ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 10
Μοριακή Δομή

Δημήτρης Κονταρίδης

Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ
   P.W. Atkins, J. De Paula
   (Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

2. ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ
   Στέφανος Τραχανάς
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012

3. PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach
   D.A. McQuarrie, J.D. Simon
   University Science Books, Sausalito, California, 1997

4. PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY, 2nd Edition
   H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
   John Wiley & Sons, Inc., 2000

ΜΕΡΟΣ 4ο

ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Μοριακή Δομή

Εισαγωγή

Οι έννοιες και οι βασικές αρχές που διατυπώθηκαν για την περιγραφή της ατομικής δομής, μπορούν να επεκταθούν για την περιγραφή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων των μορίων.

Υπάρχουν δύο κύριες κβαντομηχανικές θεωρίες για την περιγραφή της ηλεκτρονικής δομής των μορίων, η θεωρία δεσμού σθένους (valence bond theory) και η θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory).

Η θεωρία δεσμού σθένους βασίζεται στην ύπαρξη ζευγών ηλεκτρονίων, τα οποία κατανέμονται μεταξύ των ατόμων που σχηματίζουν χημικούς δεσμούς.

Η θεωρία αυτή εισάγει έννοιες που χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημεία, όπως οι δεσμοί σ και π, ο υβριδισμός, κ.λ.

Στη θεωρία των μοριακών τροχιακών, επεκτείνεται η έννοια του ατομικού τροχιακού σε αυτή του μοριακού τροχιακού.

Το μοριακό τροχιακό είναι μια κυματοσυνάρτηση, η οποία εξαπλώνεται σε όλα τα άτομα του μορίου.

Το σύνολο σχεδόν των σύγχρονων εργασιών υπολογιστικής κβαντομηχανικής χρησιμοποιούν τη θεωρία των μοριακών τροχιακών.

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Όλες οι θεωρίες που περιγράφουν τη δομή των μορίων ξεκινούν κάνοντας τις ίδιες απλουστεύσεις.

Εφόσον ακόμα και το απλούστερο μόριο αποτελείται από τρία σωματίδια (2 πυρήνες+1 ηλεκτρόνιο), η εξίσωση Schrödinger δε μπορεί να λυθεί επακριβώς.

Για το λόγο αυτό υιοθετείται η προσέγγιση Born-Oppenheimer, σύμφωνα με την οποία οι πυρήνες των ατόμων μπορούν να θεωρηθούν ακίνητοι, σε σχέση με τα κατά πολύ ελαφρύτερα ηλεκτρόνια που κινούνται στο πεδίο τους.

Αν οι πυρήνες θεωρηθούν εντοπισμένοι σε κάποιες θέσεις, η εξίσωση Schrödinger μπορεί να επιλυθεί ώστε να υπολογιστούν μόνο οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων.

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer είναι αρκετά ικανοποιητική για μόρια στη θεμελιώδη κατάσταση.

Για παράδειγμα, υπολογίζεται ότι οι πυρήνες του H_2 μετακινούνται κατά περίπου 1 pm ενώ τα ηλεκτρόνιά του κατά 1000 pm.

Σε άλλες περιπτώσεις, όπως σε ορισμένες διεγερμένες καταστάσεις πολυατομικών μορίων και σε θεμελιώδεις καταστάσεις κατιόντων, η προσέγγιση Born-Oppenheimer δεν είναι ικανοποιητική.

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

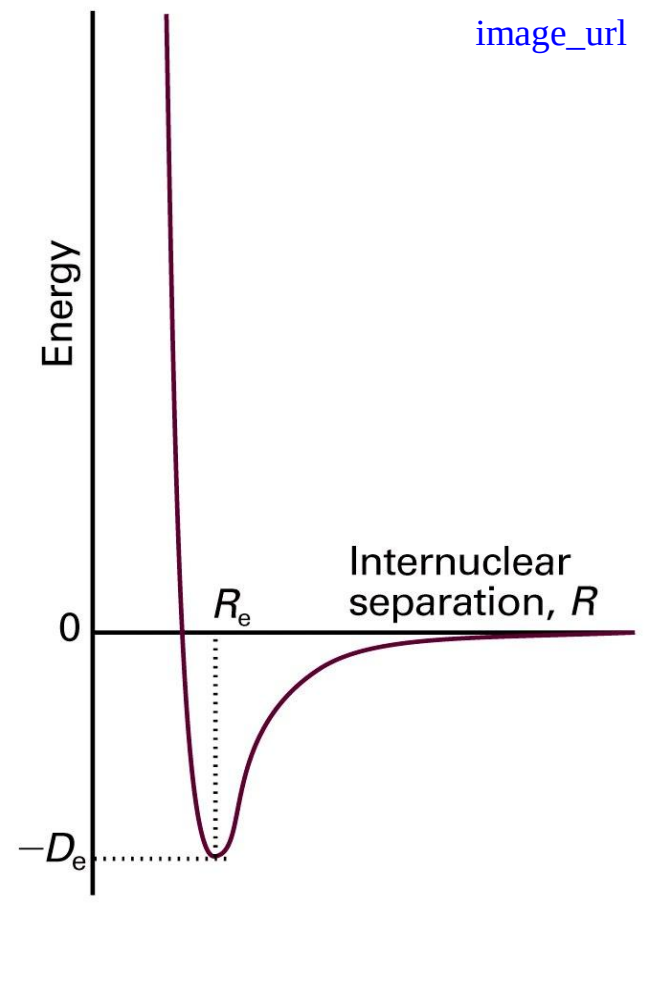
Η προσέγγιση Born-Oppenheimer επιτρέπει την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για τα ηλεκτρόνια, για δεδομένη απόσταση μεταξύ των πυρήνων.

Έτσι, η εξίσωση Schrödinger μπορεί να επιλυθεί για διάφορες ενδομοριακές αποστάσεις.

Με τον τρόπο αυτό μπορεί να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η ενέργεια του μορίου ως συνάρτηση του μήκους του δεσμού (ή/και της γωνίας μεταξύ δεσμών για τα πολυατομικά μόρια).

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών παριστάνονται συνήθως με την καμπύλη δυναμικής ενέργειας του μορίου.

Από την καμπύλη δυναμικής ενέργειας μπορεί κανείς να προσδιορίσει το μέσο μήκος δεσμού (R_e) και την ενέργεια διάστασης (D_0), η οποία σχετίζεται με το ελάχιστο της καμπύλης (D_e).



Η θεωρία δεσμού - σθένους

Η θεωρία δεσμού-σθένους (VB) ήταν η πρώτη κβαντομηχανική θεωρία δεσμών που αναπτύχθηκε.

Στη θεωρία VB, ένας δεσμός σχηματίζεται όταν ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο καταλαμβάνει το ατομικό τροχιακό ενός ατόμου, συζευγνύει το spin του με αυτό ενός ηλεκτρονίου, το οποίο καταλαμβάνει το ατομικό τροχιακό ενός δεύτερου ατόμου.

Ο απλούστερος δυνατός χημικός δεσμός είναι αυτός του H_2.

Έστω ότι τα δύο άτομα H απέχουν πολύ και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Αν το ηλεκτρόνιο "1" βρίσκεται στο τροχιακό $1s_A$ του ατόμου A και το ηλεκτρόνιο "2" στο τροχιακό $1s_B$ του ατόμου B, η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφεί ως:

$$\psi = A(1)B(2)$$

Όταν τα άτομα πλησιάσουν, δεν είναι δυνατό να γνωρίζουμε αν το ηλεκτρόνιο στο άτομο A είναι το "1" ή το "2".

Επομένως, μια εξίσου πιθανή περιγραφή του συστήματος είναι η:

$$\psi = A(2)B(1)$$

Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια

$$\psi = A(1)B(2)$$

$$\psi = A(2)B(1)$$

Όταν δύο καταστάσεις είναι εξίσου πιθανές, η κβαντομηχανική διδάσκει ότι η πραγματική κατάσταση του συστήματος περιγράφεται ως η επικάλυψη των αντίστοιχων κυματοσυναρτήσεων.

Στην προκειμένη περίπτωση, η (μη κανονικοποιημένη) κυματοσυνάρτηση του μοριακού τροχιακού είναι ο γραμμικός συνδυασμός των επιμέρους κυματοσυναρτήσεων:

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$$

Προκύπτει ότι ο συνδυασμός με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι αυτός με το πρόσημο "+", οπότε η κυματοσυνάρτηση δεσμού-σθένους του μορίου H_2 είναι η ακόλουθη:

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

Ο δεσμός στο H_2 μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη πιθανότητα που έχουν τα δύο ηλεκτρόνια να βρεθούν μεταξύ των πυρήνων.

Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια

$$\psi = A(1)B(2)$$

$$\psi = A(2)B(1)$$

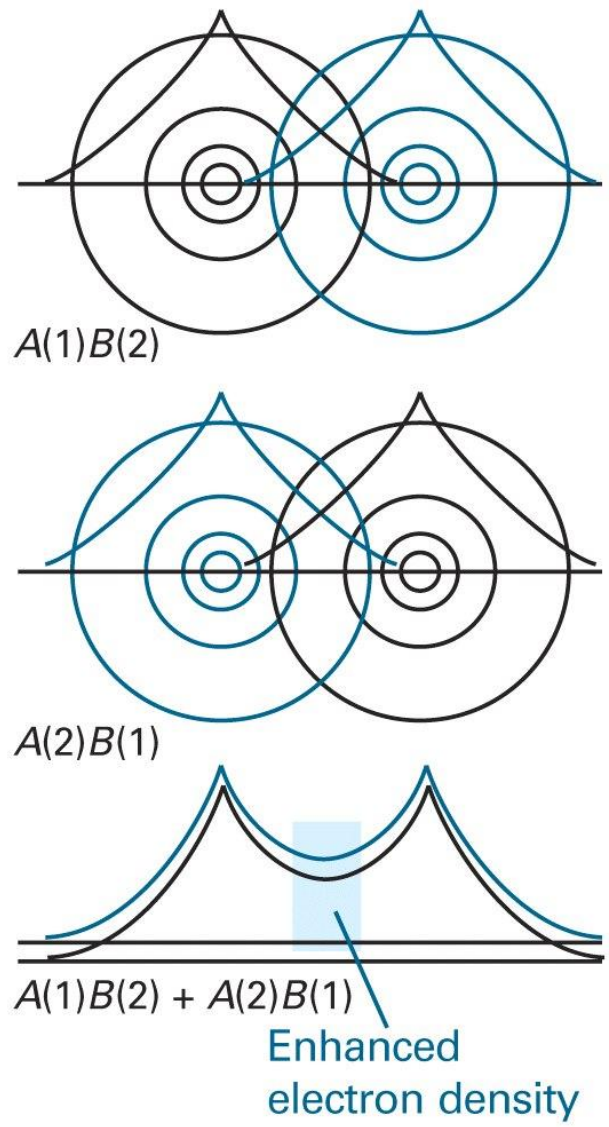
$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

Πιο σωστά, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο κυματικός όρος $A(1)B(2)$ συμβάλλει *ενισχυτικά* με τον κυματικό όρο $A(2)B(1)$ με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της κυματοσυνάρτησης στην περιοχή μεταξύ των πυρήνων.

Η ηλεκτρονιακή κατανομή που περιγράφεται από την παραπάνω εξίσωση ονομάζεται δεσμός "σ".

Ένας δεσμός σ έχει κυλινδρική συμμετρία γύρω από το διαμοριακό άξονα.

Από χημικής άποψης, ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται όταν τα spin των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν σε αυτόν συζευγνύονται.
Αν και η σύζευξη των spin δεν είναι αναγκαία προϋπόθεση, η κυματοσυνάρτηση που προκύπτει έχει τη χαμηλότερη ενέργεια.



image_url

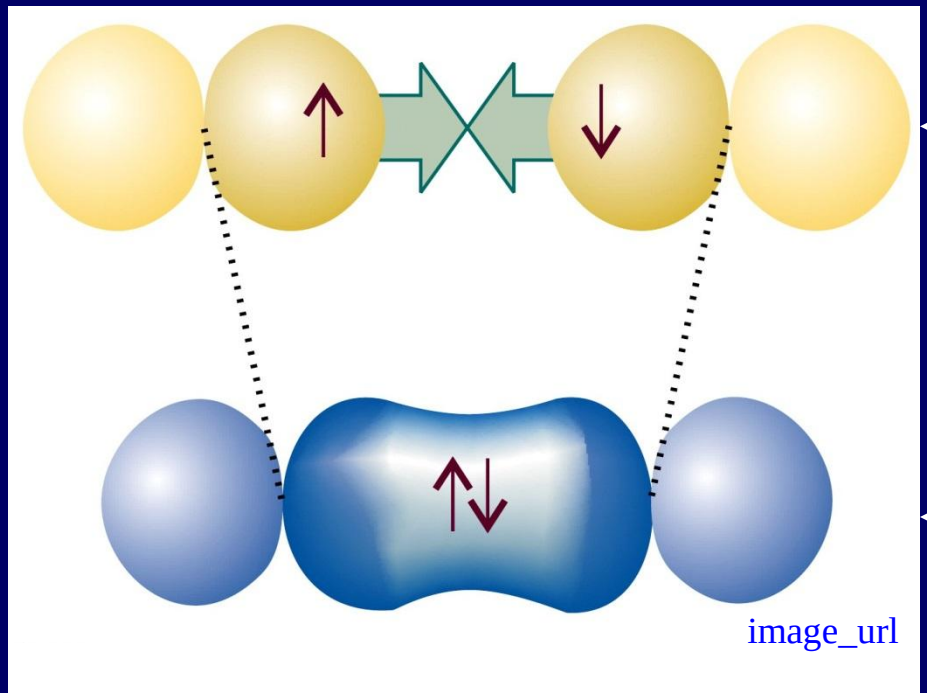
Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια

Η περιγραφή του μορίου H_2 με τη θεωρία VB μπορεί να εφαρμοστεί σε άλλα ομοπυρηνικά διατόμικά μόρια, όπως το N_2.

Για το σκοπό αυτό, πρέπει πρώτα να γραφτεί η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση σθένους του κάθε ατόμου:

$$2s^2 2p_x^1 p_y^1 p_z^1$$

Κατά σύμβαση, ως άξονας z λαμβάνεται εκείνος που συνδέει τους δύο πυρήνες.



Επομένως, κάθε άτομο έχει ένα τροχιακό $2p_z$, το οποίο βρίσκεται απέναντι από το τροχιακό $2p_z$ του άλλου ατόμου.

Τα τροχιακά $2p_x$ και $2p_y$ είναι κάθετα στο μοριακό άξονα.

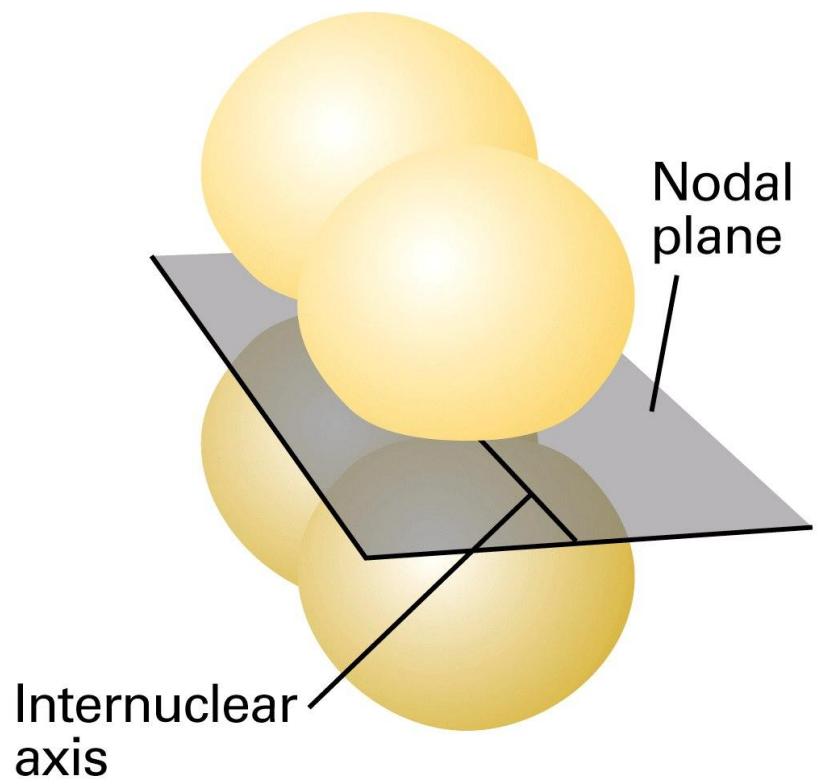
Η επικάλυψη των τροχιακών $2p_z$ και η σύζευξη των spin τους οδηγεί στο σχηματισμό δεσμού σ.

Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια

Τα υπόλοιπα τροχιακά $2p$ δε μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς σ γιατί δεν έχουν κυλινδρική συμμετρία γύρω από το μοριακό άξονα.

Μπορούν όμως να σχηματίσουν δύο δεσμούς π με σύζευξη των ηλεκτρονίων δύο τροχιακών p που πλησιάζουν μεταξύ τους παράλληλα.

Υπάρχουν δύο δεσμοί π στο N_2, ένας μεταξύ δύο γειτονικών τροχιακών $2p_x$, τα οποία «ζευγαρώνουν» τα spin τους και ένας μεταξύ δύο γειτονικών τροχιακών $2p_y$, τα οποία επίσης συζευγνύουν τα spin τους.



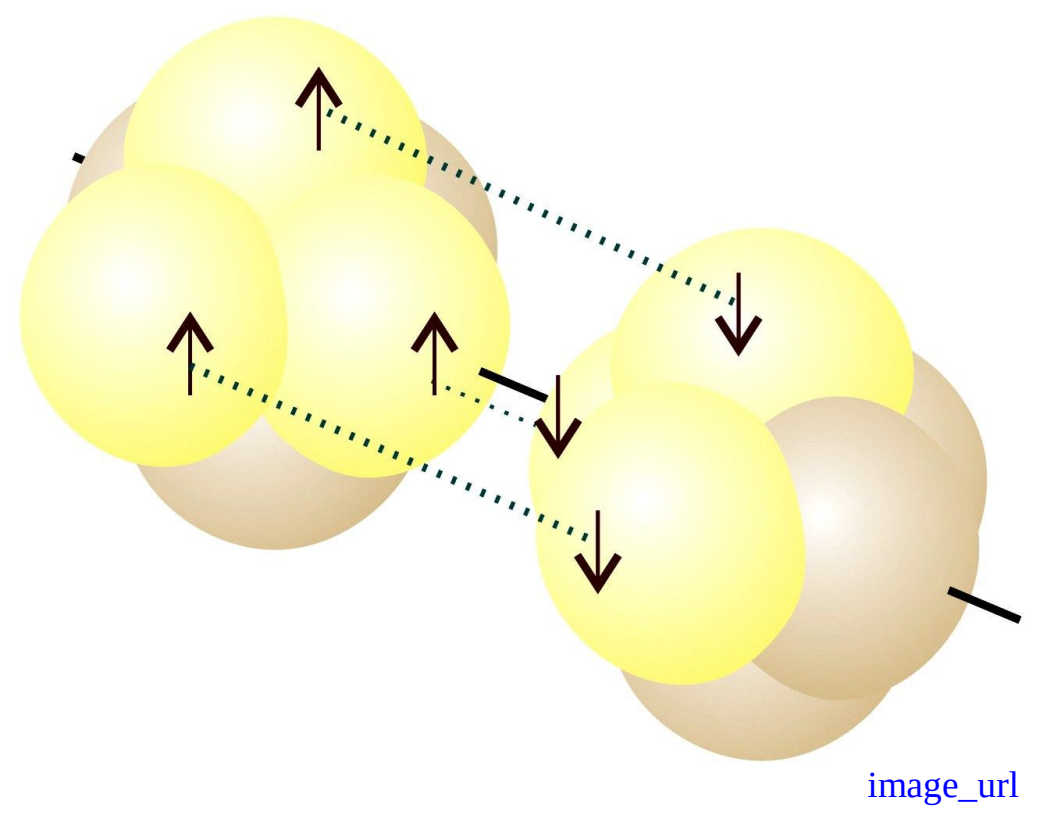
image_url

Ομοπυρηνικά διατομικά μόρια

Επομένως, στο μόριο N_2 υπάρχουν συνολικά τρεις δεσμοί, ένας δεσμός σ και δύο δεσμοί π.

Η δομή του μορίου (κατά Lewis) είναι η ακόλουθη:

:N≡N:



Πολυατομικά μόρια

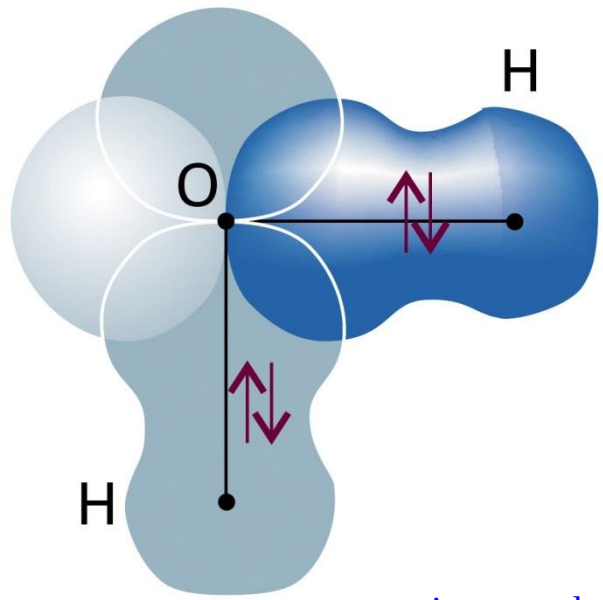
Κάθε δεσμός σ σε ένα πολυατομικό μόριο σχηματίζεται από το "ζευγάρωμα" των spin δύο ηλεκτρονίων, τα τροχιακά των οποίων έχουν κυλινδρική συμμετρία ως προς τον αντίστοιχο άξονα.

Αντίστοιχα, οι δεσμοί π σχηματίζονται από το "ζευγάρωμα" ηλεκτρονίων, τα τροχιακά των οποίων έχουν την κατάλληλη συμμετρία.

Για παράδειγμα, έστω το μόριο H_2O.

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση σθένους του ατόμου O είναι $2s^2\,2p_x^{\,2}\,2p_y^{\,1}\,2p_z^{\,1}$.

Καθένα από τα δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια των τροχιακών O$2p$ "ζευγαρώνει" με ένα ηλεκτρόνιο του τροχιακού H$1s$, σχηματίζοντας δεσμό σ με κυλινδρική συμμετρία στη διεύθυνση O-H



image_url

Επειδή τα τροχιακά $2p_x$ και $2p_y$ είναι μεταξύ τους κάθετα, οι δύο δεσμοί σ αναμένεται να σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 90°.

Στην πραγματικότητα, η γωνία αυτή είναι $104{,}5^o$, δηλαδή σημαντικά διαφορετική.

Πολυατομικά μόρια

Ένα άλλο ασθενές σημείο της θεωρίας VB είναι η αδυναμία της να εξηγήσει την ικανότητα του ατόμου του άνθρακα να σχηματίζει 4 δεσμούς.

Η διαμόρφωση της θεμελιώδους κατάστασης του C είναι η $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, σύμφωνα με την οποία το άτομο του άνθρακα θα έπρεπε να μπορεί να σχηματίσει 2 και όχι 4 δεσμούς.

Η αδυναμία αυτή μπορεί να ξεπεραστεί θεωρώντας ότι ένα ηλεκτρόνιο προωθείται (διεγείρεται) σε τροχιακό υψηλότερης ενέργειας.

Για παράδειγμα, προώθηση ενός ηλεκτρονίου $2s$ σε τροχιακό $2p$ οδηγεί στη διαμόρφωση $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, με 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια σε διαφορετικά τροχιακά.

Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να συζευχθούν με 4 ηλεκτρόνια, τα οποία καταλαμβάνουν τροχιακά άλλων ατόμων (π.χ. με 4 ηλεκτρόνια H$1s$ στο μόριο CH_4), σχηματίζοντας τέσσερις σ δεσμούς.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η προώθηση δεν είναι “πραγματική” διεργασία, αλλά αποτελεί τρόπο συμβολισμού της μεταβολής της ενέργειας που συνοδεύει το σχηματισμό των δεσμών.

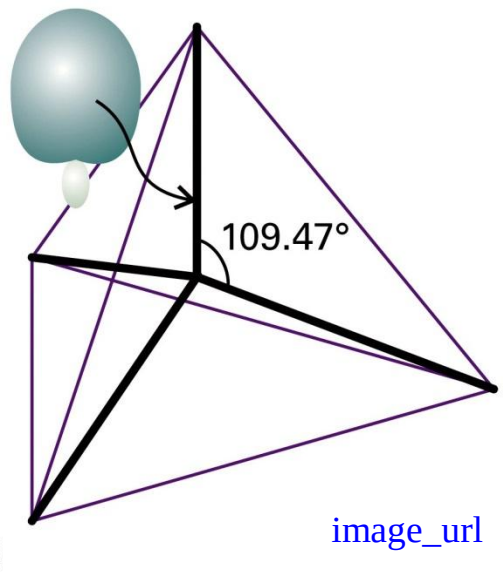
Πολυατομικά μόρια

Η παραπάνω περιγραφή των δεσμών στο μόριο του CH_4 (και στα άλλα αλκάνια) με τη θεωρία VB είναι **ανεπαρκής** διότι υποδεικνύει το σχηματισμό 3 δεσμών ***σ* ενός τύπου** (μεταξύ τροχιακών H1*s* και C2*p*) και ενός 4ου δεσμού *σ* ενός εντελώς **διαφορετικού τύπου** (μεταξύ τροχιακών H1*s* και C2*s*).

Το πρόβλημα αυτό ξεπερνιέται θεωρώντας ότι η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο διεγερμένο άτομο είναι τέτοια, ώστε κάθε ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει ένα **υβριδικό τροχιακό** που προκύπτει από την αλληλεπίδραση μεταξύ των τροχιακών C2*s* και C2*p*.

Σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των επιμέρους τροχιακών, κάθε υβριδικό τροχιακό αποτελείται από ένα μεγάλο λοβό με **διεύθυνση** προς μια γωνία ενός κανονικού **τετραέδρου**.

Η γωνία μεταξύ των αξόνων των υβριδικών τροχιακών είναι **109,47°**.

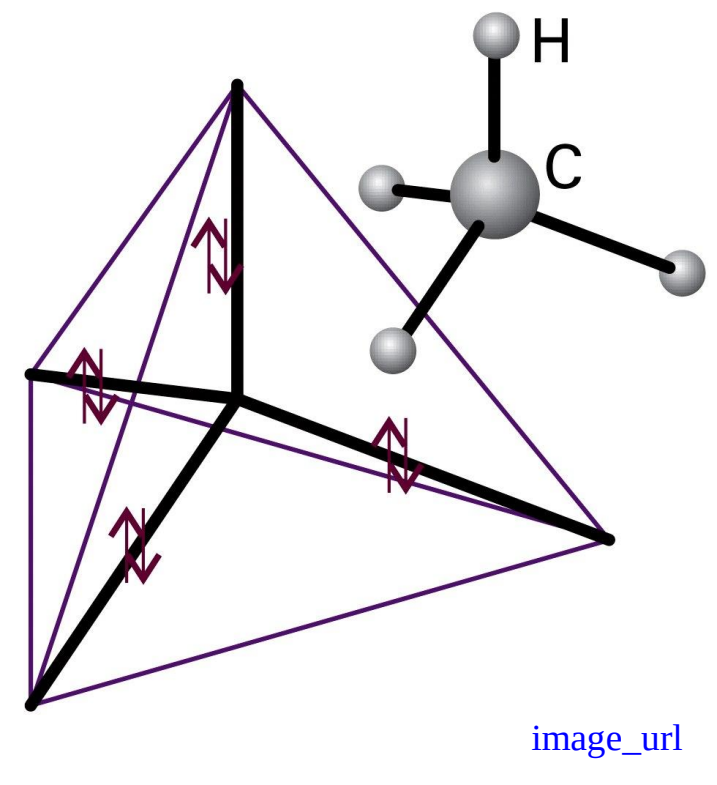


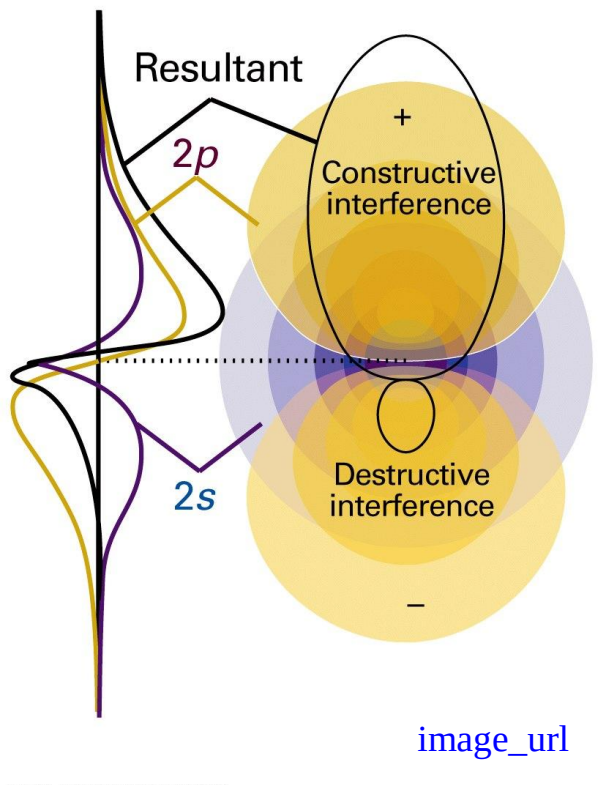
Επειδή κάθε υβρίδιο προκύπτει από ένα τροχιακό ***s*** και τρία τροχιακά ***p***, ονομάζεται υβριδικό τροχιακό sp^3.

Πολυατομικά μόρια

Τα υβριδικά τροχιακά sp^3 έχουν την ίδια “σύσταση” και έτσι οι 4 σ δεσμοί που προκύπτουν είναι πανομοιότυποι, με εξαίρεση τον προσανατολισμό τους.

Ένα υβριδικό τροχιακό έχει αυξημένο πλάτος στην περιοχή μεταξύ των πυρήνων, λόγω της **ενισχυτικής συμβολής** του s τροχιακού και των θετικών λοβών των p τροχιακών.





Πολυατομικά μόρια

Table 11.1* Some hybridization schemes

image_url

Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal planar	sp^2, p^2d
	Unsymmetrical planar	spd
	Trigonal pyramidal	pd^2
4	Tetrahedral	sp^3, sd^3
	Irregular tetrahedral	spd^2, p^3d, dp^3
	Square planar	p^2d^2, sp^2d
5	Trigonal bipyramidal	sp^3d, spd^2
	Tetragonal pyramidal	sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2
	Pentagonal planar	p^2d^3
6	Octahedral	sp^3d^2
	Trigonal prismatic	spd^4, pd^5
	Trigonal antiprismatic	p^3d^2

* Source: H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

Κατασκευή υβριδικών τροχιακών

Τα υβριδικά τροχιακά πρέπει να είναι (α) ισοδύναμα και (β) χωρικώς διακριτά.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση συνδυασμού τροχιακών s, p_x και p_y του ίδιου ατόμου, όπου τα υβριδικά τροχιακά βρίσκονται στο επίπεδο xy, τα τροχιακά αυτά θα πρέπει:

(α) να έχουν την ίδια σύσταση (ίδια αναλογία χαρακτήρα s και p), και

(β) να είναι ορθογώνια, δηλαδή ένα υβριδισμένο τροχιακό να έχει μηδενική επικάλυψη με οποιοδήποτε άλλο:

$$S = \int \psi_{\mathrm{A}}^{*} \psi_{\mathrm{B}} d\tau = 0$$

Το S ονομάζεται ολοκλήρωμα επικάλυψης, και η τιμή του μπορεί να θεωρηθεί ένα μέτρο της ομοιότητας των κυματοσυναρτήσεων ψ_{A} και ψ_{B}.

- Αν δύο κυματοσυναρτήσεις είναι ταυτόσημες και κανονικοποιημένες, τότε $S=1$
- Αν δύο κυματοσυναρτήσεις είναι εντελώς διαφορετικές, π.χ. ένα τροχιακό s και ένα τροχιακό p στο ίδιο άτομο, τότε $S=0$

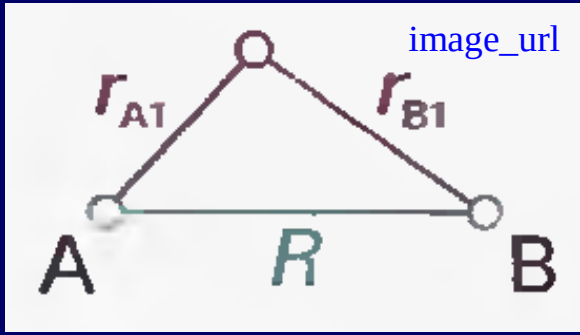
Η θεωρία των Μοριακών Τροχιακών

Εισαγωγή

Στη θεωρία των μοριακών τροχιακών (molecular orbital theory, MO), θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια δεν ανήκουν σε κάποιο συγκεκριμένο δεσμό, αλλά εξαπλώνονται σε όλο το μόριο.

Η θεωρία MO έχει αναπτυχθεί περισσότερο από τη θεωρία VB και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την περιγραφή των δεσμών.

Για την κατανόηση της θεωρίας MO, είναι χρήσιμο να εξεταστεί πρώτα το απλούστερο "μόριο", το μονοηλεκτρονιακό μοριακό ιόν του υδρογόνου, H_2^+.



Τα αποτελέσματα μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της δομής πιο πολύπλοκων συστημάτων.

Το “μόριο” H_2^+

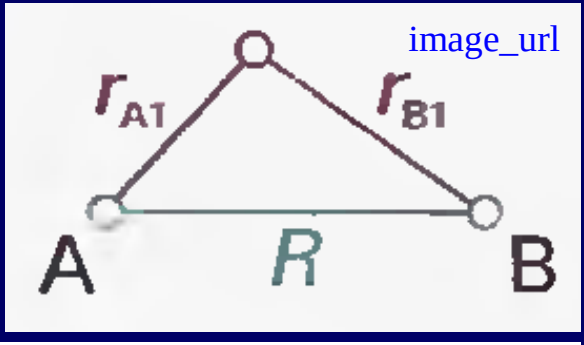
Ο χαμιλτονιανός τελεστής για το (μοναδικό) ηλεκτρόνιο του H_2^+ είναι:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V \qquad V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R}\right)$$

Συνεισφορά ελκτικών δυνάμεων

Συνεισφορά απωστικών δυνάμεων

Με r_{A1} και r_{B1} συμβολίζονται οι αποστάσεις του ηλεκτρονίου (1) από τους δύο πυρήνες Α και Β, ενώ R είναι η απόσταση μεταξύ των δύο πυρήνων.



Οι κυματοσυναρτήσεις που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger ($H\psi=E\psi$) για το μοναδικό ηλεκτρόνιο του συστήματος ονομάζονται μοριακά τροχιακά.

Ένα μοριακό τροχιακό ψ μας πληροφορεί (μέσω της τιμής του $|\psi^2|$) για την κατανομή του ηλεκτρονίου στο μόριο.

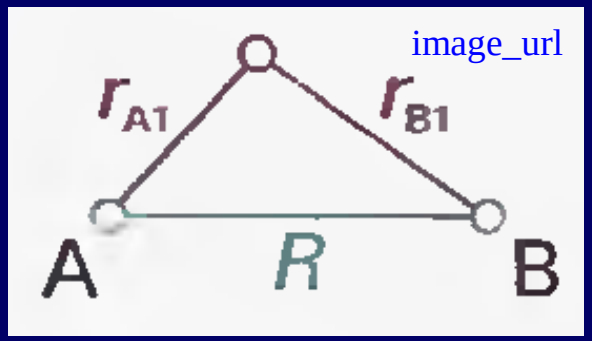
Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Η εξίσωση Schrödinger μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά για το H_2^+ (με χρήση της προσέγγισης Born-Oppenheimer), αλλά οι κυματοσυναρτήσεις που προκύπτουν είναι πολύ περίπλοκες και, επιπλέον, δε μπορούν να επεκταθούν στα πολυατομικά συστήματα.

Μια πιο απλή, προσεγγιστική μέθοδος, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της δομής των πολυατομικών μορίων, βασίζεται στο "γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών" (linear combination of atomic orbitals, LCAO).

Αν ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί σε ατομικό τροχιακό που ανήκει στο άτομο A και επίσης σε ατομικό τροχιακό που ανήκει στο άτομο B, τότε η ολική κυματοσυνάρτηση είναι η επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών:

$$\psi\pm = N\left(A \pm B\right)$$



Για το H_2^+, με A συμβολίζεται το τροχιακό $H1s_A$ και με B το τροχιακό $H1s_B$.

N είναι η σταθερά κανονικοποίησης.

Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Η σταθερά κανονικοποίησης προκύπτει από τη γνωστή απαίτηση :

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

Για παράδειγμα, η σταθερά κανονικοποίησης για το μοριακό τροχιακό $\psi_+ = N(A+B)$ υπολογίζεται ως εξής:

$$\int N^2 (A+B)^2 \, d\tau = 1 \Rightarrow N^2 \left[\overbrace{\int A^2 \, d\tau}^{1} + \overbrace{\int B^2 \, d\tau}^{1} + 2 \overbrace{\int AB \, d\tau}^{S} \right] = 1$$

$$\Rightarrow N^2 (1+1+2S) = 1 \Rightarrow N = \left(\frac{1}{2(1+S)} \right)^{1/2}$$

Για το H_2^+, S=0,59 και N=0,56

Το S ονομάζεται **ολοκλήρωμα επικάλυψης**, και η τιμή του μπορεί να θεωρηθεί ένα μέτρο της ομοιότητας των κυματοσυναρτήσεων ψ_A και ψ_B.

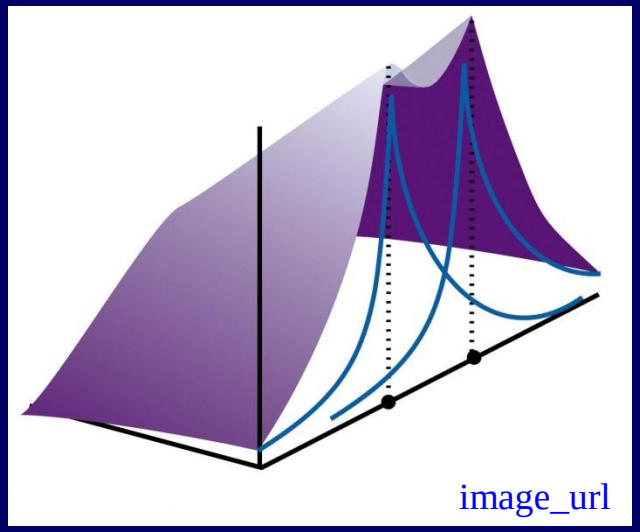
- Αν δύο κυματοσυναρτήσεις είναι **ταυτόσημες** και **κανονικοποιημένες**, $S=1$
- Αν δύο κυματοσυναρτήσεις είναι **εντελώς διαφορετικές**, π.χ. ένα τροχιακό s και ένα τροχιακό p στο ίδιο άτομο, τότε $S=0$

Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών

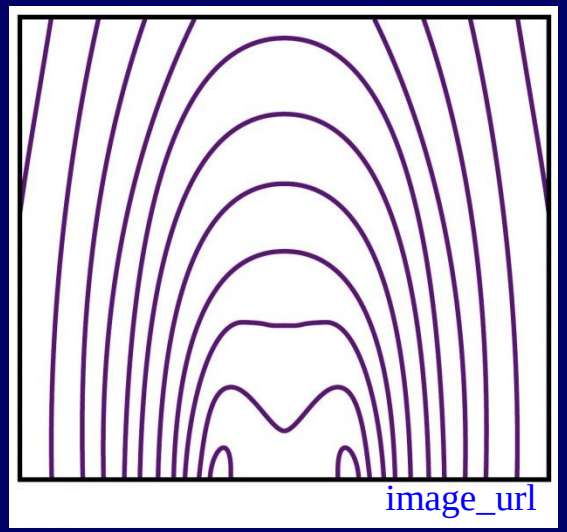
Ένα προσεγγιστικό μοριακό τροχιακό που προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών λέγεται LCAO-MO.

Ένα μοριακό τροχιακό με κυλινδρική συμμετρία ως προς το μοριακό άξονα, όπως αυτό του H_2^+, ονομάζεται τροχιακό σ.

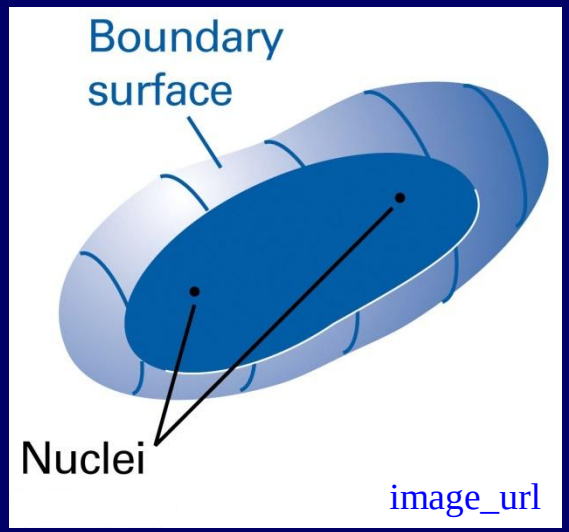
Το τροχιακό αυτό, έχει μηδενική ολική τροχιακή στροφορμή γύρω από τον εν λόγω άξονα.



Πλάτος του δεσμικού μοριακού τροχιακού του H_2^+ στο επίπεδο που περιέχει τους 2 πυρήνες



Καμπύλες ίσου πλάτους για τα δύο μοριακά τροχιακά της εξίσωσης $\psi_+ = N(A+B)$



Αναπαράσταση του σχήματος της οριακής επιφάνειας ενός τροχιακού σ.

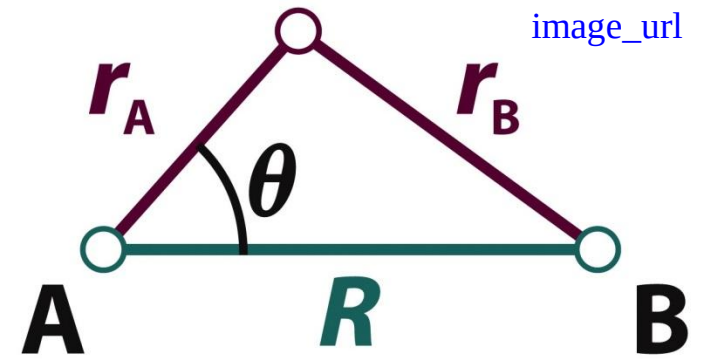
Γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Οι γραφικές παραστάσεις αυτής της μορφής προκύπτουν εύκολα με χρήση εμπορικά διαθέσιμων υπολογιστικών προγραμμάτων.

Τα προγράμματα απαιτούν την εισαγωγή των μαθηματικών εκφράσεων των δύο ατομικών τροχιακών, και οι υπολογισμοί γίνονται αυτόματα.

Στην περίπτωση του H_2^+, χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις:

$$A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{\left(\pi a_0^3\right)^{1/2}} \qquad B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{\left(\pi a_0^3\right)^{1/2}}$$



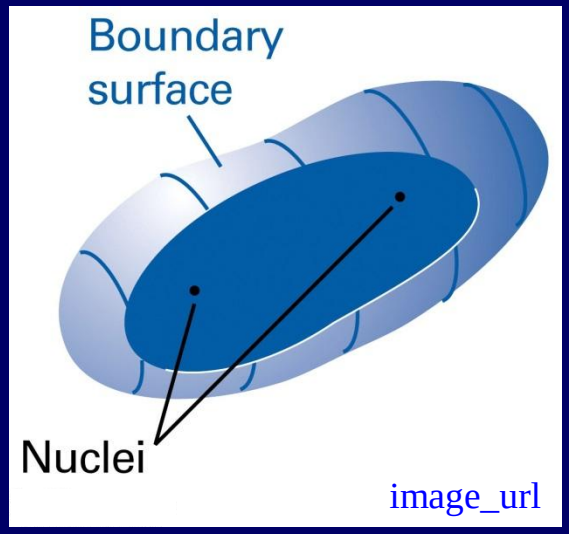
$$r_B = \left(r_A^2 + R^2 - 2r_A R\cos\theta\right)^{1/2}$$

Λαμβάνεται επίσης υπόψη ότι:

(α) Οι αποστάσεις r_A και r_B δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους

(β) Η σταθερά κανονικοποίησης είναι:

$N^2 = 0.31$



Αναπαράσταση του σχήματος της οριακής επιφάνειας ενός τροχιακού σ.

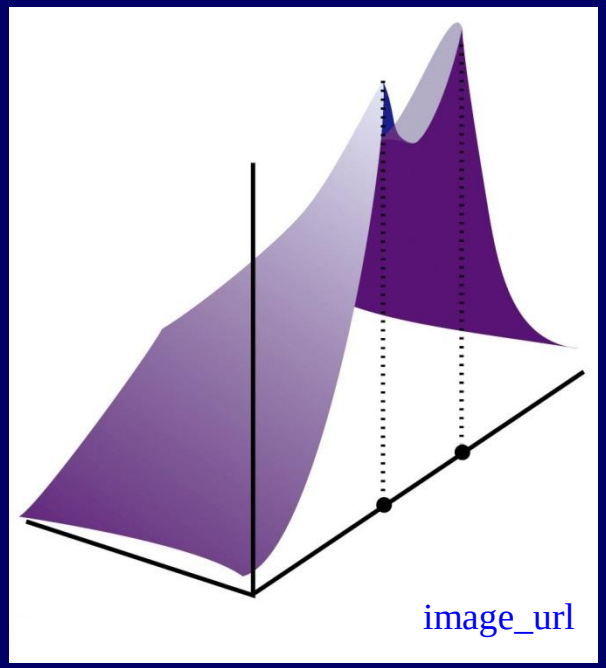
Δεσμικά τροχιακά

Σύμφωνα με την ερμηνεία του Born, η πυκνότητα πιθανότητας για το ηλεκτρόνιο του H_2^+ είναι ανάλογη του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησής Η πυκνότητα πιθανότητας που αντιστοιχεί στην (πραγματική) κυματοσυνάρτηση ψ_+ (σχήμα) είναι:

$$\psi\pm = N\left(A \pm B\right)$$

$$\psi_+^2 = N^2\left(A^2 + B^2 + 2AB\right)$$

Από την εξίσωση και τη γραφική της παράσταση προκύπτει ότι η πυκνότητα πιθανότητας στην περιοχή **μεταξύ** των πυρήνων είναι αυξημένη.



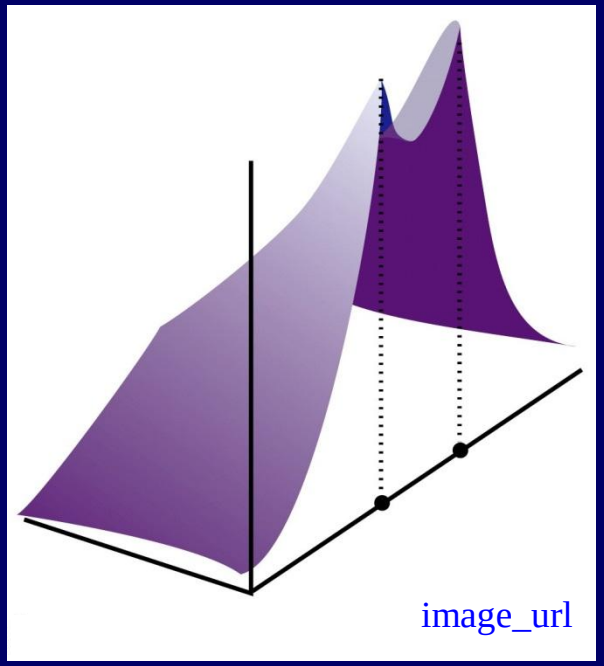
Η **ολική** πυκνότητα πιθανότητας είναι ανάλογη του αθροίσματος:

1. Της πυκνότητας πιθανότητας, A^2, που θα είχε το ηλεκτρόνιο αν ήταν εντοπισμένο **μόνο** στο τροχιακό A.
2. Της πυκνότητας πιθανότητας, B^2, που θα είχε το ηλεκτρόνιο αν ήταν εντοπισμένο **μόνο** στο τροχιακό B.
3. Ενός **επιπλέον** όρου, του $2AB$.

Δεσμικά τροχιακά

Ο τελευταίος όρος, ο οποίος ονομάζεται πυκνότητα επικάλυψης, είναι σημαντικός γιατί υποδηλώνει την αυξημένη πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στην περιοχή μεταξύ των δύο πυρήνων.

Η αυξημένη αυτή πιθανότητα, σε σχέση με εκείνη που θα είχε το ηλεκτρόνιο αν ήταν εντοπισμένο σε κάποιο από τα επιμέρους ατομικά τροχιακά, ερμηνεύεται θεωρώντας την ύπαρξη ενισχυτικής συμβολής των δύο ατομικών τροχιακών στη θέση αυτή.



Η ολική πυκνότητα πιθανότητας είναι ανάλογη του αθροίσματος:

1. **Της πυκνότητας πιθανότητας, A^2, που θα είχε το ηλεκτρόνιο αν ήταν εντοπισμένο μόνο στο τροχιακό A.**
2. **Της πυκνότητας πιθανότητας, B^2, που θα είχε το ηλεκτρόνιο αν ήταν εντοπισμένο μόνο στο τροχιακό B.**
3. **Ενός επιπλέον όρου, του $2AB$.**

Δεσμικά τροχιακά

Το τροχιακό σ, το οποίο περιγράφηκε παραπάνω, είναι ένα παράδειγμα **δεσμικού τροχιακού**.

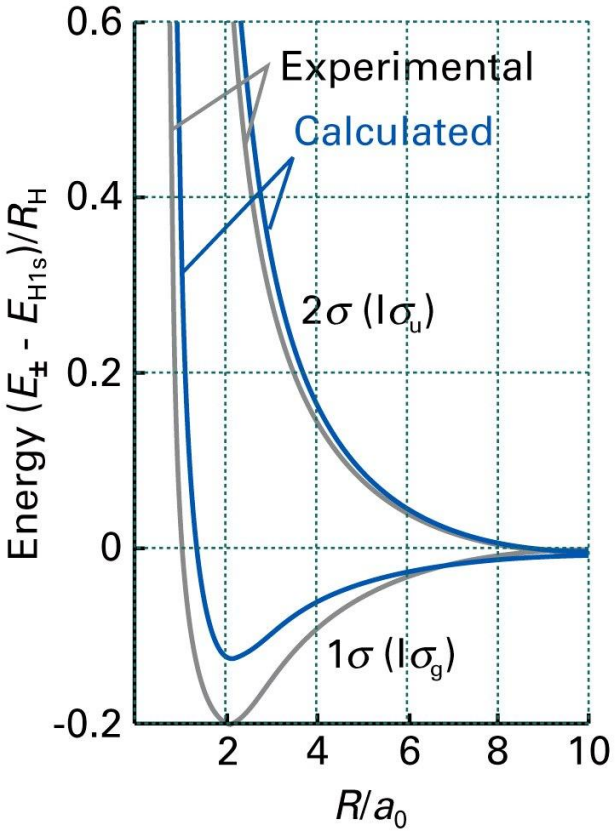
Όταν το τροχιακό αυτό είναι κατειλημμένο, συμβάλλει στη **ένωση** των δύο ατόμων μεταξύ τους.

Το τροχιακό αυτό συμβολίζεται με 1σ, γιατί είναι το τροχιακό σ με τη **χαμηλότερη ενέργεια**.

Ένα ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει ένα τροχιακό σ, ονομάζεται **ηλεκτρόνιο σ**.

Στην περίπτωση της θεμελιώδους κατάστασης του H_2^+ όπου το ηλεκτρόνιο αυτό είναι το μοναδικό του μορίου, η διαμόρφωση συμβολίζεται με $1\sigma^1$.

Στο σχήμα φαίνεται η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για το ηλεκτρόνιο του H_2^+, όπου παριστάνεται η εξάρτηση της ενέργειας $E_{1\sigma}$ του μοριακού τροχιακού 1σ από το μήκος του δεσμού.



image_url

Δεσμικά τροχιακά

Η ενέργεια του τροχιακού 1σ μειώνεται καθώς οι πυρήνες πλησιάζουν.

Αυτό οφείλεται στη συσσώρευση ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην μεταξύ τους περιοχή, λόγω της σταδιακής αύξησης της ενισχυτικής συμβολής των ατομικών τροχιακών.

Σε πολύ μικρές αποστάσεις, ο χώρος μεταξύ των πυρήνων είναι μικρός, ενώ αυξάνει σημαντικά και η άπωση μεταξύ των πυρήνων (~1/R).
Σαν αποτέλεσμα, η ενέργεια του μορίου αυξάνει για μικρά R.

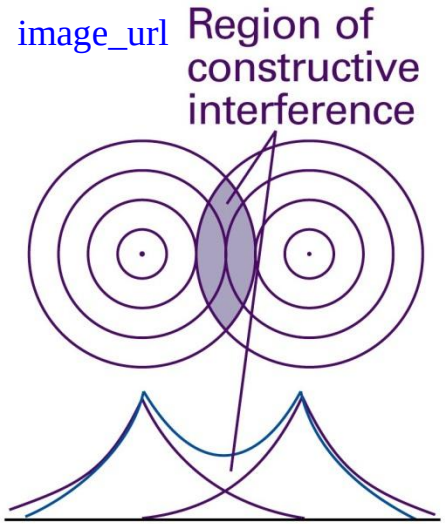
Υπολογισμοί με την απλή περιγραφήLCAO-MOδείχνουν ότι για το H_2^+ η ενέργεια περνά από ελάχιστο για:

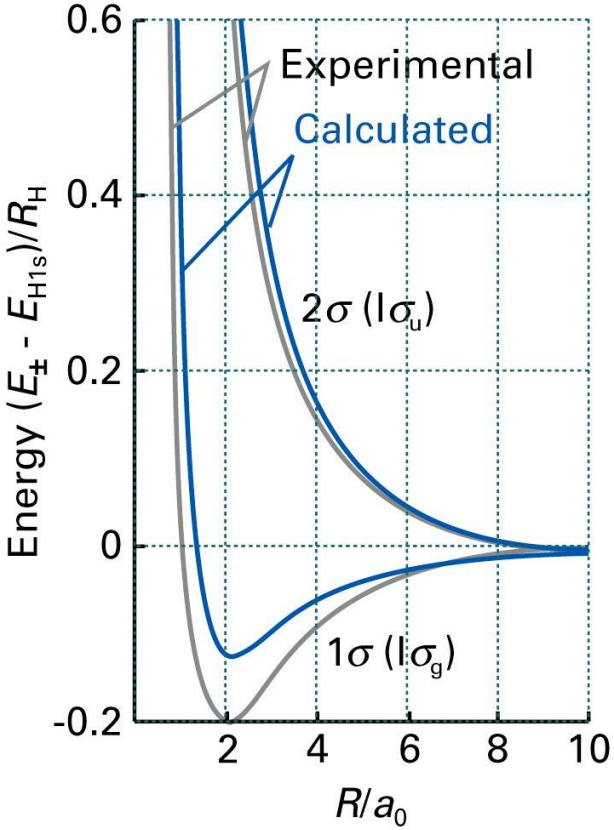
R_e= 130 pm, και D_e= 1.77 eV

Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές είναι:

R_e [illegible] pm, και D_e= 2.6 eV

image_url





image_url

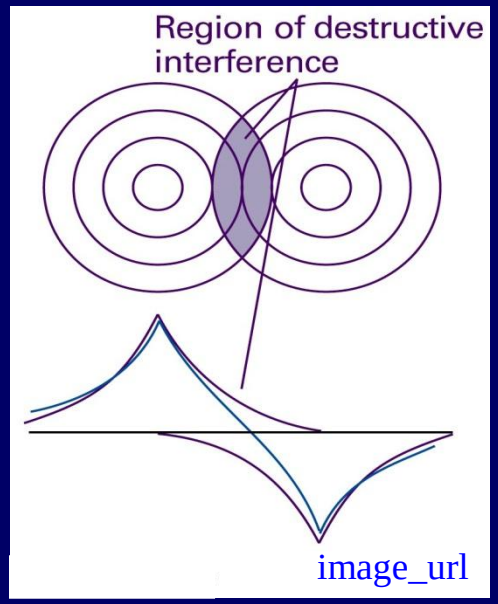
Αντιδεσμικά τροχιακά

Ο γραμμικός συνδυασμός ψ_- αντιστοιχεί σε κατάσταση υψηλότερης ενέργεια από αυτή του ψ_+ .

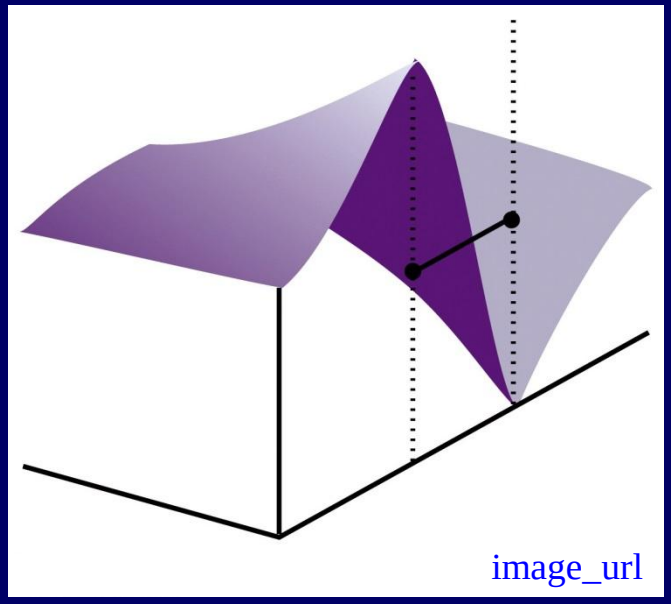
$$\psi\pm = N\left(A \pm B\right)$$

Επειδή το ψ_- είναι επίσης τροχιακό σ, συμβολίζεται με 2σ.

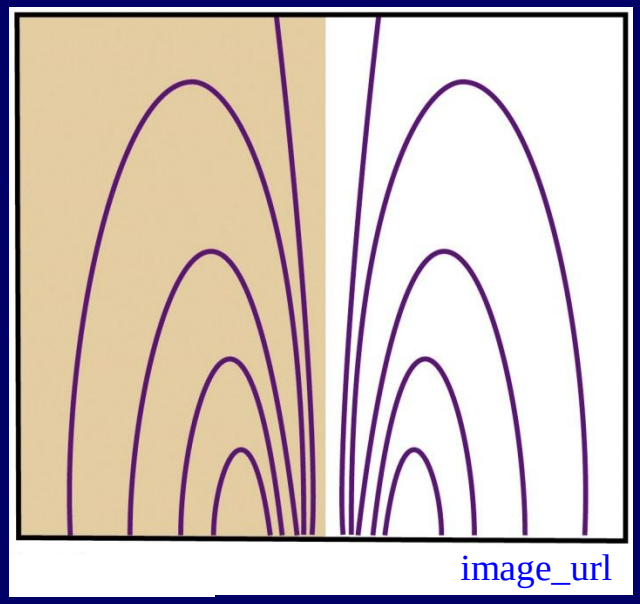
Το τροχιακό αυτό έχει ένα κομβικό επίπεδο ανάμεσα στους πυρήνες, όπου τα A και B αλληλοεξουδετερώνονται.



Συμβολή με απόσβεση τροχιακών H1s και σχηματισμός αντιδεσμικού τροχιακού 2σ.



Πλάτος του αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού του H_2^+ στο επίπεδο που περιέχει τους 2 πυρήνες



Καμπύλες ίσου πλάτους για τα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό 2σ.

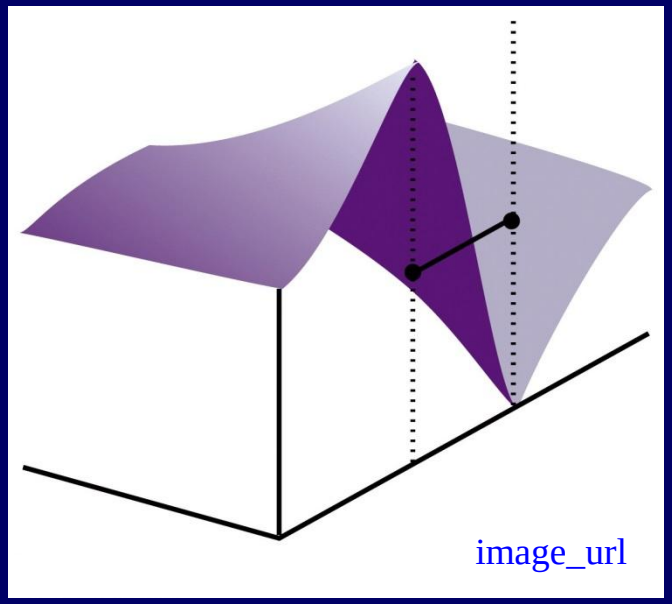
Αντιδεσμικά τροχιακά

Η πυκνότητα πιθανότητας του ψ_- είναι:

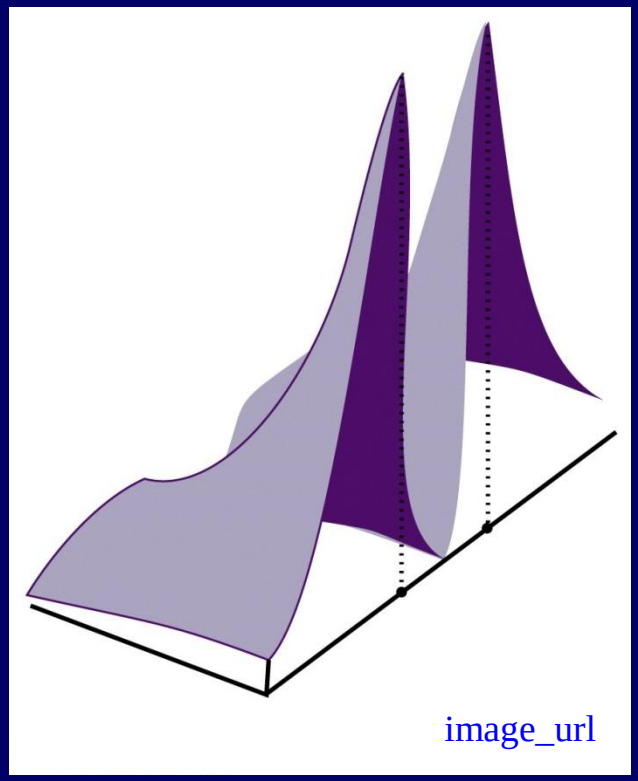
$$\psi_-^2 = N^2\left(A^2 + B^2 - 2AB\right)$$

Υπάρχει μια μείωση της πυκνότητας πιθανότητας μεταξύ των πυρήνων, λόγω της ύπαρξης του όρου $-2AB$.

Με φυσικούς όρους η μείωση αυτή αποδίδεται στη συμβολή με απόσβεση των 2 ατομικών τροχιακών



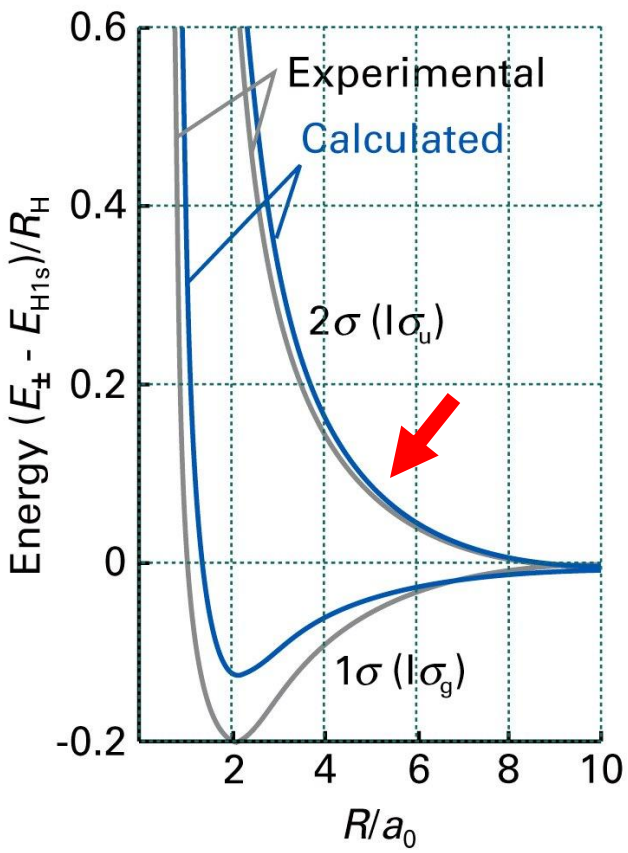
Πλάτος του αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού του H_2^+ στο επίπεδο που περιέχει τους 2 πυρήνες



Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα που προκύπτει από το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης ψ-.

Αντιδεσμικά τροχιακά

Το τροχιακό *2σ* αποτελεί ένα παράδειγμα αντιδεσμικού τροχιακού, δηλαδή τροχιακού το οποίο, όταν καταλαμβάνεται, συνεισφέρει στην αποσταθεροποίηση του δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων.



image_url

Σε ένα αντιδεσμικό τροχιακό, η ενέργεια του μορίου είναι μεγαλύτερη από αυτή των ατόμων που το συνιστούν.

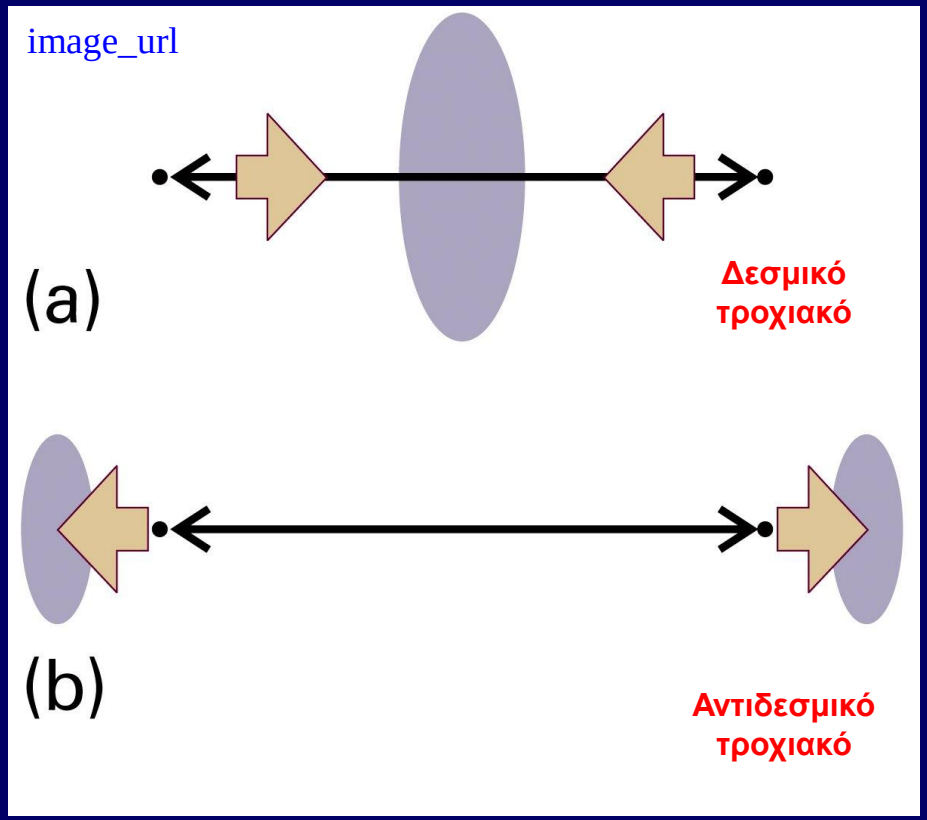
Αξίζει να σημειωθεί ότι $\left|E_{-} - E_{H1s}\right| > \left|E_{+} - E_{H1s}\right|$

Επομένως, η αποσταθεροποιητική δράση του αντιδεσμικού τροχιακού είναι μεγαλύτερη από τη σταθεροποιητική δράση του δεσμικού τροχιακού.

Αντιδεσμικά τροχιακά

Η αποσταθεροποιητική δράση ερμηνεύεται (μερικώς) από το γεγονός ότι το αντιδεσμικό ηλεκτρόνιο αποκλείεται από την περιοχή μεταξύ των πυρήνων και, επομένως, κατανέμεται κυρίως έξω από την περιοχή του δεσμού.

Στην πράξη, ένα δεσμικό τροχιακό ελκύει τους πυρήνες μεταξύ τους, ενώ ένα αντιδεσμικό τροχιακό τους απωθεί.



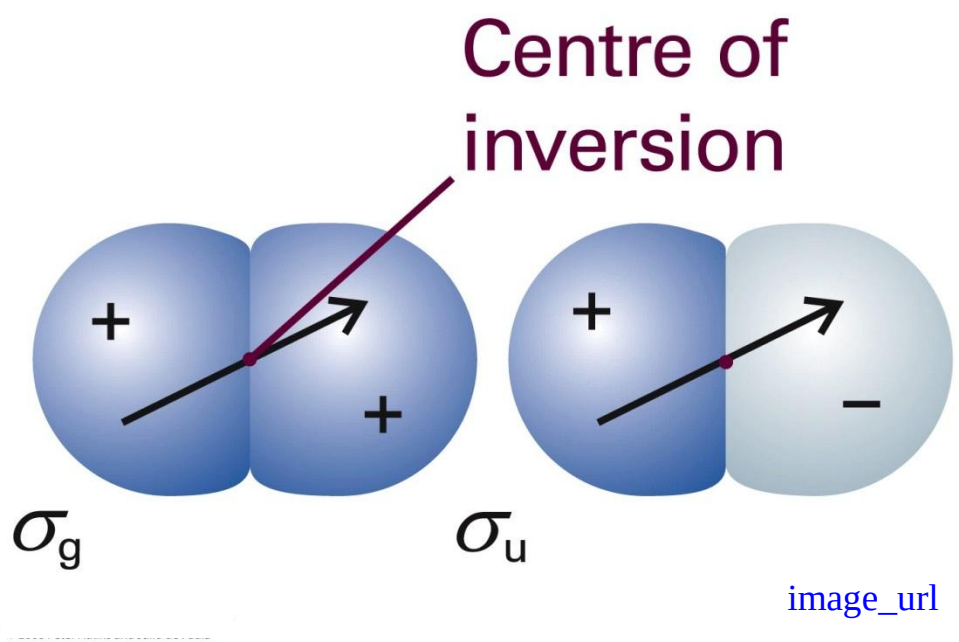
Τα αντιδεσμικά τροχιακά συμβολίζονται συχνά με (*).

Έτσι, το τροχιακό 2σ μπορεί επίσης να συμβολιστεί ως $2\sigma^*$.

Συμμετρία μοριακών τροχιακών

Για την περιγραφή των **ομοπυρηνικών** διατομικών μορίων, βοηθά συχνά ο προσδιορισμός της συμμετρίας των κυματοσυναρτήσεών τους ως προς ένα **κέντρο αναστροφής**.

Όταν η τιμή της κυματοσυνάρτησης **δεν αλλάζει** με αναστροφή ως προς το κέντρο συμμετρίας του μορίου, η συνάρτηση συμβολίζεται με σ_g (gerade= άρτιος)



Η περιγραφή με όρους συμμετρίας **δεν ισχύει** για ετεροπυρηνικά μόρια γιατί αυτά δεν έχουν κέντρο αναστροφής.

Το τροχιακά "**g**" και "**u**" συμβολίζονται **πάντα** ξεχωριστά.

Τα δεσμικό τροχιακό 1σ του H_2^+ συμβολίζεται με **1σ_g**, ενώ το αντιδεσμικό του (μέχρι τώρα 2σ) συμβολίζεται με **1σ_u**.

Όταν η τιμή της κυματοσυνάρτησης **αλλάζει** με αναστροφή ως προς το κέντρο συμμετρίας του μορίου, η συνάρτηση συμβολίζεται με σ_u (ungerade= περιττός)

Αναφορές

Σε όσες εικόνες δεν αναφέρεται η προέλευσή τους προέρχονται από το βιβλίο

ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

P.W. Atkins, J. De Paula

(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)

Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Φυσικοχημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.