ΚΩΝΣΤ. Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ
Ἐντ. Ὑφηγητοῦ τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ
ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΜΕΡΟΣ Γ': ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΑ ΜΟΡΙΑ

ΑΘΗΝΑΙ
1971

Τυπογραφικαὶ Ἐργασίαι
ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ Α. ΓΕΩΡΓΙΑΔΗ
Βαλτετσίου 62 — Τηλ. 624.692
Ἀθῆναι — Ἐξάρχεια

ΠΡΟΛΟΓΟΣ Γ΄ ΜΕΡΟΥΣ

Διὰ τοῦ τρίτου τεύχους συμπληροῦται ἡ προσπάθεια παρουσιάσεως τῆς Κβαντικῆς Χημείας εἰς ἐπίπεδον στοιχειῶδες, δηλ. προσιτὸν εἰς τὸν ἀρχάριον μελετητήν, ὡς εἶχεν ἐξ ἀρχῆς προγραμματισθῆ. Ἐνταῦθα παρουσιάζονται αἱ κυριώτεραι θεωρητικαὶ καὶ πειραματικαὶ μέθοδοι μελέτης τῆς συντάξεως καὶ ἠλεκτρονιακῆς δομῆς τῶν πολυατομικῶν μορίων.

Αἱ μαθηματικαὶ ἀπαιτήσεις διατηροῦνται εἰς τὸ αὐτό, ὡς καὶ προηγουμένως, προσιτὸν ἐπίπεδον. Συγχρόνως, ὅμως, τὰ νέα ἀντιμετωπιζόμενα προβλήματα, κατ' ἀνάγκην συνθετώτερα, πείθουν ὅλο καὶ περισσότερον τὸν ἀναγνώστην περὶ τῆς ἀνάγκης ἐξοπλισμοῦ του διὰ νέων μαθηματικῶν ἐννοιῶν καὶ μεθόδων, ἰσχυροτέρων τῶν κλασσικῶν, ὡς εἶναι ἡ Θεωρία τῶν Ὁμάδων καὶ ὁ λογισμὸς διὰ Μητρῶν. Ἄλλωστε, ἀναμφισβητήτως, τὰ προβλήματα τῶν μοριακῶν δονήσεων καὶ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς Θεωρίας Μοριακῶν Τροχιακῶν εἰς πολυατομικὰ μόρια, συνιστοῦν ἀρίστην πηγὴν συγκεκριμένων παραδειγμάτων πρὸς κατανόησιν τῶν ἐννοιῶν τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων καὶ Μητρῶν. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸ παρὸν τεῦχος, κατὰ τὴν λύσιν προβλημάτων τινῶν δι' ἀλγεβρικῶν μεθόδων, ὁ ἀναγνώστης θὰ συναντήσῃ Ἑρμιτείους καὶ μοναδιαίας μήτρας, τελεστὰς συμμετρικῶν μετασχηματισμῶν, ὁμάδας, ἀναπαραστάσεις αὐτῶν κλπ. οὕτως ὥστε, ἐν τέλει, θὰ εἶναι ἐπαρκῶς προητοιμασμένος διὰ μίαν συστηματικὴν μελέτην τῆς ἀπὸ πάσης πλευρᾶς θαυμασίας αὐτῆς θεωρίας.

Ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν δὲν δύναται νὰ ἐπεκταθῇ εἰς ἐκτενεστέραν μελέτην, ὁ ἀναγνώστης τοῦ παρόντος ἀποκτᾷ ἐπαρκεῖς γνώσεις τῶν συγχρόνων μεθόδων τῆς Θεωρητικῆς Χημείας, ὥστε νὰ δύναται ἀπροσκόπτως νὰ χρησιμοποιήσῃ κείμενα τοῦ ἰδιαιτέρου ἐνδιαφέροντός του περιέχοντα Κβαντοχημικὰς ἐννοίας, ὡς εἶναι πολλάκις ἀναπόφευκτον. Οὕτως, ὁ Χημικὸς ὁ ὁποῖος ἀγαπᾷ τὴν Ἐπιστήμην του, καὶ κατὰ συνέπειαν ἐνδιαφέρεται διὰ τὸ μέλλον αὐτῆς, περατώνων τὴν μελέτην τοῦ παρόντος συγγράμματος οὐδεμίαν ἀμφιβολίαν θὰ ἔχῃ μήπως κατεπονήθη ἀδίκως ἢ ὑπερμέτρως. Καὶ τὸ μέλλον θὰ ἑδραιώνῃ διαρκῶς καὶ περισσότερον τὴν πεποίθησίν του αὐτήν, διότι αἱ κτηθεῖσαι γνώσεις θὰ ἀποδεικνύωνται χρήσιμοι ἀνὰ πᾶσαν στιγμήν, πολλάκις δὲ καὶ ἀπαραίτητοι.

Κατὰ τὴν ἐπιλογὴν τῆς ὕλης τοῦ παρόντος, ἡ φύσις καὶ ὁ σκοπὸς αὐτοῦ ἐπέβαλε τὴν ὁλοκληρωτικὴν διαγραφὴν πολλῶν θεμάτων. Τοῦτο δὲν πρέπει νὰ δημιουργήσῃ τὴν ἐντύπωσιν ὅτι τὰ μὴ θιγόμενα ἐνταῦθα θέματα εἶναι ὀλιγώτερον ἐνδιαφέροντα. Ὅθεν, τὸ παρὸν σύγγραμμα καθόλου περιττὴν καθιστᾷ τὴν ἀνάγνωσιν ἄλλων βιβλίων, ἔστω καὶ μαθηματικῶς ἁπλουστέρων, ὅπου δύνανται νὰ εὑρεθοῦν πολλαὶ ποιοτικαὶ ἐφαρμογαὶ μὴ δυνηθεῖσαι νὰ περιληφθοῦν ἐνταῦθα.

Ἀθῆναι 1971 *Κωνστ. Ν. Πολυδωρόπουλος*

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ*

27. E. B. Wilson, jr., J. C. Decius, P. C. Cross: «*Molecular Vibrations*». McGraw - Hill book Co, Inc. (1955).
28. G. Herzberg: «*Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*». D. Van Nostrand Co, Inc. (1945).
29. G. Herzberg: «*Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*». D. Van Nostrand Co. Inc. (1966).
30. W. Gordy, W. V. Smith, R. F. Trambarulo: «*Microwave Spectroscopy*». J. Wiley & Sons, Inc. (1953).
31. H. H. Jaffé, M. Orchin: «*Theory and applications of Ultraviolet Spectroscopy*». J. Wiley & Sons, Inc. (1962).
32. F. A. Cotton: «*Chemical applications of Group Theory*». Interscience Publ. (1963).
33. A. Streitwieser, jr.: «*Molecular orbital theory*». J. Wiley & Sons, Inc. (1961).
34. G. K. T. Conn, D. G. Avery: «*Infrared Methods*». Academic Press (1960).
35. F. L. Pilar: «*Elementary Quantum Chemistry*». McGraw - Hill Book Co. (1968).
36. W. West: «*Technique of Organic Chemistry,* Vol IX, *Chemical applications of Spectroscopy*». Interscience Publ., Inc. (1956).
37. H. B. Gray: «*Electrons and Chemical Bonding*». W. A. Benjamin, Inc. (1964).
38. F. A. Cotton, G. Wilkinson: «*Advanced Inorganic Chemistry*», 2nd Ed. Interscience Publ. (1966).
39. E. F. H. Brittain, W. O. George and C. H. J. Wells: «*Introduction to Molecular Spectroscopy*». Academic Press (1970).
40. J. A. Pople, W G. Schneider, H. J. Bernstein: «*High - resolution Nuclear Magnetic Resonance*». McGraw - Hill Book Co. INC. (1959).
41. J. D. Roberts: «*Nuclear Magnetic Resonance*». McGraw - Hill Book Co. INC. (1959).
42. R. Daudel: «*Théorie Quantique de la réactivité chimique*». Gauthier - Villars, Paris (1967).

---

* Συνέχεια τῆς ἀναφερομένης εἰς τὰς σελίδας XIV τοῦ Β' καὶ 135 τοῦ Α' Μέρους.

Ἀντιστοιχία ὁρολογίας*

accidental degeneracy : τυχαῖος ἐκφυλισμὸς
allowed transition : ἐπιτρεπομένη μετάβασις
assign : ἀποδίδω
assignment : ἀπόδοσις
asymmetric top : ἀσύμμετρος στρόβος
bending vibration : δόνησις κάμψεως
bond order : τάξις δεσμοῦ
centrosymmetric : κεντροσυμμετρικὸς
character : χαρακτὴρ
charge density : πυκνότης φορτίου
chemical reactivity : χημικὴ δραστικότης
chemical shift : χημικὴ μετατόπισις
combination frequency : συχνότης ἐκ συνδυασμοῦ
coupling constant : σταθερὰ συζεύξεως
delocalization : ἐκτοπισμὸς
delocalized : ἐκτοπισμένος
diagonalization : διαγωνιοποίησις
difference frequency : συχνότης ἐκ διαφορᾶς
directed valence : κατευθυνόμενον σθένος
equivalent orbitals : ἰσοδύναμα τροχιακὰ
factorization : παραγοντοποίησις
fine structure : λεπτὴ ὑφὴ
forbidden transition : ἀπηγορευμένη μετάβασις
free valence : ἐλεύθερον σθένος
group : ὁμὰς
group vibration : ὁμαδικὴ δόνησις
gyromagnetic ratio : γυρομαγνητικὸς λόγος
half band width : εὖρος ἡμισείας ταινίας
identity element : στοιχεῖον ταυτότητος
intermolecular : διαμοριακὸς
intramolecular : ἐνδομοριακὸς
linear molecule : εὐθύγραμμον μόριον
localized : ἐντοπισμένος
matrix . μήτρα
matrix element : μητροστοιχεῖον
modes of vibration : τρόποι δονήσεως
normal co-ordinates : κανονικαὶ συντεταγμέναι
normal vibration : κανονικὴ δόνησις
nuclear spin : πυρηνικὴ αὐτοστροφὴ

---

* Βλ ἐπίσης σελ. 136 (Α') καὶ 284 (Β' Μέρος).

oblate : πεπλατυσμένος
orthonormality : ὀρθοκανονικότης
parallel vibration : παράλληλος δόνησις
perpendicular vibration : κάθετος δόνησις
point group : σημειακὴ ὁμὰς
polarizability : πολωσιμότης
potential surface : δυναμικὴ ἐπιφάνεια
precession : μετάπτωσις
prolate : ἐπιμήκης
promotion : προαγωγὴ
relaxation : ἐπάνοδος
separability (σ - π) : διαχωριστικότης (σ - π)
signal : σῆμα
skeletal vibrations : σκελετικαὶ δονήσεις
species : εἶδος
spherical top : σφαιρικὸς στρόβος
spin orbit interaction : ἀλληλεπίδρασις s - o
stretching vibration : δόνησις τάσεως
sweep : σάρωσις
symmetric top : συμμετρικὸς στρόβος
symmetry operation : τέλεσις πράξεως συμμετρίας
symmetry orbitals : συμμετρικὰ τροχιακὰ
symmetry species : εἶδος συμμετρίας
top : στρόβος
valence state : κατάστασις σθένους
vibrational structure : δονητικὴ ὑφὴ
vibronic interaction : δονητρονιακὴ ἀλληλεπίδρασις

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ Γ' ΜΕΡΟΥΣ XIX

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ XX

'Αντιστοιχία ὁρολογίας XXI

ΚΕΦ. XI. 'Ενέργεια καὶ φάσμα δονήσεως καὶ περιστροφῆς . . 289

1. Περιστροφικὴ ἐνέργεια καὶ φάσμα 289
2. Κανονικαὶ δονήσεις 294
3. Σταθεραὶ δυνάμεως τάσεως καὶ κάμψεως 298
4 Κανονικαὶ συντεταγμέναι 300
5. 'Υπέρυθρον φάσμα δονήσεως 306
6. Φάσμα δονήσεως - περιστροφῆς 312
7. 'Η τεχνικὴ τοῦ φάσματος Raman 317
8. 'Ερμηνεία τοῦ φάσματος Raman 321
9. Πολωσιμότης καὶ Raman - ἐνεργότης 323
10. Περιστροφικὸν φάσμα Raman 328
11. 'Η διερεύνησις τῆς δομῆς τοῦ μορίου βάσει τοῦ δονητικοῦ φάσματος 328

ΚΕΦ. XII. 'Ηλεκτρονιακὴ δομὴ πολυατομικῶν μορίων . . . 334

1. Δυσχέρειαι καὶ ἁπλουστεύσεις 334
2. Δεσμοὶ ἐντοπισμένοι καὶ μή. Κατευθυνόμενον σθένος 336
3. 'Υβριδοποίησις sp^2 340
4 Συνθῆκαι ὀρθοκανονικότητος γραμμικῶν συνδυασμῶν. . . . 345
5. 'Υβριδοποίησις sp^3 347
6. 'Εντοπισμένοι δεσμοὶ σ 357
7. 'Εντοπισμένοι δεσμοὶ π 358

ΚΕΦ. XIII Θεωρία τῶν π - ἠλεκτρονίων 362

1. 'Εκτοπισμένοι δεσμοὶ 362
2. Διαχωριστικότης σ - π 368
3. Θεωρία π - μοριακῶν τροχιακῶν κατὰ Hückel 370
4. Παραδείγματα ἐφαρμογῆς τῆς Θεωρίας Hückel 379
5. Συνέχεια παραδειγμάτων. Παραγοντοποίησις σαικουλικῆς ὁριζούσης 385
6. 'Αξιολόγησις τῆς Θεωρίας Hückel. 396
7. 'Ενέργεια ἐκτοπισμοῦ 397
8. Πυκνότης φορτίου 398

9. Τάξις δεσμοῦ. Ἐλεύθερον σθένος. Χημικὴ Δραστικότης . . . 400
10. Βελτιώσεις τῆς Θεωρίας Hückel 403

ΚΕΦ. XIV. Μοριακὴ συμμετρία 406

1. Διάκρισις τῶν μοριακῶν τροχιακῶν εἰς εἴδη συμμετρίας . . . 406
2. Συμβολισμὸς μοριακῶν τροχιακῶν πολυατομικῶν μορίων . . . 413
3. Ἰσοδύναμα καὶ συμμετρικὰ τροχιακὰ 414
4. Ποιοτικὴ διερεύνησις τῆς ἠλεκτρονιακῆς δομῆς ἁπλῶν μορίων . . 421
5. Συμμετρία καὶ συμβολισμὸς ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων. . . 429
6. Ἠλεκτρονιακὰ φάσματα 437
7. Δονητικὴ ὑφὴ τῶν ἠλεκτρονιακῶν φασμάτων 442

ΚΕΦ. XV. Πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμὸς 452

1. Μαγνητικὸν πεδίον καὶ μαγνητικὴ ροπὴ 453
2. Τροχιακὴ στροφορμὴ καὶ ἡ ἀντίστοιχος μαγνητικὴ ροπὴ . . . 455
3. Ἡ μαγνητόνη τοῦ Bohr 456
4. Ἡ μαγνητικὴ ἀνωμαλία τῆς αὐτοστροφῆς καὶ ὁ γυρομαγνητικὸς λόγος 459
5. Ἡ αὐτοστροφὴ τῶν πυρήνων 461
6. Ὁ πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμὸς 465
7. Φασματόμετρα πμσ ὑψηλοῦ διαχωρισμοῦ 466
8. Ἡ χημικὴ μετατόπισις 469
9. Ἡ πολλαπλότης τῶν αἰχμῶν 472

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ 476

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ 482