ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΜΟΡΙΑ

1Η ΕΝΟΤΗΤΑ: ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΥΟ ΑΤΟΜΩΝ,

Σελ. 142-146 του βιβλίου ΚΣ 14ο VIDEO 21/11/2013 Από 1ω,5λ έως το τέλος

Η 1η ενότητα αναφέρεται στο γράφημα που παριστά την αλληλεπίδραση δύο ουδέτερων ατόμων καθώς η απόσταση μεταξύ των πυρήνων τους d' μεταβάλλεται από περίπου 20 Α μέχρι περίπου 5 fm. Αυτή η αλληλεπίδραση για μεγάλες αποστάσεις (>6 A) οφείλεται σε ανακατατάξεις των ηλεκτρονίων σθένους εντός του κάθε ατόμου και στην επακόλουθη αμοιβαία πόλωση τους και έχει τη μορφή

$$\Delta \mathrm{E}(\mathrm{d}') = -\frac{A}{d'^6}, \quad A \propto \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} a_1 a_2 \,, \qquad \text{Αλληλεπίδραση van der Waals} \qquad (1)$$

όπου $I_i,\ a_i,\ i = 1,\ 2$ είναι αντιστοίχως το πρώτο έργο ιονισμού και η πολωσιμότητα του κάθε ατόμου. Για απόσταση $d' \approx r_1 + r_2$ εμφανίζεται μια ελάχιστη τιμή και για μικρότερες αποστάσεις η καμπύλη έχει αρνητική κλίση που σημαίνει άπωση των δύο ατόμων. Γύρω από το ελάχιστο $d' = d$ η καμπύλη έχει την εξής αναλυτική μορφή

$$\Delta E(d') = \Delta E(d)\varphi(x), \quad \varphi(x) = e^{-x}\left(1 + x + 0,05x^2\right) \quad \text{όπου} \quad x = \left(d' - d\right)/l \qquad (2)$$

Από την καμπύλη αυτή προκύπτουν τα εξής:

(α) Το μήκος του δεσμού d του προκύπτοντος διατομικού μορίου

(β) Το περιστροφικό φάσμα του μορίου $\hbar^2 L(L+1)/2J,\ \ J \equiv m_r d^2$

(γ) Την δεύτερη παράγωγο κ στη θέση του ελαχίστου που δρα ως 'σταθερά ελατηρίου'

(δ) Τη φυσική συχνότητα $\omega = \sqrt{\kappa / m_r}$

(ε) Το ταλαντωτικό φάσμα του μορίου $\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$

(στ) Η ενέργεια διάσπασης $D = \left|\Delta \mathrm{E}(d)\right| - \frac{1}{2}\hbar\omega$

(ζ) Η διακύμανση δd του μήκους του δεσμού: $\delta d / d \approx 4\%$

Σημειώστε ότι η τυπική ταλαντωτική ενέργεια είναι κατά $\sqrt{m_e / m_a}$ μικρότερη από την τυπική ηλεκτρονιακή και η τυπική περιστροφική είναι κατά m_e / m_a μικρότερη από την τυπική ηλεκτρονιακή. Έτσι $\mathrm{E}_{\eta\lambda} : \mathrm{E}_{\tau} : \mathrm{E}_{\pi} \approx 5000 : 100 : 2\,\mathrm{meV}$

Υπάρχουν σχόλια σχετικά με το ενδεχόμενο διατομικού μορίου ατόμων ευγενών αερίων και ιδιαίτερα εξετάζεται η περίπτωση του He.

Για να παρακολουθήσετε το 14ο VIDEO, 21/11/2013, από 1ω,5λ έως το τέλος πατήστε **εδώ**

Σύνοψη των κυριοτέρων τύπων

Είναι η σχέση (1) και το τι μπορεί κανείς να αντλήσει από την σχέση $\Delta\mathrm{E}\ \ vs\ \ d'$.

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

1. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ δυο ουδετέρων ατόμων που απέχουν κατά $(d \gg a_B)$ είναι της μορφής:

(α) $-A/d^3$ (β) $-A/d^4$ (γ) $-A/d^5$ (δ) $-A/d^6$

2. Ο συντελεστής A στην αλληλεπίδραση van der Waals δίνεται από τον τύπο:

(α) $A \propto e^2 r_{a1}^3 r_{a2}^3 / (r_{a1} + r_{a2})$ (β) $A \propto e^2 r_{a1}^2 r_{a2}^2 / (r_{a1} + r_{a2})$

(γ) $A \propto e^2 r_{a1}^3 r_{a2}^3 / (r_{a1}^2 + r_{a2}^2)$ (δ) $A \propto e^4 r_{a1}^3 r_{a2}^3 / (r_{a1} + r_{a2})$

3. Το μήκος του δεσμού του μορίου H_2 είναι περίπου (σε 10^{-10} m):

(α) 3,12 (β) 2,06 (γ) 1,57 (δ) 0,74

4. Το μήκος του δεσμού του μορίου N_2 είναι περίπου (σε 10^{-10} m):

(α) 0,5 (β) 1,1 (γ) 1,62 (δ) 2,13

5. Το μήκος του δεσμού του μορίου O_2 είναι περίπου (σε 10^{-10} m):

(α) 3,22 (β) 2,45 (γ) 1,82 (δ) 1,21

6. Το μήκος του δεσμού του μορίου Na_2 είναι περίπου (σε 10^{-10} m):

(α) 1,02 (β) 1,52 (γ) 3,08 (δ) 4,93

Το κβάντο, $\hbar^2/J$, της περιστροφής του μορίου Na_2 είναι περίπου (σε meV):

(α) 2 (β) 28 (γ) 0,04 (δ) 0,001

7. Το κβάντο της περιστροφής του μορίου H_2 είναι περίπου (σε meV):

(α) 1,5 (β) 15 (γ) 150 (δ) 0,15

Προβλήματα

1. Το πρόβλημα 1 της σελ. 164 του βιβλίου ΚΣ
2. Το πρόβλημα 3 της σελ. 165 του βιβλίου ΚΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 2^{H} : ΔΙΑΣΤΑΤΙΚΉ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΜΟΡΙΑ

Σελ. 146 έως 148 του βιβλίου ΚΣ 15ο VIDEO 22/11/2013 10λ έως 31λ

Από 0λ έως 10λ : Επανάληψη προηγούμενης ενότητας

Από 10λ έως 30λ : Διαστατική ανάλυση

Με διαστατική ανάλυση βρίσκουμε:

(α) Το μήκος δεσμού, $d \approx r_{a1} + r_{a2} = \left(\overline{r}_{a1} + \overline{r}_{a2}\right) a_B \approx 2{,}5\ \text{A}$ (1)

(β) Την ενέργεια διάσπασης του δεσμού: $D \approx \dfrac{\hbar^2}{m_e d^2} = \dfrac{\hbar^2}{m_e a_B^2 \overline{d}^2} = 27{,}2 \dfrac{1}{\overline{d}^2}$ eV (2)

(γ) Την ταλαντωτική ιδιοενέργεια: $\hbar\omega = c_v \dfrac{e^2}{\hbar d}\sqrt{\dfrac{m_e}{m_r}} \approx \dfrac{640}{\overline{d}\sqrt{A_{Wr}}}$ meV, $c_v \approx 1$ (3α)

$$\hbar\omega = c_v' \frac{\hbar^2}{m_e d^2}\sqrt{\frac{m_e}{m_r}} \approx \frac{3026}{\overline{d}^2\sqrt{A_{Wr}}}, \quad c_v' \approx 4{,}75 \qquad (3\beta)$$

Για να παρακολουθήσετε το 15ο VIDEO, 22/11/2013, από 0λ έως το 31λ πατήστε **εδώ**

Σύνοψη των κυριοτέρων τύπων

Είναι οι σχέσεις (1) έως (3) και η τεκμηρίωση αυτών των σχέσεων στο βιβλίο ΚΣ στις σελ. 146 έως 148

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

1. Το κβάντο, $\hbar^2 / J$, της περιστροφής του μορίου Na_2 είναι περίπου (σε meV):

(α) 2 (β) 28 (γ) 0,04 (δ) 0,001

2. Το κβάντο της περιστροφής του μορίου H_2 είναι περίπου (σε meV):

(α) 1,5 (β) 15 (γ) 150 (δ) 0,15

Η ενέργεια διάσπασης του μορίου Na_2 είναι περίπου (σε eV):

(α) 5,2 (β) 3,4 (γ) 1,7 (δ) 0,8

3. Η ενέργεια διάσπασης του μορίου N_2 είναι περίπου (σε eV):

(α) 1 (β) 21 (γ) 10 (δ) 2

4. Η συχνότητα ταλάντωσης του μορίου N_2 είναι περίπου (σε meV):

(α) 20 (β) 300 (γ) 800 (δ) 1100)

5. Η συχνότητα ταλάντωσης του μορίου Na_2 είναι περίπου (σε meV):

(α) 20 (β) 300 (γ) 800 (δ) 1100

Πρόβλημα

Το υπ’ αρ. 9 της σελ. 166 του βιβλίου ΚΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 3^{Η} : ΓΡΑΜΜΙΚΟΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ (LCAO)

Σελ. 149 έως 152 του βιβλίου ΚΣ 15^{ο} VIDEO 22/11/2013 31λ έως 1ω 19λ

Ας θεωρήσουμε για απλότητα στην αρχή ότι τα δύο άτομα που δημιουργούν το μόριο κάνουν χρήση το καθένα τους από ένα μόνο ατομικό τροχιακό $\phi_i,\ i=1,2$ (το ανώτερο κατειλημμένο με ένα ηλεκτρόνιο) ενώ όλα τα υπόλοιπα ατομικά τροχιακά μένουν ανεπηρέαστα από το σχηματισμό του μορίου. Έχοντας υπόψη την παραπάνω απλοποιητική παραδοχή λέμε ότι ο σχηματισμός του μορίου συνοδεύεται από τη δημιουργία ενός μοριακού τροχιακού ψ όπου

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \tag{1}$$

Για να βρούμε τους αγνώστους ακόμη συντελεστές c_1, c_2 ελαχιστοποιούμε την ενέργεια $E = \langle\psi|H|\psi\rangle / \langle\psi|\psi\rangle$ που προκύπτει ίση με $E = \left[c_1^2\varepsilon_1 + c_1^2\varepsilon_2 + 2c_1c_2V_2\right] / \left[c_1^2 + c_2^2\right]$ όπου $\varepsilon_i \equiv \langle\phi_i|H|\phi_i\rangle,\ i=1,2,\quad \varepsilon_1 \geq \varepsilon_2$ και $V_2 \equiv \langle\phi_1|H|\phi_2\rangle = \eta\hbar^2/m_e d^2$. Παραγωγίζοντας ως προς c_1 *και* c_2 βρίσκομε

$$\begin{aligned}(\varepsilon_1 - E)c_1 + V_2c_2 &= 0\\ (\varepsilon_2 - E)c_2 + V_2c_1 &= 0\end{aligned} \tag{2}$$

Το αποτέλεσμα για την ενέργεια E του μοριακού τροχιακού ψ είναι

$$E = \varepsilon \pm \sqrt{V_2^2 + V_3^2},\quad \varepsilon = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2,\quad V_3 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/2 \tag{3}$$

όπου η κατώτερη ενέργεια με το μείον ονομάζεται δεσμική, συμβολίζεται με E_b και αντιστοιχεί στο λεγόμενο δεσμικό μοριακό τροχιακό που έχει τη μορφή

$$\psi_b = \left[\sqrt{1-a_p}\,\phi_1 + \sqrt{1+a_p}\,\phi_2\right]/\sqrt{2} \tag{4}$$

ενώ η ανώτερη ενέργεια με το συν ονομάζεται αντιδεσμική, συμβολίζεται με E_a και αντιστοιχεί στο αντιδεσμικό τροχιακό που είναι

$$\psi_a = \left[\sqrt{1+a_p}\,\phi_1 - \sqrt{1-a_p}\,\phi_2\right]/\sqrt{2}$$

Το μέγεθος a_p ορίζεται ως

$$a_p \equiv \frac{V_3}{\sqrt{V_3^2 + V_2^2}} \tag{5}$$

Εξετάζονται οι περιπτώσεις των μορίων αζώτου και του οξυγόνου, όπου το κάθε άτομο προσέρχεται προς σχηματισμό μορίου, όχι με ένα ατομικό τροχιακό, αλλά με τρία (για το άζωτο) και με δύο (για το οξυγόνο). Όμως οι περιπτώσεις αυτές ανάγονται άμεσα και φυσιολογικά στα προηγούμενα. Άλλες όμως περιπτώσεις, όπως αυτές του διοξειδίου του άνθρακα ακόμη και αυτού του μορίου του νερού δεν ανάγονται στα προηγούμενα και απαιτούν μια ανακατάταξη των ατομικών τροχιακών.

Για να παρακολουθήσετε το 15^{ο} VIDEO, 22/11/2013, από 31λ έως 1ω,19λ πατήστε **εδώ**

Σύνοψη των κυριοτέρων τύπων

Είναι οι σχέσεις (2) έως (5). Η τεκμηρίωση αυτών των σχέσεων στο βιβλίο ΚΣ είναι στις σελ. 149 έως 153

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

1. Στο σχηματισμό διατομικού μορίου θεωρούμε για απλότητα ότι το κάθε άτομο χρησιμοποιεί ένα μόνο ατομικό τροχιακό ϕ_i με ενέργεια ε_i, $(i=1,2)$. Ο σχηματισμός μορίου στο μοντέλο αυτό επιτυγχάνεται λόγω της ύπαρξης ενός στοιχείου $V_2 \equiv \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle$. ($\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ και $V_3 = |\varepsilon_1 - \varepsilon_2|/2$). Η βασική ενέργεια του μορίου δίνεται από τον τύπο:

(α) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - V_2,\ \bar{\varepsilon} \equiv (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ (β) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - V_3,\ \ V_3 \equiv |\varepsilon_1 - \varepsilon_2|/2$

(γ) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - |V_2| - V_3$ (δ) $\varepsilon_b = \bar{\varepsilon} - \sqrt{V_2^2 + V_3^2}$

2. Ο δείκτης ιοντικότητας a_p του δεσμού ορίζεται από τη σχέση:

(α) $a_p = V_3 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}$ (β) $a_p = V_2 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}$

(γ) $a_p = \sqrt{|V_2^2 - V_3^2|} / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}$ (δ) $\sqrt{|V_2^2 - V_3^2|} / V_3$

3. Στο σχηματισμό διατομικού μορίου θεωρούμε για απλότητα ότι το κάθε άτομο χρησιμοποιεί ένα μόνο ατομικό τροχιακό ϕ_i με ενέργεια ε_i, $(i=1,2)$. Ο σχηματισμός μορίου στο μοντέλο αυτό επιτυγχάνεται λόγω της ύπαρξης ενός στοιχείου $V_2 \equiv \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle$. Η βασική κατάσταση του μορίου δίνεται από τον τύπο: (θεωρούμε ότι $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$)

(α) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sqrt{1-a_p}\,\phi_1 + \sqrt{1+a_p}\,\phi_2]$ (β) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sqrt{1+a_p}\,\phi_1 + \sqrt{1-a_p}\,\phi_2]$

(γ) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1 + \phi_2]$ (δ) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1 - \phi_2]$,

4. Στο σχηματισμό διατομικού μορίου θεωρούμε για απλότητα ότι το κάθε άτομο χρησιμοποιεί ένα μόνο ατομικό τροχιακό ϕ_i με ενέργεια ε_i, $(i=1,2)$. Ο σχηματισμός μορίου στο μοντέλο

αυτό επιτυγχάνεται λόγω της ύπαρξης ενός στοιχείου $V_2 \equiv \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle$. Η βασική κατάσταση του μορίου στη περίπτωση όπου $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \overline{\varepsilon}$, δίνεται από τον τύπο:

(α) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1 + \phi_2]$

(β) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1 - \phi_2]$

(γ) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\phi_1^2 + \phi_2^2}$

(δ) $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{|\phi_1^2 - \phi_2^2|}$

Προβλήματα

1. Το πρόβλημα υπ’ αρ. 6 της σελ. 165 του βιβλίου ΚΣ
2. Το πρόβλημα υπ’ αρ. 7 της σελ. 165 του βιβλίου ΚΣ
3. Το πρόβλημα υπ’ αρ. 8 της σελ. 166 του βιβλίου ΚΣ
4. Το πρόβλημα υπ’ αρ. 10 της σελ. 166 του βιβλίου ΚΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 4^{Η} : ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΙ

Σελ. 153 έως 164 του βιβλίου ΚΣ, 15^{ο} VIDEO 22/11/2013, 1ω,19:30λ έως 1ω, 39λ (τέλος) και 16^{ο} VIDEO, 28/11/2013 από 0λ έως 54:39λ

Ενόψει του γεγονότος ότι ο σχηματισμός μορίου συνεπάγεται εν γένει την ανακατάταξη και το άπλωμα των ατομικών τροχιακών και του ότι ο κατά περίπτωση προσδιορισμός αυτών των αλλαγών απαιτεί πολύ δύσκολους και εξειδικευμένους υπολογισμούς, έχουμε προαποφασίσει εκ των προτέρων διαφορετικές συγκεκριμένες ανακατατάξεις των ατομικών τροχιακών ως προετοιμασία για το σχηματισμό μορίου. Φυσικά εν γένει οι 'ετοιματζίδικες' και προκατασκευασμένες αυτές ανακατατάξεις δεν είναι ακριβείς, αλλά είναι πολύ διευκολυντικές και γι' αυτό έχουν ευρύτατη χρήση.

Για άτομα που έχουν *εν μέρει* κατειλημμένα τροχιακά p και πλήρως κατειλημμένα τα τροχιακά s του ίδιου κύριου κβαντικού αριθμού έχουμε τα εξής τρία είδη υβριδικών (δηλαδή ανακαταταγμένων) ατομικών τροχιακών:

$$\chi_{sp^\lambda} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda}}\left(s + c_x p_x + c_y p_y + c_z p_z\right), \quad c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 = \lambda \quad \text{για } \lambda = 1,\ \lambda = 2,\ \lambda = 3 \qquad (1)$$

με μέση ενέργεια

$$\varepsilon_{sp^\lambda} = \left(\varepsilon_s + \lambda\varepsilon_p\right)/\left(1+\lambda\right) \qquad (2)$$

(α) Το πρώτο είδος ($\lambda = 1$) αναμιγνύει το s και το p (ή τα p) με ίση πιθανότητα, λέγεται sp^1 και έχει δύο *ορθογώνια* μεταξύ τους υβριδικά ατομικά τροχιακά

$$\chi_1 = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(s + p_x\right) \quad \text{ή πιο γενικά} \quad \chi_1 = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(s + c_x p_x + c_y p_y + c_z p_z\right), \quad c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 = 1 \qquad (3\alpha)$$

$$\chi_2 = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(s - p_x\right) \quad \text{ή πιο γενικά} \quad \chi_2 = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(s - c_x p_x - c_y p_y - c_z p_z\right), \quad c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 = 1 \qquad (3\beta)$$

Η μέση ενέργεια καθενός από τα δύο αυτά υβριδικά τροχιακά είναι $\varepsilon_{sp^1} = \left(\varepsilon_s + \varepsilon_p\right)/2$

(β) Το δεύτερο είδος ($\lambda = 2$) αναμιγνύει το s και το p (ή τα p) με διπλάσια πιθανότητα των p έναντι του s, λέγεται sp^2 και έχει τρία *ορθογώνια* μεταξύ τους υβριδικά ατομικά τροχιακά

$$\chi_1 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(s + \sqrt{2}p_x\right) \quad \text{ή πιο γενικά} \quad \chi_1 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(s + c_{x1}p_x + c_{y1}p_y + c_{z1}p_z\right), \quad c_{x1}^2 + c_{y1}^2 + c_{z1}^2 = 2 \qquad (4\alpha)$$

$$\chi_2 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right) \quad \text{ή} \quad \chi_2 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(s + c_{x2}p_x + c_{y2}p_y + c_{z2}p_z\right),\ 1 + c_{x1}c_{x2} + c_{y1}c_{y2} + c_{z1}c_{z2} = 0 \qquad (4\beta)$$

$$\chi_3 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right) \quad \text{ή} \quad \chi_2 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(s + c_{x2}p_x + c_{y2}p_y + c_{z2}p_z\right),$$

$$\text{με} \quad 1 + c_{x1}c_{x3} + c_{y1}c_{y3} + c_{z1}c_{z3} = 0 \quad \text{και} \quad 1 + c_{x2}c_{x3} + c_{y2}c_{y3} + c_{z2}c_{z3} = 0 \qquad (4\gamma)$$

Η μέση ενέργεια καθενός από τα τρία αυτά υβριδικά τροχιακά είναι $\varepsilon_{sp^2} = \left(\varepsilon_s + 2\varepsilon_p\right)/3$

(γ) Το τρίτο είδος ($\lambda = 3$) αναμιγνύει το s και το p (ή τα p) με τριπλάσια πιθανότητα των p έναντι του s, λέγεται sp^3 και έχει τέσσερα *ορθογώνια* μεταξύ τους υβριδικά ατομικά τροχιακά

$\chi_1 = \frac{1}{2}\left(s + \sqrt{3}p_x\right)$ ή πιο γενικά $\chi_1 = \frac{1}{2}\left(s + c_{x1}p_x + c_{y1}p_y + c_{z1}p_z\right), \quad c_{x1}^2 + c_{y1}^2 + c_{z1}^2 = 3$

Τα άλλα τρία sp^3 υβριδικά ατομικά τροχιακά πρέπει να έχουν τη γενική μορφή

$\chi_i = \frac{1}{2}\left(s + c_{xi}p_x + c_{yi}p_y + c_{zi}p_z\right), \quad c_{xi}^2 + c_{yi}^2 + c_{zi}^2 = 3, \quad i = 2, 3, 4$ και να είναι ορθογώνια με το χ_1 και μεταξύ τους που σημαίνει $1 + c_{xi}c_{xj} + c_{yi}c_{yj} + c_{zi}c_{zj} = 0, \; i \neq j$, i=1, …, 4, j=1, …, 4

Μια συνήθης επιλογή για τα τέσσερα sp^3 είναι η ακόλουθη:

$$\chi_1 = \tfrac{1}{2}\left(s + p_x + p_y + p_z\right) \qquad \chi_2 = \tfrac{1}{2}\left(s - p_x - p_y + p_z\right)$$

$$\chi_3 = \tfrac{1}{2}\left(s + p_x - p_y - p_z\right) \qquad \chi_4 = \tfrac{1}{2}\left(s - p_x + p_y - p_z\right) \tag{5}$$

Η μέση ενέργεια καθενός από τα τέσσερα αυτά υβριδικά τροχιακά είναι $\varepsilon_{sp^3} = \left(\varepsilon_s + 3\varepsilon_p\right)/4$

Ανάλογα με το συγκεκριμένο μόριο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε είτε τα ανυβρίδιστα ατομικά τροχιακά (όπως κάναμε για τα μόρια $\mathrm{N_2}$, $\mathrm{O_2}$) είτε ένα από τα τρία είδη υβριδικών. Π.χ. για το μόριο CO_2 είναι μάλλον προφανές ότι από όλες τις επιλογές η sp^1 είναι η μόνη που ικανοποιεί όλους τους δεσμούς και δεν αφήνει ακόρεστα ατομικά τροχιακά.

Στην περίπτωση του μορίου του νερού η χρήση ανυβρίδιστων τροχιακών οδηγεί σε μια γωνία HOH 90 μοιρών (με αναμενόμενη αύξησή της λόγω άπωσης Coulomb), ενώ η χρήση υβριδικών sp^3 οδηγεί σε γωνία 109 μοιρών, έναντι 105 μοιρών που είναι η πραγματική. Αυτό δείχνει ότι καμία από τις 4 έτοιμες προεπιλογές δεν μπορεί να περιγράψει με επαρκή ακρίβεια το μόριο του νερού.

Θα πρέπει να τονισθεί ότι οποιαδήποτε ανακατάταξη των ατομικών τροχιακών (περιλαμβανομένων και των τριών ειδών υβριδικών) κοστίζει ενέργεια. Το κόστος αυτό, που συνήθως ανέρχεται σε $\varepsilon_p - \varepsilon_s$ ανά άτομο για τα τρία είδη υβριδικών ατομικών τροχιακών, είναι μια ‘επένδυση’ που θα επιστραφεί και με το παραπάνω γιατί εξασφαλίζει ισχυρότερους μοριακούς δεσμούς και επομένως μεγαλύτερη ενεργειακή περίσσεια. Η παρατήρηση αυτή εξηγεί την προνομιακή θέση του άνθρακα στη χημεία (η μισή χημεία είναι η οργανική χημεία). Ο άνθρακας εμφανίζεται ανάλογα το μόριο και με τους τρεις υβριδισμούς, sp^1 (CO_2, $C_2H_2, \ldots$), sp^2 (C_2H_4, $C_6H_6, \ldots$), sp^3($CH_4, \ldots$) και με ενδιάμεσες ανακατάταξεις (C_{60}, νανοσωλήνες άνθρακα, …). Αυτό συμβαίνει γιατί κατέχει την πάνω-πάνω θέση στην 4$^{\eta}$ στήλη του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, που σημαίνει μικρό μέγεθος, άρα μικρό μήκος δεσμού (από περίπου 1,2 έως 1,5 A) και επομένως μεγάλο V_2 ($V_2 \propto 1/d^2$), πολύ ισχυρούς δεσμούς και μεγάλο ενεργειακό κέρδος που άνετα υπερκαλύπτει το ενεργειακό κόστος της όποιας ανακατάταξης τροχιακών. Σημαίνει επίσης, λόγω του τετρασθενούς χαρακτήρα του πολλούς τέτοιους ισχυρούς δεσμούς. Κανένα άλλο άτομο δεν διαθέτει τον συνδυασμό μικρού μεγέθους και τετρασθενούς φύσης.

Υπάρχει σχόλιο στο 16ο Video, 28/11/2013 για τα 6 τροχιακά p_z του βενζολίου που δεν σχηματίζουν 3 ζεύγη, αλλά το καθένα τους απλώνεται σε όλο το δακτύλιο καταλαμβάνοντας κυματοσυναρτήσεις της μορφής $\psi_k = \sum_{n=1}^{n=6} c_n p_{zn},\ c_{n+1} = c_n \exp(ika)$ ετσι ώστε να επιτύχουν την ελάχιστη ολική ενέργεια. Σχολιάζεται επίσης το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα όπου και τα δύο άτομα χρησιμοποιούν το καθένα τους και τα τρία τροχιακά p φτιάχνοντας ένα ισχυρό δεσμό και δύο ασθενείς. Ο ένας από τους δύο ασθενείς καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια που αρχικά ήσαν στο οξυγόνο και ο άλλος από δύο ηλεκτρόνια που ήσαν αρχικά ένα στον άνθρακα και ένα στο οξυγόνο. Έτσι η δομή του CO μοιάζει με αυτήν του N_2

Μελετήστε με προσοχή τα σχήματα 10.5 (σελ. 159), 10.6 (σελ. 159), 10.7 (σελ. 160), 10.8 (σελ. 161), 10.9 (σελ. 162), 10.10 (σελ. 163) και το σχήμα της σελ. 165.

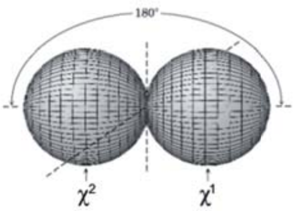
Για να παρακολουθήσετε το 15ο VIDEO, 22/11/2013, από 1ω,19λ έως 1ω,39λ και το 16ο Video, 28/11/2013 από 0λ έως 54:39λ πατήστε **εδώ**

Σύνοψη των κυριοτέρων τύπων

Είναι οι σχέσεις (1) έως (5). Η τεκμηρίωση αυτών των σχέσεων στο βιβλίο ΚΣ είναι στις σελ. 153 έως 164.

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

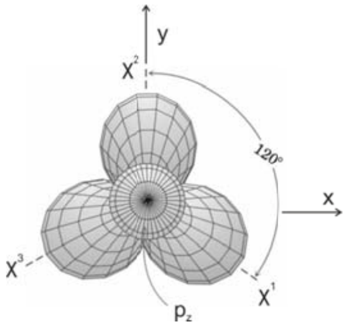
1. Στο παρακάτω σχήμα εικονίζονται τα δυο υβριδικά ατομικά τροχιακά sp^1, χ^1 και χ^2, για τα οποία ισχύει: (Επιλέξτε τη σωστή σχέση)



(α) $\chi^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_s - \phi_{p_x})$ (β) $\chi^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_s - \phi_{p_y})$

(γ) $\chi^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_s - \phi_{p_x})$ (δ) $\chi^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_s + \phi_{p_x})$

2. Στο παρακάτω σχήμα εικονίζονται το ανυβρίδιστο ατομικό τροχιακό p_z και τα τρία υβριδικά ατομικά τροχιακά sp^2, χ^1, χ^2, χ^3 για τα οποία ισχύει: (Επιλέξτε τη σωστή σχέση)

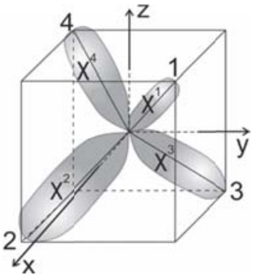


(α) $\chi^1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_s + \sqrt{2}\phi_{p_x})$ (β) $\chi^2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{p_x} + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\phi_{p_y})$

(γ) $\chi^3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{p_x} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\phi_{p_y})$ (δ) $\chi^2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_s + \sqrt{2}\phi_{p_y})$

3. Στο παρακάτω σχήμα εικονίζονται τα τέσσερα υβριδικά ατομικά τροχιακά sp^3, $\chi^1, \chi^2\, \chi^3, \chi^4$, για τα οποία ισχύει: (Επιλέξτε τη σωστή σχέση)

4.



(α) $\chi^4 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_z} - \phi_{p_x} - \phi_{p_y})$ (β) $\chi^3 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_x} - \phi_{p_y} - \phi_{p_z})$

(γ) $\chi^2 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_z} - \phi_{p_x} - \phi_{p_y})$ (δ) $\chi^1 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_z} - \phi_{p_x} - \phi_{p_y})$

5. Το στοιχείο $V_{2\mathrm{h}}$ μεταξύ δύο υβριδικών ατομικών τροχιακών sp^1 που ανήκουν σε διπλανά άτομα, 1 και 2, και κείνται στην ίδια ευθεία δίνεται από τον τύπο $\frac{1}{2}\left\langle \phi_s^1 + \phi_{p_x}^1 \middle| \hat{H} \middle| \phi_s^2 - \phi_{p_x}^2 \right\rangle$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\left\langle \phi_i^1 \middle| \hat{H} \middle| \phi_j^2 \right\rangle = \eta_{ij}(\hbar^2 / m_e d^2)$, όπου $\eta_{ij} = -1{,}32\ \ 1{,}42\ \ 2{,}22$ για $ij = ss\ \ sp_x\ \ p_x p_x$ αντιστοίχως βρίσκει κανείς ότι: (Επιλέξτε τη σωστή σχέση)

(α) $V_{2\mathrm{h}} = -1{,}77(\hbar^2 / m_e d^2)$ (β) $V_{2\mathrm{h}} = -1{,}42(\hbar^2 / m_e d^2)$

(γ) $V_{2\mathrm{h}} = -3{,}19(\hbar^2 / m_e d^2)$ (δ) $V_{2\mathrm{h}} = 2{,}22(\hbar^2 / m_e d^2)$

6. Το στοιχείο $V_{2\mathrm{h}}$ μεταξύ δύο υβριδικών ατομικών τροχιακών sp^2 που ανήκουν σε διπλανά άτομα, 1 και 2, και κείνται στην ίδια ευθεία δίνεται από τον τύπο $\frac{1}{3}\left\langle \phi_s^1 + \sqrt{2}\phi_{p_x}^1 \middle| \hat{H} \middle| \phi_s^2 - \sqrt{2}\phi_{p_x}^2 \right\rangle$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\left\langle \phi_i^1 \middle| \hat{H} \middle| \phi_j^2 \right\rangle = \eta_{ij}(\hbar^2 / m_e d^2)$, όπου $\eta_{ij} = -1{,}32\ \ 1{,}42\ \ 2{,}22$ για $ij = ss\ \ sp_x\ \ p_x p_x$ αντιστοίχως βρίσκει κανείς ότι: (Επιλέξτε τη σωστή σχέση)

(α) $V_{2\mathrm{h}} = -3{,}26(\hbar^2 / m_e d^2)$ (β) $V_{2\mathrm{h}} = -1{,}92(\hbar^2 / m_e d^2)$

(γ) $V_{2\mathrm{h}} = -1{,}48(\hbar^2 / m_e d^2)$ (δ) $V_{2\mathrm{h}} = 4{,}44(\hbar^2 / m_e d^2)$

7. Το στοιχείο $V_{2\mathrm{h}}$ μεταξύ δυο υβριδικών ατομικών τροχιακών sp^3 που ανήκουν σε διπλανά άτομα, 1 και 2, και κείνται στην ίδια ευθεία δίνεται από τον τύπο $\frac{1}{4}\left\langle \phi_s^1 + \sqrt{3}\phi_{p_x}^1 \middle| \hat{H} \middle| \phi_s^2 - \sqrt{3}\phi_{p_x}^2 \right\rangle$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\left\langle \phi_i^1 \middle| \hat{H} \middle| \phi_j^2 \right\rangle = \eta_{ij}(\hbar^2 / m_e d^2)$, όπου $\eta_{ij} = -1{,}32\ \ 1{,}42\ \ 2{,}22$ για $ij = ss\ \ sp_x\ \ p_x p_x$ αντιστοίχως βρίσκει κανείς ότι: (Επιλέξτε τη σωστή σχέση)

(α) $V_{2\mathrm{h}} = -2{,}72(\hbar^2 / m_e d^2)$ (β) $V_{2\mathrm{h}} = -1{,}99(\hbar^2 / m_e d^2)$

(γ) $V_{2\mathrm{h}} = -4{,}39(\hbar^2 / m_e d^2)$ (δ) $V_{2\mathrm{h}} = -3{,}22(\hbar^2 / m_e d^2)$

8. Ο δεσμός μεταξύ άνθρακα και ενός από τα δύο οξυγόνα στο μόριο CO_2 είναι

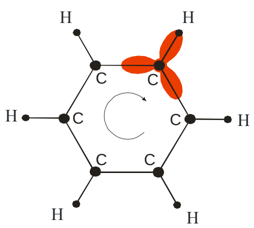
(α) μονός μεταξύ p_x, p_x

(β) μονός, μεταξύ του sp^1 του άνθρακα και του p_x του οξυγόνου

(γ) διπλός, ένας ισχυρός μεταξύ του sp^1 του άνθρακα και του p_x του οξυγόνου και ένας ασθενής μεταξύ p_y, p_y

(δ) τριπλός, ένας ισχυρός μεταξύ του sp^1 του άνθρακα και του p_x του οξυγόνου και δύο ασθενείς μεταξύ p_y, p_y και p_z, p_z

9. Τα έξι ανυβρίδιστα τροχιακά p_z, από ένα για κάθε άτομο άνθρακα στο μόριο του βενζολίου, (βλέπε τα παρακάτω σχήματα):



(α) δημιουργούν ανά δύο τρεις δεσμούς με ένα από τα διπλανά του το καθένα εναλλάξ μειώνοντας την ενέργεια κατά $3|V_2|$

(β) σχηματίζουν μια κυματοσυνάρτηση που είναι ίσου πλάτους πιθανότητας σε κάθε άνθρακα

(γ) σχηματίζουν κυματοσυναρτήσεις που είναι ίσης πιθανότητας σε κάθε άνθρακα αλλά διαφορετικής φάσης

(δ) σχηματίζουν κυματοσυναρτήσεις τέτοιες ώστε η πιθανότητα να κυμαίνεται εναλλάξ από 1/9 σε 2/9 από άνθρακα σε άνθρακα

Προβλήματα

1. Το πρόβλημα υπ' αρ. 4 της σελ. 165 του βιβλίου ΚΣ (βλ. το βιβλίο του Τραχανά Κβαντομηχανική Ι, σελ.627.

2. Το πρόβλημα υπ' αρ. 5 της σελ. 165 του βιβλίου ΚΣ