ἔχομεν νὰ συνδυάσωμεν τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ *2s* καὶ *2p* ἐκ τῶν τριῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ταῦτα πρέπει νὰ διακρίνωμεν κατὰ τὰς ἀπαιτήσεις τῆς συμμετρίας, ὡς ἑξῆς:

Διὰ τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου (C) δυνάμεθα ἀμέσως νὰ διακρίνωμεν ὅτι τὸ $2s$ (C) εἶναι συμμετρικὸν ἐκ περιστροφῆς περὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου καὶ ἐπίσης συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας τοῦ μορίου. Ἄρα μοριακὰ τροχιακὰ τύπου σ_g δύνανται νὰ περιέχουν τὸ $2s$ (C). Τὸ $2p_z$ (C) εἶναι ἐπίσης συμμετρικὸν ἐκ περιστροφῆς περὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου, ἐὰν τοῦτος ληφθῇ ὡς ἄξων τῶν Z (βλ. σχ. 114), ἀλλὰ εἶναι ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμε-



Σχ. 114. Βάσις σχηματισμοῦ τοῦ σ-σκελετοῦ τοῦ μορίου CO_2.

τρίας. Τοῦτο δύναται νὰ περιέχεται εἰς μοριακὰ τροχιακὰ τύπου σ_u. Τὰ ἕτερα δύο p-ἀτομικὰ τροχιακὰ τοῦ C δὲν ἀνήκουν εἰς τὸ εἶδος συμμετρίας σ, διότι δὲν εἶναι συμμετρικὰ ἐκ περιστροφῆς περὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου. Θὰ ἴδωμεν, δι' αὐτά, ἀργότερον.

Διὰ τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $2s$ καὶ $2p_z$ τῶν δύο ἀτόμων O τοῦ CO_2, τὰ ὁποῖα εἰς τὸ σχ. 114 συμβολίζονται χάριν ἁπλουστεύσεως ὡς s_1 καὶ p_{z1} διὰ τὸ ἓν ἄτομον O καὶ ὡς s_3 καὶ p_{z3} διὰ τὸ ἕτερον, δυνάμεθα ἐπίσης νὰ ἴδωμεν ἀμέσως ὅτι ταῦτα εἶναι τύπου σ, δηλ. συμμετρικὰ περὶ τὸν ἄξονα συμμετρίας τοῦ μορίου. Ἀλλ' ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας εἶναι ἀσύμμετρα, δηλ. οὔτε συμμετρικὰ οὔτε ἀντισυμμετρικά.

Ἐνταῦθα ἐνθυμούμεθα ὅτι συμμετρικὴ ὡς πρὸς ἓν ὡρισμένον στοιχεῖον συμμετρίας εἶναι μία συνάρτησις ἡ ὁποία, μετὰ τὴν τέλεσιν τοῦ ἀντιστοίχου συμμετρικοῦ μετασχηματισμοῦ, παραμένει ἀναλλοίωτος, ἀντισυμμετρικὴ δὲ ἐκείνη ἡ ὁποία διατηρεῖ μὲν τὴν ἀπόλυτον τιμήν της ἀλλὰ ἀλλάσσει σημεῖον. Οὕτω, π. χ., ἐὰν ἀναστρέψωμεν τὸ μόριον, ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας του, ἡ μὲν $2s$ (C) παραμένει ὡς ἔχει, ἡ δὲ $2p_z$ (C) διατηρεῖ τὴν ἀπόλυτον αὐτῆς τιμὴν ἀλλὰ ἀλλάσσει πρόσημον. Ἀλλὰ οὔτε τὸ ἓν οὔτε τὸ ἄλλο συμβαίνει διὰ τὴν $2s$ ἢ τὴν $2p_z$ τοῦ ὑπ' ἀρ. 1 ἢ 3 ἀτόμου O (σχ. 114): ἀναστροφὴ τοῦ μορίου ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας φέρει τὴν s_1 εἰς τὴν θέσιν τῆς s_3, τὴν δὲ p_{z1} εἰς τὴν θέσιν τῆς p_{z3} ἀλλὰ μὲ ἀντίθετον πρόσημον, δηλ. $p_{z1} \rightarrow -p_{z3}$. Τὰς δὲ s_3 καὶ p_{z3} φέρει εἰς τὴν θέσιν τῶν s_1 καὶ $-p_{z1}$, ἀντιστοίχως.

Παρατηροῦμεν ὅτι τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ s_1, p_{z1}, s_3 καὶ p_{z3} εἶναι συναρτήσεις οὔτε συμμετρικαὶ οὔτε ἀντισυμμετρικαὶ ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας τοῦ μορίου, διότι κατὰ τὴν τέλεσιν τῆς ἀντιστοίχου ἀναστροφῆς, αὗται δὲν παραμένουν, ἀλλὰ ἀντικαθίστανται ἑκάστη ὑπὸ ἄλλης τινός. Ἡ περίπτωσις αὕτη παρουσιάζεται, ὡς εἶναι εὐνόητον εἰς ὅλα τὰ μόρια τὰ ὁποῖα ἔχουν στοιχεῖα συμμετρίας, καὶ ἔχει ὡς ἄμεσον συνέπειαν τὴν διαμόρφωσιν τῆς ἐννοίας τῶν ἰσοδυνάμων ἀτομικῶν τροχιακῶν. Ἐν προκειμένῳ, τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $2s(O_1)$ καὶ $2s(O_3)$ εἶναι ἰσοδύναμα δυνάμει τοῦ κέντρου συμμετρίας τοῦ μορίου. Ἐπίσης ἰσοδύναμα, δυνάμει τοῦ ἰδίου στοιχείου συμμετρίας, εἶναι τὰ $2p_z(O_1)$ καὶ $2p_z(O_3)$, διότι κατὰ τὴν τέλεσιν τῆς ἀντιστοίχου πράξεως (δηλ. τῆς ἀναστροφῆς ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας) ταῦτα ἀντικαθίστανται ἀμοιβαίως, διατηροῦντα τὴν αὐτὴν ἀπόλυτον τιμήν, μὲ ἀλλαγὴν μόνον τοῦ προσήμου.

Συνάγομεν ἐκ τῶν ἀμέσως ἀνωτέρω, ὅτι προκειμένου νὰ συνδυάσωμεν τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου πρὸς σχηματισμὸν μοριακῶν τροχιακῶν, πρέπει πρῶτον νὰ διακρίνωμεν ταῦτα εἰς ὁμάδας ἰσοδυνάμων τοιούτων. Ἑκάστη ὁμὰς ἰσοδυνάμων ἀτομικῶν τροχιακῶν θὰ περιλαμβάνῃ ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἀντικαθίστανται ἀμοιβαίως κατὰ τὴν τέλεσιν τῶν διαφόρων πράξεων τῶν προβλεπομένων ὑπὸ τῆς γενικῆς συμμετρίας τοῦ μορίου. Συγκεκριμένως εἰς τὸ παρὸν παράδειγμα τοῦ CO_2, διακρίνομεν τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ εἰς ὁμάδας ἰσοδυνάμων ὡς ἑξῆς:

1. $2s(C)$
2. $2p_z(C)$
3. $2p_x(C)$
4. $2p_y(C)$ (7)
5. $2s(O_1)$, $2s(O_3)$
6. $2p_z(O_1)$, $2p_z(O_3)$
7. $2p_x(O_1)$, $2p_x(O_3)$
8. $2p_y(O_1)$, $2p_y(O_3)$

Διὰ τὰς ὁμάδας 1—4 (7) παρατηροῦμεν ὅτι ἑκάστη περιλαμβάνει ἓν μόνον ἀτομικὸν τροχιακὸν καὶ μάλιστα τοιοῦτον ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ ἄλλου, κατὰ τὴν τέλεσιν οἱουδήποτε συμμετρικοῦ μετασχηματισμοῦ προβλεπομένου ὑπὸ τῆς γενικῆς συμμετρίας τοῦ μορίου. Αἱ λοιπαὶ ὁμάδες, 5—8, περιλαμβάνουν ἀνὰ δύο ἀτομικὰ τροχιακά. Κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῶν ὁμάδων αὐτῶν εἶναι ὅτι ἓν

οἱονδήποτε, ἐκ τῶν ἀτομικῶν των τροχιακῶν μετατρέπεται εἰς ἓν ἕτερον ἐκ τῆς ἰδίας ὁμάδος (μὲ τὸ αὐτὸ ἢ μὲ ἀντίθετον πρόσημον) κατὰ τὴν τέλεσιν μιᾶς τοὐλάχιστον πράξεως προβλεπομένης ὑπὸ τῆς γενικῆς συμμετρίας τοῦ μορίου.

Ἡ ὡς ἄνω γενομένη διάκρισις τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν τῶν ἀτόμων ἑνὸς μορίου εἰς ὁμάδας ἰσοδυνάμων τοιούτων, ἀναγκαίως συνιστᾷ τὸ πρῶτον στάδιον οἱουδήποτε συλλογισμοῦ ἀποσκοποῦντος εἰς τὴν κατάστρωσιν ἐπιτυχῶν μοριακῶν τροχιακῶν. Διότι ἐφ' ὅσον τὰ τελευταῖα ταῦτα θὰ καταστρωθοῦν ἀναγκαστικῶς ὡς γραμμικοὶ συνδυασμοὶ τῶν διαθεσίμων ἀτομικῶν τροχιακῶν, ἰσοδύναμα ἀτομικὰ τροχιακὰ πρέπει νὰ περιέχωνται εἰς τὴν ἔκφρασιν ἑνὸς μοριακοῦ τροχιακοῦ μὲ συντελεστὰς ἴσους κατ' ἀπόλυτον τιμήν. Ἐπὶ παραδείγματι ἓν μοριακὸν τροχιακὸν τοῦ CO_2, ἐὰν περιέχῃ μεταξὺ τῶν συστατικῶν του τὸ $2s$ (O_1), πρέπει νὰ ἔχῃ συγχρόνως καὶ τὸ $2s$ (O_3) καὶ μάλιστα μὲ ἴσον, κατ' ἀπόλυτον τιμήν, συντελεστήν. Διότι ἄλλως, τὸ μοριακὸν τροχιακὸν θὰ ἦτο ἀσύμμετρον (οὔτε συμμετρικὸν οὔτε ἀντισυμμετρικὸν) ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας.

Ἐν συνεχείᾳ, παρατηροῦντες μίαν ἑκάστην ἐκ τῶν ὁμάδων (7), δυνάμεθα νὰ χαρακτηρίσωμεν ταύτην ὡς ἀνήκουσαν εἰς τὰ εἴδη σ ἢ π καὶ g ἢ u. Οὕτω:

Ἡ πρώτη ὁμάς, δηλ. τὸ ἀτομικὸν τροχιακὸν $2s$ τοῦ C, εἶναι συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸν ἄξονα C_∞ καὶ ὡς πρὸς τὸ κέντρον συμμετρίας, i. Ἑπομένως τοῦτο ἀνήκει εἰς τὸ εἶδος σ_g.

Τὸ $2p_z$ τοῦ C εἶναι συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸν C_∞, ἀλλ' ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ i: εἶδος σ_u.

Τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $2p_x$ καὶ $2p_y$ τοῦ C ἔχουν ὡς δεσμικὸν ἐπίπεδον ἓν ἐπίπεδον συμμετρίας τοῦ μορίου, τύπου σ_v, ἐπὶ τοῦ ὁποίου, δηλ., κεῖται ὁ ἄξων τοῦ μορίου, C_∞. Ἑπομένως, τὰ $2p_x$ (C) καὶ $2p_y$ (C) εἶναι τοῦ εἴδους π, ἐπειδὴ δὲ εἶναι ἀντισυμμετρικὰ ὡς πρὸς τὸ i, ἀνήκουν εἰδικώτερον εἰς τὸ εἶδος π_u.

Ἡ πέμπτη ὁμὰς (7), ὡς καὶ αἱ λοιπαί, περιλαμβάνει δύο ἰσοδύναμα ἀτομικὰ τροχιακά, ἐκ τῶν ὁποίων ὅμως, ἕκαστον κεχωρισμένως, εἰς οὐδὲν εἶδος συμμετρίας δύναται νὰ καταταγῇ. Ἀλλὰ ἐξ αὐτῶν δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν δύο γραμμικοὺς συνδυασμούς, διὰ προσθέσεως καὶ ἀφαιρέσεως, δηλ. τὰς συναρτήσεις χ_{5g} καὶ χ_{5u} (8).

$$\begin{aligned} \chi_{5g} &= 2s(O_1) + 2s(O_3) \\ \chi_{5u} &= 2s(O_1) - 2s(O_3) \end{aligned} \qquad (8)$$

Αἱ οὕτω λαμβανόμεναι συναρτήσεις (8) ἀνήκουν πλέον ἑκάστη εἰς ἓν

εἶδος. Συγκεκριμένως, ἡ χ_{5g} εἶναι τοῦ εἴδους σ_g, ἡ δὲ χ_{5u} τοῦ εἴδους σ_u.

Ὁμοίως, διὰ προσθέσεως καὶ ἀφαιρέσεως μεταξὺ τῶν ζευγῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν τῶν ὁμάδων 6, 7 καὶ 8 (7), λαμβάνομεν ἑκάστοτε δύο γραμμικοὺς συνδυασμοὺς ὡρισμένου εἴδους ὡς δεικνύουν συνοπτικῶς αἱ σχέσεις (9).

$$
\begin{aligned}
\chi_1 &= 2s(\mathrm{C}) && \sigma_g \\
\chi_2 &= 2p_z(\mathrm{C}) && \sigma_u \\
\chi_3 &= 2p_x(\mathrm{C}) && \pi_u \\
\chi_4 &= 2p_y(\mathrm{C}) && \pi_u \\
\chi_{5g} &= 2s(\mathrm{O}_1) + 2s(\mathrm{O}_3) && \sigma_g \\
\chi_{5u} &= 2s(\mathrm{O}_1) - 2s(\mathrm{O}_3) && \sigma_u \\
\chi_{6u} &= 2p_z(\mathrm{O}_1) + 2p_z(\mathrm{O}_3) && \sigma_u \\
\chi_{6g} &= 2p_z(\mathrm{O}_1) - 2p_z(\mathrm{O}_3) && \sigma_g \\
\chi_{7u} &= 2p_x(\mathrm{O}_1) + 2p_x(\mathrm{O}_3) && \pi_u \\
\chi_{7g} &= 2p_x(\mathrm{O}_1) - 2p_x(\mathrm{O}_3) && \pi_g \\
\chi_{8u} &= 2p_y(\mathrm{O}_1) + 2p_y(\mathrm{O}_3) && \pi_u \\
\chi_{8g} &= 2p_y(\mathrm{O}_1) - 2p_y(\mathrm{O}_3) && \pi_g
\end{aligned}
\qquad (9)
$$

Αἱ συναρτήσεις (9) ὀνομάζονται συμμετρικὰ τροχιακά.

Μετὰ τὸν ὡς ἄνω συνδυασμὸν τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν πρὸς συμμετρικὰ ἁπλουστεύεται σημαντικῶς ὁ ὑπολογισμὸς τῶν μοριακῶν τροχιακῶν τοῦ μορίου, ὡς ἑξῆς:

Ἀρχικῶς εἴχομεν πρὸς συνδυασμὸν τὰ δώδεκα ἀτομικὰ τροχιακὰ (7) καὶ ἀνεμένομεν ἀντιστοίχως δώδεκα μοριακὰ τροχιακὰ ὑπὸ μορφὴν γραμμικῶν συνδυασμῶν. Μερικοὶ ἐκ τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως ἠδύναντο, βεβαίως, νὰ εἶναι μηδέν, ἀλλὰ ποῖοι ἐξ αὐτῶν, ἦτο ἄγνωστον. Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συντελεστῶν ἀναμίξεως θὰ ἔπρεπε, ὡς γνωρίζομεν, νὰ λύσωμεν τὴν ἀντίστοιχον σαικουλικὴν ὁρίζουσαν, ἡ ὁποία θὰ ἦτο δωδεκάτου βαθμοῦ.

Ἤδη ὅμως, δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὰ μοριακὰ τροχιακὰ ὡς γραμμικοὺς συνδυασμούς, ὄχι τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν (7), ἀλλὰ τῶν δώδεκα συναρτήσεων χ, (9), ἐφ' ὅσον αὗται δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ

γραμμικοὶ συνδυασμοὶ τῶν πρώτων. Πρὸς συνδυασμὸν ὅμως τῶν συναρτήσεων (9) δυνάμεθα νὰ περιοριζώμεθα ἑκάστοτε εἰς ἐκείνας μόνον αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸ εἶδος σ_g, ἀνήκουν τρεῖς μόνον, αἱ χ_1, χ_{5g} καὶ χ_{6g}. Διὰ τοῦ συνδυασμοῦ αὐτῶν θὰ λάβωμεν τρία μοριακὰ τροχιακά, ἐπίσης τοῦ εἴδους σ_g. Ἀλλά, τώρα, δι' ἕκαστον θὰ ἔχωμεν πρὸς ὑπολογισμὸν τρεῖς μόνον συντελεστὰς ἀναμίξεως καί, ἀντιστοίχως, ἡ σαικουλικὴ ὁρίζουσα θὰ εἶναι μόνον τρίτου βαθμοῦ. Ἀναλόγως θὰ ἁπλοποιηθῇ ὁ ὑπολογισμὸς καὶ τῶν λοιπῶν μοριακῶν τροχιακῶν κατὰ τὴν κατάταξιν (10):

$$
\begin{array}{lll}
 & \sigma_g & : \quad \chi_1 \,,\ \chi_{5g} \,,\ \chi_{6g} \\
 & \sigma_u & : \quad \chi_2 \,,\ \chi_{5u} \,,\ \chi_{6u} \\
\pi_g & \left\{ \begin{array}{l} \pi_g\,(x) : \\ \pi_g\,(y) : \end{array} \right. & \begin{array}{l} \chi_{7g} \\ \chi_{8g} \end{array} \\
\pi_u & \left\{ \begin{array}{l} \pi_u\,(x) : \\ \pi_u\,(y) : \end{array} \right. & \begin{array}{l} \chi_3 \,,\ \chi_{7u} \\ \chi_4 \,,\ \chi_{8u} \end{array}
\end{array}
\tag{10}
$$

Τὰ μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ τύπου π τῶν εὐθυγράμμων μορίων εἶναι, ὡς γνωρίζομεν, διπλῶς ἐκφυλισμένα. Ἑπομένως δυνάμεθα ἑκάστοτε νὰ συνδυάζωμεν τὰ ἔχοντα δεσμικὸν ἐπίπεδον κάθετον ἐπὶ τοὺς ἄξονας X ἢ Y κεχωρισμένως. Μάλιστα, ὁ ὑπολογισμὸς διὰ μίαν ἐκ τῶν δύο ἑκάστοτε περιπτώσεων εἶναι ἀρκετός, καθ' ὅσον, ἐπὶ παραδείγματι, τὸ μοριακὸν τροχιακὸν $\pi_g\,(y)$ θὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν καὶ τοὺς αὐτοὺς συντελεστὰς ἀναμίξεως ὡς τὸ ἀντίστοιχον $\pi_g\,(x)$. Οὕτω, τὸ ἓν ἐκ τῶν δύο ἐκφυλισμένων μοριακῶν τροχιακῶν τοῦ εἴδους π_g, ἔστω τὸ $\pi_g\,(x)$, θὰ εἶναι, ἁπλούστατα ἡ χ_{7g}, μὲ ἕνα κατάλληλον συντελεστὴν κανονικοποιήσεως, ὁ ὁποῖος θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως, S, μεταξὺ τῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν $2p_x$ τῶν δύο ἀτόμων O:

$$\pi_g\,(x) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}\,(2p_x\,(O_1) - 2p_x\,(O_3)) \tag{11}$$

Ἡ ἐνέργειά του θὰ δίδεται ὑπὸ τῆς γνωστῆς σχέσεως (12)

$$\varepsilon\,(\pi_g) = \int \pi_g\,(x) \cdot \mathbf{H}\pi_g\,(x) d\tau \tag{12}$$

ὅπου ὁ Χαμιλτώνειος **H** δύναται νὰ εἶναι μονο- ἢ πολυηλεκτρονικός,

ἀναλόγως τῆς ἐπιθυμητῆς προσεγγίσεως. Ἀντιστοίχως, τὸ μοριακὸν τροχιακὸν π_g (y) θὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν (12), τὸ αὐτὸ S καὶ τὴν αὐτὴν μορφὴν (11), ὅπου τὴν θέσιν τῶν $2p_x$ θὰ κατέχουν τὰ ἀντίστοιχα $2p_y$.

Ἐν συνεχείᾳ διὰ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν χ_3 καὶ χ_{7u} θὰ λάβωμεν δύο μοριακὰ τροχιακὰ τύπου π_u (x). Τὸ σαικουλικὸν πρόβλημα θὰ εἶναι δευτέρου βαθμοῦ καί, ἄνευ ἀνάγκης προσθέτου τινὸς ὑπολογισμοῦ, θὰ ἔχωμεν ἐπίσης κατ' ἀντιστοιχίαν καὶ τὰ δύο μοριακὰ τροχιακὰ π_u (y).

Ἐν τέλει δὲ διὰ τὰ τρία μοριακὰ τροχιακὰ σ_g καὶ τὰ τρία σ_u, θὰ ἔχωμεν πρὸς λύσιν, ἀντιστοίχως, δύο σαικουλικὰ προβλήματα τρίτου βαθμοῦ ἕκαστον.

Τὸ γενικὸν συμπέρασμα εἶναι ὅτι, ἀντὶ νὰ ἔχωμεν πρὸς λύσιν ἓν συνολικὸν σαικουλικὸν πρόβλημα δωδεκάτου βαθμοῦ, ἐκμεταλλευόμενοι τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου, ἠδυνήθημεν νὰ ἀναγάγωμεν τοῦτο εἰς λύσιν δύο προβλημάτων τρίτου βαθμοῦ, ἑνὸς δευτέρου καὶ ἑνὸς πρώτου βαθμοῦ κεχωρισμένως. Ἡ ἁπλοποίησις αὕτη ἐπετεύχθη διὰ τῆς διακρίσεως πρῶτον τῶν διαθεσίμων ἀτομικῶν τροχιακῶν εἰς ἰσοδύναμα καί, ἐν συνεχείᾳ, διὰ τοῦ σχηματισμοῦ, ἐξ ἑκάστης ὁμάδος ἰσοδυνάμων, ἰσαρίθμων συμμετρικῶν τροχιακῶν.

Ἡ ἁπλούστευσις αὕτη ὑπενθυμίζει, βεβαίως, τὴν παραγοντοποίησιν τῶν ὁριζουσῶν μεγάλου βαθμοῦ τὴν ὁποίαν ἐφηρμόσαμεν εἰς τὴν § XIII **5**, κατὰ βάθος δὲ πρόκειται περὶ τοῦ ἰδίου μαθηματικοῦ τεχνάσματος: Ἐὰν πρὸς κατάστρωσιν τῆς σαικουλικῆς ὁριζούσης χρησιμοποιηθοῦν, ὡς βάσις, τὰ ἁπλᾶ ἀτομικὰ τροχιακά, τότε ἡ ὁρίζουσα εἶναι μὲν μεγάλου βαθμοῦ ἀλλὰ συγχρόνως ἔχει κληρονομήσει τὴν συμμετρίαν τοῦ μορίου. Εἰς αὐτὸ δὲ ὀφείλεται ἡ δυνατότης παραγοντοποιήσεώς της δι' ἀλγεβρικῶν μεθόδων. Ἄλλως, ἐὰν ὡς βάσις χρησιμοποιηθοῦν τὰ συμμετρικὰ τροχιακὰ τοῦ μορίου, ὡς εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον, ἡ παραγοντοποίησις ἐπιτυγχάνεται εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς. Ἀλλά, δι' ἄλλην μίαν φοράν, εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ σημειώσωμεν ὅτι, ὁ μετασχηματισμὸς τῶν ἰσοδυνάμων ἀτομικῶν τροχιακῶν εἰς συμμετρικὰ ἀπαιτεῖ, γενικῶς, τὴν χρησιμοποίησιν τῶν πινάκων χαρακτήρων τοὺς ὁποίους παρέχει ἡ Θεωρία τῶν Ὁμάδων.

4. Ποιοτικὴ διερεύνησις τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς ἁπλῶν μορίων.

Εἰς ἁπλᾶ μόρια, π.χ. τριατομικά, ὅπου οὐδεμία ὁμὰς ἰσοδυνάμων περιλαμβάνει περισσότερα τῶν δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν, ὁ συνδυασμὸς

αὐτῶν πρὸς συμμετρικὰ δύναται νὰ γίνῃ ἁπλῶς διὰ προσθέσεως καὶ ἀφαιρέσεως ὡς εἰς τὰς σχέσεις (8).

Μετὰ τὴν ὡς ἄνω παραγοντοποίησιν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν συμμετρικῶν τροχιακῶν, πρέπει βεβαίως νὰ προχωρήσωμεν εἰς τὴν λύσιν τῶν ἐπὶ μέρους σαικουλικῶν ἐξισώσεων, ἑκάστη τῶν ὁποίων ἀντιστοιχεῖ εἰς ἓν συμμετρικὸν εἶδος. Πρὸς τοῦτο δὲ ἀπαιτεῖται ὁ ὑπολογισμὸς τῶν ἀπαντωμένων ὁλοκληρωμάτων Coulomb, συντονισμοῦ καὶ ὑπερκαλύψεως. Ἀλλ' ἐὰν ἀποσκοποῦμεν εἰς ποιοτικὴν μόνον θεώρησιν τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τοῦ μορίου δυνάμεθα, ἄνευ ὑπολογισμῶν, νὰ προχωρήσωμεν εἰς κατ' ἐκτίμησιν διερεύνησιν τῶν μοριακῶν τροχιακῶν τοῦ μορίου, περίπου ὡς ἑξῆς:

Αἱ σχέσεις (10) δεικνύουν, ὡς εἴπομεν, τὰ συμμετρικὰ τροχιακὰ τοῦ CO_2, τὰ ὁποῖα δυνάμεθα ἑκάστοτε νὰ συνδυάζωμεν. Ἂς ἴδωμεν πρῶτον τὰ μοριακὰ τροχιακὰ τύπου π. Παρατηροῦμεν ὅτι τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ p_x τῶν τριῶν ἀτόμων συνδυάζονται (ἀνεξαρτήτως τῶν p_y), ἵνα δώσουν τρία μοριακὰ τροχιακά, ἓν τοῦ εἴδους $\pi_g(x)$ καὶ δύο $\pi_u(x)$. Ἀλλ' ὁ συνδυασμὸς τριῶν ἀτομ. τροχιακῶν p_x (ὁ ἄξων αὐτῶν κατὰ τὸ σχῆμα 114 εἶναι κάθετος ἐπὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου) ἀναμένεται νὰ δώσῃ ἀποτελέσματα παραπλήσια τοῦ ἀντιστοίχου προβλήματος τῶν π-τροχιακῶν τοῦ ἀλλυλίου (σελ. 381). Δηλ. τὰ ζητούμενα $\pi_g(x)$, $1\pi_u(x)$ καὶ $2\pi_u(x)$ τοῦ CO_2 θὰ ἔχουν τὴν μορφὴν τῶν συναρτήσεων XIII (45) (σελ. 382) μὲ μικρὰς σχετικῶς διαφορὰς μόνον εἰς τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν. Εἰδικώτερον, τὸ $\pi_g(x)$ κατὰ τὴν ὡς ἄνω σχέσιν (11) (σελ. 420) εἶναι προφανὲς ὅτι συμπίπτει μὲ τὸ ψ_2 τοῦ ἀλλυλίου (διότι τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως, S, μεταξὺ τῶν p_x τῶν δύο ἀτόμων O εἰς τὸ CO_2 πρέπει, λόγῳ μεγάλης ἀποστάσεως, νὰ εἶναι σχεδὸν μηδέν †). Κατὰ συνέπειαν τοῦτο εἶναι μὴ δεσμευτικόν, ἔχον ἐνέργειαν (κατὰ τὴν XIII (43) (σελ. 381)) περίπου ὅσην καὶ ἓν καθαρὸν ἀτομικὸν τροχιακὸν $2p$ τοῦ ἀτόμου O.

Ἐν συνεχείᾳ θεωροῦμεν τὸν συνδυασμὸν τῶν χ_3 καὶ χ_{7u} (10). Ἐξ αὐτοῦ ἀναμένομεν δύο μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ εἴδους $\pi_u(x)$, ἓν δεσμευτικὸν καὶ ἓν ἀντιδεσμευτικόν, τὰ ὁποῖα συμβολίζομεν ἀντιστοίχως διὰ $1\pi_u(x)$ καὶ $2\pi_u{}^*(x)$. Κατ' ἀντιστοιχίαν ταῦτα θὰ ἔχουν τὴν μορφὴν τῶν ψ_1 καὶ ψ_3 τοῦ ἀλλυλίου καὶ ἐνέργειαν, ἀντιστοίχως, χαμηλοτέραν καὶ ὑψηλοτέραν τοῦ $\pi_g(x)$:

---

† Ἡ ἀκριβὴς τιμή του εἶναι 0.0054: J. F. Mulligan, *J. Chem. Phys.* **19**, 347 (1951).

$$2\pi_u{}^*(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_x(C) - \frac{1}{2}\,[p_x(O_1) + p_x(O_3)]$$

$$\pi_g(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2}}\,[p_x(O_1) - p_x(O_3)] \qquad (13)$$

$$1\pi_u(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_x(C) + \frac{1}{2}\,[p_x(O_1) + p_x(O_3)]$$

Ὁ συνδυασμὸς τῶν τριῶν ἀτομικῶν τροχιακῶν p_y θὰ δώσῃ, βεβαίως, ἄλλα τρία μοριακὰ τροχιακὰ $1\pi_u\ (y)$, $\pi_g\ (y)$ καὶ $2\pi_u{}^*\ (y)$, τὰ ὁποῖα θὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν καὶ μορφὴν ὡς τὰ (13), μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι τὴν θέσιν τῶν p_x θὰ κατέχουν τὰ ἀντίστοιχα p_y (διπλοῦς ἐκφυλισμὸς τῶν π).

Ὡς γνωρίζομεν, τὰ σ μοριακὰ τροχιακὰ ἀναμένονται νὰ ἔχουν γενικῶς χαμηλοτέραν ἐνέργειαν τῶν ἀντιστοίχων π. Οὕτω τὰ δεσμευτικὰ σ, ἐνεργειακῶς θὰ εὑρίσκωνται πολὺ χαμηλά, τὰ μὴ δεσμευτικὰ σ, περίπου εἰς τὸ αὐτὸ ὕψος ὡς τὰ δεσμευτικὰ π καὶ τὰ ἀντιδεσμευτικὰ σ πολὺ ὑψηλότερον. Ὡς πρὸς τὴν μορφὴν αὐτῶν παρατηροῦμεν, κατὰ τὰς σχέσεις (10), ὅτι τὸ χ_1 (δηλ. τὸ $2s$ τοῦ C) συνδυάζεται μὲ τὰ $2s$ καὶ $2p_z$ τῶν ἀτόμων O, ἐνῷ τὸ $2p_z$ τοῦ C δὲν συμμετέχει εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν σ_g. Ἀντιθέτως, πρὸς σχηματισμὸν τῶν σ_u, τὰ $2s$ καὶ $2p_z$ τῶν ἀτόμων O συνδυάζονται μόνον μὲ τὸ $2p_z$ τοῦ C. Οὕτω, τὰ $2s$ καὶ $2p_z$ τοῦ C δὲν ἀναμιγνύονται καί, ἑπομένως, δὲν ἐπιτρέπεται νὰ τὰ ὑβριδοποιήσωμεν. Τοῦτο ὅμως δυνάμεθα νὰ πράξωμεν διὰ τὰ $2s$ καὶ $2p_z$ τῶν δύο ἀτόμων O. Οὕτω, προβαίνομεν πρῶτον εἰς sp-ὑβριδοποίησιν τῶν $2s$ καὶ $2p_z$ ἑκάστου ἀτόμου O. Ἐπειδὴ δέ, ὡς εἴπομεν, δὲν ἀπαιτοῦμεν ἀκρίβειαν, θεωροῦμεν ὅτι ἔχομεν ἰσοδύναμα sp-ὑβρίδια (βλ. § IX, **6** σελ. 207), ὅπου οἱ συντελεσταὶ ἀναμίξεως τῶν $2s$ καὶ $2p_z$ ἰσοῦνται πρὸς $1/\sqrt{2}$. Ἑπομένως:

Πρὸς σχηματισμὸν τῶν σ_g, συνδυάζομεν πρῶτον τὰς χ_{5g} καὶ χ_{6g} μὲ συντελεστὰς $1/\sqrt{2}$:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\chi_{5g} + \chi_{6g}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[s_1 + p_{z1} + s_3 - p_{z3}] = sp_{1\delta} + sp_{3\alpha} \qquad (14)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\chi_{5g} - \chi_{6g}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[s_1 - p_{z1} + s_3 + p_{z3}] = sp_{1\alpha} + sp_{3\delta} \qquad (15)$$

ἐν συνεχείᾳ δὲ συνδυάζομεν τὴν χ_1 (δηλ. τὸ $2s$(C)) μὲ τὰς (14) καὶ (15) διὰ προσθέσεως καὶ ἀφαιρέσεως †.

Εἰς τὸν συνδυασμὸν (14), τὰ δύο sp-ὑβρίδια ἔχουν τοὺς μεγάλους λοβούς των (μὲ θετικὸν σημεῖον) διευθυνομένους πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου (C), (σχ. 115), ἀναμένεται δὲ ὅτι ταῦτα θὰ ἔχουν σχετικῶς μεγάλην ὑπερκάλυψιν μὲ τὸ χ_1. Ἑπομένως, ἐὰν εἰς τὴν (14) προστεθῇ ἡ χ_1, τὸ προκῦπτον μοριακὸν τροχιακόν, τὸ $1\sigma_g$, θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἰσχυρῶς δεσμευτικόν. Ἐὰν δὲ ἡ χ_1 προστεθῇ μὲ ἀρνητικὸν συντελεστήν, θὰ προκύψῃ ἀντιστοίχως ἓν ἀντιδεσμευτικὸν τροχιακόν, τὸ $3\sigma_g$ *, διότι τοῦτο θὰ ἔχῃ δύο δεσμικὰ ἐπίπεδα κάθετα ἐπὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου περίπου εἰς τὸ μέσον τῶν δεσμῶν C—O.

Εἰς τὸν συνδυασμὸν (15) τὰ δύο sp-ὑβρίδια διευθύνονται πρὸς τὰ ἔξω τοῦ μορίου καὶ ἀναμένεται νὰ ἔχουν σχεδὸν μηδενικὴν ὑπερκάλυψιν μὲ τὸ χ_1. Ἄρα ὁ συνδυασμὸς αὐτῶν μὲ τὸ χ_1 δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς μὴ ἀποτελεσματικὸς καί, εἰς πρώτην προσέγγισιν, τὸ μὴ δεσμευτικὸν $2\sigma_g$ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι εἶναι ἡ συνάρτησις (15), ἄνευ συμμετοχῆς τοῦ χ_1.

$$
\begin{aligned}
3\sigma_g{}^* &\cong -c_{31}\chi_1 + c_{32}(sp_{1\delta} + sp_{3\alpha}) \\
2\sigma_g &\cong N_2(sp_{1\alpha} + sp_{3\delta}) \qquad (16) \\
1\sigma_g &\cong N_1(\chi_1 + sp_{1\delta} + sp_{3\alpha})
\end{aligned}
$$

Ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως μεταξὺ τοῦ χ_1 καὶ ἑνὸς sp διευθυνομένου πρὸς τὸ ἄτομον C, πρέπει, ὡς εἴπομεν, νὰ ἔχῃ μεγάλην τιμήν, ἔστω περίπου 0.5, ἐνῶ ὅλα τὰ ἄλλα S εἶναι σχεδὸν μηδέν, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τοὺς συντελεστὰς εἰς τὰς σχέσεις (16), οὕτως ὥστε αὗται νὰ εἶναι κανονικοποιημέναι καὶ ὀρθογωνικαὶ μεταξύ των (τὸ χ_1 καὶ τὰ ὑβρίδια sp εἶναι ἤδη κανονικοποιημένα):

---

† Ὁ συμβολισμὸς εἰς τὰς (14) καὶ (15) εἶναι προφανής: s καὶ p_z εἶναι τὰ ἀτομ. τροχιακὰ $2s$ καὶ $2p_z$, ὁ ὑποδείκτης 1 ἢ 3 ἀναφέρεται εἰς τὰ ἄτομα O_1 καὶ O_3, sp εἶναι τὰ ἀντίστοιχα ὑβρίδια μὲ τὸν κύριον λοβὸν πρὸς τὰ δεξιὰ ἢ ἀριστερὰ ἐὰν χαρακτηρίζωνται διὰ δ ἢ α, ἀντιστοίχως (σχ. 115).

$$3\sigma_g{}^* \cong -\frac{3}{\sqrt{5}}\chi_1 + \frac{2}{\sqrt{5}}(sp_{1\delta} + sp_{3\alpha}) =$$

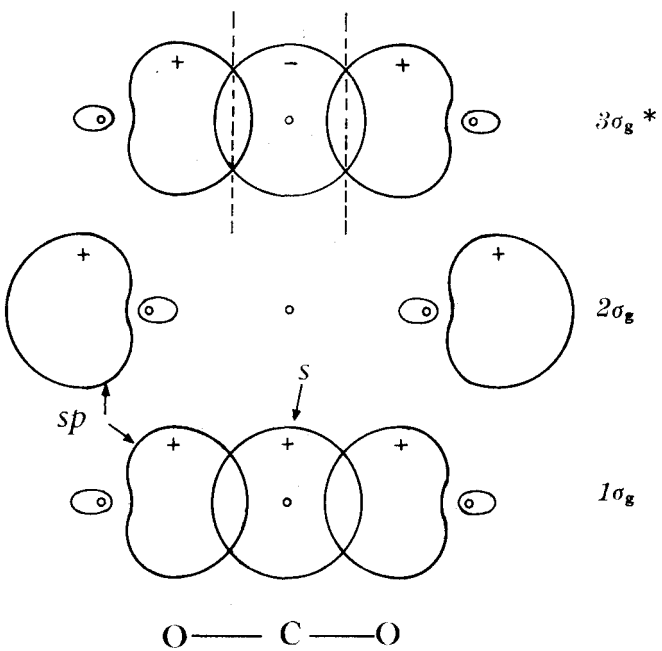
$$-\frac{3}{\sqrt{5}}\chi_1 + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}(s_1 + p_{z1} + s_3 - p_{z3})$$

$$2\sigma_g \cong \frac{1}{\sqrt{2}}(sp_{1\alpha} + sp_{3\delta}) = \frac{1}{2}(s_1 - p_{z1} + s_3 + p_{z3}) \qquad (17)$$

$$1\sigma_g \cong \frac{1}{\sqrt{5}}(\chi_1 + sp_{1\delta} + sp_{3\alpha}) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{5}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{10}}(s_1 + p_{z1} + s_3 + p_{z3})$$

Κατ' ἀναλογίαν, τὰ μοριακὰ τροχιακὰ σ_u δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὡς σχηματιζόμενα δι' ὑπερκαλύψεως τῶν ὑβριδίων sp τῶν ἀτόμων O μὲ τὸ $2p$ τοῦ C ($=\chi_2$) κατὰ τὰς σχέσεις (10). Τὸ $2p_z$ (C) ἀποτε-



Σχ. 115. Ποιοτικὴ συγκρότησις τῶν σ_g μορ. τροχιακῶν τοῦ CO_2.

λεῖται ἀπὸ δύο ἑτεροσήμους λοβούς, ἐκ τῶν ὁποίων θετικὸς εἶναι ὁ πρὸς τὰ δεξιὰ τοῦ ἀτόμου C (πρβλ. σχ. 114). Ἑπομένως διὰ νὰ ἔχωμεν

μεγάλην (καὶ θετικὴν) ὑπερκάλυψιν πρέπει τὰ δύο sp-ὑβρίδια νὰ διευθύνωνται πρὸς τὰ μέσα, ἀλλὰ τὸ μὲν sp_3 μὲ θετικόν, τὸ δὲ sp_1 μὲ ἀρνητικὸν τὸν κύριον λοβὸν (σχ. 116). Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ τοῦ συνδυασμοῦ (18):

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{5u}+\chi_{6u})=-\frac{1}{\sqrt{2}}(s_1+p_{z1}-s_3+p_{z3})=-sp_{1\delta}+sp_{3\alpha} \quad (18)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{5u}-\chi_{6u})=\frac{1}{\sqrt{2}}(s_1-p_{z1}-s_3-p_{z3})=sp_{1\alpha}-sp_{3\delta} \quad (19)$$

Ἐὰν ἤδη εἰς τὴν (18) προσθέσωμεν τὴν χ_2 θὰ λάβωμεν ἓν ἰσχυρῶς δεσμευτικόν, τὸ $1\sigma_u$, καί, ἐὰν προσθέσωμεν αὐτὴν μὲ ἀρνητικὸν συντελεστήν, θὰ λάβωμεν ἓν ἀντιδεσμευτικὸν μοριακὸν τροχιακὸν τὸ $3\sigma_u$ *. Εἰς τὸν συνδυασμὸν (19) οἱ δύο λοβοὶ τῶν ὑβριδίων στρέφονται πρὸς τὰ ἔξω τοῦ μορίου (σχ. 116). Ὡς δὲ ἐπράξαμεν διὰ τὸν συνδυασμὸν (15), δυνάμεθα ἐπίσης νὰ ταυτίσωμεν τὴν συνάρτησιν (19) μὲ τὸ μὴ δεσμευτικὸν $2\sigma_u$:

$$3\sigma_u{}^* \cong -\frac{3}{\sqrt{5}}\chi_2+\frac{2}{\sqrt{5}}(sp_{3\alpha}-sp_{1\delta})=$$

$$=-\frac{3}{\sqrt{5}}\chi_2-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}(s_1+p_{z1}-s_3+p_{z3})$$

$$2\sigma_u \cong \frac{1}{\sqrt{2}}(sp_{1\alpha}-sp_{3\delta})=\frac{1}{2}(s_1-p_{z1}-s_3-p_{z3}) \quad (20)$$

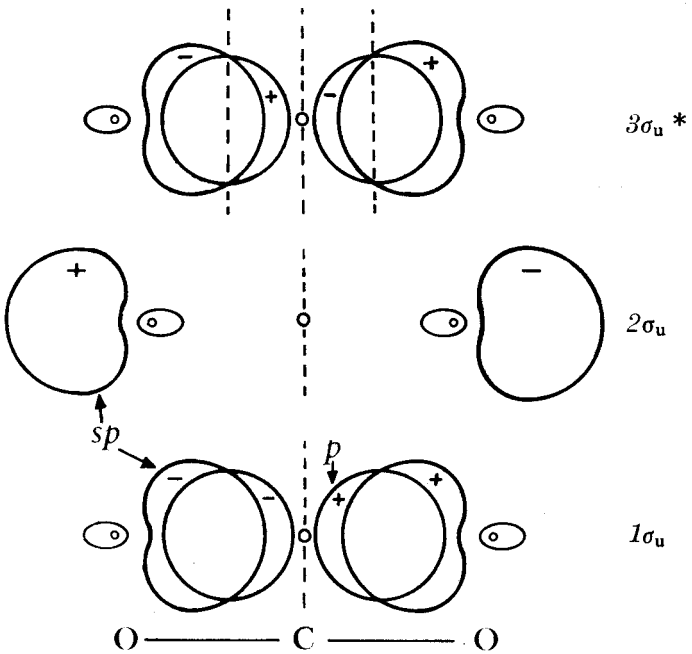
$$1\sigma_u \cong \frac{1}{\sqrt{5}}(\chi_2+sp_{3\alpha}-sp_{1\delta})=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{5}}\chi_2-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}(s_1+p_{z1}-s_3+p_{z3})$$

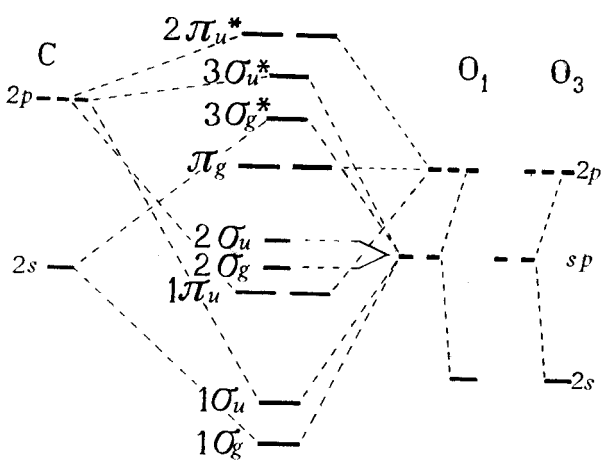
Οἱ συντελεσταὶ εἰς τὰς συναρτήσεις (20) ὑπολογίζονται ὡς καὶ εἰς τὰς (17).

Ἀπὸ ἀπόψεως ἐνεργείας, τὰ σ_u μοριακὰ τροχιακὰ ἀναμένεται, γενικῶς, νὰ εἶναι διατεταγμένα ὡς καὶ τὰ ἀντίστοιχα σ_g. Ἀλλ' ἐπειδὴ τὰ σ_u ἔχουν ἓν ἐπὶ πλέον δεσμικὸν ἐπίπεδον, ἡ ἐνέργεια ἑκάστου θὰ εἶναι μᾶλλον ὑψηλοτέρα τῆς τοῦ ἀντιστοίχου σ_g.

Οἱ ὡς ἄνω ποιοτικοὶ ὑπολογισμοὶ δύνανται νὰ συνοψισθοῦν εἰς ἓν ἐνεργειακὸν διάγραμμα ὡς περίπου εἰς τὸ σχῆμα 117, τὸ ὁποῖον δεικνύει, δι' ἕκαστον μοριακὸν τροχιακόν, τὸ εἶδος συμμετρίας αὐτοῦ, τὰ



Σχ. 116. Ποιοτική συγκρότησις τῶν σu μορ. τροχιακῶν τοῦ CO_2.



Σχ. 117. Ποιοτικὸν ἐνεργειακὸν διάγραμμα τῶν μοριακῶν τροχιακῶν τοῦ CO_2.

ἀτομικὰ τροχιακὰ ἐκ τῶν ὁποίων κυρίως συνίσταται, τὴν σχετικὴν ἐνέργειάν του κ.τ.τ.Τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ τοῦ O φέρονται ὡς ἐνεργειακῶς χαμηλότερα τῶν ἀντιστοίχων τοῦ C, λόγῳ τοῦ μεγαλυτέρου φορτίου τοῦ πυρῆνος τοῦ O.

Ὡς πρὸς τὴν ἠλεκτρονιακὴν δομὴν τοῦ μορίου CO_2, δυνάμεθα ἤδη νὰ συμπεράνωμεν ὅτι, εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν, θὰ ἔχῃ τὰ 16 ἠλεκτρόνια σθένους τοποθετημένα εἰς τὰ κατωτέρας ἐνεργείας μοριακὰ τροχιακὰ μέχρι τοῦ π_g, μὲ ἀπεικόνισιν: $[KKK\ (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4\ (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(\pi_g)^4]$.Ἐπειδὴ πρόκειται περὶ κλειστῆς ἀπεικονίσεως (δηλ. δὲν ὑπάρχουν μερικῶς κατειλημμένα μοριακὰ τροχιακὰ) ἡ θεμελιώδης κατάστασις θὰ εἶναι $^1\Sigma_g$, ὡς γνωρίζομεν ἐκ τῶν ἀντιστοίχων περιπτώσεων ὁμοπυρηνικῶν διατομικῶν μορίων (πρβλ. H_2, Li_2, N_2 κλπ. § IX, **2**).

Ὡς πρὸς τοὺς δεσμοὺς παρατηροῦμεν ὅτι ὑπάρχουν 8 μὴ δεσμευτικὰ ἠλεκτρόνια, τὰ δὲ μοριακὰ τροχιακά των ($2\sigma_g$, $2\sigma_u$ καὶ π_g) προβλέπουν μᾶλλον ἐντοπισμὸν τῶν ἠλεκτρονίων ταύτων εἰς τὰ δύο ἄτομα O. Τὰ λοιπὰ 8 εἶναι δεσμευτικὰ ἠλεκτρόνια καὶ σχηματίζουν δύο δεσμοὺς σ καὶ δύο π. Ἄρα δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ C εἶναι συνδεδεμένον κατὰ μέσον ὅρον μὲ ἕκαστον ἄτομον O κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὡς ἐὰν ἐπρόκειτο περὶ διπλοῦ δεσμοῦ συνισταμένου ἐξ ἑνὸς δεσμοῦ σ καὶ ἑνὸς π.

Τὰ ἀποτελέσματα ἀκριβεστάτων ὑπολογισμῶν, διὰ τῆς μεθόδου SCF †, δὲν ἀπέχουν ριζικῶς τῶν ὡς ἄνω συμπερασμάτων.

Τὸν ἐκτοπισμὸν τῶν ἠλεκτρονίων π ἔχομεν ἤδη συζητήσει ἐπαρκῶς εἰς τὸ Κεφ. XIII. Παρατηροῦμεν ὅμως ἐνταῦθα, ὅτι ἀνάλογα ἰσχύουν καὶ διὰ τὰ ἠλεκτρόνια τῶν δεσμῶν σ: Τὰ δεσμευτικὰ σ μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ CO_2, ὡς δεικνύουν αἱ συναρτήσεις $1\sigma_g$ (17) καὶ $1\sigma_u$ (20), περιγράφουν ἕκαστον ἓν ἐπ' αὐτοῦ εὑρισκόμενον ἠλεκτρόνιον, ὡς πλήρως ἐκτοπισμένον καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ μορίου, μόνον δὲ κατὰ μέσον ὅρον, ὡς ἐτονίσαμεν, ἐπιτρέπεται νὰ εἴπωμεν ὅτι τὰ 4 ἐν λόγῳ ἠλεκτρόνια ἰσοδυναμοῦν μὲ δύο σ δεσμοὺς C—O.

Ἡ διερεύνησις τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς μικρῶν, σχετικῶς, μορίων, κατὰ τὸ ὡς ἄνω πρότυπον, ἄνευ δηλ. ποσοτικῶν ἀπαιτήσεων, εἶναι συνηθέστατος τρόπος ἐργασίας πρὸς θεωρητικὴν μελέτην αὐτῶν. Τὰ συμπεράσματα εἴθισται νὰ παρουσιάζωνται διὰ διαγραμμάτων, ὡς τὸ 117.

---

† J. F. Mulligan, *J. Chem. Phys.* **19**, 347 (1951).

5. Συμμετρία καὶ συμβολισμὸς ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων.

Ὡς γνωστόν, εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν τὸ μόριον θὰ ἔχῃ τὰ ἠλεκτρόνια αὐτοῦ τοποθετημένα εἰς τὰ κατὰ τὸ δυνατὸν χαμηλοτέρας ἐνεργείας μοριακὰ τροχιακὰ (ἀνὰ δύο μὲν εἰς τὰ μὴ ἐκφυλισμένα, ἀνὰ δύο ζεύγη εἰς τὰ διπλῶς ἐκφυλισμένα κλπ). Οὕτω προκύπτει ἡ ἀπεικόνισις τῆς θεμελιώδους καταστάσεως, ὡς π.χ. ἡ συζητηθεῖσα εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον διὰ τὸ CO_2 (σελ. 428). Περαιτέρω ὅμως, δι' ἐπαρκοῦς διεγέρσεως τοῦ μορίου, ἕν ἐκ τῶν ἠλεκτρονίων αὐτοῦ δύναται νὰ ἀνέλθῃ εἰς ἀνώτερον μοριακὸν τροχιακὸν ὁπότε τὸ μόριον θὰ ἔχῃ τὴν ἀντίστοιχον διηγερμένην ἀπεικόνισιν.

Ἤδη ἀπὸ ἑκάστην ἀπεικόνισιν δύνανται νὰ προκύψουν μία ἢ περισσότεραι μοριακαὶ καταστάσεις ἔχουσαι γενικῶς διάφορον ἐνέργειαν καὶ εἶδος συμμετρίας. Τὸ θέμα τοῦτο, διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ διατομικοῦ μορίου, ἐμελετήσαμεν εἰς τὰς § **2** καὶ § **3** τοῦ Κεφ. IX. Ἡ ἐπέκτασις εἰς εὐθύγραμμα πολυατομικὰ μόρια δὲν παρουσιάζει νέα προβλήματα, καθόσον, ὡς εἴπομεν, τὰ μοριακὰ τροχιακά των εἶναι ἐπίσης τοῦ εἴδους σ, π ἢ δ, ὡς καὶ εἰς τὰ διατομικὰ μόρια. Οὕτω πρὸς εὕρεσιν τῶν δυνατῶν μοριακῶν καταστάσεων, αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς μίαν ὡρισμένην ἀπεικόνισιν, ἀγνοοῦμεν τὰ ἠλεκτρόνια τῶν συμπληρωμένων μοριακῶν τροχιακῶν, ἐκ δὲ τῶν λοιπῶν ὑπολογίζομεν τὰς δυνατὰς τιμὰς τῶν στροφορμῶν Λ καὶ S, βάσει τῶν ὁποίων χαρακτηρίζομεν τὰς καταστάσεις ὡς Σ, Π ἢ Δ μὲ τὴν ἀνάλογον πολλαπλότητα κλπ.

Ἡ περίπτωσις τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ CO_2 εἶναι πολὺ ἁπλῆ: Ἡ ἀπεικόνισις (σελ. 428) δεικνύει ὅτι δὲν ὑπάρχουν ἠλεκτρόνια ἐπὶ ἡμικατειλημμένων μοριακῶν τροχιακῶν. Ἄρα $\Lambda = 0$ (κατάστασις Σ), $S = 0$ (πολλαπλότης $2S + 1 = 1$) καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων u εἶναι ἄρτιος (κατάστασις g). Δηλ. ἐξ αὐτῆς τῆς ἀπεικονίσεως μία μόνον μοριακὴ κατάστασις δύναται νὰ προκύψῃ καὶ αὕτη θὰ εἶναι $^1\Sigma_g$. Ἂς θεωρήσωμεν ἤδη μίαν διηγερμένην ἀπεικόνισιν τοῦ αὐτοῦ μορίου, κατὰ τὴν ὁποίαν ἕν ἐκ τῶν ἀνωτάτων τεσσάρων ἠλεκτρονίων ἀνέρχεται ἐκ τοῦ π_g εἰς τὸ ἀμέσως ἀνώτερον τροχιακὸν $3\sigma_g$* (σχ. 117), ἐνῷ τὰ κατωτέρας ἐνεργείας τροχιακὰ παραμένουν συμπληρωμένα ὡς καὶ πρότερον . . . $(\pi_g)^3(3\sigma_g^*)$.

Ἐκ τῶν τριῶν ἠλεκτρονίων π_g δυνάμεθα νὰ ἀγνοήσωμεν τὰ δύο, ὡς τοποθετημένα εἰς τὸ αὐτὸ τροχιακὸν μὲ ἀμοιβαίως ἐξουδετερουμένας στροφορμάς. Ἑπομένως ἔχομεν ἐν τέλει νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ἕν ἠλεκτρόνιον π_g καὶ ἕν σ_g. Τὸ πρῶτον ἔχει $\lambda = 1$ ($\eta - 1$) καὶ τὸ δεύτερον μηδέν. Ἄρα $\Lambda = 1$, κατάστασις Π. Αἱ αὐτοστροφαί των δύνανται νὰ εἶναι παράλληλοι ($S = 1$, κατάστασις τριαδικὴ) ἢ ἀντιπαράλληλοι

($S = 0$, μοναδική). Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων u ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι ἄρτιος, ἄρα αἱ καταστάσεις εἶναι g. Οὕτω, εἰς τὴν ἐν λόγῳ διηγερμένην ἀπεικόνισιν ἀνήκουν αἱ καταστάσεις $^3\Pi_g$ καὶ $^1\Pi_g$. Ἐὰν τὸ διεγερθὲν ἠλεκτρόνιον εἶχεν ἀνέλθη εἰς τὸ τροχιακὸν $3\sigma_u$ * θὰ προέκυπτον ἀντιστοίχως αἱ καταστάσεις $^3\Pi_u$ καὶ $^1\Pi_u$ κ.ο.κ.

Τὰ μοριακὰ τροχιακὰ τῶν μὴ εὐθυγράμμων πολυατομικῶν μορίων χαρακτηρίζονται, ὡς εἴπομεν (σελ. 414), ὡς a, b, e, t κλπ. ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ χαρακτῆρος των ὡς πρὸς διάφορα στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου. Ὁμοίως συμβολίζονται καὶ αἱ διάφοροι μοριακαὶ καταστάσεις, ἀλλὰ μὲ τὰ ἀντίστοιχα κεφαλαῖα γράμματα. Διὰ νὰ εὕρωμεν δὲ τὸν χαρακτῆρα μιᾶς μοριακῆς καταστάσεως ὡς πρὸς ἓν ὡρισμένον στοιχεῖον συμμετρίας τοῦ μορίου, ἀρκεῖ πάλιν νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν μόνον τὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἡμικατειλημμένων μοριακῶν τροχιακῶν. Ἡ ἐργασία αὕτη εἶναι σχετικῶς ἁπλῆ ἐὰν δὲν ὑπάρχ υν ἐκφυλισμένα μοριακὰ τροχιακά:

Ὡς γνωρίζομεν, μία ὡρισμένη κατάστασις τοῦ μορίου περιγράφεται ἀπὸ μίαν κυματικὴν συνάρτησιν Ψ, τὴν ὁποίαν, κατὰ τὴν θεωρίαν MO, δεχόμεθα ὡς γινόμενον τῶν μονοηλεκτρονικῶν συναρτήσεων αἱ ὁποῖαι περιγράφουν ἑκάστῃ ἓν ἠλεκτρόνιον. Αἱ τελευταῖαι δὲ αὗται εἶναι μοριακὰ τροχιακά, τῶν ὁποίων ὡς μεταβληταὶ (x, y, z) φέρονται αἱ χωρικαὶ συντεταγμέναι x_i, y_i, z_i τοῦ ἑκάστοτε ἠλεκτρονίου (ὑπ' ἀρ. i) τὸ ὁποῖον ὑποτίθεται ὅτι περιγράφουν. Οὕτως, ἐὰν εἰς μίαν ἀπεικόνισιν ὑπάρχῃ ἓν μοριακὸν τροχιακόν, a, τὸ ὁποῖον δεικνύεται ὡς καταλαμβανόμενον ὑπὸ δύο ἠλεκτρονίων,.... a^2...., τότε ἡ συνάρτησις Ψ, ἐκτὸς τῶν λοιπῶν παραγόντων θὰ περιέχῃ καὶ τὴν συνάρτησιν a, μίαν φορὰν ἐκπεφρασμένην εἰς τὰς συντεταγμένας τοῦ ἑνὸς (i) καὶ ἄλλην μίαν τοῦ ἑτέρου (j) ἠλεκτρονίου:

$$\Psi = \ldots\ldots a(i) \cdot a(j) \ldots\ldots$$

Ὡς πρὸς ἓν συγκεκριμένον στοιχεῖον συμμετρίας τοῦ μορίου, π.χ. ἐν ἐπίπεδον σ, τὸ μοριακὸν τροχιακὸν a δύναται νὰ εἶναι συμμετρικὸν (χαρακτὴρ $+1$) ἢ ἀντισυμμετρικὸν (-1). Ἀλλὰ εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὸ γινόμενον $a\,(i) \cdot a\,(j)$ δὲν μπορεῖ παρὰ νὰ εἶναι συμμετρικόν, διότι: Ἐὰν μὲν τὸ a εἶναι συμμετρικόν, ἀνάκλασις τοῦ μορίου ἐπὶ τοῦ σ θὰ ἀφήσῃ ἀνέπαφον τὸ πρόσημον ἀμφοτέρων τῶν $a\,(i)$ καὶ $a\,(j)$. Ἐὰν δὲ τὸ a εἶναι ἀντισυμμετρικόν, ἡ αὐτὴ ἀνάκλασις θὰ ἀλλάξῃ τὸ πρόσημον ἀμφοτέρων, ἤτοι θὰ ἀφήσῃ τὸ πρόσημον τοῦ γινομένου των ἀνέπαφον. Ἄρα τὸ γινόμενον $a\,(i) \cdot a\,(j)$ εἶναι συμμετρικὸν ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου.

Ἑπομένως, ὁ χαρακτὴρ τῆς συναρτήσεως Ψ, δηλ. ὁλοκλήρου τῆς

μοριακῆς καταστάσεως, ὡς πρὸς οἱονδήποτε στοιχεῖον συμμετρίας δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ἀντίστοιχον χαρακτῆρα τῶν συμπληρωμένων μοριακῶν τροχιακῶν. Ἐπὶ παραδείγματι ἐὰν ἡ ἀπεικόνισις δεικνύῃ ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια ὡς τοποθετημένα ἐπὶ συμπληρωμένων μοριακῶν τροχιακῶν, ἡ μοριακὴ κατάστασις θὰ εἶναι συμμετρικὴ ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου ἤτοι θὰ εἶναι κατάστασις A. Ἐπειδὴ δὲ οὕτως αἱ αὐτοστροφαὶ τῶν ἠλεκτρονίων θὰ ἐξουδετεροῦνται ἀμοιβαίως (λόγῳ τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς), ἡ συνισταμένη S θὰ εἶναι μηδέν, καὶ ἡ κατάστασις μοναδική, ^1A. Ἐὰν δὲ ὑπάρχῃ καὶ κέντρον συμμετρίας, ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων u θὰ εἶναι ἄρτιος καὶ ἡ κατάστασις θὰ εἶναι ^1A_g. Πλείστων μορίων ἡ θεμελιώδης κατάστασις ἀνήκει εἰς κλειστήν, ὡς ἄνω, ἀπεικόνισιν καὶ κατὰ συνέπειαν αὕτη εἶναι ^1A ἢ ^1A_g.

Ἐὰν ἡ ἀπεικόνισις ἐμφανίζῃ μερικῶς κατειλημμένα μοριακὰ τροχιακὰ a καὶ b, τότε ἡ Ψ θὰ ἔχῃ τὴν μορφήν:

$$\Psi = \ldots\ldots a(i) \cdot b(j).$$

Πάλιν ὅμως δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν εὐκόλως τὸν χαρακτῆρα τῆς Ψ ὡς πρὸς ἓν ὡρισμένον στοιχεῖον συμμετρίας, π.χ. σ. Ἐὰν οἱ χαρακτῆρες τῶν μοριακῶν τροχιακῶν a καὶ b ὡς πρὸς τὸ σ εἶναι ὁμόσημοι (θετικοὶ ἢ ἀρνητικοί), τὸ γινόμενον $a\,(i) \cdot b\,(j)$ θὰ εἶναι συμμετρικόν, ἄλλως ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ σ.

Πάντα τὰ ἀνωτέρω συνοψίζονται δι' ἑνὸς ἁπλουστάτου κανόνος: Ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχουν ἐκφυλισμένα μοριακὰ τροχιακά, διὰ νὰ εὕρωμεν τὸν χαρακτῆρα ($\pm$ 1) τῆς μοριακῆς καταστάσεως, ὡς πρὸς ἓν ὡρισμένον στοιχεῖον συμμετρίας τοῦ μορίου, πολλαπλασιάζομεν τοὺς ἀντιστοίχους χαρακτῆρας τῶν ὑπὸ ἑνὸς μόνον ἠλεκτρονίου κατειλημμένων μοριακῶν τροχιακῶν, ἀγνοοῦντες τὰ συμπεπληρωμένα τοιαῦτα. Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτὸς ἰσχύει καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ὅπου ὑπάρχουν ἐκφυλισμένα μοριακὰ τροχιακά, ἀλλ' ἡ ἀπεικόνισις δεικνύει ὅτι ταῦτα εἶναι πλήρως κατειλημμένα, π.χ. ..... e^4t^6 ..... Ταῦτα δύνανται ἐπίσης νὰ ἀγνοηθοῦν.

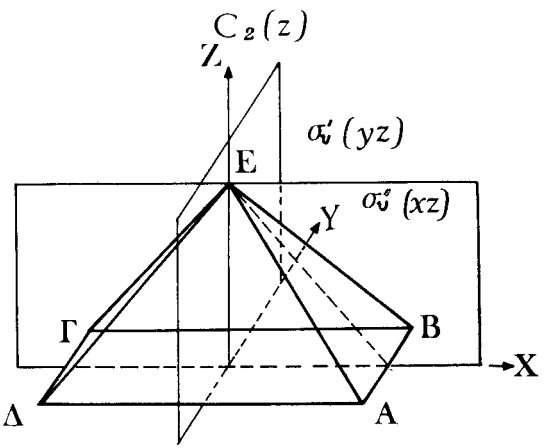
Ἐὰν ὅμως ὑπάρχουν ἡμικατειλημμένα ἐκφυλισμένα μοριακὰ τροχιακὰ e, t κλπ., τότε ἐκ τῆς αὐτῆς ἀπεικονίσεως δύνανται νὰ προκύψουν πολλαὶ μοριακαὶ καταστάσεις. Ἀλλὰ ἡ πρόβλεψις τοῦ εἴδους συμμετρίας ἑκάστης ἐξ αὐτῶν δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ γίνῃ ἄνευ χρησιμοποιήσεως τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων.

Ὁπωσδήποτε, ἀφοῦ εὕρωμεν τοὺς χαρακτῆρας μιᾶς μοριακῆς καταστάσεως ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου, ἀνατρέχομεν εἰς τὸν ἀντίστοιχον πίνακα χαρακτήρων (π.χ. πίναξ 120), ἐκ τοῦ ὁποίου

εὑρίσκομεν τὸ σύμβολον τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν ὑπ' ὄψιν μοριακὴν κατάστασιν.

Δεδομένου ὅτι δὲν εἶναι σκόπιμος ἡ διὰ τοῦ παρόντος ἐπέκτασις εἰς τὴν Θεωρίαν τῶν Ὁμάδων, ἐφαρμογὴν τῶν ὡς ἄνω παρατηρήσεων δυνάμεθα νὰ κάμωμεν εἰς ὀλίγας μόνον κατηγορίας μορίων, ἐκείνας δηλ. διὰ τὰς ὁποίας δὲν προβλέπεται ἡ ἐμφάνισις ἐκφυλισμένων μοριακῶν τροχιακῶν. Ἐξ αὐτῶν μάλιστα δύο εἶναι λίαν συχναί, δηλ. ἐκεῖνα τὰ μόρια τὰ ὁποῖα, ὡς λέγομεν ἀνήκουν εἰς τὰς σημειακὰς ὁμάδας C_{2v} καὶ D_{2h}. Αργότερον θὰ ἐπεξηγηθῇ ὁ ὅρος «σημειακὴ ὁμάς».

Ἡ σημειακὴ ὁμὰς C_{2v} ἔχει τέσσαρα στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζονται ὡς I, $C_2(z)$, $\sigma_v(xz)$ καὶ $\sigma'_v(yz)$. Τὰ στοιχεῖα ταῦτα δύνανται νὰ εἶναι, ἐπὶ παραδείγματι, τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ στερεοῦ ΑΒΓΔΕ τοῦ σχήματος 118. Ἀναγνωρίζομεν ἀμέσως ὅτι $C_2(z)$ εἶναι ὁ ἄξων συμμετρίας δευτέρας τάξεως τοῦ ἐν λόγῳ στερεοῦ (λαμβανόμενος ὡς ἄξων τῶν z), τὰ δὲ σ εἶναι τὰ δύο ἐπίπεδα συμμετρίας (κατακόρυφα) τῶν ὁποίων ἡ τομὴ εἶναι ὁ ἄξων z. Τὸ στοιχεῖον I εἶναι κάπως ἰδιόρρυθμον. Τοῦτο ὀνομάζεται «στοιχεῖον τῆς ταυτότητος» καὶ ἐκφράζει τὸ γεγονὸς ὅτ , μεταξὺ τῶν διαφόρων μετασχηματισμῶν τοὺς ὁποίους δυνάμεθα νὰ ἐπιφέρωμεν ἐπὶ ἑνὸς ἀντικειμένου ἔχοντος στοιχεῖα τινα συμμετρίας, ὑπάρχει πάντοτε καὶ εἷς, ὁ ὁποῖος δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἡ ἔλλειψις παντὸς μετασχηματισμοῦ. Τοῦτο δύναται νὰ γίνῃ εὐκολώτερον ἀντιληπτὸν διὰ παραβολῆς πρὸς τὴν ἔννοιαν ἄλλου τινὸς στοιχείου συμμετρίας: Οὕτω, τὸ στοιχεῖον π.χ. $C_2(z)$ σημαίνει: «ἐὰν πε-



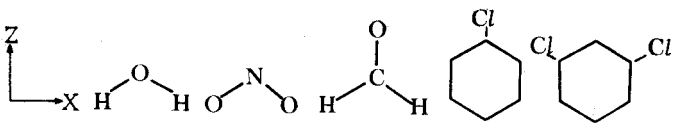
Σχ. 118. Στοιχεῖα συμμετρίας ἀντικειμένου ΑΒΓΔΕ, συγκροτοῦντα τὴν σημειακὴν ὁμάδα C_{2v} · (ΔΑ)>(ΑΒ).

ριστρέψητε τὸ ἀντικείμενον ΑΒΓΔΕ περὶ τὸν ἄξονα τῶν z κατὰ $2\pi/2 = 180^0$, τοῦτο θὰ ἔλθῃ εἰς θέσιν ἀδιάκριτον τῆς ἀρχικῆς». Ἀναλόγως, τὸ I σημαίνει: «Ἐὰν οὐδεμίαν μεταβολὴν θέσεως τοῦ ἀντικειμένου ΑΒΓΔΕ ἐπιχειρήσητε, τοῦτο θὰ παραμείνῃ εἰς θέσιν ἀδιάκριτον τῆς ἀρχικῆς».

Ὡς εἶναι πλέον εὐνόητον, τὸ στοιχεῖον I ἔχουν ὅλα τὰ στερεὰ σώματα καὶ ὅλα τὰ γεωμετρικὰ σχήματα, ὁσονδήποτε ἀσύμμετρα. Καὶ ἡ παραδοχὴ τοῦ στοιχείου τούτου «συμμετρίας» φαίνεται, ἐκ πρώτης ὄψεως, ὡς τελείως περιττή. Ἐν τούτοις, ἐν τῷ πλαισίῳ τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων, ἡ παραδοχὴ τοῦ στοιχείου τῆς ταυτότητος I, εἶναι ἐξ ἴσου ἀναγκαία, ὅσον εἶναι π.χ. εἰς τὴν Ἀριθμητικὴν ἀναγκαῖος ὁ «ἀριθμὸς» μηδέν. Πάντως τὸ στοιχεῖον τῆς ταυτότητος δὲν θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ περαιτέρω, ἀναφέρεται δὲ ἐνταῦθα μόνον διὰ λόγους πληρότητος.

Ὡς εἶναι δὲ περαιτέρω εὐνόητον, οἱονδήποτε μοριακὸν τροχιακὸν εἶναι κατ' ἀνάγκην συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ I.

Μόρια (ὡς ἐπίσης καὶ στερεὰ σώματα ἢ γεωμετρικὰ σχήματα) τὰ ὁποῖα ἔχουν τὰ στοιχεῖα συμμετρίας I, $C_2(z)$, $\sigma_v\,(xz)$ καὶ $\sigma_v\,'(yz)$ καὶ μόνον αὐτά, λέγομεν ὅτι ἀνήκουν εἰς τὴν σημειακὴν ὁμάδα C_{2v}. Τοιαῦτα εἶναι π.χ. τὰ H_2O, NO_2, H_2CO, C_6H_5Cl κλπ. κλπ.



Σχ. 119. Παραδείγματα μορίων ἀνηκόντων εἰς τὴν σημειακὴν ὁμάδα C_{2v}.

Τὰ εἴδη συμμετρίας τῶν μοριακῶν τροχιακῶν καὶ τῶν μοριακῶν καταστάσεων ἑνὸς μορίου ἀνήκοντος εἰς τὴν C_{2v} φαίνονται εἰς τὸν πίνακα χαρακτήρων 120 (ἄνω). Ὁ πίναξ χαρακτήρων ἑκάστης σημειακῆς ὁμάδος ἀναφέρει ἄνω ἀριστερὰ τὸ σύμβολον αὐτῆς καὶ ἐν συνεχείᾳ, ἄνω, τὰ στοιχεῖα τῆς ὁμάδος. Εἰς τὴν ἀριστερὰν στήλην δίδονται τὰ σύμβολα διὰ τῶν ὁποίων χαρακτηρίζονται τὰ διάφορα εἴδη συμμετρίας, ἐν τέλει δὲ οἱ χαρακτῆρες ἑκάστου εἴδους ὡς πρὸς ἓν ἕκαστον στοιχεῖον συμμετρίας. Εἰς τὴν τελευταίαν στήλην ἀναφέρονται ἐπίσης συναρτήσεις τινές, αἱ ὁποῖαι ἐμφανίζονται συχνάκις εἰς κβαντοχημικοὺς ὑπολογισμούς* καὶ τῶν ὁποίων εἶναι πολὺ χρήσιμον νὰ γνωρίζωμεν τὸ εἶδος συμμετρίας. Ἐπὶ παραδείγματι ἡ συνάρτησις z (ἢ γενικῶς ἡ cz,

* Π.χ. εἰς ὑπολογισμοὺς φασματοσκοπικῶν κανόνων ἐπιλογῆς.

Πίναξ 120. Παραδείγματα πινάκων χαρακτήρων.

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v\ (xz)$	$\sigma'_v\ (yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	—1	—1	
B_1	1	—1	1	—1	x
B_2	1	—1	—1	1	y

C_{2h}	I	C_2	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	
B_g	1	—1	1	—1	
A_u	1	1	—1	—1	z
B_u	1	—1	—1	1	x, y

D_{2h}	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	—1	—1	1	1	—1	—1	
B_{2g}	1	—1	1	—1	1	—1	1	—1	
B_{3g}	1	—1	—1	1	1	—1	—1	1	
A_u	1	1	1	1	—1	—1	—1	—1	
B_{1u}	1	1	—1	—1	—1	—1	1	1	z
B_{2u}	1	—1	1	—1	—1	1	—1	1	y
B_{3u}	1	—1	—1	1	—1	1	1	—1	x

ὅπου c = σταθ.) εἶναι συμμετρικὴ ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα τῆς ὁμάδος C_{2v} καὶ ἑπομένως αὕτη εἶναι τοῦ εἴδους A_1.

Ἂς χρησιμοποιήσωμεν ὡς παράδειγμα μορίου ἀνήκοντος εἰς τὴν σημειακὴν ὁμάδα C_{2v} τὸ NO_2. Τὴν μορφὴν τῶν π-μοριακῶν του τρο-

χιακῶν ἔχομεν ἤδη διερευνήσει εἰς τὴν παράγραφον XIII, 1. Ταῦτα εἶναι αἱ συναρτήσεις XIII (9) (σελ. 336), τὴν συμμετρίαν τῶν ὁποίων εὐκόλως δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν τῇ βοηθείᾳ τοῦ σχήματος 100 καὶ τοῦ πίνακος χαρακτήρων τῆς ὁμάδος C_{2v}:

Οὕτω, τὸ ψ_1 εἶναι ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸν ἄξονα συμμετρίας τοῦ μορίου, $C_2\,(z)$, ἀντισυμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου $\sigma_v\,(xz)$ καὶ συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὸ ἐπίπεδον τὸ ὁποῖον διχοτομεῖ τὴν γωνίαν O−N−O, $\sigma'_v\,(yz)$.

Ἑπομένως οἱ χαρακτῆρες αὐτοῦ, ὡς πρὸς τὰ τρία αὐτὰ στοιχεῖα συμμετρίας εἶναι — 1, — 1 καὶ + 1, ἄρα τὸ εἶδος συμμετρίας αὐτοῦ εἶναι b_2.

Τὸ ψ_2 (σχ. 100) ὡς πρὸς τὰ αὐτὰ στοιχεῖα συμμετρίας ἔχει τοὺς χαρακτῆρας 1, — 1, — 1. Ἄρα τοῦτο εἶναι a_2. Ἐν τέλει δὲ τὸ ψ_3 μὲ χαρακτῆρας — 1, — 1 καὶ + 1 εἶναι πάλιν b_2, ἀλλὰ τοῦτο ἐπειδὴ εἶναι ἀντιδεσμευτικὸν πρέπει νὰ σημειωθῇ ὡς b_2 *. Ἅπαντα εἶναι, βεβαίως, συμμετρικὰ ὡς πρὸς τὸ στοιχεῖον τῆς ταυτότητος, I.

Οὕτω, τὰ ἀνωτάτης ἐνεργείας (ἤτοι τὰ π) ἠλεκτρόνια τῶν μορίων NO_2^+, NO_2 καὶ NO_2^- τοποθετοῦνται ἀνὰ δύο κατὰ σειρὰν εἰς τὰ μοριακὰ τροχιακὰ b_2, a_2 καὶ b_2 *. Τὰ κατώτερα, δηλ. τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ σ-σκελετοῦ, φέρονται, ὡς εἶναι εὐνόητον, ἐπὶ συμπεπληρωμένων μοριακῶν τροχιακῶν καὶ, ὡς ἐκ τούτου, δύνανται νὰ ἀγνοηθοῦν κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν δυνατῶν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων τοῦ μορίου. Ἑπομένως, εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν, τὸ NO_2^+ θὰ ἔχῃ τὰ δύο π-ἠλεκτρόνια αὐτοῦ εἰς τὸ b_2. Μὴ ὑπαρχόντων ἠλεκτρονίων ἐπὶ ἡμικατειλημμένων τροχιακῶν, ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ NO_2^+ θὰ εἶναι, συμμετρικὴ ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας καί, κατὰ τὸν πίνακα 120, αὕτη θὰ εἶναι A_1. Ἐπειδὴ δὲ ὅλαι αἱ αὐτοστροφαὶ θὰ ἀλληλοεξουδετεροῦνται ($S = 0$), ἡ κατάστασις θὰ εἶναι μοναδική, ${}^1A_1$.

Τὸ οὐδέτερον NO_2 θὰ ἔχῃ ἓν ἐπὶ πλέον π-ἠλεκτρόνιον (ἀσύζευκτον, $S = 1/2$) ἐπὶ τοῦ a_2. Οἱ χαρακτῆρες αὐτοῦ τοῦ ἠλεκτρονίου (μὴ ὑπάρχοντος ἄλλου ἀσυζεύκτου) θὰ εἶναι ἐπίσης καὶ χαρακτῆρες τῆς συνολικῆς μοριακῆς καταστάσεως (τῆς θεμελιώδους), ἡ ὁποία ἑπομένως θὰ εἶναι ${}^2A_2$.

Μὲ ἓν ἐπὶ πλέον ἠλεκτρόνιον, τὸ NO_2^- θὰ ἔχῃ πάλιν κλειστὴν ἀπεικόνισιν καὶ ἡ θεμελιώδης του κατάστασις θὰ εἶναι ${}^1A_1$, ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ NO_2^+.

Ἂς θεωρήσωμεν ἤδη μίαν διηγερμένην ἀπεικόνισιν τοῦ NO_2^- π.χ... $(b_2)^2(a_2)\,(b_2{}^*)$, κατὰ τὴν ὁποίαν ἓν ἠλεκτρόνιον ἐκ τοῦ a_2 ἔχει ἀνέλθει εἰς τὸ b_2 *. Εἰς τοιαύτην περίπτωσιν, ὡς εἴπομεν, ἡ μοριακὴ κατά-

στασις θὰ ἔχῃ ὡς χαρακτῆρας, τὰ γινόμενα τῶν ἀντιστοίχων χαρακτήρων τῶν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων:

a_2:	1	1	−1	−1
b_2:	1	−1	−1	1
a_2b_2:	1	−1	1	−1

Δηλ. τὸ γινόμενον a_2b_2 βλέπομεν ὅτι ἔχει τοὺς χαρακτῆρας τοῦ εἴδους B_1. Αὐτοῦ τοῦ εἴδους θὰ εἶναι, ἑπομένως, αἱ μοριακαὶ καταστάσεις αἱ ὁποῖαι θὰ προκύψουν ἐκ τῆς ἐν λόγῳ ἀπεικονίσεως. Ἀλλὰ μὲ δύο ἠλεκτρόνια ἐπὶ διαφορετικῶν μοριακῶν τροχιακῶν ἡ συνισταμένη S δύναται νὰ εἶναι 1 ἢ 0. Ἀντιστοίχως ἐκ τῶν δύο καταστάσεων ἡ μία θὰ εἶναι τριαδική, $^3B_1$ καὶ ἡ ἄλλη μοναδική, $^1B_1$.

Μία ἄλλη κατηγορία μορίων, τὰ ὁποῖα εὐκόλως δύνανται νὰ μελετηθοῦν ἀπὸ ἀπόψεως συμμετρίας, εἶναι τὰ ἀνήκοντα εἰς τὴν σημειακὴν ὁμάδα C_{2h}. Εἰς τὴν ὁμάδα ταύτην ἀνήκουν μόρια ἔχοντα κεντροσυμμετρικὴν *trans*-διάταξιν, ὡς ἐπὶ παραδείγματι τὸ *trans*-βουταδιένιον κατὰ τὸ σχῆμα 101. Τὰ στοιχεῖα τῆς ὁμάδος αὐτῆς ἐκτὸς ἀπὸ τὸ στοιχεῖον τῆς ταυτότητος I (τὸ ὁποῖον ἔχουν ὅλαι αἱ ὁμάδες) εἶναι τὰ ἑξῆς:

C_2: Ἄξων συμμετρίας δευτέρας τάξεως, ὁ ὁποῖος ταυτίζεται μὲ τὸν ἄξονα τῶν Z.

σ_h: Ὁριζόντιον ἐπίπεδον συμμετρίας, κάθετον ἐπὶ τὸν ἄξονα C_2. Τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου (xy), ἐὰν βεβαίως τὸ μόριον εἶναι ἐπίπεδον, ταυτίζεται μὲ τὸ σ_h καὶ

i: Κέντρον συμμετρίας.

Εἰς τὴν ὁμάδα αὐτὴν δύνανται νὰ ἐμφανισθοῦν τέσσαρα μὴ ἐκφυλισμένα εἴδη, οἱ χαρακτῆρες τῶν ὁποίων ὡς πρὸς τὰ διάφορα στοιχεῖα (συμμετρίας) τῆς ὁμάδος δίδονται εἰς τὸν πίνακα 120 (μέσον).

Μόρια ὡς τὸ *trans*-βουταδιένιον, τὸ *trans*-F−N=N−F, ὡς ἐπίσης καὶ στερεὰ (π.χ. πρῖσμα μὲ βάσιν πλάγιον παραλληλόγραμμον) ἔχοντα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας I, C_2, i καὶ σ_h καὶ μόνον αὐτά, ἀνήκουν εἰς τὴν σημειακὴν ὁμάδα C_{2h}.

Τὰ κατὰ Hückel π-μοριακὰ τροχιακὰ τοῦ βουταδιενίου εἶναι τὰ XIII, (33) (σελ. 377). Ἡ εὕρεσις τοῦ εἴδους συμμετρίας ἑκάστου εἶναι εὔκολος, τῇ βοηθείᾳ τοῦ σχήματος 103. Ἐλέγξατε ὅτι ταῦτα εἶναι κατὰ σειρὰν a_u καὶ b_g τὰ δύο δεσμευτικὰ καὶ a_u* καὶ b_g* τὰ δύο ἀντιδεσμευτικά. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ μορίου, μὲ τὰ 4 π-ἠλεκτρόνια τοποθετημένα ἀνὰ δύο εἰς τὰ a_u καὶ b_g θὰ εἶναι, ὅπως συνήθως, ἡ ὁλικῶς συμμετρικὴ ^1A_g, ἐκ δὲ τῆς διηγερμένης ἀπεικονίσεως

$\{a_u\}^2\{b_g\}\{a_u *\}$ θὰ προκύψουν δύο καταστάσεις ^1B_u καὶ ^3B_u κ.ο.κ.

Τὰ στοιχεῖα τῆς σημειακῆς ὁμάδος D_{2h} εἶναι τὰ στοιχεῖα συμμετρίας ἑνὸς τριαξονικοῦ ὀρθογωνίου παραλληλεπιπέδου (π.χ. κυτίου πυρείων), ἤτοι τρεῖς ἄξονες δευτέρας τάξεως κάθετοι μεταξύ των, τρία ἐπίπεδα κάθετα ἀντιστοίχως ἕκαστον πρὸς ἕνα ἄξονα, κέντρον συμμετρίας καί, ὅπως πάντοτε, τὸ στοιχεῖον τῆς ταυτότητος. Τὰ εἴδη συμμετρίας αὐτῆς τῆς ὁμάδος δεικνύονται εἰς τὸν πίνακα 120 (κάτω).

Ἐλέγξατε ὅτι τὸ μόριον τῆς ναφθαλίνης ἀνήκει εἰς τὴν σημειακὴν ὁμάδα D_{2h}. Τὸ εἶδος συμμετρίας τῶν δεσμευτικῶν π-μοριακῶν τροχιακῶν τῆς ναφθαλίνης δίδεται εἰς τὸν πίνακα 113 (σελ. 411).

Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον εἴδομεν ὅτι τὰ στοιχεῖα συμμετρίας ἑνὸς μορίου, ἢ ἑνὸς στερεομετρικοῦ σχήματος, συγκροτοῦν † μίαν Ὁμάδα, εἰδικώτερον δὲ ἐγνωρίσαμεν τὰς ὁμάδας C_{2v}, C_{2h} καὶ D_{2h}. Τὰς ὁμάδας αὐτὰς ὡς καὶ ἄλλας, εἰς τὰς ὁποίας ἀνήκουν μόρια μὲ ἄλλα στοιχεῖα συμμετρίας, ὀνομάζομεν †† σημειακὰς ὁμάδας, διότι τὰ στοιχεῖα των (κέντρον, ἄξονες καὶ ἐπίπεδα συμμετρίας) τέμνονται εἰς ἓν σημεῖον (τὴν ἀρχὴν τοῦ συστήματος ἀναφορᾶς), τὸ ὁποῖον δὲν μετατίθεται εἰς τὸν χῶρον, δι' οἱουδήποτε ἐκ τῶν θεωρουμένων συμμετρικῶν μετασχηματισμῶν.

6. Ἠλεκτρονιακὰ φάσματα.

Ἡ ἠλεκτρονιακὴ φασματοσκοπία τῶν πολυατομικῶν μορίων συνίσταται, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, εἰς μελέτην τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως αὐτῶν εἰς τὴν ὁρατὴν καὶ ὑπεριώδη περιοχήν.

Ὡς φάσματα ἐκπομπῆς δύνανται νὰ θεωρηθοῦν τὰ φάσματα φθορισμοῦ καὶ φωσφορισμοῦ, τὰ ὁποῖα ὅμως ἐμφανίζουν ὡρισμέναι μόνον οὐσίαι.

Εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, ὡς γνωρίζομεν τὸ μόριον εὑρίσκεται εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδη κατάστασιν. Διὰ διεγέρσεως δέ, μὲ

---

† Ἀπὸ καθαρᾶς μαθηματικῆς ἀπόψεως ἡ Ὁμὰς θεωρεῖται ὡς γενικευμένη ἔννοια. Μία Ὁμάς, δηλ., εἶναι ἓν σύνολον στοιχείων τὰ ὁποῖα ἱκανοποιοῦν ὡρισμένας ἀπαιτήσεις, χωρὶς νὰ εἶναι ἀπαραίτητον τὰ στοιχεῖα ταῦτα νὰ ἔχουν κάποιαν φυσικὴν σημασίαν.

†† Ἡ ὀνομασία αὕτη ἔχει καθιερωθῆ πρὸς διάκρισιν ἀπὸ τὰς λεγομένας χωρικὰς ὁμάδας. Στοιχεῖα μιᾶς χωρικῆς ὁμάδος εἶναι τὰ στοιχεῖα συμμετρίας ἑνὸς κρυσταλλικοῦ πλέγματος, εἰς αὐτὰ δὲ συμπεριλαμβάνονται καὶ μετακινήσεις ὁλοκλήρου τοῦ πλέγματος κατὰ μῆκος ὡρισμένων ἀξόνων ἐπὶ ὡρισμένον ἑκάστοτε διάστημα.

ἀκτινοβολίαν ἀναλόγου συχνότητος, δύναται νὰ διεγερθῇ εἰς διαφόρους καταστάσεις, αἱ ὁποῖαι, ὡς εἴδομεν, χαρακτηρίζονται ἑκάστη ὑπὸ ὡρισμένου εἴδους συμμετρίας καὶ ἔχουν ὡρισμένην πολλαπλότητα.

Αἱ μεταβάσεις τοῦ μορίου ἀπὸ μιᾶς εἰς ἄλλην ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν, τῶν ὁποίων ἡ ἐνέργεια διαφέρει κατὰ ΔE, προκαλοῦν, βεβαίως, ἀπορρόφησιν εἰς συχνότητα $\nu = \Delta E/h$. Ἀλλ' ὅπως πάντοτε, διὰ νὰ εἶναι ἡ ἀπορρόφησις αὕτη ἰσχυρά, πρέπει ἡ ἀντίστοιχος μετάβασις νὰ ἐπιτρέπεται ὑπὸ τῶν κανόνων ἐπιλογῆς.

Ὁ γενικώτερος ἐκ τῶν κανόνων ἐπιλογῆς εἶναι ὁ τῆς ἀπαγορεύσεως τῶν διασυνδυασμῶν. Ὁ κανὼν οὗτος, ὁ ὁποῖος ἰσχύει καὶ εἰς τὰ ἠλεκτρονιακὰ φάσματα τῶν ἀτόμων (§ VI, **3**, σελ. 97) καὶ τῶν διατομικῶν μορίων (§ X, **6**, σελ. 247), ἐκφράζεται ὡς $\Delta S = 0$ καὶ λέγει ὅτι ἐπιτρέπονται μόνον μεταβάσεις μεταξὺ καταστάσεων τῆς αὐτῆς πολλαπλότητος. Ἐπειδή, ὡς εἴδομεν, ἡ θεμελιώδης κατάστασις τῶν περισσοτέρων πολυατομικῶν μορίων εἶναι κατάστασις μοναδική, αἱ ἐξ αὐτῆς μεταβάσεις εἰς (διηγερμένας) τριαδικὰς καταστάσεις εἶναι γενικῶς ἀπηγορευμέναι, δυνάμει τοῦ ὡς ἄνω κανόνος.

Ἀφ' ἑτέρου τὸ εἶδος συμμετρίας τῶν δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων παίζει ἐπίσης ἀποφασιστικὸν ρόλον. Εἰς τὰ εὐθύγραμμα πολυατομικὰ μόρια, ἰσχύουν γενικῶς οἱ αὐτοὶ κανόνες ἐπιλογῆς, ὡς καὶ εἰς τὰ διατομικὰ μόρια (βλ. § X **6**, σελ. 247).

Διὰ τὰ μὴ εὐθύγραμμα μόρια δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ διατυπωθῇ γενικὸς κανὼν ἐπιλογῆς ὡς πρὸς τὸ εἶδος συμμετρίας τῶν δύο καταστάσεων, πλὴν τῶν περιπτώσεων ὅπου τὸ μόριον ἔχει κέντρον συμμετρίας:

Αἱ καταστάσεις τῶν κεντροσυμμετρικῶν μορίων, ὡς γνωστόν, διακρίνονται εἰς g καὶ u, ὁ δὲ σχετικὸς κανὼν ἐπιλογῆς λέγει ὅτι ἐπιτρέπονται μόνον μεταβάσεις μεταξὺ καταστάσεων διαφορετικοῦ χαρακτῆρος, $g \rightleftarrows u$.

Ἀλλὰ ὡς πρὸς τοὺς χαρακτῆρας τῶν δύο καταστάσεων, ὡς πρὸς τὰ λοιπὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου, πρέπει ἑκάστοτε νὰ γίνεται εἰδικὴ διερεύνησις πρὸς διαπίστωσιν τοῦ ἐὰν ἡ μετάβασις ἐπιτρέπεται ἢ ἀπαγορεύεται ὑπὸ τῆς συμμετρίας. Ἡ διερεύνησις αὕτη γίνεται διὰ τοῦ πίνακος χαρακτήρων τῆς σημειακῆς ὁμάδος, εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκει τὸ μόριον, ἀπαιτεῖ δὲ γενικῶς γνῶσιν ὡρισμένων πορισμάτων καὶ ἐννοιῶν τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων. Εἰδικῶς διὰ μόρια ἀνήκοντα εἰς τὰς σημειακὰς ὁμάδας C_{2v}, C_{2h}, καὶ D_{2h}, τὰς ὁποίας ἔχομεν ἤδη γνωρίσει, δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν τὴν ἐργασίαν ταύτην, ἄνευ ἀποδείξεως, ὡς ἑξῆς:

Ἔστω ὅτι θέλομεν νὰ εὕρωμεν, ἐὰν ἡ μετάβασις $A \rightarrow B$ ἐπιτρέπεται ὑπὸ τῆς συμμετρίας. Ἀνατρέχομεν εἰς τὸν ἁρμόδιον πίνακα χα-

ρακτήρων καὶ σημειοῦμεν τοὺς χαρακτῆρας τῶν καταστάσεων A καὶ B, ὡς πρὸς ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τοῦ μορίου. Ἐν συνεχείᾳ, λαμβάνομεν τὸ γινόμενον τῶν δύο χαρακτήρων δι' ἓν ἕκαστον στοιχεῖον συμμετρίας. Τὰ γινόμενα αὐτὰ εἶναι, ὡς γνωστόν, οἱ χαρακτῆρες τοῦ γινομένου $\Psi_A \cdot \Psi_B$ τῶν κυματικῶν συναρτήσεων τῶν δύο καταστάσεων. Ἐν τέλει παραβάλλομεν τοὺς χαρακτῆρας τοῦ γινομένου $\Psi_A \cdot \Psi_B$ μὲ τοὺς χαρακτῆρας τῶν συναρτήσεων x, y καὶ z, τοὺς ὁποίους ἐπίσης παρέχει ὁ πίναξ. Ἐὰν οἱ χαρακτῆρες μιᾶς (ἢ περισσοτέρων) ἐκ τῶν συναρτήσεων x, y ἢ z συμπίπτουν μὲ τοὺς τοῦ γινομένου $\Psi_A \cdot \Psi_B$, τότε ἡ μετάβασις $A \rightarrow B$ ἐπιτρέπεται. Ἄλλως, δηλ. ἐὰν οὐδεμιᾶς τῶν x, y ἢ z οἱ χαρακτῆρες συμπίπτουν μὲ τοὺς χαρακτῆρας τοῦ γινομένου $\Psi_A \cdot \Psi_B$, ἡ μετάβασις $A \rightarrow B$ εἶναι ἀπηγορευμένη ὑπὸ τῆς συμμετρίας. Ἂς κάμωμεν μίαν ἐφαρμογήν:

Τὸ *trans* — βουταδιένιον, ὡς εἴδομεν, ἀνήκει εἰς τὴν σημειακὴν ὁμάδα C_{2h} (σελ. 436). Ἡ θεμελιώδης του κατάστασις εἶναι ^1A_g, αἱ δὲ δύο πρῶται διηγερμέναι καταστάσεις εἶναι ^3B_u καὶ ^1B_u.

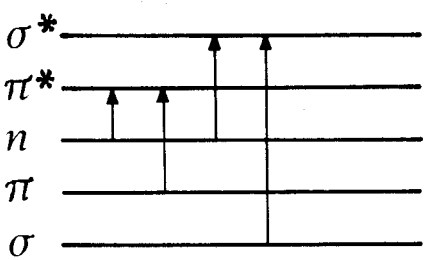
Δυνάμει τοῦ κανόνος τοῦ Hund, ἡ τριαδικὴ κατάστασις εἶναι ἐνεργειακῶς χαμηλοτέρα τῆς μοναδικῆς καί, ἑπομένως, τὴν μικροτέραν ἐνέργειαν πρὸς διέγερσιν τοῦ μορίου, ἐκ τῆς θεμελιώδους καταστάσεως, ἀπαιτεῖ ἡ μετάβασις $^1A_g \rightarrow {}^3B_u$. Ἀλλ' ἡ μετάβασις αὕτη εἶναι ἀπηγορευμένη λόγῳ διαφορᾶς πολλαπλότητος καί, ἑπομένως, δὲν ἀναμένεται νὰ προκαλέσῃ ἰσχυρὰν ἀπορρόφησιν εἰς τὴν ἀντίστοιχον συχνότητο εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως. Ἡ ἀμέσως μεγαλυτέρα ἐνέργεια διεγέρσεως ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μετάβασιν $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$. Ἡ μετάβασις αὕτη ἐπιτρέπεται ὑπὸ τῆς πολλαπλότητος καὶ ὑπὸ τοῦ κανόνος $g \rightleftarrows u$. Ἂς ἴδωμεν ἐὰν ἐπιτρέπεται καὶ ὑπὸ τῶν λοιπῶν στοιχείων συμμετρίας. Ἐκ τοῦ πίνακος τῆς ὁμάδος C_{2h} λαμβάνομεν τοὺς χαρακτῆρας τῶν εἰδῶν A_g καὶ B_u ὡς καὶ τὰ γινόμενά των:

A_g:	1	1	1	1
B_u:	1	−1	−1	1
$A_g \cdot B_u$:	1	−1	−1	1

Παρατηροῦμεν ὅτι οἱ χαρακτῆρες τοῦ γινομένου $A_g \cdot B_u$ συμπίπτουν μὲ τοὺς χαρακτῆρας τῶν συναρτήσεων x καὶ y. Ἑπομένως ἡ μετάβασις $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ ἐπιτρέπεται καὶ ὑπὸ τῆς συμμετρίας. Οὕτως ἡ διέγερσις τοῦ *trans*-βουταδιενίου $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ εἶναι ἠλεκτρονιακὴ μετάβασις ἐπιτρεπομένη ὑπὸ ὅλων τῶν κανόνων ἐπιλογῆς καί, ὡς ἐκ τούτου, ἡ ὑπ' αὐτῆς προκαλουμένη ἀπορρόφησις ἀναμένεται ἐντονωτάτη.

Τὰ πορίσματα ταῦτα κατὰ τὴν μελέτην τοῦ φάσματος χρησιμοποιοῦνται ἀντιστρόφως: Τὴν χαμηλοτέρας συχνότητος (μεγαλυτέρου μήκους κύματος) ἐκ τῶν παρατηρουμένων ἐντόνων ἀπορροφήσεων ἀποδίδομεν εἰς τὴν πρώτην ἐπιτρεπομένην μετάβασιν, ἐν προκειμένῳ εἰς τὴν $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$. Τυχὸν παρατηρούμεναι καὶ ἄλλαι περιοχαὶ ἐντόνου ἀπορροφήσεως (εἰς ὑψηλοτέρας συχνότητας) ἀποδίδονται κατὰ σειρὰν εἰς ἄλλας ἐπιτρεπομένας μεταβάσεις πρὸς ἀνωτέρας διηγερμένας καταστάσεις. Περιοχαὶ δὲ ἀσθενοῦς ἀπορροφήσεως ἀποδίδονται εἰς ἀπηγορευμένας μεταβάσεις.

Κατὰ τὸν ὡς ἄνω συμβολισμὸν τῶν ἠλεκτρονιακῶν μεταβάσεων δεικνύονται σαφῶς αἱ δύο ἠλεκτρονιακαὶ μοριακαὶ καταστάσεις, ἀρχικὴ καὶ τελική. Πολλάκις ὅμως, δηλ. ὅταν δὲν ὑπάρχῃ ἀνάγκη ἐξειδικεύσεως, χρησιμοποιοῦμεν ἕνα ἄλλον γενικώτερον συμβολισμόν, κατὰ τὸν ὁποῖον σημειοῦμεν μόνον τὸν τύπον τοῦ ἀρχικοῦ καὶ τελικοῦ μοριακοῦ τροχιακοῦ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ ἅλματος, n, σ, σ^*, π, π^*, ἀφήνοντες ἀκαθόριστον περὶ ποίων συγκεκριμένων μοριακῶν καταστάσεων πρόκειται. Εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν, τὸ μόριον ἔχει ἠλεκτρόνια εἰς μοριακὰ τροχιακὰ δεσμευτικὰ σ καὶ π καί, ἐνδεχομένως, εἰς μὴ δεσμευτικά, n. Ἄνωθεν αὐτῶν ὑπάρχουν γενικῶς κενά, τὰ ἀντιδεσμευτικὰ σ^* ἢ π^*. Οὕτως αἱ ἠλεκτρονιακαὶ διεγέρσεις κατατάσσονται εἰς τοὺς τύπους $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ καὶ $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Ὡς γνωστόν, αἱ σχετικαὶ ἐνέργειαι τῶν διαφόρων τύπων μοριακῶν τροχιακῶν ἔχουν περίπου ὡς εἰς τὸ σχῆμα 121.



Σχ. 121. Σχετικὴ ἐνέργεια διαφόρων τύπων ἠλεκτρονιακῶν διεγέρσεων.

Αἱ διεγέρσεις τοῦ τύπου $n \rightarrow \pi^*$ ἀπαιτοῦν τὴν μικροτέραν, σχετικῶς, ἐνέργειαν. Αὗται ἐμφανίζονται εἰς ἀκόρεστα μόρια ἔχοντα μὴ δεσμευτικὰ *(n)* ἠλεκτρόνια (π.χ. μονήρη ζεύγη ἠλεκτρονίων ἐντοπισμένα εἰς ἓν ἄτομον O, N κλπ). Ἐξ ὅλων τῶν περιοχῶν ἀπορροφήσεως ἑνὸς τοιούτου μορίου, ἡ ἐμφανιζομένη εἰς τὴν μικροτέραν συχνότητα (πολλάκις ἐντὸς τῆς ὁρατῆς περιοχῆς) συνήθως ὀφείλεται εἰς μίαν με-

τάβασιν $n \rightarrow \pi^*$. Αἱ μεταβάσεις αὐτοῦ τοῦ τύπου εἶναι γενικῶς ἀπηγορευμέναι ὑπὸ τῆς συμμετρίας καί, ὡς ἐκ τούτου, ἡ εἰς αὐτὰς ὀφειλομένη ἀπορρόφησις εἶναι ἀσθενής. Εἰς αὐτὰς ὀφείλεται, ἐπὶ παραδείγματι, τὸ ἀσθενές κίτρινον χρῶμα (= ἀπορρόφησις εἰς τὸ ἰῶδες) ὡρισμένων ἀλδεϋδῶν, κετονῶν, νιτροενώσεων, ἑτεροκυκλικῶν ἑνώσεων κλπ.

Εἰς κεκορεσμένα μόρια μὴ ἔχοντα π οὔτε n-ἠλεκτρόνια (π. χ. CH_3-CH_3 κλπ.) αἱ μόναι ἠλεκτρονιακαὶ διεγέρσεις, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ λάβουν χώραν, εἶναι τοῦ τύπου $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Ἡ πρὸς τοῦτο ἀπαιτουμένη ἐνέργεια εἶναι σχετικῶς μεγάλη (σχ. 121) καὶ αἱ μεταβάσεις τοῦ τύπου $\sigma \rightarrow \sigma^*$ προκαλοῦν ἀπορροφήσεις εἰς τὸ ἄπω ὑπεριῶδες (λ κάτω τῶν 1500 Å). Ὡς γνωστόν, ἡ λῆψις φασμάτων εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν παρουσιάζει τεχνικὰς δυσχερείας (ὑπεριῶδες κενοῦ).

Οἱ ἄλλοι δύο τύποι ἠλεκτρονιακῶν διεγέρσεων, $n \rightarrow \sigma^*$ καὶ $\pi \rightarrow \pi^*$, προκαλοῦν ἀπορροφήσεις εἰς συχνότητας ἐνδιαμέσους.

Ὁ τύπος μεταβάσεως $n \rightarrow \sigma^*$ ἐμφανίζεται εἰς κεκορεσμένα μόρια (ἀνυπαρξία π-ἠλεκτρονίων) ἔχοντα ἓν ἄτομον (O ἢ N) μὲ n-ἠλεκτρόνια, π.χ. εἰς κεκορεσμένας ἀλκοόλας καὶ ἀμίνας.

Εἰς μόρια ἔχοντα π-ἠλεκτρόνια, ἀλλὰ ὄχι ἄτομα μὲ n-ἠλεκτρόνια, ὡς π.χ. εἰς ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας, λαμβάνουν χώραν ἠλεκτρονιακαὶ διεγέρσεις τοῦ τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦν ἀπορροφήσεις συνήθως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπεριῶδες.

Βεβαίως δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ καθορισθοῦν σαφῶς τὰ ὅρια συχνότητος ἑκάστου τύπου μεταβάσεως. Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ συχνότης μιᾶς μεταβάσεως $\pi \rightarrow \pi^*$ θὰ εἶναι ἀνάλογος τῆς διαφορᾶς ἐνεργείας μεταξὺ τοῦ ἀνωτάτου κατειλημμένου π καὶ τοῦ κατωτάτου κενοῦ π^* τροχιακοῦ. Ἡ διαφορὰ αὕτη, ὑπολογιζομένη κατὰ τὴν Θεωρίαν Hückel, εἰς μὲν τὸ αἰθυλένιον εἶναι 2β ($=\varepsilon_2-\varepsilon_1$, σελ. 381), εἰς δὲ τὸ βουταδιένιον $1.24\,\beta$ ($=\varepsilon_3-\varepsilon_2$, σελ. 376). Ἀναλόγως, ἡ $\pi \rightarrow \pi^*$ μετάβασις εἰς τὸ αἰθυλένιον ἐμφανίζεται εἰς μεγαλυτέραν συχνότητα, 1740 A, ἐνῷ εἰς τὸ βουταδιένιον εἰς 2200 Å. Ὅσον δὲ περισσότερον ἐπεκτείνεται τὸ σύστημα τῶν συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν (ἑξατριένιον κ.ο.κ.) τόσον περισσότερον ἡ ἀντίστοιχος ἀπορρόφησις μετατοπίζεται πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος, μέχρι καὶ τῆς ὁρατῆς περιοχῆς (π.χ. καροτένιον).

Τοιουτοτρόπως διὰ συγκρίσεως δηλ. τῶν φασμάτων μιᾶς κατηγορίας συγγενῶν οὐσιῶν, διαφερουσῶν ἐπὶ παραδείγματι ὡς πρὸς ἕνα ὑποκαταστάτην, ὡς πρὸς τὸ μῆκος μιᾶς πλευρικῆς ἁλύσεως κλπ. κλπ., συνάγομεν συνήθως λίαν χρησίμους πληροφορίας περὶ τῆς συντάξεως αὐτῶν, περὶ τῆς διαμορφώσεως τῶν μοριακῶν των τροχιακῶν, περὶ τοῦ εἴδους τῶν ἠλεκτρονιακῶν διεγέρσεων αὐτῶν κλπ.

Λόγῳ τοῦ πρακτικῶς ἀπείρου πλήθους τῶν χημικῶν οὐσιῶν καὶ τῆς σχετικῆς εὐκολίας τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν ἀπὸ πειραματικῆς ἀπόψεως τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως εἰς τὴν ὁρατὴν καὶ ἐγγὺς ὑπεριώδη περιοχήν, ἡ ἠλεκτρονιακὴ φασματοσκοπία ἔχει ἀναπτυχθῆ εἰς ἕνα εὐρύτατον κλάδον, ἡ συμβολὴ τοῦ ὁποίου εἰς τὴν θεωρητικὴν μελέτην τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν μορίων εἶναι σοβαροτάτη.

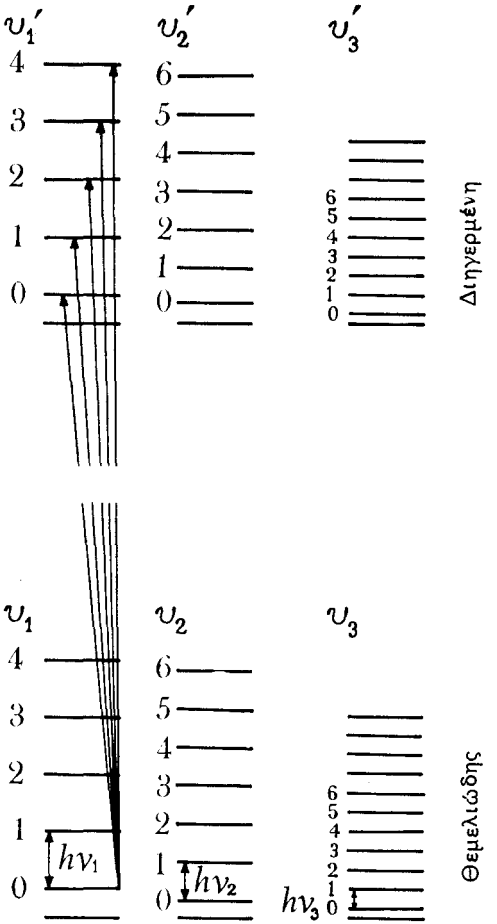
7. Δονητικὴ ὑφὴ τῶν ἠλεκτρονιακῶν φασμάτων

Εἰς τὴν περίπτωσιν διατομικοῦ μορίου ἡ ἑρμηνεία τῆς δονητικῆς ὑφῆς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ του φάσματος εἶναι σχετικῶς εὔκολος, ἰδίως ἐὰν πρόκειται περὶ τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως. Τοῦτο, ὡς εἴδομεν εἰς τὴν § X **5** (σελ. 246), ἀποτελεῖται ἐκ μιᾶς προόδου ταινιῶν δι' ἑκάστην ἠλεκτρονιακὴν διέγερσιν.

Ἀλλὰ τὸ πολυατομικὸν μόριον δὲν ἔχει μόνον μίαν συχνότητα δονήσεως, ὡς τὸ διατομικόν. Τὰ τριατομικὰ μὴ εὐθύγραμμα ἔχουν, ὡς εἴπομεν, τρεῖς κανονικὰς δονήσεις (3N — 6, N = 3, βλ. σελ. 297), περισσοτέρας δὲ τὰ ἀκόμη μεγαλύτερα μόρια. Οὕτω, διὰ τὰς στάθμας δονητικῆς ἐνεργείας μιᾶς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως πολυατομικοῦ μορίου, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ καταστρωθῇ ἁπλοῦν παραστατικὸν σχῆμα, ὡς τὸ σχ. 60. Ἓν τοιοῦτον ἐνεργειακὸν διάγραμμα θὰ ἐδείκνυε τὴν συμπεριφορὰν τοῦ μορίου κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς μόνον κανονικῆς δονήσεως, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τοῦτο δὲν ἐκτελεῖ συγχρόνως καὶ τὰς ἄλλας δυνατὰς δονήσεις αὐτοῦ (τότε δὲ ὡς τετμημένη θὰ ἐφέρετο ἡ Q, δηλ. ἡ ἀντίστοιχος κανονικὴ συντεταγμένη, βλ. σελ. 303).

Ἐὰν ὑπῆρχε μόριον μὲ δύο μόνον κανονικὰς δονήσεις (τοιοῦτον μόριον, βεβαίως, δὲν ὑπάρχει) τὸ ἐνεργειακόν του διάγραμμα θὰ ἦτο τριδιάστατον. Δι' ἑκάστην ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν θὰ ἠδυνάμεθα νὰ σχεδιάσωμεν μίαν ἐπιφάνειαν τῆς ὁποίας αἱ τομαὶ μὲ τὰ ἐπίπεδα XZ καὶ YZ θὰ ἐφαίνοντο γενικῶς ὡς εἰς τὸ σχῆμα 60. X καὶ Y θὰ ἦσαν αἱ κανονικαὶ συντεταγμέναι Q_1 καὶ Q_2. Τὸ δὲ ὕψος (Z) ἑνὸς σημείου τῆς ἐπιφανείας ἀπὸ τοῦ ἐπιπέδου XY, θὰ ἔδιδε τὴν ἐνέργειαν τῆς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως διὰ τὰς ἀντιστοίχους τιμὰς τῶν Q_1 καὶ Q_2, δηλ. δι' ὡρισμένην παραμόρφωσιν τοῦ μορίου. Μία τοιαύτη ὑποθετικὴ ἐπιφάνεια λέγεται δυναμικὴ ἐπιφάνεια (τῆς ἀντιστοίχου μοριακῆς καταστάσεως).

Ἡ δυναμικὴ ἐπιφάνεια μορίου ἔχοντος τρεῖς (ἢ περισσοτέρας) κανονικὰς δονήσεις δὲν εἶναι νοητή, ἢ μὴ μόνον ὡς μαθηματικὴ ἔννοια. Αὕτη θὰ εἶναι ἀντιστοίχως μία ὑπερεπιφάνεια εἰς χῶρον τεσσάρων



Σχ. 122. Δονητική διέγερσις εἰς δύο ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις τριατομικοῦ μορίου.

(ἢ περισσοτέρων) διαστάσεων. Αἱ τομαὶ αὐτῆς μὲ τὰ διάφορα ἐπίπεδα ἀναφορᾶς (Q_i Z) θὰ ἔχουν γενικῶς τὴν μορφὴν τοῦ σχήματος 60. Ἀλλὰ ἡ ἐνεργειακὴ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν δονητικῶν καταστάσεων θὰ εἶναι γενικῶς διάφορος, ἐξαρτωμένη ἑκάστοτε ἐκ τῆς θεμελιώδους συχνότητος, ν_i , τῆς ὑπ' ὄψιν κανονικῆς δονήσεως (βλ. σελ. 305). Εἰς ἑκάστην δὲ μοριακὴν κατάστασιν θὰ ἀντιστοιχῇ μία τοιαύτη δυναμικὴ ἐπιφάνεια.

Εἰς τὸ σχῆμα 122 ὑποτίθεται ὅτι ἔχομεν τὰς δονητικὰς καταστάσεις δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων (τῆς θεμελιώδους καὶ μιᾶς διη-

γερμένης), μορίου ἔχοντος τρεῖς κανονικὰς δονήσεις μὲ συχνότητας ν_1, ν_2 καὶ ν_3 (v εἶναι οἱ δονητικοὶ κβαντικοὶ ἀριθμοί). Πρόκειται περὶ ὑπεραπλουστεύσεως τῆς πραγματικότητος, διότι, εἰς τὸ σχῆμα, τὸ μόριον φαίνεται ὡς νὰ δύναται νὰ διεγερθῇ δονητικῶς διὰ μιᾶς μόνον κανονικῆς δονήσεως ἑκάστοτε. Δεικνύονται ἐπίσης (διὰ μακρῶν βελῶν) μεταβάσεις προκαλοῦσαι μίαν πρόοδον ταινιῶν εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως.

Πράγματι, ὅμως, τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου δὲν περιέχει μίαν μόνον πρόοδον ταινιῶν (δι' ἑκάστην ἠλεκτρονιακὴν διέγερσιν) ἀλλὰ περισσοτέρας. Ἑκάστη δηλ. ἠλεκτρονιακὴ διέγερσις προκαλεῖ ἓν σύστημα ταινιῶν, ἔστω καὶ ἂν ἡ θερμοκρασία τοῦ πειράματος εἶναι ἀρκετὰ χαμηλή, ὥστε τὸ μόριον, πρὸ τῆς ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως, νὰ εὑρίσκεται εἰς κατάστασιν ἠλεκτρονιακῶς καὶ δονητικῶς θεμελιώδη ($v_1 = 0$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$). Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ὁμοῦ μετὰ τῆς ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως ἐπέρχεται καὶ δονητική, κατὰ τὴν ὁποίαν διεγείρονται πολλαὶ κανονικαὶ δονήσεις συγχρόνως. Οὕτω, εἰς τὸ σύστημα ταινιῶν τῆς ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως τοῦ σχήματος 122, θὰ ἔχωμεν:

α) Τὰς ταινίας τῆς δεικνυομένης προόδου, κατὰ τὴν ὁποίαν εἰς τὴν ἄνω κατάστασιν ἡ 2α καὶ 3η δόνησις δὲν εἶναι διηγερμέναι ($v_2' = 0$, $v_3' = 0$), ἐνῶ ἡ πρώτη εἶναι διηγερμένη εἰς $v_1' = 0, 1, 2, 3.....$

β) Ἑκάστη ταινία αὐτῆς τῆς προόδου θὰ συνοδεύεται ἀπὸ μίαν ἄλλην ταινίαν ὑψηλοτέρας ἐνεργείας (κατὰ $h\nu_2'$, ὅπου ν_2' ἡ συχνότης τῆς δευτέρας δονήσεως εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν). Ὡς εἶναι εὐνόητον αἱ ταινίαι αὐταὶ συνιστοῦν μίαν νέαν πρόοδον, ὀφειλομένην εἰς μεταβάσεις τοῦ μορίου εἰς καταστάσεις (ἄνω) κατὰ τὰς ὁποίας, ἡ τρίτη κανονικὴ δόνησις δὲν εἶναι διηγερμένη, ἡ δευτέρα εἶναι διηγερμένη εἰς $v_2' = 1$ καὶ ἡ πρώτη εἰς $v_1' = 0, 1, 2, 3....$

γ) Κατ' ἀνάλογον τρόπον αἱ ἄνω καταστάσεις τοῦ μορίου δύνανται νὰ ἔχουν $v_3' = 0$, $v_2' = 2$, $v_1' = 0, 1, 2, 3.....$ Μεταβάσεις τοῦ μορίου εἰς αὐτὰς τὰς καταστάσεις (ἐκ τῆς αὐτῆς πάντοτε ἀρχικῆς) θὰ δημιουργήσουν μίαν τρίτην πρόοδον, τῆς ὁποίας αἱ ταινίαι θὰ διαφέρουν ἐνεργειακῶς ἑκάστη ἀπὸ τὴν ἀντίστοιχον τῆς πρώτης προόδου κατὰ $2h\nu_2'$ †.

δ) Κατ' ἐπέκτασιν, ἀναμένομεν καὶ τετάρτην πρόοδον (μὲ $v_3' = 0$ $v_2' = 3$, $v_1' = 0, 1, 2, 3.....$) καὶ γενικῶς τόσας προόδους συνοδευούσας τὴν ἀρχικὴν ὅσαι αἱ δονητικαὶ καταστάσεις τῆς δευτέρας δονήσεως ($v_2' = 0, 1, 2, 3,...$) εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ μεταβῇ τὸ μόριον

† Πράγματι, κατά τι ὀλιγώτερον, λόγῳ ἀναρμονικότητος.

ἐκ τῆς ἀρχικῆς, μὲ κάποιαν, ὄχι μηδαμινήν, πιθανότητα*. Αἱ ταινίαι τῶν προόδων αὐτῶν, ὡς εἶναι εὐνόητον, παρεμβάλονται μεταξύ των, ὡς μία ἐπαλληλία κτενῶν.

Ἐν τούτοις, δὲν ἔχομεν ἐξαντλήσει ἀκόμη ὅλας τὰς δυνατότητας: Εἰς ὅλας τὰς ὡς ἀνωτέρω μεταβάσεις, ἡ τρίτη δόνησις ὑπετίθετο πάντοτε ὡς μὴ διηγερμένη, $v_3' = 0$. Ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὴν δυνατότητα συγχρόνου διεγέρσεως καὶ τῆς δονήσεως ταύτης, συνάγομεν ὅτι ἑκάστη τῶν μέχρι στιγμῆς σημειωθεισῶν ταινιῶν πρέπει νὰ συνοδεύται ὑπὸ μιᾶς ταινίας μὲ $v_3' = 1$, ὑπὸ μιᾶς ἑτέρας μὲ $v_3' = 2$ κ.ο.κ.

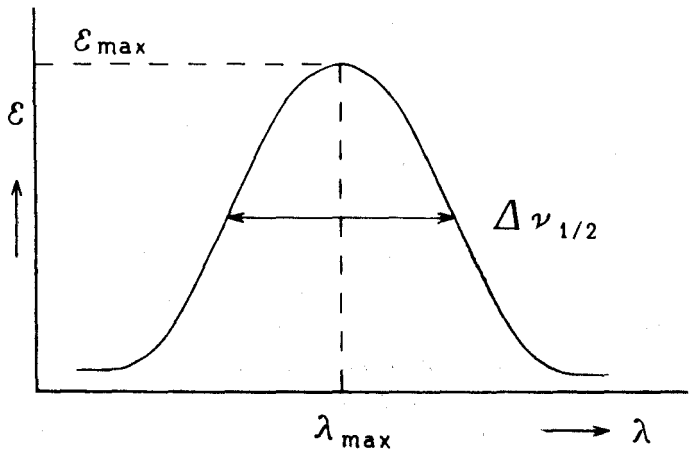
Οὕτω, τὸ σύστημα ταινιῶν τὸ ὀφειλόμενον εἰς μίαν ἠλεκτρονιακὴν διέγερσιν πολυατομικοῦ μορίου περιλαμβάνει γενικῶς πολλὰς δεκάδας ἢ καὶ ἑκατοντάδας ταινιῶν, καὶ ὅταν ἀκόμη (ὡς συμβαίνει εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν) ὅλαι αἱ μεταβάσεις αὐτοῦ ἔχουν ὡς ἀρχικὴν τὴν αὐτὴν κατάστασιν. Ἡ τελευταία δὲ αὕτη προϋπόθεσις δὲν εἶναι πάντοτε εὔκολος πειραματικῶς: Διότι πολλὰ μόρια ἔχουν μίαν ἢ περισσοτέρας δονήσεις χαμηλῆς συχνότητος. Διὰ τοιαύτας δονήσεις, αἱ συνήθως προσιταί, ὡς «χαμηλαί» θερμοκρασίαι εἶναι ἤδη ἀρκετὰ ὑψηλαί, ὥστε νὰ δύνανται νὰ προκαλέσουν θερμικὴν διέγερσιν μικροῦ (ἀλλ' ὄχι ἀσημάντου) ποσοστοῦ τῶν μορίων εἰς, π.χ. $v_3 = 1$ (σχ. 122). Τότε, ἐνῷ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῶν μορίων, ἔστω τὰ 90%, ἔχουν ὡς ἀρχικὴν (πρὸ τῆς ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως) τὴν κατάστασιν $v_1 = 0$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$, τὰ 10% ἐκκινοῦν ἐκ τῆς $v_1 = 0$, $v_2 = 0$, $v_3 = 1$. Καὶ τότε, τὸ σύστημα ταινιῶν θὰ περιέχῃ ἄλλας τόσας ταινίας, ὑποδεκαπλασίας ἐντάσεως, μετατοπισμένας ἔναντι τῶν ἀ τιστοίχων προηγουμένων κατὰ hv_3.

Ἤδη ἐνθυμούμεθα ὅτι μία ταινία δὲν εἶναι ἁπλῶς μία λεπτὴ φασματικὴ γραμμή, ἀλλ' ἔχει περιστροφικὴν ὑφήν, δηλ. ἀποτελεῖται ἀπὸ κλάδους *(P, Q, R)* στενῶς γειτνιαζουσῶν περιστροφικῶν γραμμῶν (πρβλ. σχ. 80, 81 κττ.) Ἡ διαχωριστικὴ ἱκανότης τῶν φασματοσκοπικῶν ὀργάνων ὁρατοῦ καὶ ὑπεριώδους, ἀκόμη καὶ τῶν τελειοτέρων τοιούτων, δὲν ἐπιτρέπει τὴν διάκρισιν τῶν περιστροφικῶν γραμμῶν τῶν ταινιῶν. Οὕτως, αἱ ταινίαι ἐμφανίζονται (εἰς αὐτογραφικὸν ὄργανον) ὡς λεπταὶ αἰχμαὶ μὲ ὡρισμένον εὖρος καί, εἰς τὰς εὐνοϊκωτέρας περιπτώσεις, μόλις δύνανται νὰ διακριθοῦν ἑκάστη ἐκ τῶν ἀμέσως γει-

---

* Ἡ πιθανότης τῆς μεταβάσεως, δηλ. ἡ ἔντασις τῆς ἀναμενομένης ταινίας, καθορίζεται, πλὴν τῶν συνήθων κανόνων ἐπιλογῆς καὶ ὑπὸ τῆς Ἀρχῆς Franck - Condon, § X, **7**. Ἀναλόγως τῆς σχετικῆς θέσεως τῶν δύο δυναμικῶν ἐπιφανειῶν, μία πρόοδος δύναται νὰ ἔχῃ τὴν πρώτην αὐτῆς ταινίαν ἰσχυροτέραν, ἢ ἡ ἔντασις δύναται νὰ ἐμφανίζεται μεγαλυτέρα περὶ τὸ μέσον τῆς προόδου κλπ.

τονικῶν της. Συνήθως ὅμως, λόγῳ τοῦ μεγάλου πλήθους τῶν ταινιῶν, τὸ ἔστω καὶ μικρὸν εὖρος αὐτῶν προκαλεῖ πλήρη ἀμοιβαίαν ὑπερκάλυψιν, οὕτως ὥστε τὸ ὅλον σύστημα ταινιῶν νὰ ἐμφανίζεται ὡς μία συνεχὴς ἀπορρόφησις, ἡ ἔντασις τῆς ὁποίας (ἀποδιδομένη δι' αὐτογραφικοῦ ὀργάνου) ἔχει μορφὴν κωδωνοειδοῦς καμπύλης μὲ μέγιστον εἰς ὡρισμένην τιμὴν τοῦ μήκους κύματος, ὡς περίπου εἰς τὸ σχῆμα 123. Ἡ



Σχ. 123. Σύστημα ταινιῶν μὴ δεικνύον δονητικὴν ὑφήν.

τιμὴ αὕτη τοῦ μήκους κύματος, λ_{max}, εἶναι ἓν ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων τοῦ ὑπ' ὄψιν συστήματος ταινιῶν. Ἕτερον χαρακτηριστικὸν εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ μοριακοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως, ε (ὁριζομένου ὑπὸ τοῦ Νόμου τοῦ Beer) εἰς τὸ σημεῖον μεγίστης ἀπορροφήσεως. Θεωρητικῶς χρήσιμον εἶναι ἐπίσης τὸ λεγόμενον «εὖρος ἡμισείας ταινίας» †, διδόμενον ὡς $\Delta\nu_{1/2}$ εἰς cm^{-1}. Τοῦτο εἶναι ἡ διαφορὰ συχνότητος τῶν δύο σημείων εἰς τὰ ὁποῖα $\varepsilon = \frac{1}{2}\varepsilon_{max}$.

Εἰς ὑψηλῶς συμμετρικὰ μόρια εἶναι δυνατὸν πολλαὶ ἐκ τῶν ταινιῶν τοῦ συστήματος νὰ εἶναι ἀπηγορευμέναι ὑπὸ τῆς συμμετρίας καὶ τοῦτο, βεβαίως, ἁπλουστεύει ἐνίοτε τὴν δονητικὴν ὑφὴν τοῦ συστήματος.

Τὴν ὡς ἄνω δονητικὴν ὑφὴν ἔχουν γενικῶς τὰ συστήματα ταινιῶν τὰ ὁποῖα ὀφείλονται εἰς ἠλεκτρονιακὰς διεγέρσεις ἐπιτρεπομένας

† Ἂν καὶ ἀδικαιολογήτως, τὸ σύστημα ταινιῶν, λόγῳ τοῦ σχήματός του ὡς εἰς τὸ σχ. 123, ἀναφέρεται πολλάκις ἁπλῶς ὡς «ταινία».

ὑπὸ ὅλων τῶν κανόνων ἐπιλογῆς. Ὡς ἔχομεν, ὅμως, τονίσει ἐπανειλημμένως, εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἑνὸς μορίου ἐμφανίζονται συνήθως, πλὴν τῶν ἰσχυρῶν (ἐπιτετραμμένων) καὶ ἀσθενῆ τινὰ συστήματα ταινιῶν, ὀφειλόμενα εἰς ἠλεκτρονιακὰς μεταβάσεις ἀπηγορευμένας ὑπὸ τῶν κανόνων ἐπιλογῆς.

Ἡ ἐμφάνισις εἰς τὸ φάσμα ἑνὸς τοιούτου ἀπηγορευμένου συστήματος, ὀφείλεται προφανῶς εἰς παραβίασιν τοῦ ἀντιστοίχου κανόνος ἐπιλογῆς. Ἡ δὲ παραβίασις αὕτη ὀφείλεται εἰς ἐνδομοριακὰς ἀλληλεπιδράσεις κινήσεων ἐκ τῶν ὁποίων σπουδαιότεραι εἶναι δύο, αἱ ἑξῆς:

1: Ἀλληλεπίδρασις στροφορμῶν, τροχιακῆς καὶ αὐτοστροφῆς, τὴν ὁποίαν, χάριν συντομίας, θὰ ἀναφέρωμεν περαιτέρω ὡς «ἀλληλεπίδρασιν s – o»*.

2: Ἀλληλεπίδρασις τῆς δονητικῆς καὶ ἠλεκτρονιακῆς κινήσεως. Τὸ εἶδος αὐτὸ ἀλληλεπιδράσεως εἴθισται νὰ ἀναφέρεται διεθνῶς** ὡς «δονητρονιακή» (διὰ συγχωνεύσεως τῶν δύο λέξεων).

Εἰς τὸ πρῶτον εἶδος, δηλ. εἰς ἀλληλεπίδρασιν s – o, ὀφείλεται ἡ παραβίασις τοῦ κανόνος $\Delta S = 0$, κατὰ τὸν ὁποῖον, ἡ ἀρχικὴ καὶ τελικὴ ἠλεκτρονιακὴ κατάστασις ὀφείλουν νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν πολλαπλότητα. Οὕτω πολλάκις παρατηροῦνται εἰς τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως ἀσθενῆ συστήματα ταινιῶν, τὰ ὁποῖα ὀφείλονται εἰς μεταβάσεις ἀπὸ μοναδικῆς εἰς τριαδικὴν κατάστασιν κ.τ.τ. Τὰ συστήματα αὐτὰ ἔχουν γενικῶς τὴν αὐτὴν πολύπλοκον δονητικὴν ὑφήν, ὡς καὶ τὰ ἐπιτετραμμένα.

Ἄλλο εἶδος ἀπηγορευμένων ἠλεκτρονιακῶν μεταβάσεων εἶναι, ὡς εἴδομεν, ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι ἀπαγορεύονται ὑπὸ τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου. Οἱ ἑκάστοτε ἀπαγορευτικοὶ κανόνες ἐξάγονται (ὡς εἴδομεν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον, σελ. 439), ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ μόριον εἰς τὴν ἀρχικὴν (θεμελιώδη) καὶ τελικὴν (διηγερμένην) κατάστασιν ἔχει τὰ αὐτὰ στοιχεῖα συμμετρίας. Ἐν τούτοις, μετὰ τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἐπέρχεται συγχρόνως καὶ δονητικὴ διέγερσις τοῦ μορίου. Κατὰ τὴν διάρκειαν δὲ μιᾶς (ἢ περισσοτέρων) κανονικῆς δονήσεως, εἶναι δυνατὸν τὸ μόριον νὰ ὑφίσταται τοιαύτην παραμόρφωσιν (ἐν προκειμένῳ κατάλληλον), ὥστε ἡ μετάβασις ἐκ τῆς θεμελιώδους εἰς ὡρισμένας δονητικὰς στάθμας τῆς διηγερμένης (ἠλεκτρονιακῆς) καταστάσεως νὰ μὴ εἶναι πλέον ἀπηγορευμένη ὑπὸ τῆς συμμετρίας. Τότε λέγομεν ὅτι ἡ ἐν λόγῳ (ἀπηγορευμένη ἐκ τῆς συμμετρίας) ἠλεκτρονιακὴ μετάβασις γίνεται ἐπιτρεπτὴ λόγῳ δονητρονιακῆς ἀλληλεπιδράσεως.

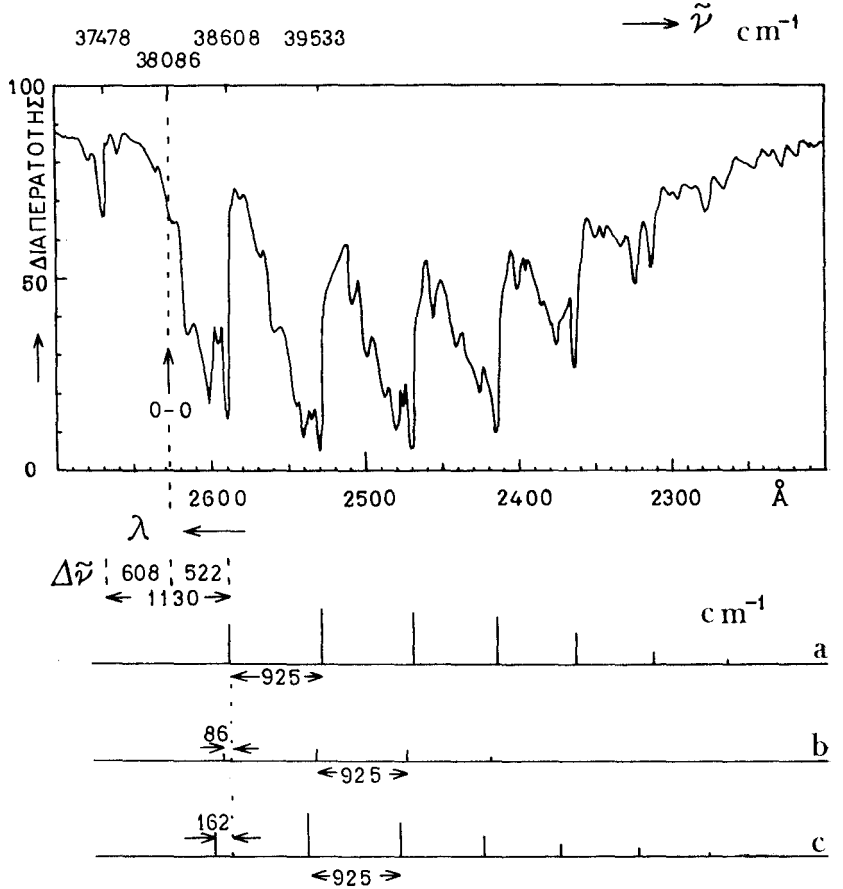
---

* Κατὰ τὸν διεθνῆ ὅρον spin - orbit interaction.

** vibr (ational - electr) onic = vibronic.

Ἐξ ὅλων τῶν κανονικῶν δονήσεων τοῦ μορίου, συνήθως ὀλίγαι μόνον εἶναι ἱκαναὶ (λόγῳ τοῦ εἴδους των) νὰ προκαλέσουν δονητρονιακὴν ἀλληλεπίδρασιν. Ἀντιστοίχως, εἰς μικρὸν μόνον ποσοστὸν μορίων θὰ τύχῃ, ἡ ἠλεκτρονιακὴ διέγερσις νὰ προκαλέσῃ σύγχρονον διέγερσιν μόνον τῶν καταλλήλων ἐν προκειμένῳ δονήσεων. Τοῦτο ἔχει δύο συνεπείας:

Ἀφ' ἑνὸς μὲν τὸ σύστημα ταινιῶν ἐμφανίζεται εἰς τὸ φάσμα ἀπορ-

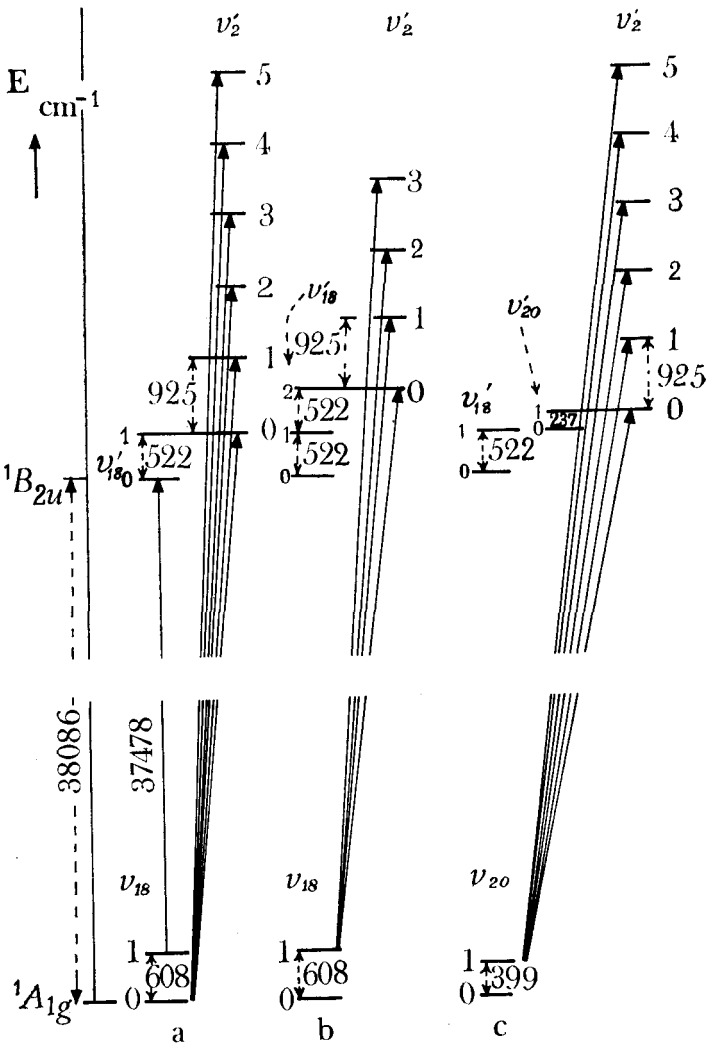


Σχ. 124. Δονητικὴ ὑφὴ συστήματος ταινιῶν εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἀτμῶν βενζολίου.

ροφήσεως ὡς ἀσθενές, ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ τῶν ἐπιτρεπομένων μεταβάσεων.

Ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸ ἐν λόγῳ σύστημα εἶναι σχετικῶς πτωχὸν εἰς προόδους ταινιῶν καί, οὕτω, δὲν προκαλεῖται ἡ πλήρης σύγχυσις λό-

γῳ τῆς ἀμοιβαίας ὑπερκαλύψεως τῶν ταινιῶν, ἡ ὁποία παρατηρεῖται εἰς τὰ συστήματα τῶν ἐπιτρεπομένων μεταβάσεων, ὡς εἰς τὸ σχ. 123. Ἕν σύστημα ταινιῶν συμμετρικῶς ἀπηγορευμένης μεταβάσεως, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζεται λόγῳ δονητρονιακῆς ἀλληλεπιδράσεως, πολλάκις ἔχει ἀρκετὰ ἁπλῆν δονητικὴν ὑφήν, ὡς π.χ. εἰς τὸ σχῆμα 124, εἰς τὸ



Σχ. 125. Μεταβάσεις προκαλοῦσαι τὰς προόδους ταινιῶν τοῦ σχ. 124.

ὁποῖον δεικνύεται τὸ σύστημα ταινιῶν τοῦ βενζολίου εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 2500 A.

Αἱ δύο μοριακαὶ ἠλεκτρονιακαὶ καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλεται τὸ ἐν λόγῳ σύστημα ταινιῶν τοῦ βενζολίου εἶναι τοῦ εἴδους $^1A_{1g}$ (ἡ θεμελιώδης) καὶ $^1B_{2u}$ (ἡ διηγερμένη). Ἡ ἐνεργειακή των ἀπόστασις, ἄνευ δονητικῆς διεγέρσεως, εἶναι 38086 cm^{-1}. Ἀλλὰ ἡ καθαρὰ ἠλεκτρονιακὴ μετάβασις $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ εἶναι ἀπηγορευμένη, λόγῳ συμμετρίας καί, ἕνεκα τούτου, ἡ ἀντίστοιχος ταινία 0—0 δὲν ἐμφανίζεται (εἰς συχνότητα 38086 cm^{-1}).

Τὸ 12-ἀτομικὸν μόριον C_6H_6 ἔχει, κατὰ τὸν γνωστόν μας κανόνα, ($3 \times 12 - 6 = 30$), τριάκοντα κανονικὰς δονήσεις, αἱ συχνότητες τῶν ὁποίων (εἰς τὴν κατάστασιν $^1A_{1g}$) εἶναι γνωσταὶ ἐκ τῶν φασμάτων Raman καὶ ὑπερύθρου. Ἡ δεκάτη ὀγδόη ἐξ αὐτῶν, ἡ ὁποία εἰς τὴν κατάστασιν $^1A_{1g}$ ἔχει συχνότητα $\tilde{\nu}_{18} = 608$ cm^{-1}, εἶναι ἐκείνη ἡ ὁποία προκαλεῖ δονητρονιακὴν ἀλληλεπίδρασιν *, διὰ τῆς ὁποίας ἡ μετάβασις εἰς ὡρισμένας δονητικὰς στάθμας τῆς $^1B_{2u}$ καθίσταται ἐπιτρεπτή. Εἰς τὸ σχῆμα 125 δεικνύονται αἱ μεταβάσεις εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλεται ἡ ἐμφάνισις τῶν ταινιῶν τῶν τριῶν κυριωτέρων προόδων τοῦ συστήματος a, b, c.

Ἡ διαφορὰ συχνότητος μεταξὺ τῶν διαδοχικῶν ταινιῶν τῶν προόδων αὐτῶν εἶναι 925 cm^{-1}. Αὕτη πρέπει νὰ εἶναι ἡ συχνότης τῆς δευτέρας κανονικῆς δονήσεως ($\tilde{\nu}_2'$) εἰς τὴν κατάστασιν $^1B_{2u}$. Αἱ ταινίαι τῆς προόδου b ἔχουν συχνότητα κατὰ 86 cm^{-1}, αἱ δὲ τῆς c κατὰ 162 cm^{-1}, μικροτέραν τῶν ἀντιστοίχων ταινιῶν τῆς a. Αἱ διαφοραὶ αὐταὶ δύνανται νὰ ἑρμηνευθοῦν ὡς ἑξῆς:

Αἱ ταινίαι τῆς προόδου a ἔχουν ὡς ἀρχικὴν κατάστασιν τὴν ἠλεκτρονιακῶς καὶ δονητικῶς θεμελιώδη ($^1A_{1g}$, $v_1 = v_2 = v_3 = \ldots\ldots = 0$). Εἰς τὴν τελικήν των κατάστασιν ἡ 18η δόνησις εἶναι πάντοτε διηγερμένη εἰς τὴν τιμὴν 1 τοῦ ἀντιστοίχου δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, $v_{18}' = 1$, ἐπὶ πλέον δὲ καὶ ἡ δευτέρα δόνησις εἶναι διηγερμένη εἰς τιμὰς $v_2' = 0$ ἕως 5 ἀντιστοίχως.

Αἱ ταινίαι τῆς προόδου b δημιουργοῦνται ἀπὸ μόρια, εἰς τὰ ὁποῖα πρὸ τῆς ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως ἡ 18η δόνησις εἶναι ἤδη (θερμικῶς) διηγερμένη εἰς τὴν τιμὴν τοῦ $v_{18} = 1$. Εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν, δι' ὅλας τὰς ταινίας τῆς προόδου αὐτῆς ἡ 18η δόνησις εἶναι διπλῶς διηγερμένη (εἰς $v'_{18} = 2$), ἐνῷ συγχρόνως ἡ δευτέρα δόνησις εἶναι διηγερμένη, δι' ἑκάστην ταινίαν ἀντιστοίχως, εἰς τιμὰς τοῦ $v_2' = 0$ ἕως 3.

---

* Βλ. Βιβλ. 29.

Ἀναλόγως διὰ τὴν πρόοδον c, εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν τοῦ μορίου ἡ 20ὴ δόνησις εἶναι ἤδη θερμικῶς διηγερμένη. Εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν αἱ μὲν 18η καὶ 20ὴ εἶναι ἁπλῶς διηγερμέναι, ἡ δὲ δευτέρα διαδοχικῶς εἰς τιμὰς τοῦ $v_2' = 0$ ἕως 5 ἀντιστοίχως.

Εἰς τὸ σχῆμα 125 δεικνύεται ἐπίσης ἡ μετάβασις εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλεται ἡ ἀσθενὴς ταινία τοῦ σχ. 124, ἡ ὁποία ἐμφανίζεται εἰς συχνότητα κατὰ 608 cm^{-1} μικροτέραν τῆς (ἐλλειπούσης) ταινίας 0-0. Κατ' ἀνάλογον τρόπον δύνανται νὰ ἑρμηνευθοῦν καὶ αἱ λοιπαὶ ἀσθενεῖς ταινίαι τοῦ συστήματος.

Γενικῶς, παρατηροῦμεν ὅτι, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν γνωστῶν συχνοτήτων ὡρισμένων δονήσεων τοῦ μορίου εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν καί, διὰ προσεκτικῆς ἀναλύσεως τῆς δονητικῆς ὑφῆς τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ του φάσματος, ὡς ἀνωτέρω, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὰς συχνότητας τῶν δονήσεων τοῦ μορίου, ἢ τοὐλάχιστον μερικὰς ἐξ αὐτῶν, εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς διηγερμένην κατάστασιν. Εἰς τὸ παρὸν παράδειγμα, ἐκ τῶν συχνοτήτων τῶν ταινιῶν τριῶν μόνον προόδων ὑπελογίσθησαν αἱ συχνότητες τῶν δονήσεων $\bar{\nu}_2' = 925$, $\bar{\nu}_{18}' = 522$ καὶ $\bar{\nu}'_{20} = 237$ cm^{-1}, εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν $^1B_{2u}$.

Ἐνίοτε ἡ δονητικὴ ὑφὴ ἑνὸς συστήματος δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἑρμηνευθῇ θεωρητικῶς, εἰ μὴ μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι τὸ μόριον εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν ἔχει σύνταξιν διάφορον τῆς θεμελιώδους. Οὕτω, διαπιστοῦται ἐνίοτε π.χ. ὅτι ἡ ἠλεκτρονιακὴ διέγερσις ἑνὸς εὐθυγράμμου μορίου προκαλεῖ κάμψιν αὐτοῦ κ.τ.τ. Ὡς εἶναι δὲ εὐνόητον, τοιαῦται διαπιστώσεις ἔχουν, περαιτέρω, σοβαροτάτας ἐπιπτώσεις ἐπὶ τῆς κατανοήσεως τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν ἰδιοτήτων τοῦ μορίου.

Εἰς περιπτώσεις σχετικῶς ἁπλῶν μορίων καί, ἐὰν τὸ φάσμα ληφθῇ δι' ὀργάνου ὑψηλῆς διακριτικῆς ἱκανότητος, αἱ ταινίαι εἶναι δυνατὸν νὰ ἐμφανίσουν περιστροφικὴν ὑφὴν καὶ τότε, ὡς εἶναι εὐνόητον, εἶναι δυνατὴ περισσότερον λεπτομερὴς μελέτη τῆς συντάξεως τοῦ μορίου. Δὲν θὰ ἦτο ἴσως ὑπερβολή, ἐὰν ἐλέγομεν ὅτι αἱ δυνατότητες τῆς μοριακῆς φασματοσκοπίας φαίνονται ἀκόμη ἀνεξάντλητοι *.

---

* Προσφάτως (1971) ὁ «Πατὴρ» τῆς συγχρόνου Φασματοσκοπίας G. Herzberg ἐτιμήθη διὰ τοῦ Βραβείου Nobel.