

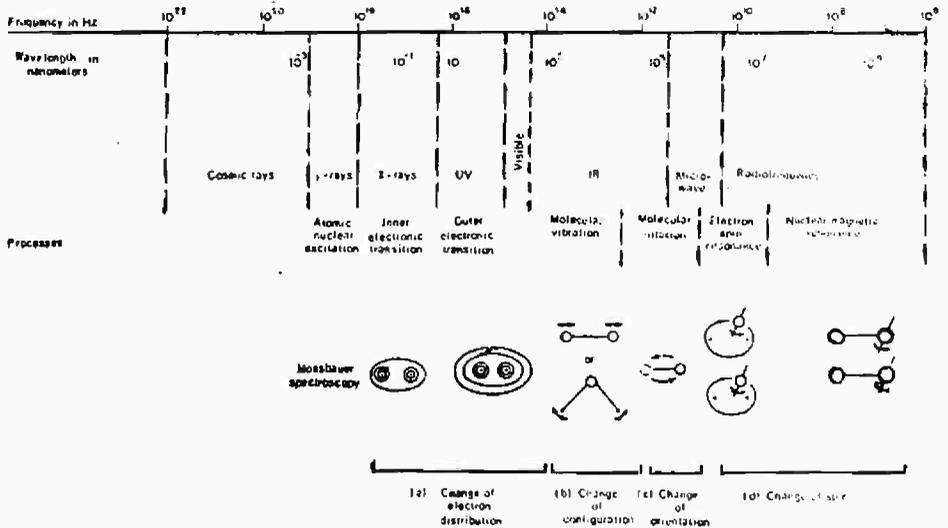
الفصل الثانى

خصائص الضوء والمادة

التفاعل بين المادة والضوء

يعتبر التفاعل بين الضوء والمادة هو الأساس للحياة فى هذا العالم. كذلك معلوماتنا لطبيعة العالم تكون موضوعة على مثل تلك التفاعلات، ولكى نفهم المادة نحن تحدث استعمال الضوء ولفهم الضوء يجب إدخال المادة. فبواسطة الضوء نحن نقصد الطيف العامل للأشعة الكهرومغناطيسية من شعاع الفاعلية إلى موجات الراديو، من هنا كلا من الضوء والإشعاع يستخدمان كمتراصفان شكل (1).

فمثلا نحن نستخدم أشعة (X)، وذلك لتفسير التركيب للجزيئات فى حالتها البلورية وكذلك استخدامه للمساعدة فى أنواع أخرى مختلفة لطرق التحليل المطيافية ولأجل فهم الشكل المعقد البنائى للذرة والجزيء. وبمعنى آخر. فلو رغبتنا لدراسة طبيعة الضوء، لذا فإننا سوف نسلطه على المادة حيث ينعكس أو ينفذ أو يشتت أو يمتص ثم بعد ذلك نفهم سلوكه. فمثلا: حزم الضوء لا تراها إلا إذا اعترها اجسام أخرى لكى ننعكس هذا الضوء فتشنته. كما فى تجربة تئدال. والمجهر سوف يبين الجسم فقط عندما يشتت الضوء الساقط وذلك بواسطة وضعه كصورة من خلال فتحة الإدراك العينية. وكل القياسات الضوئية توضع على مثل تلك التفاعلات، فى بعض لتلك التفاعلات الضوئية يمكن أن يسلك مسلك الجسم وفى البعض الآخر يأخذ سلوك حركة الموجة. لهذا للحصول لفهم الأساس لتفاعل المادة والضوء فيجب أولاً أن نفهم طبيعة الإشعاع وطبيعة المادة.



شكل (1): الطيف الكامل للإشعاع المغناطيسى

طبيعة الموجة للإشعاع:

من نظرية ماكسويل للإشعاع الكهرومغناطيسى نعلم أن سريان الضوء فى الفراغ فى شكل مجال كهربي متذبذب. هذا المجال يتولد بواسطة إما بتعجيل أو عدم تعجيل الجسيمات المشحونة التى تعمل كمنبع للإشعاع. ولو ان الجسيمات تتحرك بسرعة ثابتة. فالمجال الناتج عن الشحنة سوف يدفع الحركة والوسط سوف لا يشتمت الضوء. لكن لو وجد تعجيل، فإن المجال سوف لا يستطيع تتبع التغير وسوف يحدث خلل ويتوالد فى الفراغ وتتغير شدة المجال كدالة للزمن وسوف يعطى الوسط بهذا التعبير.

$$E_y = E_0 \sin 2\pi \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (1)$$

حيث E_y شدة المجال الكهربي فى اتجاه المحور y - ثابت بالنسبة الزمن والفراغ يعين بسعة الذنبية واتجاه المجال الكهربي يوجه على طول اتجاه الإزاحة لمتجه الموجة والذي يعرف باتجاه الاستقطاب كما أن السطح الممثل لمتجه الإزاحة هو سطح الاستقطاب والإشعاع. المنبعث من جسم متوهج أو منبع آخر عادة ما يكون عديم الاستقطابية وباستخدام وسيلة مناسبة يمكن لنا أن نوجه الإشعاع فى اى اتجاه، كما أن الربط لاقفلة لموجتين تستقطب فى مسطحات مختلفة سينشأ عنها خطوط خطية أو بيضاوية أو دائرية لأشعة مستقطبة.

شكل (٢) فى هذا الشكل تتولد الأشعة على طول المحور (x) بسرعة (C)

م/ثانية. والوحدات الأخرى التى نعين حركة الموجة هي:

λ طول الموجة (نانو ميتر) = 10^{-9} متر

ν التردد أو عدد الذنابات لكل ثانية بالهرتز Hz-

Λ سعة الذنبية عند أى نقطة x.

Λ_{max} - عكس العقدة.

C- السرعة م/ ثانية وهي (C) ثابتة.

T- الفترة الزمنية بالثانية وهي تساوى $1/\nu$

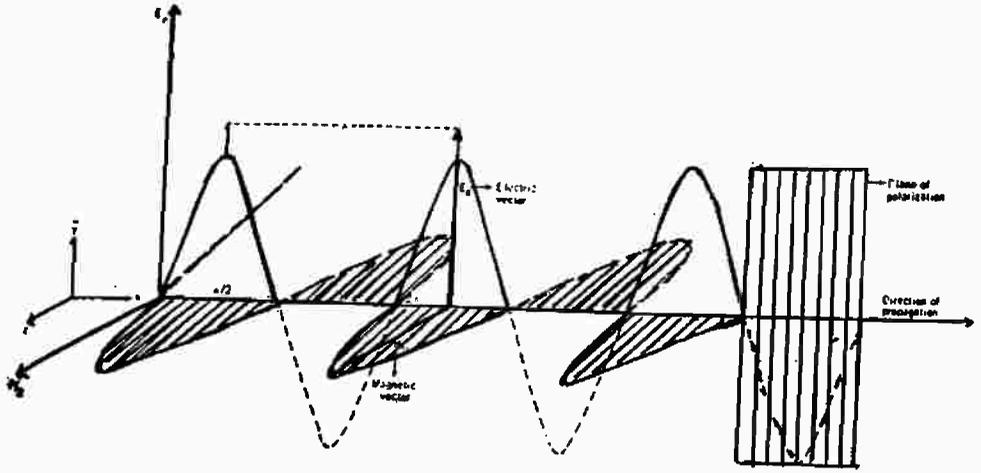
ν العدد الموجى سم⁻¹ وهي تساوى $1/\lambda$

ϕ السطح او الموجة وهو يساوى x/λ

$2\pi\phi = 2\pi x/\lambda$ = زاوية السطح أو الزاوية جا التى تعطى الإزاحة عند اى نقطة.

I = الكثافة او الشدة عند اى نقطة x وهي تساوى مربع الإزاحة عند تلك النقطة.

العقدة = نقطة حيث السعة عندها تساوى صفر.



شكل (٢): طبيعة وتوليد اشعاع الكهرومغناطيسي للسطح المستقطب.

كما ان تردد المجال الكهربى (E) يحدث مجال مغناطيسى لزاوية قائمة عليها كما لو كانت فى اتجاه الامتداد. وتردد المجال المغناطيسى على السطح مع المجال الكهربى وموجة اتجاه المغناطيسية عمودية على اتجاه المجال الكهربى وعلى العموم فإن تغير المجال المغناطيسى قد يعطى على الصورة الآتية:

$$H_2 = H_0 \sin 2\pi (vt - x/\lambda) \quad (2)$$

ومدى الاتساع للمجالين تكون العلاقة بينها هي:

$$E_0/H_0 = \sqrt{\mu/\epsilon}$$

حيث μ النفاذية المغناطيسية ϵ ثابت العزل الكهربى للوسط من حيث تولد الإشعاع. كما ان المجال الكهربى والمجال المغناطيسى يمكن أن يسلط معطيا عديد من مركبات للمجال

مجال كهربى ثنائى القطبية + كهربى رباعى القطبية + . . . + مجال مغناطيسى ثنائى القطبية

10^{-6}

5×10^{-6}

1

حيث الشكل يبين علاقة تلك الكثافات. وكما هو ملاحظ أن أهم المجال هو ثنائى القطبية الكهربى الداخلى فى تفاعلات بين الضوء والمادة.

خواص جسيمات الإشعاع:

الجسيمات قد نرمز لها بالكتلة (m) ويكون لها عزم (p) كمية التحرك أو بالطاقة

E، طبيعة الجسيمات الضوئية قد يمكن تخيلها على شكل حزم ضوئية أو كمية إشعاع لها

طاقة مقدارها hv وهذه القيمة تساوى E. حيث h- ثابت بلانك وعدديا 6.62×10^{-34}

جول ثانية كما أن واحد كم إشعاعى يساوى الفوتون. وطاقة الفوتون كما حددها اينشتاين

بالعلاقة $E = mc^2$ حيث m الكتلة، c سرعة الضوء فى الفراغ وقيمتها $10^8 \times 2.997925$ ثانية¹ وكتلة الإلكترون (m) قيمته 0.91096×10^{-30} ك جرام. وبالربط بين المعادلتين نحصل على:

$$mc^2 = hv \quad (4)$$

$$mc = h \frac{v}{c} \quad \text{عزم الفوتون}$$

ومن علاقة النظرية النسبية أن الكتلة الساكنة تكون صفر. وتصور الكم الذى أدخل بواسطة ماكس ماكسويل فى أواخر القرن الثامن عشر عن شرح توزيع الطاقة المشعة من الأسود فى حالة إتزان حرارى مع الوسط المحيط مع الجسم. كما أن الضوء ينتقل على هيئة فوتونات وقد اشتق هذا الفانون بواسطة اينشتاين فى أوائل القرن التاسع عشر.

طبيعة المادة المزدوجة:

الفهم الأساسى لطبيعة المادة قد أنهى بواسطة مبدأ عدم التاكيد لهيسنبرج Heisenberg's والذى ينص على قياس الوضع وكمية التحرك لجسيم صغير جدا ذات كتلة أصغر من الذرة أو دون الذرة، ما يكون فهنا خاطئ عندما نستخدم الإشعاع لدراسة تلك المادة: والنص الكامل فى هذه المواضيع أنه لا يمكن بأى حال من الأحوال معرفة مكان الوضع وكمية التحرك لجسيم دون الذرة فى وقت واحد. وهذا يعنى أن Δx - عبارة عن خطأ فى موضع الجسيم، وفى نفس الوقت للتجربة Δp عبارة عن التلازم الخطئى فى القياسات لكمية التحرك أو العزم. وهذه النتيجة $\Delta x \Delta p \simeq h$ فلو أن Δx صغيرة جدا فإن Δp تصبح كبيرة والعكس. وبالمثل الطاقة والزمن t - التبادلية الأزواجية $\Delta E \Delta t \simeq h$ هذه القاعدة لها تأثير أكبر فى دراستنا لتركيب المادة وقد تصدر بوهر المدارات والسبيل الوحيد لتعبير الحركية أو ديناميكية حركة الإلكترون فى الذرات لتعبير دوال احتمالية التوزيع والذى تعرف بالمدارات. وضرورة دالة إحصائية التوزيع نقترح فكرة ثلاث محاور للموجة القائمة. وفى عام (1924) اقترح دى بروجلى de-Broglie الطبيعة الأزواجية للمادة فى التعبير لطول الموجة λ لموجة الإلكترون والذى تعتبر متعلقة للعزم p للجسيم بالثابت بلانك h والتعبير p فى مصطلح طاقة النظام هو:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}}$$

حيث E الطاقة الكلية V - طاقة الوضع.

والتعبير لوصف حركة الموجة يمكن إيجاده بواسطة شرودنجر Schrodinger عام 1925 حيث أن معادلة شرودنجر تعتبر معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية. ولحل الطاقة وهو ما يعبر عنه بالطاقة الكلية لكل من الطاقة الحركية والوضعية.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] \psi + V\psi = E\psi \quad (5)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \bar{v} \right] = E\psi \quad (6)$$

حيث V معامل طاقة الوضع وهي تساوى $V_x + V_y + V_z$ ، ∇^2 معامل لابلاس وتساوى

$$= \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

واما معامل هاميلتون Hamiltonian operator وتعادل المعادلة:

$$\equiv -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \bar{v}$$

فى هذه المعادلة ψ تعرف دالة (اين) (eign) أو الدالة الذاتية وكذلك E - دالة ذاتية أو قيمة خاصة للطاقة، وبحل هذه المعادلة للدالة ψ كما يلى: $\psi_0, \psi_1, \dots + \psi_n$ التى يمكن إيجادها وبالمطابقة لكل دالة ذاتية حيث يوجد صفات للطاقات وهي $E_0 + E_1 + \dots + E_n$ إذا الإلكترون عندما يتحرك مقيد فى مجال جهد يمكنه فقط امتلاك طاقة واحدة لتلك الحركة ومقيد بظرف وهو أن الحركة توصف بواسطة الموجة القائمة.

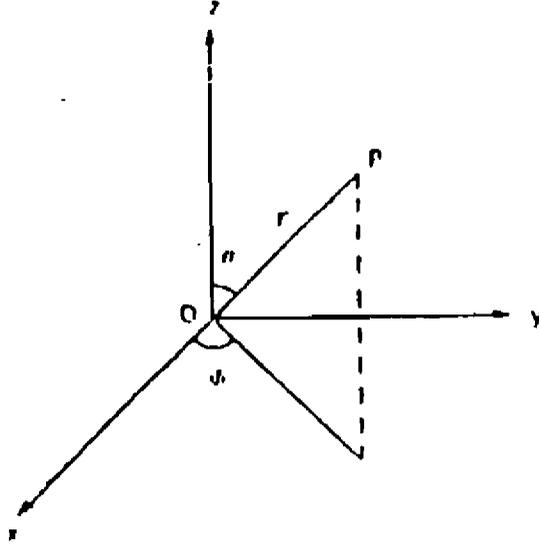
حالات الطاقة الإلكترونية للذرات:

تعتبر ذرة الإيدروجين أقل الذرات فى الجدول الدورى أو هى أقل بنية ذرية وعليها بنيت جميع الذرات حيث تحتوى لإلكترون وحيد ويجوار النواة بواسطة مجال وضعى v والتى تعطى بواسطة المعادلة $-e^2/r$ والحل الأمثل لمعادلة شرودنجر لتلك الحالة قد يكون ممكنا لو أن المعادلة قد يعبر عنها بالمحاور القطبية (r, θ and ϕ) وعليه يمكن حل المعادلات (المحاور القطبية) إلى ثلاث معادلات مستقلة كل معادلة تحتوى فقط على متغير واحد فقط.

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \theta(\theta) O(\phi)$$

والحل لتلك المعادلات الثلاث $R(r) \theta(\theta) O(\theta\phi)$ تدخل أعداد الكم n, l, m والتى تأخذ قيم عددية صحيحة مثل تلك المطلوبة فى نظرية الكم هذه الأعداد هي:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$



شكل (٣): المحاور القطبية r, θ, ϕ ، والتحليل لدوال الموجه الكلية.

n - عدد الكم الأساسي: يبين حالة الطاقة للنظام ومتصلة بأبعاد المدارات وكل مدار له عدد (n) الذي يأخذ عقدة تشتمل واحد عند لا نهاية. n - تأخذ القيم من واحد إلى ما لانهاية (∞) .

ℓ عدد الكم الجانبي أو الثانوي أو مدار العزم الزاوي: وينشأ عدد الكم الذي يرجع إلى حركة الإلكترون في مداره. العزم الزاوي هو عبارة عن قيمة لمتجه لقيمة ناتج عن المعادلة $\sqrt{\ell(\ell+1)}h/2\pi$. هذا العدد متصل للشكل الهندسي أو شكل المدار حيث تأخذ الرموز s, p, d, f, \dots والمقابل للحد (ℓ) لتلك القيم $0, 1, 2, 3, \dots$ على التوالي. والقيمة للحد (ℓ) محكومة بواسطة عدد الكم الأساسي (n) مثل تلك القيمة تأخذ المقدار $(n-1)$ فمثلا عندما

$$n = 1, \ell = 0; n = 2, \ell = 0, 1; n = n, \ell = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

فالذرة (H) فمجموعة قيم ℓ لأجل إيجاد مدار (n) بأخذ نفس الطاقة بمعنى أنهم متساوون والعزم كمية التحرك يعطى قيم ذاتية لمعامل العزم الزاوي (L^2) .

$$L^2 \psi_{n,\ell} \pm m = \ell(\ell+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \psi_{n,\ell} \pm m \quad (8)$$

m عدد الكم المغناطيسي ويوضح اتجاه المدار في الفراغ وهو مؤثر في وجود مجال مغناطيسي خارجي والمعروف بمجال زيمان أو تأثير زيمان (Zemann effect) ويقابله مكون العزم الزاوي (L_x) في اتجاه المجال ففي عدم وجود المجال كل مدار له القيم (ℓ, n) هو $(2\ell+1)$ وهي مجموعة متساوية تأخذ القيم الآتية:

$0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ فعدد الكم المغناطيسي للعزم عبارة عن دالة ذاتية أو مميزة للمعامل (L_z) مثل ذلك:

$$L_z \psi = \pm m \frac{h}{2\pi} \psi \quad (9)$$

الرسم يبين لنصف القطر ودالة التوزيع الدائري للقيم $n = 1, 2, 3$ كما في الشكل (٤). مفهوم آخر أساسي مهم سوف ينضم للنظام وذلك لنظام يحتوي لأكثر من الإلكترون وعدد الكم المغزلي (s).

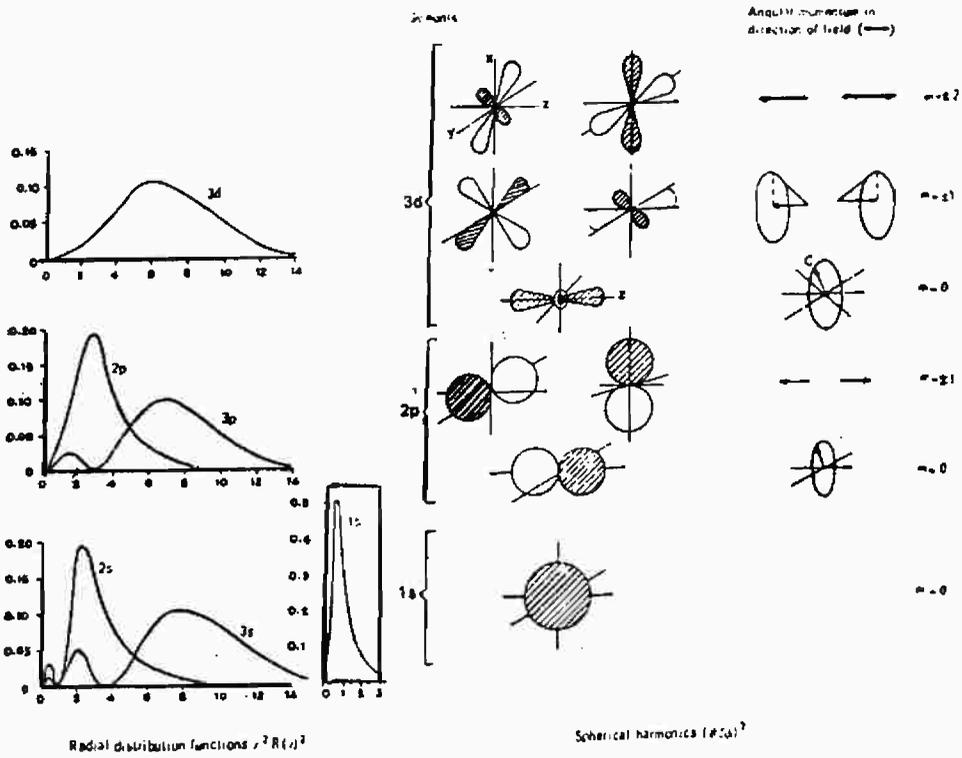
S - عدد الكم المغزلي: وينشأ عن الإلكترون على المحور الموضح في وجود مجال مغناطيسي وهذا الشكل يولد عزم زاوي ويقابله كمية مقدارها المعادلة $\sqrt{s(s+1)h/2\pi}$ والرمز (s) يأخذ قيمتين فقط أحدهما $1/2$ والثانية $-1/2$ حيث من المفترض أنها صفة جوهرية للإلكترون، وهذه الصفة لا يمكن اشتقاقها من معادلة شرودنجر ولكنها تشتق أو توف بشكل تجريبي بواسطة ألين- بيك وجود سميت Goudsmit & Uhlenbeck لتفسير التركيب المزدوج للطيف المنبعث للمعادن القلوية. عدد الكم المغزلي يؤكد بواسطة مبدأ عدم الاستثناء لباولي، والذي ينص على لا يمكن لإلكترونين لها نفس القيمة من أعداد الكم الأربع (n, ℓ, m and s) وهذا يعني أنه يمكن لإلكترونين أن يأخذ (n, m and ℓ) ولكن يختلفا في عدد الكم المغزلي.

فمثلا غاز الهليوم - يأخذ إلكترونين لهما نفس عدد الكم $\ell = 0, n = 1, m = 0$ ولكن أحد الإلكترونات $+1/2$ والآخر $-1/2$.

وعليه فإن دالة الموجة للغزل الإلكتروني لهذا يمكن أن تكتب كما يلي:

$$\Phi = \psi_{n,\ell,m,s} \sigma_s$$

حيث ψ عبارة عن دالة للفراغ، σ معتمدة على محاور الغزل فقط وعدديا $(+1/2)$ قد تدل بتلك α ، $(-1/2)$ σ معدل بتلك β



أنصاف أقطار دوال التوزيع

$$r^2 R(r)^2$$

الدوائر التناسقية

$$(\Phi, \phi)^2$$

شكل (4): دوال التوزيع أنصاف أقطار والدوائر للمدارات الذرية

تفاعل مدارات العزم الزاوي والغزل:

العزم الزاوي (كمية التحرك) والغزل للإلكترون من المتوقع التفاعل مع بعضها. ويمكن التنبؤ عن ناتج العزم الزاوي وذلك بواسطة قاعدة الاتجاه الإضافية والذي يمكن أن يأخذ عدة احتمالات كما في التوجيه الكمي بمدارات والمعينة بواسطة القيم للرمز m . فمع واحد إلكترون في مدار غير ممثلي الطاقة، فالعزم الزاوي المداري $\sqrt{\ell(\ell+1)h/2\pi}$ والعزم الزاوي المغزلي $\sqrt{j(j+1)h/2\pi}$ حيث j مجموع العزم الزاوي لعدد الكم. بالنسبة لواحد إلكترون نجد فقط قيمتين للرمز (j) لأي قيمة معينة للحالة (ℓ) $(j = \ell + 1/2)$ أو $(j = \ell - 1/2)$ زما عدا بالنسبة $\ell = 0$ وبمعنى بالنسبة للإلكترون (s) فالقيمة المطلقة للرمز (j) ، $j = 1/2$ وبالنسبة لذرة الصوديوم لإلكترون أحادي في مدار التكافؤ وقيمة إمكانية J هي $1/2, 3/2, 5/2$.

وعندما يكون عدد الإلكترونات أكثر من واحد، حيث يوجد أكثر من احتمالية لمثل هذا التفاعل، وبالنسبة للمدار الكامل الطاقة أو المكتمل للإلكترونات فإن الإسهامات الفردية

للإلكترون تفقد بعضها البعض وعليه فإن مجموع العزم الزاوي صفر. وبالنسبة لإلكترونين لمدار غير مكتمل حيث مدار العزم الزاوي سوف نرمز لها بالرمز l_1 ، l_2 والعزم الزاوي للمدار S_1 ، S_2 ويكون التفاعل كما يلي:

1- l_1 مع l_2 تعطى L ، S_1 مع S تعطى L ، ويتبعه بواسطة التفاعل بين S ، L لتعطى J .

2- l_1 مع S_1 تعطى J_1 ، l_2 تعطى J_1 يتبعه بواسطة التفاعل بين J_1 ، J_2 لتعطى J .

فالتفاعل للنوع (١) يعرف L-S الأزواجى (المزدوج) روسيل - ساوندرز الأزواجى Russell - Saunder, Coupling ومن قاعدة الإضافة الاتجاهية القيم يجب أن تختلف بواحد فى وحدة $h/2\pi$ والقيم الممكنة للحد (L) والحد (S) هما.

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |L_1 - L_2| \quad (11)$$

$$S = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), \dots, |S_1 - S_2| \quad (12)$$

$$J = (L + S), L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (13)$$

فبالنسبة لعدد من الإلكترونات (N) فإن متجه الإضافة سيقود إلى واحد بواحد ليعطى المجموع L. وبنفس الطريق يمكن إيجاد S واخيرا فإن عملية الأزواج ستعطى (J) حيث المقدار $(2S + 1)$ قيمة للحد J عند $L > S$ وقيم $(2L + 1)$ عند $L < S$.

كما أن لعدد الإلكترون فالرمز لقيمة (L) تكون

$$S(L = 0), P(L = 1), D(L = 2), F(L = 3),$$

مشابه لتلك الرموز الآتية f, d, p, s, بالنسبة لواحد إلكترون. فالرمز S عن $L = 0$ أو S وعندما $l = 0$ سوف لا يحدث تعارض مع عدد الكم المغزلى S بالنسبة لأنظمة عديدة الإلكترون، S بالنسبة لعدد الكم المغزلى الفردى.

النوع الثانى (٢) تفاعل المدار المغزلى يعرف بالمزدوج Z، فلكل إلكترون Z تأخذ

القيم $L + S > L - S$ علاوة على ذلك فإن قيم Z هذه تزوج لتعطى مجموع J. فالأزواج (j - j) سيكون ملاحظ فى الذرات الثقيلة ($Z > 30$).

$$J_1 = (l_1 + S_1), (l_1 + S_1 - 1), (L_1 + S_1 - 2), \dots, |L_1 + S_2| \quad (14)$$

$$J = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), \dots, |j_1 - j_2| \quad (15)$$

حيث S_1 ، L_1 عبارة عن مدار لإلكترون واحد وأعداد العزم الزاوى المغزلى على

التوالى بالنسبة لأول إلكترون وأن Z يمكن أن تكون ١، ٢، ٣، ٤، الخ.

فى هذه الحالات حيث الأزواج الملاحظ هو (j - j)، فربما تكون حالة الطاقة يمكن تمثيلها بالقيمة J فقط وهى الآن عدد الكم المضبوطة.

تفاعلات بين الغزل والمدار سيؤدي القفز لحالات الطاقة إلى القيم $(2S + 1)$ والتي تعرف بالتعددية لكل حالة طاقة معينة فبالنسبة لواحد - إلكترون يمكن للذرات تتزاوج حالتها. وبالنسبة لذرات ثنائي- الإلكترون يمكن الذرات أن تكون أحادية أو ثلاثية. وبالنسبة لذرات ثلاثية الإلكترون- ازدواجية ورباعية يمكن حدوثها وبالنسبة لذرات رباعية الإلكترون ثلاثية وخماسية يمكن أن تتوالد وهكذا.. فالعدد الفردي للإلكترون تنشئ عدد زوجي، بينما العدد الزوجي للإلكترون ينشئ عدد فردي. والوصف التام لحالة الطاقة للذرة قد يمكن تمثيله بالرمز التالي:

$$(n^{2S+1} L_j)$$

كمثال $(6^3 \rho_1)$ - حالة الزئبق تعني أن الطاقة الكلية للحالة المقابلة للعدد $n = 6$ والعزم الزاوي المداري هو $L = 1$ والتعددية تصبح ثلاثة، إذا هي طاقة ثلاثية والغزل لتكافؤ الأثنين الإلكترون يجب أن يكون موازيا $(S = 1)$ والقيمة التخصصية للحد J هو $\ell(j+1)$ ، إذا ذرة الزئبق العادية لها إلكترونات زوجية مع غزل معاكس لكل منها في المدار S وتكون حالة طاقة مثارة، حيث $6S$ - إلكترون سوف ترحل إلى $6P$.

بنفس الطريق ذرة الصوديوم يمكن تنتقل إلى مستويات ازدواجية $3^2P_{1/2}$ or $3^2P_{3/2}$ حيث يكون القفز يؤدي إلى مدار غزل ازدواجي. وعندما مثل تلك الذرات تعود إلى الحالة الأرضية الثابتة. حيث يوجد الخطوط المعلومة D للصدىوم شكل (٥) المخطط لمستوى الطاقة المناسب والذي قدمه هوند والمسمى بقاعدة هوند Hund's rule كما يلي:

القاعدة الأولى: فبالنسبة لإلكترونات متساوية، مع تلك التعددية العالية تكون الأكثر ثباتا. القاعدة الثانية: من بين المستويات التي تحتوي نفس التركيب الإلكتروني تعتبر الأكثر ثباتا هي واحدة فقط مع أكبر قيمة (L) .

القاعدة الثالثة: ينشأ موضعين من الحالات مع القيم المعطاة (L) ، (S) وهما (i) لو أن المدار الفرعي يحتوي على عدد أقل من نصفه من الإلكترونات، فهذه الحالة مع أقل قيمة (L) هي الأكثر ثباتا، (ii) لو أن المدار الفرعي يكون نصفه أو أكثر من النصف. إذا تلك الحالة مع قيمة عظمى (J) تكون الأكثر ثباتا فالتعددية السابقة تعرف بالتعددية العادية والأخير مقلوب التعددية.

مثال: التفاعل بين اثنين من الإلكترونات في المدار P لذرة كربون.

من المعلوم أن التركيب الإلكتروني للكربون هو $1S^2, 2S^2, 2P^2$ وكما هو ملاحظ أن المدارات مكتملة المدار وبالتالي لا يساعد تجاه مجموع العزم الزاوي (كمية التحرك) ولكن فقط يمكننا هنا اعتبار المدار P المحتوى على اثنين من الإلكترونات.

$$\text{إذا } \ell_1 - 1, \ell_2 - 1$$

$$L = (\ell + 1), (\ell + 1 - 1), (L + 1 - 2) = 2, 1, 0$$

والتركيب الأخير هو

$$\ell_1 - \ell_2 \text{ or } (\ell - \ell) \text{ or } (1 - 1) = 0$$

وبالنسبة لاتجاه العزل

$$S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad \text{and} \quad S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

غزل غير مزدوج

غزل ازدواجي

وقيم J الممكنة المشتقة

$L = 2$	$L = 1$	$L = 0$
$S = 1$	$S = 1$	$S = 1$
$J = 3, 2, 1$	$J = 2, 1, 0$	$J = 1$

حالات الطاقة

${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1,$	${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0,$	3S_1
$L = 2$	$L = 1$	$L = 0$
$S = 0$	$S = 0$	$S = 0$
$J = 2$	$J = 1$	$J = 0$

1D_2,	1P_1	1S_0	حالة الطاقة
------------	-----------	-----------	-------------

كما هو ملاحظ وجود عشرة إمكانيات لمبدأ الاستثناء لباولي لكل الثلاث حالات 3D فيما بعد يعينون للتركيب $(L = 2)$ $\ell_1 = \ell_2 = 1$ ومن هنا يجب أن يختلف الغزل لإيجاد الحالة الفردية Singlet state. والحالات المسموح بها لنزرة الكربون هي 1D_2 ، 1P_0 ، 2P_1 ، 2P_2 ، و 1S_0 . ومن قاعدة هوند الترتيب لمستوى الطاقة هو (2P - أكبر تعددية) أقل 1D (أكبر عزم زاوي) أقل 1S . هذه التخطيطية ترى في الشكل (6).

في وجود المجال المغناطيسي مزيد من القفز إلى $(2J + 1)$ حيث يحدث تساوى فراغى لمستويات الطاقة. هذه يقابلها لعدد للقيم التي يكن حسابها بواسطة عدد الكم المغناطيسي M للمدى من $-J > M > +J$ تأثير زيمان.

قفز مماثل يمكن حدوثه في وجود المجال الكهربى بالضبط لشدة أكبر من 10^5 فولت سم⁻¹ (تأثير استارك) (Stark effect). ويكون أقصى قفز في شكل الطاقة سوف يتناسب لمربع شدة المجال الكهربى.

٢- التفاعل بين (d, P):

$$\begin{aligned} \ell_1 = 1 \quad \text{and} \quad \ell_2 = 2 \\ L = 3, 2, 1, \quad S = 1, 0 \\ J = 4, 3, 2 \quad \text{when } L = 3 \text{ and } S = 1 \end{aligned}$$

٣- التفاعل بين إلكترونين:

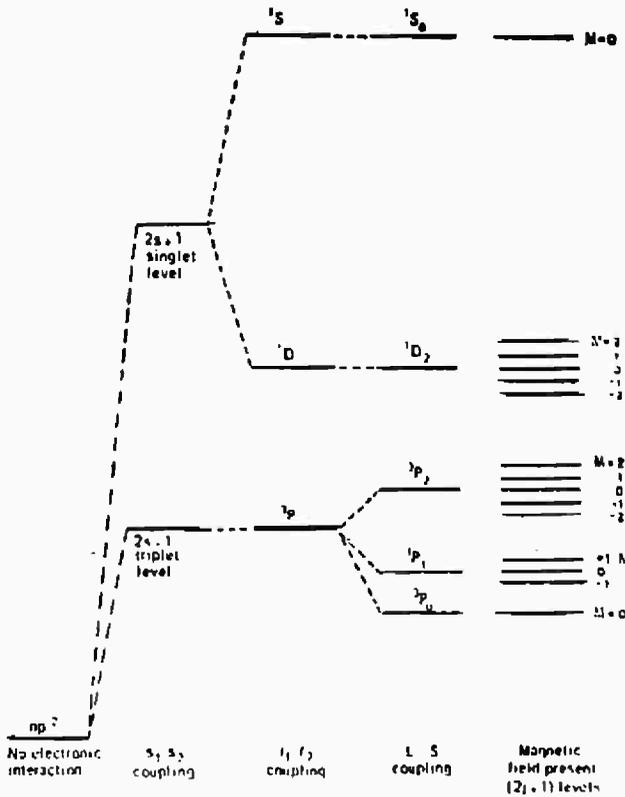
$$\begin{aligned} \ell_1 = 2, \ell_2 = 2, L = 4, 3, 2, 1, 0 \\ S = 1, 0; \quad J = 5, 4, 3 \text{ when } L = 4 \text{ and } S = 1 \end{aligned}$$

٤- مدارات الطاقة للأيونات الأرضية النادرة:

في أيونات الأرضية النادرة أو اللانثينيدات، المدار الإلكتروني f كما واضح يبنى

تدريجياً. وعدد الإلكترونات f لأول تسعة من العناصر من السلسلة كما يلي:

No. of f electron	Co^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9



شكل (٥): مدارات الطاقة للتركيب الإلكتروني $(np)^2$ مثل الكربون.

(f) المدار ($l = 3$) فإنه يحتوى ١٤ إلكترون القيم (m) هي $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ فلنتخذ الحارلات Eu^{3+} , Th^{3+} على الجانب الآخر لأيون Gd^{3+} بحيث أن المدار الجانبى تقريبا ملئ للنصف. وبالنسبة لأيون Eu^{3+} فى الحالة الأرضية يحتل 6 إلكترونات وحالات m

منفصلة وكل عمليات الغزل متوازية.

↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$+3$	$+2$	$+1$	0	-1	-2	-3

وعليه فإن $y = \sum m_l$ وهذا يعنى أن $L_x = 3$ ولذلك الحالة الأرضية للحالة F هي $\sum S = 6/2 = 3$ ويكون أقصى تعددية $V = (1 + 3 \times 2)$ وكذلك

$J = 3 + 3, 3 + 3 - 1, \dots \quad 3-3$

$= 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$

وبالتالى فإن الحالة الأرضية لعنصر Eu^{3+} هو (7F_J) وأدنى مستوى لتعدد المستوى هو 7F_0 طبقا لقاعدة هوند. وبالنسبة لعنصر Tb^{3+} يحتوى ٨ إلكترون فى الحالة الأرضية مرة أخرى هي (7F_J) لكن يعكس المدار الثانوى أو الجانبى يزيد عن نصف الإمتلاء للإلكترونات تعددية المستوى الموجودة. وأدنى مستوى يصبح 7F_6 شكل (٦) يعطى مخطط مستوى الطاقة لكل من Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} هذه الأيونات قابلة للمغطة (Paramagnetic).

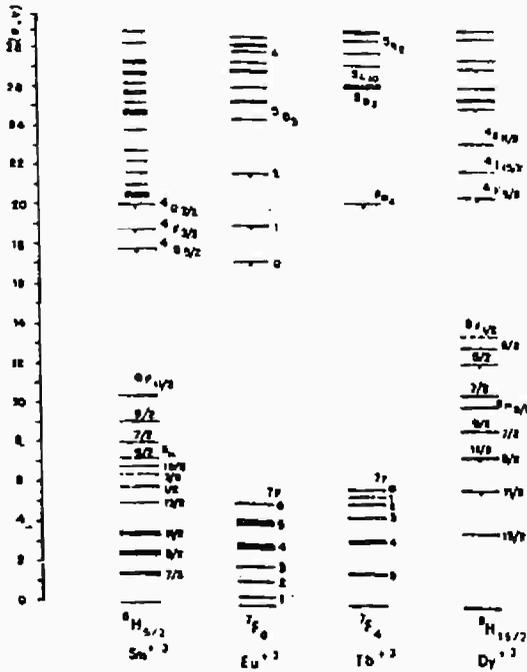
معكوس تعددية المستويات:

ذرة الأكسوجين تحتوى P^4 ذات تركيب إلكترونى مؤثر تشبه مثل ما هو متواجد فى ذرة الكربون P^2 للتأثير التركيبى، لكن المدار الجانبى لذرة الأكسوجين يحتوى أكثر من النصف فى عدد الإلكترونات كما هو واضح تنوع تعددية المستوى يعكس ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$ وبالنسبة لذرة الصوديوم المستوى ${}^3P_{1/2}$ يقع أدنى ${}^3P_{3/2}$ لكن بالنسبة لذرة الكلور فيكون العكس. الحالة بالنسبة لأيون Tb^{3+} كما سبق شرحه. قاعدة الاختيار:

عملية الانتقال بين حالات الطاقة الإلكترونية الممكنة قد تحكمها قاعدة الاختيار المشتقة تجريبيا التى تكون:

فى الانتقال الإلكتروني:

- ١- لا يوجد قيد على التغيرات فى (n) حيث $\Delta n =$ أى قيمة .
- ٢- S يمكن الارتباط مع قيمتها $\Delta S = 0$.
- ٣- L يمكن تتغير بواسطة وحدة الضغط أو (± 1) , $\Delta L = 0, \pm 1$.
- ٤- J يمكن تتغير بواسطة صفر أو ± 1 ما عدا أن $J = 0$ إلى $J = 0$ والانتقال ليس مسموح، $\Delta J = 0, \pm 1$ ما عدا $(0 \rightarrow 0)$.

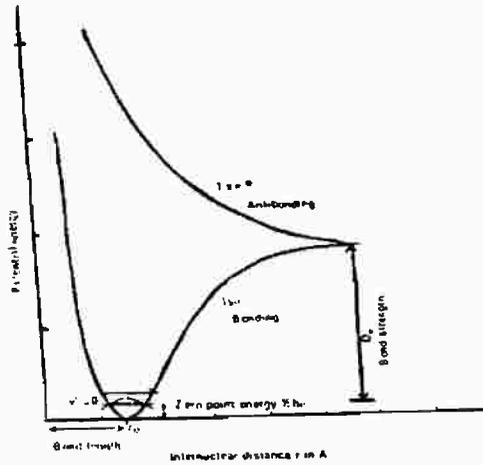


شكل (٦): مستويات الطاقة لبعض أيونات عناصر الأرضية النادرة

والملاحظة لتلك القاعدة التجريبية قد يبرهن عنها بواسطة ميكانيكا الكم تبعاً لتلك القاعدة وهو أن الجزء المفرد يرتبط بالجزء الزوجي والعكس بالعكس. وهذه القاعدة تعرف بقاعدة لابورت Loporte's rule كما أن ميكانيكا الكم تحقق هذه القاعدة كما سيأتى فيما بعد. والشكل المناسب لقاعدة الاختيار هو مخطط جروتيان (Grotian) لحالة الطاقة لأى ذرة ومثل هذا المخطط كما فى ذرة الزئبق الذى يمكن تمثيله فى الشكل (٧). الانتقالات المسموحة التى تبين الأعمدة المتلاصقة لحالات الطاقة. حالات التنوع الأحادية والثلاثية تعتبر منفصلة كما أنهما ممنوعة بواسطة قاعدة الاختيار المغزلية وتحت ظروف خاصة لا يحدث هذا مع اختزال الكفاءة كما فى المثال الانتقال بين 6^1S 6^2P للزئبق كما هو مبين بالخط الممغنط فى الشكل.

الانتقالات الإلكترونية تتطلب طاقات تقع في المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية للإشعاع الكهرومغناطيسي ويصاحبها تغيير مستمر في عدد الكم الاهتزازي والدوراني. في الأساس، من الممكن إيجاد مستويات الطاقة الإلكترونية للجزيئات كحل لمعادلة شرودنجر، فلو التفاعل الداخلي الإلكتروني والتفاعل الداخلي النووي الكولومبي - العرضي يعتبر مشتمل في طاقة الوضع بالنسبة هاميلتون. ولكن المعادلة يمكن حلها فقط لو أنها قسمت إلى معادلات التي تعتبر دوال لكل واحد متغير مع الزمن والتبسيط المفهوم وهو أن حركة الإلكترونات يمكن معالجتها باستقلالية عن الأنوية، وذلك بالنسبة للجزيئات العالية الكتلة وهو ما يعرف بتعريف بورن - أوبنهايمير Born - Oppenheimer وغالبا ومع هذا التبسيط يعتبر الحل التام ممكن فقط بالنسبة للجزيئات البسيطة كما في النسبة لذرة أيون الأيدروجين (H_2^+).

والتغير لمجموع الطاقة للنظام على عملية التقارب لذرتين تجاه كل منها لتكوين جزيئ ذرى عند رسمهما كدالة لتفاعل المسافة (R) كما هو مبين في شكل (٨).



شكل (٨): منحنى طاقة الموضع لجزيئ ثنائي الذرية. أ- تجاذب، ب- تنافر.

r_e سيكون التجاذب الكهرو استاتيكي موازن لعملية التنافر هذا الاتزان يعرف بأنه طول الرباط للجزيئ والمنحنى يعرف بمخطط طاقة الموضع شكل (٩).

السدالات الموجية للأنظمة الجزيئية توصف في شكلين للمدارات المدارية لمكون الذرات. والمدارات الذرية (MOs) يمكن تعيينها كمجموع جبري للارتباط الخطي للمدارات الذرية (LCAO)

LCAO = Linear Combination Atomic orbital. Mo = Molecular orbital
بواسطة متجهات وزنية مناسبة.

$$\psi_{MO} = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + \dots = \sum C_v\phi_v$$

حيث C_v معامل التردد الذري (v th) لذلك المدار الذري الذي يوصف بواسطة الدالة ϕ_v . بالنسبة للجزئ البسيط H_2^+ . حيث يوجد شكلين ممكنين للربط بينهما للمدارين $1S$ وهما:

$$\psi_+ = C_1\phi_A + C_2\phi_B$$

في السطح

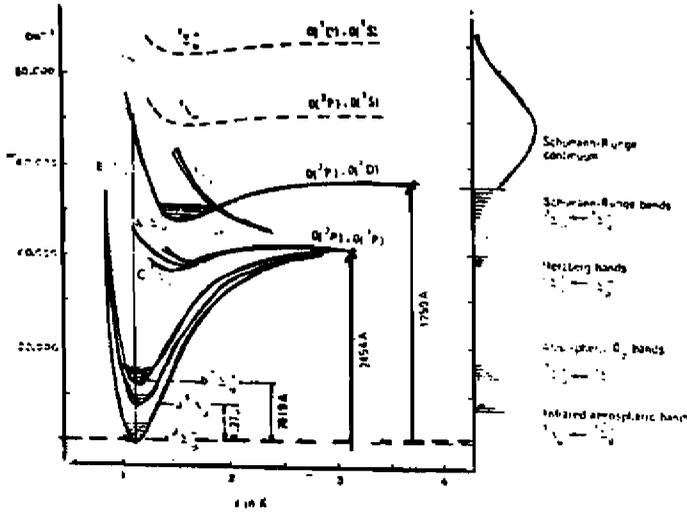
$$\psi_- = C_3\phi_A + C_4\phi_B$$

أعلى عن السطح

فبالنسبة لحالة ثنائي الذرية المتجانس القطبي $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$ ومستويات الطاقة سوف تساوى إما أعلى أو أدنى من مستوى الطاقة الذرية. وبالنسبة للجزئيات غير متجانسة قطبية فتكون عملية الفلق غير متجانسة.

المدارات الجزيئية العالسية (HMO) المتكونة بواسطة الاتحاد داخل السطح أو خارجه للمدارات الذرية العالسية. وناتج المدارات الجزيئية بواسطة صفاتها التماثلية مع الاحتفاظ لتماثلية العنصر. المكون للعزم الزاوى في الاتجاه للرباط الذي يعتبر الآن مهم بالنسبة للإلكترون المفرد ويمثل بواسطة λ ويمكن أخذ القيم $\pm 2, \pm 1, \pm 0$ الخ على التوالي بالرموز σ, π, δ , الخ. λ تأخذ نفس المعنى كعدد الكم (n) في الحالة الذرية كما هو مبين باتحاد أنويه ذرة الأيدروجين لقاته ما لغاية تؤدي لالتحام ليعطى H_2^+ ، ذرة الهيليوم ذات كتلة 2. شكل (9) يوضح تركيب المدارات الجزيئية بواسطة اتحاد الرباط وعكس اتحاد الرباط للمدارات الذرية S, P والمدار S -متناسق، يعتبر متناسق مع الاحتفاظ للانعكاس على السطح المار خلال محور الجزئ، π تعتبر غير متناسق وله سطح ذو عقدة عمودى على محور الرباط والرموز (u, g) دالة للتناسق وعدم التناسق على التوالي فبالنسبة لـ (g) دالة الموجة لا تتغير علاقتها لو يتحرك مركز الانعكاس للجانب الآخر للنقاط (x, y, z) وبالنسبة للمدار (u) فإنها تتغير من $\psi_x \rightarrow \psi_{-x}$. عند الاحداثيات ($-x, -y, -z$) فبالنسبة لجزئ الأوكسجين (16) الذى يمكن تمثيل الحالة الأرضية الساكنة (للربط وعدم الربط الإلكتروني) وعكس الربط.

	Non bonding		Bonding		Anti bonding	
Mulliken Notation	$(1\sigma_g)^2$	$(1\sigma_u)^2$	$(2\sigma_g)^2$	$(2\sigma_u)^2$	$(2p\sigma_g)^2$	$(2p_{x,y}\pi_u)^2$
	K	K	$z\sigma_g^2$	$y\sigma_u^2$	$x\sigma_g^2$	$w\pi_u^4$
						$v\pi_g^2$



شكل (٩): تكوين المدارات الجزيئية من المدارات الذرية

شرط التحليل الطيفي للحالات الإلكترونية:

يمكن إيجاد التحليل الطيفي للحالة الجزيئية كما في حالة الذرات وذلك بواسطة المجموع الكلي لحالة الجزيء (λ_g) أطوال الموجات ليعطى العدد الكلي للعزم الزاوي في اتجاه محور الرباط $\Lambda = \sum \lambda_i$ ومجموع العزم الزاوي المغزلي $S = \sum S_i$. هاتين القيمتين تتحدان ليعطيا ناتج عدد العزم الزاوي $\Omega = |\Lambda + S|$ ومجموع التعددية من ناحية أخرى تعطى بواسطة $(2S + 1)$ والرموز الخاصة $A = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ وهكذا على الترتيب هي Σ, π, Δ وهكذا وشرط الطيف يمكن تمثيله كما يلي:

$$|2S + 1 \Lambda_{\Omega}|$$

كمثال، حد الرمز للإلكترون $1s$ في أيون جزيء الأيدروجين H_2^+ مع $\lambda = 0$ ، $\Lambda = \sum \lambda_i = 0$ ، $S = \sum S_i = 1/2$ ، وبالنسبة لجزيء الأوكسجين $[O_2]$ بالتركيب الإلكتروني كما أعطى آنفا، الإلكترونات المدارية الداخلية عديمة الرباط والإلكترونات المعدة للرباط لا تساهم تجاه ناتج العزم الزاوي لأنهم يشكلوا مدار جانبي تام، وتكون المساهمة المهمة فقط لأثنين إلكترون مدار P في المدار الجزيئي النصف

ممتلئى الرابطة المعتاد. لأن الانحلال لهذا المدار ممكن أكثر توحيد واحد أو تركيب واحد لمتجه عزم زاوى فبالنسبة لإلكترون $P-1 \lambda = ++1$, $\Lambda = \sum \lambda_i = 0, \pm 2$ طبقا مثل متجه العزم يكون فى عكس الاتجاه أو نفس الإتجاه. عندما $\Lambda = 2$, قيمة الغزل الكلى يمكن أن تكون فقط صفر من مبدأ باولى ووجود انحلال مزدوج ${}^1\Delta_g$. عندما $S = \sum S_i = 0$, $A = 0$, يمكن أن تكون صفر أو واحد معطية حدود التحليل الطيفى ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_g^+$ فعندما الحالة (Σ) تعين من الارتباط للحد $\lambda > 0$ كمثال $(\rightarrow\leftarrow) - \Lambda = +1$ أو $(\leftarrow\rightarrow) - \Lambda = -1$ سيحتطم الانحلال للحالة بواسطة التفاعل ليعطى الحالات Σ^+ , Σ^- على الترتيب حيث يشير الرمز (+) إلى أن المدار الجزيئى الذى يعتبر مماثل مع الاحتفاظ لعملية الانحراف من السطح المحتوى لمحور الجزئى بينما العلاقة (-) لتشير إلى عدم التماثل. وشرط أن دالة الموجة الكلية المشتملة للغزل يجب أن تكون مضاد التماثل أو عدم التماثل فقط وجود الحالات ${}^3\Sigma_g^-$ و ${}^3\Sigma_g^+$ ومن قاعدة الحالة الأرضية للأكسوجين (O_2) ستكون ${}^3\Sigma_g^-$ والحالتين الأخرين هما ${}^1\Delta_g$ و ${}^1\Sigma_g^+$ على الترتيب 22.5 ك سعر / مول و 37.7 ك سعر / مول قبل ذلك.

فبالنسبة للمدار الجزيئى (MO_s) عدد الكم الأساسى (n) ليس له مدلول فطبقا للاتفاق، الحالة الثابتة (الأرضية) نرسم بالرمز \bar{x} ، الحالات الأعلى المثارة لنفس التعددية مثل الحالة الأرضية بالرموز A, B, C، وهكذا، وبالنسبة للتعددية المختلفة بالرموز الصغيرة بالرموز a, b, c، وهكذا. إذا الحالة الأرضية للأكسوجين فى الحد ($\bar{x}^3\Sigma_g^-$) والحالات العليا المثارة هي $a^1\Delta_g$ و $b^3\Sigma_g^+$ والإلكترونات مزدوجة (الفردية) فى الحالة الأرضية توصف للصفة المغناطيسية لجزئ الأكسوجين. القاعدة للأكسوجين المثار الأحادى ${}^1\Delta_g$ و ${}^1\Sigma_g^+$ حراريا وأكسدة كيميائية ضوئية بواسطة جزئ الأكسوجين تكون مخففة تدريجيا.

على العموم يمكن إيجاد الحالة الإلكترونية للجزئ من الناتج المباشر للمدارات المحتملة المماثلة (الممثلة المماثلة). المدار الممتلئ المضاعف دائما بأخذ التماثل Σ . تركيبات أخرى ممثلة بالجدول (١).

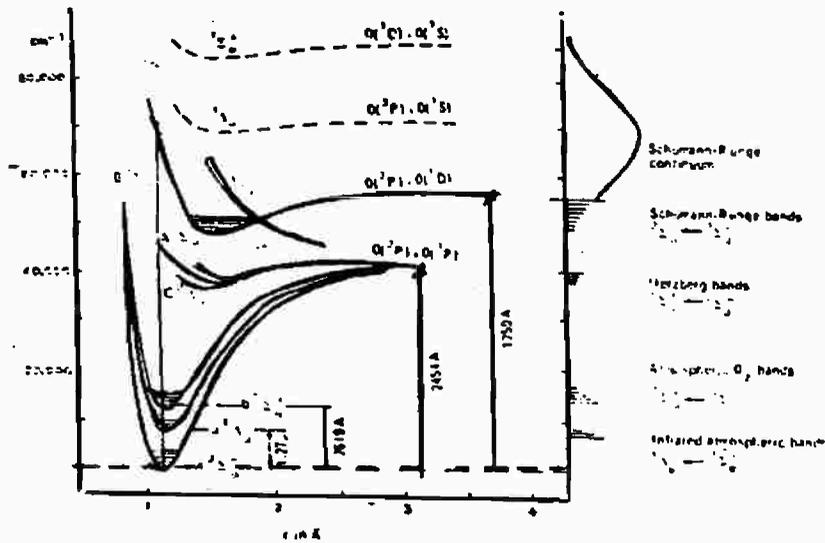
جدول (١): قاعدة الحاصل المباشر لتحديد الجزئ المتماثل من المدار المتماثل.

الجزئ المتماثل	$A = \lambda_1 + \lambda_2$	المدار المتماثل
Σ^+	$0 + 0 = 0$	$\sigma\sigma$
Π	$0 \pm 1 = 1$	$\sigma\pi$
Δ	$0 \pm 2 = 2$	$\sigma\delta$
$\Sigma^+, \Sigma^-, \Delta$	$\pm 1 \pm 1 = 0 \pm 2$	$\pi\pi$
Π, ϕ	$\pm 1 \pm 2 = \pm 1 \pm 3$	$\pi\delta$
$\Sigma^+, \Sigma^-, \Gamma$	$\pm 2 \pm 2 = 0 \pm 4$	$\delta\delta$

وعندما يكون الجزئ متماثل المركزيه، خاصية (g) أو (u) للنتاج ستعين بواسطة
 $u = g \times u = u \times g$ (2), $g = u \times u = g \times g$ (1)
 نفرق بين حدود الحالة الإلكترونية والمدارات الإلكترونية. كما أن المدار الإلكتروني يعرف بالآتي: حجم الفراغ للعنصر من حيث وجود احتمالية عالية تقدر 99.9% لاكتشاف الإلكترون. وقد يحسب من دالة موجة لوحد إلكترون ويفترض أن تكون مستقلة لكل الإلكترونات الأخرى في الجزئ وتفيد الحالات الإلكترونية بالصفات لكل الإلكترونات في كل المدارات بعد ذلك التفاعلات بين الإلكترونات ستكون ذات معنى تماما، والانتقال لإلكترون من مدار آخر سوف ينتج في تغيير في الحالة الإلكترونية للجزئ لهذا من المهم أن تفيد الحالات للجزئ المتورطة مثل زحزحة الإلكترون. كمثال تعتبر مرة أخرى جزئ الأكسوجين (O_2). حيث يمتلك ٤ إلكترونات في المدارات π_u , $2P_{x,y}$. فلو أثير إلكترون من مدار $2P\pi_u$ إلى مدار آخر جزئيا ممثلي $2P\pi_g$ فكل مدار سوف يمتلك إلكترون فردي. والحالة الإلكترونية المحتملة المصاحبة لهذا التركيب الآن سوف يأخذ التماثلات، Δ_u , Σ_u^- , Σ_u^+ بعد ذلك ستحتل الإلكترونات الفردية مدارات منفصلة كما تشير قاعدة هوند على أن كل الحالات الأحادية والثلاثية للتماثل السابق بعالية والحدود Δ_u^3 , $\Sigma_u^-^3$, $\Sigma_u^+^3$, Δ_u^1 , $\Sigma_u^-^1$, $\Sigma_u^+^1$ تكون كلها ممكنة الامتصاص القوى لفوق البنفسجية للأكسوجين، التي تشير البداية لمنطقة " فوق البنفسجية الفراغى" للطيف تكون مستمرة مصاحبة مع الانتقال الإلكتروني.



لأن جزئ الأكسوجين (O_2) المهم في مجال الكيمياء الضوئية، له حالات طاقة مختلفة ودوال طاقة الوضع المناظرة كما في الشكل (١٠).



شكل (١٠): مخطط طاقة الوضع لجزئ الأوكسجين - لحالات الطاقة الإلكترونية وطيف الامتصاص لجزئ الأوكسجين.

تمائل المدار وتمائل الجزئ:

كما هو واضح من الباب السابق: أن الصات المتماثلة للجزئ تعتبر مهمة لفهم السلوك الكيميائي والفيزيائي للجزئ عموما والمطيافية والكيمياء الضوئية بالأخص. وقاعدة الاختبار التي تحكم عملية الانتقال بين حالات الطاقة للذرات والجزئيات يمكن وضعها على اعتبار عملية سلوك الذرات والجزئيات تحت ظروف خاصة متماثلة. فكل نوع متناسق، يوحد مجموعة عمليات ولهذا تعالج بواسطة نظرية المجموعة (group theory) - الفرع الرياضى.

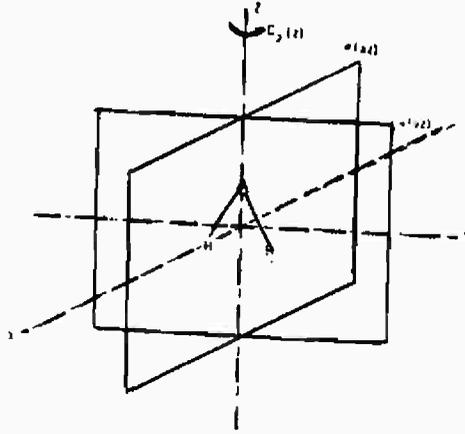
تعتبر الفعالية التماثلية التي تترك إطار العمل للجزئ لا يتغير الشكل الهندسى للجزئ قد يحكم بواسطة هندسية المدارات المستخدمة أو المستغلة بواسطة مكونات الذرة لتكوين الجزئ كما يوجد خمسة أنواع مختلفة من العمليات المتماثلة التي تعتبر مطلوبة لتقسيم نقطة المجموعة:

- ١- دوران حول محور متمائل C_p
- ٢- انعكاس فى سطح المتمائل σ
- ٣- انقلاب خلال المركز للمتمائل i

٤- دوران حول المحور يلاحقه بواسطة انعكاس في سطح عمودي عليه (وأيضاً يسمى دوران خاطئ).

٥- عملية ذاتية أو ترك الجزئ لا يتغير I

وقد يعرف كل من، المحور، السطوح ومركز التماثل بعناصر التماثل، وكل هذه العناصر كلها تتقاطع عند نقطة واحدة. ومركز الثقل في الجزئ لا يتغير خلال تلك العمليات ومن هنا نقطة التماثل المرسومة مقارنة للتناسق الانتقالى لاحظ في البلورات. ولتأخذ جزئ بسيط لفهم مثل تلك المصطلحات وليكن الماء شكل (١١).



شكل (١١) عناصر التماثل لجزئ الماء

ويأخذ جزئ الماء مضاعف الأثنين بمعنى ($P = 2$) لدوران المحور على طول محور الاتجاه للمحور (2) والدوران الكامل للجزئ خلال 360° ويتعذر تمثيله هندسيا عند موضعين هما 180° و 360° ويأخذ سطحين لإنعكاس مرآة متمائل σ_{yz} مار خلال السطح للجزئ والآخر σ_{yz} قاطعا زاوية الرابطة HOH إذا العمليات الثلاث معا مع عملية التطابق I تشكل نقطة المجموعة C_{2v} إلى أى الأمرين يلائم جزئ الماء.

ولسندع تفسير سلوك مدار P_y في جزئ الماء للعملية المتماثلة لنقطة المجموعة C_{2v} شكل (١٣). فالدوران حول المحور (z) يغير علاقة دالة الموجة، من ذلك فيما دون المدار P_y ، C_2^z يعتبر مضاد التماثل ويأخذ الرمز (-1). بالمثل الإنعكاس على σ_y^{zx} يغير العلامة وتكون (-1)، بينما σ_{yz}^{yz} تحول المدار إلى ذاته وهنا تأخذ الرمز (+) والعملية الذاتية أيضا تترك المدار لا يتغير وأيضا بأخذ الرمز (+) ومن جهة أخرى المدار P_z يتحول مثل $1+, 1+, 1+, 1+$ للعمليات I، C_2^z ، σ_{yz}^{yz} و σ_{xz}^{xz} . والارتباطات الأخرى

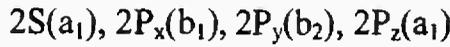
الممكنة هي $1+$ ، $1-$ ، $1+$ و $1-$. فكل هذه المعلومات يمكن وضعها فيما بعد في جدول. والذي يعرف بالجدول المميز بالنسبة لنقطة المجموعة C_{2v} .

جدول (٢): جدول الرموز لنقطة المجموعة C_{2v} .

C_{2v}	I	C_2^x	σ_y^{xy}	σ_y^{yz}	T	R
$a_1 A_1$	+1	+1	+1	+1	T_z	
$a_2 A_2$	+1	+1	-1	-1		R_z
$b_1 B_1$	+1	-1	+1	-1	T_x	R_y
$b_2 B_2$	+1	-1	-1	+1	T_y	R_x

العمود (١) - بالاتفاق حروف صغيرة تمثل لإلكترون مدار التماثل، والحروف

الكبيرة للجزيئات المتناسقة. فمثلا تماثل نرة الأكسوجين المدارية هي:

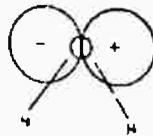


إذا مجموعة المدارات الجزيئية المتولدة آخذ نجد اعتبار تماثلية المدارات الجزيئية والذرية لتكوينهم. حاصل التماثل المعين بواسطة المنتج المباشر لعنصر التماثل للمدارات المليئة (المشغولة). إذا

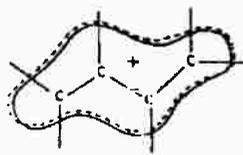
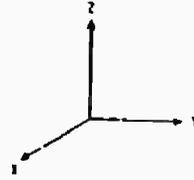
$$a_1 \times a_1 = (+1)^2 (+1)^2 (+1)^2 (+1)^2 = a_1$$

$$b_1 \times b_1 = (+1)^2 (-1)^2 (+1)^2 (+1)^2 (-1)^2 = a_1$$

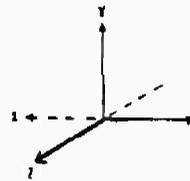
$$b_1 \times a_1 = (+1)^2 (+1)^2 (-1)^2 (+1)^2 (+1) (-1) = b_1$$



(a)



(b)



شكل (١٢) أ- تماثلية للمدار P_y على ذرة الأكسوجين في جزئ الماء: مجموعة التماثل C_{2v} . -b

تماثلية المدار $2P\pi$ للتناسق C_{2h} لمركب S ترانس بيوتاديين.

كل المدارات المزدوجة تأخذ التناسق (a_1) ولو كل المدارات تمتلك إلكترونات زوجية لأي شكل جزيئي الحالة تعتبر كلية متماثلة وتخص العنصر A_1 العنصر A يعتبر متماثل مع احتفاظ للدوران حول المحور Z - والعنصر (B) مضاد التماثل فلو أنه يأخذ أكثر من واحد (A) و(B) حيث يوجد أكثر لأعداد من رمز.

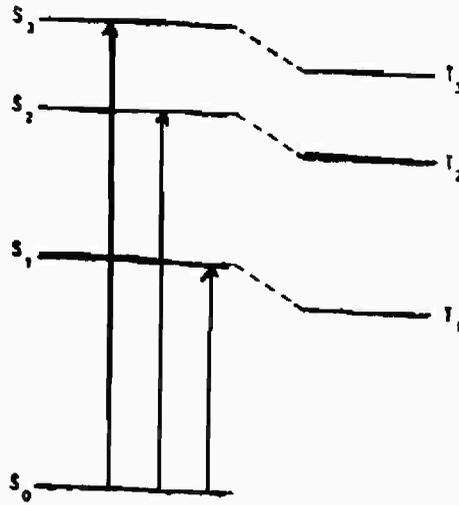
فبالنسبة لأنظمة مركزية متماثلة مع مركز الانقلاب (i) الرمز (g) التماثلية والرمز (u) مضاد التماثلية أيضا تؤخذ للتعرف للسلوك مع الاحتفاظ لعملية الانقلاب الجزيئي (ترانس - بيوتاديين) يخص لنقطة المجموعة C_{2h} (شكل ١٣ ب) عند هذه النقطة العمليات المتماثلة تعتبر I, C_2^z, σ_h و (i). وكل هذه العناصر كما هو مدون بالجدول (٣).

شكل (٣) الرموز لنقطة المجموعة C_{2h} .

C_{2h}	I	C_2^z	σ_h	i
A_g	+1	+1	+1	+1
A_u	+1	+1	-1	-1
B_g	+1	-1	-1	+1
B_u	+1	-1	+1	-1

ونظام الرباط (π) في مركب البيوتاديين كما هو واضح توجد عقده في سطح الجزيئي عند اتعاد الربط وأيضا يحتوى السطح σ_h الأفقى (σ_{xy}) للمحور Z . ففي شكل (١٣ ب) حيث تعتبر سطح الجزيئي هو سطح الورقة. ولو أعتبرنا الفلقتين (الفصوص) $P\pi$ فوق الورقة ودون الورقة (أسفل)، المحور (Z) عموديا على سطح الورقة، فالمدار $P\pi$ لمركب البيوتاديين الموجود يخص عنصر التماثل A_u .
تدوين حالة الإثارة للجزيئات العضوية:

بالنظر لكل الجزيئات المتماثلة، التي تستخدم كأفضل طريق لتصميم حالات الطاقة للجزيئات عديدة الذرة. والتقسيمات بواسطة تركيب مكم للعزم الزاوى المدارى على خط المراكز Δ, π, Σ تعتبر ممكنة فقط للجزيئات الخطية (السلسلة). فعندما نتناول تركيب إلكترونى لحالات غير معلومة أو ليست ضرورية، فأفضل الطرق الشائعة يكون الإشارة إليها بواسطة تعدديتها S (أحادية) أو T (ثلاثية). والحالة الأرضية قد نرسم إليها بالمثل S_0 والحالات الأعلى إثارة بالرموز S_1, S_2, S_3, T_1, T_2 وهكذا شكل (١٣).



شكل (١٣): العلاقة النسبية بين مستويات الطاقة للحالات الأحادية والثلاثية للمركبات العضوية.

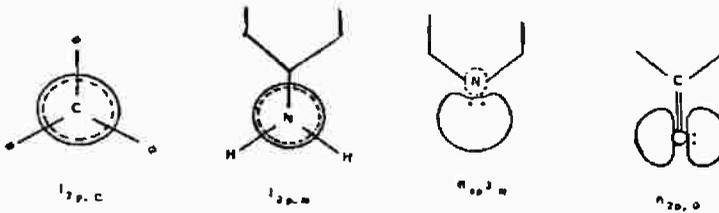
كما لاحظ كاشا Kasha نظام آخر وهى ملاحظة الحالات والتي عبر عنها بالمدارات الابتدائية والنهائية الداخلة فى الانتقال. هذا التصور فى حد ذاته ليس ذات أهمية عن الملاحظة المتماثلة التى تعتبر أهم فى الأغراض الكيميائية الضوئية، وخصوصا بالنسبة لمستويات الطاقة للمركبات العضوية عديدة الذرة. وعموما يوجد أربع أنواع يمكننا التعرف عليها وهى:

- ١- مركبات مشبعة بمدارات جزيئية σ المركبات البرافينية.
 - ٢- مركبات مشبعة عديمة الرباط σ مثل المدارات الجزيئية الماء الأمونيا، يوديد الميثيل.
 - ٣- مركبات غير مشبعة بمدارات جزيئية برابطة π , σ مثل ثانى أكسيد الكربون، الإيثيلين، المركبات العطرية الحلقية.
 - ٤- مركبات غير مشبعة برابطة σ , π بمدارات جزيئية مثل الذهب، الكيتون، البيريدين، الأمينات والمركبات غير مشبعة غير متجانسة الحلقة المحتوية على ذرات مختلفة على الذرات المكونة الأساسية فى الحلقة مثل الأوكسوجين، النتروجين والكبريت وهكذا.
- المدارات الجزيئية نوع الرباط σ مع تماثل محورى. ويتكون هذا بواسطة التداخل للمدار (S) أو (P) أو المدارات المهجنة مثل Sp , Sp^2 , Sp^3 وهكذا على طول الاتجاه للرباط. ويكونوا رابطة أحادية قوية بوجود إلكترونات مزدوجة الغزل موضوعة بين الذرات المرتبطة.

المدارات الجزيئية لنوع الرابطة π حيث توجد سطحية للجزيء وهذا النوع يتكون بواسطة التداخل للمدار P_x, P_y أو المدارات المهجنة والمدارات المساهمة التي تحدث في الرابطة الثنائية كما في الإثيلين أو الثلاثية-الاستيلين، وذلك باستخدام زوج من الإلكترونات مع غزل متوازي وبعض من تلك المدارات الجزيئية تكون غير موضوعة على عدد من الذرات كما في الجزيئات المحتوية على روابط لأنظمة متوالية للرابطة الثنائية-مركب البيوتاديين أو حلقات البنزين مثلا. وكما هو معلوم بأن الروابط (π) أقل قوة عن الرابطة (σ) ولكن تعطى تحكم في الجزيء فقط ولا تجعله حر الحركة.

كما ان σ^*, π^* ليست متكافئة للروابط σ, π على التوالي والمدارات الجزيئية العادية هي على العموم مدارات ذرية خالصة ولا تأخذ جزء في بناء المدارات الجزيئية، من هنا نوصف مثل (n) أو عديمة الرابطة. والزوج الإلكتروني الموجه ولهذه المدارات تعرف مثل (n) أو عديمة الرابطة الإلكترونية أو الإلكترونات الفريدة. الإلكترونات الفريدة لا تتناول أهمية في تكوين الرابطة H- المعينة، مثال الصفات الاستثنائية للماء والمسئولة للتركيب العام للجزيئات الثنائية مثل مركب DNA دى أكس حمض ريبونوكليك deoxyribonucleic acid كما أنها أيضا تدخل في تكوين لتسويق الرابطة.

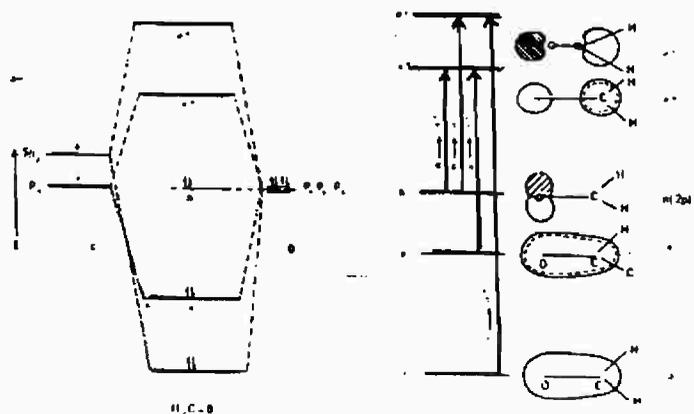
يمكن أن تختلف صفات الإلكترونات الزوجية لو العقد السطحية لها تأخذ أشكال هندسية مناسبة للتبادل مع الأربطة π للجزيئات المتبادلة الساكنة. من هنا المدارات الزوجية ليست طويلة عديمة الربط، وفي هذه الحالات تعرف بالمدار ℓ -، الأنواع المختلفة للإلكترونات المزدوجة في الجزيئات غير متجانسة الذرة قد وضعها كاشا كما في الشكل (١٤).



شكل (١٤): الأنواع المختلفة للإلكترونات الزوجية أ- ℓ مدار (زوج متوحد) ب- n مدار عديم الرابطة (الربط).

والصورة الواضحة لكل هذه الأنواع المختلفة للمدارات الجزيئية يمكن إيجادها من منافسة جزيء الفورمالدهيد $H_2C=O$. الكربون يستخدم sp^2 - مدار مهجن ليؤكد تكوين

رابط σ مع مدار (1S) لذرتين هيدروجين، المدار $2P_z$ للأكسوجين (المدارات الذرية $2S$ يعتبر أن تكون مركز على الأكسوجين). المدارات الذرية P_x الخالصة لذرة الكربون (C) وذرة الأكسوجين تكون الرابطة π ، $2P_y$ للأكسوجين يعتبر عديمة الربط. التكوين للرباط $C=O$ يمكن تمثيلها بواسطة مستوى الطاقة التخطيطي للشكل (١٥). الست إلكترونات: أربعة منهم يساهموا بواسطة الأكسوجين وإثنين بواسطة الكربون يلتحموا في الثلاث مستويات الطاقة الأقل. للرموز σ ، π و n .

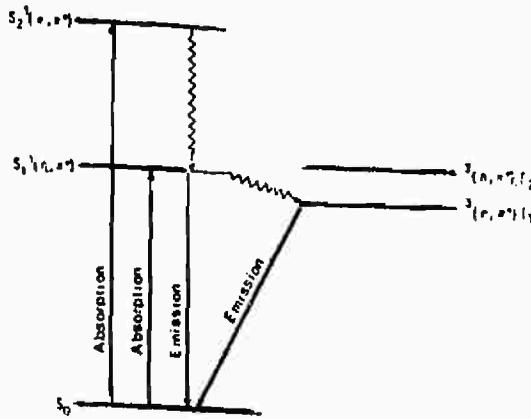


شكل (١٥): المدار الجزيئ، ومستويات الطاقة التقريبية، وأنواع الانتقالات في جزئ الفورمالدهيد.

فأى إلكترون في أي مدار يستطيع أن يحتل مستوى أعلى عند امتصاصه كمية مناسبة من الأشعة أو الطاقة. فعندما تثار إلى المدارات الجزيئية π^* والتي نرسم لها بالشكل $(\pi \rightarrow \pi^*)$ فمثل هذا الانتقال في الإيثيلين وهذا الانتقال يمكن تمثيله $(\ell \rightarrow a_\pi)$ وعندما يحدث تحرر لإلكترون من مدار π فإنه يأخذ الشكل $(\pi \rightarrow \pi^*)$ أو $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ معتمدا على مستوى الطاقة النهائي. والانتقالات $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ أيضا ممكنة ولكن تحتاج تلك الانتقالات لكمية من الطاقة عالية وربما تظهر في منطقة فوق البنفسجية البعيدة.

المتحرك من إلكترون من أي مدارات مليئة، فحالة الطاقة للجزئ تتغير هذه الحالات ونرمز لها بالرموز (σ, π^*) ، (σ, σ^*) ، (n, σ^*) ، (π, π^*) ، (n, π^*) ، وهكذا وربما تأخذ أحادية أو ثلاثية الصفة في الحالة الأرضية عندما كل أربطة المدارات الجزيئية مليئة إزدواجية. فعليه يشير فقط مبدأ باولي: الحالة الأحادية. أي إن الإلكترونات

المدارية تفقد الأزواجية عند الاثارة، عملية تحكم الغزل سيهمل بمعنى الغزل يمكن أن يأخذ أى اتجاه وعملية التحكم تلك بناء على وجود إلكترون آخر بجانبه كلا الفردى (S) (غزل مزدوج) والثلاثية (T) الغزل متوازي وكل هذه الأمور ممكنة. إذا حالات الطاقة الممكنة هي $^1(n, \pi^*)$ ، $^3(n, \pi^*)$ ، $^1(\pi, \pi^*)$ ، $^3(\pi, \pi^*)$ ، وهكذا وتبين طاقتها بطبيعة الجزئ وطبقا لقاعدة هيوند، الحالة الثلاثية هي أقل طاقة كحالة إثارة مخطط الطاقات يكن تمثيلها مع كل المدارات الحادية ويعبر عنها بخطوط أفقية واحد فوق الثانى وأما الثلاثية فإنها ترسم بزحزحة بسيطة فى الفراغ. محتفظا بدرجة قيم الطاقة. والحالة الأرضية نرسم لها بالرمز قيمة الطاقة الصفر. المخطط الثانوى أو الجانبى يعرف بمخطط جابلونسكى (Jablonski) شكل (١٦) الذى قد يستخدم فى التمثيل للعمليات المختلفة الفيزيائية الضوئية، التى تحدث بعد أى تأثير ابتدائي لإمتصاص الأشعة.



شكل (١٦): مخطط جابلونسكى بالنسبة للحالات (π, π^*) ، (n, π^*) الأحادية والثلاثية.

وتقوم حالة (n, π^*) بدور مهم جدا فى الكيمياء الضوئية لمركبات الكربونيل والأنظمة الحلقية الغير متجانسة وفى المركبات التبادلية الهيدروكربونية (π, π^*) هى الأفضل أهمية حيث تعطى صفة محددة للحزم الضوئية، لأن بعض التداخلات شكلا ممنوعة، الانتقال (n, π^*) بأخذ احتمالية منخفضة وبالتالي يأخذ حزم امتصاصية ضعيفة.

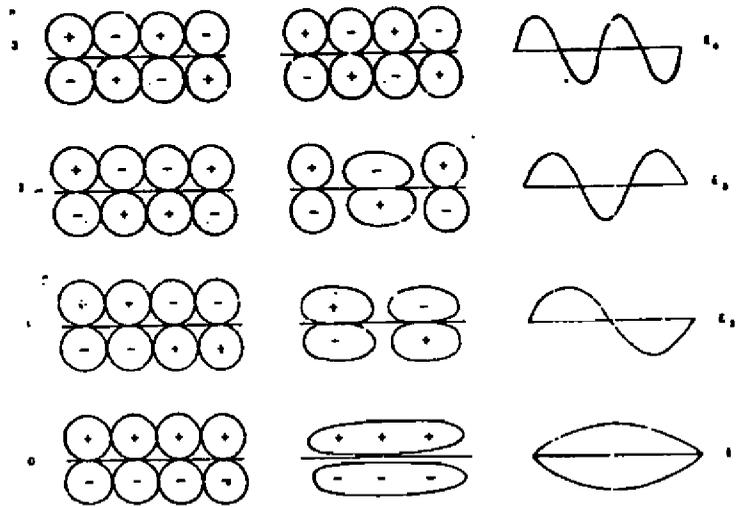
جزيئات غير مشبعة بأنظمة تبادلية للرابطة المزدوجة:

فى المركبات الهيدروكربونية البسيطة، يستخدم الكربون المدارات المهجنة Sp^2 لتكون رابطة (σ) والمدار P_x الخالص ليعطى المدارات الجزيئية π من هنا الشكل البنائى للمركبات الهيدروكربونية تكون عمودية لدالة الموجة للمدارات الجزيئية π ، والمدارات الجزيئية فقط P_x تحتاج لدراسة تكوين المدارات الجزيئية π المهمة للكيميائى المتخصص فى علم الضوء. ولندع حالة البيوتاديين بالمدار الجزيئى P_x تساهم بأربع ذرات كربون. التركيبات الممكنة يمكن ايجادها فى الشكل (١٧) وتزداد الطاقة مع عدد العقد ولهذا E_1 أقل E_2 أقل من E_3 أقل من E_4 وهكذا.

حاليا: واحد يمكن ملاحظة المماثلة لدوال الموجة المعطاة مع تلك الجسيمات

الحررة فى الصندوق وقيم الطاقة يمكن حسابها وذلك باستخدام العلاقة الآتية: شكل (١٧).

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m\ell^2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

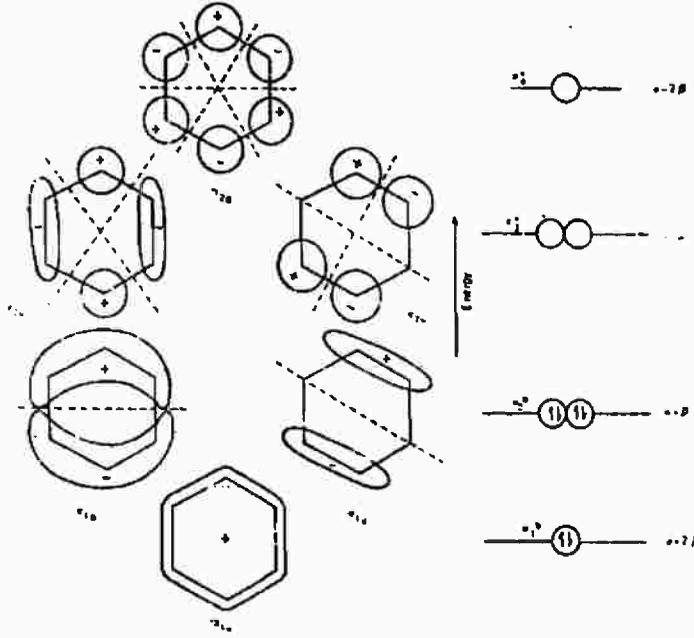


شكل (١٧): الصفات العقدية ومستويات الطاقة فى مركب البيوتاديين

فلو أن طول الجزيئ يمكن استنتاجه من الرابطة $C=C$ - ففى الحالة الأرضية للبيوتاديين، الأربعة كربون سوف يحتل المدارين الأقل وتطلب الطاقة لانتقال الطاقة الأقل سبعين بواسطة.

$$\Delta = (3^2 - 2^2) \frac{h^2}{8m\ell^2}$$

كل الحالات الأحادية والثلاثية تعتبر متولدة بواسطة زحزحة المدار للإلكترون، الانتقالات $n \rightarrow \pi^*$ كلها مسموحة وقيم هذا الطاقة يمكن إيجادها المدار الجزيئي لهيكل (Huckel) (HMO). فبالنسبة للبنزين الإلكترون الحرة محيط الشكل يمكن أخذه مستويات الطاقة، والصفات العقدية لجزئ البنزين يمكن تمثيلها في الشكل (١٨).

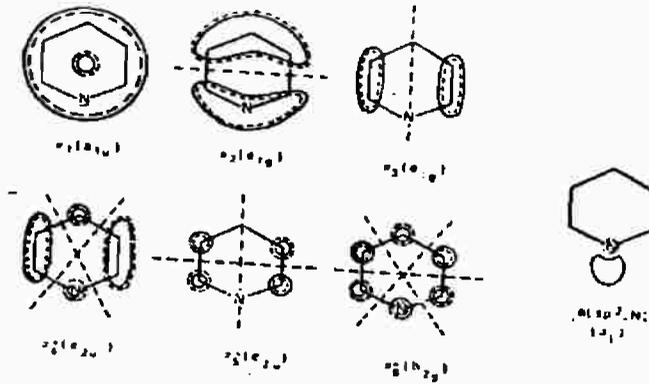


شكل (١٨): الصفات العقدية ومستويات الطاقة للبنزين

يتساوى إلكترونية البيريدين مع البنزين من حيث C-H تستبدل بواسطة (N) الإلكترونين المكونين للرابطة (σ) في مجموعة CH- الآن مأكثة في المدار المهجن عديم الرباط ممرکز على ذرة النتروجين والاستبدالات لذرة النتروجين تقلل كل التماثل للجزئ من D_{6h} إلى C_{2v} وفقد لطاقة e_{1g} ، e_{2g} المدارية ستقفز إلى a_1 ، b_2 المدارية. والمدارات الجزيئية للبيريدين تعطى في الشكل (١٩).

إلكترونات التكافؤ لأيون المعدن مع المدارات الذرية أو المدارات الجزيئية للكلابيات بالنسبة للمترابك الثماني الأسطح، نظير المدارات المعدنية والمدارات الستة الكلابية نرمرز لها بالرمز $\phi_1 \dots \phi_6$ ، للرباط σ . كما هو مبين بالجدول (٤) لمستويات الطاقة التخطيطي للمترابك ML_6 لتماثل السطح الثاني كما في الشكل ٢١. المدار S له تماثليه a_g المدارات الثلاثية P المتساوية الطاقة تبين التماثل المضاد لعمل الانقلاب وتمثل

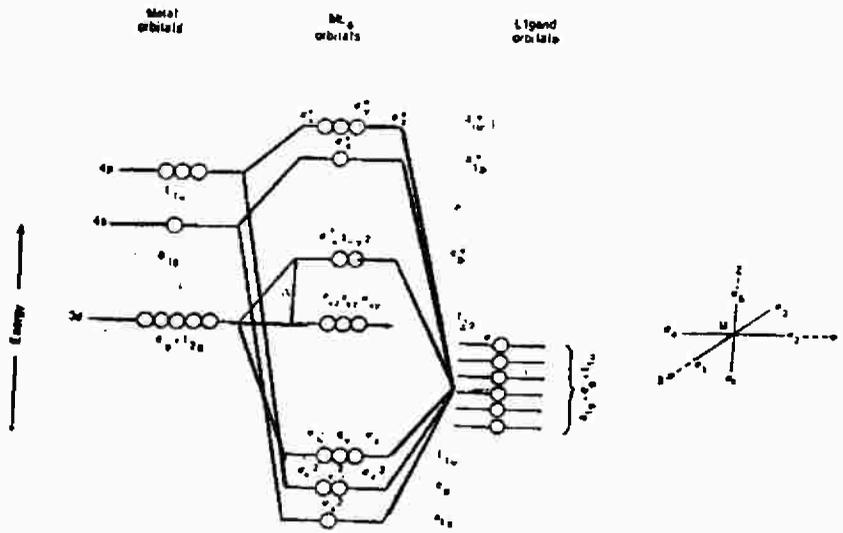
بالرمز t_{2g} . المدار d- له يعتبر مماثل لانقلاب وهنا التماثل (g). وقد نرسم (e_g) عدم الطاقة المزدوج t_{2g} بالثلاثي عدم الطاقة.



شكل (١٩): الصفات العقدية للبيريدين.

جدول (٤): الأربطة المناسبة للمعدن (M) والكلابي (L) والمدارات الجزيئية للأربطة σ في المترابك الثماني الأسطح لانتقال المعدن (ML_6) .

عناصر التماثل	الارتباطات الكلابية (L)	المدارات الجزيئية للمعدن (M)
a_{1g}	$1/6(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$	4S
	$1/2(\phi_1 - \phi_2)$	4P _x
t_{1g}	$1/2(\phi_3 + \phi_4)$	4P _y
	$1/2(\phi_5 + \phi_6)$	4P _y
e_g	$1/12(-\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$	3dz ²
	$1/4(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)$	2dx ² -y ²
	--	3dyx
t_{2g}	--	3dyz
	--	3dzx



شكل (٢٠): الطاقة النسبية لمتراكب المدار الثماني ML_g (مدار الرباط σ - مع الكلاي). .