

الملاحق

Appendices

معاملات الإسقاط

Projection Operators

لقد مررنا مرور الكرام فقط، في الفصل السادس، على محدودية المقاربة الوصفية لتوليد م.ج. (الجزء ٦،٣). إن ا.خ.م.ت. هو ائتلاف خطي للمدارات الذرية:

$$\psi = N[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 \dots] \quad \text{معادلة رقم (١ م)}$$

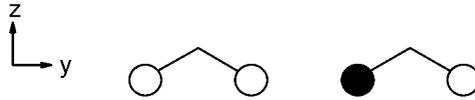
حيث N هو ثابت التسوية و ψ_i دوال م.ذ. المفردة الموجية. لقد أهملت المعاملات المعنية (c_i) بمساهمة كل م.ذ. في المقاربة الكيفية لوصف م.ج. المتبناة خلال هذا الكتاب (أي بفرض أنها متساوية). ورغم أن ذلك لا يؤثر بشكل كبير على وصف م.ج.، فإنها تفتقر إلى التفصيل الكافي، والذي يمكنه في بعض الأحيان، أن يؤدي إلى مشاكل. ولقد علقنا سابقاً على أن هذه المعاملات لا تكون متساوية عندما تكون طاقات م.ذ. مختلفة، ولكن بالإضافة إلى ذلك، فالتماثل يفرض بأنها لا تكون بالضرورة متساوية حتى لو كانت طاقات م.ذ.

يوضح هذا الملحق المقاربة الأكيدة اللازمة لتوليد نماذج ا.خ.م.ت. الصحيحة باستخدام تقنية تسمى معاملات الإسقاط. هذا الموضوع صعب وسوف نصف المنهجية الأساسية فقط. وبالإضافة إلى تطبيقاتها في نظرية م.ج.، ويمكن استخدام التقنية

ذاتها لتوليد نماذج الأشكال الاهتزازية التي تمت مناقشتها في القسم ٢ من هذا الكتاب (انظر الجزء ٥،١)، والتي هي نفسها ا.خ.م.ت.، إلا أنها الآن اتحادات للأشكال الاهتزازية المفردة.

(١،١) الأسس - ا.خ.م.ت. غير - المتساوية

رأينا في الجزء ٧،١ أن ا.خ.م.ت. لذرتي الهيدروجين في الماء (C_{2v}) يمكن وصفها بالتمثيلات غير القابلة للاختزال $a_1 + b_2$. وبما أن هناك طريقتين يمكن لمداري م.ذ. الهيدروجين أن يتحدا بهما، من البديهي أن نأخذ بهذه الاحتمالات:



كيف يمكننا الوصول إليها بطريقة أكثر منهجية، بحيث يمكننا تحليل الحالات الأكثر تعقيداً؟ نعمل ذلك باستخدام تقنية معامل الإسقاط، والتي هي بالضرورة ميكانيكية لتوليد دوال جبرية آلياً كما في المعادلة رقم (١،١). وكما في صيغة الاختزال، تبدو صيغة معامل الإسقاط مرعبة ولكنها سهلة التطبيق نسبياً:

$$P_i \psi_j = \sum_R (\chi_{(IR)} R \psi_j) \quad R \text{ العملية لكامل طوائف العملية } R$$

P_i معامل الإسقاط لتمثيل محدد غير قابل للاختزال.

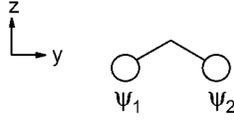
ψ_j دالة الأساس (أو التوليد) المختارة.

$\chi_{(IR)}$ مميز التمثيل غير القابل للاختزال للعملية R .

$R \psi_j$ أثر العملية R على دالة الأساس ψ_j .

تخبرنا هذه المعادلة "المخيفة" بأنه يمكن الوصول إلى أثر تطبيق معامل الإسقاط P_i لدالة أساس مختارة ψ_i بجمع كل العوامل R في الزمرة النقطية مع ناتج المميز في التمثيل غير القابل للاختزال للعملية $\chi_{(IR)}$ وأثر العملية على دالة الأساس "!" . يوضح المثال بأن ذلك ليس صعباً كما يبدو.

دعنا نأخذ أحد مدارات H1s كدالة أساس ، ψ_1 :



يلزمنا إيجاد ا.خ.م.ت. المرتبطة بالتمثيلات a_1 و b_2 ، لذا بالنسبة ل a_1 :

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\psi_1 \rightarrow$	ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_1	
$\chi_{(IR)} a_1$	1	1	1	1	
$\chi_{(IR)} R \psi_1$	ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_1	$= 2\psi_1 + 2\psi_2$

وحيث إننا مهتمون فقط بالمساهمة النسبية لمداري م.ذ. من م.ج. يمكننا تبسيط ذلك إلى :

$$a_1 = \psi_1 + \psi_2$$

وهو ما توقعناه للاتحادات في - الطور ل م.ذ. التي تكوّن م.ج. الرابطة.

يلزم تسوية ا.خ.م.ت. في النهاية لتصبح صحيحة تماماً ، وليصبح مجموع الكثافة الإلكترونية الكلي مساوياً لإلكترون واحد. وبما أن احتمال وجود إلكترون عند أي نقطة يعطى بـ ψ^2 ، لا بد من ثابت N يختزل مجموع مربع الثوابت (c_i في المعادلة ١ م)

إلى الوحدة. وحيث إنه بالنسبة ل a_1 ا.خ.م.ت. ، $c_1 = c_2 = 1$ ، $N = 1/\sqrt{2}$.

أي $a_1 = (1/\sqrt{2})\psi_1 + (1/\sqrt{2})\psi_2 = 1/\sqrt{2}(\psi_1 + \psi_2)$ ، فيصبح :

$$(1/\sqrt{2})^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 1$$

عموماً ، $N = 1/\sqrt{n}$ ، حيث $n = \sum(c_i)^2$

سؤال تقييم ذاتي ١ أ: باستخدام طريقة معامل الإسقاط و ψ_1 دالة أساس، أثبت أن م.ج. ذو التماثل b_2 في H_2O له الشكل $1/\sqrt{2}(\psi_1 - \psi_2)$.
 إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

مراجعة أخيرة للتأكد من أن ا.خ.م.ت. التي تم توليدها صحيحة هي أن تكون متعامدة مع بعضها البعض. ولا تلزمنا الرياضيات الخاصة بذلك، نحن نذكر ببساطة كيف تمت:

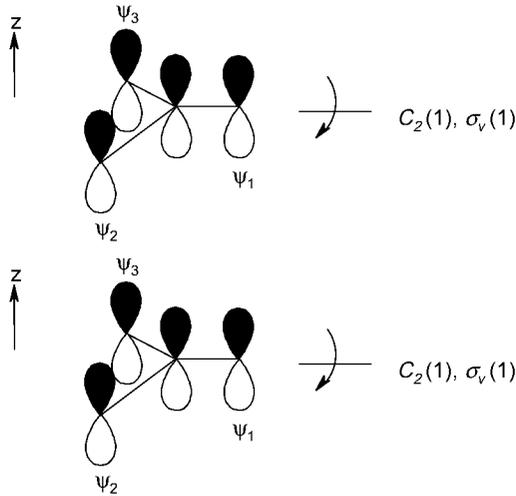
- تكون الدوال متعامدة إذا كان مجموع النواتج للمعاملات المقابلة يساوي صفراً أي حاصل معاملات ψ_1 + حاصل معاملات ψ_2 ... إلخ.

بالنسبة ل م.ج. ا.خ.م.ت. الاثنان للماء، فإن ذلك ببساطة

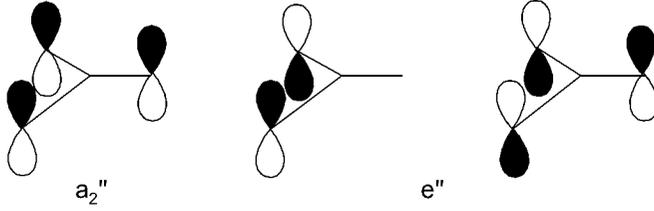
$$0 = (1 \times 1) + (1 \times 1)$$

(٢، أ) ا.خ.م.ت. المتساوية

تناولت المسألة 1 في نهاية الفصل الثامن مخطط م.ج. مدارات π - في $BF_3 (D_{3h})$.



لدى مدار p_z على البورون التماثل " a_2 "، وتتحول ا.خ.م.ت. المرتبطة بمدارات p_z الثلاث على الفلورين إلى " e " + " a_2 " (انظر الملحق ٤، الفصل الثامن، المسألة 1). يمكن رسم نموذج ا.خ.م.ت. هذه بسهولة باستخدام المنهجية المذكورة في الفصل الثامن وسؤال تقييم ذاتي ٨.٢:



التوافق بين ا.خ.م.ت. للفلورين وم.ذ. للبورون واضح، حيث لكل منهما التماثل " a_2 "، ولكن بتأمل عدم التوافق بين م.ذ. هذا على البورون و ا.خ.م.ت. للفلورين التي لها التماثل " e " عن قرب تبرز مشكلة: لدى p_z على البورون مقادير متساوية من التداخل الرابط وعكس - الرابط وبوجود ا.خ.م.ت. واحد يجعل التداخل الكلي غير - رابط، ولكن مع ا.خ.م.ت. الأخرى يظهر ربط أكثر من عكس - الربط، وهو ما لا يمكن أن يكون صحيحاً. إن تأمل شكل ا.خ.م.ت. الصحيح يبرر الشذوذ الظاهر.
 سوف نبدأ بتطبيق طريقة معامل الإسقاط مستخدمين ψ_1 كدالة توليد. وبالنظر إلى الكيفية التي يتحول بها تحت تأثير عمليات الزمرة النقطية، لا بد أن نأخذ بالاعتبار جميع عمليات الزمرة النقطية كلاً على حدة.
 بالنسبة لـ " a_2 " ا.خ.م.ت.:

D_{3h}	E	C_3^1	C_3^2	$C_2(1)$	$C_2(2)$	$C_2(3)$	σ_h
$\psi_1 \rightarrow$	ψ_1	ψ_2	ψ_3	$-\psi_1$	$-\psi_3$	$-\psi_2$	$-\psi_1$
$\chi_{(IR)} a_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$\chi_{(IR)} R\psi_1$	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_1	ψ_3	ψ_2	ψ_1

تابع:

D _{3h}	S ₃ ¹	S ₃ ⁵	σ _v (1)	σ _v (2)	σ _v (3)
ψ ₁ →	-ψ ₂	-ψ ₃	ψ ₁	ψ ₃	ψ ₂
χ _(IR) a ₂ ^{''}	-1	-1	1	1	1
χ _(IR) Rψ ₁	ψ ₂	ψ ₃	ψ ₁	ψ ₃	ψ ₂

لاحظ أن العمليات "2S₃" في الشكل المختصر من جدول الصفات تعود إلى S₃⁵ و S₃¹

$$.E \equiv S_3^6 \text{ ، } C_3^1 \equiv S_3^4 \text{ ، } \sigma_h \equiv S_3^3 \text{ ، } C_3^2 \equiv S_3^2 \text{ ؛ } S_3^5$$

لذا، نجد أن:

$$a_2'' = 4\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3 \text{ أو } a_2'' = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3$$

ذلك بأخذ المساهمة النسبية فقط لكل م.ذ.، وبأخذ معامل التسوية، يصبح:

$$1/\sqrt{3}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$$

بنفس الطريقة، بالنسبة لـ "e" ا.خ.م.ت.:

D _{3h}	E	C ₃ ¹	C ₃ ²	C ₂ (1)	C ₂ (2)	C ₂ (3)	σ _h
ψ ₁ →	ψ ₁	ψ ₂	ψ ₃	-ψ ₁	-ψ ₃	-ψ ₂	-ψ ₁
χ _(IR) e ^{''}	2	-1	-1	0	0	0	-2
χ _(IR) Rψ ₁	2ψ ₁	-ψ ₂	-ψ ₃				2ψ ₁

تابع:

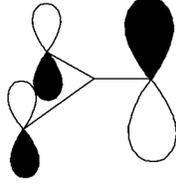
D _{3h}	S ₃ ¹	S ₃ ⁵	σ _v (1)	σ _v (2)	σ _v (3)
ψ ₁ →	-ψ ₂	-ψ ₃	ψ ₁	ψ ₃	ψ ₂
χ _(IR) e ^{''}	1	1	0	0	0
χ _(IR) Rψ ₁	-ψ ₂	-ψ ₃			

$$e'' = 4\psi_1 - 2\psi_2 - 2\psi_3$$

أو

$$e'' = 2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 \text{ [بعد التسوية : } 1/\sqrt{6}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3)]$$

وصفياً، يجب علينا إعادة رسم e'' ا.خ.م.ت. الثاني الذي يوضح مساهمة ψ_1 المضاعفة والتي لها الآن كميات متساوية من التداخل الرابط وعكس - الرابط مع p_z على البورون، مما يجعل التداخل غير - رابط بشكل صحيح.



سؤال تقييم ذاتي ٢, م: أثبت أن ا.خ.م.ت. المشتقين أعلاه واللذين لهما التماثل a_2'' و e'' متعامدان.

في حين تم حل هذه المسألة، برزت أخرى: باستخدام ψ_1 كدالة توليد نتج فقط شكل واحد فقط من ا.خ.م.ت. الاثنان اللذين لهما التماثل e'' . ولتوليد شكل النصف الآخر من هذا الزوج المتساوي يلزمنا دالة توليد جديدة حيث يصبح استخدام معاملات الإسقاط أقل بديهية.

قد يبدو من المعقول تجربة أي من ψ_2 أو ψ_3 كدالة توليد بديلة، ولكن لا تعطي أي منهما إجابات مقبولة. وباستخدام ψ_2 كدالة توليد ل e'' ، وإهمال تلك العمليات التي لها $\chi_{(IR)}$ يساوي صفر:

D_{3h}	E	C_3^1	C_3^2	σ_h	S_3^1	S_3^5
$\psi_2 \rightarrow$	ψ_2	ψ_3	ψ_1	$-\psi_2$	$-\psi_3$	$-\psi_1$
$\chi_{(IR)} e''$	2	-1	-1	-2	1	1
$\chi_{(IR)} R\psi_1$	$2\psi_2$	$-\psi_3$	$-\psi_1$	$2\psi_2$	$-\psi_3$	$-\psi_1$

يؤدي ذلك إلى :

$$e'' = 4\psi_2 - 2\psi_3 - 2\psi_1$$

$$e'' = 2\psi_2 - \psi_3 - \psi_1 \text{ أو}$$

$$e'' = 2\psi_2 - \psi_3 - \psi_1 \text{ (بإهمال التسوية)}$$

على أي حال ، هذه ليست متعامدة مع الدالة e'' الأخرى ، إذ يتبين أنه بالضرب

في معاملات مشتركة لكل من ψ_1 ، ψ_2 و ψ_3 :

$$(2 \times -1) + (-1 \times 2) + (-1 \times -1) = -3$$

وليس . كما هو متطلب للتسوية.

سؤال تقييم ذاتي ٣، أ: أوجد دالة e'' المتولدة باستخدام e'' كمولد وأثبت أن هذا ليس متعامداً مع الدالة المتولدة لـ e'' باستخدام ψ_1 .

يمكن الوصول إلى دالة e'' المتبقية باستخدام $\psi_2 - \psi_3$ كدالة توليد. ليس بديهياً على الإطلاق اختيار هذا المولد ، وهذا أحد جوانب القصور في طريقة معامل الإسقاط في مستوى ابتدائي من نظرية الزمر. يمكن الحصول على طرق معقولة أكثر لتحديد اختيار دوال م.ج. الأساسية المتساوية (والأشكال الاهتزازية) أي تلك ذات التماثل e و t ، في النصوص الأكثر تقدماً في هذا الموضوع.^(١)

باستخدام $\psi_2 - \psi_3$ كمولد ، وبنفس المنهجية السابقة ، ينتج أن :

D_{3h}	E	C_3^1	C_3^2	σ_h	S_3^1	S_3^5
$\psi_2 - \psi_3 \rightarrow$	$\psi_2 - \psi_3$	$\psi_3 - \psi_1$	$\psi_1 - \psi_2$	$-\psi_2 + \psi_3$	$-\psi_3 + \psi_1$	$-\psi_1 + \psi_2$
$\chi_{(IR)} e''$	2	-1	-1	-2	1	1
$\chi_{(IR)} R\psi_1$	$2\psi_2 - 2\psi_3$	$-\psi_3 + \psi_1$	$-\psi_1 + \psi_2$	$2\psi_2 - 2\psi_3$	$-\psi_3 + \psi_1$	$-\psi_1 + \psi_2$

(١) مثلاً :

Molecular Symmetry and Group Theory, R L Carter, John Wiley and Sons, 1998.
Chemical Applications of Group Theory 3rd Edition, F A Cotton, John Wiley and Sons, 1990.

ومنه :

$$e'' = \psi_2 - \psi_3 \quad \text{أو} \quad [1/\sqrt{2}(\psi_2 - \psi_3)] \quad \text{التسوية فيها}$$

كلاهما متعامد مع e'' أ.خ.م.ت. الآخر

$$[(2 \times 0) + (-1 \times 1) + (-1 \times -1) = 0]$$

ومتوافق مع تمثيل ا.خ.م.ت. الوصفي الموضح في بداية هذا الجزء.

(٣، أ) الأشكال الاهتزازية

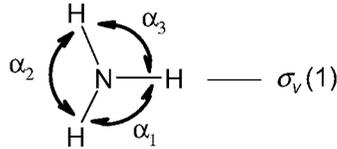
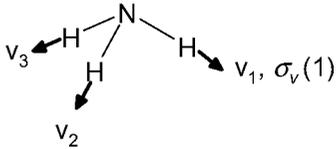
يمكننا أيضاً استخدام معاملات الإسقاط لتوليد الدوال التي تمثل الأشكال في الطيف الاهتزازي، حيث يمكن اعتبارها اتحادات خطية لأشكال الشد والثني الفردية، وبطريقة يملئها التماثل، تماماً كما تم أعلاه اشتقاق ا.خ.م.ت. ل م.ذ. وباستخدام المنهجية التي تم وصفها في الفصلين الثالث والخامس، يمكن وضع أشكال $(C_{3v}) NH_3$ الاهتزازية على أنها:

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 2A_1 + 2E$$

$$\Gamma_{N-H} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{\text{ثني}} = A_1 + E$$

ويمكننا استخدام المتجهات v_1 ، v_2 ، v_3 لتوليد نماذج من أشكال الشد

والزوايا α_1 ، α_2 ، α_3 للثني :

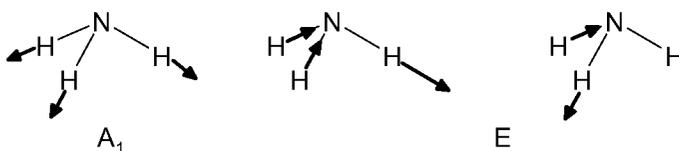
بالنسبة لأشكال الشد، وباستخدام v_1 كمولد:

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	
$v_1 \rightarrow$	v_1	v_2	v_3	v_1	v_3	v_2	
$\chi_{(IR)} A_1$	1	1	1	1	1	1	
$\chi_{(IR)} RV_1$	v_1	v_2	v_3	v_1	v_3	v_2	$\rightarrow 1/\sqrt{3}(v_1 + v_2 + v_3)$
$\chi_{(IR)} E$	2	-1	-1	0	0	0	
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2v_1$	$-v_2$	$-v_3$				$\rightarrow 1/\sqrt{6}(2v_1 - v_2 - v_3)$

يتطلب المكون الثاني من الشكل E أن تكون $v_2 - v_3$ دالة التوليد:

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	
$v_2 - v_3 \rightarrow$	$v_2 - v_3$	$v_3 - v_1$	$v_1 - v_2$	
$\chi_{(IR)} E$	2	-1	-1	
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2v_2 - 2v_3$	$-v_3 + v_1$	$-v_1 + v_2$	$\rightarrow 1/\sqrt{2}(v_2 - v_3)$

ويظهر ذلك وصفيًا كالاتي:

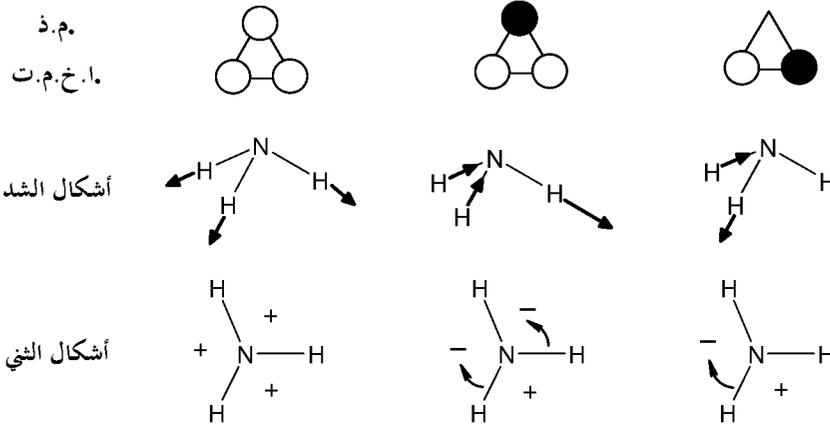


لاستكمال ذلك، سوف تتحرك في كل حالة النتروجين المركزية أيضاً لإبقاء الجزيء ثابتاً، إلا أن ذلك قد استُبعد لإيضاح حركات الشد. نجد ذلك أعلاه وفي الأمثلة التالية في هذا الملحق.

سؤال تقييم ذاتي ٤، أ: استخدم α_1 و α_2 - α_3 كمولدات لإيجاد الدوال التي تصف أشكال شد NH_3 .

هناك تشابه واضح بين أشكال ا.خ.م.ت. الاهتزازية هذه و ا.خ.م.ت. لاتحادات م.ذ. الحلقية (الفصل الثامن). يتطلب شكل الثني A_1 ($\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$) أن تسلك جميع

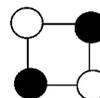
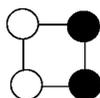
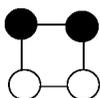
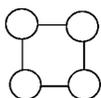
الزوايا نفس السلوك (تمثلها "+" في الشكل رقم (١، أ)) وكأنها تتمدد جميعها في نفس الوقت) وهو ما يتحقق بحركة كل هيدروجين فوق مستوى H_3 (يصبح الجزيء أقل هرمية). لدى أول أشكال ثني E زاوية واحدة ممتدة واثنتان منكمشتان، مشابهاً بذلك م.ذ.م.ا.خ.م.ت. حيث اثنان من م.ذ.م. في - الطور ولكن الثالث خارج - الطور. أما ثني E الثاني فلديه زاوية واحدة ممتدة على حساب أخرى ، وتبقى الثالثة ثابتة.



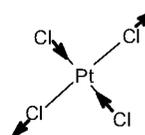
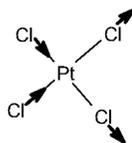
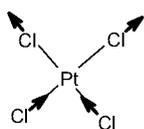
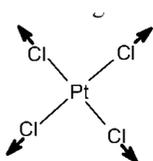
الشكل رقم (١، أ). م.ا.خ.م.ت. الهيدروجين وأشكال شد NH_3 .

وعليه ، ودون الرجوع إلى معاملات الإسقاط فإن طريقة توليد م.ا.خ.م.ت. الحلقية من الفصل الثامن تقدم أيضاً طريقة بسيطة لوصف الأشكال الاهتزازية. بالعودة إلى تحليلنا لطيف $[PtCl_4]^{2-}$ الاهتزازي (الفصل الخامس) ، هناك مثال أخير يعزز ذلك ، ولكنه يوضح أيضاً بأن هذه المقاربة الوصفية لها محدودياتها. بمعرفة الكيفية التي تنتظم بها أربع م.ا.خ.م.ت. من الصفوف الحلقية من م.ذ.م. (س ت ذ ٨،٢) ، يمكننا التنبؤ بالآتي في ما يخص أشكال الاهتزازية :

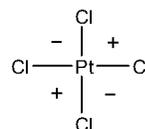
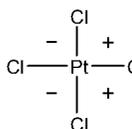
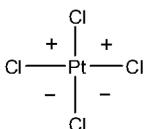
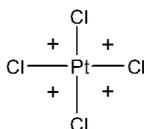
ا.خ.م.ت.



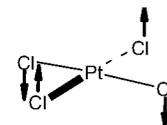
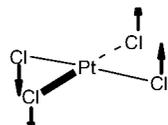
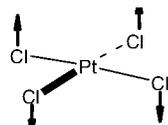
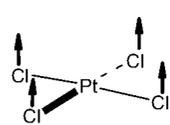
أشكال الشد



أشكال النبي في - المستوى



أشكال الشد خارج - المستوى

الشكل رقم (٢، أ). التنبؤ بأشكال $[PtCl_4]^{2-}$ الاهتزازية.

لقد أوضحنا في الفصل الخامس (بما في ذلك سؤال التقييم الذاتي ٥.١) أن

أشكال $[PtCl_4]^{2-}$ الاهتزازية (الفائض منها بين أقواس) هي:

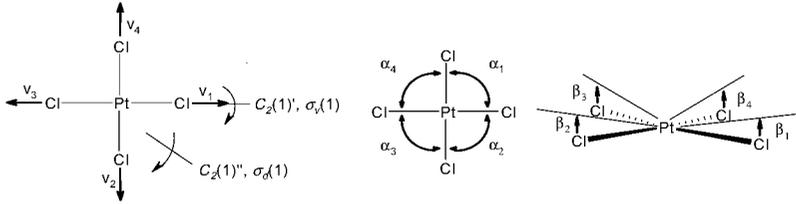
$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$$

$$\Gamma_{\text{Pt-Cl}} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

$$\Gamma_{\text{في - المستوى}} = (A_{1g}) + B_{2g} + E_u$$

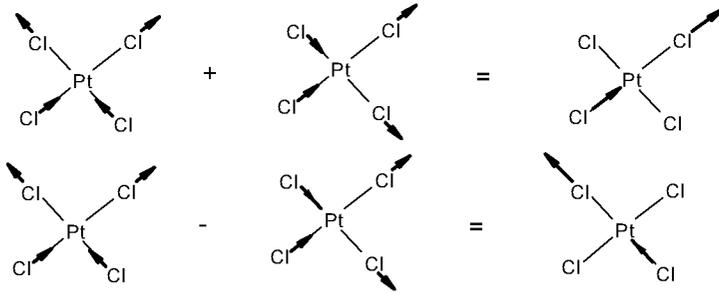
$$\Gamma_{\text{خارج - المستوى}} = (E_g) + A_{2u} + B_{2u}$$

يمكن إيجاد الدوال المقابلة لأشكال الشد ببساطة من طريقة معامل الإسقاط.



سؤال تقييم ذاتي ٥، أ: استخدم v_1 (لكل من A_{1g} ، B_{1g} ، E_u) و v_2 (E_u) كمولدات لإيجاد الدوال التي تصف أشكال $[PtCl_4]^{2-}$ الاهتزازية.

تظهر الأشكال A_{1g} ($v_1 + v_2 + v_3 + v_4$) و B_{1g} ($v_1 - v_2 + v_3 - v_4$) كما في الشكل رقم (٢، أ)، في حين أشكال E_u ($v_1 - v_3$ ، $v_2 - v_4$) هي ببساطة مجموع المكافئ - التماثلي وأزواج الفروق من تلك الموضحة بالرسم (انظر الجزء ٩، ١ لحالة مماثلة):



توصلنا إلى أشكال الشد خارج - المستوى بطريقة مشابهة، باستخدام الزوايا β_1 و β_2 كدوال توليد.

سؤال تقييم ذاتي ٦، أ: استخدم β_1 (A_{2u} ، B_{2u} ، E_g) و β_2 (E_g) كمولدات لإثبات أن الدوال التي تصف أشكال شدي $[PtCl_4]^{2-}$ خارج - المستوى هي:

$$A_{2u} = 1/2(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4)$$

$$B_{2u} = 1/2(\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4)$$

$$E_g = 1/\sqrt{2}(\beta_1 - \beta_3), 1/\sqrt{2}(\beta_2 - \beta_4)$$

لاحظ أن E_g الفائضة بين الأشكال خارج - المستوى، لأن هذه في الواقع دورانات حول x و y الشكل رقم (٢، أ).

تكمن صعوبة اشتقاق الدوال لأشكال الثني في - المستوى المتكررة لهذا الوصف الأساسي لطرق معامل الإسقاط في اختيار دالة التوليد الصحيحة. وفي حين يبدو α_1 و α_2 منطقياً بالاعتماد على طريقة سؤال تقييم ذاتي ٥، أ و سؤال تقييم ذاتي ٦، أ، إلا أنها غير مقبولة كلياً. ويمكن استخدامها كمولدات للأشكال أحادية - التساوي A_{1g} و B_{2g} ، ولكن ليس للثني في - المستوى المتساوي E_u . والسبب في ذلك هو حاجة دوال التوليد أن تكون للأنظمة المتساوية جميعها التماثل ذاته، وفي هذا السياق تختلف α_1 و α_2 عن v_1 و v_2 (أو β_1 ، β_2) المستخدمة لاشتقاق الدوال لأشكال الشد E_u المتساوي والثني خارج- المستوى E . مثلاً، تحت $C_2'(1)$ ، $v_1 \rightarrow v_1$ (أي هي ذاتها) ولكن $\alpha_1 \rightarrow \alpha_4$ (ليست ذاتها). تفني الدوال $(\alpha_1 + \alpha_2)$ و $(\alpha_1 + \alpha_4)$ بهذه المتطلبات لمثل $C_2'(1)$ ، $(\alpha_1 + \alpha_4) \leftarrow (\alpha_1 + \alpha_4)$ ويمكن للقارئ المهتم إثبات أنه يمكن استخدام اتحاد الدوال هذا لتوليد التالي، متوافقاً مع الشكل رقم (٢، أ):

$$\begin{aligned} A_{1g} &= 1/2(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) \\ B_{2g} &= 1/2(\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4) \\ E_u &= 1/\sqrt{2}(\alpha - \alpha_3), 1/\sqrt{2}(\alpha_2 - \alpha_4) \end{aligned}$$

نصل إلى استنتاج حذر في هذا الملحق. إن وصف الاهتزازات الجزئية باستخدام المقاربة الكيفية المشتركة في موازاة معاملات الإسقاط ليست، في ذاتها، بلا قصور. لقد سبق ورأينا بشكل مختلف ظاهرياً، ولكن متكافئ - تماثلياً، بأنه يمكن اشتقاق ا.خ.م.ت. بطريقتين. وهذه مشكلة في الأصناف ثنائية - وثلاثية - التساوي فقط (الرموز E, T)، ويعود الأمر للمستخدم في اختيار النموذج المناسب للمسألة قيد الدرس.

تحت - المستويات ورموز الحدود Microstates and Term Symbols

توضح هذه الرؤية العامة المختصرة إستراتيجية لإيجاد تحت - المستويات لهيئة إلكترونية ما على خطوات وكيفية انقسامها إلى مجموعات ، يتصف كل منها برمز للحد. سوف يستخدم تحت - المستويات ورموز الحدود للهيئة d^2 في هذا المثال :

الخطوة (١): إيجاد تساوي الهيئة

يتم ذلك باستخدام المعادلة رقم (١٢،١):

$$D_t = (N)! / (N_e)!(N_h)! \\ D_t = (2 \times 5)! / 2! \times 8! = 10 \times 9/2 = 45$$

الخطوة (٢): إيجاد أقصى L و S للهيئة

لكل إلكترون d ، $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ ، لذا فأقصى $L = 4$ (2+2). يمكن لكل من الإلكترونين أن يكون له $m_s = 1/2$ لذا فأقصى $S = 1$.

الخطوة (٣): إيجاد مدى قيم M_L و M_S المرتبطة بأدنى S, L :

لدى $L=4$ المرتبطة بقيم M_L ل 4، 3، 2، 1، 0، -1، -2، -3، -4؛ لدى $S=1$ قيم M_S المرتبطة ب 1، 0، -1. لا بد أن يقع مدى تحت - المستويات الممكنة ضمن شبكة تمتد على نطاقات M_S/M_L هذه (الجدول رقم ١أ).

الخطوة (٤): قم بتوليد وإكمال شبكة من تحت - المستويات

تنبثق أقصى M_L ($=4$) من $\Sigma m_l = 2+2$. وبما أن الإلكترونين يقعان في نفس مدار d لا بد أن يزدوج مغزلاهما حسب القيد في الجدول $(2^+, 2^-)$. ينبثق $M_L = 3$ ، الأعلى الممكن التالي، من $\Sigma m_l = 1+2$. وبما أن الإلكترونين في مدارات مختلفة يمكنهما اتخاذ أي من المغزلين، منتجين أربع تحت - مستويات $(2^+, 1^+)$ ، $(2^+, 1^-)$ ، $(2^-, 1^+)$ ، $(2^-, 1^-)$. يمكن اتباع هذه الطريقة إلى حد وضمن صف $M_L = 0$ ، وبعد تلك النقطة يصبح قيم قيد.

$$M_L = -1, -2, -3, -4$$

صورة مرآة لتلك:

$$M_L = 1, 2, 3, 4.$$

تجد الشبكة الكاملة لتحت - المستويات في الجدول رقم (١أ).

الخطوة (٥): عرّف الحدود وتحت - المستويات المرتبطة بها من الشبكة

يستحق الأمر عند هذه النقطة نسخ الجدول رقم (١أ) حتى يمكن شطب تحت - المستويات كلما تم تعريف كل حد. يقابل أول قيد في الجدول $(2^+, 2^-)$ $M_L = 4$ و $M_S = 0$. إن

هذا أول تحت - مستوى الذي يمثل جزءاً من الحد $G^1 (L = 4 \Leftarrow G ; S = 0 \Leftarrow \text{أحادية})$ بتساوي كلي $(2L+1)(2S+1) = 9$. تملك جميع الثمانية تحت - المستويات الباقية $S = 0$ (هي القيمة الوحيدة المرتبطة بـ $M_S = 0$) و $M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$ وموضحة بتظليل الشبكة الجزئية من الجدول رقم (أ، ٢) مثل $(2^+, 1^-)$ ، إلا أنه لا يهم أي قيد قد أزيل من أي مربع M_S/M_L معطى. يجب الآن شطب تحت - المستويات هذه من الجدول رقم (أ، ١).

الجدول رقم (أ، ١). جدول تحت - المستويات للهيئة d^2 .

M_L	M_S		
	1	0	-1
4		$(2^+, 2^-)$	
3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^-, 1^-)$
2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^-, 0^-)$
1	$(2^+, -1^+)$ $(1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(2^-, -1^-)$ $(1^-, 0^-)$
0	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$
-1	$(-2^+, 1^+)$ $(1^+, 0^+)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-2^-, 1^-)$ $(-1^-, 0^-)$
-2	$(-2^+, 0^+)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^-, 0^-)$
-3	$(-2^+, -1^+)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^-, -1^-)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

تحت - المستوى الأعلى L و S من بين تلك المتبقية هو $(2^+, 1^+)$ ، وله $3=L$
 $1=S$ ؛ هو جزء من الحد 3F ($3=L$ ؛ F ؛ $1=S$ ؛ ثلاثية). لدى التساوي 21
 (3×7) ، ولدى تحت - المستويات العشرين المتبقية اتحادات $M_L = 3, 2, 1$ ،
 $0, -1, -2, -3$ و $M_S = 1, 0, -1$ (باستبعاد $2^+, 1^+$ التي تم تعريفها). مثلاً، $M_L = 3$ ،
 $M_S = 1, 0, -1$ ويجب إزالة تحت - مستوى من كل من المربعات الثلاث في $M_L = 3$ ،
تكرر العملية بعد ذلك بإزالة تحت - مستوى من كل من المربعات الثلاث في
صف $M_L = 2$ ، وهكذا. تتضح تلك، وتحت - المستويات الأخرى من الحد 3F ،
كما هو مبين في الجدول رقم (أ، ٣) بالخط الداكن مثل $(2^+, 1^+)$ والتي يجب شطبها
من الجدول.

الجدول رقم (أ، ٢). جدول تحت - مستويات جزئي للهيئة d^2 مشيراً إلى بعض تحت - مستويات 1G .

M_L	M_S		
	1	0	-1
4		$(2^+, 2^-)$	
3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^-, 1^-)$
2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^-, 0^-)$
1	$(2^+, -1^+)$ $(1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(2^-, -1^-)$ $(1^-, 0^-)$
0	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$

الجدول رقم (٣، أ). جدول تحت - مستويات جزئي للهيئة تحت - المستويات لنفس الحد*

M_L	M_S		
	1	0	-1
4		$(2^+, 2^-)$	
3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^-, 1^-)$
2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^-, 0^-)$
1	$(2^+, -1^+)$ $(1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^-)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(2^-, -1^-)$ $(1^-, 0^-)$
0	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^-)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^-)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$
-1	$(-2^+, 1^+)$ $(1^+, 0^+)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^-)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-2^-, 1^-)$ $(-1^-, 0^-)$
-2	$(-2^+, 0^+)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^-, 0^-)$
-3	$(-2^+, -1^+)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^-)$	$(-2^-, -1^-)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

$1G^*$ مظلل مثل $(2^+, 2^-)$ ؛ $3F$ بالخط الداكن مثل $(2^+, 1^+)$ ؛ $1D$ بالخط المائل مثل

$(1^+, 1^-)$ ؛ $3P$ تحته خط مثل $(1^+, 0^+)$ ؛ $1S$ بالخط العادي مثل $(0^+, 0^-)$.

تُستأنف هذه العملية الآن، مبتدئين بـ $(1^+, 1^-)$ ، وهو تحت - مستوى له أعلى M_S/M_L متبقية. هذه بداية خمس تحت - مستويات تتبع للحد $1D$ (اشطبها)، ثم تسع تحت - مستويات تكوّن الحد $3P$ (اشطبها)، تاركاً في النهاية تحت - مستوى وحيد $1S$. نترك ذلك كتمرين للقارئ.

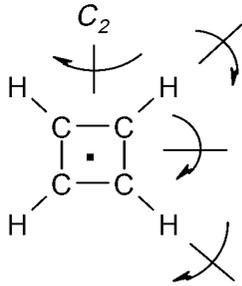
إجابات أسئلة التقييم الذاتي

Answers to SAQs

الفصل الأول

سؤال تقييم ذاتي (١, ١)

هناك محاور C_2 و C_4 متطابقة تمر عبر مركز الحلقة وعمودية على مستواها. لقد أُشير إلى محاور C_2 إضافية في الشكل. المحور الرئيسي هو C_4 ، ذو n الأعلى.



سؤال تقييم ذاتي (١, ٢)

يحتوي σ_h على الموليبدينوم وأربع مجموعات CO؛ هناك مستويان σ_v يضمان م.ج. وزوج من مجموعات CO كل منها يقع في وضع ترانس بالنسبة للآخر، وهناك اثنان من σ_d يحتويان على الموليبدينوم وينصفان الزاوية C-Mo-C.

سؤال تقييم ذاتي (١,٣)

في كل الأسئلة من هذا النوع، يجب أولاً تعيين الشكل الصحيح للجزيء باستخدام VSEPR إذا احتوى المركب على أحد عناصر القطاع s - أو p - كذرة مركزية. وفي هذه الحالة، تساهم $I=7e$ والفلورينات السبعة بإجمالي $7e$ بحيث نحصل على $14e$ ، أي 7 أزواج إلكترونية ككل. وبما أنه يوجد 7 روابط، لا يتبقى أي أزواج حرة ويتخذ الجزيء شكلاً ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه. يحرك محور S_5 المتطابق مع الشظية F_1-I-F_2 ، أما S_5^1 فيحرك كل الفلورينات المدارية بمقدار موقع واحد (دوران 72°) ويترك F_1 و F_2 ثابتة. يتم جزء الانعكاس من العملية حول محور مستوى IF_5 المداري حيث يتبادل F_1 و F_2 المواقع. وبعد S_5^5 ، تعيد عمليات الدوران حول 72° يليه الانعكاس لجميع الفلورينات المدارية إلى مواقعها الأصلية، ولكن العدد الفردي انعكاسات الذي يتطلبه S_5^5 يقضي بأن يبقى F_1 و F_2 متبادلي المواقع. فقط حين تتم عشر عمليات دوران - انعكاس، أي S_5^{10} ، يستعاد الموقع الأصلي. لذا، وعموماً، عندما يكون n فردياً فإن $S_n^{2n} \equiv E$.

سؤال تقييم ذاتي (١,٤)

تعود جميع الفلورينات المدارية إلى مواقعها الأصلية بعد خمس عمليات S_5 ، إلا أن عدد الانعكاسات الفردية يعني أن الفلورينات المحورية تتبادل المواقع. لذا فإن S_5^5 يكافئ σ_n .

سؤال تقييم ذاتي (١,٥)

$i \equiv S_2$ ، تنشأ الزمرة النقطية S_2 عندما يملك الجزيء محور S_2 فقط، أي S_2 مع C_1 وبما أن S_2 محور غير صحيح يكافئ i ($\sigma_n + C_2$) فإن الزمرة النقطية S_2 تكافئ الزمرة النقطية C_1 (مركز انقلاب فقط بالإضافة إلى C_1).

سؤال تقييم ذاتي (١,٦)

إن شكل PF_5 ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه، وهو ليس من الزمر النقطية عالية التماثل الخطية أو المكعبية رغم وجود محور C_3 الرئيسي (على امتداد $F_{ax}-P-F_{ax}$). هناك ثلاثة محاور C_2 عمودية على C_3 (على امتداد كل رابطة $P-F_{eq}$) ومستوى PF_3 المداري هو σ_h . الزمرة النقطية إذن هي D_{3h} .

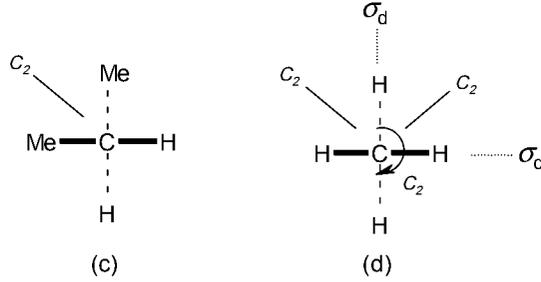
سؤال تقييم ذاتي (١,٧)

C_s ؛ غير نشط ضوئياً ولكنه قطبي.

C_2 ؛ نشط ضوئياً وقطبي.

D_{2d} ؛ غير نشط ضوئياً وغير قطبي.

يمكن رؤية عناصر التماثل في (ج) و (د) بسهولة بواسطة إسقاط نيومان.



الفصل الثاني

سؤال تقييم ذاتي (٢,١)

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
E	$E, \sigma(yz)$	$C_2, \sigma(xz)$	$C_2, \sigma(xz)$	$E, \sigma(yz)$
C_2	$C_2, \sigma(xz)$	$E, \sigma(yz)$	$E, \sigma(yz)$	$C_2, \sigma(xz)$
$\sigma(xz)$	$C_2, \sigma(xz)$	$E, \sigma(yz)$	$E, \sigma(yz)$	$C_2, \sigma(xz)$
$\sigma(yz)$	$E, \sigma(yz)$	$C_2, \sigma(xz)$	$C_2, \sigma(xz)$	$E, \sigma(yz)$

سؤال تقييم ذاتي (٢, ٢)

إن معكوس C_3^1 (دوران حول 120°) هي العملية C_3^2 (دوران حول 240°).

أي أن:

$$C_3^1 \times C_3^2 = E$$

ومعكوس S_5^3 هي S_5^7 ، كما أن $E = S_5^{10}$. رغم أن S_5^2 تتم دوران 360° ، إلا أن عدد الانعكاسات الفردي يتطلب سلسلة من خمسة دورانات غير صحيحة (انظر سؤال تقييم ذاتي (٣, ١)، لذا فإن S_5^2 ليست معكوس S_5^3 .

سؤال تقييم ذاتي (٢, ٣)

لدى مصفوفة الحاصل ثلاثة صفوف وعمود واحد.

$$\begin{bmatrix} 2 & 4 & -1 \\ 3 & 5 & 0 \\ -2 & 7 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ -2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 18 \\ 21 \\ 11 \end{bmatrix}$$

$$21 = (0 \times -2) + (5 \times 3) + (3 \times 2) = z_{21} \text{ مثلاً}$$

سؤال تقييم ذاتي ٢, ٤

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ H_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C \\ H_4 \\ H_3 \\ H_1 \\ H_2 \end{bmatrix}$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٥

$$\begin{aligned}(E) T_x &= (1) (T_x) \\(C_2) T_x &= (-1) (T_x) \\(\sigma(xz)) T_x &= (1) (T_x) \\(\sigma(yz)) T_x &= (-1) (T_x)\end{aligned}$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٦

$$\begin{aligned}[\sigma(xz) \times \sigma(yz)] \times C_2 &= [(1) \times (-1)] \times (-1) = 1 \\ \sigma(xz) \times [\sigma(yz) \times C_2] &= (1) \times [(-1) \times (-1)] = 1\end{aligned}$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٧

مثلاً:

$$1- \neq 1- x 1- \text{ ولكن } \sigma(xz) \times \sigma(yz) = C_2$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٨

$$C_3^1 \times C_3^2 = E$$

بالنسبة للتمثيلات القائمة على R_z و T_z ، يصبح ذلك 1×1 ويساوي $=1$ ، مميز E في كل حالة.

وللتمثيلات القائمة على (T_x, T_y) و (R_x, R_y) :

$$\begin{aligned}\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} &= \\ \begin{bmatrix} (-\frac{1}{2}x - \frac{1}{2}) + (-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}) & (-\frac{1}{2}x\frac{\sqrt{3}}{2}) + (-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}) \\ (\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}) & (\frac{\sqrt{3}}{2}x\frac{\sqrt{3}}{2}) + (-\frac{1}{2}x - \frac{1}{2}) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٩

$$\begin{array}{cc}
 \chi & \chi \\
 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & 1 + 1 = 2 \\
 \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & -\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = -1 \\
 \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & -\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = -1
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{cc}
 \chi & \chi \\
 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & 1 + (-1) = 0 \\
 \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} & -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0 \\
 \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} & -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0
 \end{array}$$

الفصل الثالث

سؤال تقييم ذاتي ٣,١

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -S_x \\ S_y \\ S_z \\ -O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ -O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix}$$

جميع متجهات y و z تبقى ثابتة، في حين تنعكس المتجهات على امتداد x على جميع الذرات.

سؤال تقييم ذاتي ٣,٢

تبقى المتجهات الستة الواقعة في المستوى yz ثابتة ($6x$) في حين تنعكس جميع المتجهات الواقعة على امتداد x بالانعكاس في مستوى المرآة yz ($3-3x$).
لذا، $3=3-6=\chi$.

سؤال تقييم ذاتي ٣,٣

إجمالي عدد العمليات (g) = 6 ($3\sigma_v$ ، $2C_3$ ، E). تذكر أن " $2C_3$ " يعود إلى العمليتين C_3^1 و C_3^2 وليس لمحورين C_3 . أما C_3^3 فموجود في جدول الصفات على أنه E. عدد العمليات في كل صنف (n_g) يساوي 1 (E) ، 2 (C_3) و 3 (σ_v).

سؤال تقييم ذاتي ٣,٤

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{3N}	21	3	-3	5	3

E : 1 x 21 ، حيث تبقى جميع المتجهات ثابتة.

C_4 : فقط المتجهات على W والهالوجينات على محور z- تبقى ثابتة ، وجميع المتجهات الأخرى تتحرك. بالنسبة للذرات الثلاث على z ، متجهاتها على z تبقى ثابتة (1×3) في حين متجهاتها على امتداد x و y تدور بزواوية 90° إلى موقع جديد.

C_2 : تساهم متجهات الذرات الواقعة على محور z- فقط (الأخرى : 0×120) ؛ تبقى المتجهات على امتداد z على هذه الذرات ثابتة (1×3). إلا أن متجهاتها في x و y تدور حول 180° إلى الموقع المعاكس ($1 - x6$).

σ_v : تساهم الذرات الخمس الواقعة في مستوى المرآة xz فقط. لكل ذرة ، يقع متجهان في مستوى المرآة xz (1×10) ، في حين تنعكس المتجهة y على كل ذرة ($1 - x5$).

σ_d : تساهم المتجهات على الذرات الثلاث على z ، فقط تتبادل المتجهتان x و y المواقع (6×0) في حين تبقى متجهاتها في z ثابتة (1×3).

$$A_1 = 1/8 [(1 \times 21 \times 1) + (2 \times 3 \times 1) + (1 \times -3 \times 1) + (2 \times 5 \times 1) + (2 \times 3 \times 1)] = 5$$

$$A_2 = 1/8 [(1 \times 21 \times 1) + (2 \times 3 \times 1) + (1 \times -3 \times 1) + (2 \times 5 \times -1) + (2 \times 3 \times -1)] = 1$$

$$B_1 = 1/8 [(1 \times 21 \times 1) + (2 \times 3 \times -1) + (1 \times -3 \times 1) + (2 \times 5 \times 1) + (2 \times 3 \times -1)] = 2$$

$$B_2 = 1/8 [(1 \times 21 \times 1) + (2 \times 3 \times -1) + (1 \times -3 \times 1) + (2 \times 5 \times -1) + (2 \times 3 \times 1)] = 1$$

$$E = 1/8 [(1 \times 21 \times 2) + (2 \times 3 \times 0) + (1 \times -3 \times -2) + (2 \times 5 \times 0) + (2 \times 3 \times 0)] = 6$$

$$\Gamma_{3N} = 5A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 6E \quad (3N = 21)$$

$$\Gamma_{\text{دوران+انتقال}} = A_1 + A_2 + 2E$$

ونتوقع ثلاثة انتقالات وثلاثة دورانات، كما أن لدينا رموزاً تصف هذه التحركات الست، حيث تصف E تحركاً ثنائي التساوي ($R_y, R_x; T_y, T_x$) (الجزئي ٢,٥).

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{دوران+انتقال}} = 4A_1 + 2B_1 + B_2 + 4E$$

ويصبح المجموع 15 شكلاً اهتزازياً تتوافق مع 3N-6 (لاحظ: مرة أخرى، كل E هو شكل ثنائي التساوي).

سؤال تقييم ذاتي ٣,٥

لكل S_4 ,

$$\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = -1 + 2\cos\theta = -1 + 2\cos(90) = -1 + 2(0) = -1.$$

سؤال تقييم ذاتي ٣,٦

$$\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = 1 + 2\cos\theta$$

لكل C_2 :

$$\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = 1 + 2\cos(180) = 1 + 2(-1) = -1$$

لكل C_4 :

$$\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = 1 + 2\cos(90) = 1 + 2(0) = 1$$

أما ذرة غير منزاحة χ الأخرى فهي معطاة في الجزء ٣,٤ : $1 = \sigma, 3 = E$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
الذرات غير المنزاحة	7	3	3	5	3
\times ذرة غير منزاحة χ	$\times 3$	$\times 1$	$\times -1$	$\times 1$	$\times 1$
Γ_{3N}	21	3	-3	5	3

(كما في سؤال التقييم الذاتي ٣,٤).

الفصل الرابع

سؤال تقييم ذاتي ٤, ١

فقط A_{2u} (نفس تماثل T_z) و E_u (نفس تماثل T_x و T_y) نشطة في تحت الحمراء؛ جميع الأشكال الأخرى غير نشطة في تحت الحمراء.

سؤال تقييم ذاتي ٤, ٢

جميع A_{1g} ($z^2, x^2 + y^2$)، B_{1g} ($x^2 - y^2$) و B_{2g} (xy) نشطة في الرامان، في حين جميع الأشكال الأخرى غير نشطة في الرامان.

سؤال تقييم ذاتي ٤, ٣

يمكن لـ $FN=NF$ أن يتخذ أيًا من مماكبي - سيس أو - ترانس:



بما أنه لا يوجد تطابق بين أطراف تحت الحمراء والرامان، لا بد للجزيء أن يملك نقطة

انقلاب وبالتالي فهو المماكبي - سيس؛ تقع نقطة الانقلاب في منتصف الرابطة N-N.

الفصل الخامس

سؤال تقييم ذاتي ٥, ١

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
ذرات غير متزاخنة	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
ذرة غير متزاخنة \times	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
Γ_{3N}	15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

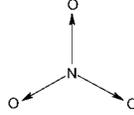
وباستخدام صيغة الاختزال:

$$\Gamma_{3N} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$$

$$\Gamma_{\text{دوران+انتقال}} = A_{2g} + E_g + A_{2u} + E_u$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{دوران+انتقال}}$$

سؤال تقييم ذاتي ٥, ٢



يتنمي أيون النترات إلى الزمرة النقطية D_{3h} ، بفرض الانتشار التام للشحنة السالبة وجعل روابط N-O الثلاث متساوية.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{N-O}	3	0	1	3	0	1

$$= A_1' + E'$$

A_1' : نشط فقط في الرامان (مستقطب).

E' : نشط في تحت الحمراء والرامان (غير مستقطب).

سؤال تقييم ذاتي ٥, ٣

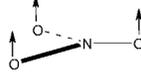
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{في - المستوى}}$	3	0	1	3	0	1

$$= A_1' + E'$$

كما يظهر أعلاه

لاحظ أنه تحت تأثير كل من C_2 و σ_v يتبادل سهم واحد مزدوج - الرأس نهاياته ولكن يظل لا يمكن تمييزه من الأصل (يحسب 1) في حين يتحرك سهمان مزدوجا الرؤوس إلى مواقع جديدة (يحسب 0, 0).

إن الشكل A_1' زائد، كما تم توضيحه بالنسبة لشكل شد N-O (انظر سؤال تقييم ذاتي ٥,٢). وكما في مثال $[PtCl_4]^{2-}$ يعود هذا إلى فتح وغلق جميع الزوايا في آن واحد. سؤال تقييم ذاتي ٥,٤



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ خارج - المستوى	3	0	-1	-3	0	1

$$= A_2'' + E''$$

وإذا كان:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{اهتزاز}} &= A_1' + 2E' + A_2'' \\ \Gamma_{N-O} &= A_1' + E' \\ \Gamma_{\text{في - المستوى}} &= E' \end{aligned}$$

يجب أن تتنبأ بأن:

$$\Gamma_{\text{خارج - المستوى}} = A_2''$$

E'' زائدة وتعود لدوران الجزيء ككل حول x ، y ، (R_y, R_x) .

سؤال تقييم ذاتي ٥,٥

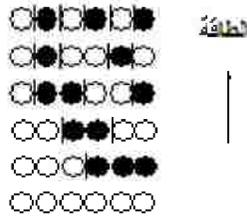
$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_1' + 2E' + A_2''$$

تحت الحمراء (صلب) سم-١	الرامان (محلول) سم-١		
1383	(غير مستقطب) 1385	E'	شد N-O
	(مستقطب) 1048	A_1'	شد N-O
825		A_2''	ثني خارج المستوى
720	(غير مستقطب) 718	E'	ثني في المستوى

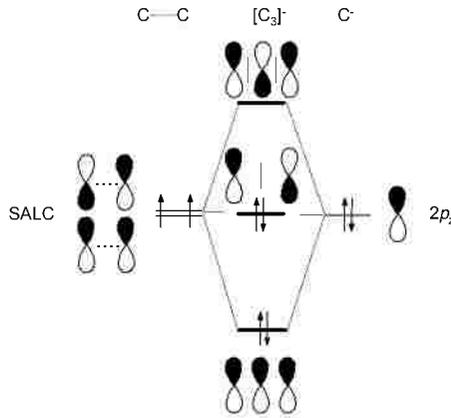
حزمة A_1' نشطة في الرامان فقط ، مستقطبة وهي شد N-O.
 حزمة A_2'' نشطة في تحت الحمراء فقط وهي ثني خارج المستوى.
 الشكلان E' نشطان في كل من تحت الحمراء والرامان (غير مستقطب)؛ يمكن تمييزها
 بظهور شد N-O عند طاقة أعلى من الثني في المستوى.

الفصل السادس

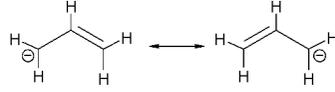
سؤال تقييم ذاتي ٦,١



سؤال تقييم ذاتي ٦,٢



تتحد مدارات p_z الثلاث لتكوين ثلاث م.ج. π - (بفرض وقوع الجزيء في المستوى xy). هناك طريقتان يمكن لمدارات الذرة الطرفية م.ذ. p_z الاتحاد بواسطتها (يسار) حيث يمكن فقط للاتحاد في - الطور أن يختلط مع p_z على الكربون لتوليد م.ج. رابطة وعكس - رابطة. أما الاتحاد خارج - الطور لمدارات م.ذ. p_z الطرفية فهو غير - رابط. لدى الكربون أربعة إلكترونات، ثلاثة منها في تهجين sp^2 تاركة إلكترونًا واحدًا في p_z للربط π . يؤدي ذلك، بالاشتراك مع إلكترونات شحنة الأيون، إلى أربعة إلكترونات π - تملأ م.ج. الرابطة وغير - الرابطة. رتبة الرابطة π - هي 1، أي 0.5 لكل رابطة C—C يتوافق ذلك مع الأشكال الرنينية التالية لأيون الأليل:



الفصل السابع

سؤال تقييم ذاتي ٧, ١

$a_{1g} : s$ (يتحول دائماً إلى تمثيل متماثل تماماً)

$e_u : p_x, p_y$ (مثل T_x, T_y)

$a_{2u} : p_z$ (مثل T_z)

الفصل الثامن

سؤال تقييم ذاتي ٨, ١

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{H\ 1s}$	3	0	1

$$= a_1 + e$$

هذا معقول، حيث نتوقع ثلاثة اتحادات؛ أحد ا.خ.م.ت. لا مثيل له (a_1) في حين يكون الاتحادان الآخران زوجاً متساوياً (e).

تماثلات م.ذ. على التتروجين:

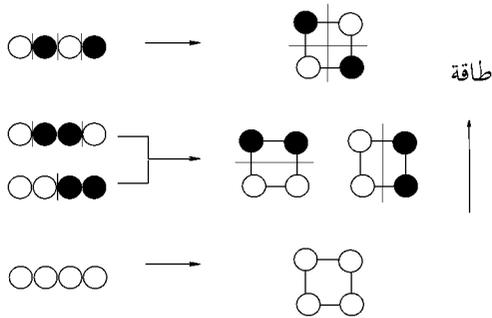
$a_1 : 2s$ (جميع مدارات s- متماثلة تماماً)

$(T_y, T_x) e : 2p_x, 2p_y$

$(T_z) a_1 : 2p_z$

م.ج.	الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
	a_1	2s	
	e	$2p_x$	
	e	$2p_y$	
	a_1	$2p_z$	

سؤال تقييم ذاتي ٢، ٨



الفصل التاسع

سؤال تقييم ذاتي ٩, ١

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ ^a	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d
مدارات-Γ _d	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

$$^a = C_4^2$$

يمكن أن يتحول هذا إلى e_g و t_{2g} باستخدام صيغة الاختزال.

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂	I	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
مدارات-Γ _d	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

سؤال تقييم ذاتي ٩, ٢

$$\begin{array}{ll}
 \text{O}_h & \text{D}_{4h} \\
 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} : t_{2g} & d_{xy} : b_{2g} \\
 & d_{xz}, d_{yz} : e_g \\
 d_{z^2}, d_{x^2-y^2} : e_g & d_{x^2-y^2} : b_{1g} \\
 & d_{z^2} : a_{1g}
 \end{array}$$

يُفقد تساوي e_g بإزالة المتصلة على امتداد z، وبالمثل يفصل الثلاثي t_{2g} باختلاف d_{xy} عن مداري d- الاثنان لوجود المكون z.

سؤال تقييم ذاتي ٩, ٣

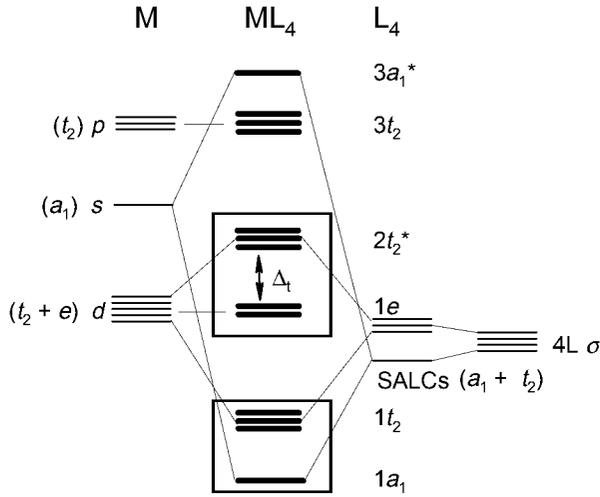
T _d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
Γ _{4L}	4	1	0	0	2

$$= a_1 + t_2$$

تماثلات م.ذ. هي :

$$\begin{aligned} s & : a_1 \\ p_x, p_y, p_z & : t_2 \\ d_{z^2}, d_{x^2-y^2} & : e \\ d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} & : t_2 \end{aligned}$$

بأخذ طاقات م.ذ. على اعتبار $d > p > s$ ، فإن مخطط م.ج. الكيفي هو :



تتملأ إلكترونات المتصلة الثمانية م.ج. (2x4) $1a_1$ و $1t_2$ ، في حين تملأ إلكترونات M^{n+} الآتية من الفلز $1e$ و $2t_2^*$ وتقابل فجوة الطاقة $1e-2t_2^*$ الـ Δ_t في نظرية المجال البلوري ، إلا أنها تسمى هنا بالفرق بين t_2-e .

لاحظ أنه يمكن أن تتداخل مدارات t_2 الذرية p_x, p_y, p_z مع المدارات الأخرى ذات التماثل t_2 (خاصة ا.خ.م.ت.) إذا كان توافق الطاقة صحيحاً. يخفض ذلك طاقة $1t_2$ و $2t_2^*$ في حين يرفع طاقة $3t_2^*$. ويصبح $2t_2^*$ غير - رابط أكثر في صفته في حين يصبح $3t_2^*$ عكس - رابط أكثر. وعلى أي حال ، فالنتيجة الكلية لاستيعاب $1a_1$ و $1t_2$ لإلكترونات المتصلات وإلكترونات الفلز $1e$ ، $2t_2^*$ تبقى كما هي.

الفصل الحادي عشر

سؤال تقييم ذاتي ١١,١

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
B_1	1	-1	1	-1
B_1	1	-1	1	-1
$B_1 \times B_1$	1	1	1	1

$$= A_1$$

سؤال تقييم ذاتي ١١,٢

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
B_1	1	-1	1	-1
A_1	1	1	1	1
$A_1 \times A_1 \times B_1 \times A_1$	1	-1	1	-1

$$= B_1$$

سؤال تقييم ذاتي ١١,٣

$$A_1 \times \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \times A_2 = A_1 \times \begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix} \times A_2 = A_1 \times \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} \times A_2$$

النواتج المباشرة هي:

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

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

$$A_1 \times A_1 \times A_2 = A_2$$

وبما أن أيًا من النواتج المباشرة لا يساوي A_1 فالانتقال محظور.

سؤال تقييم ذاتي ١١,٤

الانتقال المسموح (أ) هو ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ ، في حين (ب) ${}^1A_1 \rightarrow {}^3B_1$ محظور مغزلياً.

سؤال تقييم ذاتي ١١,٥

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
E_1	2	1	-1	-2	0	0
E_2	2	-1	-1	2	0	0
$E_1 \times E_2$	4	-1	1	-4	0	0

$$= B_1 + B_2 + E_1$$

سؤال تقييم ذاتي ١١,٦

$$C_{2h} : (A_g \times A_u) \times B_u = A_u \times B_u = B_g$$

$$D_{3h} : (A_1'' \times E'') \times A_2' = E' \times A_2' = E'$$

$$T_d : (E \times T_1) \times T_2 = (T_1 + T_2) \times T_2 =$$

$$(T_1 \times T_2) + (T_2 \times T_2) = A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$$

$$O_h : (E_g \times A_{2g}) \times T_{1u} = E_g \times T_{1u} = T_{1u} + T_{2u}$$

سؤال تقييم ذاتي ١١,٧

لدى μ التماثل T_{1u} تحت تماثل O_h .

$$A_{1u} \times T_{2g} = T_{2u} : A_{1u} \rightarrow T_{2g}$$

$$E_u \times T_{1g} = T_{1u} + T_{2u} : E_u \rightarrow T_{1g}$$

الفصل الثاني عشر

سؤال تقييم ذاتي ١٢,١

$$D_t = (2 \times 5)! / 2! \times 8! = 45$$

سؤال تقييم ذاتي ١٢,٢

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_p مدارات p	3	-1	1	1

$$= A_1 + B_1 + B_2$$

سؤال تقييم ذاتي ١٢,٣

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_{P^-} مدارات P^-	3	-1	1	1

$$= A_1 + B_1 + B_2$$

يقابل ذلك T_z, T_x, T_y على التوالي كما هو متوقع.

سؤال تقييم ذاتي ١٢,٤

$$E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

أما بالنسبة لـ:

$$(e_g)^2: D_t = (2 \times 2)! / 2! \times 2! = 6$$

سؤال تقييم ذاتي ١٢,٥

لدى 4F أقصى $M_L = 3$ ($0 + 1 + 2 = m_l$). لذا، $M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2$ ،
 $3- S$ و $3- S$ و $3- S$ فيكون $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. العدد الكلي لتحت-
المستويات هو $24 = 4 \times 7$. ويمكن الوصول إلى ذلك بواسطة:

$$(2S + 1)(2L + 1)$$

تنقسم 4F إلى $^4A_{2g} + ^4T_{1g} + ^4T_{2g}$ في مجال ثماني الأوجه الضعيف، كل منها يقابل
12، 12 و 4 تحت - مستوى، على التوالي.

سؤال تقييم ذاتي ١٢,٦

بما أن الحد 1G ينبثق من اتحاد مدارات d^- ، لا بد أن تحمل الحدود التماثل g ويجب
استخدام "+" في المعادلات ذات العلاقة.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_G	9	0	1	1	1	9	1	0	1	1

$$= A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

تنتقل طبيعة الحد 1G الأحادية إلى حدود مجال - المتصلة، بحيث تصبح تلك:

$${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

ويبلغ مجموعها الكلي $9=3+3+2+1$ تحت - مستويات وهو المطلوب (الجزء ١، ١٢).

سؤال تقييم ذاتي ١٢،٧

$${}^4T_{1g} = {}^2T_{2g} \times {}^3A_{2g} = (t_{2g})^5(e_g)^2 = d^7 \text{ مرتفع الغزل}$$

$${}^2E_g = {}^1A_{1g} \times {}^2E_g = (t_{2g})^6(e_g)^1 = d^7 \text{ منخفض الغزل}$$

الفصل الثالث عشر

سؤال تقييم ذاتي ١٣،١

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	0	1	
$A_{1g} \times T_{1u} =$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	0	1	$= T_{1u}$

سؤال تقييم ذاتي ١٣،٢

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

بالنسبة لـ ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1T_{1g}$:

$$\begin{aligned} T_{1g} \times T_{1u} \times A_{1g} &= (A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}) \times A_{1g} \\ &= A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} \end{aligned}$$

حيث يمتد ذلك إلى اهتزاز $\Gamma_{1u, T_{2u}}$ مشتركة لكليهما) والانتقال مسموح انتقالياً - اهتزازياً.
أما بالنسبة لـ ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1T_{2g}$:

$$\begin{aligned} T_{2g} \times T_{1u} \times A_{1g} &= (A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}) \times A_{1g} \\ &= A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} \end{aligned}$$

وهو مسموح انتقالياً - اهتزازياً

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٣

Co^{3+} مرتفع الغزل d^6 ، والانتقال المسموح مغزلياً ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٤

إن $[V(H_2O)_6]^{3+}$ هو V^{3+} و d^2 لذا نتوقع أن تكون ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ ، ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ و ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ انتقالات مسموحة - مغزلياً.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٥

إن $[FeCl_4]^{2-}$ هو d^6 (\equiv ثماني الأوجه d^4) لذا نتوقع انتقال ${}^5E \leftarrow {}^5T_2$ وحيد، وهو الملاحظ عند حوالي 4000 سم⁻¹.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٦

إن $[NiCl_4]^{2-}$ هو d^8 (\equiv ثماني الأوجه d^2) لذا فالانتقالات الثلاث المسموحة - مغزلياً هي:
 ${}^3T_2 \leftarrow {}^3T_1(F)$ ، ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$ و ${}^3A_2 \leftarrow {}^3T_1(F)$

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٧

الانتقالات الثلاث الممكنة هي ${}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$ ، ${}^3T_1(F) \leftarrow {}^3A_2$ و ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3A_2$

إن تماثل عزم ثنائي - القطب هو T_2 تحت تماثل T_h ، لذا تكاملات الانتقال هي:

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

$$(A_2 \times T_2 \times T_1 = T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2)$$

إن الإثارة ${}^3A_2 \leftarrow {}^3T_2$ محظورة - تماثلياً في حين الانتقاليين ${}^3A_2 \leftarrow {}^3T_1$ مسموحان لأنهما يحتويان على التمثيل تام التماثل A_1 .

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٨

لدى $(t_{2g})^6$ التماثل ${}^1A_{1g}$ ، لذا لا بد من تحديد المستويات الأحادية المرتبطة بـ $(t_{2g})^5(e_g)^1$

$$(t_{2g})^5(e_g)^1 \equiv (t_{2g})^1(e_g)^1 \text{ (حسب اصطلاحية الثقب)} = {}^2T_{2g} \times {}^2E_g$$

$${}^2T_{2g} \times {}^2E_g = {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$$

الانتقالات المسموحة - مغزلياً:

$${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} \text{ و } {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$$

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٩

	E	$6C_4$	$3C_2^a$		$6C_2$	I	$6S_4$	$3\sigma_h$		$6\sigma_d$	O_h
D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	
$B_{2u} + E_u$	3	-1	-1	-1	1	-3	1	1	1	-1	T_{2u}

$$a = C_4^2$$

سؤال تقييم ذاتي ١٣,١٠

$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ هو d^4 $Cr(II)$ $(t_{2g})^3(e_g)^1$ ومعرض لتشوه جان تلو. ينقسم الحد المستقر 5E_g إلى ${}^5B_{1g}$ و ${}^5A_{1g}$ في حين يُظهر ${}^5T_{2g}$ انقساماً أقل بكثير إلى ${}^5B_{2g}$ و 5E_g ، مشابهاً بذلك d^9 . يمكن تفسير الطيف على أساس انتقالات ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_{1g}$ و ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5E_g$ / ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ غير المنقسمة.

الملحق ١

سؤال تقييم ذاتي ١، أ

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\psi_1 \rightarrow$	ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_1
$\chi_{(IR)} b_2$	1	-1	-1	1
$\chi_{(IR)} R\psi_1$	ψ_1	$-\psi_2$	$-\psi_2$	ψ_1

$$= 2\psi_1 - 2\psi_2$$

وحيث إننا مهتمون فقط بمساهمة م.ذ. النسبية، فإنه مثل $\psi_1 - \psi_2$ وبالأخذ بمعامل التسوية:

$$1/\sqrt{2}(\psi_1 - \psi_2) \quad 1/\sqrt{2}(\psi_1 - \psi_2) = b_2$$

سؤال تقييم ذاتي ٢، أ

بضرب أزواج المعاملات ($a_2'' \times e''$) لـ ψ_1 ، ψ_2 و ψ_3 .

$$0 = (1 \times 1) + (1 \times 1) + (2 \times 1)$$

سؤال تقييم ذاتي ٣، أ

D_{3h}	E	C_3^1	C_3^2	σ_h	S_3^1	S_3^5
$\psi_3 \rightarrow$	ψ_3	ψ_1	ψ_2	$-\psi_3$	$-\psi_1$	$-\psi_2$
$\chi_{(IR)} e''$	2	-1	-1	-2	1	1
$\chi_{(IR)} R\psi_1$	$2\psi_3$	$-\psi_1$	$-\psi_2$	$2\psi_3$	$-\psi_1$	$-\psi_2$

$$e'' = 2\psi_3 - \psi_1 - \psi_2 \quad \text{أو} \quad e'' = 4\psi_3 - 2\psi_1 - 2\psi_2$$

$$-3 = (2 \times 1) + (1 \times -1) + (1 \times -2)$$

سؤال تقييم ذاتي ٤، أ

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$\alpha_1 \rightarrow$	α_1	α_2	α_3	α_3	α_2	α_1
$\chi_{(IR)} A_1$	1	1	1	1	1	1
$\chi_{(IR)} RV_1$	α_1	α_2	α_3	α_3	α_2	α_1
$\chi_{(IR)} E$	2	-1	-1	0	0	0
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2\alpha_1$	$-\alpha_2$	$-\alpha_3$			

$$\rightarrow 1/\sqrt{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$$

$$\rightarrow 1/\sqrt{6}(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$$

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2
$\alpha_2 - \alpha_3 \rightarrow$	$\alpha_2 - \alpha_3$	$\alpha_3 - \alpha_1$	$\alpha_1 - \alpha_2$
$\chi_{(IR)} E$	2	-1	-1
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2\alpha_2 - 2\alpha_3$	$-\alpha_3 + \alpha_1$	$-\alpha_1 + \alpha_2$

$$\rightarrow 1/\sqrt{2}(\alpha_2 - \alpha_3)$$

سؤال تقييم ذاتي ٥، أ

للأشكال أحادية التساوي A_{1g} و B_{1g} :

D_{4h}	E	C_4^1	C_4^3	C_2	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	$C_2''(1)$	$C_2''(2)$	i	S_4^1
$v_1 \rightarrow$	v_1	v_2	v_4	v_3	v_1	v_3	v_2	v_4	v_3	v_2
$\chi_{(IR)} A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\chi_{(IR)} RV_1$	v_1	v_2	v_4	v_3	v_1	v_3	v_2	v_4	v_3	v_2
$\chi_{(IR)} B_{1g}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1
$\chi_{(IR)} RV_1$	v_1	$-v_2$	$-v_4$	v_3	v_1	v_3	$-v_2$	$-v_4$	v_3	$-v_2$

تابع:

D_{4h}	S_4^3	σ_h	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(2)$
$v_1 \rightarrow$	v_4	v_1	v_1	v_3	v_2	v_4
$\chi_{(IR)} A_{1g}$	1	1	1	1	1	1
$\chi_{(IR)} RV_1$	v_4	v_1	v_1	v_3	v_2	v_4
$\chi_{(IR)} B_{1g}$	-1	1	1	1	-1	-1
$\chi_{(IR)} RV_1$	$-v_4$	v_1	v_1	v_3	$-v_2$	$-v_4$

$$= 4v_1 + 4v_2 + 4v_3 + 4v_4$$

$$= 4v_1 - 4v_2 + 4v_3 - 4v_4$$

وللشكل ثنائي - التساوي E_u :

D_{4h}	E	C_2	i	σ_h
$v_1 \rightarrow$	v_1	v_3	v_3	v_1
$\chi_{(IR)} E_u$	2	-2	-2	2
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2v_1$	$-2v_3$	$-2v_3$	$2v_1$
$v_2 \rightarrow$	v_2	v_4	v_4	v_2
$\chi_{(IR)} E_u$	2	-2	-2	2
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2v_2$	$-2v_4$	$-2v_4$	$2v_2$

$$= 4v_1 - 4v_3$$

$$= 4v_2 - 4v_4$$

ومنه :

$$A_{1g} = 1/2(v_1 + v_2 + v_3 + v_4)$$

$$B_{1g} = 1/2(v_1 - v_2 + v_3 - v_4)$$

$$E_u = 1/\sqrt{2}(v_1 - v_3), 1/\sqrt{2}(v_2 - v_4)$$

سؤال تقييم ذاتي ٦، أ

للأشكال أحادية التساوي A_{2u} و B_{2u} :

D_{4h}	E	C_4^1	C_4^3	C_2	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	$C_2''(1)$	$C_2''(2)$	i	S_4^1
$\beta_1 \rightarrow$	β_1	β_2	β_4	β_3	$-\beta_1$	$-\beta_3$	$-\beta_2$	$-\beta_4$	$-\beta_3$	$-\beta_2$
$\chi_{(IR)} A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\chi_{(IR)} RV_1$	β_1	β_2	β_4	β_3	β_1	β_3	β_2	β_4	β_3	β_2
$\chi_{(IR)} B_{2u}$	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1
$\chi_{(IR)} RV_1$	β_1	$-\beta_2$	$-\beta_4$	β_3	β_1	β_3	$-\beta_2$	$-\beta_4$	β_3	$-\beta_2$

تابع

D_{4h}	S_4^3	σ_h	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(2)$	
$\beta_1 \rightarrow$	$-\beta_4$	$-\beta_1$	β_1	β_3	β_2	β_4	
$\chi_{(IR)} A_{2u}$	-1	-1	1	1	1	1	
$\chi_{(IR)} RV_1$	β_4	β_1	β_1	β_3	β_2	β_4	$= 4\beta_1 + 4\beta_2 + 4\beta_3 + 4\beta_4$
$\chi_{(IR)} B_{2u}$	1	-1	1	1	-1	-1	
$\chi_{(IR)} RV_1$	$-\beta_4$	β_1	β_1	β_3	$-\beta_2$	$-\beta_4$	$= 4\beta_1 - 4\beta_2 + 4\beta_3 - 4\beta_4$

وللشكل ثنائي - التساوي E_g :

D_{4h}	E	C_2	i	σ_h	
$\beta_1 \rightarrow$	β_1	β_3	$-\beta_3$	$-\beta_1$	
$\chi_{(IR)} E_g$	2	-2	2	-2	
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2\beta_1$	$-2\beta_3$	$-2\beta_3$	$2\beta_1$	$= 4\beta_1 - 4\beta_3$
$\beta_2 \rightarrow$	β_2	β_4	$-\beta_4$	$-\beta_2$	
$\chi_{(IR)} E_g$	2	-2	2	-2	
$\chi_{(IR)} RV_1$	$2\beta_2$	$-2\beta_4$	$-2\beta_4$	$2\beta_2$	$= 4\beta_2 - 4\beta_4$

ومنه :

$$A_{2u} = 1/2(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4)$$

$$B_{2u} = 1/2(\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4)$$

$$E_g = 1/\sqrt{2}(\beta_1 - \beta_3), 1/\sqrt{2}(\beta_2 - \beta_4)$$

إجابات المسائل

Answers to Problems

الفصل الأول

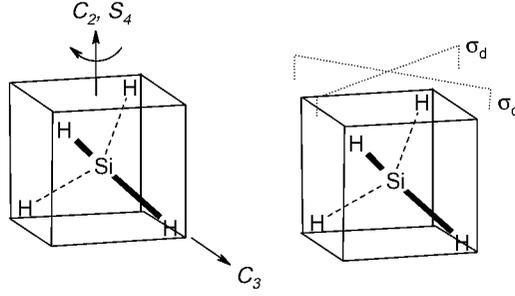
١ - $C_3 : NH_3$ (يمر عبر N ونقطة مركز مثلث H_3)، ثلاث σ (كل منها يحتوي على رابطة N-H).

$C_3 : AsH_3$ و S_3 المنطبق عليه (على امتداد وحدة H-As-H المحورية)، ثلاث C_2 (على امتداد كل رابطة As-H مدارية)، σ_h (يحتوي على وحدة AsH_3 المدارية)، ثلاث σ_v (يحتوي كل منها على وحدة H-As-H محورية ورابطة As-H مدارية).

$B_3N_3H_6$ - الحلقي: C_3 ، S_3 المنطبق عليه (عمودي على مستوى الجزيء ويمر عبر نقطة مركز الحلقة)، ثلاث C_2 (تحتوي على أزواج من ذرات B و N في الجهات المتعاكسة من الحلقة)، σ_h (مستوى الجزيء)، ثلاث σ_v (عمودية على مستوى الجزيء ويحتوي كل منها على زوج ذرات B، N).

B(H)F(Br): الجزيء مثلث مستوي ولديه فقط تماثل مستوى مرآة (يحتوي جميع الذرات الأربعة). وبما أنه ليس هناك محور رئيسي يُمنح المستوى الرمز σ (بدون تمييز) حيث الرموز السفلية h و v لا أهمية لها هنا).

$C_4H_4F_2Cl_2$: i (مركز حلقة رباعية الكربون)، S_2 (يمر عبر i وعمودي على مستوى ذرات الكربون الأربعة).
 SiH_4



هناك أربعة محاور C_3 (تقع على امتداد كل رابطة Si-H)، ثلاثة محاور C_2 (يمر كل منها عبر مركز كل وجه في المكعب)، ثلاث S_4 منطبقة على C_2 وستة σ_d (يتكرر الاثنان الموضحان عبر كل وجه للمكعب).

٢- تم اختيار أزواج الجزيئات لإلقاء الضوء على أهمية إيجاد الشكل الصحيح للجزيء كمتطلب سابق لإسناد التماثل.

CO_2 خطي، $D_{\infty h}$ ، في حين SO_2 زاوي وهو C_{2v} .

الفيروسين (المتعاقب) D_{5d} والروثينوسين (الظلي) D_{5h} كلاهما يملك محور C_5 وخمسة محاور C_2 ، لكن فقط الروثينوسين يملك σ_h ؛ لدى الفيروسين خمس σ_d .

$Mo(CO)_4Cl_2$: لدى كل من مماكب سيس - وترانس - شكل ثماني الأوجه، ولهما تماثل C_{2v} و D_{4h} على التوالي.

$[IF_6]^+$ ثماني الأوجه تام، في حين $[IF_6]^-$ هرم خماسي الأوجه بواسطة VSEPR (مثل IF_7) ولكن الزوج الحر في موقع محوري) وهو C_{3v} .

$SnCl(F)$ زاوي وهو C_3 ، في حين $XeCl(F)$ خطي وهو $C_{\infty v}$.

لكل من $mer-WCl_3F_3$ و fac شكل ثماني الأوجه، ولهما تماثل C_{2v} و C_{3v} على التوالي.
 ٤- ينتمي مماكب - سيس $CrCl_2(acac)_2$ للزمرة النقطية C_2 وهو نشط ضوئياً وقطبي، في حين ينتمي المماكب - ترانس للزمرة النقطية D_{2h} وهو غير نشط ضوئياً ولا قطبي.
 ينتمي $(Cl_2PN)_4$ الحلقي إلى الزمرة النقطية S_4 لذلك هو غير نشط ضوئياً ولكن لديه ثنائي قطب.

الفصل الثاني

- ١

$$B : \chi = 2 + (-2) + 3 = 3 \quad A : \chi = 1 + 1 + 2 = 4$$

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 1 & -2 & 1 \\ 0 & 3 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & -1 & 7 \\ 7 & 1 & 10 \\ 2 & 6 & 8 \end{bmatrix} \quad \chi = 4 + 1 + 8 = 13$$

- ٢

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{xz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{z^2} \\ -d_{x^2-y^2} \\ -d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix}$$

يتحول d_{z^2} إلى ذاته حيث يقع على امتداد محور z .

يدور كل من $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} بزاوية 90° ، حيث يبقيان في مواقعهما ولكن في كل حالة

يتحول الفص + إلى فص - والعكس صحيح. لذلك تتحول المدارات إلى معكوس شكلها.

يدور d_{xz} بزاوية 90° ليمائل d_{yz} في حين يماثل d_{yz} بنفس الطريقة d_{xz} .

الفصل الثالث

-١

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
Γ	6	4	-2	0	$= 2A_1 + 3A_2 + B_2$

$$A_1 = 1/4[(1 \times 6 \times 1) + (1 \times 4 \times 1) + (1 \times -2 \times 1) + (1 \times 0 \times 1)] = 2$$

$$A_2 = 1/4[(1 \times 6 \times 1) + (1 \times 4 \times 1) + (1 \times -2 \times -1) + (1 \times 0 \times -1)] = 3$$

$$B_1 = 1/4[(1 \times 6 \times 1) + (1 \times 4 \times -1) + (1 \times -2 \times 1) + (1 \times 0 \times -1)] = 0$$

$$B_2 = 1/4[(1 \times 6 \times 1) + (1 \times 4 \times -1) + (1 \times -2 \times -1) + (1 \times 0 \times 1)] = 1$$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ	9	3	1	3	3	$= 3A_1 + T_1 + T_2$

$$A_1 = 1/24 [(1 \times 9 \times 1) + (8 \times 3 \times 1) + (3 \times 1 \times 1) + (6 \times 3 \times 1) + (6 \times 3 \times 1)] = 3$$

$$A_2 = 1/24 [(1 \times 9 \times 1) + (8 \times 3 \times 1) + (3 \times 1 \times 1) + (6 \times 3 \times -1) + (6 \times 3 \times -1)] = 0$$

$$E = 1/24 [(1 \times 9 \times 2) + (8 \times 3 \times -1) + (3 \times 1 \times 2) + (6 \times 3 \times 0) + (6 \times 3 \times 0)] = 0$$

$$T_1 = 1/24 [(1 \times 9 \times 3) + (8 \times 3 \times 0) + (3 \times 1 \times -1) + (6 \times 3 \times 1) + (6 \times 3 \times -1)] = 1$$

$$T_2 = 1/24 [(1 \times 9 \times 3) + (8 \times 3 \times 0) + (3 \times 1 \times -1) + (6 \times 3 \times -1) + (6 \times 3 \times 1)] = 1$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
Γ	15	0	3	$= 4A_1 + A_2 + 5E$

$$A_1 = 1/6[(1 \times 15 \times 1) + (2 \times 0 \times 1) + (3 \times 3 \times 1)] = 4$$

$$A_2 = 1/6[(1 \times 15 \times 1) + (2 \times 0 \times 1) + (3 \times 3 \times -1)] = 1$$

$$E = 1/6[(1 \times 15 \times 2) + (2 \times 0 \times -1) + (3 \times 3 \times 0)] = 5$$

(ينتمي للزمرة النقطية C_{3v}) NH_3 -٢

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
الذرات غير المتزاخة	4	1	2
ذرة غير متزاخة $\times \chi$	3	0	1
Γ_{3N}	12	0	2

وباستخدام صيغة الاختزال :

$$\Gamma_{3N} = 3A + A_2 + 4E$$

(= 3N ، أي 12 ، وهو صحيح إذا تذكرنا بأن E تعني ثنائي التساوي)

$$\Gamma_{\text{دوران+ انتقال}} = A_1 + A_2 + 2E (= 6)$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 2A_1 + 2E$$

(= 3N-6 ، أي 6 ، ومرة أخرى نتذكر أن E تعني ثنائي التساوي)

$-N_2H_2$ سيس (ينتمي للزمرة النقطية C_{2v}) بفرض yz مستوى الجزيء)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
الذرات غير المتزاخة	4	0	0	4
ذرة غير متزاخة $\times \chi$	3	-1	1	1
Γ_{3N}	12	0	0	4

ويُختزل إلى :

$$\Gamma_{3N} = 4A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 4B_2 (= 3N \text{ أي } 12)$$

$$\Gamma_{\text{دوران+ انتقال}} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2 (= 6)$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 3A_1 + A_2 + 2B_2 (= 3N - 6 \text{ أي } 6)$$

SO_3 (ينتمي للزمرة النقطية D_{3h}) :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
الذرات غير المتزاخة	4	1	2	4	1	2
ذرة غير متزاخة $\times \chi$	3	0	-1	1	-2	1
Γ_{3N}	12	0	-2	4	-2	2

ويختزل إلى :

$$\Gamma_{3N} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E'' (= 3N \text{ أي } 12)$$

$$\Gamma_{\text{دوران + انتقال}} = A_2' + E' + A_2'' + E'' (= 6)$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_1' + 2E' + A_2'' (= 3N - 6 \text{ أي } 6)$$

-٣

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h
الذرات غير المنزاحة	10	0	0	10
ذرة غير منزاحة $\times \chi$	3	-1	-3	1
Γ_{3N}	30	0	0	10

والذي يُختزل إلى :

$$\Gamma_{3N} = 10A_g + 5B_g + 5A_u + 10B_u (= 3N \text{ أي } 30)$$

$$\Gamma_{\text{دوران + انتقال}} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u (= 6)$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 9A_g + 3B_g + 4A_u + 8B_u (= 3N - 6 \text{ أي } 24)$$

الفصل الرابع

١ - ينتمي $[ClO_4]^-$ إلى الزمرة النقطية T_d .

A_1 : له تماثل $x^2+y^2+z^2$ ، لذا نشط في الرامان فقط ؛ وبما أن هذا التمثيل تام التماثل ، سوف تكون حزمة الرامان مستقطبة.

E : لديه تماثل x^2-y^2 ، x^2-z^2 ، $2z^2-x^2-y^2$ وهو كذلك نشط في الرامان فقط ؛ هذه الأشكال غير متماثلة وغير مستقطبة في الرامان.

T_2 : له تماثل T_x ، T_y ، T_z و xy ، yz ، zx وعليه فهو نشط في كل من تحت الحمراء والرامان؛ حزمة الرامان غير مستقطبة لأن الشكل غير متماثل.

$2- [BrF_2]^-$: تتنبأ VSEPR بأنه خطي وبالتالي ينتمي إلى الزمرة النقطية $D_{\infty h}$. يملك الكاتيون مركز انقلاب على البروم، لذا ليس لطيفه الاهتزازي توافق بين أطراف تحت الحمراء والرامان. هو الطيف A.

$+[BrF_2]^+$: تتنبأ VSEPR ببناء زاوي، أي زمرة نقطية C_{2v} . لديه مركز انقلاب، لذا يتوافق طيف تحت الحمراء والرامان. هو الطيف B.

الفصل الخامس

-٢

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{3N}	15	0	3

$$= 4A_1 + A_2 + 5E$$

$$\Gamma_{\text{دوران + انتقال}} = A_1 + A_2 + 2E$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 3A_1 + 3E$$

كل من A_1 و E نشط في تحت الحمراء والرامان؛ A_1 رامان ومستقطب، E رامان غير مستقطب.

Γ_{P-O}	1	1	1
Γ_{P-Cl}	3	0	1
$\Gamma_{Cl-P-Cl/Cl-P-O}$	6	0	2

$$= A_1$$

$$= A_1 + E$$

$$= 2A_1 + 2E \text{ إحدى } A_1 \text{ زائدة}$$

تحت الحمراء (سائل سم ⁻¹)	رامان (سائل سم ⁻¹)		
1292	1290 (مستقطب)	A ₁	شد P=O
580	581 (غير مستقطب)	E	شد P-Cl
487	486 (مستقطب)	A ₁	شد P-Cl
340	337 (غير مستقطب)	E	تعوّق
267	267 (مستقطب)	A ₁	تعوّق
لا يمكن قياسه	193 (غير مستقطب)	E	تعوّق

-٣-

C _{2h}	E	C ₂	i	σ _v
Γ _{3N}	12	0	0	4

$$= 4A_g + 2B_g + 2A_u + 4B_{2u}$$

$$\Gamma_{\text{دوران + انتقال}} = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 3A_g + A_u + 2B_u$$

نشط في تحت الحمراء فقط A_u ، B_u فقط في الرامان ومستقطب ؛ كلاً من A_g.

Γ _{N-N}	1	1	1	1
Γ _{N-F}	2	0	0	2
Γ _{F-N-N}	2	0	0	2
Γ _{خارج المستوى}	2	0	0	-2

$$= A_g$$

$$= A_g + B_u$$

$$= A_g + B_u$$

$$= A_u + B_g$$

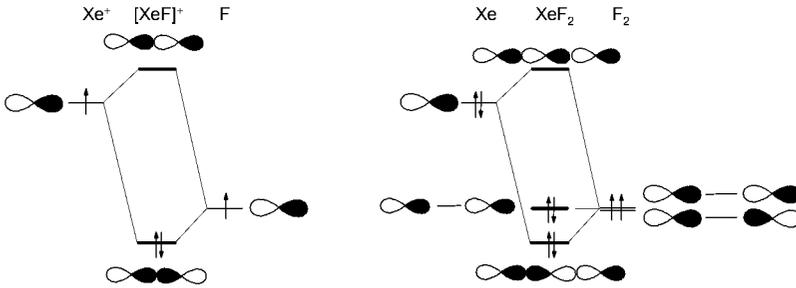
B_g زائدة (تقابل R_y ، R_x)

تحت الحمراء (غاز، سم ⁻¹)	رامان (غاز، سم ⁻¹)		
	1636 (مستقطب)	A _g	شد N=N
	1010 (مستقطب)	A _g	شد N-F
989		B _u	شد N-F
	592 (مستقطب)	A _g	تعوّق F-N-N
412		A _u أو B _u	تعوّق خارج المستوى
360		A _u أو B _u	تعوّق خارج المستوى

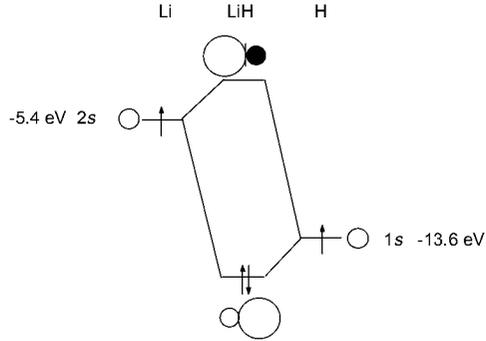
تتناقص الطاقة : شد N=N < شد N-F < أشكال الثني.

الفصل السادس

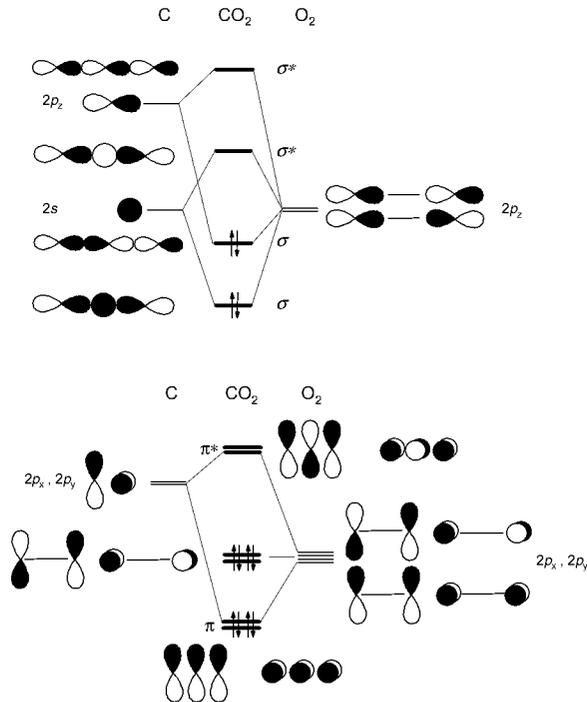
- ١



في $[XeF]^+$ ، لدى Xe إلكترون واحد في p_z (يسمح بفقد إلكترون لتوليد كاتيون)، في حين لدى الفلور إلكترون واحد. رتبة الرابطة Xe-F هي 1.
 في XeF_2 عدد الإلكترونات الكلي يساوي 4 (Xe: 2، F: 1x2) وهي موزعة بالتساوي على م.ج. الرابطة وغير - الرابطة. رتبة الرابطة الكلية 1، أي 0.5 لكل رابطة Xe-F.



يتوافق تمركز الإلكترونين في م.ج. الرابط على الهيدروجين مع قطبية الرابطة $\text{Li}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$.



بالنسبة لروابط σ ، ينضم أحد اتحادي مدارات p_z على الأكسجين مع مدار s على الكربون، في حين يتحد الآخر مع p_z على الكربون. ويتكوّن اتحادا الربط وعكس الربط. بالنسبة لروابط π ، تنضم اتحادات في - الطور المتكونة بواسطة كل من p_x و p_y على الأكسجين مع المدارات المكافئة لها على الكربون لتنتج زوجاً من م.ج. π - الرابطة وزوج π^* - عكس رابطة. أما زوج اتحادات خارج - الطور للأكسجين فليس هناك ما يماثله من م.ذ. على الكربون وهو غير - رابط.

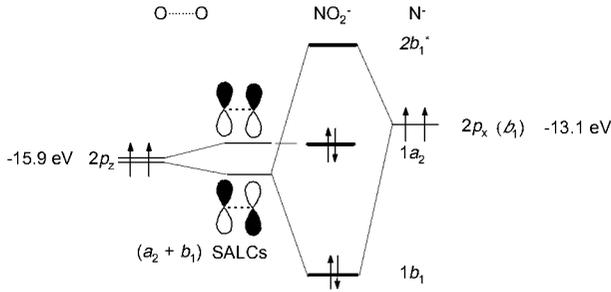
هناك اثنا عشر إلكترونات رابطاً ككل (C: $2s^2 2p^2$ ؛ O: $2p^4$) تملأ مداري م.ج. الرابطين σ ، مداري π - رابطين، ومداري م.ج. غير الرابطين. رتبة الرابطة الكلية 4، أي أن رتبة الرابطة 2 لكل وحدة C—O.

الفصل السابع

- 1

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma_{O \text{ } 2p_x}$	2	0	0	-2	= $a_2 + b_1$
$\Gamma_{N \text{ } 2p_x}$	1	-1	1	-1	= b_1

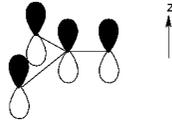
يمكن قراءة تماثل p_x للنتروجين مباشرة من جدول الصفات: نفس تماثل T_x .



تساهم كل ذرة بإلكترون π^- واحد، وإلكترون π^- إضافي للشحنة السالبة؛ لقد تم إسناد ذلك عشوائياً في مخطط م.ج.
رتبة الرابطة π^- = 1، أي لكل رابطة π^- N-O.

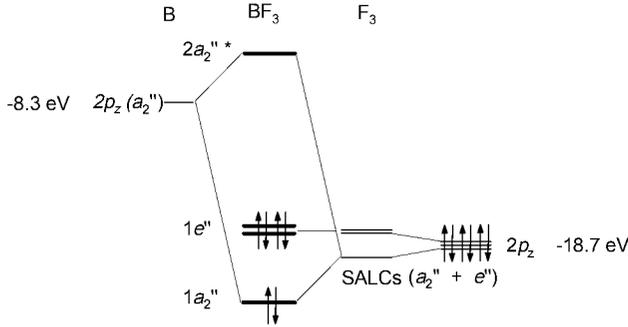
الفصل الثامن

١- يمكن اعتبار التهجين على البورون في BF_3 أنه sp^2 تاركاً مدار p_z الفارغ حراً للربط π^- بوجود مدارات p_z الممتلئة بالزوج الحر على الفلور.



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma_{F_{pz}}$	3	0	-1	-3	0	1	$a_2'' + e''$

لدى م.ذ. p_z على الفلور تماثل a_2'' (تماثل T_x).



p_z على البورون فارغ في حين يحتوي كل p_z على الفلور على إلكترونين.
رتبة الرابطة π^- = 1، أي لكل رابطة B-F.

يجب أن يكون البورون حمض لويس قوي في BF_3 حيث (أ) لديه مدار p -فارغ قادر على استقبال زوج إلكترونات (ب) ويجب أن يكون $B^{\delta+}$ بالتأكيد بفضل وجود ثلاث فلورينات ذات كهروسالبية عالية. إلا أن تكون رابطة π -داخل الجزيء يعني أن p_z على البورون غير فارغ وبالتالي يكون حمض لويس ولكن ضعيف.

-٦

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	I	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{C_{pz}}$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

$$= b_{2g} + e_{1g} + a_{2u} + e_{2u} \text{ (وهو معقول حيث توقعنا ستة م.ج.)}$$

تشكل كل من م.ج. e_{1g} و e_{2u} زوجاً من ا.خ.م.ت. بعقدة واحدة أو اثنتين، تميزها رموز سفلية g و u . إن a_{2u} هو الخالي من العقد (u) من بين م.ج. الاثنتين أحادياً-التساوي، في حين م.ج. الأكثر عكس - ربطاً ذو العقد الثلاث هو b_{2g} (g).

 b_{2g}  e_{2u}  e_{2g}  a_{2u}

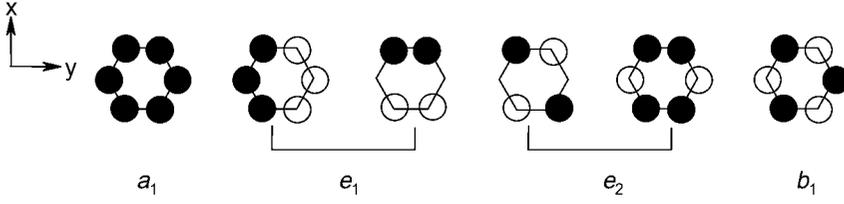
يمكن مراجعة رموز تماثل ا.خ.م.ت. لكل من b_{2g} و a_{2u} وذلك بمعالجة كل منها كوحدة متكاملة واحتساب 1، 0، -1 إذا لم تتحرك، تحركت أو انعكست تحت تأثير كل عمليات D_{6h} التماثلية؛ أما أزواج ا.خ.م.ت. ذات الرموز e فلا يمكن تناولها بهذه الطريقة.

الفصل التاسع

-١

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
$\Gamma_6 C_{pz}$	6	0	0	0	2	0

= $a_1 + b_1 + e_1 + e_2$



يمكن تمييز أزواج e_1 و e_2 بإيجاد ما يقابلها من مدارات d - على الحديد.
م.ذ. على الحديد:

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &: a_1 \\
 d_{x^2-y^2} &: e_2 \\
 d_{xy} &: e_2 \\
 d_{xz} &: e_1 \\
 d_{yz} &: e_1
 \end{aligned}$$

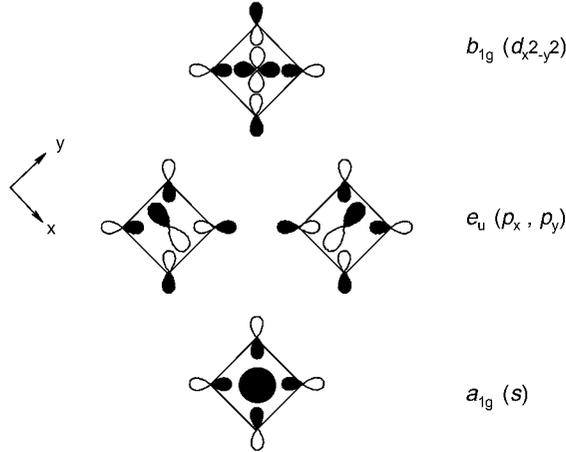
-٥

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{Fp}	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

ويختزل إلى: $a_{1g} + b_{1g} + e_u$ (وهو صحيح، حيث توقعنا أربع ا.خ.م.ت.).
تقرأ رموز تماثل مدارات التكافؤ للزيتون من جدول الصفات كالاتي:

$$\begin{aligned}
 s &: a_{1g} & d_{xz} \ d_{yz} &: e_g \\
 p_x \ p_y &: e_u & d_{x^2-y^2} &: b_{1g} \\
 p_z &: a_{2u} & d_{z^2} &: a_{1g} \\
 d_{xy} &: b_{2g} & &
 \end{aligned}$$

اتحادات م.ج. هي :



الفصل العاشر

-٢

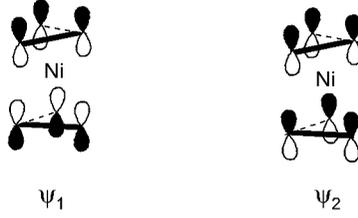
C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
$\Gamma_{6C_{pz}}$	6	0	0	2

$$= 2a_g + b_g + a_u + 2b_u$$

اتحادات ا.خ.م.ت. الثلاث لكل مجموعة أيل هي :



يؤدي اتحاد الأزواج المتطابقة، في - الطور وخارج - الطور، ممثلاً با.خ.م.ت. المرتبطة باتحادات المجموعات الثلاث في الطور لجميع م.ذ. p_z كمثال، إلى :

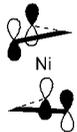
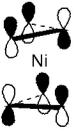


يظهر ψ_3 - ψ_6 في الجدول أدناه :

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	
ψ_1	1	1	1	1	= a_g
ψ_2	1	-1	-1	1	= b_u
ψ_3	1	1	-1	-1	= a_u
ψ_4	1	-1	1	-1	= b_g
ψ_5	1	-1	-1	1	= b_u
ψ_6	1	1	1	1	= a_g

يُظهر العمود م.ذ. (أدناه) جميع التوافقات المسموحة - تماثلياً بين م.ذ. للنيكل وا.خ.م.ت. للمتصلات؛ تظهر أفضل التوافقات بدون أقواس. إن هذا تحليل مبسط، حيث يتم أيضاً خلط إضافي إلى حد ما، مثلاً يجمع م.ذ.ا.خ.م.ت. ذات التماثل a_g أو b_u .

الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
a_g	$s, d_{x^2-y^2} (d_{z^2}, d_{xy})$	ψ_1
b_u	$p_x (p_y)$	ψ_2

تابع		
الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
a_u	p_z	ψ_3 
b_g	d_{xz}, d_{yz}	ψ_4 
b_u	$p_y (p_x)$	ψ_5 
a_g	$d_{z^2}, d_{xy}, (s, d_{x^2-y^2})$	ψ_6 

الفصل الحادي عشر

١- لدى الحالة المستقرة $(a_1)^2(e)^4(a_1)^2$ التماثل 1A_1 . أما الحالات المثارة

وتماثلاتها فهي:

$$(a_1)^2(e)^4(a_1)^1(a_1^*)^1 = A_1 \times A_1 \times A_1 \times A_1 = {}^1A_1 \text{ أو } {}^3A_1$$

$$(a_1)^2(e)^4(a_1)^1(e^*)^1 = A_1 \times A_1 \times A_1 \times E = {}^1E \text{ أو } {}^3E$$

الحالات المثارة الأحادية فقط تمكن من الانتقالات المسموحة - مغزلياً. تماثل μ هو A_1

+E، لذا تكامل الانتقالات يكون:

$$(a_1)^2(e)^4(a_1)^2 \rightarrow (a_1)^2(e)^4(a_1)^1(a_1^*)^1:$$

$$A_1 \times A_1 \times A_1 (=A_1) \text{ أو } A_1 \times E \times A_1$$

$$(a_1)^2(e)^4(a_1)^2 \rightarrow (a_1)^2(e)^4(a_1)^1(e^*)^1:$$

$$A_1 \times A_1 \times E \text{ أو } A_1 \times E \times E (A_1 \text{ يتضمن})$$

إذن كلا الانتقاليين ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ و ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ مسموحان تماثلياً.

٣- للحالة المستقرة $(a_u)^2(b_g)^2$ التماثل 1A_g . أما الحالات المثارة فتماثلاتها هي :

$$(a_u)^2(b_g)^1(a_u^*)^1 = A_g \times B_g \times A_u = {}^1B_u \text{ أو } {}^3B_u$$

$$(a_u)^2(b_g)^1(b_g^*)^1 = A_g \times B_g \times B_g = {}^1A_g \text{ أو } {}^3A_g$$

الحالات المثارة الأحادية فقط تمكّن من الانتقالات المسموحة - مغزلياً. تماثل μ

هو $A_u + B_u$ ، لذا تكامل الانتقالات يكون :

$$(a_u)^2(b_g)^2 \rightarrow (a_u)^2(b_g)^1(a_u^*)^1 =$$

$$A_g \times A_u \times B_u (= B_g) \text{ أو } A_g \times B_u \times B_u (= A_g)$$

$$(a_u)^2(b_g)^2 \rightarrow (a_u)^2(b_g)^1(b_g^*)^1 =$$

$$A_g \times A_u \times A_g (= A_u) \text{ أو } A_g \times B_u \times A_g (= B_u)$$

عليه ، فالانتقال ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ $(b_g \rightarrow a_u^*)$ فقط مسموح - تماثلياً حيث يحتوي

تكامل الانتقال على A_g .

٤- لدى الحالة المستقرة $(a_{2u})^2(e_g)^4$ التماثل ${}^1A_{1g}$. أما الحالات المثارة وتماثلاتها فهي :

$$(a_{2u})^2(e_g)^3(b_{2u}^*)^1 = A_{1g} \times E_g \times B_{2u} = E_u ; (e_g)^3 \equiv (e_g)^1$$

حسب اصطلاحية الثقب

$$(a_{2u})^1(e_g)^4(b_{2u}^*)^1 = A_{2u} \times A_{1g} \times B_{2u} = B_{1g}$$

الحالات المثارة الأحادية فقط تمكّن من الانتقالات المسموحة - مغزلياً. تماثل μ هو $A_{2u} + E_u$ ،

لذا تكامل الانتقالات يكون :

$$(a_{2u})^2(e_g)^4 \rightarrow (a_{2u})^2(e_g)^3(b_{2u}^*)^1 =$$

$$A_{1g} \times A_{2u} \times E_u (= E_g) \text{ أو } A_{1g} \times E_u \times E_u (A_{1g} \text{ يتضمن})$$

$$(a_{2u})^2(e_g)^4 \rightarrow (a_{2u})^1(e_g)^4(b_{2u}^*)^1 =$$

$$A_{1g} \times A_{2u} \times B_{1g} (= B_{2u}) \text{ أو } A_{1g} \times E_u \times B_{1g} (= E_u)$$

وعليه ، فالانتقال ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ $[(a_{2u})^2(e_g)^4 \rightarrow (a_{2u})^1(e_g)^3(b_{2u}^*)^1]$ فقط مسموح -

تماثلياً حيث يحتوي تكامل الانتقال على A_{1g} .

الفصل الثاني عشر

١ - يمثل تساوي أي هيئة حاصل تساوي مكوناته :

$(s)^1 = 2$ و $(p)^1 = 6$ (باستخدام المعادلة رقم ١٢, ١) فتساوي $(s)^1(p)^1$ الكلي $12 =$
 بالنسبة ل $(s)^1$ ، $m_0 = 0$ و $m_{1/2} = 1/2$ وبالنسبة ل $(p)^1$ ، $m_1 = 1$ ، 0 أو $1-$ ، و $m_{3/2} = 1/2$
 أقصى $1 = L$ ($m_0 = 0$ و s ل 1 و p ل 1) وأقصى $1 = 1/2 + 1/2 = S$
 شبكة تحت - المستويات كالتالي :

M_L	M_S		
	1	0	-1
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$
0	$(0^+, 0^+)$	$(0^+, 0^-)$ $(0^-, 0^+)$	$(0^-, 0^-)$
-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$

يقابل الحد المستقر أقصى L و S وهو 3P ($M_L = 1$ ، 0 ، $1-$ و $M_S = 1$ ، 0 ، $1-$) ؛
 ويقابل ذلك التسع تحت - مستويات بالخط الداكن. من بين تحت - المستويات المتبقية يؤدي
 أحدها ذو أقصى L ، S ، $(1^+, 0^+)$ ، والمنبثق من الحد 1P إلى الثلاث تحت - المستويات الباقية.

٤ - من الجدول رقم (١٢, ٦) و(الجزء ١٢, ٥) :

$$(t_{2g})^4(e_g)^1 = {}^3T_{1g} \times {}^2E_g = T_{1g} + T_{2g}$$

$$1/2 = S$$
 ، 2E_g و $(3 = 2S + 1) 1 = S$ ، ${}^3T_{1g}$ بالنسبة ل

لذا أقصى $S = 3/2$ و $4 = 2S + 1$ ، وعليه :

$$(t_{2g})^4(e_g)^1 = {}^3T_{1g} \times {}^2E_g = {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$$

بالمثل :

$$(t_{2g})^3(e_g)^2 = {}^4A_{2g} \times {}^3A_{2g} = {}^6A_{1g}$$

٥- لدى الحد المستقر أقصى $S (= 1/2 + 1/2)$ وأقصى L . إن $L = 6 = (3+3)$ غير متوافق مع أقصى S ، لذا فأقصى L تساوي 5 (2+3). الحد المستقر 3H . باستخدام المعادلات رقم (١٢,٢ - ١٢,٦) ويوجد "+" في الصيغ (إلكترونات f^- هي u ، لذا $g = u \times u = f^2$ وينتج أن:

-٦

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$=E_g+2T_{1g}+T_{2g}$
Γ_S	11	-1	-1	1	-1	11	1	-1	-1	-1	

وينقسم 3H إلى $^3E_g + 2^3T_{1g} + ^3T_{2g}$ ؛ ٣٣ تحت - مستوى، كما هو معطى من $(2L + 1)(2S + 1)$.

الفصل الثالث عشر

١- تماثل عزم ثنائي - القطب T_{1u} (O_h) أو T_2 (T_d)، فتكون تكاملات الانتقالات:

$$\begin{aligned} O_h: {}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}: T_{2g} \times T_{1u} \times E_g &= \\ (A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}) \times E_g & \\ = E_u + A_{1u} + A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} + T_{1u} + T_{2u} & \\ T_d: {}^2T_2 \leftarrow {}^2E: E \times T_2 \times T_2 &= \\ (T_1 + T_2) \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2 + A_1 + E + T_1 + T_2 & \end{aligned}$$

فقط ${}^2E \leftarrow {}^2T_2$ يتضمن التمثيل غير - القابل للاختزال تام التماثل لزمته (A_1) ، فهو مسموح، في حين ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ محظور لأنه لا يحتوي على A_{1g} .

٣- لدى $(t_{2g})^6$ التماثل ${}^1A_{1g}$ لأن جميع مدارات t_{2g} ممتلئة.

$$(t_{2g})^1(e_g)^1 \equiv (t_{2g})^5(e_g)^1$$

$$.T_{1g} + T_{2g} = T_{2g} \times E_g =$$

تؤدي كل من مستويات $(t_{2g})^5(e_g)^1$ الأحادية والثلاثية ممكنة ولكن فقط الحالات الأحادية المثارة إلى انتقالات مسموحة - مغزلياً، وهي بناء على ذلك:

$${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} \text{ و } {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$$

- ٢ $(e_g)^1 = {}^2E_g$ ، في حين نجد أنه من الجدول رقم (٦، ١٢) في الجزء ٥، ١٢:

$$(t_{2g})^3 = {}^4A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}$$

$$(t_{2g})^3(e_g)^1 = ({}^4A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}) \times {}^2E_g$$

وبأخذ كل ناتج مباشر ثنائي على حدة:

$$({}^4A_{2g} \times {}^2E_g = {}^5E_g + {}^3E_g)$$

$${}^2E_g \times {}^2E_g = {}^3A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^3E_g + {}^1A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^1E_g$$

$${}^2T_{1g} \times {}^2E_g = {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

تؤدي إلى نفس النتيجة:

وككل:

$$(t_{2g})^3(e_g)^1 = {}^5E_g + {}^3E_g + {}^3A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

التساوي:

$$80 = (t_{2g})^3(e_g)^1 \text{ إذن } 4 = (e_g)^1 ; 20 = 6!/(3! \times 3!) = (t_{2g})^3$$

$$80 = 6 + 6 + 18 + 18 + 1 + 1 + 3 + 3 + 2 + 12 + 10 = (t_{2g})^3(e_g)^1$$

الانتقالات المسموحة من الحالة المستقرة ${}^3T_{1g}$ هي:

$${}^3E_g \leftarrow {}^3T_{1g} \quad {}^3A_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g} \quad {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$$

$${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g} \quad {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$$

(الملحق ٥)

المختار من جداول الصفات

Selected Character Tables

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, xz

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	T_z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	yz, xz
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(T_x, T_y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	T_z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(T_x, T_y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_2^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_3$	$5\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E_1'	2	$2\cos 72$	$2\cos 144$	0	2	$2\cos 72$	$2\cos 144$	0	(T_x, T_y)
E_2'	2	$2\cos 144$	$2\cos 72$	0	2	$2\cos 144$	$2\cos 72$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	T_z
E_1''	2	$2\cos 72$	$2\cos 144$	0	-2	$-2\cos 72$	$-2\cos 144$	0	(R_x, R_y)
E_2''	2	$2\cos 144$	$2\cos 72$	0	-2	$-2\cos 144$	$-2\cos 72$	0	(xz, yz)

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(T_x, T_y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E_{1g}	2	$2\cos 72$	$2\cos 144$	0	2	$2\cos 72$	$2\cos 144$	0	(R_x, R_y)
E_{2g}	2	$2\cos 144$	$2\cos 72$	0	2	$2\cos 144$	$2\cos 72$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	T_z
E_{1u}	2	$2\cos 72$	$2\cos 144$	0	-2	$-2\cos 72$	$-2\cos 144$	0	(T_x, T_y)
E_{2u}	2	$2\cos 144$	$2\cos 72$	0	-2	$-2\cos 144$	$-2\cos 72$	0	

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(T_x, T_y, T_z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	(xy, xz, yz)

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	I	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	0	2	$-2\cos\Phi$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	0	2	$2\cos 2\Phi$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	T_z	
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	0	-2	$2\cos\Phi$	0	(T_x, T_y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	0	-2	$-2\cos 2\Phi$	0		

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي - إنجليزي

أ

SALC	ا.خ.م.ت.
LMCT	ا.ش.ل.م.
MLCT	ا.ش.م.ل.
Polarisability	استقطاب
Projection	إسقاط
Normalization	التسوية
Hypervalency	التكافؤ الفائق
Vibronic	انتقالي - اهتزازي
Offset	انزياح
hole formalism	اصطلاحية الثقب
HOMO	أ.م.ج.م.
singly-occupied	أحادي - الشغل
singlet	أحادية
Magenta	أرجواني

ب

Onset	بداية
-------	-------

Purple

بنفسجي

ن

Permutation

تبادل وضعية

Rationalize

تبرير

Microstate

تحت - مستوى

Hierarchy

تراتب هيكلية

Arrangement

ترتيب

Degeneracy

تساوي

Nomenclature

تسمية

Conformation

تشكيل فراغي

Pairity

تعادلية

Correlation

تعلق

spin multiplicity

تعددية مغزلية

Adapt

تعديل

Reactivity

تفاعل

Hint

تلميح

Symmetry

تمائل

Shift

تنزاح

ث

Triplet

ثلاثية

Dipole

ثنائي قطب

Binary

ثنائية

ج

Bidentate

ثنائية السن

Section	جزء
	ح
lower case	حروف صغيرة
capital letter	حروف كبيرة
Band	حزمة
	خ
out-of-phase	خارج - الطور
Blank	خالي
Bold	خط داكن
background	خلفية
	د
LUMO	د.م.ج.غ.
basis function	دالة الأساس
	ر
vertex	رأس
tetragonal	رباعي
order	رتبة
term symbol	رمز الحد
	س
fac	سطحي
series	سلسلة
	ش
grid	شبكة

anomaly		شذوذ
moiety		شطر
fragment		شظية
slit		شقب
mode		شكل
	ص	
species		صنف
	ط	
pairing energy		طاقة الاقتران
class		طائفة
phase		طور
	ظ	
eclipsed		ظلي
	ع	
non-crossing		عدم التقاطع
icosahedron		عشروني الأوجه
node		عقدة
anti-symmetric		عكس متماثل
notation		علامة رمزية
mer		عمودي
	غ	
high spin		غزل مرتفع
low spin		غزل منخفض

asymmetric		غير متماثل
	ف	
redundant		فائض
gap		فجوة
lobe		فص
in-phase		في - الطور
	ق	
rule		قاعدة
basis set		قاعدة تمثيل
part		قسم
core		قلب الذرة
apex		قمة
entry		قيد - مدخل - تدوين
	ك	
intense		كثيفة
entity		كينونة
	ل	
chiral		لا انطباقي
	م	
MO		م.ج.م
AO		م.ذ.م
ligand		متصلة
staggered		متعاقب

orthogonal	متعامد
polygon	متعدد الأوجه
centrosymmetric	متماثل مركزيا
enantiomer	متماكب بصوري
localized	متمركز
concerted	متوافق
trigonal	مثلثي
functionality	مجموعة فعالة
analogy	محاكاة
forbidden	محظور
alternating axis	محور متعقاب
diagram	شكل
scheme	مخطط
flow chart	مخطط انسيابي
chelate	مخلبي
equatorial	مداري
propeller molecule	مراوح جزئية
elastic	مرن
states	مستويات
allowed	مسموح
factorial	مضروب
identical	مطابق
spectroscopy	مطيافية ، تحليل طيفي
projection operator	معامل الإسقاط

capped	مغطى
character	مميز (رياضيات)
delocalized	منتشرة
back-donation	منح مرجع
methodology	منهجية
tensor	موتر
monochromatic	موحد طول الموجة

ن

dissymmetric	ناقص التماثل
precursor	نذير
amplitude	نطاق
VSEPR theory	نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ
CFT	ن.م.ب.

هـ

trigonal bipyramid	هرم ثلاثى مزدوج
configuration	هيئة

و

Label	وسم
pictorial	وصفى

يا

Map onto	يتطابق
perturbe	يضطرب
match	يكافىء
superimposed	ينطبق

ثانياً: إنجليزي - عربي

A

adapt	تعديل
allowed	مسموح
alternating axis	محور متعقاب
amplitude	نطاق
analogy	محاكاة
anomaly	شذوذ
anti-symmetric	عكس متماثل
AO	م.ذ.
apex	قمة
arrangement	ترتيب
asymmetric	غير متماثل

B

back-donation	منح مرجع
background	خلفية
band	حزمة
basis function	دالة الأساس
basis set	قاعدة تمثيل
bidentate	ثنائية السن
binary	ثنائية
blank	خالي
Bold	خط داكن

C

capital letter	حروف كبيرة
----------------	------------

capped	مغطى
centrosymmetric	متماثل مركزيا
character	مميز (رياضيات)
CFT	ن.م.ب.
chelate	مخلبي
chiral	لا انطباقي
class	طائفة
class	صنف
concerted	متوافق
configuration	هيئة
conformation	تشكيل فراغي
Core	قلب الذرة
correlation	تعالق
D	
degeneracy	تساوي
delocalized	منتشرة
diagram	شكل
dipole	ثنائي قطب
dissymmetric	ناقص التماثل
E	
eclipsed	ظلي
elastic	مرن
enantiomer	متماكب بصوري
entity	كينونة

entry

قيد - مدخل - تدوين

equatorial

مداري

F

fac

سطحي

factorial

مضروب

flow chart

مخطط انسيابي

forbidden

محظور

fragment

شظية

functionality

مجموعة فعالة

G

gap

فجوة

grid

شبكة

H

hierarchy

تراتب هيكلية

high spin

غزل مرتفع

hint

تلميح

hole formalism

اصطلاحية الثقب

HOMO

أ.م.ج.م.

hypervalency

التكافؤ الفائت

I

icosahedron

عشروني الأوجه

identical

مطابق

in-phase

في - الطور

intense

كثيفة

L

label	وسم
ligand	متصلة
LMCT	ا.ش.ل.م.
lobe	فص
localized	متمركز
low spin	غزل منخفض
lower case	حروف صغيرة
LUMO	د.م.ج.غ.

M

magenta	أرجواني
map onto	يتطابق
match	يكافئ
matrix	مصفوفة - نسيج
mer	عمودي
methodology	منهجية
microstate	تحت - مستوى
MLCT	ا.ش.م.ل.
MO	م.ج.
mode	شكل
moiety	شطر
monochromatic	موحد طول الموجة

N

node	عقدة
nomenclature	تسمية

non-crossing
normalization
notation

عدم التقاطع
التسوية
علامة رمزية

O

offset
onset
order
orthogonal
out-of-phase

انزياح
بداية
رتبة
متعامد
خارج - الطور

P

pairing energy
parity
part
permutation
perturbe
phase
pictorial
polarisability
polygon
precursor
projection
projection operator
propeller molecule
purple

طاقة الاقتران
تعادلية
قسم
تباديل وضعية
يضطرب
طور
وصفي
استقطاب
متعدد الأوجه
نذير
إسقاط
معامل الإسقاط
مراوح جزيئية
بنفسجي

R

rationalize	تبرير
reactivity	تفاعل
redundant	فائض
rule	قاعدة

S

SALC	ا.خ.م.ت.
scheme	مخطط
section	جزء
series	سلسلة
shift	تنزاح
singlet	أحادية
singly-occupied	أحادي - الشغل
slit	شقب
species	صنف
spectroscopy	مطيافية، تحليل طيفي
spin multiplicity	تعددية مغزلية
staggered	متعاقب
states	مستويات
superimposed	ينطبق
symmetry	تماثل

T

tensor	موتر
term symbol	رمز الحد
tetragonal	رباعي

trigonal

مثلثي

trigonal bipyramid

هرم ثلاثي مزدوج

triplet

ثلاثية

V

vertex

رأس

vibronic

انتقالي - اهتزازي

نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف

VSEPR theory

التكافؤ

كشاف الموضوعات

انعكاس	أ
تعريف ٧	ا.خ.م.ت.
مستوى أفقي ٧	١٦٦ [C ₅ H ₅]
مستوى ثنائي الأوجه ٨	١٤١ B ₂ H ₆
مستوى راسي ٨	١٣٥ BH ₃
انقلاب	١٣١ H ₂
تعريف ٨	١٢٢ H ₂ O
مركز انقلاب ٨	١٣١ H ₃
أطياف <i>d-d</i>	تعريف ١٢٠
مرتفع الغزل ٢٣٦	معقدات ثمانية الأوجه ١٤٨ ، ١٥٧
معقد رباعي الأوجه ٢٤٠	ازدواج انتقالي - اهتزازي ٢٢٨
منخفض الغزل ٢٤٣	ازدواج راسل - ساندرز ٢٠٥
أمونيا	استقطابية ٧٣
غير متماثل ٢١	اشكال فائضة ٨٧
مخطط م.ج. ١٣٦	اصطلاحية الثقب ١٩٣

تمثيل متناقص ٢٤٦	أوكسي فلوريد الزينون
تمثيل	شكل ٨٣
تعريف ٣٠	طيف اهتزازي ٩٥،٩١
تمثيلات قابلة للاختزال ٤٨	
غير- قابل للاختزال ٣٤	ب
قابل للاختزال ٤٨	بوران
تمثيلات غير- قابلة للاختزال ٣٤	مخطط م.ج. ١٣٥
تمثيل قابل للاختزال	ت
ثابت التسوية ١١٣	تحت - مستويات ٢٧٤،٢٠٠
ثابت القوة ٦٧	تردد المجموعات ٩٧،٦٩
ثنائي البوران	تساوي ٤١
اخ.م.ت. ١٤٠	تعددية ٢٤٤،١٨٨
مخطط م.ج. ١٤١	تكافؤ- فائق ١٥٢
ث	تمثيل
ثنائي أكسيد الكبريت	تعريف ٣
طيف اهتزازي ٧٧،٧٤،٥٤	تعريف الرمز ٤٠
ج	عملية، تعريف ٣
جداول الصفات	عنصر، تعريف ٣
تعريف ٣٦،٣٤	مدارات- ١٦٤،١٥٤،١٥١ d
جداول مختارة ٣٢٧	مدارات- ١٦٤،١٥٣،١٣٥،١٢٣ s
جزيئات ناقصة- الإلكترونات ١٣٩	مدارات- ١٦٤،١٥٣،١٣٤،١٢٢ p
	مركز التماثل ٨

ز

زمرة
 تعريف ٢٥
 تمثيلات ٣٠
 زمرة نقطية
 $C_{\infty v}$ ١٥
 C_1 ١٢
 C_i ١٢
 C_n ١٢
 C_{nh} ١٣
 C_{nv} ١٣
 C_s ١٢
 $D_{\infty h}$ ١٥
 D_{4h} ٨٣
 D_{5d} ١٦٤
 D_n ٢٢, ١٤
 D_{nd} ٢٢
 D_{nh} ٢٢, ١٤
 I_h ٢٢, ١٥
 O_h ٢٢, ١٥
 T_d ٢٢, ١٥

حزم انتقال - الشحنة ٢٣٥

تعريف ٤
 غير صحيح ١٠
 محور رئيسي ٦
 محور، تعريف ٢٠, ٤
 دوران
 دوران غير صحيح
 تعريف
 محور
 و
 رباعي كلوريد البلاتينات
 الأشكال الاهتزازية ٨٦
 الطيف الاهتزازي ٩٠
 عناصر التماثل ٨٤
 قاعدة الاستبعاد المتبادل ٧٤
 مستويات المرأة ٧
 رمز الحد ٢٢٥, ٢٢٣, ٢١٩, ٢١١, ٢٠٠،
 ٢٧٣
 رموز موليكان
 تعريف ٣٩

- إسناد ١٨
 تصنيف ١٢
 ثنائي الأوجه ١٤، ٢٢
 غير متناه ١٥
 مكعبي ١٥، ٢٣
- س**
 سلسلة كيميائية - طيفية ١٥٥
- ص**
 صيغة الاختزال ٥٢، ٥٣، ٩٣
- ع**
 عقد
 تعريف ١٠٩
 للترتيبات الحلقية ١٣١، ١٣٨، ١٦٦
 للترتيبات الخطية ١١٠
 عملية الذاتية ٧، ٢٦
 عملية نقيضة ٢٧
- ف**
 فيروسين
 ا.خ.م.ت. ١٦٦، ١٦٨
 بناء ١٦٥
 تماثل م.ذ. Fe. ١٦٤
- م.ج. ١٦٩
 مخطط م.ج. ١٧٣
 فرضية جان-تلر ٢٤٧
- ق**
 قاعدة الاستبعاد المتبادل ٧٤
 قاعدة تمثيل
 تعريف ٣٠
 قاعدة عدم التقاطع ٢٢٠
 قانون بير - لامبرت ٢٢٨
 قطبية ٢١
 قطبية الرابطة ١١٥
 قوانين الانتقاء
 تحت - الحمراء ٧١، ٧٢، ١٩٥
 تعادلية ٢٢٩
 رامان ١٩٧، ٧٣
 عام ١٨١
 كثافة الحزم ٢٣٥
 لابورت ٢٢٩
- ك**
 كتلة مختزلة ٦٨
 لانطباقية ٢٠

باي، تعريف ١١١	م
ثابت التسوية ١١٣	ماء
دلتا، تعريف ١١١	ا.ح.م.ت. ١٢٢
رابط ١١٤، ٦٧	مخطط م.ج. ١٢٣
سيجما، تعريف ١١١	مخطط والش ١٢٦
عكس- رابط ١١٤، ٦٧	متجهات الثني ٩٥، ٨٦، ٥٧
غير- رابط ١١١	متجهات الشد ٩٤، ٨٥، ٥٦
فيروسين ١٦٩	متصلة مآخه-باي ١٠٠
قواعد التعبئة ١٠٨	متصلة مستقبله-باي ١٠٠
معقد ثنائي الأوجه ١٥٤، ١٥١	متماكب صوري ٢٠
مدارات ذرية	مجالات المتصلة ٢٠٦، ٢٠٨، ٢١٤
تماثل، ذرة مركزية ١٢٠، ١٣٠، ١٣٥	محور
١٦٦، ١٥٣، ١٥١	ثلاثي- الطيات ٣
كقاعدة للمثيل ١٢٠، ٣٣	دوران ٢٠، ٣
مركز انقلاب ٢١، ٨	غير صحيح ٢٠، ١٠
مستوى مرآة ٢١، ٧	متبادل ١٠
مصفوفة	مخطط أورجل ٢٣٩
تعريف ٢٧	مخطط والش
كاي لكل ذرة منزاحة ٦٢، ٥٨	١٣٣ NH ₃ (C _{3v} / D _{3h})
مميز ٥٨، ٥٠، ٣٧	١٢٦ H ₂ O (C _{2v} / D _{∞h})
مصفوفة التحويل ٨٥، ٥٩، ٤٩، ٣٥، ٣٣	١٣٣ H ₃ (D _{3h} / D _{∞h})
	مدارات جزيئية

مطيفية الرامان

استقطابية ٧٦,٧٢

خواص اساسية ٧٢

قوانين الانتقاء ١٩٧,٩٧,٧٣

مطيفية تحت-الحمراء

خواص أساسية ٧١

قانون الانتقاء ١٩٥,٩٤,٧١

معاملات الإسقاط ٩١

معقدات ثمانية-الأوجه

أشكال ١٤٥

فلز انتقالي ١٥٤

مجموعة أساسية ١٥٣

مغزل ٢٣٣,١٨٩

ناتج مباشر ٢١٠,١٩١,١٨٢

ناقص التماثل ٢١

نظرية المجال البلوري ١٥٥,١٤٦

نظرية مجال المتصلة ١٥٥

هيدروجين

١٠٦ H₂, MOs

خطي ، م.ج. ١٠٨

مثلثي ، م.ج. ١٣٣

-٥

هيئة ٢٢٥,٢٢٣,١٩٩