

$$\Psi_+ = N_+ (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\int \Psi_+^2 dV = 1$$

$$N_+^2 (\Psi_A^2 + 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2)$$

$$N_+^2 \left\{ \int \Psi_A^2 dV + 2 \int \Psi_A \Psi_B dV + \int \Psi_B^2 dV \right\} = 1$$

$S = \text{επιπλήρωμα επικαλύψεως}$

Επειδή τα Ψ_A και Ψ_B είναι κανονικοποιημένα

$$\text{όχω: } \int \Psi_A^2 dV = \int \Psi_B^2 dV = 1$$

$$N_+^2 (1 + 2S + 1) = 1 \Rightarrow N_+^2 = \frac{1}{2 + 2S}$$

$$N_+ = \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}$$

$$\text{για } 1 + S \approx 1 \Rightarrow N_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{όχω } \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A + \Psi_B)$$

• Ολοκλήρωμα επικάλυψης (S) είναι το ολοκλήρωμα $\Psi_A \Psi_B dt$ (με dt το διαφορικό στοιχείο του όγκου). Στα δεσμικά μοριακά τροχιακά η επικάλυψη είναι θετική ($S > 0$) και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των πυρήνων αυξάνεται, οπότε δημιουργείται δεσμός. Αντίθετα, στα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά η επικάλυψη είναι αρνητική ($S < 0$) και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ανάμεσα στους δύο πυρήνες ελαττώνεται και επομένως δεν δημιουργείται δεσμός. Τέλος, στα αδεσμικά μοριακά τροχιακά η επικάλυψη είναι μηδέν ($S = 0$). Συνήθως η τιμή S έχει μικρή τιμή, γι' αυτό δεν λαμβάνεται υπ' όψιν στους υπολογισμούς του Ψ^2 . Ωστόσο, αυτό σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να υποβαθμίζει τη σημασία του S η οποία συνοψίζεται στα εξής σημεία:

«Η ισχύς του δεσμού είναι περίπου ανάλογη της τιμής του S . Αν το S έχει μηδενική ή αρνητική τιμή δεν σχηματίζεται δεσμός».

για $S=0$

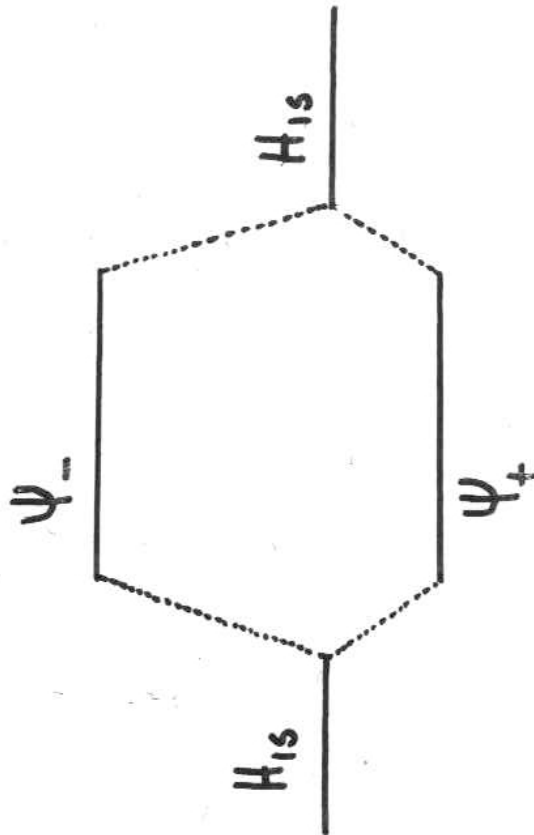
$$N_+ = N_- = 0.707$$

$$S \approx 0.59$$

$$N_+ = 0.56$$

$$N_- = 1.10$$

$$|E_- - E_{H_{1s}}| > |E_+ - E_{H_{1s}}|$$



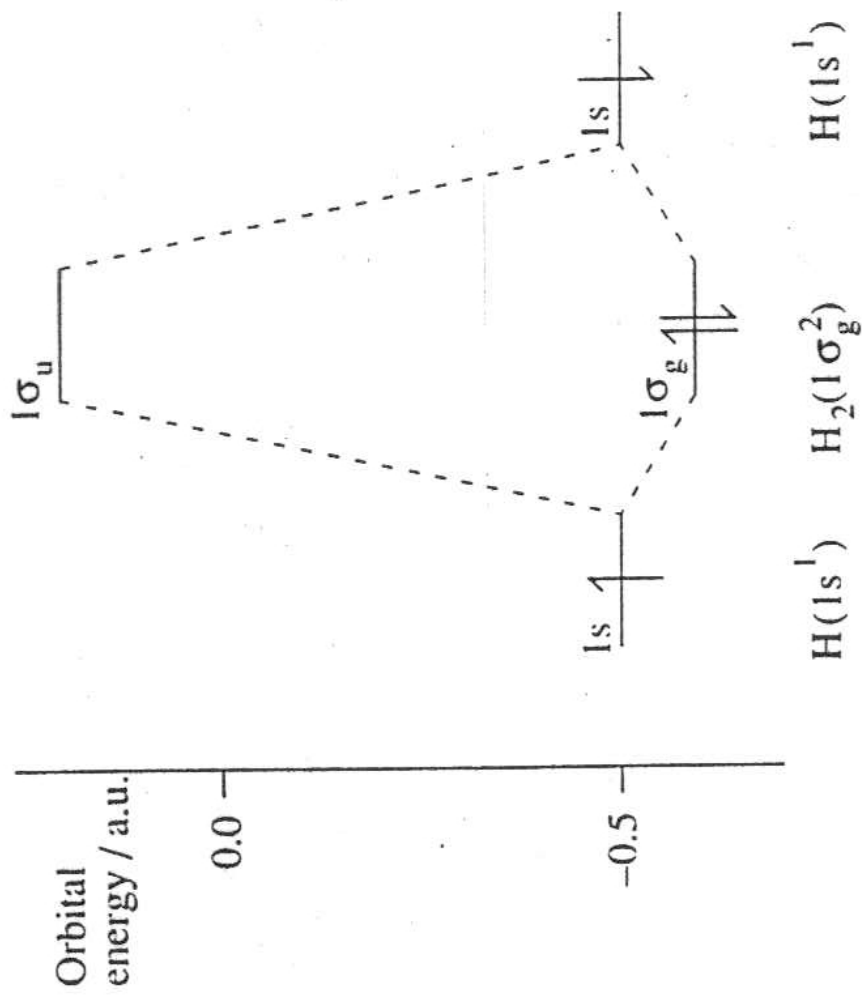
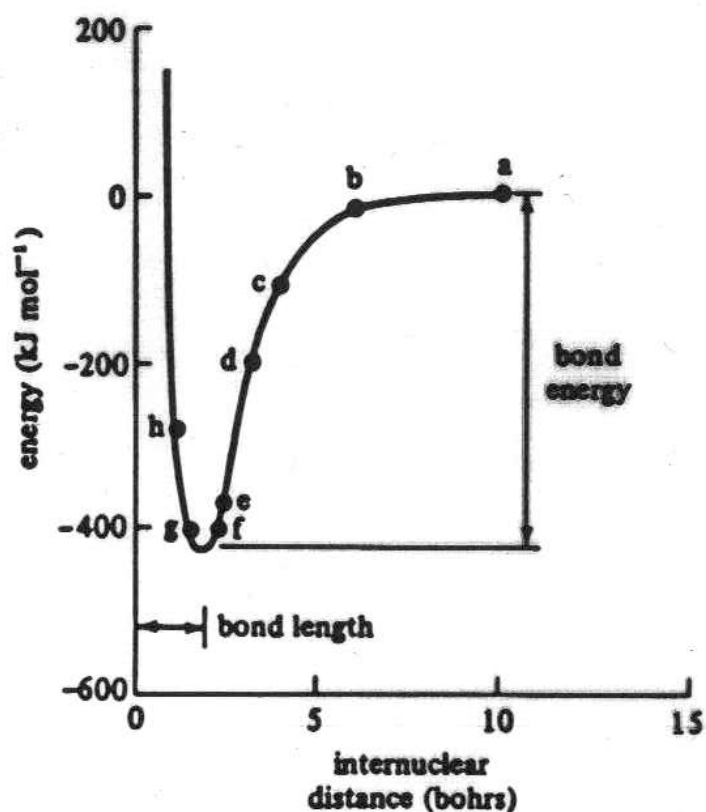
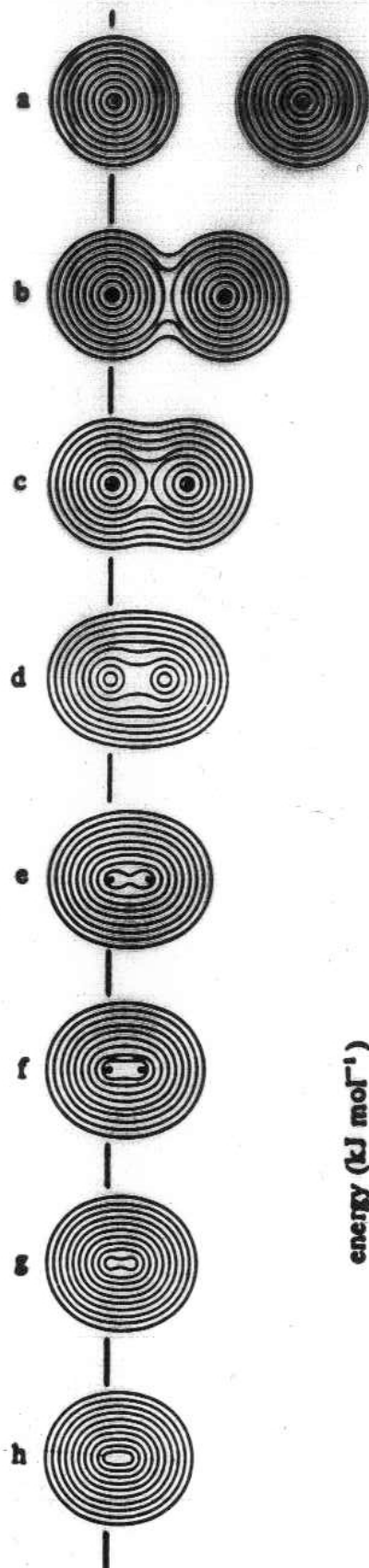


Fig. 5.3. A molecular orbital energy level diagram.



Formation of a hydrogen molecule by two hydrogen atoms. The left figures (a-h) show electron density contours at various internuclear distances as the two atoms come together. (The outer contours correspond to an electron density of 4.9×10^{-4} electron b^{-3} , where 1 bohr, abbreviated b, is 0.529 Å. The electron density at each succeeding inner contour is larger by a factor of 2.) The right figure shows the energy of the system at the same internuclear distances a-h. [SOURCE: A. C. Wahl, *Scientific American*, 222, No. 4, 54 (1970).]



a

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}$$

κυματική συνάρτηση για το σύστημα
των δύο ατόμων.

$$(-24 \text{ kJ/mol}, 90 \text{ pm})$$

b, f

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} \pm \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$$

$$(-303 \text{ kJ/mol}, 87 \text{ pm})$$

c

$\Psi \Rightarrow$ τα ηλεκτρόνια αλληλοθυρακίζονται
λαμβάνω υπόψη το Z^*
(-365 kJ/mol)

d



$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} \pm \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} + \lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \lambda \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)}$$

$$(-388 \text{ kJ/mol}, 74,9 \text{ pm})$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΙΜΗ: $-458 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 74 pm

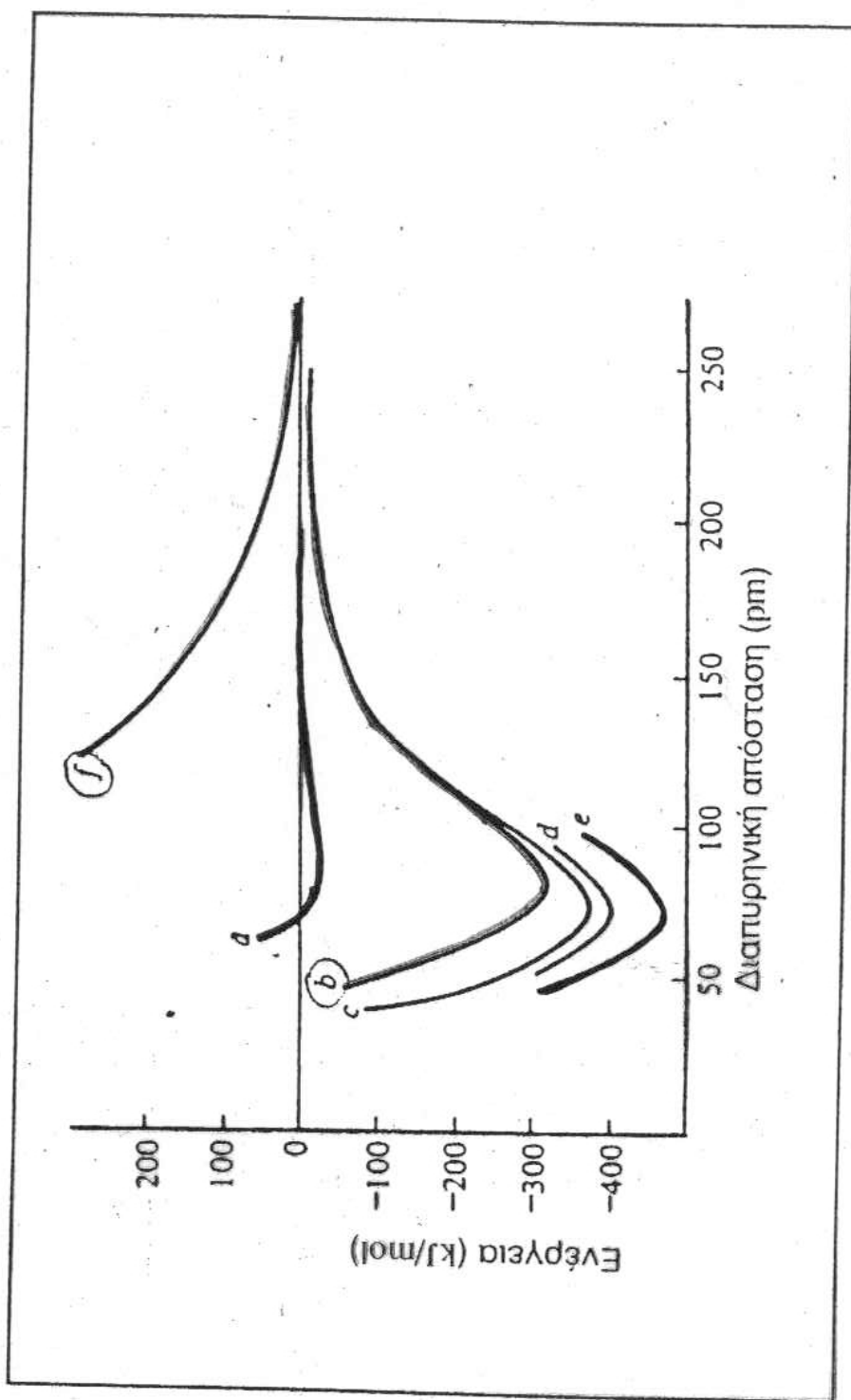


$$\underline{\Psi = \Psi_{b(1)} = \Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}}$$

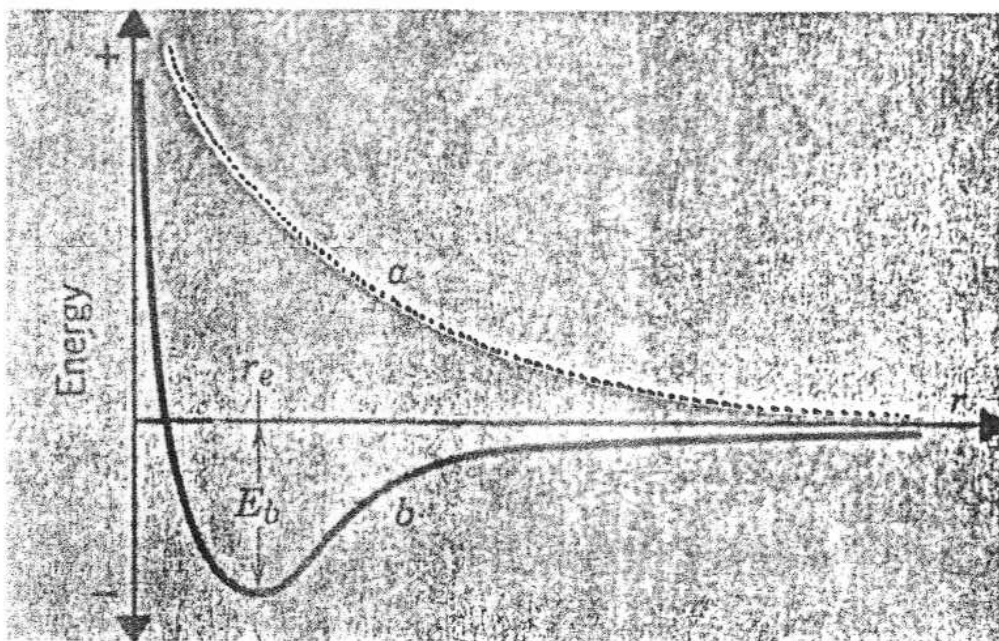
For a two-electron system such as H₂, the total wave function is the product of the wave functions for each electron

$$\Psi = \Psi_{b(1)} \Psi_{b(2)} = [\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}][\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}]$$

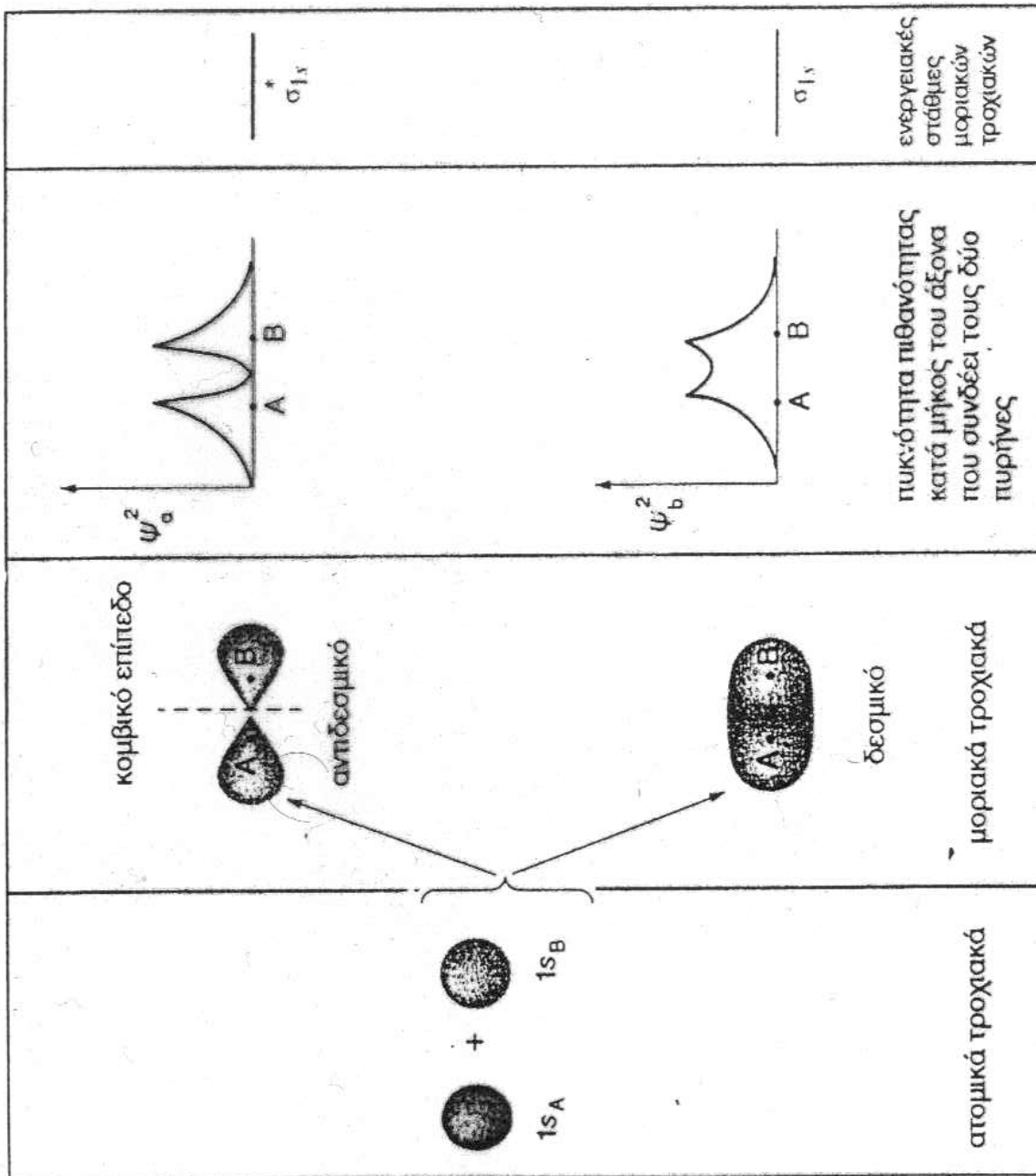
$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$$



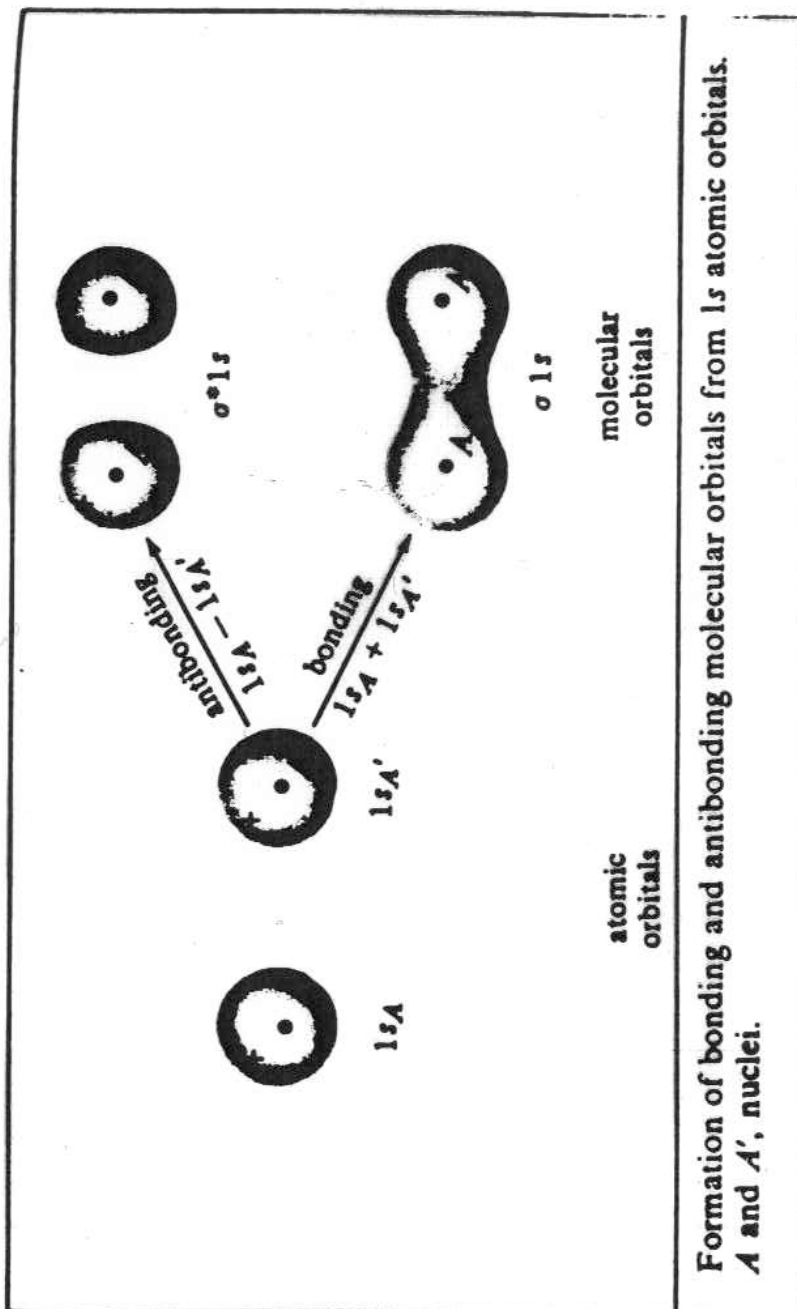
Σύγκριση τών θεωρητικών καμπυλών ενέργειας (a-d, f) για το μόριο H_2 με την πειραματική καμπύλη (e). Οι καμπύλες (a-d) δείχνουν τις διαδοχικές βελτιώσεις τής κυματικής συνάρτησης ψ (βλ. κείμενο). Η καμπύλη (f) δείχνει την απωστική αλληλεπίδραση δύο ηλεκτρονίων με παράλληλο spin

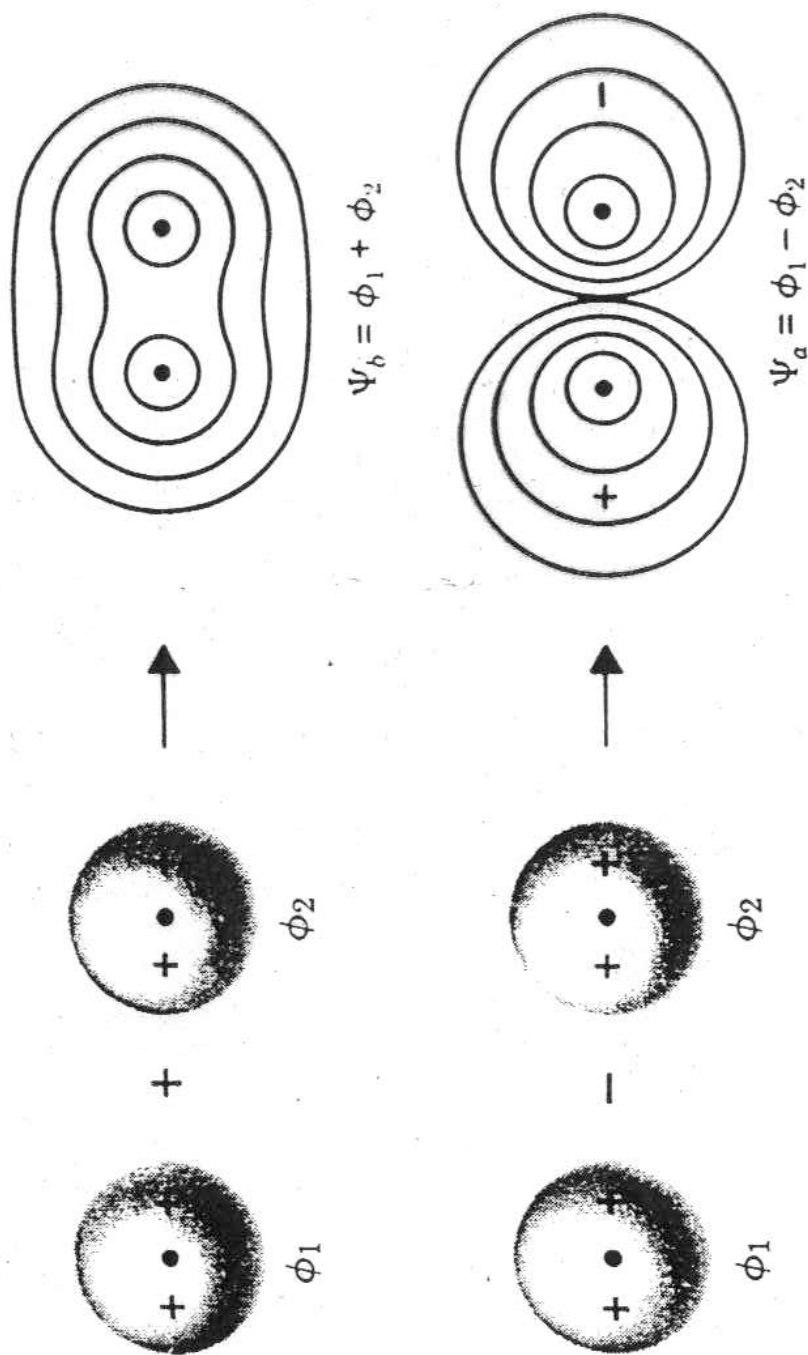


The variation of the energy associated with the antibonding orbital, Ψ_a (a-the solid white curve) and the bonding orbital, Ψ_b (b-the solid black curve) as a function of the distance r between the two atoms. The equilibrium internuclear distance r_e corresponds to the minimum in curve b. Here the stability associated with the bond is maximized.

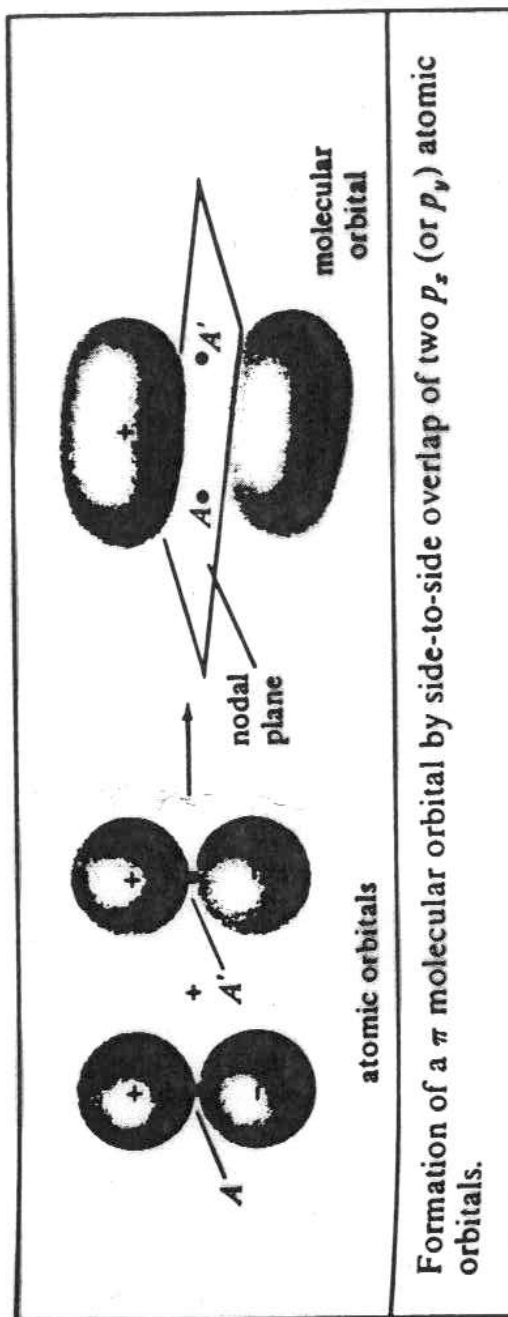
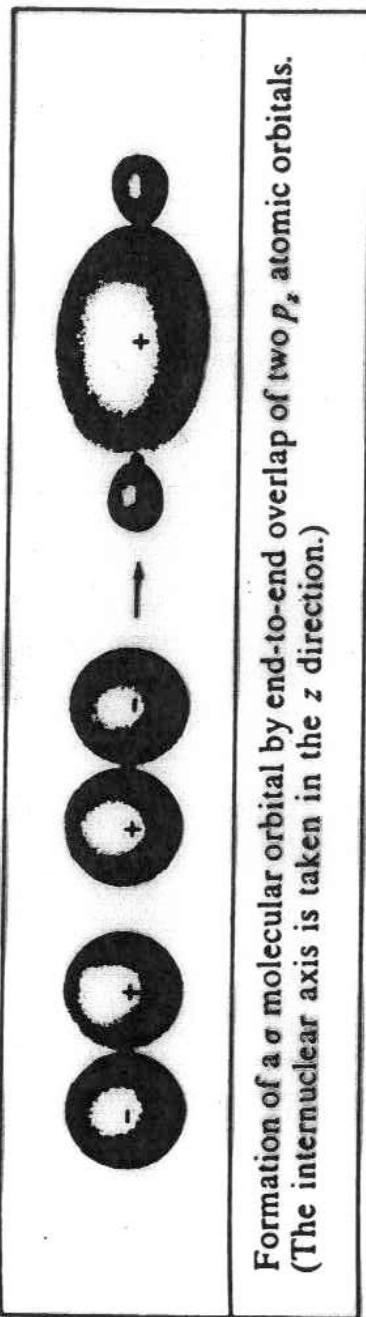


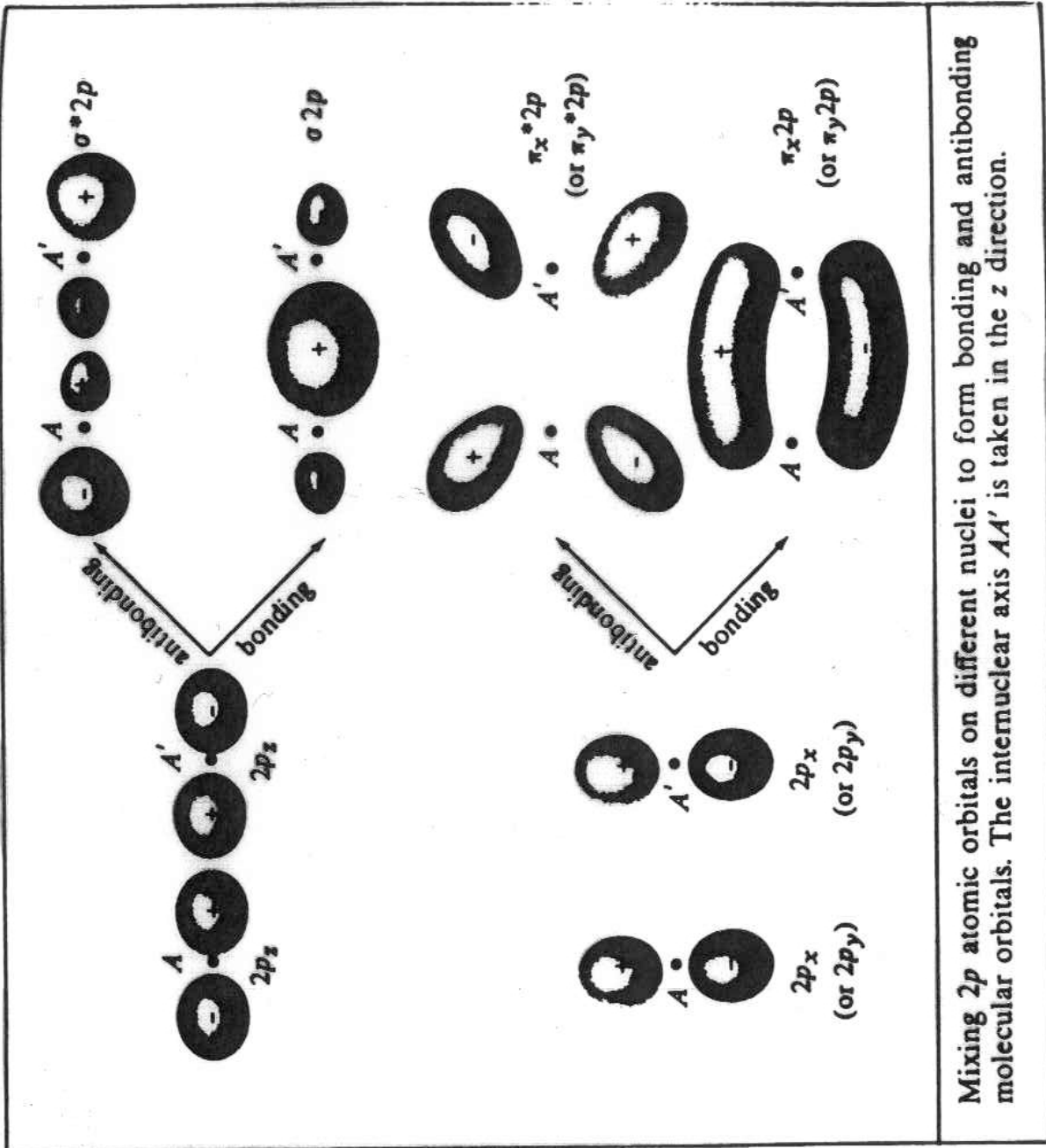
Σχηματισμός δεσμικού και αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού. Γραφική παράσταση της πυκνότητας πιθανότητας (ψ^2) και σχετικές ενεργειακές στάθμες μοριακών τροχιακών



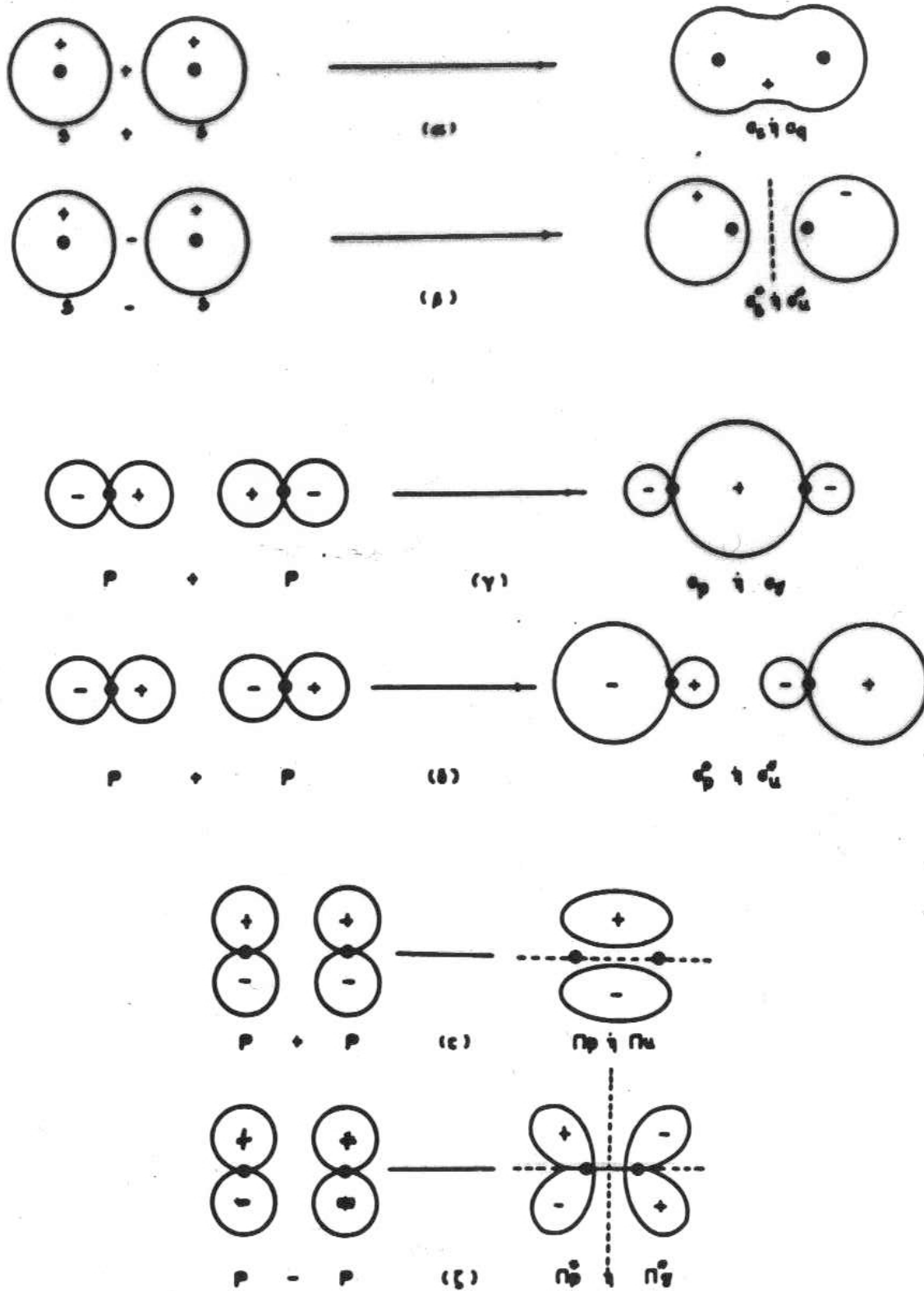


The 1s orbitals, ϕ_1 and ϕ_2 , on two hydrogen or helium atoms may combine to form either a bonding MO, Ψ_b , or an antibonding MO, Ψ_a . The sign of Ψ_b is everywhere positive. The sign of Ψ_a changes between the nuclei; a nodal plane exists here because the value of Ψ_a is zero at the midpoint between the atoms.

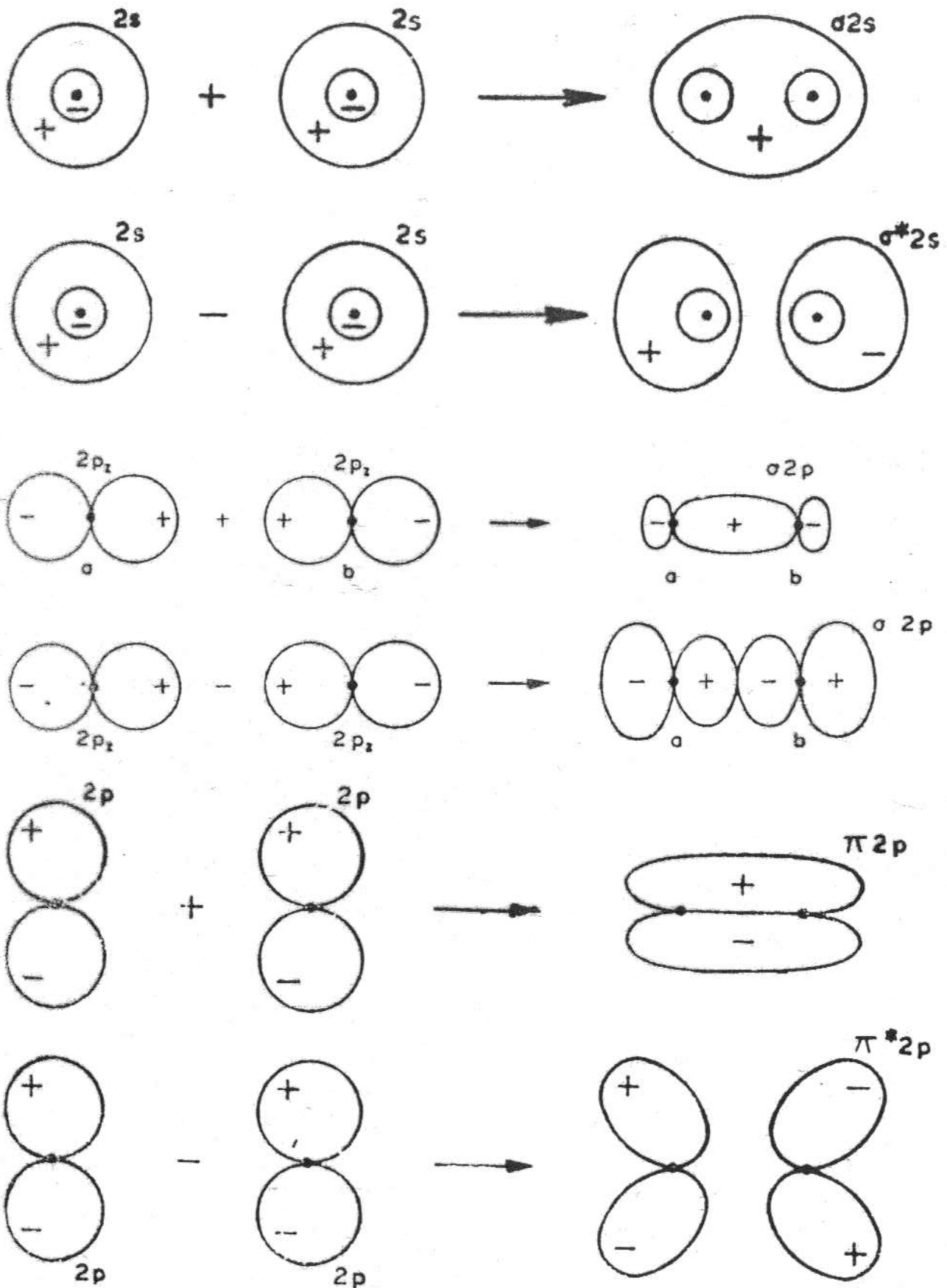




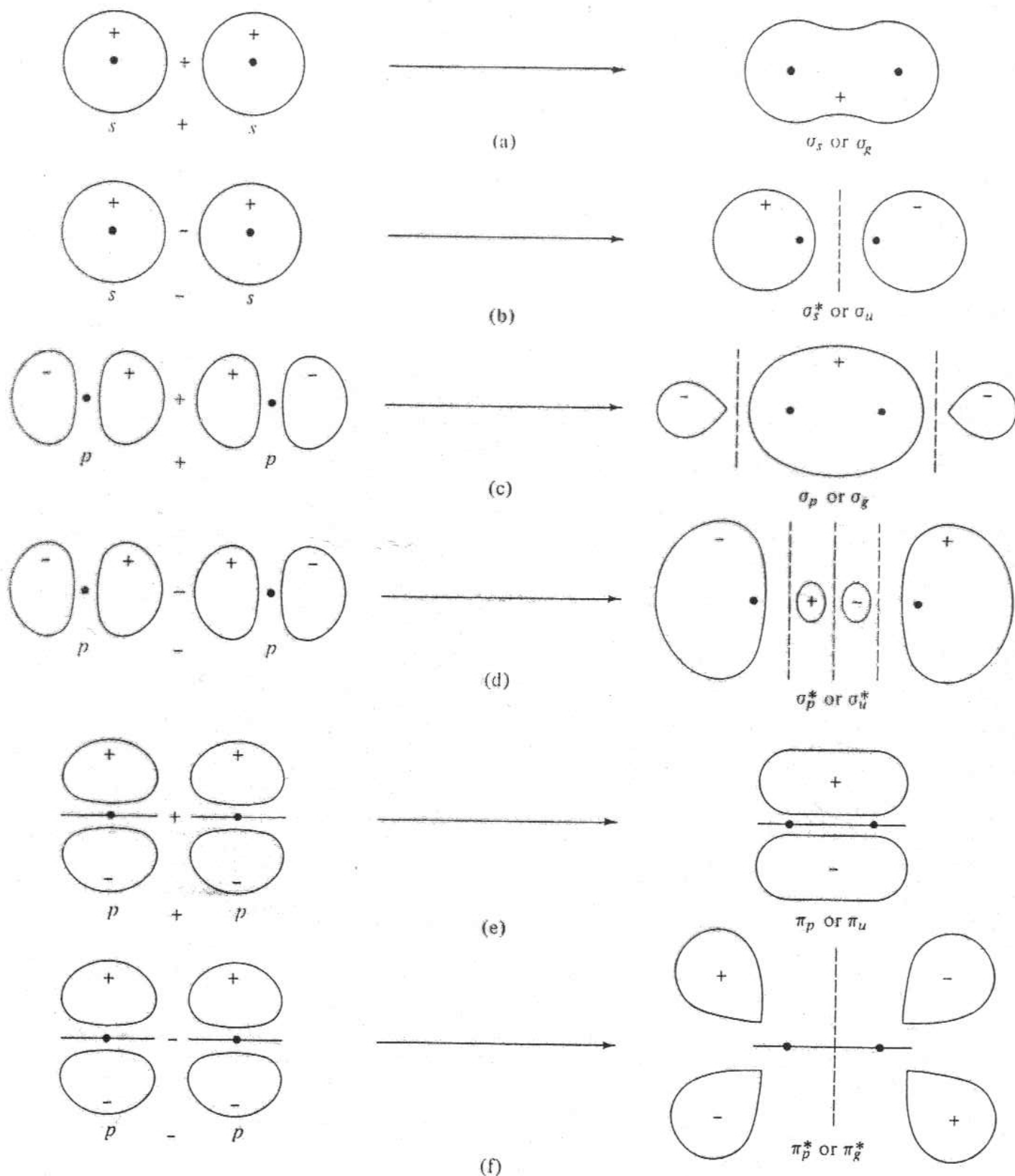
Mixing 2p atomic orbitals on different nuclei to form bonding and antibonding molecular orbitals. The internuclear axis AA' is taken in the z direction.



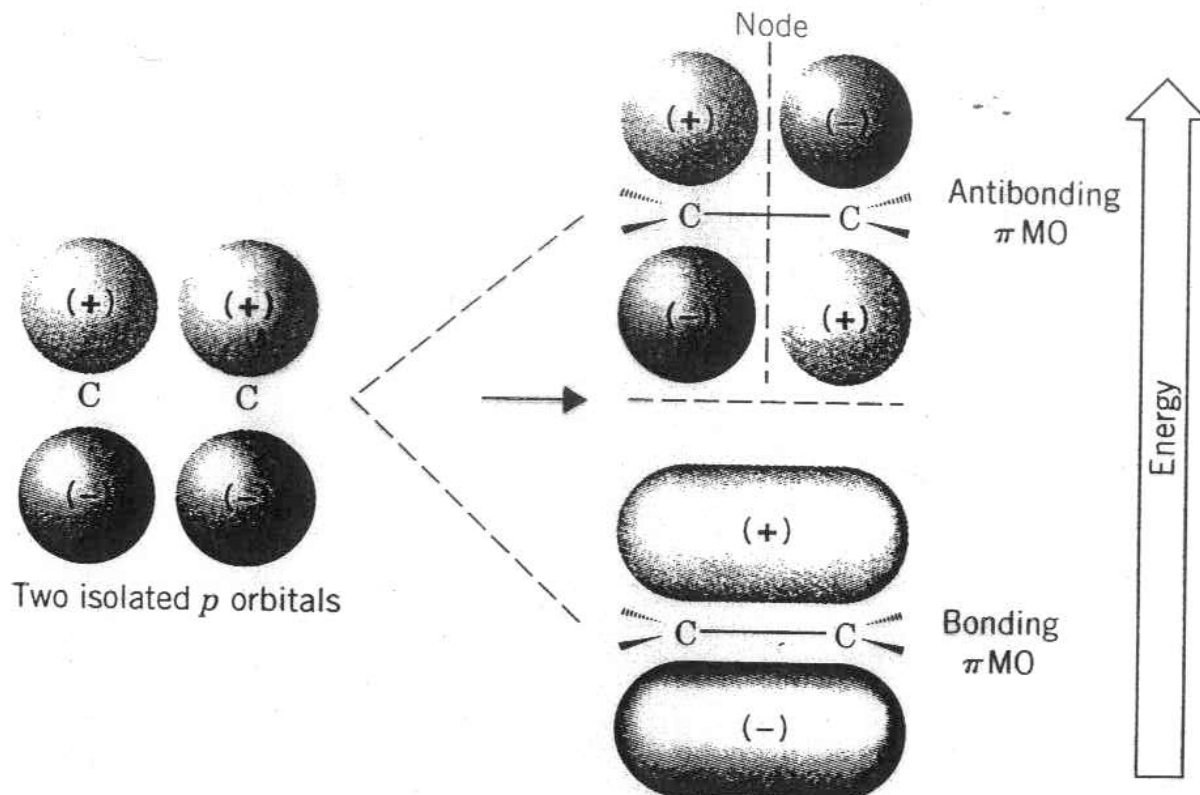
● Συμμετρία μερικών μοριακών τροχιακών και των αντιστοιχών ατομικών τροχιακών (α) -- (δ) τροχιακά σ. (ε) και (ζ) τροχιακά π. (α), (γ), (ε) δεσμικά τροχιακά. (β), (δ), (ζ) αντιδεσμικά τροχιακά. Τα αντιδεσμικά τροχιακά συμβολίζονται με αστερίσκο. Δείχνονται επίσης τα σημεία (+, -) της συναρτήσεως ψ.



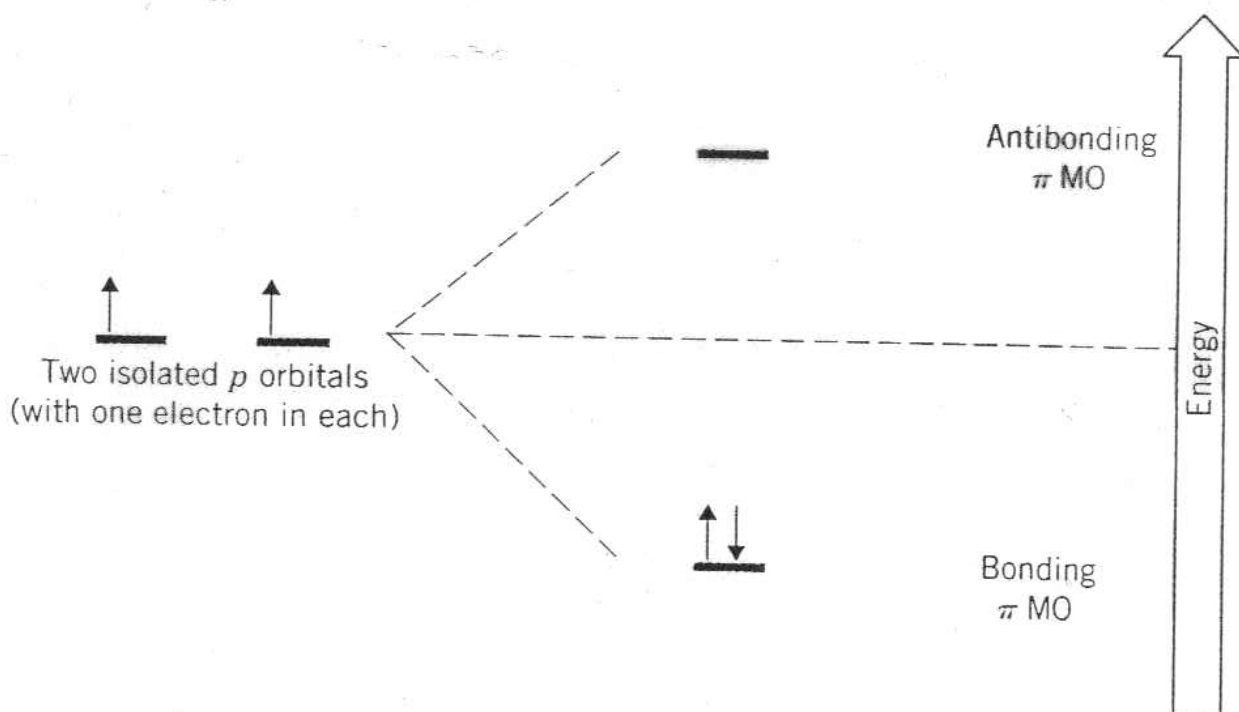
The formation of various excited state molecular orbitals from the hydrogen atom atomic orbitals.



Symmetry of molecular orbitals formed from atomic orbitals illustrating sigma ((a)–(d)) and pi ((e), (f)) orbitals, and bonding ((a), (c), (e)) and antibonding ((b), (d), (f)) orbitals. The orbitals are depicted by electron density sketches with the sign of Ψ superimposed.



or



How two p orbitals combine to form two π (pi) molecular orbitals. The bonding MO is of lower energy. The higher energy antibonding MO contains an additional node. (Both orbitals have a node in the plane containing the C and H atoms.)

$$\sigma_{1s} = 1s_A + 1s_B$$

$$\sigma_{1s}^* = 1s_A - 1s_B$$

$$\sigma_{2s} = 2s_A + 2s_B$$

$$\sigma_{2s}^* = 2s_A - 2s_B$$

$$\sigma_{2p} = 2p_{xA} + 2p_{xB}$$

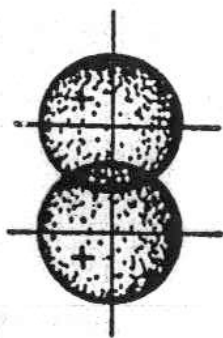
$$\sigma_{2p}^* = 2p_{xA} - 2p_{xB}$$

$$\pi_{2py} = 2p_{yA} + 2p_{yB}$$

$$\pi_{2pz} = 2p_{zA} + 2p_{zB}$$

$$\pi_{2py}^* = 2p_{yA} - 2p_{yB}$$

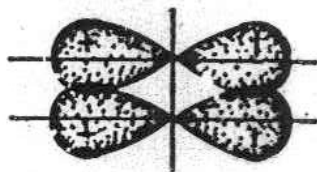
$$\pi_{2pz}^* = 2p_{zA} - 2p_{zB}$$



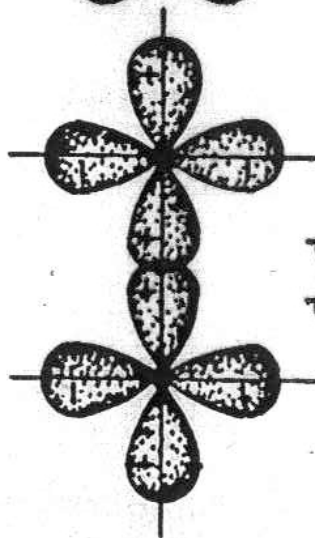
s-s



p-p

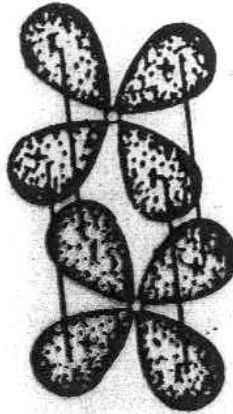


p-p



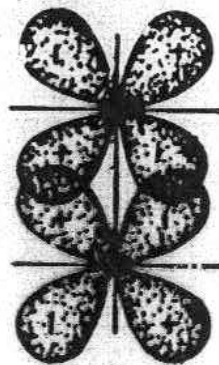
d-d

σ-δεσμοί



d-d

δ-δεσμοί



d-d

π-δεσμοί

Συγκεντρωτικά διαγράμματα επικάλυψης των τροχιακών στους σ,
π κλπ. ομοιοπολικούς δεσμούς