

## الباب التاسع

### التركيب الالكتروني

#### Electronic structure of polyatomic molecular

##### طريقة المدار الجزيئي هيكل :

##### The Huckel molecular – orbital method

نحن هنا من المهم أن نعلم الأساس الخلفي المنطقي الحسابي وبالمعرفة كيف نطبق النتائج لتفسير الرباط الكيميائي والظواهر الكيميائية الاخري. فأى تقنيه لحساب جزيئي يمكن تطويقه أفضل تلك هو تطلب حاسوب الکتروني للحسابات لأي نظام أهم كيميائي. علي الرغم معظم كيمياء الكم العملية تستخدم بشدة الحاسوب بكثرة. وسوف نركز علي المسائل التي يمكن حلها بها ولهذا السبب سوف نركز علي أفضل طريقة بسيطة لطريقة المدار الجزيئي وسوف ننبه لطريقة هيكل .

طريقة هيكل تشتمل تلك الأساسيات المطوعة في الحسابات المعقدة ولا تدخل التقييم للتكاملات المعقدة أو الحل المتكرر " معادلة غير قانونية مع معاونة نظرية المجموعة التي سوف تدخل للمساعدة الشاملة وعلي نحو ملائم حلت المسائل المعقدة عند تقريب مستوي هيكل".

ونحن نعلم أن نظرية هيكل تستخدم فقط مدارات غلاف التكافؤ وتأثير هاميلتونيان وتكاملها يقيم تجريبيا فبالنسبة لأنظمة الکترونية من نظام  $\pi$  - وتبعاً لنظرية هيكل التقليدية ففي مثل تلك الأنظمة الرابطة الثنائية تعتبر مرتبطة للرابطة  $\sigma$  - الواقعة علي سطح الجزيء ، والرابطة  $\pi$  - للجزيء الثنائي الذرية يعرف بالرابطة ( $Pi$ ) ونفترض أن نظام رابطة  $\pi$  - للجزيء يمكن لنا معالجته منفصلاً عن نظام  $\sigma$  - فنظرية هيكل تقليدياً نتاول بشدة بالأنظمة  $\pi$  - . ففي جزيئات مرتبطة لذرات من عناصر نموذجية فكل ذرة لها أربع مدارات تكافؤ متاحة ففي سطح أنظمة بأي - إلكترون فقط واحد من  $P$  - مدارات من كل

ذرة يساهم للنظام  $\pi$  - والأخر في نظام  $\sigma$  - إذا ركيزة المبدأ الأساسي للمدارات الجزيئية  $\pi$  - تكون صغيرة جدا عن بقية التكافؤات الأخرى المكتملة تدخل تفاعلات كيميائية تلك الأنظمة وعموما تدخل تغيرات كبيرة في نظام  $\pi$  - عن نظام  $\sigma$  - .

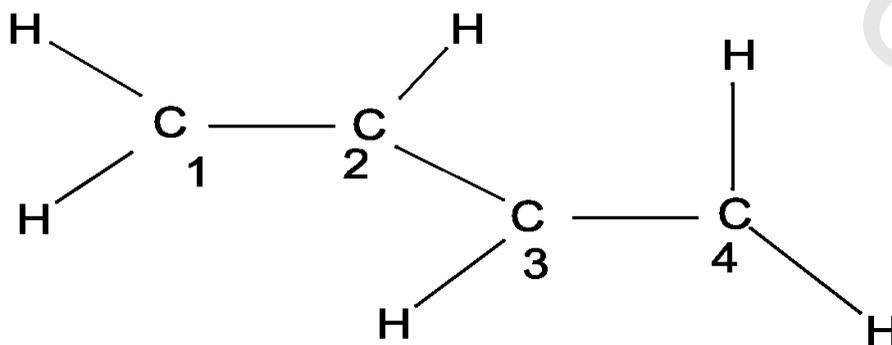
إذا هيكل هاميلتونيان هو مجموع لتأثير واحد إلكترون هاميلتونيان. وهذا الإلكترون الهاميلتونيان كلهم يأخذوا نفس شكل المعادلة .

$$\hat{H} = \sum_i^{elec} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{atoms} \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right) + \sum_i^{elec} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad (9-1)$$

وكميات تقريب هيكل لحل معادلة L.C.A.O لواحد إلكترون فقط يتحرك في المجال لكل مراكز الذرات والناتج هو مجموعة مدارات جزئ واحد إلكترون وتقابلهم قيمة الطاقة. وترمز الإلكترونات للمدارات الجزيئية لتعطي شكل المدار الجزيئي المناسب .

### بيوتاديين والأكرولين Butadiene and Acraline

يحتوي كلا من البيوتاديين والأكرولين علي أربع روابط ( $\pi$ ) إلكترون وهما كبيران بكفاية لشرح أو تفسير طريقة هيكل بشكل تام. وأيضا الطريقة بسيطة بكفاية من حيث يمكن حل المعادلات. وأيضا مسألة البيوتاديين يمكن تبسيطها بالتركيب  $\sigma$  المتماثلة وهي :



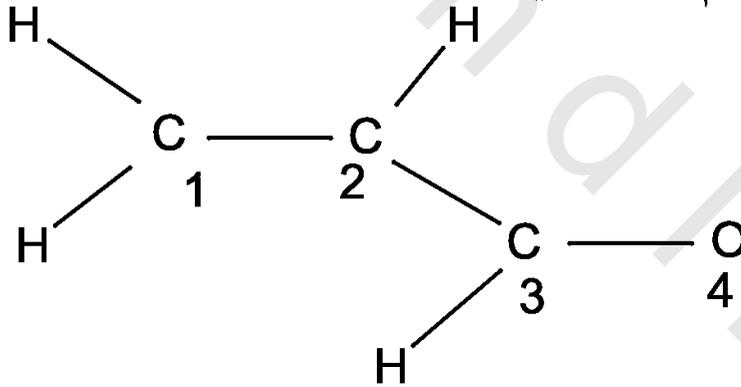
هنا يلاحظ وجود  $D-\pi$  مدار ذري علي كل ذرة كربون من تلك المدارات الجزيئية سوف يتم التركيب والمدارات الجزيئية تأخذ الشكل:

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4 \quad (9-2)$$

هذه المعادلة الإنتقالية يمكن اشتقاقها بتغير الكميات  $\langle \psi_i | h - E_i | \psi_i \rangle$  حيث  $E_i$  عبارة عن طاقة مدار واحد إلكترون مع الاحتفاظ بالمعاملات الأخرى ووضع الناتج مساويا للصفر لنحصل على. وبتمديد المعادلة (1) نحصل على عدة معادلات طويلة، وبتغير المعادلات مع الاحتفاظ لكل المعاملات ووضع الناتج المستقل بذاته مساويا للصفر وفي النهاية نحصل على معادلات أخرى لنحصل على معادلة لمصفوفة صفر نظرية هيكل Hukel theory على النحو :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \xi_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \xi_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \xi_i & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \xi_i \end{vmatrix} = \text{Zero} \quad (9-3)$$

وبالنسبة لنظام الأكرولين  $\sigma$  ليأخذ الشكل :



مرة أخرى كل ذرة كربون أو ذرة أكسوجين تساهم بمدار واحد

$D-\pi$  والمعادلة المحصلة المنتقلة يمكن كتابتها على النحو :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \xi_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \xi_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \xi_i & \beta CO \\ 0 & 0 & \beta CO & \alpha_0 - \xi_i \end{vmatrix} = 0 \quad (9-4)$$

بينما المعادلة الخطية علي النحو :

$$\begin{cases} C_{11}(\alpha - \xi_1) + C_{12}\beta = 0 \\ C_{12}\beta + C_{22}(\alpha - \xi_1) + C_{23}\beta = 0 \\ C_{23}\beta + C_{33}(\alpha - \xi_1) + C_{34}\beta CO = 0 \\ C_{34}\beta + C_{44}(\alpha - \xi_1) = 0 \end{cases} = ZeI \quad (9-5)$$

ولكي نحل معادلة هيكل عموديا  $\beta$  - تؤخذ C-C علي أنها طاقة ،

$\alpha$  - كربون لتعطي وحدة طاقة صفر وبالتالي تكتب علي الصورة :

$$\alpha_a = \alpha + h_a \beta \quad 9-(1)$$

$$B_{ab} = K_{ah} \beta \quad 9-(7)$$

حيث الرموز  $h_a, K_{ah}$  - تعتمد علي الذرة أو الرباط الموجود فلو

قسمنا علي  $\beta$  نجد أن :

$$x_i = \frac{\alpha - \xi_i}{\beta} \quad (9-8)$$

فإن معادلة هيكل تصبح :

$$\begin{vmatrix} X_i & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X_i & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X_i & 1 \\ 0 & 0 & 1 & X_i \end{vmatrix} = 0 \quad 9(8)$$

والمعادلة الخطية تصبح :

$$C_{11} X + C_{12} = 0$$

$$C_{12} + C_{22} X + C_{23} = 0$$

$$C_{23} + C_{33} X + C_{34} = 0 \quad (9-9)$$

$$C_{34} + C_{44} X = 0$$

وبالنسبة للاكرولين :

$$\begin{vmatrix} X_i & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X_i & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X_i & K_{CO} \\ 0 & 0 & K_{CO} & h_b + X_i \end{vmatrix} = 0 \quad (9-10)$$

وكذلك المعادلة الخطية لها :

$$C_{i1} + C_{i2} = 0$$

$$C_{i1} + C_{i2} + C_{i3} = 0$$

$$C_{i2} + C_{i3} X_i + C_{i4} K_{CO} = 0 \quad (9-10)$$

$$C_{i3} K_{CO} + C_{i4} (h_b + X_i) = 0$$

والمعادلات 8, 10 كلاهما يعطي رتبة رباعية متعددة في  $X_i$  وهذا يؤدي إلى أربع جذور لطاقت الرباط ويمكن تقديرهم من المعادلة (7).

ولو أن المعادلة (8) امتدت فإننا نحصل للبيوتادايين المتعدد الحدود .

$$X_i^4 - 3X_i^3 + 1 = 0 \quad (11)-9$$

هذه المعادلة (10) رباعية في  $X_1^2$  معطيه القيم 0.382- 2.018 للحد  $X^2$  وقيمة  $(X) \pm 0618, \pm 1618$  وباستخدام المعادلة (7) تعين الطاقات في ترتيب تصاعدي .

$$\xi_1 = \alpha + 1.1618\beta$$

$$\xi_2 = \alpha + 0618 \beta$$

$$\xi_3 = \alpha - 1618 \beta \quad (12)-9$$

$$\xi_4 = \alpha - 0618 \beta$$

كل ذرة كربون من البيوتادايين لها أن تساهم بواحد إلكترون إلى النظام  $\pi$  لكل الأربع وكل مدارين في الحالة الأرضية تمثل بازدواجية لتعطي طاقة إلكترون  $\pi -$  الحالة المستقرة،  $E_0$ .

$$E_0 = 2\xi_1 + 2\xi_2$$

$$= 4\alpha + 4.472 \beta \quad (9-12)$$

$$\begin{aligned}\nabla E &= E_1 - E_0 \\ &= \xi_3 - \xi_1 = -1236 \beta\end{aligned}\quad (9-12)$$

وأول عملية انتقال أحادي تم حدوثها عند  $1463 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}$  وبالتالي نظرية هيكل أهملت التناظر الالكتروني ولذلك لا تستطيع التنبؤ عن الفصل من أحادي - ثلاثي).

ويمكن استخدامها لتقدير القيمة للحد  $B = 3.75 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}$  ويمكن إيجاد معاملات الارتباط الخطي (LCAO) باستبدال الجذور واحد عند الزمن، في المعادلة الخطية المناسبة وفي المعادلة العيارية وفي معادلة هيكل التقريبية (في تقريب هيكل) ومع مساواة  $S_{UV}$  للحد  $\delta_{UV}$  تصبح معادلة المعايرة :

$$\sum_U C_{iN}^2 = 1 \quad (15-)$$

ولنأخذ  $\psi_1 -$  المدار الجزيئي والقيمة للحد (X) أدت إلى  $\xi_i$  كانت - 1.618 استبدل في المعادلة (10) أول معادلة لنحصل علي :

$$\begin{aligned}-1618 C_{11} + C_{12} &= 0 \\ C_{12} &= 1.618\end{aligned}\quad (16)$$

استبدل القيمة مباشرة بالقيمة لـ (X) إلى المعادلة (10) المعادلة الثانية لنحصل :

$$\begin{aligned}C_{11} + 1618 C_{11} X - 1618 + C_{13} &= 0 \\ C_{13} &= 1618 C_{11}\end{aligned}\quad (17-)$$

وبالمثل استبدل في المعادلة (10) الثالثة والرابعة نجد أن :

$$C_{14} = C_{11}$$

وظروف المعايرة :

$$C_{11}^2 + C_{12}^2 + C_{13}^2 + C_{14}^2 = 1$$

لنحصل :

$$C_{11}^2 [2 - 2(1618^2)] = 1$$

$$C_{11} = 0.3718 \quad 9-(17)$$

ومن المعادلات 15 وحتى 17 :

$$C_2 = 0.6015 \quad [ (0.37181617) ]$$

$$C_{13} = 0.0015$$

$$C_{14} = 0.3718$$

ومعاملات المدارات الاخرى يمكن إيجادها بالمثل والنتيجة النهائية هي:

$$\psi_1 = 0.3718\% \quad 0.6015\%_2 + 0.6015\%_9 + 0.3718\%_4$$

$$\psi_2 = 0.6015\% \quad 0.3718\%_2 + 0.3718\%_9 + (-0.6015\%_4)$$

$$\psi_3 = 0.6015\% \quad 0.3718\%_2 - 0.3718\%_9 + 0.6015\%_4$$

9- (18)

$$\psi_4 = 0.3718\% \quad 0.6015\%_2 + 0.6015\%_9 - 0.3718\%_4$$

لاحظ أن عدد العقد على طول السلسلة تزداد كلما زادت الطاقة

والتعيين للاكرويلين وليس بمفكوك المعادلة (10) لنحصل على :

$$X^4 + h_0 X^3 - (2 + K_{Co}) X^2 - h_0 X + K_{Co}^2 = 0 \quad (9-20)$$

وقيمة مناسبة للحدود (1) لكل من  $K_{Co}$ ,  $h_0$  بمعنى :

$$\alpha_0 = \alpha + \beta \quad 9-(21)$$

$$\beta_0 = \beta$$

استبدل في المعادلة (20) :

$$X^4 + X^3 - 3X^2 - 2X + 1 = 0 \quad (9-22)$$

هذه المعادلة يمكن حلها بواسطة إستخدام الطريقة المعتادة لإيجاد

الجزور المتعددة الحدود، والجزور هي :

$$-1.879 \quad 1.000347 \text{ and } 1.523$$

وباستخدام المعادلة  $X_i = \frac{\alpha - \xi_1}{\beta}$  لإيجاد طاقة إلكترون مدار واحد

$$\xi_1 = \alpha + 1879\beta \quad \text{علي النحو :}$$

$$\xi_2 = \alpha + \beta$$

$$\xi_3 = \alpha - 0347\beta \quad (-22)$$

$$\xi_4 = \alpha - 1523\beta$$

وطاقة الحالة المستقرة للإلكترون  $\pi$  :

$$\begin{aligned} E_0 &= 2\xi_1 + 2\xi_2 \\ &= 4\alpha + 441\beta \end{aligned}$$

بينما لأول حالة نشطه (إثارة) :

$$\begin{aligned} E_1 &= 2\xi_1 + \xi_1 + \xi_3 \\ &= 4\alpha + 441\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_0 \\ &= \xi_3 - \xi_1 = -1347\beta \end{aligned}$$

لو استخدمنا قيمة  $\beta$  المعاييرة من طيف الببوتادين والتي وجدت  $5.05 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}$  والقيمة العملية لأول قفزة  $\pi, \pi^*$  وجدت  $4.26 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}$ .

وهذه القيمة مطابقة لهذا التقريب البسيط ولو أن نظرية هيكل استخدمت الحسابات الطيفية فلا بد من  $h_{0i} - k_{ab}$  قيمهما أن تقارن مقابل لسلسلة من المركبات المشابهة لذلك المركب تحت الاختبار :

إذا معاملات مركب الأكرولين يمكن وضعها علي النحو التالي :

$$\psi_1 = 0.228\% \quad 0.4288\%_2 + 0.5774\%_3 + 0.6565\%_4$$

$$\psi_2 = 0.5774\% \quad 0.5774\%_2 + 0.0\%_3 + -0.5774\%_4$$

$$\psi_3 = 0.6565\% \quad 0.2280\%_2 - 0.5774\%_3 + 0.4285\%_4$$

٩- 2(4)

$$\psi_4 = 0.4285\% \quad 0.6565\%_2 - \quad 0.5774\%_3 - \quad 0.2280\%_4$$

معاملات LCAO كمتجهات ومصفوفات :

L.C.A.O Coefficients as vector, and matrices

لنكتب معاملات LCAO لدالة موجة مركب - بيوتادايين كعمود

لنأخذ :

$$c_1 = \begin{matrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{matrix} \quad c_2 = \begin{matrix} 0.6015 \\ 0.3718 \\ -0.3718 \\ -0.6015 \end{matrix} \quad c_3 = \begin{matrix} 0.6015 \\ -0.3718 \\ -0.3717 \\ 0.6015 \end{matrix} \quad ; c_4 = \begin{matrix} 0.3718 \\ -0.6015 \\ -0.3718 \\ 0.6015 \end{matrix} \quad (9-25)$$

ولتأخذ المصفوفة هاميلتونيان - هيكل h مصفوفة بواحد للمتجه

فرضا  $C_1$  لتعطي :

$$hC = \begin{vmatrix} \alpha & B & 0 & 0 & 0.3718 & | & 0.3718 + 0.6015\beta \\ B & 0 & B & 0 & 0.6015 & | & 0.6015 + 0.9733\beta \\ 0 & B & \alpha & B & 0.6015 & | & 0.6015 + 0.9733\beta \\ 0 & 0 & B & \alpha & 0.3718 & | & 0.3718 + 0.6015\beta \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha + 1.618\beta) \begin{vmatrix} 0.3718 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3718 \end{vmatrix} = \xi_1 C_1 \quad (9-26)$$

هذا الشكل يأخذ شكل دالة قيمة ذاتية والمتجه  $C_1$  يعرف بمتجه

ذاتي eigenvector للحد (h) المناظر للقيمة الذاتية eigen value  $\xi_1$

لاحظ أيضا أن :

$$C_1 C_1 = \begin{bmatrix} 03718 & 06015 & 06015 & 03718 \end{bmatrix} = (9-27)$$

إذا لنحصل :

$$C_1 h C_1 = \xi_1 \quad (9-28)$$

نفس النتيجة يمكن تعيينها لمتجهات أخرى فلو أخذنا مربع مصفوفة (C) من حيث أعمدة المصفوفة كقيمة ذاتية بمعادلة القيم  $C_4, C_3, C_2, C_1$  لنحصل علي : (24)

$$C = [C_1 C_2 C_3 C_4] \quad (9-29)$$

حاصل المصفوفة  $C h C$  علي النحو :

$$C h C = \begin{vmatrix} \alpha + 161\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 161\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha + 161\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha + 161\beta \end{vmatrix} \quad (9-30)$$

**تفسير دالة الموجه للارتباط الخطي L.C.A.O.**

والتبادل المطلوب لداله الموجه الجزيئية هو :

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1 \quad (9-31)$$

فلو ضربنا المعادلة (30) بواسطة عدد للإلكترونات في كل مدار  $f_i$

وجمعنا كل المدارات المختلفة (المليئة) نحصل :

$$\sum_i^{occ} f_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = n \quad (9-32)$$

حيث  $n$  - عدد الالكترونات في النظام :

وقد تقدم مسبقا وصفا لمربع دالة الموجه  $|\psi_i|^2$  كجزء من احتمالية وجود وصف الجسيم بالدالة  $\psi_i$  في أمكنة مختلفة في الفراغ فبالنسبة للاكروئين أو بالنسبة للبيوتادابين .

$$|\psi_i|^2 = C_{11}^2 |X_1|^2 + C_{12}^2 |X_2|^2 + C_{13}^2 |X_3|^2 + C_{14}^2 |X_4|^2$$

$$+ C_{11} C_{12} X_1 X_2 + C_{11} C_{13} X_1 X_3 + C_{11} C_{14} X_1 X_4 + C_{12} C_{13} X_2 X_3$$

$$+ C_{12} C_{14} X_2 X_4 + C_{13} C_{14} X_3 X_4 + C_{13} C_{12} X_3 X_2 + C_{14} C_{13} X_4 X_3$$

وبتكامل هذه المعادلة وباستخدام تقريب هيكل نحصل :

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = C_{12}^2 + C_{13}^2 + C_{14}^2 \quad (9-34)$$

حيث يعتبر تكامل تعادل تام إذا (  $C_{14}^2$  ) هو تكامل محتمل لإيجاد

إلكترون واحد حيث أيضا في  $\psi_i$  مستقر في  $X_4$  والكثافة الكلية هي عند U ،  $q_u$  هي المجموع للتوزيعات لكل مدار جزيئي ممتلئ علي النحو:

$$q_u = \sum_i^{occ} f_i C_{iu}^2 \quad (9-35)$$

U- تعني كثافة الشحنة الكلية .

فبالنسبة للاكروئين في الحالة المستقرة :

$$q_1 = 2(0.225) + 2(0.5774) = 0.771$$

$$q_2 = 2(0.4285) + 2(0.5774) = 1.034 \quad (9-36)$$

$$q_3 = 2(0.5774) + 2(0) = 0.667$$

$$q_4 = 2(0.6565) + 2(0.5774) = 1.529$$

لاحظ المعادلة الآتية :

$$- 1 \quad 0.771 \quad 0.2291 \quad 1.034 \quad 0.0341 \quad 0.663 \quad 0.333$$

and  $1 \quad 1.529 - 0.529$  respective

فكل مركز يساهم بواحد إلكترون لأنظمة ( $\pi$ ) ويلاحظ المواضع (١، ٣) يحصل علي محصلة اقل من واحد لمحصلة موجبة بينهما و(٢، ٤) اكبر من الوحدة لذا فإنهما يأخذا محصلة سالبة وكما هو متوقع أن الشحنة متمركزة في اتجاه الأكثر سالبية وهي ذرة الأكسجين .

وفي أول حالة نشطة من  $\pi \leftarrow \pi^A$  فإنها تأخذ الشكل :

علي النحو في حالة الاكرولين :

$$q_1 = 2(0228) - 2(05774) + 2(06565)^2 = 0.868$$

$$q_2 = 2(04285) - 2(05774) + (-0.5286)^2 = 0.753$$

٩- ٣٧)

$$q_3 = 2(05774) + 2(0) + (-0.5774)^2 = 1.6$$

$$q_4 = 2(06565) - 2(0.5774) + (0.4285)^2 = 1.379$$

ومثلما ذكر فيما سبق في محصلة الشحنة من 1 وحتى 4 فهي علي التوالي -0.379, 0, 240, 0.132 يلاحظ في الحالة النشطة أن الكثافة الالكترونية قد فقدت بواسطة تلك الذرة الغنية بالالكترونات في الحالة الأرضية المستقرة وتكتسب بواسطة تلك الذرات أيضا الناقصة مثل تلك الشحنة التوزيعية وتأخذ نتيجة هامة في الكيمياء الضوئية وفي عام ١٩٣٩ كولون- ادخل تصور لرتبة الرباط bond order ويعين كما يلي :

$$P_{uv} = \sum_i^{OCC} f_i C_{iu}^* C_{iv} \quad (٩- ٣٨)$$

رتبة الرباط يلاحظ إنها متعلقة لطول الرباط. وبالنسبة لمركب البيوتادايين نجد انه في الحالة الأرضية - المستقرة

$$P_{12} = P_{34} = 2(03715)(06015) - 2(06015)(03718) = 0.894$$

$$P_{23} = 2(06015)(06015) - 2(03718)(03718) = 0.447$$

٩- ٣٩)

فطول الرابطة بين 1, 2 وبين 3, 4 هي  $134A^\circ$  بينما بين 2, 3 فهي  $146A$  ومن هنا نرى أن مثل تلك الذرات ذات رتبة رباط اكبر. والأقصر في الرباط وبالنسبة للأكرولين .

$$P_{12} = 0862 ;= 136 A^\circ \text{ length}$$

$$P_{23} = 0495 ;= 145 A \text{ length} \quad (9-39)$$

$$P_{34} = 0758 ;= 122 A^\circ \text{ length}$$

وكما أوضحنا أن (C-O) لا تستطيع مباشرة المقارنة مع (C-C) في الطول. وعليه يتخذ مركب أخر به C-O للمقارنة :  
مصفوفة كثافة الرتبة الأولي :

يمكن حساب قيم رتبة الرباط للذرات اللارابطة بالرغم من تلك لا تأخذ علاقة مباشرة لطول الرباط. وناتج المصفوفة مهم في الكيمياء الكمية هذه المصفوفة هي مصفوفة كثافة الرتبة الأولي لأجل مسألة L.A.C.O الصورة المفردة. وتكون كثافة الشحنات العناصر النظرية للمصفوفة وكثافة شحنة الرتبة الأولي لمصفوفة P والحالة المستقرة لهيكل الأكرولين هي :

$$P = \begin{vmatrix} 0.771 & 0862 & 0263 & -0367 \\ 0862 & 1034 & 0493 & -0104 \\ 0263 & 0495 & 0667 & -0758 \\ -0367 & -0104 & 0758 & 1529 \end{vmatrix} \quad (9-40)$$

لاحظ أن الكمية الضئيلة للحد P هو عدد الالكترونات في النظام فأي صفة واحد إلكترون لهذا النظام يمكن حسابه من مصفوفة كثافة الرتبة الأولي فلو أن A هي بعض صفات واحد - إلكترون للنظام، إذا :

$$\langle A \rangle = T_r P_A \quad (9-41)$$

$$= \sum_U \sum_V P_{UV} A_{UV} \quad (9-42)$$

حيث يعطي الخط الثاني للنتائج في الأجزاء لعناصر المصفوفة الخاصة والمثال الخاص تحتوي طاقة هيكل عامل واحد إلكترون فقط إذا الطاقة هي :

$$E = \langle H \rangle = \sum_U \sum_V P_{UV} h_{UV} \\ + 0.771\alpha + 0.862\beta + 0.762\beta + 1.034\alpha + 0.495\beta + 0.495\beta + \\ 0.667 \quad 0.758C\alpha + 1529\alpha_0 \\ = 4\alpha + 5759\beta$$

كثافة طيف انتقال إلكترون جزئ :

يمكن حساب الكثافة الإلكترونية المنتقلة للجزئ من الإجراءات الحسابية لثنائي القطب الانتقالي. كما يمكن كتابة الدوال الموجية للحالات  $m, n$  في مدارات الجزئ التقريبي كحاصل لانتقال واحد إلكترون في مدار جزئ علي الصورة :

$$\psi_m = \psi_k \prod_{i \neq k}^{OCU} \psi_i \quad (9-44)$$

$$\psi_n = \psi_i \prod_{j \neq i}^{OCU} \psi_j \quad (9-44)$$

حيث  $\psi_i, \psi_k$  تمثل المدارات التي منها واليها يأخذ الإلكترون في التحرك والانتقال الثنائي القطب هو :

$$U_{mn} = \left\langle \psi_k \prod_{i \neq k} \psi_i \left| \bar{U} \right| \psi_i \prod_{j \neq i} \psi_j \right\rangle \\ = \left\langle \psi_k \left| \bar{U} \right| \psi_i \left\langle \prod_i \psi_i \left| \prod_j \psi_j \right. \right\rangle \right\rangle \\ = \left\langle \psi_k \left| \bar{U} \right| \psi_i \right\rangle = U_{ki} \quad (9-45)$$

نحن هنا نبين عامل حقيقة إنتقال واحد إلكترون وان المدار الجزيئي متعادل ويمكن كتابة عامل ثنائي القطبية (dipole).

$$\bar{U} = e \sum_A r_A \quad (9-46)$$

حيث  $r_A$  - موضع المتجهات لمواقع المجموعات لكل دالة والمجموع يكون إذا علي كل المواقع، ولكي نأخذ الانتقال بالتخصيص ولنفترض أن التحول الأول من  $\pi \leftarrow \pi^*$  في مركب بيوتادابين. ولو أن أصل محاور نظام كارتيزيان موضوع في المركز للرابطة الأحادية ما بين  $C_2-C_3$  والمحور X موضوع موازيا للأربطة ما بين كل من  $C_1-C_2$ ,  $C_3-C_4$ , لمثل ذلك ذرتي الكربون  $C_1-C_2$  يمتلكا قيمة موجبة، والمحور Y موضوع علي سطح الجزئي، ومباشر مثل كل من  $C_1-C_2$  لة قيمة موجبة Y، وتكون المحاور، مفترضا أن طول الرباط معطيا لزاوية رابطة  $120^\circ$ .

|       | X      | Y      | Z |
|-------|--------|--------|---|
| $C_1$ | 1.715  | 0.632  | 0 |
| $C_2$ | 0.365  | 0.632  | 0 |
| $C_3$ | -0.365 | -0.632 | 0 |
| $C_4$ | -1.715 | -0.632 | 0 |

وحقيقة عملية الانتقال القطبي لا تعتمد أو مستقلة لاختيار المحور. والاختيار الموجود يتم فقط للمناسب وعامل الموضع الخاص هو بوحدة الانجستروم.

$$\begin{aligned} r_1 &= 1715 + 0632j \\ r_2 &= 0365 + 0632j \end{aligned} \quad (9-47)$$

$$r_3 = -0.365 - 0.632j$$

$$r_4 = -1.715 - 0.632j$$

حيث أن  $l$ ,  $l$  عبارة عن  $X, Y$  - محاور كارتيزية ومعادلة دالة الموجه  $(\pi)$  - إلكترون - بيوتاديين من المعادلة (9-24) وحساب الانتقال القطبي من المعادلة (9-46) من المدار  $\psi_2$  إلى  $\psi_3$  في المعادلة (9-45) وباستخدام امتداد L.C.A.O لدالة الموجه ومن خلال تقريب هيكل فالنتاج هو :

$$U_{kl} = \sum_U C_K C_{lu} r \quad (9-48)$$

وبالنسبة للبيوتاديين تستخدم المعادلات (9-33b,0) والمعادلة (9-47) .

$$\begin{aligned} U_{32} &= (0.6015^2 r_1 - 0.3718^2 r_2 + 0.3718^2 r_3 - 0.6015^2 r_4) \\ &= 2(0.6015)^2 r_1 - (0.3718)^2 r_2 \\ &= [2(0.3718)(1.715 - 0.632j) - 1.382(0.365 + 0.632j)] \\ &= 0.767 + 0.283j \quad (9-49) \end{aligned}$$

يلاحظ أن الانتقال القطبي الشائي هو عامل يأخذ قيمة 0.818 (في وحدة الشحنة الالكترونية  $10^{-3} \text{CmX}$ ) ويقع  $20^\circ$  للمحور  $X$  الموجب (خاصية المحور  $Y$  - الموجب) فلم تم حساب الانتقال من ناحية عكسية أي من  $\pi \leftarrow \pi^*$  للاكروين فإنه يتم استخدام المعادلات (9-24) ، (9-40) لتغطي القيمة 1.066 نفس الوحدات في زاوية  $22^\circ$  للمحور  $X$  الموجب وبالنسبة للشدة الكلية للاكروين واليونادين يلاحظ باستخدام

المعادلة  $B = \frac{8\pi^3}{3h^2} U_{mu}^2$  وهو مربع تلك المعادلة أو الكثافة النسبية

$$P_v = \frac{8\pi^3 kT}{C^3}$$

باستخدام العلاقة

\*\*\*