الباب الرابع

تطبيق نظرية الزمر في الطيف الإلكتروني

Application of Group Theory to Electronic Spectroscopy

الفصل الحادي عشر

التماثل وقوانين الانتقاء
Symmetry and Selection Rules

في هذا الباب الأخير من الكتاب، سوف نتطرق إلى تطبيق التماثل في فهم وتفسير الأطياف الإلكترونية. تنتقل الإلكترونات في الطيف الإلكتروني بين المدارات الجزيئية بطريقة يفرضها التماثل، تحت تأثير الأشعة فوق - البنفسجية والمرئية. وفي هذا الفصل الأول من ثلاثة فصول في الموضوع، سوف نتعرض لوصف توزيع الإلكترونات في المدارات باستخدام مفردات رموز التماثل، وسوف نتناول بشكل مبدئي قوانين انتقاء الانتقالات الإلكترونية؛ وفي هذا السياق سوف تتم مناقشة قوانين انتقاء الأطياف الاهتزازية بشكل أكثر عمقاً، والتي تم عرضها كنتائج فقط بدون إثبات في الفصل الرابع (الجزء ٤,٢ و٤,٣).

سوف تُبنى الفصول الأخيرة من الكتاب على هذه الأفكار وتطبيقها على المنطقة المعقدة من أطياف معقدات العناصر الانتقالية، والتي تحكمها انتقالات إلكترونات d-d.

(١١,١) تماثل المستويات الإلكترونية

يمكن لأي مدار، ذري أو جزيئي، أن يستوعب إلكترونين متعاكسي الغزل بحد أقصى، كما ينص قانون باولي. إن تماثل الترتيب الإلكتروني لإلكترون واحد في مدار

غير – متساوي، ذلك الذي يوصف بالرمز a أو b، هو نفس تماثل المدار؛ مثلاً، الإلكترون المنفرد في مدار له التماثل a_1، يكتب $(a_1)^1$، يأخذ الرمز A_1. لاحظ أن الحروف الصغيرة تُستخدَم للترتيب الإلكتروني، في حين تستخدم الحروف الكبيرة لرموزها التماثلية.

لنتأمل الآن مخطط م.ج. للماء (C_{2v}) والمبين في الشكل رقم (٧,٣). بإهمال م.ج. غير – الرابطة ذات التماثل a_1 (مدار 2s على الأكسجين) يصبح **الترتيب الإلكتروني** للماء $(a_1)^2(b_2)^2(b_1)^2$. كيف إذن توضع الرموز على أساس التماثل في هذه الحالة حيث يحتل إلكترونان متعاكسا – الغزل كل مدار، مثلاً $(a_1)^2$؟ هنا يتم الحصول على التماثل الكلي للمستوى الإلكتروني **كناتج مباشر** له تماثل الإلكترونات المنفردة، أي في هذا المثال $(a_1)^2 = A_1 x A_1$.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_1	1	1	1	1	
A_1	1	1	1	1	
$A_1 \times A_1$	1	1	1	1	$= A_1$

تُظهِر هذه الحالة المبسطة المقصود بالناتج المباشر، كما أنها تمثل مبدأً أساسياً:

- الناتج المباشر للأنظمة غير – المتساوية هو في ذاته نظام غير – متساوي.

ما هو حال تماثل إلكترونين في م.ج. b_2؟

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
B_2	1	−1	−1	1	
B_2	1	−1	−1	1	
$B_2 \times B_2$	1	1	1	1	$= A_1$

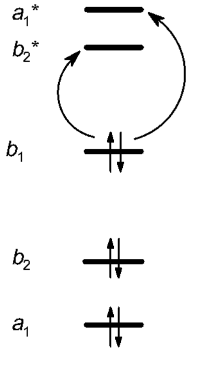
يؤدي ذلك إلى التعميم التالي :

- يكون أي مدار ممتليء (او مجموعة مدارات متساوية) تام التماثل (الصف العلوي من جدول الصفات).

سؤال تقييم ذاتي١١,١ أثبت أن الترتيب $(b_1)^2$ في H_2O له التماثل A_1.
إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق٣.

التماثل الكلي للترتيب الإلكتروني المستقر $(a_1)^2(b_2)^2(b_1)^2$ لجزيء H_2O هو $A_1xA_1xA_1=A_1$.

وقبل أن نرى أي الانتقالات الإلكترونية مسموح تماثلياً، يلزمنا تعيين رموز التماثل للمستويات المثارة الممكنة. بتأمل مخطط MO لـ H_2O (في شكله المبسط) يكون لدينا الاحتمالان التاليان للانتقالات :



الشكل رقم (١١,١). الانتقالات الإلكترونية منخفضة – الطاقة المحتملة في H_2O (أُسقِط $1a_1$MO غير – الرابط المبين بالشكل ٧,٣ للإيضاح).

المستوى المثار للانتقال $b_1\rightarrow b_2^*$ هو$(b_1)^1(b_2^*)^1$، في حين تصبح الحالة المثارة $b_1\rightarrow a_1^*$ هي $(b_1)^1(a_1^*)^1$ يتم تعيين تماثلات الحالات المثارة هذه بإيجاد الناتج المباشر

لتماثلات الإلكترونات المنفردة. وبالنسبة لـ $(b_1)^1(b_2*)^1$، لا ننسى أن م.ج. الممتلئة (a_1, b_2) لها التماثل A_1:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
B_1	1	−1	1	−1	
B_2	1	−1	−1	1	
A_1	1	1	1	1	
$A_1 \times A_1 \times B_1 \times B_2$	1	1	−1	−1	$= A_2$

أي أن الحالة المثارة $(a_1)^2(b_2)^2(b_1)^1(b_2*)^1$ تؤدي إلى ترتيب له التماثل A_2.

سؤال تقييم ذاتي١١,٢ : وضح أن الترتيب $(b_1)^1(a_1*)^1$ بالنسبة لـ H_2O يكون له التماثل B_1.

إذن، تتم الانتقالات المحتملة بين مستويات إلكترونية ذات تماثلات $A_1 \rightarrow A_2$ و$A_1 \rightarrow B_1$. وحتى نقرر إذا كانت هذه الانتقالات مسموحة بتماثل نظرية الزمر، يلزمنا نظرة أكثر تفصيلاً على قوانين الانتقاء لمثل هذه الانتقالات.

(١١,٢) قوانين الانتقاء

يتكوّن الطيف الإلكتروني للماء من حزمة واحدة في منطقة الفوق بنفسجية من الطيف الكهرومغنطيسي، عند حوالي 170 نانومتر. يعني ذلك أن واحدًا فقط من الانتقالين $A_1 \rightarrow A_2$ و$A_1 \rightarrow B_1$ مسموح، ولكن أيهما؟ تنتج الانتقالات من التداخل بين الأشعة الكهرومغنطيسية الساقطة وثنائي القطب الجزيئي (μ). كذلك هو الحال في الأطياف الاهتزازية، حيث يؤدي التداخل بين الأشعة تحت الحمراء وثنائي القطب الجزيئي إلى انتقال الشكل الاهتزازي من (عادة) المستوى المستقر إلى أول مستوى مثار.

وحتى يكون الانتقال بين مستويات الطاقة، الابتدائي (ψ_i) والنهائي (ψ_f) (سواء اهتزازي أو إلكتروني) **مسموحاً**، لا بد أن لا يساوي التكامل التالي الصفر:

$$\int \psi_i \mu \psi_f \; d\tau \qquad \text{معادلة رقم (١١,١)}$$

يُجرَى التكامل على كل المتغيرات في الدالة الموجية (وهو ما يعنيه "$d\tau$")، فإذا كان التكامل يساوي الصفر، يكون الانتقال **محظوراً**. إن العزم ثنائي القطب كمية متجهة ذات مكونات على امتداد المحاور الكارتيزية (μ_x, μ_y, μ_z) والتي لها تماثلات المتجهات الانتقالية ($\mathbf{T_x}, \mathbf{T_y}, \mathbf{T_z}$)؛ للماء H_2O (C_{2v}) تكافيء تلك B_1 ($\mathbf{T_x}$)، B_2 ($\mathbf{T_y}$) وA_1 ($\mathbf{T_z}$).

وبتأمل الانتقال الإلكتروني $A_1 \rightarrow B_1$ أولاً، (أي $\psi_i \rightarrow \psi_f \equiv b_1 \rightarrow a_1{}^*$ في الشكل رقم (١١,١) يكون الانتقال مسموحاً إذا كان أي من الآتي غير – صفري:

$$A_1 \times \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \times B_1 = A_1 \times \begin{pmatrix} \mathbf{T}_x \\ \mathbf{T}_y \\ \mathbf{T}_z \end{pmatrix} \times B_1 = A_1 \times \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} \times B_1$$

أي لابد أن يساوي أي من النواتج المباشرة الآتية غير – الصفر:

$$\begin{aligned} A_1 \times B_1 \times B_1 &= A_1 \\ A_1 \times B_2 \times B_1 &= A_2 \\ A_1 \times A_1 \times B_1 &= B_1 \end{aligned}$$

سوف تُطرَح القاعدة التالية بلا إثبات دقيق، لأن ذلك يقع خارج نطاق هذا الكتاب:

- يكون التكامل غير – صفري إذا لم يتغير لكل عمليات الزمرة النقطية، أي له تماثل الصف العلوي من جدول الصفات.

رغم أن هذه العبارة ليست إثباتاً دقيقاً، إلا أنه يمكن الاستفادة منها بتأمل مثال لأي صف غير متماثل - كلياً في جدول الصفات. فإذا ضُربَت أرقام المميز لذلك الصف في عدد عمليات كل طائفة، فإن مجموع تلك النواتج صفرٌ. وبعبارة أخرى، تشابه الدالة نفسها ونقيضها وبالتالي يكون مجموعها صفرًا. ولا يكون ذلك صحيحاً في حالة التمثيلات تامة التماثل للزمرة النقطية. تأمل مثلاً التمثيلات غير - القابلة للاختزال A_1 وE تحت الزمرة C_{3v}:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\chi_{(IR)}E$	2	−1	0	
عدد العمليات (n)	1	2	3	
مجموع $(\chi_{(IR)}E \times n)$	2	−2	0	= 0
$\chi_{(IR)}A_1$	1	1	1	
عدد العمليات (n)	1	2	3	
مجموع $(\chi_{(IR)}A_1 \times n)$	1	2	3	= 6

لذلك، فالانتقال مسموح إذا كان مكوّن واحد على الأقل من التكامل الكلي لايساوي الصفر، أي لا بد أن يكون واحد من النواتج المباشرة الثلاث متماثلاً تماماً (الصف العلوي من جدول الصفات). بالنسبة لـ C_{2v}، يعني ذلك تماثل A_1، إذن $b_1 \rightarrow a_1^*$ مسموح.

سؤال تقييم ذاتي ١١,٣ : أثبت أنه الانتقال $b_1 \rightarrow b_2^*$ في H_2O (أي تماثل $A_1 \rightarrow A_2$) لا يحتوي تكامل الانتقال على التماثل A_1.

بما أن النواتج المباشرة المرتبطة بالانتقال $b_1 \rightarrow b_2^*$ هي B_2 وB_1 وA_2 فإن هذا الانتقال محظور تماثلياً. لذا فإن حزمة فوق البنفسجية لطيف الماء عند حوالي 170 نانومتر تعود للانتقال الإلكتروني $b_1 \rightarrow a_1^*$، والتي هي بالأساس إثارة لإلكترون غير- رابط على الأكسجين إلى م.ج. عكس - رابط فارغ له تماثل سيجما.

رغم أنه من الممكن تقييم الناتج المباشر لثلاثة أصناف تماثلية من البداية كما يظهر أعلاه، إلا أن التعميمين التاليين سوف يبسطان هذه المهمة:

- يساوي الناتج المباشر لتمثيل غير قابل للاختزال غير - متساوي مضروباً في نفسه تمثيل تام التماثل دائماً.
- لا يساوي الناتج المباشر لتمثيلين مختلفين غير - قابلين للاختزال أبداً التمثيل تام التماثل.

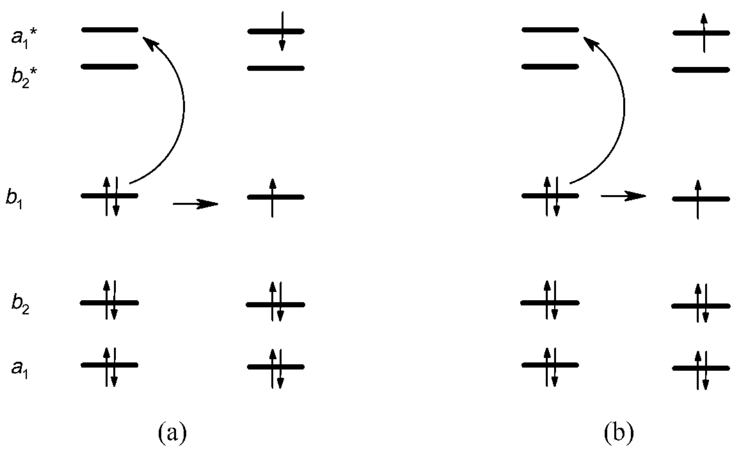
نؤكد على هذه النقاط في مفردات القيود الجدول رقم (١١،١) الذي سوف تتم مناقشته في الجزء ١١،٤ أدناه. أما الآن، فالنواتج المباشرة الثلاث المرتبطة بالانتقال الإلكتروني $A_1 \rightarrow B_1$ في الماء تدعم المفاهيم:

$$A_1 \times B_1 \times B_1 = A_1$$
$$A_1 \times B_2 \times B_1 = A_2$$
$$A_1 \times A_1 \times B_1 = B_1$$

وحتى نقرر باختصار ما إذا كان الناتج المباشر يحتوي على التمثيل تام التماثل يجب علينا إعادة ترتيب الناتج المباشر $\psi_i \times \mu \times \psi_f$ ليصبح $\psi_i \times \psi_f \times \mu$ وذلك للتأكيد على إيجاد القيمة $\psi_i \times \psi_f$. أما الآن، فإذا كان للناتج المباشر الثنائي نفس تماثل أي من مكونات μ، لابد أن يكون الناتج المباشر الثلاثي الكلي متماثلاً كلياً، حيث ناتج تمثيل غير قابل للاختزال غير - متساوٍ مضروباً في ذاته تمثيل تام التماثل دائماً.

(١١,٣) أهمية المغزل

عند أخذ الانتقالات الإلكترونية المسموحة في الماء بالاعتبار، ركزّنا فقط على تماثلات المستويات المستقرة والمثارة. وعندما يتم مثل هذا الانتقال، لابد أن يحدث دون تغيّر في غزل الإلكترون المعني:



الشكل رقم (١١,٢). أشكال انتقالات $b_1 \rightarrow a_1^*$ الإلكترونية للماء (أ) المسموحة – مغزلياً (أحادية–أحادية) و (ب) محظورة – مغزلياً (أحادية – ثلاثية).

إن المغزل الكلي للنظام (S) هو مجموع غزل كل الإلكترونات المنفردة (m_s)؛ مدارات ممتلئة، أي المحتوية على إلكترونين وتحسب بصفر حيث يلغي الغزل ½ و—½ بعضهما.

$$S = \sum m_s$$

من هنا، تُعرّف **التعددية المغزلية** للمستوى المغزلي بأنها 2S+1 لذا، فالنظام الذي لا يحتوي على إلكترونات غير مقترنة يسمى أحادية [(2x0)+1]، والذي يحتوي على إلكترون واحد غير – مقترن مزدوجة [(2x ½ +1]، والذي يحتوي على إلكترونين

غير- مقترنين ثلاثية [(2x1+1)] ...إلخ. تضاف التعددية المغزلية للمستوى الإلكتروني كرمز علوي على اليسار، مثلاً المستوى الإلكتروني المستقر للماء هو $^1A_1$.

تنص **قوانين الانتقاء المغزلي** على أنه :

- حتى يكون الانتقال مسموحًا - مغزلياً، فإن $\Delta S = 0$، أي لا يكون هناك تغير في غزل الإلكترون.

سؤال تقييم ذاتي ١١،٤ : لماذا يكون الانتقال الموضح بالشكل رقم (١١،٢) على أساس التعددية المغزلية، مسموحاً في (أ) ولكن محظوراً في (ب)؟

(١١،٤) الأنظمة المتساوية

سوف نتناول حالات أكثر تعقيداً، مع ثبات المباديء الأساسية، تتضمن انتقالات من م.ج. متساوية. أولاً، لابد لنا من أن ننظر بعمق أكبر في النواتج المباشرة الناتجة من اشتراك مستويات ذات تماثل E أو T. كمثال، تأمل الناتج المباشر $T_2 \times T_1$ تحت تماثل T_d:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
T_1	3	0	−1	1	−1	
T_2	3	0	−1	−1	1	
$T_1 \times T_2$	9	0	1	−1	−1	$= A_2 + E + T_1 + T_2$

لم يعد الناتج المباشر تمثيلاً غير قابل للاختزال، بل قابلاً له، ويمكن اختزاله بالطريقة المعهودة باستخدام صيغة الاختزال (الفصل الثالث). وعموماً :

- إذا تضمن الناتج المباشر نظاماً متساوياً، فإن الناتج نفسه يكون متساوياً.

سؤال تقييم ذاتي ١١،٥ : ما حاصل $E_1 \times E_2$ تحت تماثل C_{6v}؟

لحسن الحظ، تُظهر طبيعة هذه النواتج المباشرة عدداً من الاتجاهات تسمح بتعيينها في شكل مختزل دون اللجوء إلى صيغة الاختزال (الجدول رقم ١١,١).

يمكن تقدير النواتج المباشرة الثلاثية كنواتج مباشرة ثنائية متتالية. مثلاً، تحت C_{4v} وباستخدام القواعد المعطاة في الجدول رقم (١١,١) (التالي):

$$B_1 \times B_2 \times E = (B_1 \times B_2) \times E = A_2 \times E = E$$

لتأكيد ذلك:

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
B_1	1	−1	1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	1	
$B_1 \times B_2$	1	1	1	−1	−1	$= A_2$
E	2	0	−2	0	0	
$A_2 \times E$	2	0	−2	0	0	$= E$

سؤال تقييم ذاتي ١١,٦ : باستخدام القواعد المعطاة في الجدول رقم (١١,١)، أوجد النواتج المباشرة التالية:

$$C_{2h} = A_g \text{ x } A_u \text{ x } B_u$$
$$D_{3h} = A_1'' \text{ x } E'' \text{ x } A_2'$$
$$T_d = E \text{ x } T_1 \text{ x } T_2$$
$$O_h = E_g \text{ x } A_{2g} \text{ x } T_{1u}$$

الجدول رقم (١١,١). قواعد إيجاد النواتج المباشرة.

قواعد عامة		
$A \times A = A$	$B \times B = A$	$A \times B = B$
$A \times E = E$	$B \times E = E$	$A \times T = T$
$B \times T = T$	$A \times E_1 = E_1$	$A \times E_2 = E_2$
$B \times E_1 = E_2$	$B \times E_2 = E_1$	
رموز سفلية		
$1 \times 1 = 1$	$1 \times 2 = 2$	$2 \times 2 = 1$
$g \times g = g$	$u \times u = g$	$u \times g = u$
رموز علوية		
$' \times ' = '$	$'' \times '' = '$	$' \times '' = ''$

تمثيلات ثنائية التساوي

$C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}, S_6, O_h, T_d$

$E_1 \times E_1 = E_2 \times E_2 = A_1 + A_2 + E_2$

$E_1 \times E_2 = B_1 + B_2 + E_1$

For $C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_4, D_{4h}, S_4$

$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

في حال عدم وجود رموز سفلية على A و B أو E تُقرأ $A_1 = A_2 = A$ وهكذا.

تمثيلات ثلاثية التساوي

T_d, O_h

$E \times T_1 = E \times T_2 = T_1 + T_2$

$T_1 \times T_1 = T_2 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$

$T_1 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$

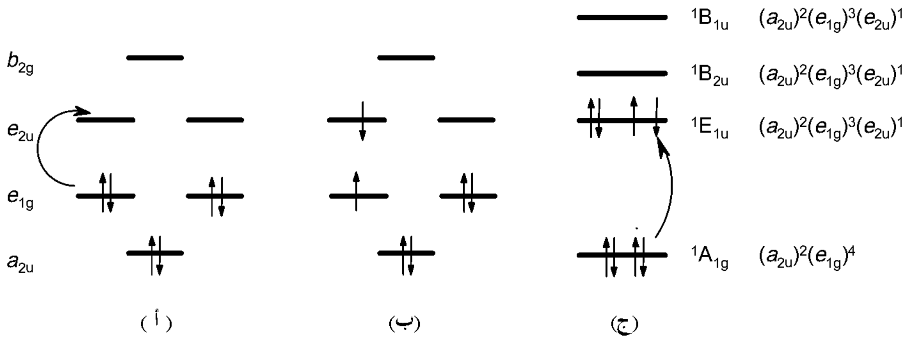
لاحظ أن أحد نواتج هذه القواعد:

- الناتج المباشر لتمثيل غير قابل للاختزال متساوٍ في ذاته وهو تمثيل قابل للاختزال ويحتوي على التمثيل تام التماثل.

مثال لذلك، وتحت تماثل O_h فإن $E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$. هذه نقطة مهمة تتعلق باستخدام قواعد الانتقاء لمعرفة إذا كان الانتقال مسموحًا تماثلياً أم لا.

نحن الآن في موضع يمكّننا من تأمل الانتقالات الإلكترونية التي تتضمن مستويات طاقة متساوية، حيث يمكن إيجاد النواتج المباشرة اللازمة لتعيين تماثلات الترتيبات الإلكترونية باستخدام الجدول رقم (١١,١). وكمثال، هل يمكننا التنبؤ بطيف البنزين الإلكتروني، على الأقل بالنسبة للانتقالات الأدنى طاقة؟

لقد كان مخطط م.ج. لـ C_6H_6 (D_{6h}) أساس المسألة ٦ في نهاية الفصل الثامن (انظر الإجابة في الملحق ٤) وهو موضح في الشكل رقم(١١,٣) بشكل مبسط.



الشكل رقم (١١,٣). المستويات (أ) المستقرة و (ب) المثارة لجزيء C_6H_6: يُظهِر (ب) الانتقالات المسموحة مغزلياً فقط. يُظهر الشكل رقم (١١,٣) (ج) الانتقالات المسموحة تماثلياً فقط، من المستويات $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$؛ الطاقات النسبية للمستويات المثارة ليست ذات دلالة.

للمستوى المستقر الترتيب الإلكتروني $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ والذي ينتج ترتيباً له تماثل $^1A_{1g}$، في حين ترتيب المستوى الأول المثار هو $(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$. يأتي رمز التماثل لهذا الترتيب الأخير من الناتج المباشر لحدود كل مدار. الأمور واضحة بالنسبة للمكونات

$(a_{2u})^2$ (= A_{1g} حيث المدار ممتلىء تماماً) و $(e_{2u})^1$ (يساوي E_{2u}، مدار أحادي – الشغل له تماثل المدار نفسه)، إلا أن المشكلة تنشأ من تماثل المستوى $(e_{1g})^3$ حيث الناتج المباشر $E_{1g} \times E_{1g} \times E_{1g}$ سلسلة لا تؤدي إلى التماثل الصحيح. إن أول ما يتبادر إلى الذهن أنه بزيادة عدد الإلكترونات المتاحة لتوزيعها بين المدارات قد نتوقع زيادة في التبادل بينها، وهذا ما يؤدي إليه الناتج المباشر الثلاثي. إلا أنه بإضافة مزيد من الإلكترونات يبدأ ملء المدارات، والتي بحسب مبدأ باولي، لا يمكنها استيعاب أكثر من إلكترونين، وبذلك تبدأ التبادلات بين الإلكترونات بالتناقص عندما تصبح المدارات المتاحة أكثر من نصف ممتلئة. وفي هذه الحالة (كما في هذه المشكلة) فإن أسهل طريقة لإيجاد تماثل المستوى هي باستخدام **اصطلاحية الثقب**. نعني بذلك أنه إذا احتل m إلكترون عدد n من المواقع المكافئة المتاحة، يكون الترتيبان الإلكترونيان $e(m)$ و$e(n\text{-}m)$ متكافئين، مثلاً إذا احتوى مدار ثنائي – التساوي على ثلاثة إلكترونات (وليس أربعة)، فإن $e(3\text{-}4) \equiv 1e$. وفي هذه الحالة، وبدلاً من اعتبار المدارات على أنها تحتوي على ثلاثة إلكترونات يمكننا اعتبار وجود ثقب، وثقب واحد = إلكترون واحد على أساس التماثل. يصبح بناء على ذلك الترتيب $(e_{1g})^3$ هو $(e_{1g})^1$ والذي يملك التماثل E_{1g} .

إذن يؤخذ تماثل الترتيب $(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ عن طريق:

$$A_{1g} \times E_{1g} \times E_{2u} = E_{1g} \times E_{2u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$$

يبدو ذلك معقولاً، حيث يمكن ترتيب الإلكترونات $(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ الأربعة بأربعة طرق (ثقب في واحد من زوج e_{1g} المتساوي وإلكترون واحد في أحد مداري e_{2u})، ويصبح لدينا عدد من الرموز التماثلية يكافيء هذه الترتيبات.

وحتى نقرر إذا كان أي من هذه المستويات المثارة يملك تماثلاً صحيحاً يجعل الانتقال مسموحاً تماثلياً، يلزمنا إيجاد أي من النواتج المباشرة التالية يحتوي الرمز A_{1g} تام التماثل:

$$A_{1g} \times \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} B_{1u} \\ B_{2u} \\ E_{1u} \end{pmatrix} = A_{1g} \times \begin{pmatrix} A_{2u} \\ E_{1u} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} B_{1u} \\ B_{2u} \\ E_{1u} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} A_{1g} \times A_{2u} \times B_{1u} &= B_{2g} \\ A_{1g} \times A_{2u} \times B_{2u} &= B_{1g} \\ A_{1g} \times A_{2u} \times E_{1u} &= E_{2g} \\ A_{1g} \times E_{1u} \times B_{1u} &= E_{1g} \\ A_{1g} \times E_{1u} \times B_{2u} &= E_{2g} \\ A_{1g} \times E_{1u} \times E_{1u} &= A_{1g} + A_{2g} + E_{2g} \end{aligned}$$

الانتقال الوحيد المسموح هو ذاك من المستوى المستقر $^1A_{1g}$ إلى ترتيب المستوى المثار الذي له تماثل $^1E_{1u}$، لأنه الوحيد الذي يحتوي على الرمز A_{1g} في تكامل الانتقال (الشكل رقم ١١,٣ج).

لاحظ أنه يمكن اختزال كمية الحلول في هذه العملية بتطبيق الاختصار المذكور في نهاية الجزء ١١,٢ ، وذلك بإعادة ترتيب الناتج المباشر الثلاثي $\psi_f \times \mu \times \psi_i$ ليصبح $\psi_i \times \psi_f \times \mu$. مثلاً، في الحالتين التاليتين من مثال البنزين أعلاه، يمكننا التركيز مبدئياً على النواتج المباشرة للحدود بالخط الداكن $(\psi_i \times \psi_f)$:

$$A_{1g} \times E_{1u} \times E_{1u}$$

هنا $E_{1u} = E_{1u} \text{ x } A_{1g}$ وحيث إن $E_{1u} \text{ x } E_{1u}$ ناتج تمثيلين متطابقين لا بد أن يحتوي على A_{1g} والانتقال مسموح – تماثلياً.

وعلى العكس :

$$A_{1g} \times A_{2u} \times E_{1u}$$

الآن، $E_{1u} = E_{1u} \times A_{1g}$، وحيث إن $A_{2u} \times E_{1u}$ ليس ناتجاً لتمثيلين متطابقين فالناتج لا يمكن أن يحتوي على A_{1g} والانتقال محظور – تماثلياً.

وبعبارة أخرى، الإستراتيجية البسيطة المتبعة في قرارنا كَون الانتقال مسموحًا– تماثلياً أم لا هي :

- خذ الناتج المباشر الثنائي $\psi_i \times \psi_f$. فإذا كان لديه نفس تماثل أي من مكونات μ فالانتقال مسموح، وإلا فإنه محظور.

سؤال تقييم ذاتي١١,٧ : أي من الانتقالات التالية مسموح تحت تماثل O_h؟ $A_{1u} \rightarrow T_{2g}$ $E_u \rightarrow T_{1g}$

لم يذكر غزل الإلكترونات حتى الآن في هذا التحليل للأنظمة المتساوية. وبما أن الإلكترونات في المستويات e_{1g} و e_{2u} يمكن أن يكون لها غزل + ½ أو – ½ ، فإنه بالتالي كل من نمط الأحادية والثلاثية للترتيبات $B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$ ممكن. وحيث إن للمستوى المستقر مغزل أحادي، فالانتقالات إلى مستويات أحادية فقط مسموحة كما يظهر في الشكل رقم (١١,٣ب). إن الانتقالات الثلاث من مستوى $^1A_{1g}$ الأحادي المستقر إلى المستويات الثلاثية المثارة، مثل $^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_{1u}$ محظورة – مغزلياً، حيث يقلب الإلكترون غزله عند الإثارة.

(١١,٥) خاتمة – قواعد الانتقاء للأطياف الاهتزازية

لقد وضعنا في الفصل الرابع قاعدة انتقاء للشكل النشط في تحت الحمراء بشكل مبسط كالآتي :

- يكون الشكل الاهتزازي نشطًا في تحت الحمراء إذا كان لديه تماثل أحد المتجهات الانتقالية (T_x, T_y or T_z)، وتُقرأ من جدول الصفات.

يلزمنا الآن بعض الإثبات لهذه العبارة.

إن امتصاص الأشعة تحت الحمراء الذي يؤدي إلى إثارة الأشكال الاهتزازية في جزيء يتم أيضاً بواسطة ثنائي القطب الكهربي للجزيء، تماماً مثل المطيافية الإلكترونية. كذلك، يمكن تطبيق المعادلة رقم (١١,١) على مطيافية تحت الحمراء، وتطبق بنفس قاعدة الانتقاء – أي أن التكامل للانتقال المسموح لابد وأن يكون غير – صفري، أي لابد أن يحتوي الناتج المباشر على التمثيل غير القابل للاختزال تام التماثل للزمرة النقطية. إن المستوى الاهتزازي المستقر (ψ_i) تام التماثل دائماً (إثبات ذلك خارج نطاق هذا النص)، لذا، وحتى يصبح الناتج المباشر، ولو جزئياً، تام التماثل لابد لأحد النواتج المباشرة التالية أن يكون تام التماثل:

$$\psi_i \times \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix} \times \psi_f \quad = \quad "A" \times \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix} \times \psi_f$$

حيث "A" التمثيل تام التماثل الملائم للزمرة النقطية. وبما أن الناتج المباشر لأي دالة مضروباً في "A" لا يغيرها (الجدول رقم ١١,١)، فسوف تحتوي النواتج المباشرة الثلاثية المبينة أعلاه على "A" فقط في حال أنتج أحد الآتي "A":

$$T_x \times \psi_f$$
$$T_y \times \psi_f$$
$$T_z \times \psi_f$$

يتم ذلك فقط إذا احتوى تماثل ψ_f على واحد على الأقل من رموز تماثل T_x أو T_y أوT_z، كما ذكر آنفاً في الجزء ١١,٢.

الوضع مشابه لذلك في قاعدة انتقاء الرامان، ولكنه أكثر تعقيداً بقليل:

- الشكل الاهتزازي نشط في الرامان إذا كان لديه تماثل أحد الاتحادات الثنائية (x^2-y^2, xy, xz ...إلخ)، وتُقرأ من جدول الصفات.

تتطلب إثارة الشكل الاهتزازي في الرامان تغيرًا في استقطابية الجزيء، ويلزم أن يساوي التكامل التالي قيمة غير – صفرية:

$$\int \psi_i \alpha \psi_f \ d\tau \qquad \text{معادلة رقم (١١,٢)}$$

حيث α استقطابية الجزيء وهي موتر (tensor)، مصفوفة 3x3 من عناصر α_{jk}، أي α_x2 , α_{xy}, α_{xz}... إلخ، حيث x، y وz صفوف وأعمدة المصفوفة. باختصار، يعطَى تماثل مكونات الموتر بواسطة اتحادات ثنائية على يمين جدول الصفات (مثلاً α_{xy} له تماثل xy)، إذا فرضنا أن ψ_f له تماثل أحد هذه (x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz أو اتحادها) فسوف يكون الناتج المباشر α_{jk} x ψ_f تام التماثل، وكذلك أحد النواتج المباشرة الثلاثية "A" x α_{jk} x ψ_f سيكون غير – صفري.

(١١,٦) الخلاصة

- للمدار أحادي – الشغل تماثل المدار نفسه.
- يكون أي مدار ممتليء (أو مجموعة مدارات متساوية) تام التماثل (الصف العلوي من جدول الصفات).
- الناتج المباشر للتمثيل غير القابل للاختزال غير – المتساوي مضروباً في نفسه تمثيل تام التماثل دائماً.
- الناتج المباشر للتمثيل غير القابل للاختزال المتساوي مضروباً في نفسه تمثيل قابل للاختزال يحتوي على التمثيل تام التماثل.
- لا يكون الناتج المباشر لتمثيلين غير قابلين للاختزال مختلفين تمثيلاً تام التماثل أبداً.

- إذا كان لدى الناتج المباشر الثنائي $\psi_I \times \psi_f$ نفس تماثل μ فالانتقال مسموح وإن لم يكن فهو محظور.
- للانتقال المسموح – مغزلياً $\Delta S = 0$، أي لا يوجد تغير في غزل الإلكترون.

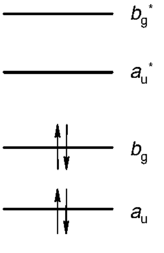
مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١*- بالاستناد إلى مخطط م.ج. لجزيء NH_3 (الشكل رقم ٥،٨)، تنبأ أي من انتقالات إلكترون من أ.م.ج.م. HOMO إلى أي من م.ج. غير – المشغولة مسموح– تماثلياً. أدرِج التعددية المغزلية لجميع الرموز.

٢- أعِد السؤال1 للتنبؤ بالانتقالات الإلكترونية المسموحة الأدنى طاقة للجزيء BH_3 (الشكل رقم ٨،٤).

٣*- لدى ترانس – بيوتاديين (C_{2h}) مخطط م.ج. التالي لهيكل الرابطة –π:



هل الإثارة من أ.م.ج.م. إلى أي من م.ج.*π غير – المشغولة مسموحة تماثلياً؟

٤*- لدى أنيون البيوتاديين الحلقي الثنائي $[C_4H_4]^{2-}$ (D_{4h}) هيكل ربط –π ذو التماثلات a_{2u} وe_g و*b_{2u} بالترتيب حسب ازدياد طاقة م.ج.؛ تحتل إلكترونات –π الستة a_{2u} وe_g من م.ج.

هل يكون أي من الانتقالات من م.ج. المتملئة a_{2u} و e_g إلى د.م.ج.غ. LUMO مسموحاً تماثلياً؟