

نظرية الزمر GROUP THEORY

تذكير:

سيكون من المفيد قراءة جزء التماثل قبل قراءة هذا الجزء.
يوصف تصنيف الجزئيات بناءً على صفاتها التماثلية في التماثل بالصفحة ١٨٢ (بإتباع الطرق الموصوفة في ذلك الجزء) بالإمكان وبكل وضوح تحديد نقطة زمرة لأي جزئ وتخصص لها رمزاً من رموز سكونفلايز. هذا الأسلوب من التصنيف للجزئيات يمكنه تأكيد إذا ما كان للجزئ عزم قطبي أو ممكن أن يكون نشطاً بصرياً ولكن في حد ذاتها فإنها لا توفر أي معلومات عن البنية الالكترونية والخواص الطيفية للجزئ.
وتعرف العلاقات البينية بين الخواص التماثلية وهذه الخواص الملاحظة باستخدام صيغة رياضية توصف باسم نظرية الزمر. إن الأسس الرياضية لنظرية الزمر بعيدة عن اختصاص هذا الكتاب، ولكن قد يعاد الاهتمام بالمبادئ الأساسية.
إن خواص الجزئ الحائزة على اهتمام الكيميائي مثل طاقته الكلية، عدد أشكال الاهتزاز في منطقة الأشعة تحت الحمراء، عدد الانتقالات الالكترونية... إلخ، يجب أن تكون ثابتة عند إجراء عمليات التماثل، سيكون هراءً واضحاً إذا كانت طاقة الجزئ ستتغير عند إجراء عملية تماثل التي تبدل فقط مواقع الذرات المتشابهة. ثانياً إذ يؤدي حل معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين إلى مجموعة من الدارات المتساوية.

وهي حاسمة للكيميائي، لأن عددها وشكلها، وطاقتها لا تحدد فقط شكل الجدول الدوري ولكن أيضاً عدد ونوع الروابط بالجزئيات. للذرة المعزولة تماثل كروي، ولكن محيط الذرة داخل الجزيء أقل تماثلاً، وبالتالي، فإن التساويات المقترنة بالذرة الحرة ستفقد جزئياً أو كلياً في الجزيء. بالنسبة لذرة موضوعة في مركز نقطة الزمرة، حيث تتقاطع كل عمليات التماثل، فإن فقدان التساوي قد يعزى مباشرة إلى نقطة الزمرة للجزيء.

يتابع الجدول رقم (٥، ١) هذا الفقد للتساوي بالنسبة للمدارات p و d في I_h (العشريني الوجوه) O_h (ثمانني الوجوه)، D_{4h} (مربع مسطح)، و C_{2v} (زاوي) من الزمر النقطية، حيث يصطف المحور الرئيس على طول Z.

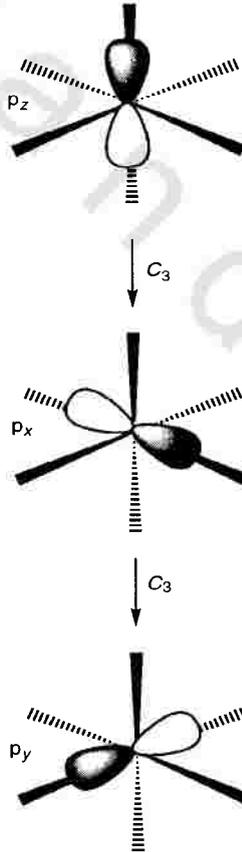
الجدول رقم (٥، ١). فقد التساويات في زمر نقطية محددة. توضح مجموعات مدارات متساوية في صناديق.

كروي	عشريني الأوجه	ثماني الأوجه	مربع مسطح
	L_h	O_h	D_{4h}
s	s	s	s
P	$P_x P_y P_z$	$P_x P_y P_z$	$P_x P_y$ P_z
d	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} $d_{x^2}, d_{x^2-y^2}$	d_{xz}, d_{yz} d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy}

من الجدير الإشارة إلى أنه طالما أن مدار s الكروي ليس منقسماً بالتساوي، فإنه سيبقى غير متأثر بتناقص التماثل عبر الجدول. تحتفظ مدارات p المتساوية ثلاثياً بتساوياتها الثلاثية في الزمر النقطية العشرينية الوجوه والثمانية الأوجه. ولكن في الزمرة D_{4h} النقطية فإنها تفقد تساوياتها.

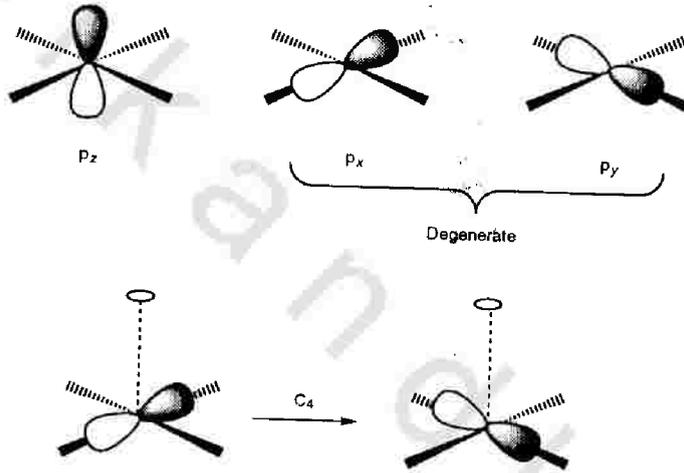
تبقى المدارات d متساوية في الزمرة النقطية I_h العشرينية الأوجه، ولكنها تتجزأ إلى مجموعتين في الزمرة النقطية O_h ثمانية الأوجه، وإلى أربعة مجموعات في الزمرة D_{4h} النقطية المسطحة. من الواضح أنه كلما أصبح المحيط حول الذرة أقل كروية كلما أصبح بالتالي تزداد إزالة التساوي.

تتجه في معقد ثماني الأوجه نقطة مدارات p مباشرة نحو الليجانندات ولا يمكن التمييز بينها لأن الدوران المتتابع بزاوية قدرها 120° (C_3 , C_3^2) على طول المحور ثلاثي الطيات يبادلهم (انظر الشكل أدناه).



المحور C_3 متعامد مع الصفحة

إن معقداً ببنية هندسية تناسقية مربعة مسطحة ينتمي إلى الزمرة النقطية D_{4h} .
 اثنان من مدارات p (p_y, p_x) يتجهان نحو الليجانندات. في حين أن p_z يتجه على طول
 المحور رباعي الطيات وبعيداً عن الليجانندات. ويمكن أن يعبر عن الفرق النوعي بطريقة
 رياضية أكثر دقة، وذلك بإدراك أن العمليات التماثلية للزمرة النقطية D_{4h} تبادل p_y و p_x
 ولكنها لا تبادل p_z مع p_x أو p_y .



مثلاً، إن إعمال دوران بزاوية قدرها 90° (C_4) على طول المحور z يترك p_z كما هو
 ويبادل p_x و p_y . ويمكن تمثيل ذلك جبرياً بالعلاقات التالية :

$$\begin{aligned} C_4 \times p_z &= p_z \\ C_4 \times p_x &= p_y \\ C_4 \times p_y &= p_x \end{aligned}$$

بديلاً لذلك يمكن تمثيل العملية C_4 بمصفوفة كما يلي :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_z \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_z \\ p_y \\ p_x \end{bmatrix}$$

إن المصفوفة المقابلة بالنسبة للدوران بزاوية 120° حول المحور ثلاثي الطيات لدوران مدارات p في معقد ثماني الأوجه هي :

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_z \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_z \\ p_y \end{bmatrix}$$

تؤكد هذه المصفوفة بوضوح تبادلية هذه المدارات الثلاثة التي تحتفظ بتساوياتها. إن تساوي التمثيل يحكم أبعاد المصفوفات المستخدمة لوصف عمليات التماثل. وتساوي المدارات واضح من المصفوفات طالما أن للمدارات المتساوية عناصر خارج القطر. إن مصفوفة الدوران بزاوية 90° من معقد D_{4h} المربع المسطح يمكن ... وهي طريقة تؤكد على تساوياتها كما يلي :

$$\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix} [p_z] = [p_z]$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_y \\ p_x \end{bmatrix}$$

تذكر أن: ضرب المصفوفة يتضمن الضرب المتتابع للمصفوفة في المصفوفة الأولى في أعمدة المصفوفة الثانية.

بطريقة أكثر تعميماً فإنه بالنسبة للدوران بالزاوية θ حول المحور z تأخذ المصفوفة الشكل التالي :

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

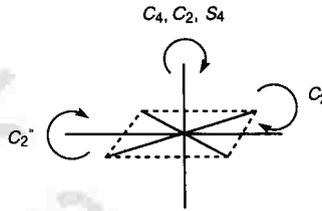
أثر المصفوفة هو $1+2\cos\theta$. (انظر التماثل لتعريف الصنف).

قد يبدو تمثيل عمليات التماثل بمصفوفات لأول وهلة طريقة متعبة ، ولكن دقيقة رياضياً لتسجيل اثر عمليات التماثل. لحسن الحظ ، ليس ضرورياً الإبقاء على كل المعلومات المحتوية داخل المصفوفة. بالتحديد ، فإن العناصر القطرية للمصفوفة تحتوي على كل المعلومات اللازمة للحصول على أهم أكثر الاستنتاجات المهمة. إن مجموع العناصر القطرية بالمصفوفة وتسمى أثر وصفة المصفوفة يحتوي على المعلومات التماثلية. بالنسبة لصنف من عمليات التماثل ، فإن آثار المصفوفات متشابهة تماماً. إذاً ، بمجرد التأكد من اثر عملية تماثل معينة فليس من المهم بعد ذلك النظر في العمليات الأخرى في الزمرة النقطية المنتمية لنفس الصنف. مثلاً ، يوجد بشماني الأوجه $8C_3$ من العمليات في صنف ، ولكن آثار المصفوفات المحتملة لهذه العمليات متشابهة وتساوي تلك المعطاة في المصفوفة أعلاه. أي صفر طالما أن التوسيمات s ، p ، d ، f لم تعد توصف بدقة الخواص التماثلية للمدارات في الحالات غير الكروية ، فمن الضروري استحداث دلالات مختلفة. إن التسمية التي اقترحها (R. S. Muliken) موليكان ، الذي منح جائزة نوبل في الكيمياء بعمله الرائد في نظرية المدارات الجزيئية تستخدم عالمياً:

كل التمثيلات أحادية التساوي أعطيت إما الرمز A أو B ، وأعطيت التمثيلات ثنائية التساوي الرمز E وثلثية التساوي الرمز T.
 أعطيت التمثيلات أحادية الأبعاد المتماثلة بالنسبة إلى الدوران بزواوية $360^\circ/n$ حول المحور C_n الرئيس أعطيت الرمز A ، في حين أن تلك غير التماثلية مثلت بالرمز B . ألحقت دلالات بحثية بكل من A و B لتشير إلى ما إذا كانوا تماثلين أو غير تماثلين بالنسبة إلى المحور C_2 المتعامد مع المحور الرئيس. أو إذا لم يوجد مثل هذا المحور - متعامد مع سطح المرآة الرأسية.

تضاف الدلالات التحتية 9 و 11 للتمثيلات المتماثلة أو غير المتماثلة بالنسبة إلى عملية الانقلاب في زمرة نقطية لها مركز تماثل.

نستخدم الإشارات (I) و (II) لتشير إلى ما إذا كانت التمثيلات متماثلة أو غير متماثلة بالنسبة إلى سطح مرآة أفقي في الزمرة النقطية. يوضح الجدول رقم (٥.٢) تطبيق لتسميات موليكان للمدارات s و p و d التكافئية لذرة واقعة في مركز عدد من الزمرات النقطية المختلفة.



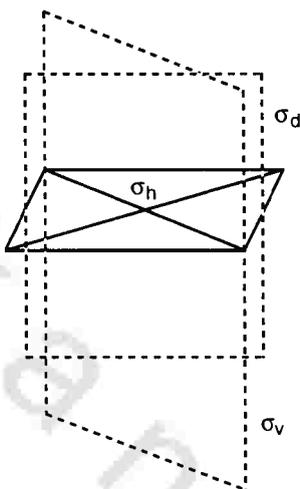
الشكل رقم (٥.١). محاور التماثل لمعقد مربع ينتمي إلى الزمرة النقطية D_{4h} .

الجدول رقم (٥.٢). التدوين الزمري لمدارات s و p و d في سلسلة من الزمر النقطية.

كروي	عشري الأوجه I_h	ثنائي الأوجه O_h	مربع سطح planar, D_{4h}	زاوي C_{2v}
s	a_{1g}	a_{1g}	a_{1g}	a_1
p_x	$\} t_{1u}$	$\} t_{1u}$	$\} e_u$	b_1
p_y				b_2
p_z				a_1
d_{z^2}	$\} h_g$	$\} e_g$	a_{1g}	a_1
$d_{x^2-y^2}$			b_{1g}	a_1
d_{xy}		$\} t_{2g}$	b_{2g}	a_2
d_{xz}			$\} e_g$	b_1
d_{yz}				

من الواضح أن هناك بالنسبة لكل زمرة نقطية مجموعة من التمثيلات المميزة التي تمثل ائتلافات بديلة لآثار مصفوفات التحول التماثلية. بعض منها يلاءم خواص التحول للدوال المدارية على ذرة متموضعة عند المركز. تلخص هذه المعلومة في جدول

صفة. والمقدرة على التعامل مع المعلومة المحتوية داخل جدول الصفة شيء أساس لحل مدى واسع من المسائل الطيفية ومسائل الارتباط في الكيمياء.



الشكل رقم (٥,٢). سطوح التماثل في الزمرة D_{4h} النقطية.

جدول صفة نموذجي ، ذلك للزمرة النقطية D_{4h} ، موضح بالجدول رقم (٥,٣). إن رمز سكوفلايز لجدول الصفة موضح في الركن الأيسر الأعلى وتحت وبشكل عمود توجد رموز موليكان التي قدمت أعلاه بالرغم من أن رموز موليكان قد أعطيت بالحروف الكبيرة في جدول الصفة ، إلا أن هناك عُرف لاستخدام رموز بحرف صغيرة للمدرات وبالحروف الكبيرة للمستويات الالكترونية. للزمرة النقطية D_{4h} مركز تماثل وبالتالي هناك الدلالات g و u التحتية تدل على ما إذا كانت الدالة متماثلة أو غير متماثلة بالنسبة لمركز التماثل.

يدون الصف الأعلى من الجدول أصناف العمليات التماثلية. والمجموع الكلي لعدد عمليات التماثل في الزمرة النقطية هو مجموع أعداد العمليات الخاصة في كل صف. في هذه الحالة الخاصة هناك ما مجموعه 16 من عمليات التماثل في 10 أصناف. تعطي الصفات (الآثار) أسفل عمليات التماثل. يبرهن التحليل النظري للزمرة أن عدد الصفوف في جدول D_{4h} يساوي عدد أصناف عمليات التماثل. مثل هذه الصفوف وتوصف بأنها تمثيلات غير قابلة للاختزال. كما توصف بأنها غير قابلة للاختزال لأنها تمثل أبسط التمثيلات لخواص الدوال التحويلية البديلة التي تنشأ من دمج العمليات المقترنة بالأصناف المميزة. يمثل الصف الأول بالجدول دالة متماثلة تماماً بالنسبة لكل عمليات التماثل بالزمرة النقطية. وبالتالي فإن لكل إدخال $+1$ مرتبط به. وهذه لأسباب واضحة يوصف بأنها تمثيل كامل التماثل.

عند الجانب الأيمن بالجدول هناك مجموعة من الدوال الجبرية التي تعكس الخواص التحويلية للتمثيل غير القابل للاختزال. مثلاً، بالنسبة للزمرة D_{4h} النقطية فإن مدار p_z والذي يتحول إلى z متماثل بالنسبة إلى C_4 ولكنه غير متماثل بالنسبة إلى المحور C_2 المتعامد معه. وبالتالي، فإن الإدخالات هي $+1$ ، -1 ، -1 تحت الترويسات $2C_4$ ، $2C_2'$ و $2C_2''$.

الجدول رقم (٥، ٣). جدول الصفة للزمرة D_{4h} النقطية.

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	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	(R_x, R_y)	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		(xy, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	z	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
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	(x, y)	

تكون المتجهات متعامدة إذا كانت مكوناتها هي صفات تمثيلين غير قابلين للاختزال. لقد قدمت جداول الصفة سابقاً كتناقص في التماثل من الحالة الكروية ويمكن استذكار أن الدوال المتوافقة الكروية متعامدة وبالتالي فإن هذه الخاصية التعامدية محفوظة في التمثيلات غير القابلة للاختزال.

إن مدارات d في ذرة كروية متساوية، ولكن في جزيء بتمثيل D_{4h} فإنه تقع في أربعة مجموعات. فإذا أضفنا الصفات Γ ، للتمثيلات غير القابلة للاختزال لمدارات d الخمسة بالزمرة D_{4h} النقطة فإننا نحصل على النتيجة التالية:

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\Gamma(a_{1g})$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	d_{z^2}
$\Gamma(b_{1g})$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$d_{x^2-y^2}$
$\Gamma(b_{2g})$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	d_{xy}
$\Gamma(e_g)$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	d_{xz}, d_{yz}
Γ_R	5	-1	1	1	1	5	-1	1	1	1	

يوصف الخط النهائي بأنه تمثيل قابل للاختزال طالما أنه يمثل مجموع التمثيلات الأربعة غير القابلة للاختزال. يمكن إنشاء تمثيلات قابلة للاختزال ليس فقط لمدارات ذرية ممرزة على الذرة المركزية ولكن أيضاً لانتلافات خطية للمدارات الموجودة أيضاً بالذرات الطرفية بالجزيء. إن متجهات الإزاحة للذرات وهي مهمة في تحليل عدداً من الأشكال النشطة في منطقة الأشعة تحت الحمراء والرامان... إلخ قد تكون أيضاً أساساً للتمثيلات القابلة للاختزال. إذاً، فإن المقدرة على حل المكونات غير القابلة للاختزال لتمثيل قابلة للاختزال مهارة أساسية لا بد من اكتسابها في دراسة نظرية الزمر. وهناك معادلة أساسية جوهرية تختبر التمثيل القابل للاختزال من أجل التعرف على ما إذا كان يحتوي على تمثيل معين غير قابل للاختزال. ويمكن تأكيد إذا ما كان تمثيلاً غير قابل

للاختزال موجوداً داخل واحداً قابلاً للاختزال. وذلك بمعاملتهم لمتجهات واعتماد الناتج النقطي مقسوماً على الرتبة باستخدام المعادلة:

$$(٥,١) \quad a_i = \frac{1}{h} \sum_g g_R \chi(R) \chi_i(R)$$

حيث h هو رتبة الزمرة - وهي المجموع لعمليات التماثل، g_R هو عدد عمليات التماثل في الصنف، $\chi_i(R)$ هو صفة التمثيل غير القابل للاختزال، $\chi(R)$ هو صفة التمثيل القابل للاختزال.

مثلاً، لتأكيد أن التمثيل غير القابل للاختزال d_{2g} قد ساهم في Γ_R أعلاه فإن الصيغة تعمل كالتالي:

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
χ_R	5	-1	1	1	1	5	-1	1	1	1
$\chi_i(b_{2g})$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1

$$h = 16$$

إن الناتج النقطي لمتجهين:

$$\text{هو } a'x + b'y + c'z + d'e$$

$$a' x a + b' x b + c' x c + d' x d$$

يكون المتجهين متعامدين إذا كان هذا الناتج النقطي صفراً.

$$a(b_{2g}) = \frac{1}{16} \left[1.5.1 + 2.(-1).(-1) + 1.1.1 + 2.1.1 + 1 + 2.1.(-1) \right] = \frac{16}{16} = 1$$

بينما، بالنسبة إلى p_z الذي ينتمي إلى التمثيل a_{2u} غير القابل للاختزال، فإن الصيغة تعطي:

$$a(a_{2u}) = \frac{1}{16} \left[1.5.1 + 2.(-1).1 + 1.1.1 + 2.1.(-1) + 2.1.(-1) + 1.5. \right] = 0$$

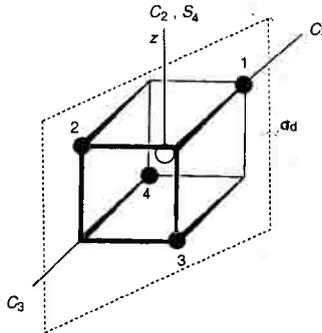
وهذا يؤكد أن التمثيل القابل للاختزال لا يحتوي على مساهمة من a_{2u} .

توضح الأقسام التالية كيف أن جدول الصفة والمعادلة (٥.١) يمكن أن يستخدم لحل سلسلة من مسائل الارتباط والمسائل الطيفية. اشتقاق محططات المدارات الجزيئية النوعية

ينتمي الجزيء EH_4 رباعي الأوجه ($E =$ ذرة من مجموعة رئيسة) إلى الزمرة T_d النقطية ويعطى جدول الصفة الخاص بالأسفل.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2 (s)$
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	$(x, y, z) (xz, yz, xy)$

توضح بالشكل رقم (٥.٣) موقع أمثلة محددة لأصناف عملية التماثل. يمكن الحصول على خواص التحويل للمدارات الذرية بالذرة المركزية مباشرة من جدول الصفة. وهذه هي $ns - a_1(x^2 + y^2 + z^2)$ و $np - t_2(x, y, z)$. يمكن تمثيل خواص التحويل لتماثل مدارات $1s$ بذرات الهيدروجين بالمصفوفات بالهامش المقابل التي تعمل على المتجهة المحتوية أرقام الذرة. وبالتالي تبين كيف أن مدارات $1s$ تتحرك نتيجة لعمليات التماثل الموضحة بالشكل رقم (٥.٣) وآثار المصفوفات موضحة تحت كل واحدة.



الشكل رقم (٥.٣). مواقع عمليات التماثل للزمرة T_d النقطية.

هذه الآثار تقابل صفات تمثيل قابل للاختزال، Γ_R الذي يشمل خواص تحويل تماثل مدارات 1s لذرات الهيدروجين الأربعة.

	E	C ₃	C ₂	S ₄	σ_d
Γ_R , الأثر	4	1	0	0	2

اصطلاحات لرموز نظرية الزمر:

رموز بحروف صغيرة تستخدم لـ:

(أ) أشكال اهتزازية عادية و

(ب) دوال موجية للإلكترون مفرد.

تستخدم الحروف الكبيرة لـ:

(أ) الدوال الموجية للمستويات الاهتزازية.

(ب) الدوال الموجية للمستويات الإلكترونية

و: (ج) الدوال الموجية للمستويات المهتزة.

وقد يتم الحصول على صفات التمثيل القابل للاختزال عن طريق طرح الأسئلة

التالية لكل عملية:

كم ذرة هيدروجين تبقى في نفس موقعها بعد تنفيذ عملية التماثل؟ هذا العدد يقابل أثر

المصفوفة، لأن فقط الذرات التي تبقى في نفس الموقع تساهم في العناصر القطرية بالمصفوفة.

يمكن الحصول على التمثيلات غير القابلة للاختزال Γ_i التي تساهم في Γ_g عن طريق

تطبيق الصيغة المعطاة في المعادلة (١، ٥):

$$a(a_1) = \frac{1}{24} [1.4.1 + 8.1.1 + 3.0.1 + 6.0.1 + 6.2.1] = \frac{24}{24} = 1$$

$$a(a_2) = \frac{1}{24} [1.4.1 + 8.1.1 + 3.0.1 + 6.0.-1 + 6.2.-1] = \frac{0}{24} = 0$$

$$a(e) = \frac{1}{24}[1.4.2 + 8.1.-1 + 3.0.2 + 6.0.0 + 6.2.0] = \frac{0}{24} = 0$$

$$a(t_1) = \frac{1}{24}[1.4.3 + 8.1.0 + 3.0.-1 + 6.0.1 + 6.2.-1] = \frac{0}{24} = 0$$

$$a(t_1) = \frac{1}{24}[1.4.3 + 8.1.0 + 3.0.-1 + 6.0.-1 + 6.2.1] = \frac{24}{24} = 1$$

$$\Gamma_\sigma = a_1 + t_2$$

إذاً، فإن مدارات 1s الهيدروجينية تتحول إلى $a_1 + t_2$. الجدير بالملاحظة أن مجموع انقسامات هذه التمثيلات هو أربعة الذي يقابل عدد مدارات 1s بذرات الهيدروجين التي تكون أساس التمثيل القابل للاختزال. وهذا هو الذي يجب أن يكون دائماً وتوفر طريقة تدقيق مفيدة للعملية. وكذلك، فإن تطبيق الصيغة يجب أن ينتج دائماً حلاً بأعداد صحيحة.. النتيجة الكسرية مؤشر أكيد بوجود خطأ ما عند مرحلة أولى في تطبيق عمليات التماثل.

مصفوفة E

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

أثر (E) = 4

مصفوفة C_3

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر (C_3) = 1

مصفوفة C_2

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر $C_2 = 0$ مصفوفة S_4

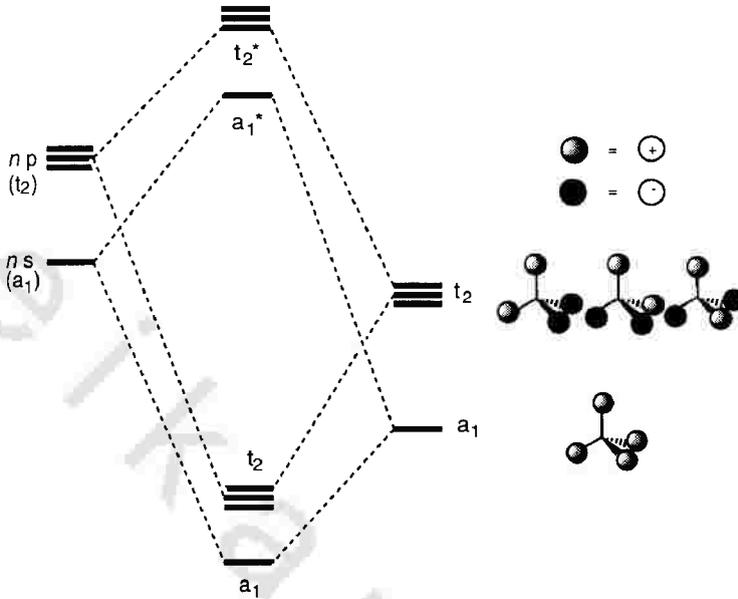
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر $S_4 = 0$ مصفوفة σ_d

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر $\sigma_d = 2$

يكون تحليل التماثل الذي وضع بالتفصيل أعلاه الأسس لاقتراح مخطط مدار جزيئي نوعي للجزيء EH_4 رباعي الأوجه. مثل هذا المخطط مبين بالشكل رقم (٥,٤) في الجانب الأيسر موضحة المدارات الذرية لذرة مركزية من مجموعة رئيسة (ns , np) وتماثلات الائتلافات الخطية لمدارات $1s$ الهيدروجينية موضحة في الجانب الأيمن. وقد وضعت الأخيرة في مستوى أدنى من الأولى بافتراض أن H أكثر كهروسالبية من E .



الشكل رقم (٤، ٥). مخطط المدار الجزيئي النوعي للجزيء EH_4 رباعي الأوجه.

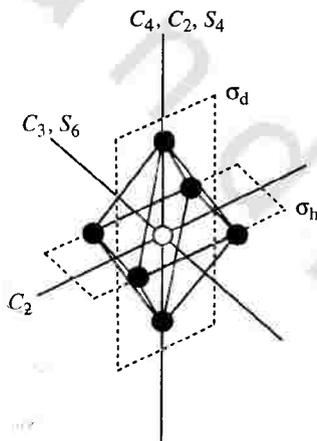
ينشأ مخطط المدار الجزيئي على أساس أن فقط المدارات ذات التماثلات المتلائمة هي التي تألف لتكوين اثناناً متطابقاً (رابطاً) أو غير متطابق (نابذ للارتباط). وبالتالي، فإن هناك ما مجموعه أربعة مدارات جزيئية رابطة $(a_1 + t_2)$ وأربعة مدارات جزيئية نابذة للارتباط $(a_1^* + t_2^*)$. إذاً، فإن الجزيء الناتج يستطيع إيواء ما مجموعه 8 من الإلكترونات التكافؤ في المدارات الجزيئية a_1 و t_2 الرابطة، ويوفر مخطط المدار الجزيئي توضيحاً محدداً للعدد الذري الفعّال (EAN) أو القاعدة الثمانية لجزيئات المجموعة الرئيسية.

إن جزيئات أو أيونات مثل CH_4 ، NH_4^+ ، BH_4^- ، SiH_4 التي لها جميعاً ثمانية الإلكترونات تكافؤ تعطي أمثلة حية لوثيقة صلة مثل هذا التحليل.

ويمكن أن توضح الطريقة أيضاً لمعقد ثماني الأوجه ويبين جدول الصفة (O_h) المناسب أدناه.

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	$x^2 + y^2 + z^2 (s)$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	R_x, R_y, R_z
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	xz, yz, xy
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
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	x, y, z
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

إن مواقع عمليات التماثل المحددة موضحة بالشكل رقم (٥.٥).



الشكل رقم (٥.٥). مواقع عمليات التماثل للزمرة O_h النقطية.

في جزيء مثل MH_6 (حيث M فلز انتقالي)، فإن خواص التحويل لمدارات التكافؤ $(n+1)s$ ، $(n+1)p$ ، nd تؤخذ مباشرة من جدول الصفة: $a_{1g}(s)$ ، $t_{1u}(p)$ ، $e_g + t_{2g}(d)$.
 إن الائتلافات الخطية لمدارات $1s$ الهيدروجينية قد تشتق بتقدير كم منها يظل في الموقع بعد تنفيذ عملية التماثل ذات الصلة.

	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d
Γ _R	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

إن تطبيق الصيغة الاختبارية المعطاة في المعادلة (1) تنتج الحلول غير الصفريّة التالية :

$$a(a_{1g}) = \frac{1}{48} [1.6.1 + 8.0.1 + 6.0.1 + 6.2.1 + 3.2.1 + 1.0.1 + 6.0.1 + 8.0.1 + 3.4.1 + 6.2.1] = \frac{48}{48} = 1$$

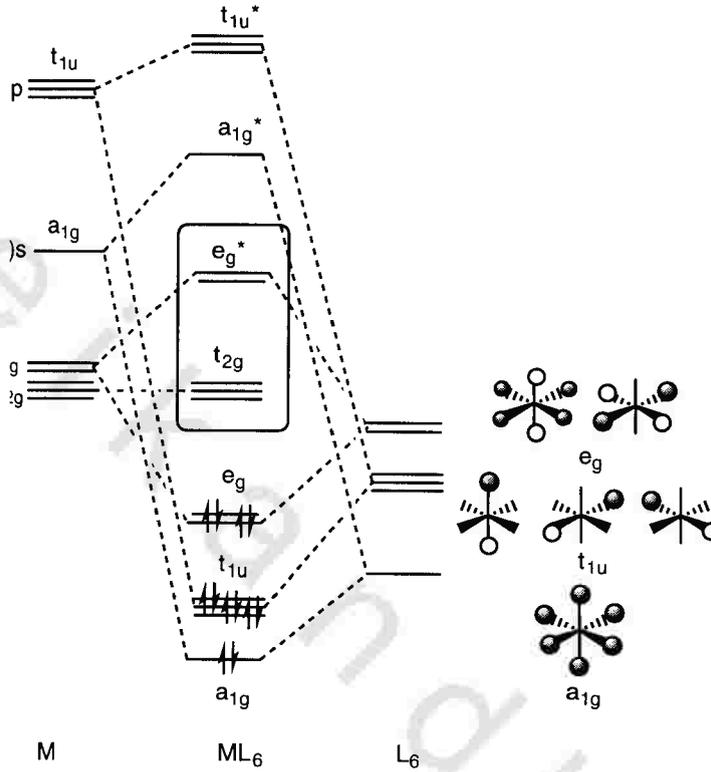
$$a(e_g) = \frac{1}{48} [1.6.2 + 8.0.-1 + 6.0.0 + 6.2.0 + 3.2.2 + 1.0.2 + 6.0.0 + 8.0.-1 + 3.4.2 + 6.2.0] = \frac{48}{48} = 1$$

$$a(t_{1u}) = \frac{1}{48} [1.6.3 + 8.0.0 + 6.0.-1 + 6.2.1 + 3.2.-1 + 1.0.-3 + 6.0.-1 + 8.0.0 + 3.4.1 + 6.2.1] = \frac{48}{48} = 1$$

$$\Gamma_{\sigma} = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

إذاً، فإن المدارات 1s الهيدروجينية تتحول إلى $a_{1g} + e_g + t_{1u}$ والنتائج تكون الأساس لمخطط المدار الجزيئي النوعي الموضح في الشكل رقم (٥.٦). إن تلاؤم المدارات ذات التماثلات المتشابهة جانب أساس في إنشاء مخطط المدار الجزيئي. والجدير بالملاحظة أن المدارات t_{2g} بالفلز لا تجد تماثلاً ملائماً وسط الائتلافات الخطية للهيدروجين وتبقى مدارات موضوعة على الفلز لا رابطة. مرة أخرى، فإن مدارات 1s الهيدروجينية توضع في مستوى أدنى من مدارات التكافؤ للفلز من أجل تأكيد الفرق في الكهروسالبية.

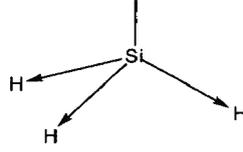
إن احتلال كل المدارات الرابطة والنايذة للارتباط في معقد ثنائي الأوجه مثل $[FeH_6]^{4-}$ يؤدي إلى حساب كلي لإلكترونات التكافؤ قدره 18، أي أن هذا يقابل ذلك الذي تتنبأ به قاعدة العدد الذري الفعّال (EAN).



الشكل رقم (٦, ٥). مخطط المدار الجزيئي النوعي لجزيء ثنائي الأوجه. المدارات الموضوعة أساساً على الفلز موضحة في الصندوق.

تحليل تماثل أنواع الشد

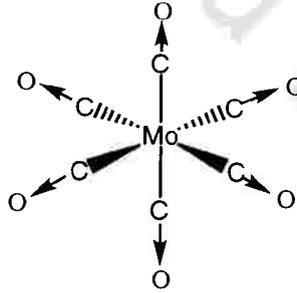
إن تحليل تماثلات أنواع الشد في الجزيئات من المعطيات الطيفية للأشعة تحت الحمراء والرامان. ونوع التحليل شبيه جداً بذلك الذي موضح بالتفصيل أعلاه. مثلاً، للجزيء رباعي الأوجه الموضح بالشكل رقم (٥, ٧) أربعة اتجاهات تمثل الانزياحات المقترنة بأنواع الشد، في الزمرة T_d ، النقطية فإن الاتجاهات تتحول إلى $a_1 + t_2$.



الشكل رقم (٥,٧). الجزيء رباعي الأوجه SiH_4 .

يمكن أن يوسع نوع التحليل لتحليل عدد من أنواع الشد في منطقة الكاربونيل لمعقد فلز - كاربونيل ثنائي الأوجه وذلك بالنظر في الخواص التحويلية لمتجهات CO، انظر الشكل رقم (٥,٨) لذلك مثال. لهذه المتجهات خواص تحويل للتماثل شبيهة لمسألة MH_6 التي عوملت أعلاه، أي $a_{1g} + e_g + t_{1u}$.

تكون الأنواع نشطة في منطقة الأشعة تحت الحمراء إذا كان لها نفس خواص x, y, z التحويلية ونشطة رامانياً إذا كان لها نفس خواص yz, xz, z^2, y^2, x^2 أو / وأما xy في جدول الصفة.



الشكل رقم (٥,٨). الجزيء ثنائي الأوجه Mo(CO)_8 .

نواتج الضرب المباشر (أو النواتج المباشرة)

لتجد توضيحاً مفصلاً لمقدمة متبحرة في هذا الموضوع انظر

F. A. COTTON, CHEMICAL APPLICATION OF GROUP THEORY, 3rd Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1990.

تتضمن كثير من المسائل الطيفية ومسائل الارتباط مكاملات من الأنواع التالية:

$$\int \psi_a \psi_b d\tau \text{ and } \int \psi_a O \psi_b d\tau$$

حيث ψ_a و ψ_b دوال موجية و O مؤثر.

تجري التكاملات لكل الفراغ، و $d\tau$ مقدار مركب $dx dy dz$ ، هذه المكاملات تساوي الصفر إلا إذا كانوا ثوابت بالنسبة لكل عمليات التماثل بالزمرة النقطية. بالصيغة النظرية للزمرة، فإن هذا مقابل للتكامل المنتمي إلى التمثيل الكلي التماثلي للزمرة النقطية ذات الصلة. وتعكس الخواص التماثلية للدوال الموجية تلك للتمثيلات غير القابلة للاختزال وبالتالي، فإن التكامل $\int \Psi_a \Psi_b d\tau$ يقابل بلغة التماثل. ناتج الضرب المباشر (الناتج المباشر) لصفات التمثيل غير القابل للاختزال والمقابل: ψ_a و ψ_b ، أي Γ_a و Γ_b . بالتحديد، فإن صفات تمثيلات الناتج المباشر تساوي ناتج ضرب التمثيلات بناءً على المجموعة الفردية للدوال.

مثلاً، بالنسبة إلى الزمرة C_{3v} النقطية فإن الجزء ذا الصلة من جدول الصفة هو:

$3\sigma_v$	$2C_3$	E	C_{3v}
1	1	1	A_1
-1	1	1	A_2
0	-1	2	E

ويمكن إنشاء جدول ناتج الضرب المباشر من عمليات الضرب التالية:

$3\sigma_v$	$2C_3$	E	
$1 \times 1 = -1 = A_2$	$1 \times 1 = 1$	$1 \times 1 = 1$	$A_1 \times A_2$
$0 \times 1 = 0 = E$	$1 \times -1 = -1$	$1 \times 2 = 2$	$A_2 \times E$
$0 \times 0 = 0 = A_1 + A_2 + E$	$-1 \times -1 = 1$	$2 \times 2 = 4$	$E \times E$

يمكن اشتقاق التمثيلات غير القابلة للاختزال التي تساهم في التمثيلات القابلة للاختزال والناجمة من الضرب المباشر باستخدام المعادلة (٥.١) بديلاً لذلك يمكن إنشاء جدول للنتائج المباشر مثل ذلك المعطى أدناه :

E	A ₂	A ₁	C _{3v}
E	A ₂	A ₁	A ₁
E	A ₁	A ₂	A ₂
A ₁ + A ₂ + E	E	E	E

الخواص التحويلية للمؤثرات :

المؤثر , p	يتحول إلى
العزم ثنائي القطبية الكهربي (متجهة)	x , y , z
الاستقطابية الكهربية	x ² , y ² , z ² , xy , xz , yz
العزم ثنائي القطبية المغناطيسي (متجهة محور)	Rx , Ry , Rz
العزم رباعي القطبية الكهربي	x ² , y ² , z ² , xy , xz , yz
	x ² + y ² + z ² = 0 شريطة أن

خواص التحويل للانتقالات والدورانات الجزئية : تتحول الانتقالات الجزئية

إلى x , y , z تتحول الدورانات الجزئية إلى : Rx , Ry , Rz .

تؤدي مثل هذه الجداول للنتائج المباشر للتعميمات التالية :

يحتوي التمثيل لنتائج مباشر على تمثيل التماثل الكلي فقط إذا كان كل من Γ_A

و Γ_B ينتميان إلى نفس التمثيل غير القابل للاختزال.

ويتبع ذلك أن $\int \Psi_A \Psi_B \int \neq 0$ إذا انتمى كل من Γ_A و Γ_B إلى نفس التمثيل

غير القابل للاختزال.

إن التكامل $\int \Psi_A \Psi_B d\tau$ لا يساوي الصفر فقط إذا كان تمثيل الناتج المباشر لأي دالتين يشبه تمثيل مكون ثالث.

متضمنات الارتباط لنواتج الضرب المباشر

من الواضح أن التكاملات $\int \Psi_A \Psi_B d\tau$ و $\int \Psi_A H \Psi_B d\tau$ في الجزيء تكون فقط صفراً إذا انتمى Ψ_B و Ψ_A إلى نفس التمثيل غير القابل للاختزال. إن المؤثر الهملتوني، H ، وهو مؤثر الطاقة ينتمي إلى التمثيل كامل التماثل طالما أنه إذا كانت ψ دالة محافظة ل: H ، فبالتالي $H\psi = E\psi$ و $\Gamma(H) \times \Gamma(\psi) = \Gamma(E) \times \Gamma(\psi)$ ويجب أن تكون $\Gamma(H)$ هي نفس $\Gamma(E)$ الكاملة التماثل، أي يجب أن تكون طاقة الجزيء ثابتة بالنسبة إلى عمليات التماثل. إن التعميم بأن المدارات المنتمة لنفس التمثيل غير القابل للاختزال هي فقط التي تأتلف وتتداخل لتكوّن مدارات جزيئية غير متمركزة فوق كلا المركزين ينبع مباشرة من هذا التحليل. لقد أنشئت المخططات للمدارات الجزيئية في الشكلين رقمي (5,6)، (5,5). على أساس هذا الافتراض

نواتج الضرب المباشر وقواعد الانتقاء لطيف الأشعة تحت الحمراء والرامان

بالنسبة للمهتز التوافقي البسيط، فإن مستويات الطاقة المسموح بها تعطى بـ:

$$E_i(n_i) = (n_i + \frac{1}{2})h\nu_i$$

حيث ν_i تردد الاهتزاز الرئيس و n_i عدد الكم في المهتز، وتعطى الدالة الموجية التي تصف مستوى الاهتزاز للجزيء بالتالي $\Psi_{vib} = \sum_{i=1}^x \Psi_i(n_i)$ (بالنسبة إلى جزيء غير خطي $x=3N-6$) وبالنسبة إلى جزيء خطي فإنه $x=N-5$ عندما يكون $n_i = 0$ لكل واحد من الأنواع في مستوياتها المستقرة فإن التمثيل المقترن بـ Ψ_{vib} يكون كامل التماثل. بناءً على تقريب بورن - أو بنهايمر، فإن الدوال الموجية الالكترونية والاهتزازية والدورانية قابلة للفصل ويصح أن نعتبر الدالة الموجية الاهتزازية بمعزل. إن الاحتمالية p لانتقال

من مستوى اهتزازي إلى آخر يعطي بمربع التكامل $\int \Psi_A p \Psi_B d\tau$ حيث p هو المؤثر المسئول عن الانتقال بين ψ_1 (الحالة المستقرة) و ψ_2 (الحالة المثارة) سواء كان التكامل صفراً أو غير صفري فهذا يحدد من نظرية التماثل عن طريق اشتقاق الصفة لنتائج الضرب الثلاثي للصفات الفردية لمكونات التكامل: يمكن أن يعبر عن ناتج الضرب الثلاثي كالتالي:

$$\Gamma = \Gamma(\Psi_1) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\Psi_2) \text{ (مكامل)}$$

إن انتقالاً مستحثاً في منطقة الأشعة تحت الحمراء يحكم بمؤثر المتجهة الكهربية الذي له نفس خواص التحويل كما لـ: x, y, z . إذاً،

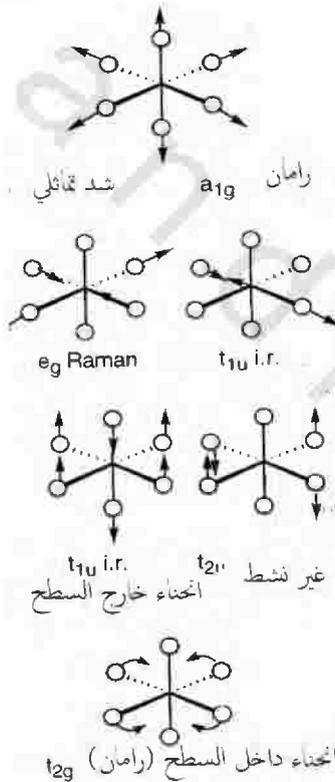
$$\Gamma(\mathbf{p}, i.r) = \Gamma(x, y, z)$$

والانتقال المستحث الراماني يعتمد على تغير استقطابية الجزيء الواقع تحت تأثير الضوء المرئي و:

$$\Gamma(\mathbf{p}, \text{رامان}) = \Gamma(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$$

ويتبع من ذلك أن نوع اهتزازي معين لجزيء يكون نشطاً في منطقة الأشعة تحت الحمراء (أي هناك قيمة غير صفيرية للتكامل للانتقالات من الحالات المستقرة) إذا كان ينتمي إلى نفس التمثيل غير القابل للاختزال كما لـ: x, y, z ونشط رامانياً إذا كان ينتمي إلى نفس التمثيلات غير القابلة للاختزال المقترنة بـ: x^2, y^2, z^2 و xy, xz, yz . إذاً كان للجزيء مركز تماثل، فإن كل التمثيلات المقترنة بـ: x, y, z غير تماثلية (u) وتلك المقترنة بـ: $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ متماثلة (g). إذاً، فقط الاهتزازات غير التماثلية للجزيء يحتمل أن تكون نشطة في منطقة الأشعة تحت الحمراء والمتماثلة نشطة رامانياً، إذاً، لا توجد امتصاصات مقابلة لاهتزازات رئيسة نشطة في كل من منطقة الأشعة تحت الحمراء والرامان.

هذه هي أسس قاعدة الاستثناء الطبيعية . لقد ذكر في صفحة (١٠٣) أن أنواع الشد في CO بالجزيء $\text{Mo}(\text{CO})_6$ المتمائل مركزياً تتحول إلى $a_{1g} + e_g + t_{1u}$ وتبعاً لذلك فإن الأنواع a_{1g} و e_g حصرياً نشطة رامانياً. والنوع t_{1u} نشط حصرياً في منطقة الأشعة تحت الحمراء. بالنسبة إلى الجزيء EH_4 رباعي الأوجه فإن أشكال الشد للرابطة E-H تتحول لـ: $a_1 + t_2$. النوع a_1 نشط رامانياً حصراً طالما أن $x^2 + y^2 + z^2$ يتحول لـ: a_1 (انظر صفحة ٩٨ - ٩٩). النوع t_2 نشط في كل من منطقة الأشعة تحت الحمراء والرامان طالما أن x, y, z و xz, yz, xy تتحول لـ: t_2 .



توضيح للأنواع الاهتزازية العادية للمعقد ML_6 ثنائي الأوجه. النشاط في منطقة i.r. والرامان موضح أيضاً لهذه الأنواع لاحظ أنه طالما لهذا الجزيء مركز تماثل فإن الأنواع الرامانية وأنواع i.r. مقصورة طبيعياً.

نواتج الضرب المباشر وقواعد الانتقاء للانتقالات الالكترونية

تحدد المتجهة الكهربية ما إذا كان الامتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية مسموح به تماثلياً أم ممنوع. يعطي احتمالية الانتقال بمربع التكامل.

$$\int \Psi_{ex} p \Psi_g dt$$

حيث Ψ_{ex} و Ψ_g هي الدوال الموجية للحالة المستقرة والمثارة بالترتيب و p مؤثر المتجهة الكهربية المسؤولة عن الانتقال. وبلغة التماثل فإن ناتج الضرب المباشر ذو الصلة هو:

$$\Gamma(\Psi_g) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\Psi_{ex})$$

لانتقال مسموح به يجب أن يكون ناتج الضرب الثلاثي يحتوي على تمثيل كامل التماثل. أي يتحول $\Gamma(p)$ إلى x, y, z طالما أنه هو مؤثر المتجهة الكهربية.

يمكن اشتقاق التمثيلات غير القابلة للاختزال المقترنة بالدوال Ψ_{ex} و Ψ_g من تماثلات المدارات المعنية المحتملة. و يقابل تمثيل الالكترون في المدار تمثيل ذلك المدار. وتمثيل الدالة الموجية لعدد من الالكترونات هو ناتج ضرب مباشر لتمثيلات الالكترونات الفردية.

إذا كان للجزيء حالة مستقرة حيث كل الالكترونات متزاوجة وكل المدارات ممتلئة تماماً فإن Ψ_g بالتالي تقابل لتمثيل كامل التماثل. بالتالي، يمكن إهمال المدارات الممتلئة تماماً، عند تحديدنا لتماثل المستوى. مثلاً، أن الترتيب الالكتروني $(\psi_3)^1 (\psi_2)^2 (\psi_1)^2$ للحالة المستقرة يقابل ناتج الضرب المباشر التالي:

$$\Gamma(\psi_1) \times \Gamma(\psi_1) \times \Gamma(\psi_2) \times \Gamma(\psi_2) \times \Gamma(\psi_3)$$

ولكن طالما أن ψ_1 و ψ_2 ممتلئة كلية يمكن أن يختصر ناتج الضرب إلى $\Gamma(\psi_3)$.

لثقب في مجموعة مدارية خواص تحويل للتماثل كما لإلكترون وحيد يحتل تلك المجموعة من المدارات، إذن، ومثال، وبصيغة التماثل فإن t_2^5 يمكن أن تستبدل بـ: t_2^1 و e^3 تستبدل بـ: e^1 .

إن للجزيء EH_4 رباعي الأوجه بثمانية الكترونات تكافؤ، مثلاً، مستوى مستقر يقابل $(a_1)^2 (t_2)^6$ الذي ينتمي إلى تمثيل كامل التماثل: بناءً على المخطط المداري الجزيئي النوعي، فإن أدنى مستويات مثارة ستكون مقترنة بالإثارة الالكترونية التالية:

$$\psi_{ex}(1) = (a_1)^2 (t_2)^5 (a_1^*)^1$$

و

$$\psi_{ex}(2) = (a_1)^2 (t_2)^5 (t_2^*)^1$$

وتقابل خواصها التحويلية ما يلي :

$$\Gamma(\psi_{ex}(1)) = \Gamma(t_2) \times \Gamma(a_1) = \Gamma(t_2)$$

و

$$\Gamma(\psi_{ex}(2)) = \Gamma(t_2) \times \Gamma(t_2) = \Gamma(t_2) + \Gamma(t_1) + \Gamma(e) + \Gamma(a_1)$$

إن احتمالية الانتقال بالنسبة للإثارة الأولى هي :

$$\int \Psi_{ex}(1) p \Psi_g d\tau$$

ولها الخاصية التماثلية :

$$\Gamma(\psi_{ex}(1)) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\psi_g) = t_2 \times t_2 \times a_1$$

طالما أن p يتحول إلى x, y, z (t₂).

لنتائج الضرب مكون كامل التماثل لأن $t_2 \times t_2 = a_1 + e + t_1 + t_2$ و $a_1 \times a_1 = a_1$ وهو إذاً انتقال مسموح.

لانتقال الثاني المكون t₂ كذلك مسموح أيضاً. نتيجة لذلك فكلما الانتقالين مسموحين تماثلياً. إن قاعدة الانتقاء المغزلية تملئ بأن ذلك الانتقال يجب أن يحافظ على نفس التعددية المغزلية وبالتالي فإن الانتقالات المسموح بها تماثلياً الموصوفة أعلاه يمكن أن تعرف كما يلي :

$${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_2 + a_1^*)$$

$${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_2 + t_2^*)$$

شيء اصطلاحي أن نصف المستويات الإلكترونية برموز سكونفليز الكبيرة والمدارات بالرموز الصغيرة.

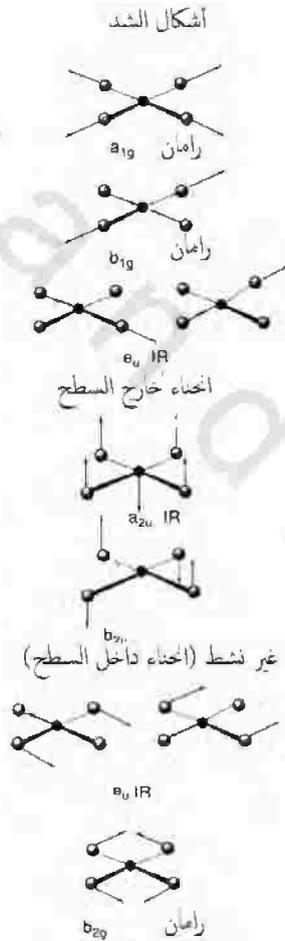
بعض الانتقالات، رغم أنها ممنوعة، تلاحظ وإن يكن بكثافات منخفضة لأسباب الأزواج المهتز. يفصل تقريب بورن - أوبنهايمر الأجزاء الإلكترونية والاهتزازية للدالة الموجية، ولكن إذا كان هناك شيء من الأزواج بينهما، فإن ناتج الضرب المباشر الأكثر ملائمة للعزم الانتقالي هو :

$$\Gamma(\psi_g(\text{elec.})) \times \Gamma(\psi_g(\text{vib})) \times \Gamma(\psi_{ex}(\text{elec.})) \times \Gamma(\psi_{ex}(\text{vib.}))$$

حيث (elec.) = الكتروني و (vib) = اهتزازي يمثلان الدوال الموجية الالكترونية والاهتزازية. إذا كان الجزيء في حالته المستقرة الالكترونية والاهتزازية في وقت واحد فإن الازدواج المهتز سيؤدي فقط للاحتمالية انتقال إذا كان:

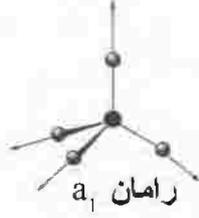
$$\Gamma(p) \times \Gamma(\psi_{ex}(elec.)) \times \Gamma(\psi_{ex}(vib.))$$

كامل التماثل.



توضيح لأنواع الاهتزازية للمعقد ML_4 المربع المسطح. كذلك موضحة النشاطات في i.r والرامان للأشكال. لاحظ أنه طالما للجزيء مركز تماثل فإن الأشكال الرامانية و i.r مقصورة طبيعياً.

أشكال الشد



رامان وتحت الحمراء t_2

توضيح للأنواع الاهتزازية العادية للمعقد ML_4 رباعي الأوجه. كذلك موضحة النشاطات الرامانية و i.r للأشكال. طالما أن ليس لرباعي الأوجه مركز تماثل، فإن الأشكال t_2 نشطة رامانياً وفي منطقة i.r سواء بسواء.

مثلاً بالنسبة لمعقد فلز انتقالي ثماني الأوجه بنيته الالكترونية d^6 منخفضة المغزل، فإن الاسكانات الالكترونية المناسبة للحالة المستقرة تشتق من الشكل ٦، هـ وهي:

$$(a_{1g})^2 (t_{1u})^6 (e_g)^4 (t_{2g})^6$$

وبالتالي فإن الدالة الموجية الجزيئية تكون كاملة التماثل وبمغازل متزاوجه، أي $^1A_{1g}$.
إن الانتقالات الأدنى طاقة إلى المدارات e_g^* الجزيئية تقود إلى المستويات التالية:

$$^1T_{1g}, ^1T_{2g}, ^3T_{1g}, ^3T_{2g} ((t_{2g})^5 \times (e_g^*)^1) = (t_{2g} \times e_g) = t_{1g} + t_{2g}$$

طالما أن ثقباً في مجموعة مدارية له نفس خواص تحويل التماثل كما للإلكترون وحيد في المجموعة، إذاً، فإن الانتقالات المسموح بها مغزلياً للمعقد ثنائي الأوجه هي:

$$\begin{aligned} ^1A_{1g} &\rightarrow ^1T_{1g} \\ ^1A_{1g} &\rightarrow ^1T_{2g} \end{aligned}$$

هذه الانتقالات ممنوعة على أساس مؤثر المتجهة الكهربائية طالما أن:

$$\Gamma(\psi_g) \times \Gamma(\rho) \times \Gamma(\psi_{ex}) = A_{1g} \times T_{1u} \times T_{1g} (T_{2g}, \text{ أو})$$

لا تحتوي على مكون كامل التماثل.

إذا كان الانتقال متقارناً اهتزازياً معطياً تماثلاً من النوع t_{1u} فإن ناتج الضرب المباشر:

$$\Gamma(\psi_g) \times \Gamma(\rho) \times \Gamma(\psi_{ex}(\text{elec.})) \times \Gamma(\psi_{ex}(\text{vib})) = A_{1g} \times T_{1u} \times T_{1g} (T_{2g}) \times T_{1u}$$

بالتأكيد له مكون كامل التماثل طالما أن:

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

و

$$A_{1g} \times T_{1g} \times T_{1g} \text{ و } A_{1g} \times T_{2g} \times T_{2g}$$

لكليهما مكونات كاملة التماثل في ناتج ضربهما المباشر:

إذاً، تلاحظ مثل هذه الانتقالات لأن ازدواج الأشكال الاهتزازية مع الدوال الموجية الإلكترونية فعال بما يكفي لإزالة مركز التماثل بالجزيء عند لحظة حدوث الانتقال الإلكتروني. إن معاملات الامتصاص للانتقالات، التي تنسب إلى الاحتمالات الانتقالية، تظل أصغر من تلك للانتقالات المسموح بها إلكترونياً.

مدارات π في الجزيئات التناسقية عديدة الأوجه

على الصفحات (٩٥-٩٧) تم الحصول على اشتقاق تماثلات المدارات من النوع - σ وذلك باستخدام جداول الصفة المناسبة. ويمكن استخدام نواتج الضرب المباشر لإنشاء تماثلات الاندماجات الخطية لمدارات الليجاند من النوع - π .

بالذات فإن عمليات الضرب المباشر التالية تُعرّف تماثلات مدارات - π للليجاند:

$$\Gamma_{\sigma} + \Gamma_{\pi} = \Gamma_{\sigma} \times \Gamma_{x,y,z}$$

و

$$\Gamma_{\pi} = \Gamma_{\sigma} \times \Gamma_{x,y,z} - \Gamma_{\sigma}$$

حيث يقابل $\Gamma_{x,y,z}$ التمثيل غير القابل للاختزال للمتجهات x, y, z ويقابل كل من Γ_{σ} و Γ_{π} التمثيلات غير القابلة للاختزال للاندماجات σ و π الخطية للمدارات الذرية. بالنسبة إلى معقد ثنائي الأوجه:

$$\Gamma_{\sigma} = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

و

$$\Gamma_{x,y,z} = t_{1u}$$

$$\Gamma_{\sigma} + \Gamma_{\pi} = (a_{1g} + e_g + t_{1u}) \times t_{1u} = t_{1u} + (t_{1u} + t_{2u}) + (t_{1g} + t_{2g} + a_{1g} + e_g)$$

$$\Gamma_{\pi} = t_{1u} + t_{2u} + t_{1g} + t_{2g}$$

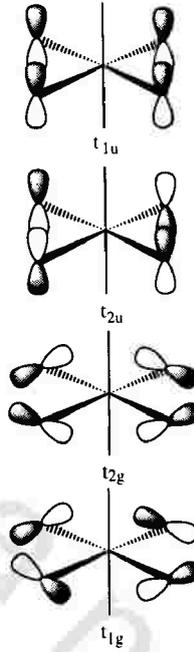
موضحة بالشكل رقم (٥,٩) أمثلة تمثيلية للاندماجات الخطية للمدارات الذرية التي لها هذه الخواص التحويلية للتماثل.

يؤدي تطبيق ناتج الضرب المباشر على المعقد ML_4 رباعي الأوجه، حيث $\Gamma_{\sigma} = a_1 + t_2$

إلى التمثيلات التالية بالنسبة إلى Γ_{π} :

$$\Gamma_{\sigma} + \Gamma_{\pi} = (a_1 + t_2) \times t_2 = t_2 + a_1 + t_2 + t_1 + e$$

$$\Gamma_{\pi} = t_2 + t_1 + e$$



الشكل رقم (٩, ٥). أمثلة لاندماجات خطية لمدارات من نوع π - في معقد ثماني الأوجه. للمدارات الماسة في جزيء ثماني الأوجه عديد الوجوه نفس خواص تحويل التماثل.

أشكال الشد والانحناء

يمكن كذلك استخدام نواتج الضرب المباشر لإجراء تحليل اهتزازي كامل لأشكال الشد والانحناء الاهتزازية بالجزيء.

لأشكال الشد نفس خواص التحويل للتماثل مثل Γ_σ وبالتالي، فإن متجهات الانزياح $3N$ (موضحة بالشكل رقم ١٠, ٥ لجزيء ثماني الأوجه) للانتقالات المحتملة للذرات الواقعة في أطراف الجزيء تعطى ب: $\Gamma_\sigma + \Gamma_\pi = \Gamma_\sigma \times \Gamma_{x,y,z}$. تتحول متجهات الانزياح للذرة المركزية إلى x, y, z وبالتالي وبالنسبة للجزيء فإن خواص التحويل لكل متجهات الانزياح هي:

$$\Gamma_\sigma \times \Gamma_{x,y,z} + \Gamma_{x,y,z}$$

مثلاً بالنسبة لثماني الأوجه :

$$\Gamma_{\sigma} \times \Gamma_{x,y,z} + \Gamma_{x,y,z} = t_{1u} + (t_{1u} + t_{2u}) + (t_{1g} + t_{2g} + a_{1g} + e_g) + t_{1g}$$

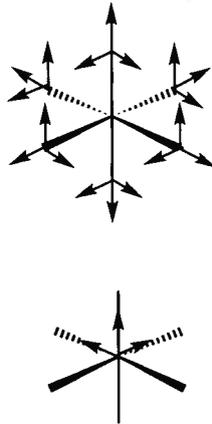
يمكن الحصول على أنواع الاهتزازات (3N-6) من هذه وذلك بطرح أشكال الانتقال والدوران ذات الصلة لكل الجزيء. تتحول أشكال الانتقال ك: $\Gamma_{x,y,z}$ في جدول الصفة وأشكال الدوران ك: Γ_{R_x, R_y, R_z} . بالنسبة إلى ثماني الأوجه فإن هذه هي بالتحديد t_{1u} و t_{1g} بالترتيب، إذن، فإن الأشكال الاهتزازية الفعلية تتحول إلى :

$$t_{1u} + t_{2u} + t_{2g} + a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

أشكال الشد هي: (رامان) a_{1g} + (رامان) e_g + (تحت الحمراء) t_{1u}

أشكال الانحناء هي: (تحت الحمراء) t_{1u} ، t_{2u} ليست نشطة لا في منطقة الأشعة تحت الحمراء ولا في الرامان و t_{2g} (نشطة رامانياً).

مخططات الأشكال الاهتزازية لجزيئات ثمانية الأوجه (ص ١٠٤)، مربعة مسطحة (ص ١٠٧) ورباعية الأوجه (ص ١٠٨) موضحة على هوامش الصفحات المشار إليها.



الشكل رقم (٥, ١٠). متجهات الانزياح لذرات مانحة بالليجاندا (بالأعلى) وأيون الفلز المركزي (بالأسفل) لمعقد ثماني الأوجه.