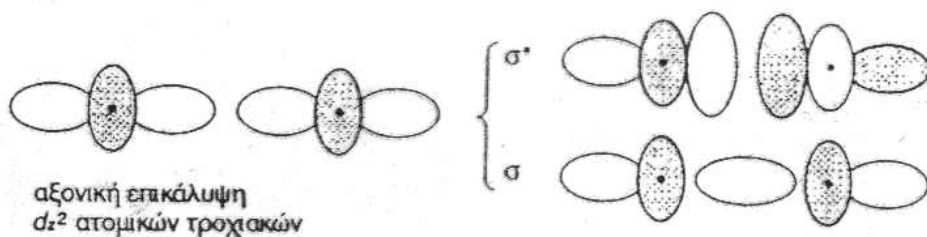


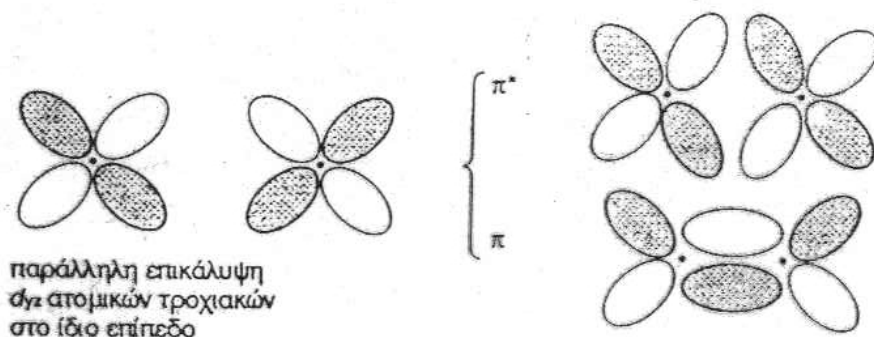
Είδη μοριακών τροχιακών

A. Με βάση τη συμμετρία τους ως προς τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων τα μοριακά τροχιακά διακρίνονται:

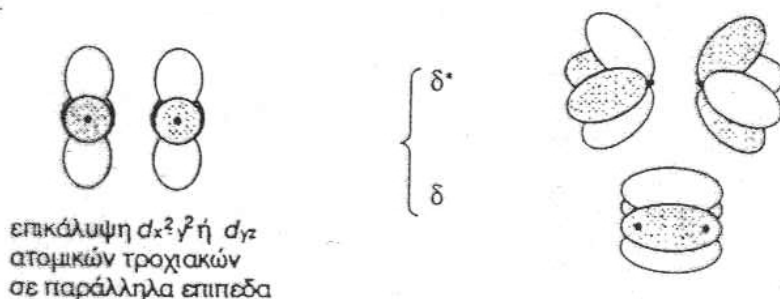
1. **σ μοριακά τροχιακά** τα οποία προκύπτουν με επικάλυψη ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τα κέντρα των δύο πυρήνων, π.χ. $s+s$, $s+p$, $s+d$, p_z+p_z , $d_{z^2}+d_{z^2}$



2. **π μοριακά τροχιακά** τα οποία προκύπτουν με πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη ατομικών τροχιακών, π.χ. p_y+p_y , p_x+p_x , p_x+d_{xz} , $d_{yz}+d_{yz}$.



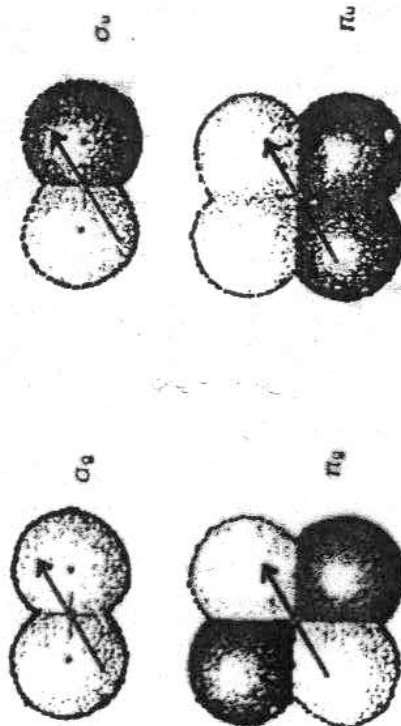
3. **δ μοριακά τροχιακά** τα οποία προκύπτουν με παράλληλη επικάλυψη και των τεσσάρων λοβών των d ατομικών τροχιακών, π.χ. $d_{xy}+d_{xy}$, $d_{x^2-y^2}+d_{x^2-y^2}$



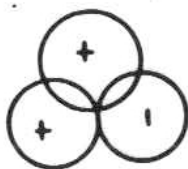
- Τα σ μοριακά τροχιακά είναι συμμετρικά ως προς τον άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες, ενώ τα g μοριακά τροχιακά είναι συμμετρικά ως προς αναστροφή περί το κέντρο του μορίου.

B. Με βάση το κέντρο συμμετρίας (κέντρο μορίου) τα μοριακά τροχιακά διακρίνονται σε:

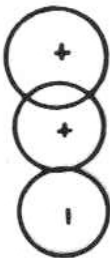
1. *συμμετρικά ή άρτια μοριακά τροχιακά (gerade, g)* στα οποία η κυματοσυνάρτηση δεν αλλάζει πρόσημο κατά την αναστροφή ως προς το κέντρο του μορίου.
2. *ασύμμετρα ή περιττά μοριακά τροχιακά (ungerade, u)* στα οποία η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο κατά την αναστροφή ως προς το κέντρο του μορίου.



- Η διαδικασία αναστροφής περιλαμβάνει επιλογή ενός τυχαίου σημείου στο μόριο από το οποίο φέρουμε ευθεία γραμμή με κατεύθυνση προς το κέντρο του μορίου και σημειώνουμε το σημείο σε ίση απόσταση από το κέντρο



μη δεσμική
επικάλυψη
s με p_{π}



δεσμική
επικάλυψη
s με p_{σ}



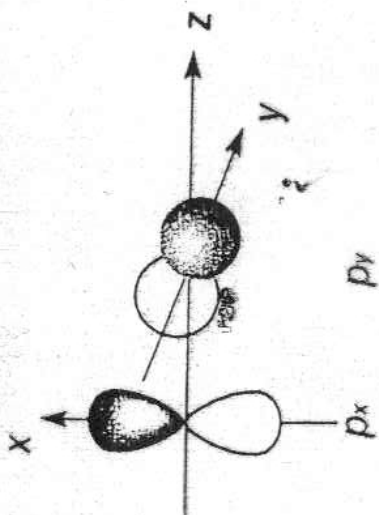
αντιδεσμική
επικάλυψη
s με p_{σ}

Σχ 3.9. Μη δεσμική, δεσμική και αντιδεσμική αλληλεπίδραση τροχιακών s και p.

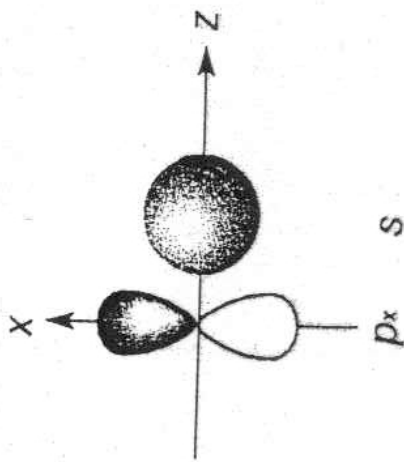
Πότε τα ατομικά τροχιακά επικαλύπτονται και οδηγούν σε δεσμό;

Για να σχηματίσουν τα συμβαλλόμενα ατομικά τροχιακά σταθερούς δεσμούς (δεσμικά μοριακά τροχιακά) θα πρέπει:

1. να έχουν παραλληλία ενέργεια.
2. να έχουν περίπου την ίδια συμμετρία.
3. η απόσταση μεταξύ των ατόμων να είναι αρκετά μικρή ώστε να γίνει μεγάλη επικάλυψη των ατομικών τροχιακών.



α. Ο συνδυασμός $p_x + p_x$ δεν οδηγεί σε δεσμό.

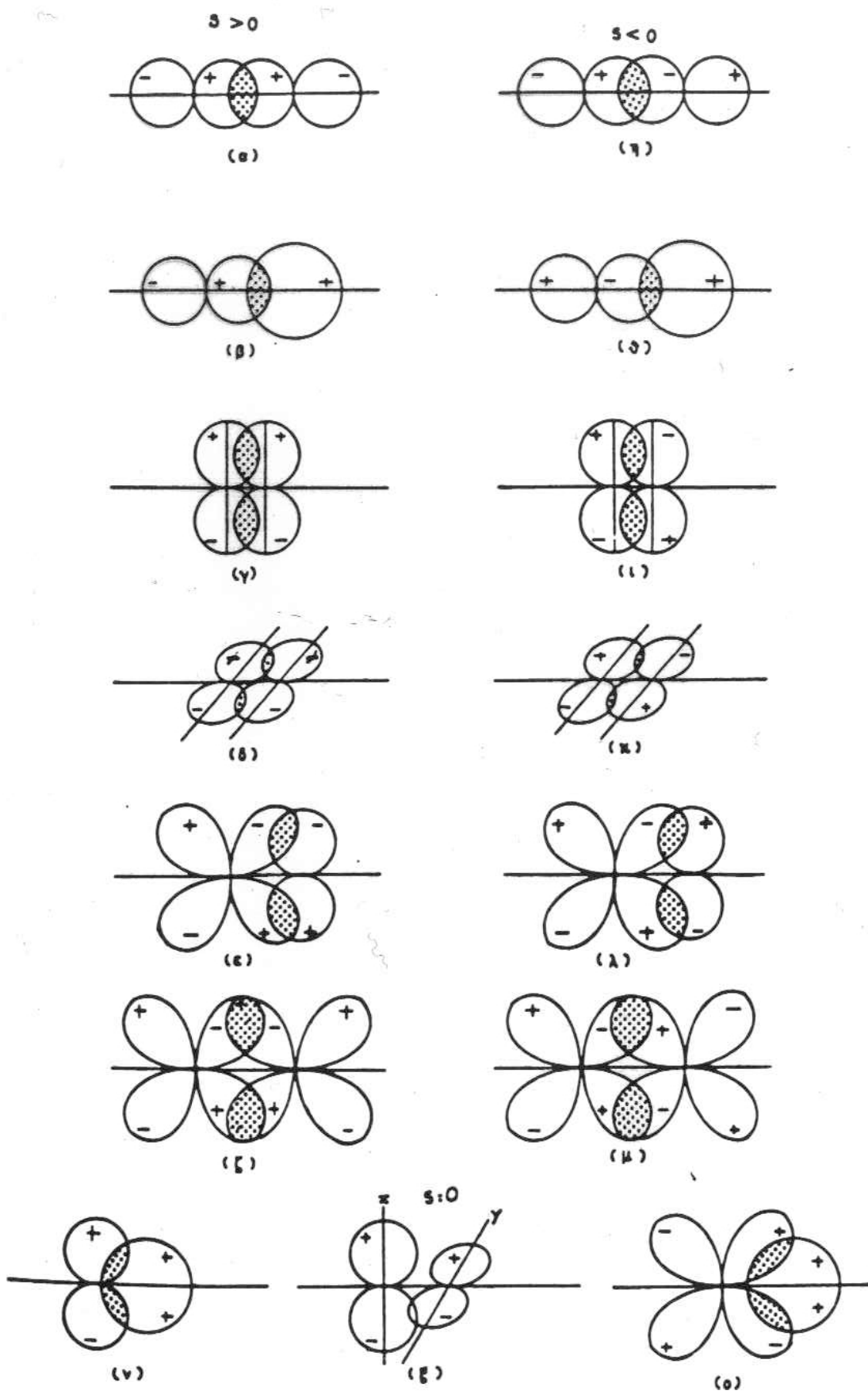


β. Ο συνδυασμός $p_x + s$ δεν οδηγεί σε δεσμό.

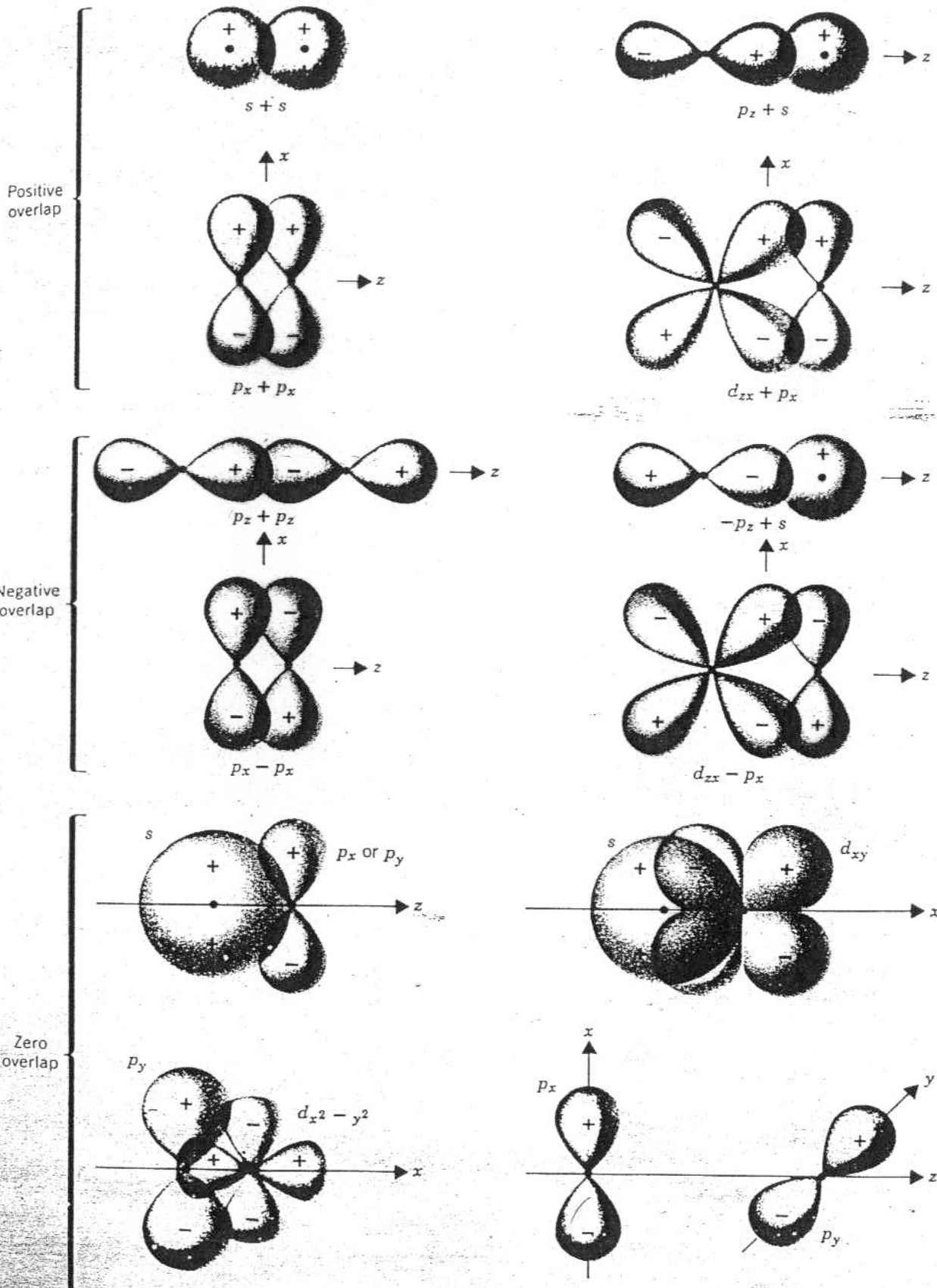


p_z S

γ. Ο συνδυασμός $p_z + s$ οδηγεί σε δεσμό, καθώς η συμμετρία των τροχιακών επιτρέπει τη μέγιστη επικάλυψη τους.



· Διευθετήσεις ατομικών τροχιακών που οδηγούν σε θετική [(α) - (ζ)], αρνητική [(γ) - (μ)] και μηδενική [(ν) - (ο)] επικάλυψη.



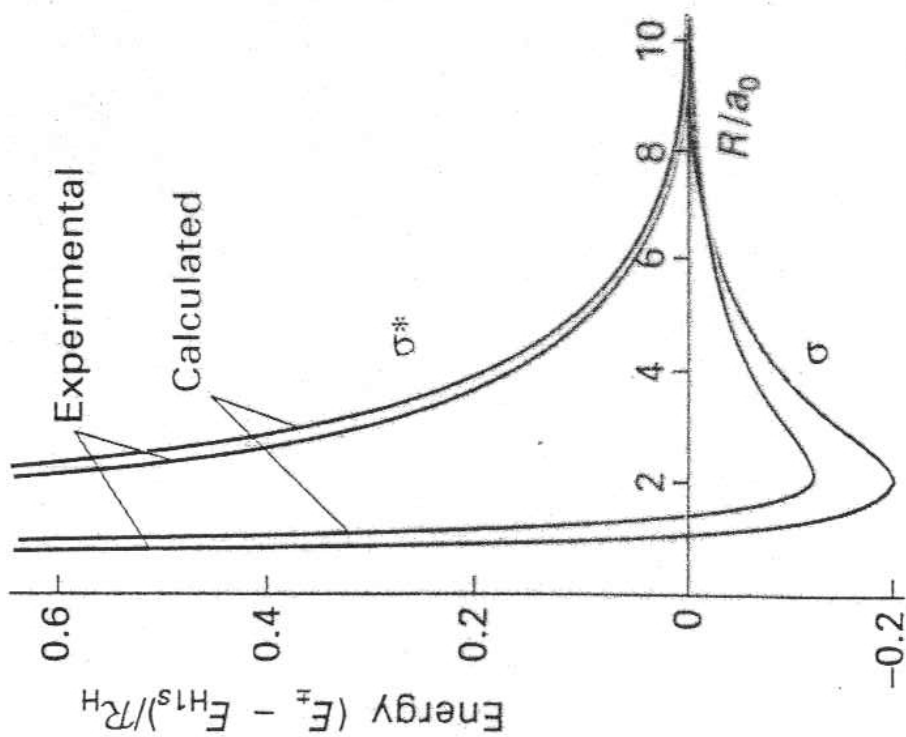
Some common types of orbital interaction leading to positive, negative, and zero

$$E_{\pm} = E_{\text{H1s}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{j \pm k}{1 \pm S}$$

$$S = \int AB \, d\tau = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0}$$

$$j = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{A^2}{r_B} \, d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\}$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{AB}{r_A} \, d\tau = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}$$



The calculated and experimental molecular potential energy curves for a hydrogen molecule-ion.

Τάξη δεσμού (bond order, BO) είναι ο αριθμός των δεσμών που υφίστανται ανάμεσα σε δύο άτομα (π.χ. απλός, διπλός ή τριπλός) και ορίζεται ως το μισό της διαφοράς του αριθμού των ηλεκτρονίων, τα οποία είναι σε δεσμικά τροχιακά από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε αντιδεσμικά τροχιακά. Ισχύει δηλαδή:

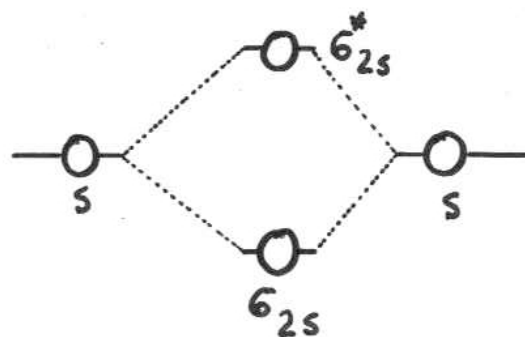
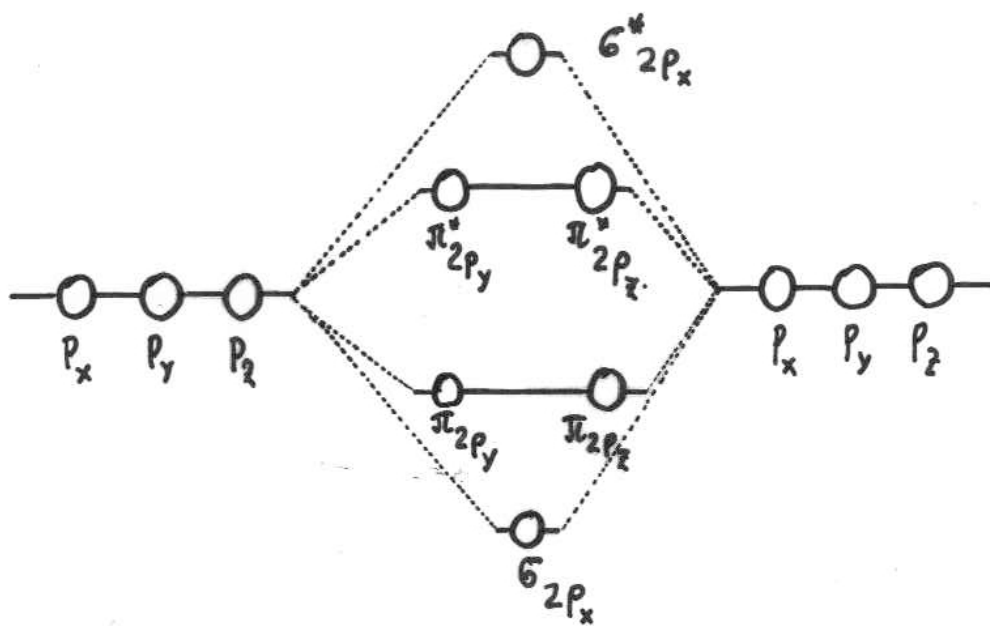
$$BO = (n_b - n_a) / 2$$

Όπου,

n_b : ο αριθμός των δεσμικών ηλεκτρονίων

n_a : ο αριθμός των αντιδεσμικών ηλεκτρονίων

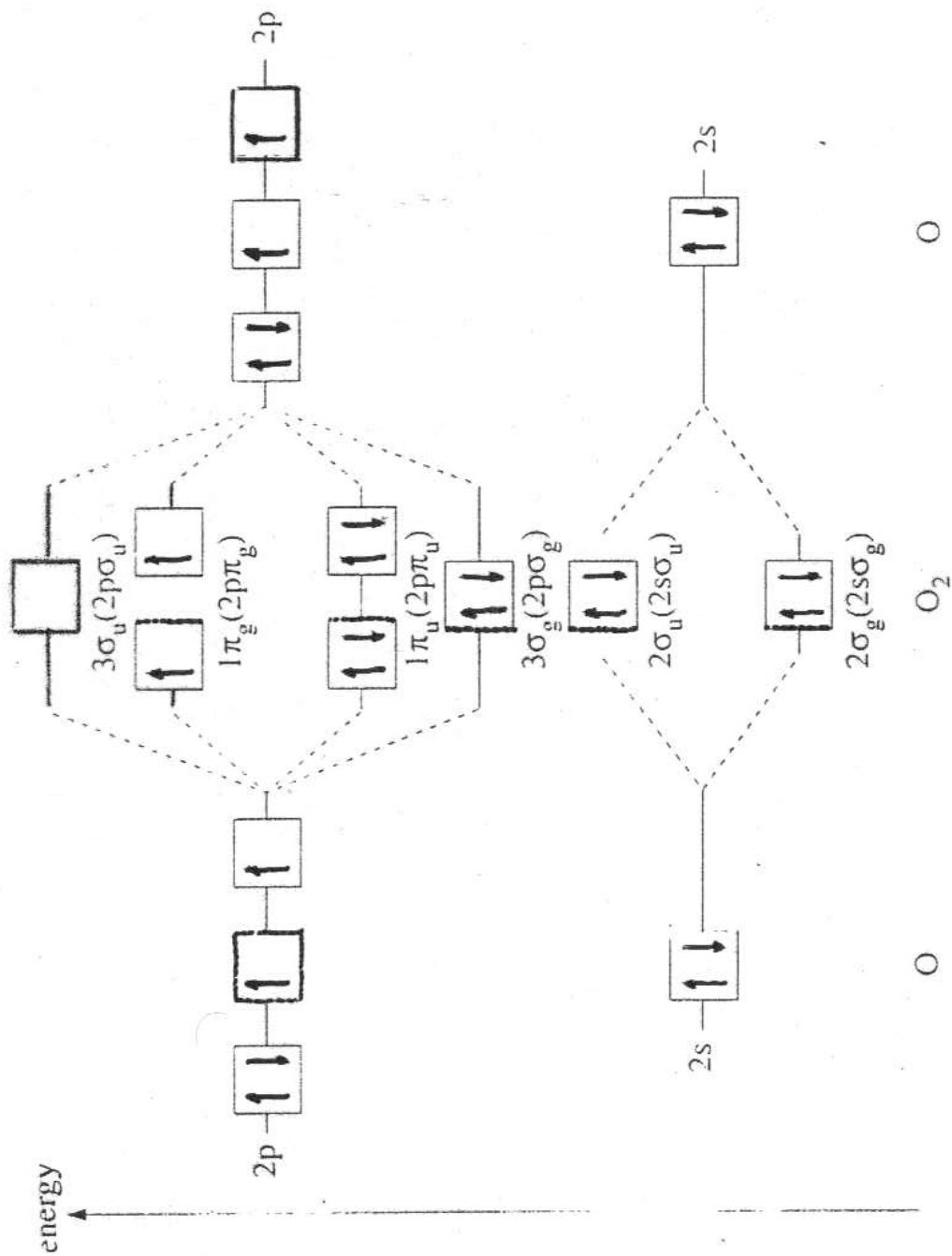
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ
ΓΙΑ ΟΜΟΠΥΡΗΝΙΚΑ ΑΤΟΜΑ



O_2^+ , O_2 , O_2^- , F_2^+ , F_2 , Ne_2^+ , Ne_2

και λοιπών ισοηλεκτρονικών ιόντων.

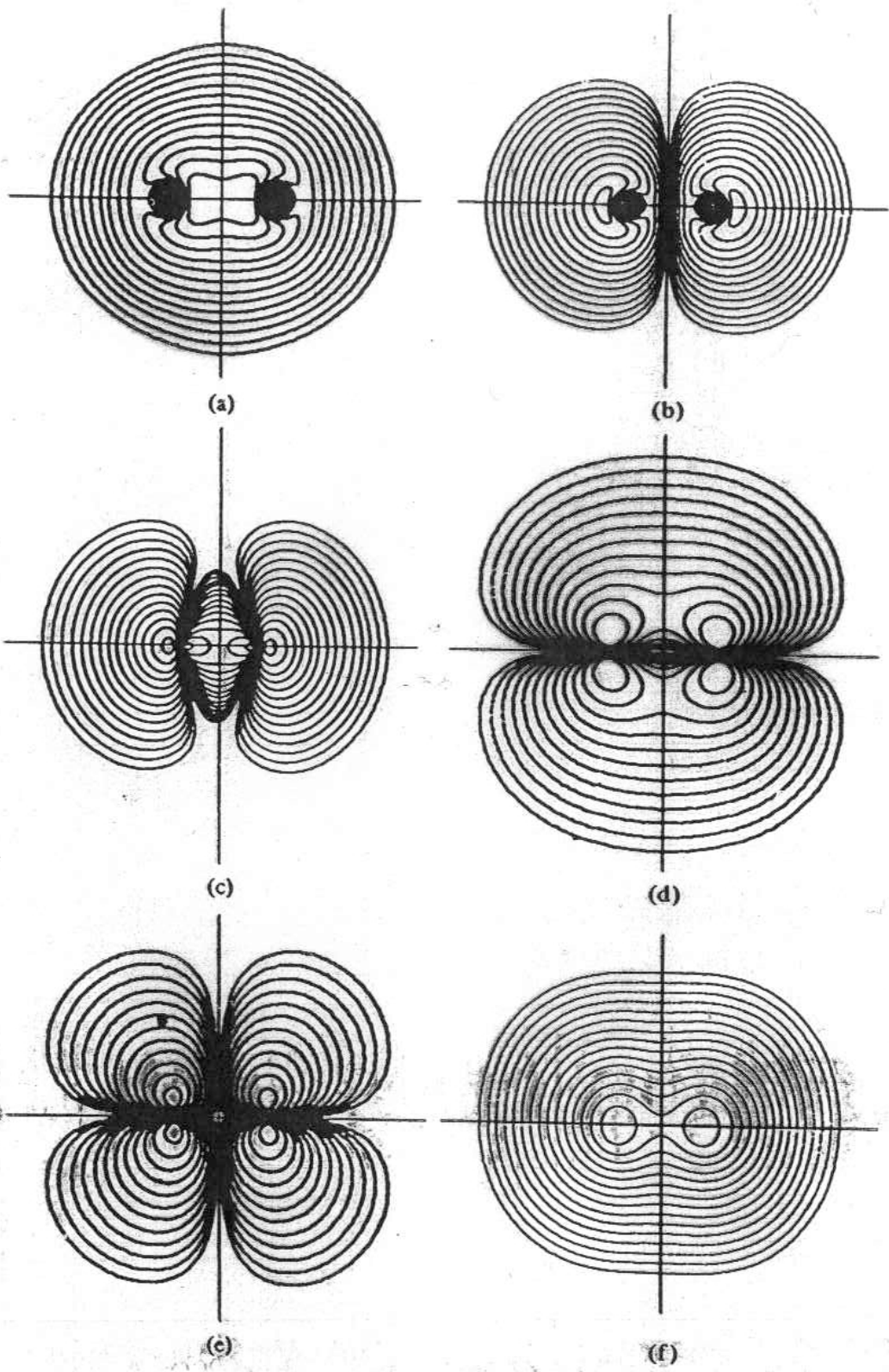
$$\Delta E (s-p) = 27 eV$$



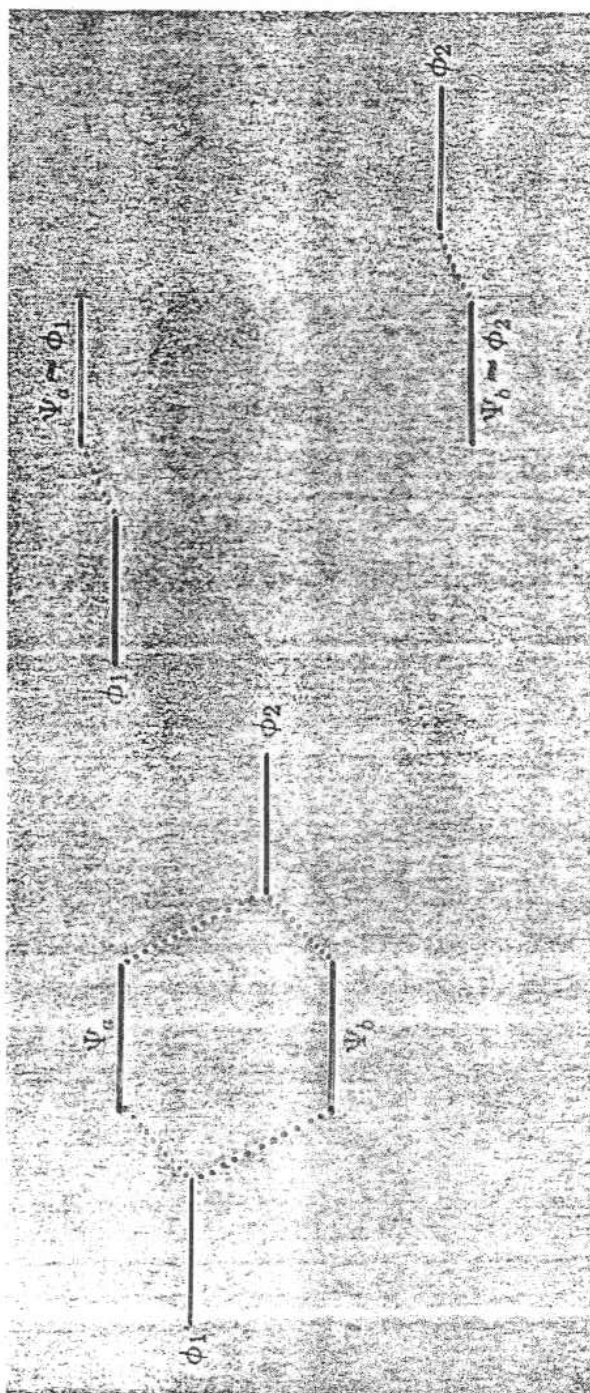
Orbital energy-level diagram for dioxygen. 1s orbitals and the molecular orbitals formed from them are omitted for clarity.

Σχέση τάξεως και μήκους δεσμού

	Τάξη δεσμού	Μήκος δεσμού (pm)
O_2^{2-} (στο BaO_2)	1	149
O_2^-	1,5	128
O_2	2	121
O_2^+	2,5	112



Electron density contours for various orbitals in the O_2 molecule. (a) σ_{2s} ; (b) σ_{2s}^* ; (c) σ_{2p} ; (d) π_{2p} ; (e) π_{2p}^* ; (f) total electron density. [From Wahl, A. C. *Science* 1966, 151, 961. Reproduced with permission.]

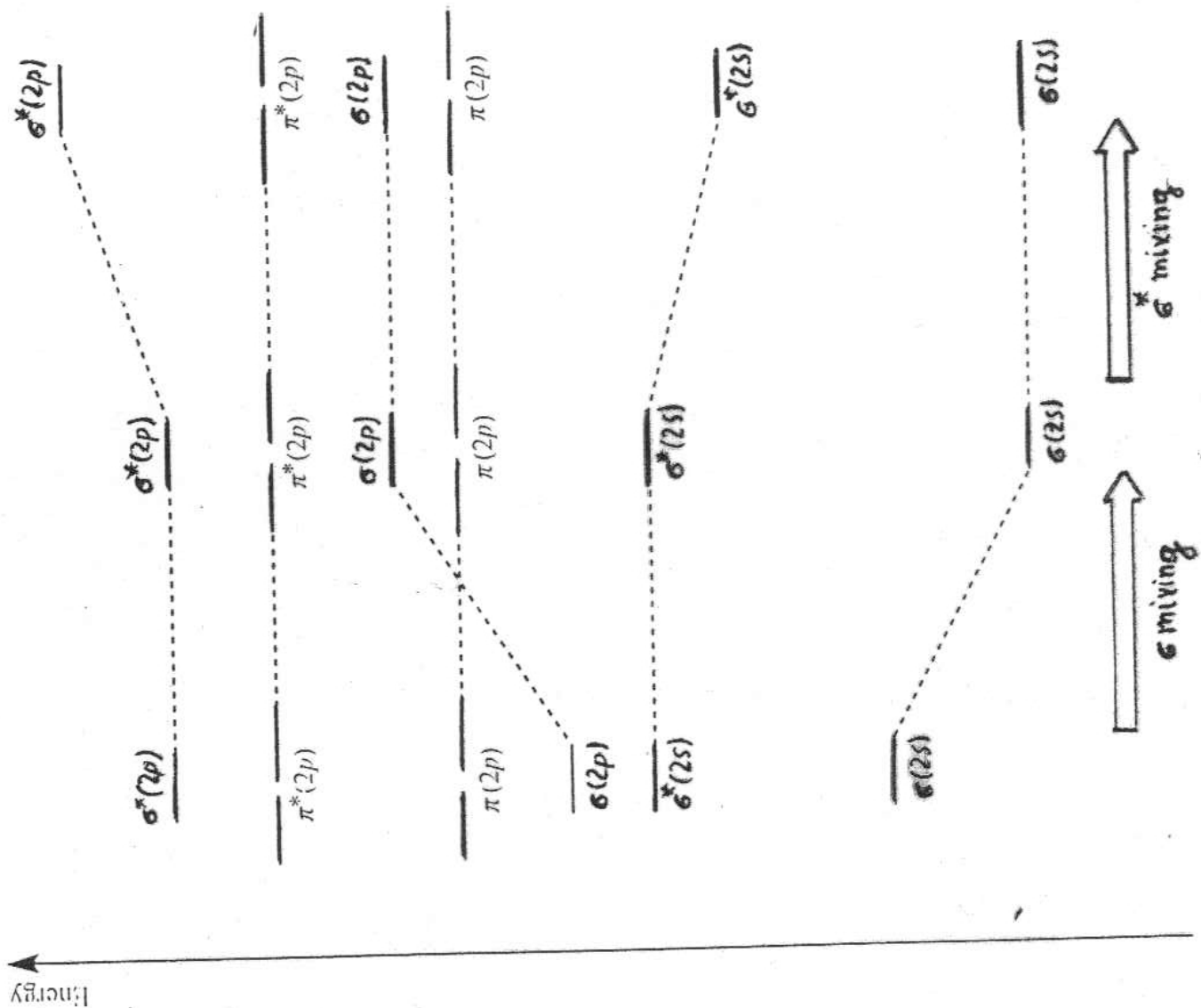


(a)

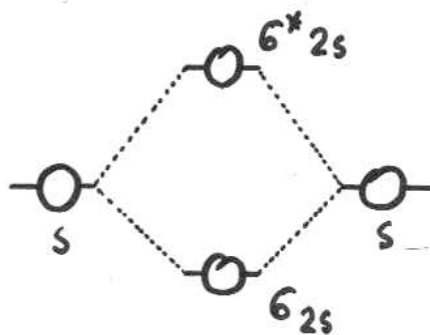
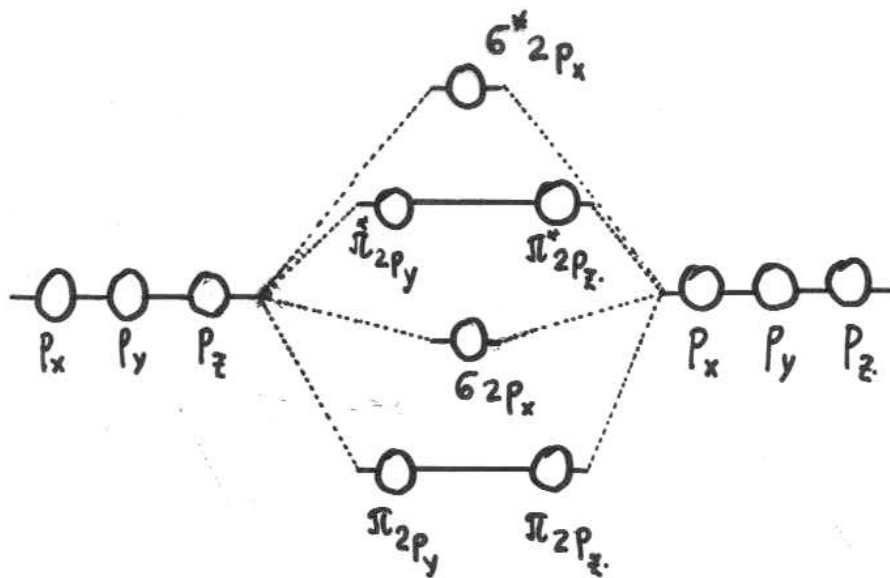
(b)

MO energy-level diagrams for cases where the interacting atomic orbitals, ϕ_1 and ϕ_2 , initially differ in energy. In (b) the energy difference between ϕ_1 and ϕ_2 is so great that, even were the symmetry correct, little overlap is possible. As a result, the molecular orbitals are only slightly different in either energy or shape from the initial atomic orbitals.

The effects of orbital mixing on the ordering of the MOs in a first row diatomic molecule. We consider the effects of the σ and σ^* mixing sequentially.



ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ
ΓΙΑ ΟΜΟΠΥΡΗΝΙΚΑ ΑΤΟΜΑ.



$Li_2^+, Li_2, Be_2^+, Be_2, B_2^+, B_2, C_2^+, C_2,$

N_2^+, N_2, N_2^-

$\Delta E (s-p) = 2eV$

