

9. Εφαρμογές Συμμετρίας και Θεωρίας Ομάδων στην Κβαντική Χημεία

Διδακτικοί στόχοι

Μετά την ολοκλήρωση της μελέτης του κεφαλαίου αυτού θα μπορείτε να ...

- ο προβλέπετε το πλήθος των μοριακών τροχιακών που φέρουν κάθε ΒΠΣ της ομάδας σημείου ενός μορίου
- ο βρίσκετε το ΒΠΣ που φέρει ένα μοριακό τροχιακό που υπολογίζεται με μια κβαντοχημική μέθοδο
- ο προβλέπετε τα ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου που συνιστούν τα υβριδισμένα τροχιακά κάθε συμμετρίας
- ο προβλέπετε αν ένα ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις και τελεστές είναι μηδέν ή όχι
- ο προβλέπετε αν μια ηλεκτρονική μετάπτωση είναι επιτρεπτή λόγω συμμετρίας

Προαπαιτούμενες γνώσεις

Ευχέρεια στην εφαρμογή των διεργασιών συμμετρίας περιστροφής, στροφοκατοπτρισμού, κατοπτρισμού και αναστροφής. Γνώση των διεργασιών συμμετρίας που περιέχει κάθε ομάδα σημείου. Κατανόηση της έννοιας της αναγωγίμης και μη αναγωγίμης εκπροσώπησης μιας ομάδας σημείου με μήτρες ή τους χαρακτήρες τους. Ευχέρεια στη χρήση των πινάκων χαρακτήρων, στον υπολογισμό των άμεσων γινομένων των ΒΠΣ και στην ανάλυση αναγωγίμων εκπροσωπήσεων χαρακτήρων σε μη αναγωγίμες. Ευχέρεια στην εύρεση της εκπροσώπησης χαρακτήρων με βάση μια απλή ή πολλαπλή βάση.

9.1 Η Συμμετρία των Μοριακών Κυματοσυναρτήσεων

9.1.1 Ιδιότητες Συμμετρίας του Χαμιλτώνιου Τελεστή

Ένα μοριακό σύστημα περιγράφεται από την εξίσωση Schrödinger της μορφής,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

στην οποίαν ο χαμιλτώνιος τελεστής, \hat{H} , περιέχει όρους που περιγράφουν την δυναμική και κινητική ενέργεια όλων των πυρήνων και ηλεκτρονίων του συστήματος. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, αν η μοριακή κυμασυνάρτηση Ψ είναι μια ιδιοσυνάρτηση που περιγράφει το σύστημα, η εφαρμογή του τελεστή \hat{H} σε αυτήν έχει ως αποτέλεσμα τον πολλαπλασιασμό της Ψ επί μια σταθερά, E , η οποία καλείται *ιδιοτιμή* και αποτελεί την ενέργεια του συστήματος.

Η εφαρμογή στο μόριο μιας διεργασίας συμμετρίας, X , της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο είναι γνωστό ότι έχει σαν αποτέλεσμα την αλληλομετάθεση όλων των ατόμων του μορίου και συνεπώς όλων των σωματιδίων (ηλεκτρόνια - πυρήνες) σε ισοδύναμες ή τις ίδιες θέσεις και συνεπώς δε μεταβάλλει τις σχετικές τους θέσεις. Από φυσική άποψη το μόριο παραμένει απαράλλακτο σε σχέση με την αρχική του διαμόρφωση. Συνεπώς η ενέργειά του δεν μεταβάλλεται. Αυτό σημαίνει ότι ο χαμιλτώνιος τελεστής παραμένει ανεπηρέαστος κατά την επίδραση οποιασδήποτε διεργασίας συμμετρίας, δηλαδή ο χαμιλτώνιος τελεστής φέρει το ολικό συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου ή συμπεριφέρεται συμμετρικά ως το ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου, δηλαδή:

$$\hat{X}\hat{H} = 1\hat{H} = \hat{H}$$

Έτσι, ο τελεστής, \hat{X} , που αντιστοιχεί στη διεργασία συμμετρίας X αντιμετατίθεται με τον χαμιλτώνιο τελεστή δηλαδή:

$$\hat{X}\hat{H} = \hat{H}\hat{X}$$

Υπενθυμίζεται επίσης ότι ο χαμιλτώνιος τελεστής αντιμετατίθεται με κάθε σταθερά c , δηλαδή:

$$\hat{H}c = c\hat{H}$$

9.1.2 Ιδιότητες Συμμετρίας των Μοριακών Κυματοσυναρτήσεων

Όπως αποδεικνύεται στην παράγραφο 2 του Παραρτήματος III αν εφαρμόσουμε τον τελεστή συμμετρίας \hat{X} σε μια μη εκφυλισμένη ιδιοσυνάρτηση μοριακή κυματοσυνάρτηση Ψ_i ενός μορίου με ιδιοτιμή E_i , η νέα κυματοσυνάρτηση $\hat{X}\Psi_i$ είναι επίσης ιδιοσυνάρτηση του μορίου με ιδιοτιμή E_i και ισχύει:

$$\hat{X}\Psi_i = \pm 1\Psi_i$$

Συνεπώς η μήτρα εκπροσώπησης $R(\mathbf{X})$ κάθε διεργασίας \mathbf{X} με βάση την κυματοσυνάρτηση Ψ_i είναι μια μονοδιάστατη μήτρα της μορφής (1) ή (-1) με χαρακτήρα $\chi(R(\mathbf{X})) = \pm 1$.

Η εκπροσώπηση μητρών της ομάδας σημείου $\mathbf{R}^l(\mathbf{O}\Sigma)$ με βάση ένα μοριακό τροχιακό Ψ_i αποτελείται από το σύνολο των μητρών εκπροσώπησης όλων των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας, ενώ η εκπροσώπηση χαρακτήρων, Γ , θα είναι μια μονοδιάστατη εκπροσώπηση με χαρακτήρες 1 ή -1, δηλαδή μια από τις μη εκφυλισμένες μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις (ΒΠΣ) της ομάδας σημείου του μορίου. Συμπερασματικά, *κάθε μη εκφυλισμένη μοριακή κυματοσυνάρτηση αποτελεί βάση για μια από τις μονοδιάστατες μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις (ΒΠΣ) της ομάδας σημείου του μορίου ή αλλιώς συμπεριφέρεται συμμετρικά ως ένα από τα μη εκφυλισμένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου.*

Στην παράγραφο 2 του Παραρτήματος III αποδεικνύεται επίσης ότι *κάθε σύνολο k εκφυλισμένων ιδιοσυναρτήσεων $\Psi_i^j, j=1,2,\dots,k$, που αντιστοιχούν σε μια ιδιοτιμή (ενέργεια) E_i , αποτελεί βάση για μια k -διάστατη εκπροσώπηση της ομάδας σημείου $\mathbf{R}^k(\mathbf{O}\Sigma)$ και κάθε διεργασία συμμετρίας μετατρέπει κάθε ιδιοσυνάρτηση σε γραμμικό συνδυασμό των k ιδιοσυναρτήσεων.*

Η εκπροσώπηση χαρακτήρων που αντιστοιχεί στην παραπάνω εκπροσώπηση με βάση τα k εκφυλισμένα τροχιακά ως μη αναγώγιμη θα αποτελεί ένα από τα εκφυλισμένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου. Συνεπώς *κάθε σύνολο εκφυλισμένων μοριακών κυματοσυναρτήσεων αποτελεί βάση για μια από τις εκφυλισμένες μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις (ΒΠΣ) της ομάδας σημείου του μορίου ή αλλιώς συμπεριφέρεται συμμετρικά ως ένα από τα εκφυλισμένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου και ο βαθμός εκφυλισμού του ΒΠΣ είναι ίσος με το βαθμό εκφυλισμού των τροχιακών.*

Στα πλαίσια της θεωρίας των μοριακών τροχιακών (ΜΟ) και της μεθόδου του γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών (LCAO) κάθε μοριακό τροχιακό Ψ_i του μορίου αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των N ατομικών τροχιακών (ΑΟ) φ_μ , όπου $\mu=1, 2, \dots, N$, των ατόμων του μορίου, δηλαδή:

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \varphi_{\mu}, \quad i=1,2,\dots,N$$

και αντιστοιχεί σε μια ιδιοτιμή E_i που είναι η ενέργεια του ΜΟ.

Το πλήθος των ΜΟ ισούται με το πλήθος των ΑΟ, ενώ οι συντελεστές (c_i) του αναπτύγματος για κάθε ΜΟ υπολογίζονται με την εφαρμογή κβαντοχημικών μεθόδων.

Από την παραπάνω ανάλυση των ιδιοτήτων συμμετρίας των μοριακών κυματοσυναρτήσεων προκύπτει ότι η γνώση της ομάδας σημείου του μορίου προσφέρει μια σειρά από πληροφορίες, πριν καν τα τροχιακά αυτά υπολογισθούν με βάση μια κβαντοχημική μέθοδο. Οι πληροφορίες αυτές αφορούν τη συμμετρία και τον βαθμό εκφυλισμού των μοριακών τροχιακών, αλλά και το είδος των ΑΟ που συμμετέχουν στον γραμμικό συνδυασμό που περιγράφει κάθε ΜΟ και περιγράφονται στη συνέχεια.

1. Κάθε μη εκφυλισμένο μοριακό τροχιακό θα φέρει ένα από τα μονοδιάστατα μη εκφυλισμένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου.
2. Οι δυνατοί βαθμοί εκφυλισμού των μοριακών τροχιακών που μπορούν να προκύψουν είναι ίσοι με τους βαθμούς εκφυλισμού των εκφυλισμένων ΒΠΣ.
3. Κάθε σύνολο k εκφυλισμένων μοριακών τροχιακών φέρει ένα από τα εκφυλισμένα ΒΠΣ με βαθμό εκφυλισμού k .
4. Τα ΑΟ του κεντρικού ατόμου σε μόρια του τύπου AX_n , ή ενός ατόμου στην αρχή των καρτεσιανών συντεταγμένων ή στο κέντρο μάζας του μορίου θα συμμετέχουν μόνο στους γραμμικούς συνδυασμούς των ΜΟ που φέρουν τα ΒΠΣ στα οποία ανήκουν τα ΑΟ αυτά με βάση τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου του μορίου.

Έτσι για παράδειγμα, αν ένα μόριο (όπως η αμμωνία NH_3) ανήκει στην ομάδα σημείου C_{3v} , πριν καν εκτελεστεί οποιοσδήποτε βαντοχημικός υπολογισμός γνωρίζουμε ότι:

1. Κάθε μη εκφυλισμένο μοριακό τροχιακό θα φέρει τα ΒΠΣ A_1 ή A_2 .

Κάθε μη εκφυλισμένο ΜΟ θα φέρει ένα μη εκφυλισμένο ΒΠΣ της ομάδας σημείου. Όλα τα μη εκφυλισμένα ΜΟ είναι συμμετρικά ως προς τη διεργασία C_3 αφού $\chi_{A1}(C_3)=\chi_{A2}(C_3)=1$. Αυτά που είναι συμμετρικά ως προς τη διεργασία σ_v θα φέρουν το ΒΠΣ A_1 , εφόσον $\chi_{A1}(\sigma_v)=1$, ενώ αυτά που είναι αντισυμμετρικά ως προς τη διεργασία σ_v θα φέρουν το ΒΠΣ A_2 , εφόσον $\chi_{A2}(\sigma_v)=-1$.

2. Ο βαθμός εκφυλισμού μοριακών τροχιακών που μπορεί να προκύψει είναι 2.

Έτσι, εφόσον ο βαθμός εκφυλισμού του μοναδικού εκφυλισμένου ΒΠΣ (E) είναι 2 δε μπορεί παρά να υπάρχουν μόνο ζεύγη εκφυλισμένων τροχιακών.

3. Κάθε ζεύγος εκφυλισμένων μοριακών τροχιακών θα φέρει το ΒΠΣ E .

Κάθε σύνολο εκφυλισμένων ΜΟ θα φέρει ένα εκφυλισμένο ΒΠΣ της ομάδας σημείου με ίσο βαθμό εκφυλισμού. Έτσι, κάθε ζεύγος εκφυλισμένων τροχιακών θα φέρει το ΒΠΣ E . Οι διεργασίες C_3 και σ_v μετατρέπουν κάθε ΜΟ του ζεύγους σε γραμμικό συνδυασμό του εαυτού του και του άλλου μέλους του ζεύγους.

4. Τα s και p_z ΑΟ του κεντρικού ατόμου του αζώτου θα συμμετέχουν στα ΜΟ που φέρουν το ΒΠΣ A_1 , τα p_x και p_y στα εκφυλισμένα ΜΟ που φέρουν το ΒΠΣ E , ενώ στα ΜΟ που φέρουν το ΒΠΣ A_2 δε θα συμμετέχει ΑΟ του κεντρικού ατόμου.

Τα παραπάνω προκύπτουν με βάση τα ΒΠΣ που φέρουν τα ΑΟ ενός ατόμου στην αρχή του συστήματος συντεταγμένων στην ομάδα σημείου C_{3v} .

Τέλος, η γνώση της ομάδας σημείου ενός μορίου μπορεί να δώσει απαντήσεις και στα δύο παρακάτω ερωτήματα:

1. Σε ένα μόριο τα άτομα του οποίου διαθέτουν N το πλήθος ΑΟ προκύπτουν προφανώς N το πλήθος ΜΟ. Πόσα από τα N ΜΟ φέρουν κάθε ένα από τα βασικά πρότυπα συμμετρίας της ομάδας σημείου του μορίου;
2. Ποιο ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου φέρει ένα ΜΟ που προέκυψε από έναν βαντοχημικό υπολογισμό;

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για την απάντηση αυτών των ερωτημάτων αναλύεται στη συνέχεια.

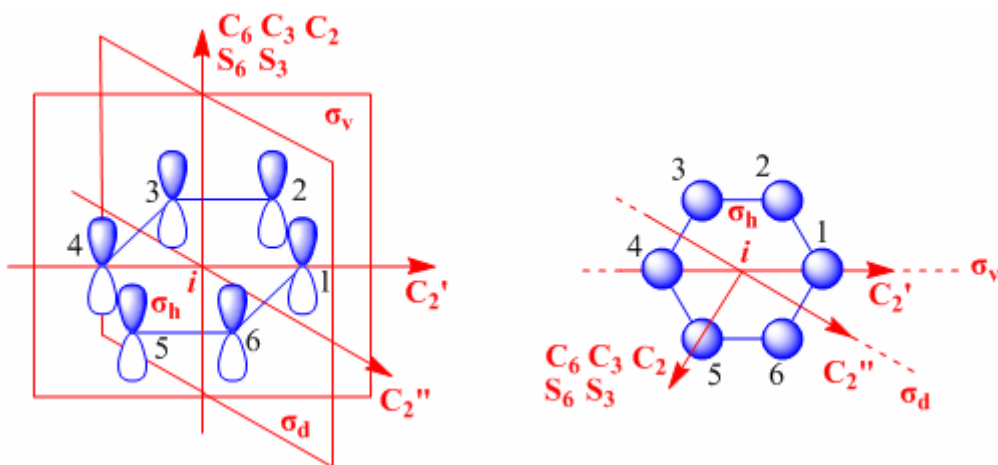
9.1.3 Εύρεση του Πλήθους των ΜΟ που Φέρουν Κάθε ΒΠΣ της Ομάδας Σημείου του Μορίου

Από την προηγούμενη παράγραφο προέκυψε ότι κάθε ένα από τα N το πλήθος ΜΟ ενός μορίου φέρει ένα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου. Συνεπώς το σύνολο των N ΜΟ αποτελεί βάση για μια N -διάστατη αναγώγιμη εκπροσώπηση της ομάδας σημείου. Η N -διάστατη εκπροσώπηση αυτή είναι ταυτόσημη με την N -διάστατη αναγώγιμη εκπροσώπηση που προκύπτει αν λάβουμε ως βάση τα N ΑΟ των ατόμων του μορίου. Έτσι η μεθοδολογία εύρεσης του πλήθους των ΜΟ που φέρουν κάθε ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου συνίσταται στα παρακάτω:

1. Εύρεση της N -διάστατης εκπροσώπησης με βάση τα N ΑΟ των ατόμων του μορίου σύμφωνα με τους κανόνες της παραγράφου 8.1.
2. Αναγωγή της N -διάστατης εκπροσώπησης σύμφωνα με τη μεθοδολογία της παραγράφου 8.3.

Τα π-ΜΟ του βενζολίου

Στο Σχήμα 9.1.3α δίνονται τα 6 ΑΟ π-τύπου p_z των 6 ατόμων άνθρακα του βενζολίου (ομάδα σημείου D_{6h}) και μερικά από τα στοιχεία συμμετρίας του μορίου με το επίπεδο κατοπτρισμού σ_h να αποτελεί το επίπεδο του μορίου. Στο σχήμα αριστερά το μόριο και τα ΑΟ παριστάνονται σε τρεις διαστάσεις στο χώρο, ενώ στο σχήμα δεξιά το μόριο κείται στο επίπεδο της σελίδας και συνεπώς από κάθε ΑΟ φαίνεται μόνον ο θετικός λοβός. Το επίπεδο κατοπτρισμού σ_h είναι το επίπεδο του μορίου.



Σχήμα 9.1.3α Τα 6 π-τύπου ΑΟ των ατόμων άνθρακα του βενζολίου και μερικά από τα στοιχεία συμμετρίας της ομάδας σημείου D_{6h} .

Η επίδραση των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας σημείου D_{6h} στα ΑΟ αυτά και η εξαγωγή της αναγώγιμης εκπροσώπησης χαρακτήρων Γ^b με βάση τους κανόνες της παραγράφου 8.1 αναλύεται στη συνέχεια. Σημειώνεται ότι για την εξαγωγή του χαρακτήρα κάθε κλάσης λαμβάνεται υπόψη η πιο απλή διεργασία της κλάσης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.1.3α.

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_5$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
ΑΟ που παραμένουν στη θέση τους	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
ΑΟ που αλλάζουν πρόσημο	(1-6)	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	(1,4)
Γ^b	6	0	0	0	(1,4)	0	0	0	0	(1-6)	0	0
	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

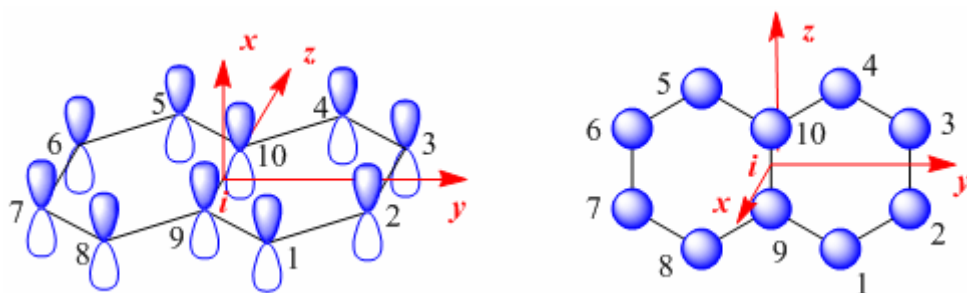
Από την αναγωγή της Γ^b σε μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις με βάση τη μεθοδολογία της παραγράφου 8.3 και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου D_{6h} προκύπτει:

$$\Gamma^b = B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{2u}$$

Συνεπώς από τα 6 π-MO που προκύπτουν από οποιονδήποτε ιβαντοχημικό υπολογισμό ένα (1) MO θα φέρει το ΒΠΣ B_{2g} , ένα ζεύγος (2) εκφυλισμένων MO το E_{1g} , ένα (1) MO το A_{2u} και ένα ζεύγος (2) εκφυλισμένων MO το E_{2u} . Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα π-MO φέρουν ΒΠΣ που είναι αντισυμμετρικά ως προς τη διεργασία σ_h κατοπτρισμού στο επίπεδο του μορίου σ_h .

Τα π-MO του ναφθαλινίου

Στο Σχήμα 9.1.3β δίνονται τα 10 ΑΟ π-τύπου (p_x) των 10 ατόμων άνθρακα του ναφθαλινίου (ομάδα σημείου D_{2h}) και η κανονική τοποθέτηση σε αυτό των καρτεσιανών συντεταγμένων με βάση τους κανόνες της παραγράφου 6.4.1. Στο σχήμα αριστερά το μόριο και τα ΑΟ παριστάνονται σε τρεις διαστάσεις στο χώρο, ενώ στο σχήμα δεξιά το μόριο κείται στο επίπεδο της σελίδας και συνεπώς από κάθε ΑΟ φαίνεται μόνον ο θετικός λοβός.



Σχήμα 9.1.3β Τα 10 π-τύπου ΑΟ (p_x) των ατόμων άνθρακα του ναφθαλινίου με κανονική τοποθέτηση των καρτεσιανών αξόνων.

Η επίδραση των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας σημείου D_{2h} στα ΑΟ αυτά και η εξαγωγή της αναγώγιμης εκπροσώπησης χαρακτήρων Γ^0 με βάση τους κανόνες της παραγράφου 8.1 αναλύεται στη συνέχεια.

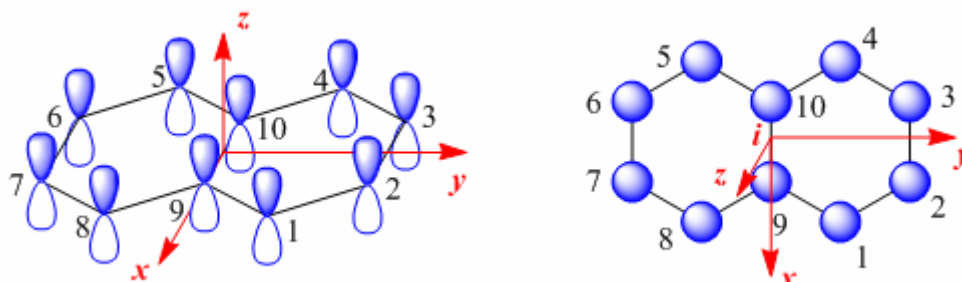
D_{2h} (κανονική τοποθέτηση αξόνων)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ΑΟ που παραμένουν στη θέση τους	10	0	0	0	0	0	2	0
ΑΟ που αλλάζουν πρόσημο	(1-10)						(9,10)	
	0	2	0	0	0	0	0	10
		(9,10)						(1-10)
Γ^0	10	-2	0	0	0	0	2	-10

Από την αναγωγή της Γ^0 σε μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις χαρακτήρων με βάση τη μεθοδολογία της παραγράφου 8.3 και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου D_{2h} προκύπτει:

$$\Gamma^0 = 2B_{1g} + 3B_{2g} + 2A_u + 3B_{3u}$$

Συνεπώς από τα 10 π-MO που προκύπτουν από οποιονδήποτε κβαντοχημικό υπολογισμό δύο (2) θα φέρουν το ΒΠΣ B_{1g} , τρία (3) το B_{2g} , δύο (2) το A_u και τρία (3) το B_{3u} . Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα π-MO φέρουν ΒΠΣ που είναι αντισυμμετρικά ως προς τη διεργασία $\sigma(yz)$ κατοπτρισμού στο επίπεδο του μορίου $\sigma(yz)$.

Συνήθως στα π-συζυγικά συστήματα οι καρτεσιανοί άξονες τοποθετούνται στο μόριο με τρόπο ώστε τα π-τύπου ΑΟ των ατόμων του άνθρακα να είναι τα p_z . Σε αυτήν την περίπτωση η τοποθέτηση των ατόμων δεν είναι η κανονική που προκύπτει από τους κανόνες της παραγράφου 6.4.1, όπως φαίνεται στο σχήμα Σχήμα 9.1.3γ.



Σχήμα 9.1.3γ Τα 10 π-τύπου ΑΟ (p_x) των ατόμων άνθρακα του ναφθαλινίου με μη κανονική τοποθέτηση των καρτεσιανών αξόνων.

Στην περίπτωση αυτή η επίδραση των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας σημείου D_{2h} στα ΑΟ αυτά και η εξαγωγή της νέας αναγώγιμης εκπροσώπησης Γ^0 με βάση τους κανόνες της παραγράφου 8.1 αναλύεται στη συνέχεια.

D_{2h} (μη κανονική τοποθέτηση αξόνων)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ΑΟ που παραμένουν στη θέση τους	10	0	0	0	0	0	2	0
ΑΟ που αλλάζουν πρόσημο	(1-10)						(9,10)	
	0	0	0	2	0	10	0	0
				(9,10)		(1-10)		
Γ^0	10	0	0	-2	0	-10	2	0

Από την αναγωγή της Γ^0 σε μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις με βάση τη μεθοδολογία της παραγράφου 8.3 και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου D_{2h} προκύπτει:

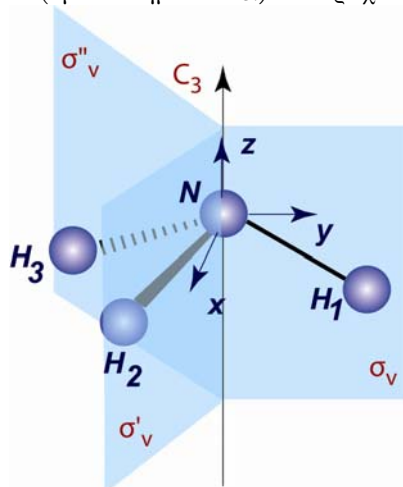
$$\Gamma^0 = 3B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 3B_{1u}$$

Συνεπώς στην περίπτωση αυτή από τα 10 π-MO που προκύπτουν από οποιονδήποτε κβαντοχημικό υπολογισμό τρία (3) θα φέρουν το ΒΠΣ B_{2g} , δύο (2) το B_{3g} , δύο (2) το A_u και τρία (3) το B_{1u} .

Στο σημείο αυτό τίθεται το ερώτημα ποια από τις παραπάνω δύο αναλύσεις είναι ορθή. Είναι βέβαιο ότι η ανάλυση με βάση την κανονική τοποθέτηση των ατόμων είναι τυπικά η ορθότερη. Παρόλα αυτά και η δεύτερη ανάλυση είναι μεθοδολογικά επίσης ορθή. Σε κάθε περίπτωση όμως κάθε παρουσίαση των συμπερασμάτων μιας τέτοιας ανάλυσης πρέπει να συνοδεύεται από το σχήμα στο οποίο φαίνεται η τοποθέτηση των αξόνων που χρησιμοποιήθηκε. Τονίζεται όμως ότι η πρόβλεψη των ιδιοτήτων που προκύπτουν από τη συμμετρία των MO είναι η ίδια ανεξάρτητα από την τοποθέτηση των ατόμων.

Τα MO της αμμωνίας NH₃

Στο Σχήμα 9.1.3δ δίνονται τα 7 ΑΟ σθένους των ατόμων του μορίου της αμμωνίας και συγκεκριμένα τα $s(N)$, $p_x(N)$, $p_y(N)$ και $p_z(N)$ του αζώτου και τα τρία ΑΟ των τριών ατόμων υδρογόνου, $s(H_i)$, με $i=1, 2, 3$. Δίνονται επίσης τα στοιχεία συμμετρίας του μορίου (ομάδα σημείου C_{3v}). Τα τροχιακά $p(N)$ παριστάνονται ως διανύσματα.



Σχήμα 9.1.3δ Τα ΑΟ των ατόμων της αμμωνίας και τα στοιχεία συμμετρίας της ομάδας σημείου C_{3v} .

Η εύρεση της αναγώγιμης εκπροσώπησης με βάση τα ΑΟ διευκολύνεται σημαντικά καθόσον η 4-διάστατη αναγώγιμη εκπροσώπηση με βάση τα ΑΟ του κεντρικού ατόμου του αζώτου προκύπτει εύκολα από τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{3v} . Έτσι, εφόσον τα ΑΟ $s(N)$ και $p_z(N)$ φέρουν το ΒΠΣ A_1 , ενώ τα ΑΟ $p_x(N)$ και $p_y(N)$ φέρουν το ΒΠΣ E , το σύνολο των τεσσάρων τροχιακών του αζώτου θα φέρει την αναγώγιμη εκπροσώπηση:

$$\Gamma^4 = 2A_1 + E$$

Η επίδραση των διεργασιών συμμετρίας της ομάδας σημείου C_{3v} στα υπόλοιπα ΑΟ $s(H_1)$, $s(H_2)$ και $s(H_3)$ και η εξαγωγή της αναγώγιμης εκπροσώπησης Γ^3 με βάση τους κανόνες της παραγράφου 8.1 αναλύεται στη συνέχεια. Σημειώνεται ότι για την εξαγωγή του χαρακτήρα των κλάσεων $2C_3$ και $3\sigma_v$, μπορεί να λαμβάνονται υπόψιν μόνον οι διεργασίες C_3 και σ_v .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
ΑΟ που παραμένουν στη θέση τους	3	0	1
ΑΟ που αλλάζουν πρόσημο	$s(H_1), s(H_2), s(H_3)$	0	$s(H_1)$
Γ^3	3	0	1

Από την αναγωγή της Γ^3 σε μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις με βάση τη μεθοδολογία της παραγράφου 8.3 και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{3v} προκύπτει:

$$\Gamma^3 = A_1 + E$$

συνεπώς η εκπροσώπηση με βάση το σύνολο των ΑΟ θα είναι:

$$\Gamma^7 = \Gamma^4 + \Gamma^3 = 3A_1 + 2E$$

Συνεπώς από τα 7 MO που προκύπτουν από οποιονδήποτε κβαντοχημικό υπολογισμό στο μόριο της αμμωνίας τρία (3) θα φέρουν το ΒΠΣ A_1 και δύο (2) ζεύγη εκφυλισμένων MO το E .

9.1.4 Εύρεση του ΒΠΣ της Ομάδας Σημείου του Μορίου που Φέρουν τα MO

Η μεθοδολογία εύρεσης του ΒΠΣ που φέρει ένα MO που έχει προκύψει από μια κβαντοχημική μέθοδο συνίσταται απλώς στη σχεδίασή του και στην εύρεση του χαρακτήρα για κάθε κλάση της ομάδας σημείου λαμβάνοντας ως βάση το σχήμα του MO. Σε σχέση με αυτήν την διαδικασία επισημαίνονται τα παρακάτω:

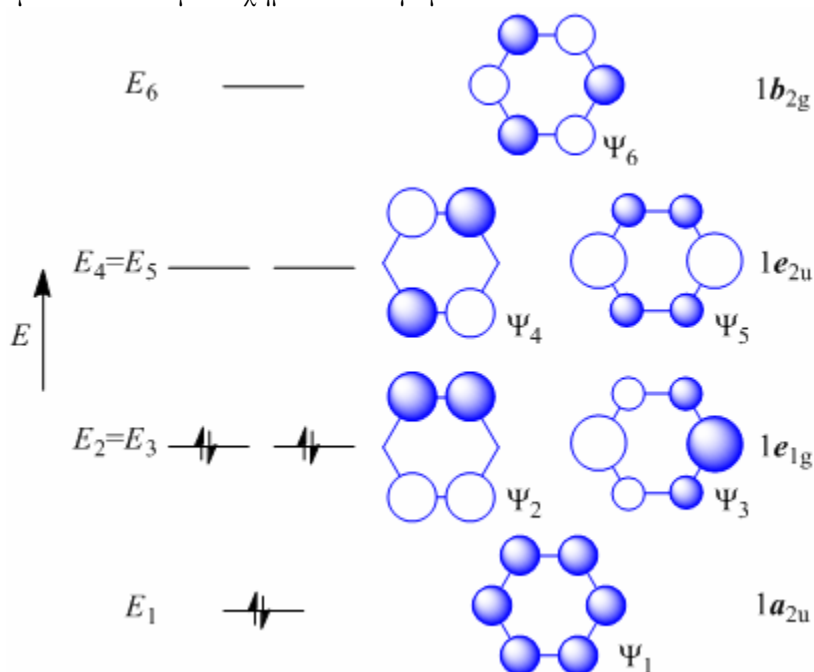
1. Τα μη εκφυλισμένα MO φέρουν μη εκφυλισμένα ΒΠΣ

2. Τα σύνολα εκφυλισμένων MO φέρουν εκφυλισμένα ΒΠΣ με τον ίδιο βαθμό εκφυλισμού
3. Στην περίπτωση που υπάρχουν δύο ή περισσότερα σύνολα εκφυλισμένων MO και δύο ή περισσότερα εκφυλισμένα ΒΠΣ με ίδιο βαθμό εκφυλισμού, η εύρεση του ΒΠΣ που φέρει κάθε σύνολο βασίζεται στη συμπεριφορά των MO κάθε συνόλου ως προς συγκεκριμένες διεργασίες συμμετρίας που τα διαφοροποιούν.
4. Στην περίπτωση μορίων με κεντρικό άτομο σε μόρια του τύπου AX_n και σε μόρια που έχουν ένα άτομο στην αρχή των καρτεσιανών συντεταγμένων ή στο κέντρο μάζας του μορίου κάθε MO στο οποίο συμμετέχουν AO αυτού του ατόμου θα φέρει το ΒΠΣ που φέρουν τα AO του ατόμου αυτού με βάση τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου του μορίου.

Τέλος, κατά το συμβολισμό των MO με βάση το ΒΠΣ που φέρουν χρησιμοποιείται το σύμβολο του ΒΠΣ με πεζούς χαρακτήρες και η αρίθμηση των MO που φέρουν το ίδιο ΒΠΣ με αύξουσα σειρά ενέργειας.

Τα ΒΠΣ των π-MO του βενζολίου

Στο Σχήμα 9.1.4α δίνεται ένα ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των π-MO του βενζολίου που προέκυψαν από έναν κβαντοχημικό υπολογισμό.



Σχήμα 9.1.4α Ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των π-MO του βενζολίου.

Τα ΒΠΣ που φέρουν τα MO μπορούν να βρεθούν αν πάρουμε σαν βάση καθένα από αυτά και βρούμε τον χαρακτήρα κάθε κλάσης της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο (D_{6h}), όπως φαίνεται παρακάτω για τα μη εκφυλισμένα MO Ψ_1 και Ψ_6 . Σημειώνεται ότι για την εξαγωγή του χαρακτήρα κάθε κλάσης λαμβάνεται υπόψη η διεργασία της κλάσης που φαίνεται στο Σχήμα 9.1.3α.

D_{6h}		E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_a$	$3\sigma_v$	ΒΠΣ
Ψ_6		1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	B_{2g}
Ψ_1		1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	A_{2u}

Σε ότι αφορά τα εκφυλισμένα MO υπάρχουν δύο σύνολα και συγκεκριμένα τα (Ψ_2, Ψ_3) και (Ψ_4, Ψ_5). Τα ζεύγη αυτά πρέπει να φέρουν ένα από τα διπλά εκφυλισμένα ΒΠΣ E_{1g} , E_{2g} , E_{1u} και E_{2u} . Κατ' αρχήν παρατηρούμε ότι όλα τα π-MO είναι αντισυμμετρικά ως προς τη διεργασία κατοπτρισμού στο επίπεδο του μορίου σ_h . Συνεπώς κάθε

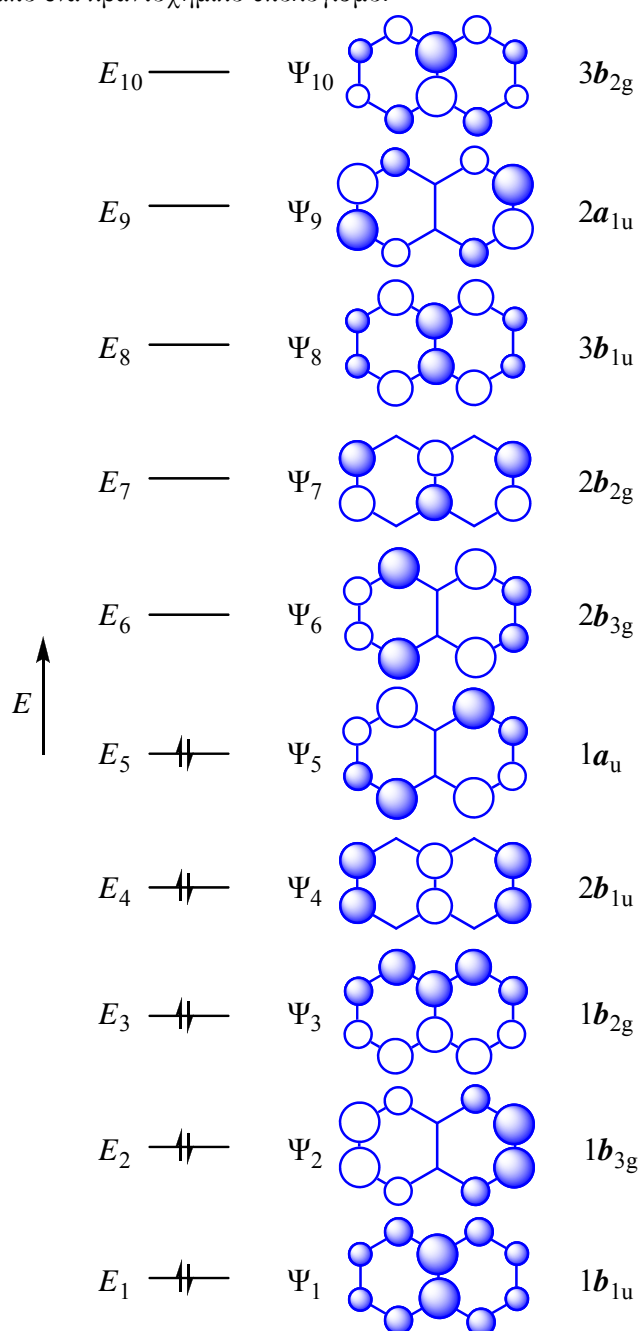
ζεύγος MO θα φέρει ένα από τα ΒΠΣ E_{1g} και E_{2u} που είναι επίσης αντισυμμετρικά ως προς τη διεργασία αυτή (χαρακτήρας -2). Τα δύο αυτά ΒΠΣ διαφέρουν ως προς τη διεργασία i . Το E_{1g} είναι συμμετρικό (χαρακτήρας 2) και το E_{2u} αντισυμμετρικό (χαρακτήρας -2). Τα MO του ζεύγους (Ψ_2, Ψ_3) με βάση τα σχήματά τους είναι προφανές ότι είναι συμμετρικά ως προς τη διεργασία i ενώ τα MO του ζεύγους (Ψ_4, Ψ_5) αντισυμμετρικά. Συνεπώς το ζεύγος (Ψ_2, Ψ_3) θα φέρει το ΒΠΣ E_{1g} και το ζεύγος (Ψ_4, Ψ_5) το ΒΠΣ E_{2u} . Έτσι, ο συμβολισμός των MO με βάση τα ΒΠΣ τα οποία φέρουν θα είναι:

$$\Psi_1: 1a_{2u}, (\Psi_2, \Psi_3): 1e_{1g}, (\Psi_4, \Psi_5): 1e_{2u}, \Psi_6: 1b_{2g}$$

Τέλος, σημειώνεται η συμφωνία των παραπάνω ευρημάτων με τα ΒΠΣ των π-MO του βενζολίου που προβλέφθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο ($B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{2u}$).

Τα ΒΠΣ των π-MO του ναφθαλινίου

Στο Σχήμα 9.1.4β δίνεται ένα ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των π-MO του ναφθαλινίου που προέκυψαν από ένα κβαντοχημικό υπολογισμό.



Σχήμα 9.1.4β Ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των π-MO του μορίου του ναφθαλινίου.

Τα ΒΠΣ που φέρουν τα π-MO μπορούν να βρεθούν αν πάρουμε σαν βάση καθένα από αυτά και βρούμε τον χαρακτήρα κάθε διεργασίας συμμετρίας της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο (D_{2h}). Οι καρτεσιανοί άξονες και συνεπώς τα στοιχεία συμμετρίας του μορίου δίνονται στο Σχήμα 9.1.3γ. Επιλέχθηκε ο μη κανονικός τρόπος τοποθέτησης των αξόνων ώστε τα π-τύπου ΑΟ να είναι τα p_z .

D_{2h} (μη κανονική τοποθέτηση αξόνων)		E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	ΒΠΣ
Ψ_{10}		1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}
Ψ_9		1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_u
Ψ_8		1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}
Ψ_7		1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}
Ψ_6		1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}
Ψ_5		1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_u
Ψ_4		1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}
Ψ_3		1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}
Ψ_2		1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}
Ψ_1		1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}

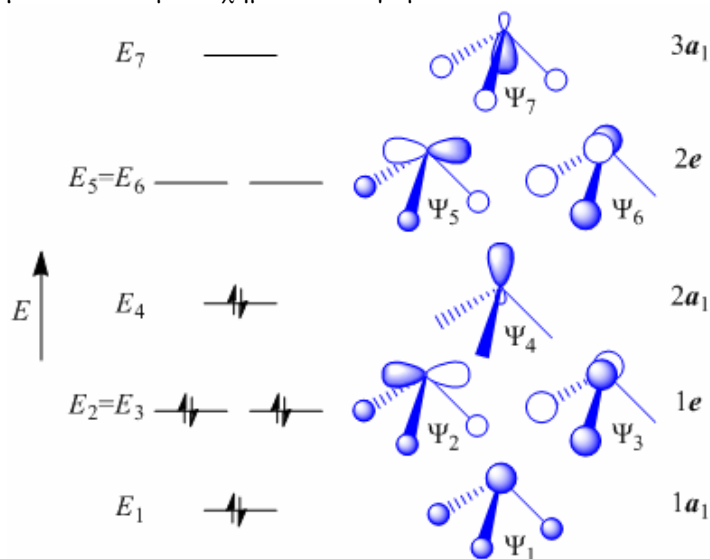
Έτσι, ο συμβολισμός των MO με βάση τα ΒΠΣ τα οποία φέρουν θα είναι:

$$\Psi_1: 1b_{1u}, \Psi_2: 1b_{3g}, \Psi_3: 1b_{2g}, \Psi_4: 2b_{1u}, \Psi_5: 1a_u, \Psi_6: 2b_{3g}, \Psi_7: 2b_{2g}, \Psi_8: 3b_{1u}, \Psi_9: 2a_u, \Psi_{10}: 3b_{2g}$$

Τέλος, σημειώνεται η συμφωνία των παραπάνω ευρημάτων με τα ΒΠΣ των π-MO του ναφθαλινίου που προβλέφθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο ($3B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 3B_{1u}$).

Τα ΒΠΣ των ΜΟ της αμμωνίας NH₃

Στο Σχήμα 9.1.4γ δίνεται ένα ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των ΜΟ του μορίου της αμμωνίας που προέκυψαν από ένα κβαντοχημικό υπολογισμό.



Σχήμα 9.1.4γ Ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των ΜΟ του μορίου της αμμωνίας.

Τα ΒΠΣ που φέρουν τα ΜΟ μπορούν να βρεθούν αν πάρουμε σαν βάση καθένα από αυτά και βρούμε τον χαρακτήρα κάθε κλάσης της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο (C_{3v}), όπως φαίνεται παρακάτω για τα μη εκφυλισμένα ΜΟ Ψ₁, Ψ₄ και Ψ₇ (τα στοιχεία συμμετρία του μορίου δίνονται στο Σχήμα 9.1.3δ). Σημειώνεται ότι για την εξαγωγή του χαρακτήρα των κλάσεων 2C₃ και 3σ_v μπορεί να λαμβάνονται υπόψιν μόνον οι διεργασίες C₃ και σ_v.

C _{3v}		E	2C ₃	3σ _v	ΒΠΣ
Ψ ₇		1	1	1	A ₁
Ψ ₄		1	1	1	A ₁
Ψ ₁		1	1	1	A ₁

Από τον παραπάνω πίνακα και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου C_{3v} προκύπτει ότι όλα τα μη εκφυλισμένα ΜΟ φέρουν το ΒΠΣ A₁. Αυτό θα μπορούσε επίσης να προκύψει και από το γεγονός ότι σε όλα αυτά τα ΜΟ συμμετέχουν τα ΑΟ s(N) και p_z(N) του κεντρικού ατόμου που πράγματι φέρουν το ΒΠΣ A₁.

Τα ζεύγη των εκφυλισμένων ΜΟ (Ψ₂, Ψ₃) και (Ψ₅, Ψ₆) δε μπορεί παρά να φέρουν το μοναδικό εκφυλισμένο ΒΠΣ E της ομάδας σημείου. Αυτό προκύπτει επίσης και από το γεγονός ότι σε όλα αυτά τα ΜΟ συμμετέχουν τα ΑΟ p_x(N) και p_y(N) του κεντρικού ατόμου που πράγματι φέρουν το ΒΠΣ E. Έτσι, ο συμβολισμός των ΜΟ με βάση τα ΒΠΣ τα οποία φέρουν θα είναι:

$$\Psi_1: 1a_1, (\Psi_2, \Psi_3): 1e, \Psi_4: 2a_1, (\Psi_5, \Psi_6): 1e, \Psi_7: 3a_1$$

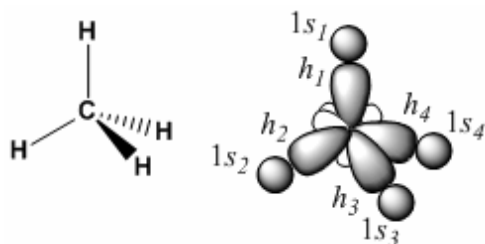
Τέλος, σημειώνεται η συμφωνία των παραπάνω ευρημάτων με τα ΒΠΣ των ΜΟ της αμμωνίας που προβλέφθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο (3A₁ + 2E).

9.2 Θεωρία Σθένους-Δεσμού και Υβριδισμένα Τροχιακά

9.2.1 Θεωρία Σθένους-Δεσμού και Υβριδισμένα Τροχιακά

Η περιγραφή του χημικού δεσμού ιστορικά βασίστηκε σε δύο βασικές προσεγγίσεις. Η πρώτη και παλαιότερη από αυτές, η θεωρία *σθένους-δεσμού*, προτάθηκε το 1927 από τους Heitler και London και βασίζεται ουσιαστικά στην αρχική θεώρηση του Lewis σύμφωνα με την οποία ο χημικός δεσμός περιγράφεται από το μοίρασμα ενός ζεύγους ηλεκτρονίων μεταξύ δύο ατόμων. Σύμφωνα με τη δεύτερη, τη *θεωρία μοριακών τροχιακών*, η ηλεκτρονιακή δομή ενός μορίου περιγράφεται από μια σειρά κυματοσυναρτήσεων (μοριακά τροχιακά, MO) που εκτείνονται σε όλο το μόριο και στα πλαίσια της LCAO αποτελούν γραμμικούς συνδυασμούς των ατομικών τροχιακών των ατόμων του μορίου. Οι ιδιότητες συμμετρίας των MO εξετάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Σύμφωνα με την θεωρία σθένους-δεσμού σε ένα πολυατομικό μόριο της μορφής AL_n το κεντρικό άτομο διαθέτει n ισοδύναμα τροχιακά που κατευθύνονται προς τα περιφερειακά άτομα L και οι δεσμοί A-L σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση καθενός από τα ισοδύναμα αυτά τροχιακά με ένα τροχιακό ενός εκ των L. Τα τροχιακά αυτά καλούνται *υβριδισμένα τροχιακά* και η ισοδυναμία τους έγκειται στο γεγονός ότι έχουν την ίδια ενέργεια και γεωμετρία-κατεύθυνση που εξαρτάται από την γεωμετρία του μορίου. Έτσι, με βάση μια πρώτη προσέγγιση της θεωρίας σθένους-δεσμού, στην περίπτωση ενός τετραεδρικού μορίου όπως το μεθάνιο, CH_4 , ο άνθρακας διαθέτει τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά h_i , $i=1-4$, τα οποία κατευθύνονται προς τα τέσσερα άτομα του υδρογόνου κάθε ένα από τα οποία διαθέτει ένα ατομικό τροχιακό $1s_i$, $i=1-4$. Κάθε ένα από τα τροχιακά h_i και $1s_i$ καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο. Κάθε σ-δεσμός C-H περιγράφεται από μια κυματοσυνάρτηση Ψ_i^σ που αποτελεί το γινόμενο ενός υβριδισμένου τροχιακού $h_i(1)$ και ενός τροχιακού $1s_i(2)$.



$$\begin{aligned}\Psi_1^\sigma &= [h_1(1)][1s_1(2)] \\ \Psi_2^\sigma &= [h_2(1)][1s_2(2)] \\ \Psi_3^\sigma &= [h_3(1)][1s_3(2)] \\ \Psi_4^\sigma &= [h_4(1)][1s_4(2)]\end{aligned}$$

Είναι προφανές ότι τα n υβριδισμένα τροχιακά του κεντρικού ατόμου προκύπτουν από μια αναδιάταξη ενός αριθμού n από τα ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου. Το είδος των ατομικών τροχιακών του κεντρικού ατόμου που αναδιατάσσονται και τελικά συμμετέχουν στη δόμηση των υβριδισμένων τροχιακών, δηλαδή ο τύπος υβριδισμού, εξαρτάται από τη συμμετρία του μορίου. Η εύρεσή τους μπορεί να γίνει εύκολα με βάση την ομάδα σημείου του μορίου και τον αντίστοιχο πίνακα χαρακτήρων.

Στην περίπτωση του μεθανίου τέσσερα από τα ατομικά τροχιακά του ατόμου άνθρακα αναδιατάσσονται και προκύπτουν τα τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά. Τα τέσσερα ατομικά τροχιακά αποτελούν προφανώς βάση για μια αναγωγή εκπροσώπηση χαρακτήρων της ομάδας σημείου του μορίου (T_d), έστω την $\Gamma_{A_0}^4$. Τα τέσσερα υβρίδια h αποτελούν επίσης βάση για την αναγωγή εκπροσώπηση χαρακτήρων Γ_b^4 . Εφόσον τα υβρίδια προκύπτουν από μια απλή αναδιάταξη των ατομικών τροχιακών πρέπει οπωσδήποτε να ισχύει $\Gamma_b^4 = \Gamma_{A_0}^4$.

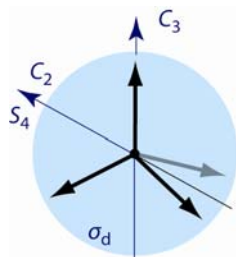
Τα δεδομένα για την εύρεση του τύπου υβριδισμού σε ένα μόριο AL_n είναι η γεωμετρία του μορίου, η γνώση της κατεύθυνσης στο χώρο των υβριδισμένων τροχιακών προς τα περιφερειακά άτομα L και η συνθήκη $\Gamma_b^4 = \Gamma_{A_0}^4$. Η μεθοδολογία που ακολουθούμε είναι η παρακάτω:

1. Εντοπίζεται η ομάδα σημείου του μορίου.
2. Τα n υβριδισμένα τροχιακά παριστάνονται γραφικά ως διανύσματα με αρχή το κεντρικό άτομο και κατεύθυνση προς τα περιφερειακά άτομα.

3. Με πολλαπλή βάση τα n διανύσματα αυτά καταστρώνεται η αναγωγήμη εκπροσώπηση Γ_b^* της ομάδας σημείου του μορίου και συνεπώς η Γ_{AO}^* , σύμφωνα με τη μεθοδολογία της παραγράφου 8.1.
4. Η Γ_{AO}^* ανάγεται σε άμεσο άθροισμα ΒΠΣ της ομάδας σημείου.
5. Με βάση το άμεσο άθροισμα που προέκυψε και τον πίνακα χαρακτηριστών της ομάδας σημείου εντοπίζονται τα ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου που μπορούν να συμμετέχουν στη δόμηση των n υβριδισμένων τροχιακών και συνεπώς ο τύπος ή οι τύποι υβριδισμού.

9.2.2 Συμμετρία και Δόμηση Υβριδισμένων Τροχιακών για σ-δεσμούς

Στη συνέχεια η παραπάνω μεθοδολογία θα εφαρμοσθεί για την εύρεση των δυνατών τύπων υβριδισμού στα τετραεδρικά μόρια του τύπου AL_4 . Στο σχήμα 9.2.2α δίνονται τα διανύσματα που παριστάνουν τα τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά του κεντρικού ατόμου και ένα από τα στοιχεία συμμετρίας κάθε κλάσης της ομάδας σημείου T_d . Οι χαρακτηριστές που προκύπτουν για κάθε κλάση και συνεπώς η αναγωγήμη εκπροσώπηση που προκύπτει με βάση τα τέσσερα διανύσματα-υβρίδια δίνονται στη συνέχεια. Ας σημειωθεί ότι εξετάζεται πάντα μια από τις διεργασίες κάθε κλάσης, αφού οι διεργασίες που συνιστούν την ίδια κλάση έχουν τον ίδιο χαρακτήρα.



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_b^*(\sigma)$	4	1	0	0	2

Σχήμα 9.2.2α Διανύσματα των 4 υβριδισμένων τροχιακών του κεντρικού ατόμου ενός τετραεδρικού AL_4 και ένα από τα στοιχεία συμμετρίας κάθε κλάσης της ομάδας σημείου T_d .

Από την αναγωγή της $\Gamma_b^*(\sigma)$ προκύπτει ότι:

$$\Gamma_b(\sigma) = \Gamma_{AO}^*(\sigma) = A_1 + T_2$$

Αυτό σημαίνει ότι από τα τέσσερα ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου που θα συμμετέχουν στη δόμηση των υβριδισμένων τροχιακών ένα θα φέρει το μη εκφυλισμένο ΒΠΣ A_1 και τρία το τριπλά εκφυλισμένο ΒΠΣ T_2 . Από τον πίνακα χαρακτηριστών της ομάδας σημείου προκύπτει ότι στο ΒΠΣ A_1 ανήκει το τροχιακό s και ενώ στο T_2 τα (p_x, p_y, p_z) και τα (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) . Συνεπώς οι δύο δυνατοί τύποι υβριδισμού είναι sp^3 και d^3s .

Η επιλογή ενός από τους δύο δυνατούς τύπους υβριδισμού για κάθε μόριο AL_4 εξαρτάται από τη φύση του κεντρικού ατόμου και συγκεκριμένα από τις σχετικές ενέργειες των ατομικών τροχιακών του. Γενικά τα ατομικά τροχιακά που συμμετέχουν στα υβριδισμένα τροχιακά δεν πρέπει να έχουν μεγάλες διαφορές ενέργειας. Στο άτομο του άνθρακα η διαφορά ενέργειας μεταξύ των s και p τροχιακών είναι σχετικά μικρή, ενώ τα d τροχιακά έχουν ενέργεια πολύ υψηλότερη από αυτή των s και p . Έτσι, ο τύπος υβριδισμού που υιοθετείται είναι ο sp^3 . Το ίδιο ισχύει σχεδόν για όλα τα άτομα των κυρίων ομάδων του περιοδικού πίνακα. Έτσι, σε όλα τα αντίστοιχα τετραεδρικά μόρια (CH_4, CF_4, SO_4^{2-}) το κεντρικό άτομο έχει υβριδισμό sp^3 . Αντίθετα, όταν το κεντρικό άτομο είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης, όπως συμβαίνει στις ενώσεις συναρμογής των μεταβατικών μετάλλων, η διαφορά ενέργειας μεταξύ των ns, np και των $(n-1)d$ τροχιακών είναι σχετικά μικρή και έτσι ο υβριδισμός που υιοθετείται είναι ο d^3s . Σημειώνεται ότι ο υβριδισμός αυτός αφορά τα ns και τα $(n-1)d$ τροχιακά και για αυτό συμβολίζεται ως d^3s και όχι ως sd^3 .

Στον Πίνακα 9.2.2 δίνονται η $\Gamma_b^*(\sigma)$ και οι δυνατοί τύποι υβριδισμού για όλες τις γεωμετρίες μορίων του τύπου AL_n για $n=1-6$.

Πίνακας 9.2.2 Οι δυνατοί τύποι υβριδισμού για όλες τις γεωμετρίες μορίων του τύπου AL_n για $n=1-6$.

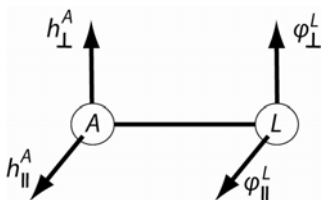
Μόριο AL_n	Γεωμετρία	Βάση h_i	Ομάδα σημείου	$\Gamma_{h_i}^{\#}(\sigma)$	ΒΠΣ ατομικών τροχιακών	Δυνατοί τύποι υβριδισμού
AL_2	Γραμμική		$D_{\infty h}$	$\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$	Σ_g^+ : s, d_{z^2} Σ_u^+ : p_z	sp dp
AL_3	Επίπεδη τριγωνική		D_{3h}	$A_1' + E'$	A_1' : s, d_{z^2} E' : $(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$	sp^2 d^2s dp^2 d^3
	Τριγωνική πυραμίδα		C_{3v}	$A_1 + E$	A_1 : s, p_z, d_{z^2} E : $(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy}), (d_{xz}, d_{yz})$	p^3 d^2p *
AL_4	Επίπεδη τετραγωνική		D_{4h}	$A_{1g} + B_{1g} + E_u$	A_{1g} : s, d_{z^2} B_{1g} : $d_{x^2-y^2}$ E_u : (p_x, p_y)	dsp^2 d^2p^2
	Τετραεδρική		T_d	$A_1 + T_2$	A_1 : s T_2 : $(p_x, p_y, p_z), (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$	sp^3 d^3s
	Τετραγωνική πυραμιδική		C_{4v}	$A_1 + B_1 + E$	A_1 : s, p_z, d_{z^2} B_1 : $d_{x^2-y^2}$ E : $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$	d^4 *
AL_5	Τριγωνική διπυραμιδική		D_{3h}	$2A_1' + A_2'' + E'$	A_1' : s, d_{z^2} A_2'' : p_z E' : $(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$	dsp^3 d^3sp
	Τετραγωνική πυραμιδική		C_{4v}	$2A_1 + B_1 + E$	A_1 : s, p_z, d_{z^2} B_1 : $d_{x^2-y^2}$ E : $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$	d^2sp^2 d^4s d^4p d^2p^3 *
	Επίπεδη πενταγωνική		D_{5h}	$A_1' + E_1' + E_2'$	A_1' : s, d_{z^2} E_1' : (p_x, p_y) E_2' : $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$	d^3p^2 *
	Πενταγωνική πυραμιδική		C_{5v}	$A_1 + E_1 + E_2$	A_1 : s, p_z, d_{z^2} E_1 : $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$ E_2 : $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$	d^5 *
AL_6	Οκταεδρική		O_h	$A_{1g} + E_g + T_{1u}$	A_{1g} : s E_g : $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ T_{1u} : (p_x, p_y, p_z)	d^2sp^3
	Τριγωνική πρισματική		D_{3h}	$A_1' + E' + A_2'' + E''$	A_1' : s, d_{z^2} E' : $(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ A_2'' : p_z E'' : (d_{xz}, d_{yz})	d^4sp d^5p *
	Τριγωνική αντιπρισματική		S_6	$A_g + E_g + A_u + E_u$	A_g : s, d_{z^2} E_g : $(d_{x^2-y^2}, d_{xy}), (d_{xz}, d_{yz})$ A_u : p_z E_u : (p_x, p_y)	d^3p^3 *

Στις περιπτώσεις που σημειώνονται με αστερίσκο (*) είναι δυνατοί και άλλοι τύποι υβριδισμού, αλλά τα υβρίδια που προκύπτουν παρόλο που αποτελούν βάση για τη συγκεκριμένη αναγώγιμη εκπροσώπηση δεν κατευθύνονται στα

περιφερειακά άτομα. Για παράδειγμα, στα μόρια του τύπου με δομή τριγωνικής πυραμίδας είναι δυνατός και ο υβριδισμός sp^2 , αλλά τα υβριδισμένα τροχιακά που προκύπτουν είναι συνεπίπεδα και δεν κατευθύνονται στα τρία περιφερειακά άτομα σχηματίζοντας γωνία μεταξύ τους. Παρόλα αυτά η αναγώγιμη εκπροσώπηση τριών συνεπίπεδων υβριδίων στην ομάδα σημείου C_{3v} είναι πράγματι η $\Gamma''_b(\sigma) = A_1 + E$.

9.2.3 Συμμετρία και Δόμηση Υβριδισμένων Τροχιακών για π-δεσμούς

Εκτός από τη δημιουργία των σ-δεσμών A-L είναι γνωστό ότι, αν τα άτομα A και L διαθέτουν κατάλληλα τροχιακά, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν και π-δεσμοί από τροχιακά κάθετα στο διατομικό άξονα, όπως φαίνεται παρακάτω.

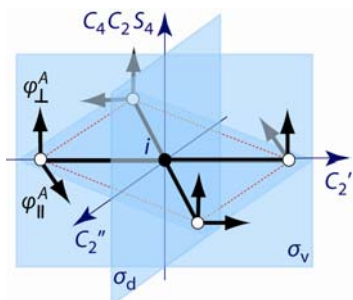


Στα πλαίσια της θεωρίας σθένους-δεσμού ένας π-δεσμός περιγράφεται από μια κυματοσυνάρτηση που αποτελεί το γινόμενο κάθετων στο διατομικό άξονα υβριδισμένων τροχιακών h^A του κεντρικού ατόμου και κατάλληλων τροχιακών ϕ^L του περιφερειακού ατόμου. Τα κάθετα στο διατομικό άξονα αυτά τροχιακά μπορούν να έχουν δύο προσανατολισμούς που συμβολίζονται ως (\perp) και (\parallel). Αν εξετάσουμε το ζεύγος των τροχιακών h_{\perp}^A και ϕ_{\parallel}^L διαπιστώνουμε ότι το h_{\perp}^A είναι συμμετρικό ως το επίπεδο κατοπτρισμού που διέρχεται από το διατομικό άξονα και ταυτίζεται με το επίπεδο της σελίδας, ενώ το ϕ_{\parallel}^L είναι αντισυμμετρικό. Συνεπώς τα δύο αυτά τροχιακά είναι ορθογωνικά και δεν αλληλεπιδρούν. Το ίδιο συμβαίνει και με το ζεύγος h_{\parallel}^A και ϕ_{\perp}^L . Αντίθετα το ζεύγος των τροχιακών h_{\perp}^A και ϕ_{\perp}^L είναι και τα δύο συμμετρικά και θα σχηματίζουν έναν π-δεσμό που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση Ψ_{\perp}^{π} . Ανάλογα το ζεύγος των τροχιακών h_{\parallel}^A και ϕ_{\parallel}^L είναι και τα δύο αντισυμμετρικά και θα σχηματίζουν ένα δεύτερο π-δεσμό που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση Ψ_{\parallel}^{π} .

$$\Psi_{\perp}^{\pi} = [h_{\perp}^A(1)][\phi_{\perp}^L(2)] \quad \Psi_{\parallel}^{\pi} = [h_{\parallel}^A(1)][\phi_{\parallel}^L(2)]$$

Στα μόρια του τύπου AL_n , αν κάθε ένα από τα περιφερειακά άτομα L διαθέτει ένα τροχιακό τύπου ϕ_{\perp}^L και ένα τροχιακό τύπου ϕ_{\parallel}^L , αναμένεται το κεντρικό άτομο να διαθέτει $2n$ υβριδισμένα τροχιακά για το σχηματισμό των π-δεσμών και συγκεκριμένα n h_{\perp}^A και n h_{\parallel}^A . Τα δύο π-συστήματα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους και έτσι μπορούμε να τα μελετήσουμε ξεχωριστά. Η μεθοδολογία εύρεσης του είδους των ατομικών τροχιακών που συμμετέχουν στη δόμηση υβριδισμένων τροχιακών για π-δεσμούς, δηλαδή ο τύπος υβριδισμού για π-δεσμούς, είναι η ίδια με αυτήν που εφαρμόστηκε παραπάνω για τους σ-δεσμούς. Η μόνη δυσκολία έγκειται στην παράσταση των ζητούμενων $2n$ υβριδισμένων τροχιακών με διανύσματα με αρχή το κεντρικό άτομο. Επειδή κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατόν, η κατάστρωση των εκπροσωπήσεων Γ_{\perp}^n και Γ_{\parallel}^n γίνεται με βάση τα ισοδύναμα διανύσματα που παριστούν τα n h_{\perp}^A και n h_{\parallel}^A τροχιακά των περιφερειακών ατόμων.

Στη συνέχεια η παραπάνω μεθοδολογία θα εφαρμοσθεί για την εύρεση των δυνατών τύπων υβριδισμού για π-δεσμούς στα επίπεδα τετραγωνικά μόρια του τύπου AL_4 . Στο σχήμα 9.2.3α δίνονται τα διανύσματα που παριστάνουν τα τέσσερα κάθετα στο επίπεδο του μορίου τροχιακά ϕ_{\perp}^L των περιφερειακών ατόμων και τα τέσσερα τροχιακά ϕ_{\parallel}^L στο επίπεδο του μορίου. Επίσης δίνεται ένα από τα στοιχεία συμμετρίας κάθε κλάσης της ομάδας σημείου D_{2h} . Οι χαρακτήρες που προκύπτουν για κάθε κλάση και συνεπώς οι αναγώγιμες εκπροσωπήσεις Γ_{\perp}^4 και Γ_{\parallel}^4 που προκύπτουν δίνονται στη συνέχεια. Ας σημειωθεί ότι εξετάζεται πάντα μια από τις διεργασίες κάθε κλάσης, αφού έχουν όλες τον ίδιο χαρακτήρα.



D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{\perp}^4	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0
Γ_{\parallel}^4	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0

Σχήμα 9.2.3α Διανύσματα των 8 τροχιακών π-τύπου των περιφερειακών ατόμων ενός επίπεδου τετραγωνικού μορίου AL_4 και ένα από τα στοιχεία συμμετρίας κάθε κλάσης της ομάδας σημείου D_{4h} .

Από την αναγωγή της Γ_{\perp}^n προκύπτει ότι:

$$\Gamma_{\perp}^n = E_g + A_{2u} + B_{2u}$$

Από τον πίνακα χαρακτηριστών της ομάδας σημείου προκύπτει ότι στο ΒΠΣ E_g ανήκουν τα τροχιακά (d_{xz}, d_{yz}) , στο A_{2u} το p_z , ενώ στο B_{2u} δεν ανήκει κανένα τροχιακό. Συνεπώς ο τύπος υβριδισμού είναι d^2p . Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι δυνατόν να δομηθούν τέσσερα ισοδύναμα υβριδισμένα τροχιακά για να σχηματίσουν τους τέσσερις κάθετους στο επίπεδο του μορίου π-δεσμούς A-L, αλλά μόνο τρία. Αυτό δε σημαίνει ότι δεν υπάρχουν π-δεσμοί ή ότι υπάρχουν μόνο τρεις π-δεσμοί A-L, αλλά ότι υπάρχουν τρεις π-δεσμοί που μοιράζονται ισομερώς στα τέσσερα άτομα L.

Από την αναγωγή της Γ_{\parallel}^4 προκύπτει ότι:

$$\Gamma_{\parallel}^4 = A_{2g} + B_{2g} + E_u$$

Από τον πίνακα χαρακτηριστών της ομάδας σημείου προκύπτει ότι στο ΒΠΣ A_{2g} δεν ανήκει κανένα τροχιακό, στο B_{2g} ανήκει το τροχιακό d_{xy} και στο E_u τα (p_x, p_y) . Συνεπώς ο τύπος υβριδισμού είναι dp^2 . Επισημαίνεται όμως ότι, με βάση τον Πίνακα 9.2.2, τα τροχιακά (p_x, p_y) συμμετέχουν στη δόμηση των υβριδισμένων τροχιακών dsp^2 ή d^2p^2 που σχηματίζουν του σ-δεσμούς A-L και προφανώς δεν είναι διαθέσιμα για τους π-δεσμούς. Έτσι, προκύπτει ότι το d_{xy} είναι το μόνο διαθέσιμο τροχιακό του κεντρικού ατόμου για π-δεσμούς στο επίπεδο του μορίου και σχηματίζει έναν π-δεσμό που μοιράζονται ισομερώς στα τέσσερα άτομα L.

9.3 Μηδενισμός ή μη Ολοκληρωμάτων $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$ και $\langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_j \rangle$

9.3.1 Ολοκληρώματα της κβαντικής χημείας και συμμετρία

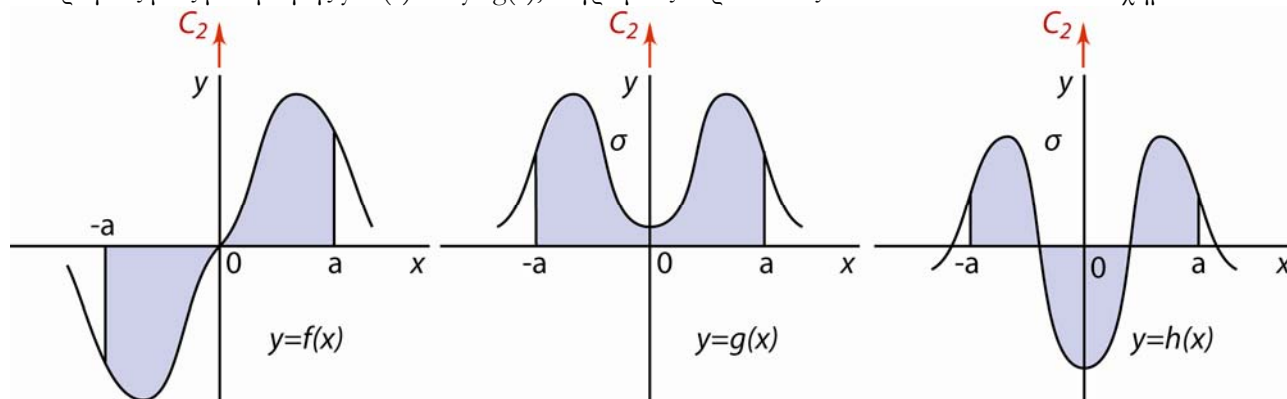
Στα πλαίσια του κβαντοχημικού υπολογισμού των ιδιοτήτων της μοριακής δομής μια βασική εργασία είναι ο υπολογισμός ολοκληρωμάτων της μορφής:

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau \text{ και } \int \Psi_i \hat{O} \Psi_j d\tau$$

όπου Ψ_i και Ψ_j είναι κυματοσυναρτήσεις του συστήματος και \hat{O} ένας οποιοσδήποτε τελεστής. Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της θεωρίας των ομάδων είναι η δυνατότητα που μας δίνεται να προβλέψουμε αν ένα τέτοιο ολοκλήρωμα είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν, αν γνωρίζουμε τα ΒΠΣ της ομάδας σημείου που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις και ο τελεστής.

9.3.2 Ολοκληρώματα απλών συναρτήσεων και συμμετρία

Πριν προχωρήσουμε σε ολοκληρώματα στα οποία υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις ας εξετάσουμε τις συναρτήσεις μιας μεταβλητής $y=f(x)$ και $y=g(x)$, οι γραφικές παραστάσεις των οποίων δίνονται στο Σχήμα 9.3.2α.



Σχήμα 9.3.2α Γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων $f(x)$, $g(x)$, $h(x)$ και το ορισμένο ολοκλήρωμά τους στο διάστημα $[-a, a]$ (σκιασμένη περιοχή).

Η συνάρτηση $f(x)$ αλλάζει πρόσημο αν το x γίνει $-x$, δηλαδή $f(x)=-f(-x)$ και συνεπώς είναι *αντισυμμετρική* ως προς την ανταλλαγή των x και $-x$. Είναι προφανές ότι το ορισμένο ολοκλήρωμα της συνάρτησης $f(x)$ στο διάστημα $[-a, a]$ είναι μηδέν

$$\int_{-a}^a f(x)dx = 0$$

Αντίθετα, η συνάρτηση $g(x)$ δεν αλλάζει πρόσημο αν το x γίνει $-x$, δηλαδή $g(x)=g(-x)$ και συνεπώς είναι *συμμετρική* ως προς την ανταλλαγή των x και $-x$ και είναι προφανές ότι το ορισμένο ολοκλήρωμα της συνάρτησης $g(x)$ στο διάστημα $[-a, a]$ είναι διάφορο του μηδενός.

$$\int_{-a}^a g(x)dx \neq 0$$

Είναι προφανές ότι αν το σύστημα συντεταγμένων περιστραφεί κατά 180° περί τον άξονα y το σημείο $-a$ θα πάρει τη θέση του σημείου a και αντιστρόφως και συνεπώς η γεωμετρία του αντικειμένου που αποτελείται από τα δύο σημεία δε μεταβάλλεται. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το σύστημα των δύο σημείων $-a$ και a και εν τέλει το διάστημα $[-a, a]$ συνιστά ένα αντικείμενο με δύο στοιχεία συμμετρίας: την ταυτότητα E και τον άξονα C_2 , που ταυτίζεται με τον άξονα y , και συνεπώς ανήκει στην ομάδα σημείου C_2 . Η ομάδα σημείου C_2 έχει δύο ΒΠΣ, το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ A με χαρακτηριστές $[E:1, C_2:1]$ και το ΒΠΣ B με χαρακτηριστές $[E:1, C_2:-1]$. Η συνάρτηση $f(x)$ φέρει το ΒΠΣ B , καθόσον $Ef(x)=f(x)$ και $C_2f(x)=-f(x)$, ενώ η συνάρτηση $g(x)$ φέρει το ΒΠΣ A , καθόσον $Eg(x)=g(x)$ και $C_2g(x)=g(x)$. Συνεπώς διατυπώνεται ο παρακάτω σημαντικός κανόνας:

Ένα ολοκλήρωμα μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν η προς ολοκλήρωση συνάρτηση φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν η προς ολοκλήρωση συνάρτηση δε φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος.

Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι η διατύπωση «ένα ολοκλήρωμα είναι διάφορο του μηδενός αν η προς ολοκλήρωση συνάρτηση φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος» δεν ισχύει πάντα διότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου, παρόλο που η προς ολοκλήρωση συνάρτηση φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ, το ολοκλήρωμα είναι μηδέν για άλλους υπολογιστικούς λόγους. Παράδειγμα μιας τέτοιας συνάρτησης αποτελεί η συνάρτηση $h(x)$, η γραφική παράσταση της οποίας δίνεται στο Σχήμα 9.3.2α, η οποία παρόλο που προφανώς φέρει το ΒΠΣ A το ολοκλήρωμά της στο διάστημα $[-a, a]$ είναι ίσο με μηδέν.

Ο παραπάνω κανόνας ισχύει ακόμα και όταν η προς ολοκλήρωση συνάρτηση αποτελεί γινόμενο συναρτήσεων. Έτσι, εφόσον τα ΒΠΣ που φέρουν τα γινόμενα των παραπάνω συναρτήσεων $f(x)f(x)=f^2(x)$, $g(x)g(x)=g^2(x)$ και $f(x)g(x)$ είναι:

$$f^2(x): \mathbf{B} \otimes \mathbf{B} = \mathbf{A}, \quad g^2(x): \mathbf{A} \otimes \mathbf{A} = \mathbf{A} \quad \text{και} \quad f(x)g(x) = \mathbf{B} \otimes \mathbf{A} = \mathbf{B}$$

το ολοκλήρωμα των δύο πρώτων μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός, αφού φέρουν το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ, ενώ αυτό της $f(x)g(x)$ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν, αφού δε φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ, δηλαδή:

$$\int_{-a}^a f^2(x)dx \neq 0, \quad \int_{-a}^a g^2(x)dx \neq 0 \quad \text{και} \quad \int_{-a}^a f(x)g(x)dx = 0$$

9.3.3 Ολοκληρώματα της μορφής $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$

Σε αναλογία με την προηγούμενη συζήτηση για ολοκληρώματα στα οποία υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις ενός συστήματος της μορφής:

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau$$

μπορεί να διατυπωθεί και ο παρακάτω κανόνας:

Το ολοκλήρωμα γινομένου κυματοσυναρτήσεων μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις δεν είναι το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος

Όταν το ολοκλήρωμα του γινομένου δύο συναρτήσεων είναι μηδέν, οι συναρτήσεις αυτές είναι *ορθογωνικές* και κατά συνέπεια:

Οι συναρτήσεις που φέρουν διαφορετικά ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος είναι ορθογωνικές.

Στην προηγούμενη παράγραφο είδαμε ότι υπάρχουν κυματοσυναρτήσεις που φέρουν εκφυλισμένα ΒΠΣ. Στην περίπτωση αυτή, όπως είδαμε στην παράγραφο 8.3, το άμεσο γινόμενο των εκφυλισμένων ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις, το γινόμενο των οποίων υπεισέρχεται σε ένα ολοκλήρωμα της μορφής:

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau$$

δεν είναι ίσο με ένα από τα ΒΠΣ της ομάδας σημείου αλλά ίσο με μια αναγώγιμη εκπροσώπηση. Για παράδειγμα στην ομάδα σημείου C_{3v} , ισχύει $\mathbf{E} \otimes \mathbf{E} = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{E}$. Στην περίπτωση αυτή το ολοκλήρωμα είναι οπωσδήποτε μηδέν όταν στο άθροισμα των ΒΠΣ στο οποίο ανάγεται η αναγώγιμη εκπροσώπηση δεν περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ. Έτσι, η γενική διατύπωση του παραπάνω κανόνα είναι η παρακάτω:

Το ολοκλήρωμα γινομένου κυματοσυναρτήσεων μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις δεν είναι ή δεν περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος

9.3.4 Ολοκληρώματα της μορφής $\langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_j \rangle$

Σε πολλά ολοκληρώματα της κβαντικής χημείας εκτός από τις κυματοσυναρτήσεις υπεισέρχεται και ένας τελεστής \hat{O} . Τα ολοκληρώματα αυτά έχουν τη μορφή:

$$\int \Psi_i \hat{O} \Psi_j d\tau$$

Κάθε τελεστής στη κβαντική χημεία φέρει ένα από τα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος. Έτσι, αν Γ_i και Γ_j είναι οι εκπροσωπήσεις χαρακτήρων των κυματοσυναρτήσεων Ψ_i και Ψ_j αντίστοιχα και Γ_O η εκπροσώπηση χαρακτήρων του τελεστή \hat{O} , σε αναλογία με όσα συζητήθηκαν παραπάνω, το παραπάνω ολοκλήρωμα είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των τριών εκπροσωπήσεων $\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_O$ δε φέρει ή δεν περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου (π.χ. το \mathbf{A}_1). Επειδή το άμεσο γινόμενο $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ ισούται προφανώς με

μια εκπροσώπηση χαρακτήρων Γ_k ($\Gamma_i \otimes \Gamma_j = \Gamma_k$), ισχύει: $\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_0 = \Gamma_k \otimes \Gamma_0$. Απαραίτητη προϋπόθεση όμως ώστε το άμεσο γινόμενο $\Gamma_k \otimes \Gamma_0$ να φέρει η να περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ είναι η εκπροσώπηση Γ_k να είναι ίση με την Γ_0 ή, αν η Γ_k είναι αναγώγιμη εκπροσώπηση, να περιέχει την Γ_0 . Έτσι μπορεί να διατυπωθεί ο παρακάτω κανόνας:

Το ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις και ένας τελεστής \hat{O} μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει το ΒΠΣ που φέρει ο τελεστής, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις δεν είναι ή δεν περιέχει το ΒΠΣ που φέρει ο τελεστής

Ολοκληρώματα της μορφής $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$

Στην παράγραφο 9.1.1 είδαμε ότι ο χαμιλτώνιος τελεστής φέρει πάντα το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος. Συνεπώς, αν το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ είναι π.χ. το A_1 , ισχύει:

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_H = \Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes A_1 = \Gamma_i \otimes \Gamma_j$$

Συνεπώς ο κανόνας για τον μηδενισμό των ολοκληρωμάτων της μορφής:

$$\int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\tau$$

διατυπώνεται ως εξής:

Το ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις και ο χαμιλτώνιος τελεστής \hat{H} μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις δεν είναι ή δεν περιέχει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος

Για παράδειγμα, αν σε ένα μόριο που ανήκει στην ομάδα σημείου C_{3v} οι συναρτήσεις Ψ_1 , Ψ_2 και Ψ_3 φέρουν τα ΒΠΣ A_1 , A_2 και E αντιστοίχως, προκύπτει ότι:

$$A_1 \otimes A_1 = A_1 \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_1 d\tau \neq 0$$

$$A_2 \otimes A_2 = A_1 \Rightarrow \int \Psi_2 \hat{H} \Psi_2 d\tau \neq 0$$

$$A_1 \otimes A_2 = A_2 \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_2 d\tau = 0$$

$$A_1 \otimes E = E \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_3 d\tau = 0$$

$$A_2 \otimes E = E \Rightarrow \int \Psi_2 \hat{H} \Psi_3 d\tau = 0$$

$$E \otimes E = A_1 + A_2 + E \Rightarrow \int \Psi_3 \hat{H} \Psi_3 d\tau \neq 0$$

Τέλος, σημειώνεται ότι τα ολοκληρώματα για τα οποία προβλέπεται με βάση τη συμμετρία ότι είναι διάφορα του μηδενός, μπορούν να είναι ίσα με μηδέν για τυχαίους υπολογιστικούς λόγους και όχι λόγω συμμετρίας.

Ολοκληρώματα της μορφής $\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle$

Ο τελεστής της ηλεκτρικής διπολικής ροπής αποτελεί άθροισμα των τριών τελεστών διπολικής ροπής κατά τους καρτεσιανούς άξονες x , y και z :

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z$$

$$\hat{\mu}_x = \sum_i q_i \vec{x}_i, \hat{\mu}_y = \sum_i q_i \vec{y}_i, \hat{\mu}_z = \sum_i q_i \vec{z}_i$$

Έτσι, ένα ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχεται ο τελεστής $\hat{\mu}$ αποτελεί άθροισμα τριών ολοκληρωμάτων, δηλαδή:

$$\int \Psi_i \hat{\mu} \Psi_j d\tau = \int \Psi_i \hat{\mu}_x \Psi_j d\tau + \int \Psi_i \hat{\mu}_y \Psi_j d\tau + \int \Psi_i \hat{\mu}_z \Psi_j d\tau$$

και για να είναι διάφορο του μηδενός αρκεί ένα τουλάχιστον από τα μέλη του αθροίσματος (να) είναι διάφορο του μηδενός. Οι τελεστές $\hat{\mu}_x$, $\hat{\mu}_y$ και $\hat{\mu}_z$ σε κάθε ομάδα σημείου φέρουν τα ΒΠΣ που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες x , y και z αντίστοιχα. Συνεπώς ο κανόνας για τον μηδενισμό των ολοκληρωμάτων της μορφής:

$$\int \Psi_i \hat{\mu} \Psi_j d\tau$$

διατυπώνεται ως εξής:

Το ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις και ο τελεστής ηλεκτρικής διπολικής ροπής $\hat{\mu}$ μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z στην ομάδα σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z στην ομάδα σημείου του συστήματος

Για παράδειγμα, αν σε ένα μόριο που ανήκει στην ομάδα σημείου C_{3v} οι συναρτήσεις Ψ_1, Ψ_2 και Ψ_3 φέρουν τα ΒΠΣ A_1, A_2 και E αντιστοίχως, προκύπτει ότι:

$$A_1 \otimes A_1 = A_1 \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{\mu} \Psi_1 d\tau \neq 0, \text{ εφόσον η συνάρτηση } z \text{ φέρει το ΒΠΣ } A_1$$

$$A_2 \otimes A_2 = A_1 \Rightarrow \int \Psi_2 \hat{\mu} \Psi_2 d\tau \neq 0, \text{ εφόσον η συνάρτηση } z \text{ φέρει το ΒΠΣ } A_1$$

$$A_1 \otimes A_2 = A_2 \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{\mu} \Psi_2 d\tau = 0, \text{ εφόσον καμία από τις συναρτήσεις } x, y, z \text{ δε φέρει το ΒΠΣ } A_2$$

$$A_1 \otimes E = E \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{\mu} \Psi_3 d\tau = 0, \text{ εφόσον οι συναρτήσεις } (x, y) \text{ φέρουν το ΒΠΣ } E$$

$$A_2 \otimes E = E \Rightarrow \int \Psi_2 \hat{\mu} \Psi_3 d\tau = 0, \text{ εφόσον οι συναρτήσεις } (x, y) \text{ φέρουν το ΒΠΣ } E$$

$$E \otimes E = A_1 + A_2 + E \Rightarrow \int \Psi_3 \hat{\mu} \Psi_3 d\tau \neq 0 \text{ εφόσον η συνάρτηση } z \text{ φέρει το ΒΠΣ } A_1 \text{ και οι } (x, y) \text{ το } E$$

Τέλος, σημειώνεται ότι τα ολοκλήρωμα για τα οποία προβλέπεται με βάση τη συμμετρία ότι είναι διάφορα του μηδενός, μπορούν να είναι ίσα με μηδέν για τυχαίους υπολογιστικούς λόγους και όχι λόγω συμμετρίας.

Ολοκληρώματα της μορφής $\langle \Psi_i | \hat{l} | \Psi_j \rangle$

Ο τελεστής της στροφορμής αποτελεί άθροισμα των τριών τελεστών στροφορμής περί τους καρτεσιανούς άξονες x, y και z

$$\hat{l} = \hat{l}_x + \hat{l}_y + \hat{l}_z$$

Έτσι, ένα ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχεται ο τελεστής \hat{l} αποτελεί άθροισμα τριών ολοκληρωμάτων, δηλαδή:

$$\int \Psi_i \hat{l} \Psi_j d\tau = \int \Psi_i \hat{l}_x \Psi_j d\tau + \int \Psi_i \hat{l}_y \Psi_j d\tau + \int \Psi_i \hat{l}_z \Psi_j d\tau$$

και για να είναι διάφορο του μηδενός αρκεί έστω ένα από τα μέλη του αθροίσματος να είναι διάφορο του μηδενός. Οι τελεστές \hat{l}_x, \hat{l}_y και \hat{l}_z σε κάθε ομάδα σημείου φέρουν τα ΒΠΣ που φέρουν οι περιστροφές R_x, R_y και R_z περί τους άξονες x, y και z αντίστοιχα. Συνεπώς ο κανόνας για τον μηδενισμό των ολοκληρωμάτων της μορφής:

$$\int \Psi_i \hat{l} \Psi_j d\tau$$

διατυπώνεται ως εξής:

Το ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις και ο τελεστής στροφορμής \hat{l} μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ που φέρουν οι περιστροφές R_x, R_y, R_z στην ομάδα σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ που φέρουν οι περιστροφές R_x, R_y, R_z στην ομάδα σημείου του συστήματος

Για παράδειγμα, αν σε ένα μόριο που ανήκει στην ομάδα σημείου C_{3v} οι συναρτήσεις Ψ_1, Ψ_2 και Ψ_3 φέρουν τα ΒΠΣ A_1, A_2 και E αντιστοίχως, προκύπτει ότι:

$$A_1 \otimes A_1 = A_1 \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{l} \Psi_1 d\tau = 0, \text{ εφόσον καμία από τις περιστροφές } R_x, R_y, R_z \text{ δε φέρει το ΒΠΣ } A_1$$

$$A_2 \otimes A_2 = A_1 \Rightarrow \int \Psi_2 \hat{l} \Psi_2 d\tau = 0, \text{ εφόσον καμία από τις περιστροφές } R_x, R_y, R_z \text{ δε φέρει το ΒΠΣ } A_1$$

$$A_1 \otimes A_2 = A_2 \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{l} \Psi_2 d\tau \neq 0, \text{ εφόσον η περιστροφή } R_z \text{ φέρει το ΒΠΣ } A_2$$

$$A_1 \otimes E = E \Rightarrow \int \Psi_1 \hat{L} \Psi_3 d\tau \neq 0, \text{ εφόσον οι περιστροφές } (\mathbf{R}_x, \mathbf{R}_y) \text{ φέρουν το ΒΠΣ } E$$

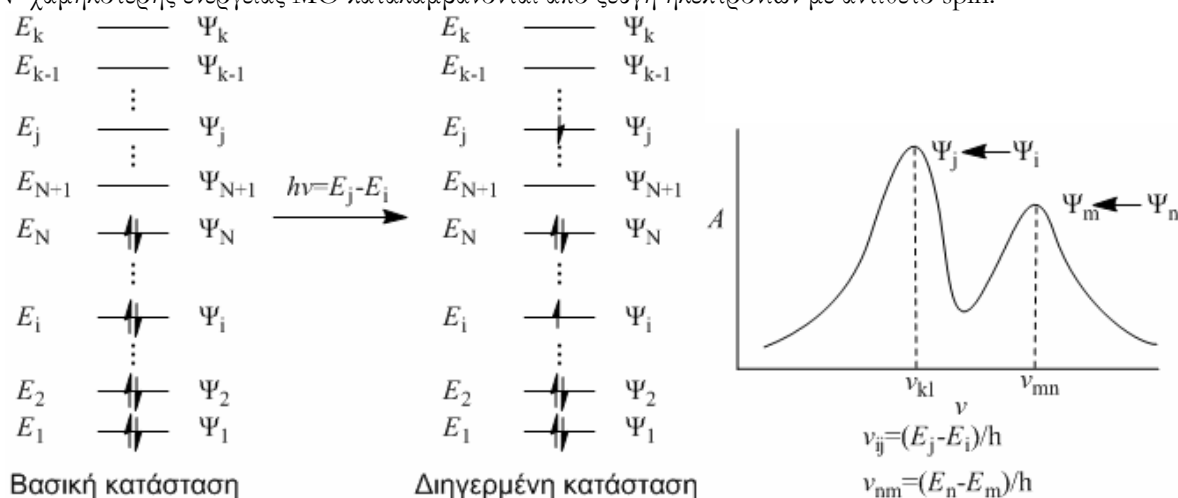
$$A_2 \otimes E = E \Rightarrow \int \Psi_2 \hat{L} \Psi_3 d\tau \neq 0, \text{ εφόσον οι συναρτήσεις } (\mathbf{R}_x, \mathbf{R}_y) \text{ φέρουν το ΒΠΣ } E$$

$$E \otimes E = A_1 + A_2 + E \Rightarrow \int \Psi_3 \hat{L} \Psi_3 d\tau \neq 0 \text{ εφόσον η περιστροφή } \mathbf{R}_z \text{ φέρει το ΒΠΣ } A_2 \text{ και οι } (\mathbf{R}_x, \mathbf{R}_y) \text{ το } E$$

Τέλος, σημειώνεται ότι τα ολοκληρώματα για τα οποία προβλέπεται με βάση τη συμμετρία ότι είναι διάφορα του μηδενός, μπορούν να είναι ίσα με μηδέν για τυχαίους υπολογιστικούς λόγους και όχι λόγω συμμετρίας.

9.4 Κανόνες Επιλογής στην Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία

Στα πλαίσια της θεωρίας των μοριακών τροχιακών (MO) η βασική ηλεκτρονική κατάσταση ενός μορίου κλειστής στιβάδας με 2N ηλεκτρόνια περιγράφεται από μια σειρά MO, $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_k$, με ενέργειες E_1, E_2, \dots, E_k . Τα N χαμηλότερης ενέργειας MO καταλαμβάνονται από ζεύγη ηλεκτρονίων με αντίθετο spin.¹



Αν στο σύστημα αυτό προσπέσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία το μόριο μπορεί να απορροφήσει ένα κβάντο ενέργειας (φωτόνιο) και ένα ηλεκτρόνιο να διεγερθεί από ένα κατειλημμένο MO (π.χ. Ψ_i) σε ένα μη κατειλημμένο MO (π.χ. Ψ_j). Έτσι το μόριο μεταπίπτει από τη βασική κατάσταση σε μια διεγερμένη κατάσταση. Για να συμβεί κάτι τέτοιο πρέπει κατ' αρχήν η προσπίπτουσα ακτινοβολία να έχει συχνότητα ίση με τη διαφορά των ενεργειών των MO μεταξύ των οποίων συμβαίνει η μετάπτωση δηλαδή:

$$h\nu = E_j - E_i$$

Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση συμβολίζεται ως $\Psi_i \leftarrow \Psi_j$.²

Οι διαφορές ενέργειας των MO των μορίων είναι τέτοιες ώστε οι απαιτούμενες συχνότητες κείνται στην υπεριώδη (Ultra Violet, UV) ή ορατή περιοχή (Visible, Vis) του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.³ Αν λοιπόν με κατάλληλα όργανα (φασματοφωτόμετρα) ακτινοβολήσουμε μια χημική ουσία με μονοχρωματική ακτινοβολία της

¹ Για λόγους απλότητας η εξαγωγή των κανόνων επιλογής θα γίνει με βάση ένα μοριακό σύστημα κλειστής στιβάδας με όλα τα MO διπλά κατειλημμένα και μη εκφυλισμένα. Παρόλα αυτά, τα συμπεράσματα και οι κανόνες επιλογής που εξαγονται είναι απόλυτα έγκυροι και ισχύουν και για μόρια ανοικτής στιβάδας (με μονήρη ηλεκτρόνια) με εκφυλισμένα MO. Επίσης εξετάζεται η συμμετρία των MO που υπεισέρχονται σε μια ηλεκτρονική μετάπτωση, ενώ σε μια αυστηρή ανάλυση πρέπει να εξετάζονται οι συμμετρίες των ολικών κυματοσυναρτήσεων της βασικής και της διεγερμένης κατάστασης που προκύπτουν από αυτήν τη μετάπτωση.

² Κατά το συμβολισμό των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων γράφεται πρώτα η κυματοσυνάρτηση υψηλής ενέργειας και στη συνέχεια αυτή της χαμηλής ενέργειας. Έτσι, ο συμβολισμός $\Psi_i \leftarrow \Psi_j$ σημαίνει διέγερση του ηλεκτρονίου από το Ψ_j στο Ψ_i με απορρόφηση φωτονίου, ενώ ο συμβολισμός $\Psi_j \rightarrow \Psi_i$ σημαίνει αποδιέγερση του ηλεκτρονίου από το Ψ_j στο Ψ_i με εκπομπή φωτονίου.

³ Η περιοχή αυτή του φάσματος έχει εξαιρετική σημασία. Ακτινοβολία με συχνότητες σε αυτή την περιοχή εκπέμπεται από τον ήλιο, γίνεται αντιληπτή από το μάτι των ζώων, χρησιμοποιείται από τα φυτά για τη φωτοσύνθεση, κ.α. Συνεπώς το γεγονός ότι οι διαφορές ενέργειας των MO στα μόρια αντιστοιχούν σε αυτήν την περιοχή συχνοτήτων δεν είναι απλή σύμπτωση αλλά αίτιο ύπαρξης του κόσμου όπως τον γνωρίζουμε.

οποίας μεταβάλλουμε τη συχνότητα στην παραπάνω περιοχή σε κάποιες συχνότητες η ουσία θα απορροφά φωτόνια και έτσι στο φάσμα UV-Vis, δηλαδή στο διάγραμμα συχνότητας-απορρόφησης ($\nu \sim A$), θα εμφανίζονται κορυφές (απορροφήσεις) σε συχνότητες που αντιστοιχούν σε διαφορές ενέργειας μεταξύ συγκεκριμένων ΜΟ. Η φασματοσκοπική αυτή μέθοδος καλείται *ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία* ή *φασματοσκοπία UV-Vis*.

Μετά τη διέγερση το ηλεκτρόνιο αποδιεγείρεται με βάση τη μετάπτωση $\Psi_j \rightarrow \Psi_i$ και η ενέργεια αποδίδεται στο περιβάλλον. Η απόδοση αυτή της ενέργειας μπορεί να γίνει θερμικά με αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων, χημικά με την εκκίνηση φωτοχημικών αντιδράσεων, καθώς και με την εκπομπή ακτινοβολίας υπό μορφή *φθορισμού* ή *φωσφορισμού*.

Οι διαφορές ενέργειας μεταξύ των ΜΟ των περισσότερων οργανικών ενώσεων είναι σχετικά μεγάλες και αντιστοιχούν σε συχνότητες στην περιοχή του υπεριώδους. Έτσι οι ενώσεις αυτές είναι άχρωμες (λευκές ή υπόλευκες). Αντίθετα οι διαφορές αυτές σε οργανικά μόρια με εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα, όπως οι οργανικές χρωστικές, και σε ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης είναι αρκετά μεγάλες, αντιστοιχούν σε συχνότητες στην περιοχή του ορατού και έτσι οι ενώσεις αυτές είναι έγχρωμες.

Στο σημείο αυτό τίθεται το ερώτημα. Όλες οι μεταπτώσεις από κάθε κατειλημμένο σε κάθε κενό ΜΟ είναι δυνατές; Διαισθητικά η απάντηση πρέπει να είναι όχι. Αν περιοριστούμε στην περιοχή του ορατού και υποθέσουμε ότι όλες οι μεταπτώσεις σε ένα πολυατομικό μόριο με εκατοντάδες ΜΟ είναι δυνατές, το μόριο αυτό θα έπρεπε να απορροφά σε όλο το εύρος του ορατού φάσματος και συνεπώς θα ήταν μαύρο ή τουλάχιστον πολύ σκούρο. Κάτι τέτοιο προφανώς δε συμβαίνει. Από όλες τις δυνατές μεταπτώσεις κάποιες είναι επιτρεπτές και δίνουν ταινίες στο φάσμα UV-Vis και άλλες είναι απαγορευμένες και δε δίνουν ταινίες απορρόφησης. Υπάρχουν μάλιστα κάποιοι κανόνες, που καλούνται *κανόνες επιλογής*, με βάση τους οποίους μπορούμε να προβλέψουμε αν μια μετάπτωση είναι επιτρεπτή ή όχι. Ο πρώτος από αυτούς είναι ο κανόνας της πολλαπλότητας spin με βάση τον οποίον,

Μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου μεταξύ δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων με διαφορετική πολλαπλότητα spin είναι απαγορευμένες.

Έτσι, η μετάπτωση $\Psi_1(\uparrow) \dots \Psi_i(\uparrow) \dots \Psi_N(\uparrow) \Psi_j(\uparrow) \leftarrow \Psi_1(\uparrow) \dots \Psi_i(\uparrow) \dots \Psi_N(\uparrow)$ είναι *επιτρεπτή*, καθώς τόσο η βασική όσο και η διεγερμένη κατάσταση έχουν πολλαπλότητα spin 1 (N ηλεκτρόνια με spin $+1/2$ και N ηλεκτρόνια με spin $-1/2$, ενώ η μετάπτωση $\Psi_1(\uparrow) \dots \Psi_i(\uparrow) \dots \Psi_N(\uparrow) \Psi_j(\downarrow) \leftarrow \Psi_1(\uparrow) \dots \Psi_i(\uparrow) \dots \Psi_N(\uparrow)$ είναι *απαγορευμένη*, καθώς η βασική κατάσταση έχει πολλαπλότητα spin 1 (N ηλεκτρόνια με spin $+1/2$ και N ηλεκτρόνια με spin $-1/2$) αλλά η διεγερμένη κατάσταση έχει πολλαπλότητα spin 3 ($N+1$ ηλεκτρόνια με spin $+1/2$ και $N-1$ ηλεκτρόνια με spin $-1/2$).

Ο δεύτερος κανόνας επιλογής σχετίζεται με τη συμμετρία του μορίου και τις ιδιότητες συμμετρίας των ΜΟ που υπεισέρχονται σε κάθε μετάπτωση. Βασίζεται στο γεγονός ότι οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις είναι *μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου*, δηλαδή κατά τη μετάπτωση η διαφορετική κατανομή φορτίου στη βασική και τη διεγερμένη κατάσταση αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρικό δίπολο. Το δίπολο αυτό συζεύγνυται με το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και έτσι η ενέργεια μεταφέρεται από την ακτινοβολία στο μόριο. Η ένταση I μιας μετάπτωσης ηλεκτρικού διπόλου του τύπου $\Psi_j \leftarrow \Psi_i$ δίνεται από τη σχέση:

$$I \propto \int \Psi_i \hat{\mu} \Psi_j d\tau = \int \Psi_i \hat{\mu}_x \Psi_j d\tau + \int \Psi_i \hat{\mu}_y \Psi_j d\tau + \int \Psi_i \hat{\mu}_z \Psi_j d\tau$$

όπου $\hat{\mu}$ είναι ο τελεστής διπολικής ροπής και το ολοκλήρωμα $\int \Psi_i \hat{\mu} \Psi_j$ το *ολοκλήρωμα μεταπτωτικής ροπής*. Μεταπτώσεις με $I \neq 0$ είναι επιτρεπτές, ενώ αυτές με $I = 0$ είναι απαγορευμένες. Η ανάλυση του ολοκληρώματος σε άθροισμα των ολοκληρωμάτων στα οποία υπεισέρχεται η συνιστώσα του τελεστή διπολικής ροπής κατά τους τρεις άξονες έχει την εξής φυσική σημασία. Αν μόνο ένα από τα ολοκληρώματα του αθροίσματος είναι διάφορο του μηδενός (π.χ. αυτό στο οποίο υπεισέρχεται ο τελεστής $\hat{\mu}_x$) η μετάπτωση είναι πολωμένη κατά τον άξονα x (x -πολωμένη μετάπτωση) και το μόριο θα απορροφά την ακτινοβολία μόνον αν είναι πολωμένη κατά τον άξονα x . Αν μόνο δύο από τα ολοκληρώματα του αθροίσματος είναι διάφορα του μηδενός (π.χ. αυτά στα οποία υπεισέρχονται οι τελεστές $\hat{\mu}_x$ και $\hat{\mu}_y$) η μετάπτωση είναι xy -πολωμένη και το μόριο θα απορροφά την ακτινοβολία μόνον αν είναι

πολωμένη στο επίπεδο xy . Τέλος, αν όλα τα ολοκληρώματα του αθροίσματος είναι διάφορα του μηδενός η μετάπτωση δεν έχει πόλωση και το μόριο θα απορροφά την ακτινοβολία ανεξάρτητα από την πόλωσή της. Αυτά βέβαια ισχύουν αν τα μόρια είναι κατάλληλα προσανατολισμένα σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και δεν έχουν τυχαίους προσανατολισμούς. Είναι λοιπόν προφανές ότι αυτό που πρέπει να διερευνηθεί, σε σχέση τόσο με το επιτρεπτό ή όχι μιας μετάπτωσης όσο και με την πόλωσή της, είναι το πότε το παραπάνω ολοκληρώμα και τα επιμέρους ολοκληρώματα είναι διάφορα του μηδενός.

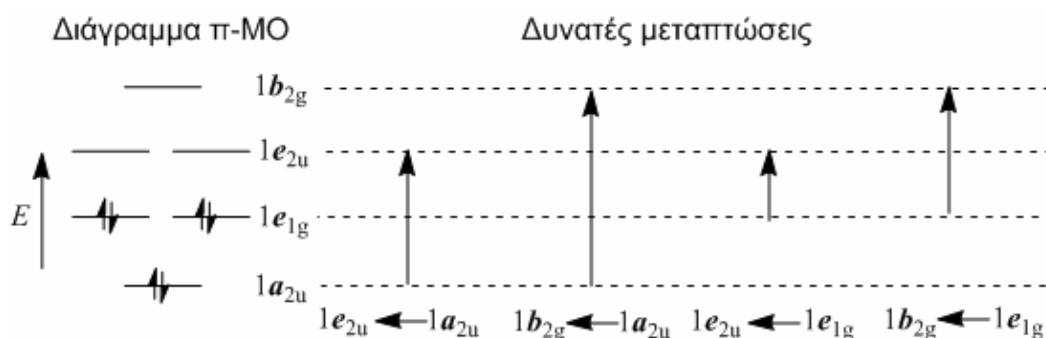
Όπως είδαμε όμως στην παράγραφο 9.3.4 ένα ολοκληρώμα στο οποίο υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις και ο τελεστής ηλεκτρικής διπολικής ροπής $\hat{\mu}$, μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι δύο κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z στην ομάδα σημείου του συστήματος. Έτσι, ο κανόνας επιλογής για τις μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου διατυπώνεται ως εξής:

Μια μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου είναι επιτρεπτή με πόλωση x, y, z μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι δύο κυματοσυναρτήσεις που υπεισέρχονται στη μετάπτωση είναι ή περιέχει ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z αντίστοιχα, στην ομάδα σημείου του συστήματος.

Στη συνέχεια δίνεται η εφαρμογή του παραπάνω κανόνα επιλογής στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ μοριακών τροχιακών μοριακών συστημάτων τα ΒΠΣ των ΜΟ των οποίων προέκυψαν στην παράγραφο 9.1.4.

Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο π-σύστημα του βενζολίου

Στο Σχήμα 9.1.4α δόθηκε ένα ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των π-ΜΟ του βενζολίου που προέκυψαν από ένα κβαντοχημικό υπολογισμό και ο συμβολισμός τους με βάση τα ΒΠΣ τα οποία φέρουν. Οι δυνατές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από κατειλημμένο σε κενό π-ΜΟ δίνονται παρακάτω.



Με βάση τα ΒΠΣ των ΜΟ που υπεισέρχονται σε κάθε μετάπτωση, τα άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ που δίνονται στο Παράρτημα II και τον πίνακα χαρακτηρισμών της ομάδας σημείου του μορίου (D_{6h}) η εφαρμογή του κανόνα επιλογής γίνεται ως ακολούθως.

Μετάπτωση $\Psi_f \leftarrow \Psi_i$	$\Gamma_i \otimes \Gamma_f$	Άξονες που ανήκουν στην $\Gamma_i \otimes \Gamma_f$	Επιτρεπτό ή μη της μετάπτωσης	Πόλωση
$1e_{2u} \leftarrow 1a_{2u}$	$A_{2u} \otimes E_{2u} = E_{2g}$	-	Απαγορευμένη	
$1b_{2g} \leftarrow 1a_{2u}$	$A_{2u} \otimes B_{2g} = B_{1u}$	-	Απαγορευμένη	
$1e_{2u} \leftarrow 1e_{1g}$	$E_{1g} \otimes E_{2u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$	$E_{1u}: (x, y)$	Επιτρεπτή	(x, y)
$1b_{2g} \leftarrow 1e_{1g}$	$E_{1g} \otimes B_{2g} = E_{2g}$	-	Απαγορευμένη	

Έτσι, η μόνη επιτρεπτή μετάπτωση είναι η $1e_{2u} \leftarrow 1e_{1g}$ με πόλωση (x, y) .

Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο π-σύστημα του ναφθαλινίου

Στο Σχήμα 9.1.4β δόθηκε ένα ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των π-ΜΟ του ναφθαλινίου που προέκυψαν από ένα κβαντοχημικό υπολογισμό και ο συμβολισμός τους με βάση τα ΒΠΣ τα οποία

φέρουν. Με βάση τα ΒΠΣ των ΜΟ που υπεισέρχονται σε κάθε μετάπτωση, τα άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ που δίνονται στο Παράρτημα ΙΙ και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου του μορίου (D_{2h}) η εφαρμογή του κανόνα επιλογής γίνεται ως ακολούθως.

Μετάπτωση $\Psi_j \leftarrow \Psi_i$	$\Gamma_i \otimes \Gamma_j$	Άξονες που ανήκουν στην $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$	Επιτρεπτό ή μη της μετάπτωσης	Πόλωση
$2b_{3g} \leftarrow 1b_{1u}$	$B_{3g} \otimes B_{1u} = B_{2u}$	y	Επιτρεπτή	y
$2b_{2g} \leftarrow 1b_{1u}$	$B_{2g} \otimes B_{1u} = B_{3u}$	x	Επιτρεπτή	x
$3b_{1u} \leftarrow 1b_{1u}$	$B_{1u} \otimes B_{1u} = A_g$	-	Απαγορευμένη	-
$2a_u \leftarrow 1b_{1u}$	$A_u \otimes B_{1u} = B_{1g}$	-	Απαγορευμένη	-
$3b_{2g} \leftarrow 1b_{1u}$	$B_{2g} \otimes B_{1u} = B_{3u}$	x	Επιτρεπτή	x
$2b_{3g} \leftarrow 1b_{3g}$	$B_{3g} \otimes B_{3g} = A_g$	-	Απαγορευμένη	-
$2b_{2g} \leftarrow 1b_{3g}$	$B_{2g} \otimes B_{3g} = B_{1g}$	-	Απαγορευμένη	-
$3b_{1u} \leftarrow 1b_{3g}$	$B_{1u} \otimes B_{3g} = B_{2u}$	y	Επιτρεπτή	y
$2a_u \leftarrow 1b_{3g}$	$A_u \otimes B_{3g} = B_{3u}$	x	Επιτρεπτή	x
$3b_{2g} \leftarrow 1b_{3g}$	$B_{2g} \otimes B_{3g} = B_{1g}$	-	Απαγορευμένη	-
$2b_{3g} \leftarrow 1b_{2g}$	$B_{3g} \otimes B_{2g} = B_{1g}$	-	Απαγορευμένη	-
$2b_{2g} \leftarrow 1b_{2g}$	$B_{2g} \otimes B_{2g} = A_g$	-	Απαγορευμένη	-
$3b_{1u} \leftarrow 1b_{2g}$	$B_{1u} \otimes B_{2g} = B_{3u}$	x	Επιτρεπτή	x
$2a_u \leftarrow 1b_{2g}$	$A_u \otimes B_{2g} = B_{2u}$	y	Επιτρεπτή	y
$3b_{2g} \leftarrow 1b_{2g}$	$B_{2g} \otimes B_{2g} = A_g$	-	Απαγορευμένη	-
$2b_{3g} \leftarrow 2b_{1u}$	$B_{3g} \otimes B_{1u} = B_{2u}$	y	Επιτρεπτή	y
$2b_{2g} \leftarrow 2b_{1u}$	$B_{2g} \otimes B_{1u} = B_{3u}$	x	Επιτρεπτή	x
$3b_{1u} \leftarrow 2b_{1u}$	$B_{1u} \otimes B_{1u} = A_g$	-	Απαγορευμένη	-
$2a_u \leftarrow 2b_{1u}$	$A_u \otimes B_{1u} = B_{1g}$	-	Απαγορευμένη	-
$3b_{2g} \leftarrow 2b_{1u}$	$B_{2g} \otimes B_{1u} = B_{3u}$	x	Επιτρεπτή	x
$2b_{3g} \leftarrow 1a_u$	$B_{3g} \otimes A_u = B_{3u}$	x	Επιτρεπτή	x
$2b_{2g} \leftarrow 1a_u$	$B_{2g} \otimes A_u = B_{2u}$	y	Επιτρεπτή	y
$3b_{1u} \leftarrow 1a_u$	$B_{1u} \otimes A_u = B_{1g}$	-	Απαγορευμένη	-
$2a_u \leftarrow 1a_u$	$A_u \otimes A_u = A_g$	-	Απαγορευμένη	-
$3b_{2g} \leftarrow 1a_u$	$B_{2g} \otimes A_u = B_{2u}$	y	Επιτρεπτή	y

Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο μόριο της αμμωνίας

Στο Σχήμα 9.1.4γ δόθηκε ένα ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα και τα απλοποιημένα σχήματα των ΜΟ της αμμωνίας που προέκυψαν από ένα κβαντοχημικό υπολογισμό και ο συμβολισμός τους με βάση τα ΒΠΣ τα οποία φέρουν. Με βάση τα ΒΠΣ των ΜΟ που υπεισέρχονται σε κάθε μετάπτωση, τα άμεσα γινόμενα των ΒΠΣ που δίνονται στο Παράρτημα ΙΙ και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας σημείου του μορίου (C_{3v}) η εφαρμογή του κανόνα επιλογής γίνεται ως ακολούθως.

Μετάπτωση $\Psi_j \leftarrow \Psi_i$	$\Gamma_i \otimes \Gamma_j$	Άξονες που ανήκουν στην $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$	Επιτρεπτό ή μη της μετάπτωσης	Πόλωση
$2e \leftarrow 1a_1$	$E \otimes A_1 = E$	(x, y)	Επιτρεπτή	x, y
$3a_1 \leftarrow 1a_1$	$A_1 \otimes A_1 = A_1$	z	Επιτρεπτή	z
$2e \leftarrow 1e$	$E \otimes E = A_1 + A_2 + E$	$A_1: z, E: (x, y)$	Επιτρεπτή	-
$3a_1 \leftarrow 1e$	$A_1 \otimes E = E$	(x, y)	Επιτρεπτή	x, y
$2e \leftarrow 2a_1$	$E \otimes A_1 = E$	(x, y)	Επιτρεπτή	x, y
$3a_1 \leftarrow 2a_1$	$A_1 \otimes A_1 = A_1$	z	Επιτρεπτή	z

Σύνοψη

1. Ο χαμιλτώνιος τελεστής φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου.
2. Κάθε μοριακό τροχιακό θα φέρει ένα από τα ΒΠΣ της ομάδας σημείου του μορίου.
3. Το σύνολο των μοριακών τροχιακών που προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά των ατόμων του μορίου αποτελεί βάση για την αναγωγή εκπροσώπηση του προκύπτει με βάση το σύνολο των ατομικών τροχιακών. Έτσι, από την αναγωγή της αναγωγίμης εκπροσώπησης που καταστρώνεται με βάση τα ατομικά τροχιακά προκύπτουν τα ΒΠΣ των μοριακών τροχιακών.
4. Το ΒΠΣ που φέρει κάθε μοριακό τροχιακό προκύπτει αν θεωρήσουμε το σχήμα του ως βάση για εκπροσώπηση και βρούμε τους χαρακτήρες για όλες τις κλάσεις της ομάδας σημείου.
5. Σε ένα μόριο του τύπου AL_n οι δυνατοί τύποι υβριδισμού για τους σ- ή π-δεσμούς A-L προκύπτουν από την αναγωγή της αναγωγίμης εκπροσώπησης που προκύπτει με βάση τα διανύσματα που παριστάνουν τα υβριδισμένα τροχιακά (σ) ή τα τροχιακά των ατόμων L (π) και τον εντοπισμό των ατομικών τροχιακών του ατόμου A που ανήκουν στα ΒΠΣ στα οποία αυτή αναλύεται.
6. Ένα ολοκλήρωμα μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν η προς ολοκλήρωση συνάρτηση φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν η προς ολοκλήρωση συνάρτηση δε φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος.
7. Το ολοκλήρωμα γινομένου κυματοσυναρτήσεων μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις δεν είναι το ολικά συμμετρικό ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος.
8. Οι συναρτήσεις που φέρουν διαφορετικά ΒΠΣ της ομάδας σημείου του συστήματος είναι ορθογωνικές.
9. Το ολοκλήρωμα στο οποίο υπεισέρχονται κυματοσυναρτήσεις και ένας τελεστής \hat{O} μπορεί να είναι διάφορο του μηδενός μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις είναι ή περιέχει το ΒΠΣ που φέρει ο τελεστής, ενώ είναι οπωσδήποτε ίσο με μηδέν αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι κυματοσυναρτήσεις δεν είναι ή δεν περιέχει το ΒΠΣ που φέρει ο τελεστής.
10. Μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου μεταξύ δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων με διαφορετική πολλαπλότητα spin είναι απαγορευμένες.
11. Μια μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου είναι επιτρεπτή με πόλωση x, y, z μόνον αν το άμεσο γινόμενο των ΒΠΣ που φέρουν οι δύο κυματοσυναρτήσεις που υπεισέρχονται στη μετάπτωση είναι ή περιέχει ένα τουλάχιστον από τα ΒΠΣ που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z αντίστοιχα, στην ομάδα σημείου του συστήματος.