الملاحق

Appendices

الملحق (١)

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 :

أ.خ.م.ت $\psi = N[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 ....]$ معادلة رقم (١,م)

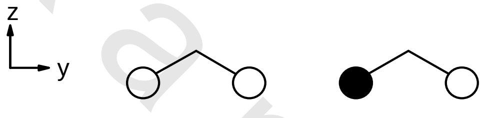
حيث N هو ثابت **التسوية** و ψ_i دوال م.ذ. المفردة الموجية. لقد أُهملت المعاملات المعنية (c_i) بمساهمة كل م.ذ. في المقاربة الكيفية لوصف م.ج. المتبناة خلال هذا الكتاب (أي بفرض أنها متساوية). ورغم أن ذلك لا يؤثر بشكل كبير على وصف م.ج.، فإنها تفتقر إلى التفصيل الكافي، والذي يمكنه في بعض الأحيان، أن يؤدي 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 أنهـا الآن اتحـادات للأشكال الاهتزازية المنفردة.

(١,أ) 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؟ نفعل ذلك باستخدام تقنية معامل الإسقاط، والتي هي بالضرورة ميكانيكية لتوليد دوال جبرية آلياً كما في المعادلة رقم (١,م). وكما في صيغة الاختزال، تبدو صيغة معامل الإسقاط مرعبة ولكنها سهلة التطبيق نسبياً:

(المعادلة ٢,م) المجموع لكامل طوائف العملية R $\quad P_i\psi_j = \sum_{R}\left(\chi_{(IR)} R\psi_j\right)$

P_i معامل الإسقاط لتمثيل محدد غير قابل للاختزال.

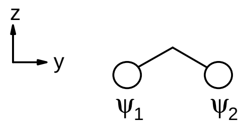
ψ_j دالة الأساس (أو التوليد) المختارة.

$\chi_{(IR)}$ 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_j 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 وb_2 ، لذا بالنسبة لـ 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 لـ 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 لـ 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 $n = \Sigma(c_i)^2$

سؤال تقييم ذاتي ١,أ: باستخدام طريقة معامل الإسقاط وψ_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 الملحق٣.

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:

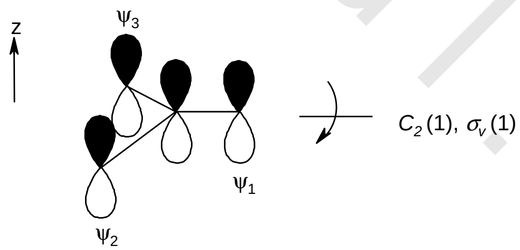
- تكون الدوال متعامدة إذا كان مجموع النواتج للمعاملات المقابلة يساوي صفراً أي حاصل معاملات ψ_1 + حاصل معاملات ψ_2 ...إلخ.

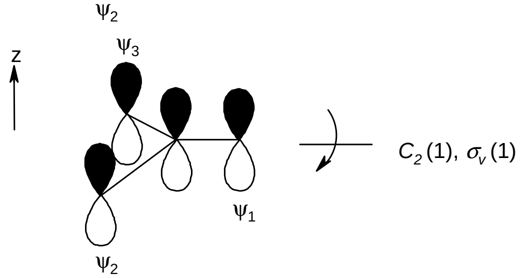
بالنسبة لـ م.ج. ا.خ.م.ت. الاثنين للماء، فإن ذلك ببساطة

$$0 = (1\times1) + (1\times1)$$

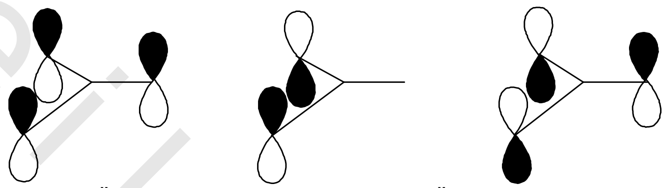
(٢,أ) ا.خ.م.ت. المتساوية

تناولت المسألة 1 في نهاية الفصل الثامن مخطط م.ج. لمدارات $\pi-$ 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 $a_2'' + e''$ (*انظر الملحق ٤ ، الفصل الثامن، المسألة1*). يمكن رسم نموذج ا.خ.م.ت. هـذه بسهولة باستخدام المنهجية المذكـورة في الفصل الثامـن وسؤال تقييم ذاتي ٨,٢ :



a_2'' e''

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 أ.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}	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$\psi_1 \rightarrow$	$-\psi_2$	$-\psi_3$	ψ_1	ψ_3	ψ_2
$\chi_{(IR)}\ a_2''$	-1	-1	1	1	1
$\chi_{(IR)}R\psi_1$	ψ_2	ψ_3	ψ_1	ψ_3	ψ_2

لاحظ أن العمليات "$2S_3$" في الشكل المختصر من جدول الصفات تعود إلى S_3^{1} و S_3^{5} ؛ S_3^{5} ، $C_3^{2} \equiv S_3^{2}$ ، $\sigma_h \equiv S_3^{3}$ ، $C_3^{1} \equiv S_3^{4}$ ، و $E \equiv S_3^{6}$.

لذا ، نجد أن :

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

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
$\psi_1 \rightarrow$	ψ_1	ψ_2	ψ_3	$-\psi_1$	$-\psi_3$	$-\psi_2$	$-\psi_1$
$\chi_{(IR)}\ e''$	2	-1	-1	0	0	0	-2
$\chi_{(IR)}R\psi_1$	$2\psi_1$	$-\psi_2$	$-\psi_3$				$2\psi_1$

تابع :

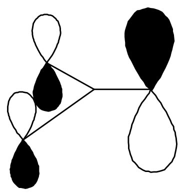
D_{3h}	S_3^{1}	S_3^{5}	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$\psi_1 \rightarrow$	$-\psi_2$	$-\psi_3$	ψ_1	ψ_3	ψ_2
$\chi_{(IR)}\ e''$	1	1	0	0	0
$\chi_{(IR)}R\psi_1$	$-\psi_2$	$-\psi_3$			

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

أو

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

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 ذاتي٢, م: أثبت أن ا.خ.م.ت. المشتقين أعلاه واللذين لهما التماثل a_2'' وe'' 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. الاثنين 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 لـ"e ، وبإهمال 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 :

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

أو $e'' = 2\psi_2 - \psi_3 - \psi_1$

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

على أي حال، هذه ليست متعامدة مع الدالة e'' الأخرى، إذ يتبيّن أنه بالضرب في معاملات مشتركة لكل من ψ_1 ، ψ_2 و $\psi_3\psi_3$:

$(2 \times -1) + (-1 \times 2) + (-1 \times -1) = -3$ 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 وt، 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) مثلا :

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 :

$e'' = \psi_2 - \psi_3$ [$1/\sqrt{2}(\psi_2 - \psi_3)$ أو[بما فيها التسوية $e'' = 6\psi_2 - 6\psi_3$

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.

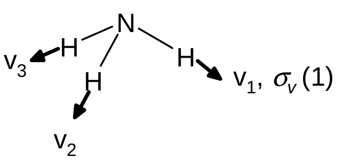
(٣,أ) الأشكال الاهتزازية

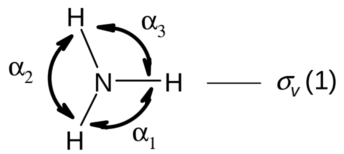
يمكننا أيضاً استخدام معاملات الإسقاط لتوليد الدوال التي تمثل الأشكال في الطيف الاهتزازي، حيث يمكن اعتبارها اتحادات خطية لأشكال الشد والثني الفردية، وبطريقة يمليها التماثل، تماما كما تم أعلاه اشتقاق ا.خ.م.ت. لـ م.ذ.

وباستخدام المنهجية التي تم وصفها في الفصلين الثالث والخامس، يمكن وضع أشكال NH_3 (C_{3v}) الاهتزازية على أنها :

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 2A_1 + 2E$$
$$\Gamma_{N\text{-}H} = A_1 + E$$
$$\Gamma_{\text{ثني}} = A_1 + E$$

ويمكننا استخدام المتجهات v_1، v_2، v_3 لتوليد نماذج من أشكال الشد والزوايا α_1، α_2، α_3 للثني :





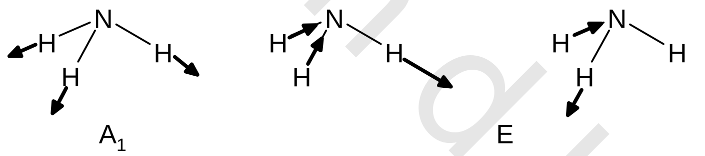
بالنسبة لأشكال الشد، وباستخدام v_1 كمولّد :

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 وصفياً كالآتي :

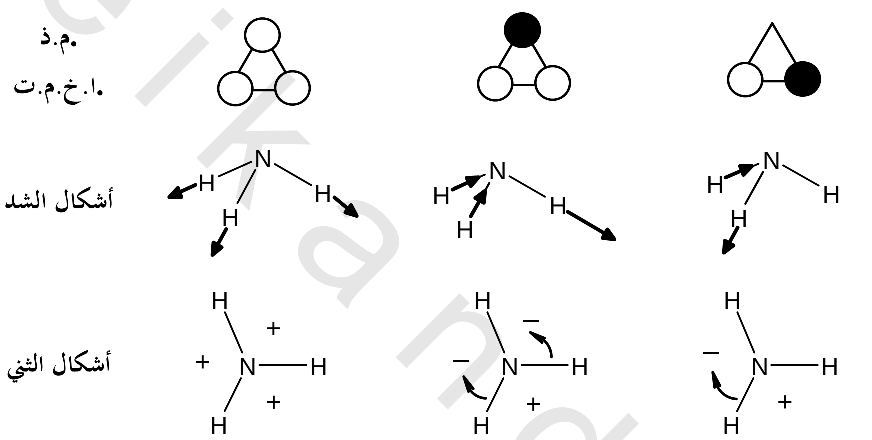


لاستكمال ذلك، سوف تتحرك في كل حالة النتروجين المركزية أيضاً لإبقاء الجزيء ثابتاً، إلا أن ذلك قد استُبعِد لإيضاح حركات الشد. نجد ذلك أعلاه وفي الأمثلة التالية في هذا الملحق.

سؤال تقييم ذاتي ٤,أ: استخدم α_1 و$\alpha_3 - \alpha_2$ كمولدات لإيجاد الدوال التي تصف أشكال شد NH_3 .

هناك تشابه واضح بين أشكال ا.خ.م.ت. الاهتزازية هذه و أ.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 أشكل ثني E زاوية واحدة متمددة واثنتان منكمشتان، مشابهاً بذلك م.ذ. ا.خ.م.ت. حيث اثنان من م.ذ. في – الطور ولكن الثالث خارج – الطور. أما ثني E الثاني فلديه زاوية واحدة متمددة على حساب أخرى، وتبقى الثالثة ثابتة.



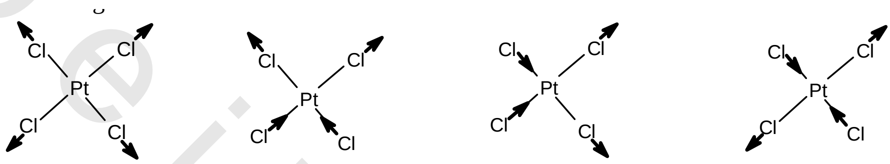
الشكل رقم (١,أ). ا.خ.م.ت. الهيدروجين وأشكال شد NH_3.

وعليه، ودون الرجوع إلى معاملات الإسقاط فإن طريقة توليد 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 ا.خ.م.ت. من الصفوف الحلقية من م.ذ. (س ت ذ ٨,٢)، يمكننا التنبؤ بالآتي في ما يخص أشكال الاهتزازية:

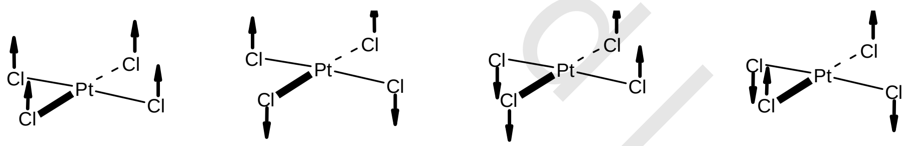
ا.خ.م.ت.

أشكال الشد



أشكال الثني 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 :

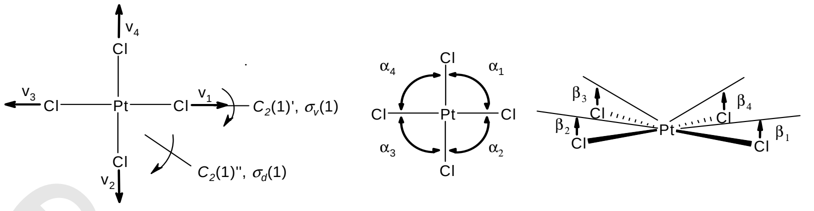
$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$$

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

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

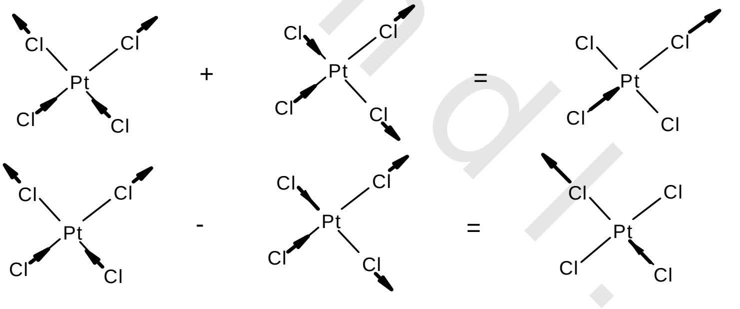
$$\Gamma_{\text{خارج - المستوى}} = (E_g) + A_{2u} + B_{2u}$$

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



سؤال تقييم ذاتي٥,أ: استخدم ν_1 (لكل من A_{1g} ، B_{1g} ، E_u) وν_2 (لـ E_u) كمولدات لإيجاد الدوال التي تصف أشكال $[PtCl_4]^{2-}$ الاهتزازية.

تظهر الأشكال A_{1g} ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4$) و$B_{1g}$ ($\nu_1 - \nu_2 + \nu_3 - \nu_4$) كما في الشكل رقم (٢,أ)، في حين أشكال E_u ($\nu_1 - \nu_3; \nu_2 - \nu_4$) هي ببساطة مجموع المكافئ – التماثلي وأزواج الفروق من تلك الموضحة بالرسم (انظر الجزء ٩,١ لحالة مماثلة):



توصلنا إلى أشكال الثني خارج – المستوى بطريقة مشابهة، باستخدام الزوايا β_1 وβ_2 كدوال توليد.

سؤال تقييم ذاتي٦,أ: استخدم β_1 (لـ A_{2u}, B_{2u}, E_g) وβ_2 (لـ E_g) كمولدات لإثبات أن الدوال التي تصف أشكال ثني $[PtCl_4]^{2-}$ 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 وy 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 وα_2 منطقياً بالاعتماد على طريقة سؤال تقييم ذاتي٥,أ و سؤال تقييم ذاتي٦,أ، إلا أنها غير مقبولة كلياً. ويمكن استخدامها كمولدات للأشكال أحادية – التساوي A_{1g} وB_{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 وα_2 عن v_1 وv_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). تفي الدوال $(\alpha_1 + \alpha_2)$ و$(\alpha_1 + \alpha_4)$ بهذه المتطلبات [مثل $C_2'(1)$، $(\alpha_1 + \alpha_4) \longleftarrow (\alpha_1 + \alpha_4)$] ويمكن للقارئ المهتم إثبات أنه يمكن استخدام اتحاد الدوال هذا لتوليد التالي، متوافقاً مع الشكل رقم (٢,أ):

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

نصل إلى استنتاج حذر في هذا الملحق. إن وصف الاهتزازات الجزيئية 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.

الملحق (٢)

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 يستخدَم 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 $m_s = ½$ لذا فأقصى S =1.

الخطوة (٣): إيجاد مدى قيم M_L وM_S المرتبطة بأدنى L، S:

لدى L=4 المرتبطة بقيم M_L لـ 4، 3، 2، 1، 0، −1، −2، −3، −4؛ لدى S =1 قيم M_S المرتبطة 1، 0، −1. لا بد أن يقع مدى تحت – المستويات الممكنة ضمن شبكة تمتد على نطاقات M_S/M_L هذه (الجدول رقم١,أ).

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

تنبثق أقصى M_L (=4) من Σm_l = 2+2. وبما أن الإلكترونين يقعان في نفس مدار−d لابد أن يزدوج مغزلاهما حسب القيد في الجدول ($2^+,2^-$). ينبثق M_L =3، الأعلى الممكن التالي، من Σm_l = 2+1. 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 (١,أ).

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

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

هذا أول تحت – مستوى الذي يمثل جزءاً من الحد ^1G (L =4 ⇐ G ؛ S =0 ⇐ أحادية) بتساوي كلي ($2L$+1) ($2S$+1) =9. تملك جميع الثمانية تحت – المستويات الباقية S =0 (هي القيمة الوحيدة المرتبطة بـ M_S =0) وM_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 $\mathbf{d^2}$.

M_L	M_S 1	M_S 0	M_S -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 وS من بين تلك المتبقية هو ($2^+,1^+$)، وله L=3 وS=1 ؛ هو جزء من الحد ^3F (L=3 ⇐ F ؛ S=1 ⇐ ثلاثية). لدى التساوي 21 (3×7)، ولدى تحت – المستويات العشرين المتبقية اتحادات M_L = 3، 2، 1، 0، −1، −2، −3 وM_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 (٣,أ) بالخط الداكن مثل (**$2^+,1^+$**) والتي يجب شطبها من الجدول.

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

	M_S		
M_L	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	M_S = 0	M_S = -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	$(2^+,-1^+)$ $\underline{(1^+,0^+)}$	$(2^+,-1^-)$ $(2^-,-1^+)$ $(1^+,0^-)$ $\underline{(1^-,0^+)}$	$(2^-,-1^-)$ $\underline{(1^-,0^-)}$
0	$(2^+,-2^+)$ $\underline{(1^+,-1^+)}$	$(2^+,-2^-)$ $(2^-,-2^+)$ $(1^+,-1^-)$ $\underline{(1^-,-1^+)}$ $(0^+,0^-)$	$(2^-,-2^-)$ $\underline{(1^-,-1^-)}$
-1	$(-2^+,1^+)$ $\underline{(1^+,0^+)}$	$(-2^+,1^-)$ $(-2^-,1^+)$ $(-1^+,0^-)$ $\underline{(-1^-,0^+)}$	$(-2^-,1^-)$ $\underline{(-1^-,0^-)}$
-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 $\underline{(1^+,0^+)}$ ؛ ^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.

الملحق (٣)

إجابات أسئلة التقييم الذاتي

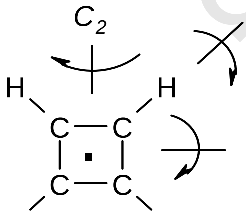
Answers to SAQ_s

الفصل الأول

سؤال تقييم ذاتي (١,١)

هناك محاور C_2 وC_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 وF_2 المواقع. وبعد S_5^5، تعيد عمليات الدوران حول 72° يليه الانعكاس جميع الفلورينات المدارية إلى مواقعها الأصلية، ولكن العدد الفردي انعكاسات الذي يتطلبه S_5^5 يقضي بأن يبقى F_1 وF_2 متبادلي المواقع. وفقط حين تتم عشر عمليات دوران – انعكاس، أي S_5^{10}، يستعاد الموقع الأصلي. لذا، وعموماً، عندما يكون *n* فرديًّا 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 يكافيء σ_h.

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 يكافيء *i* (σ_h+C_2) فإن الزمرة النقطية S_2 تكافيء 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}.

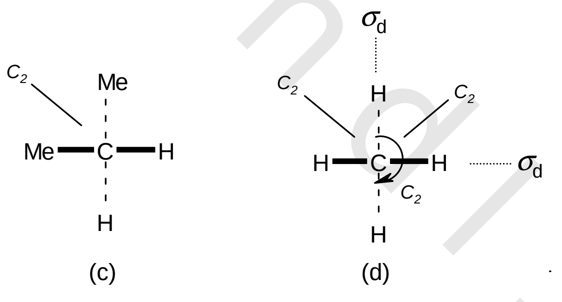
سؤال تقييم ذاتي (١,٧)

C_s ؛ غير نشط ضوئيًّا ولكنه قطبي.

C_2 ؛ نشط ضوئيًّا وقطبي.

D_{2d} ؛ غير نشط ضوئيًّا وغير قطبي.

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



الفصل الثاني

سؤال تقييم ذاتي (٢,١)

	E	*C₂*	*σ(xz)*	*σ(yz)*
E	E, σ(yz)	C_2, σ(xz)	C_2, σ(xz)	E, σ(yz)
C_2	C_2, σ(xz)	E, σ(yz)	E, σ(yz)	C_2, σ(xz)
σ(xz)	C_2, σ(xz)	E, σ(yz)	E, σ(yz)	C_2, σ(xz)
σ(yz)	E, σ(yz)	C_2, σ(xz)	C_2, σ(xz)	E, σ(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 تتمّ 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.

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

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

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

$$(E)\ T_x = (1)\ (\mathbf{T_x})$$
$$(C_2)\ T_x = (-1)\ (\mathbf{T_x})$$
$$(\sigma(xz))\ T_x = (1)\ (\mathbf{T_x})$$
$$(\sigma(yz))\ T_x = (-1)\ (\mathbf{T_x})$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٦

$$[\sigma(xz) \times \sigma(yz)] \times C_2 = [(1) \times (-1)] \times (-1) = 1$$
$$\sigma(xz) \times [\sigma(yz) \times C_2] = (1) \times [(-1) \times (-1)] = 1$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٧

مثلاً :

$\sigma(xz) \times \sigma(yz) = C_2$ ، ولكن $-1 \times -1 \neq -1$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٨

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

بالنسبة للتمثيلات القائمة على $\mathbf{T_z}$و $\mathbf{R_z}$، يصبح ذلك 1 x 1 ويساوي =1، مميز E في كل حالة.

وللتمثيلات القائمة على $(\mathbf{T_x},\mathbf{T_y})$ و$(\mathbf{R_x}, \mathbf{R_y})$:

$$\begin{bmatrix} -\tfrac{1}{2} & -\tfrac{\sqrt{3}}{2} \\ \tfrac{\sqrt{3}}{2} & -\tfrac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\tfrac{1}{2} & \tfrac{\sqrt{3}}{2} \\ -\tfrac{\sqrt{3}}{2} & -\tfrac{1}{2} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} \left(-\tfrac{1}{2}\,x-\tfrac{1}{2}\right)+\left(-\tfrac{\sqrt{3}}{2}\,x-\tfrac{\sqrt{3}}{2}\right) & \left(-\tfrac{1}{2}\,x\,\tfrac{\sqrt{3}}{2}\right)+\left(-\tfrac{\sqrt{3}}{2}\,x-\tfrac{1}{2}\right) \\ \left(\tfrac{\sqrt{3}}{2}\,x-\tfrac{1}{2}\right)+\left(-\tfrac{1}{2}\,x-\tfrac{\sqrt{3}}{2}\right) & \left(\tfrac{\sqrt{3}}{2}\,x\,\tfrac{\sqrt{3}}{2}\right)+\left(-\tfrac{1}{2}\,x-\tfrac{1}{2}\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

سؤال تقييم ذاتي ٢,٩

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

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 ($3x$ −3).

لذا، $\chi = 6 - 3 = 3$.

سؤال تقييم ذاتي ٣,٣

إجمالي عدد العمليات (g) = 6 (E ، $2C_3$ ، $3\sigma_v$). تذكّر أن "$2C_3$" يعود إلى العمليتين C_3^1 وC_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) و3 (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 (1x3) في حين متجهاتها على امتداد x وy تدور بزاوية 90° إلى موقع جديد.

C_2 : تساهم متجهات الذرات الواقعة على محور –z فقط (الأخرى: 0 x120)؛ تبقى المتجهات على امتداد z على هذه الذرات ثابتة (1x3). إلا أن متجهاتها في x وy تدور حول 180° إلى الموقع المعاكس (x6 –1).

σ_v : تساهم الذرات الخمس الواقعة في مستوى المرآة xz فقط. لكل ذرة، يقع متجهان في مستوى المرآة xz (1x10)، في حين تنعكس المتجهة y على كل ذرة (x5 –1).

σ_d : تساهم المتجهات على الذرات الثلاث على **z**، فقط تتبادل المتجهتان x وy المواقع (٦ x٠) في حين تبقى متجهاتها في **z** ثابتة (1x3).

$$A_1 = 1/8\,[(1\times 21\times 1) + (2\times 3\times 1) + (1\times -3\times 1) + (2\times 5\times 1) + (2\times 3\times 1)] = 5$$
$$A_2 = 1/8\,[(1\times 21\times 1) + (2\times 3\times 1) + (1\times -3\times 1) + (2\times 5\times -1) + (2\times 3\times -1)] = 1$$
$$B_1 = 1/8\,[(1\times 21\times 1) + (2\times 3\times -1) + (1\times -3\times 1) + (2\times 5\times 1) + (2\times 3\times -1)] = 2$$
$$B_2 = 1/8\,[(1\times 21\times 1) + (2\times 3\times -1) + (1\times -3\times 1) + (2\times 5\times -1) + (2\times 3\times 1)] = 1$$
$$E = 1/8\,[(1\times 21\times 2) + (2\times 3\times 0) + (1\times -3\times -2) + (2\times 5\times 0) + (2\times 3\times 0)] = 6$$

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

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

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

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

ويصبح المجموع 15شكلاً 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:

$$\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = 1 + 2\cos(90) = 1 + 2(0) = 11$$

أما $\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}}$ الأخرى فهى معطاة في الجزء ٣,٤ : E = 3، σ =1

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
الذرات غير المنزاحة	7	3	3	5	3
× $\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}}$	×3	×1	×–1	×1	×1
Γ_{3N}	21	3	–3	5	3

(كما في سؤال التقييم الذاتي ٣,٤).

الفصل الرابع

سؤال تقييم ذاتي ٤,١

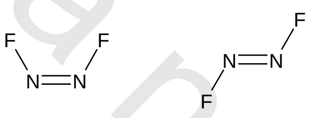
فقط A_{2u} (نفس تماثل T_z) وE_u (نفس تماثل $\mathbf{T_x}$ و$\mathbf{T_y}$) نشطة في تحت الحمراء ؛ جميع الأشكال الأخرى غير نشطة في تحت الحمراء.

سؤال تقييم ذاتي ٤,٢

جميع A_{1g} ($x^2 + y^2$ ، z^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 أيًّا من مماكبي – سيس أو – ترانس :



بما أنه لايوجد تطابق بين أطياف تحت الحمراء والرامان، لابد للجزيء أن يملك نقطة انقلاب وبالتالي فهو المماكب – سيس ؛ تقع نقطة الانقلاب في منتصف الرابطة N-N.

الفصل الخامس

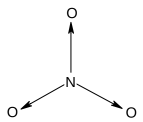
سؤال تقييم ذاتي ٥,١

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
ذرات غير منزاحة	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
$\chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} \times$	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



ينتمي 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	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma_{N\text{-}O}$	3	0	1	3	0	1	$= A_1' + E'$

A_1' : نشط فقط في الرامان (مستقطَب).

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

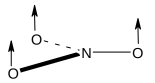
سؤال تقييم ذاتي ٥,٣

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 وσ_v يتبادل سهم واحد مزدوج – الرأس نهاياته ولكن يظل لا يمكن تمييزه من الأصل (يحسَب1) في حين يتحرك سهمان مزدوجا الرؤوس إلى مواقع جديدة (يحسَب 0، 0).

إن الشكل A_1' زائد، كما تم توضيحه بالنسبة لشكل شد N-O (انظر سؤال تقييم ذاتي٥,٢). 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	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{خارج - المستوى}}$	3	0	−1	−3	0	1

$= A_2'' + E''$

وإذا كان:

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

يجب أن تتنبأ بأن:

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

E'' زائدة وتعود لدوران الجزيء ككل حول x، y ($\mathbf{R}_x$، $\mathbf{R}_y$).

سؤال تقييم ذاتي ٥,٥

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

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

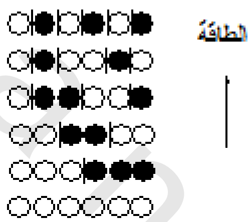
حزمة A_1' نشطة في الرامان فقط ، مستقطبة وهي شد N-O.

حزمة A_2'' نشطة في تحت الحمراء فقط وهي ثني خارج المستوى.

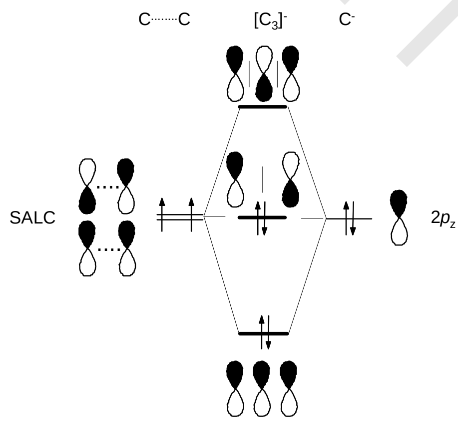
الشكلان E' نشطان في كل من تحت الحمراء والرامان (غير مستقطب) ؛ يمكن تمييزها بظهور شد N-O عند طاقة أعلى من الثني في المستوى.

الفصل السادس

سؤال تقييم ذاتي ٦,١

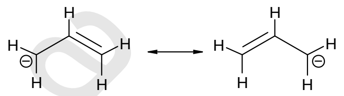


سؤال تقييم ذاتي ٦,٢



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 إلكتروناً واحدا في p_z للربط π. يؤدي ذلك، بالاشتراك مع إلكترونات شحنة الأنيون، 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 لأنيون الأليل:



الفصل السابع

سؤال تقييم ذاتي ٧,١

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

p_x , p_y : e_u (مثل $\mathbf{T_x}$ ، $\mathbf{T_y}$)

p_z : a_{2u} (مثل $\mathbf{T_z}$)

الفصل الثامن

سؤال تقييم ذاتي ٨,١

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

$= a_1 + e$

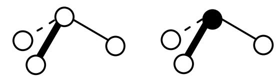
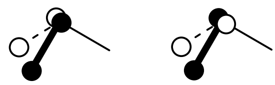
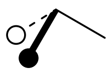
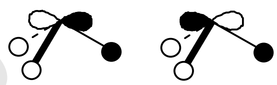
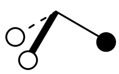
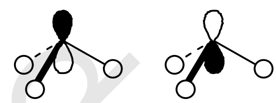
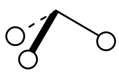
هذا معقول، حيث نتوقع ثلاثة اتحادات ؛ أحد ا.خ.م.ت. لا مثيل له (a_1) في حين يكوِّن الاتحادان الآخران زوجاً متساوياً (e).

تماثلات م.ذ. على النتروجين :

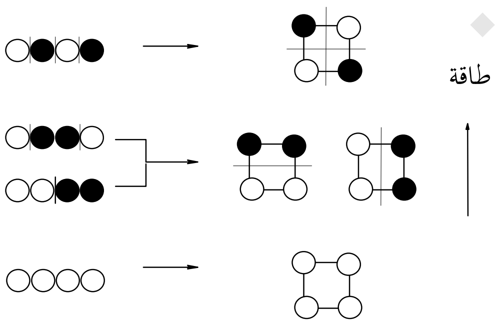
$2s$: a_1 (جميع مدارات –s متماثلة تماماً)

$2p_x, 2p_y$: e ($\mathbf{T_x}$ ، $\mathbf{T_y}$)

$2p_z$: a_1 ($\mathbf{T_z}$).

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 ٨,٢



الفصل التاسع

سؤال تقييم ذاتي ٩,١

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$[a]	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{d\text{-}}$مدارات	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	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
E_g	2	–1	0	0	2	2	0	–1	2	0
T_{2g}	3	0	1	–1	–1	3	–1	0	–1	1
$\Gamma_{d\text{-}}$مدارات	5	–1	1	–1	1	5	–1	–1	1	1

سؤال تقييم ذاتي ٩,٢

O_h	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}

يُفقَد تساوي e_g بإزالة المتصلة على امتداد z، وبالمثل ينفصل الثلاثي t_{2g} باختلاف d_{xy} عن مداري d– الاثنين لوجود المكوّن z.

سؤال تقييم ذاتي ٩,٣

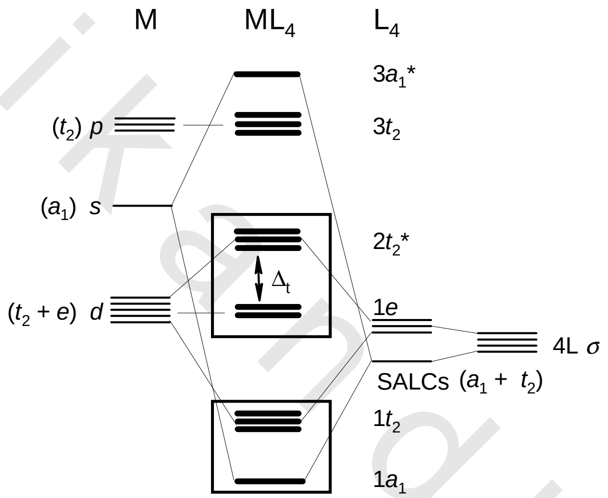
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{4L}	4	1	0	0	2

$= a_1 + t_2$

تماثلات م.ذ. هي :

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

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



تملأ 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 في نظرية المجال البلوري، إلا أنها تسمى هنا بالفرق بين e—t_2.

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

$$A_1 \times \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \times A_2 = A_1 \times \begin{pmatrix} \mathbf{T}_x \\ \mathbf{T}_y \\ \mathbf{T}_z \end{pmatrix} \times A_2 = A_1 \times \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} \times A_2$$

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 أياً من النواتج المباشرة لا يساوي A_1 فالانتقال **محظور**.

سؤال تقييم ذاتي ١١,٤

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

$A_{1u} \rightarrow T_{2g}$: $A_{1u} \times T_{2g} = T_{2u}$. لا يتوافق ذلك مع T_{1u} لذا فالانتقال محظور.

$E_u \rightarrow T_{1g}$: $E_u \times T_{1g} = T_{1u} + T_{2u}$. وبما أنه يحتوي على T_{1u} فالانتقال مسموح.

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	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	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 $M_L = 3$ $(m_l = 2 + 1 + 0)$. لذا، $M_L = 3$ ، 2 ، 1 ، 0 ، –1 ، –2 ، –3 و $S = {}^3/_2$ $(3 \times {}^1/_2)$ فيكون $M_S = {}^3/_2$ ، ${}^1/_2$ ، $-{}^1/_2$ ، $-{}^3/_2$. العدد الكلي لتحت–المستويات هو $7 \times 4 = 24$. 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 4 ، 12 و 12 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 1+2+ 3 + 3=9 تحت – مستويات وهو المطلوب (الجزء ١٢,١).

سؤال تقييم ذاتي ١٢,٧

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

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

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 $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$:

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

حيث يمتد ذلك إلى $\Gamma_{\text{اهتزاز}}$ (T_{1u}, T_{2u} مشتركة لكليهما) والانتقال مسموح انتقالياً –اهتزازياً.

أما بالنسبة لـ $^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$:

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

وهو مسموح انتقالياً – اهتزازياً

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٣

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

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٤

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

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٥

إن $[FeCl_4]^{2-}$ هو d^6 (≡ 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 (≡ ثماني الأوجه d^2) لذا فالانتقالات الثلاث المسموحة – مغزلياً هي :

$^3T_1(F) \leftarrow {}^3T_2$، $^3T_1(F) \leftarrow {}^3T_1(P)$ و $^3T_1(F) \leftarrow {}^3A_2$.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٧

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

إن تماثل عزم ثنائي – القطب هو T_2 تحت تماثل T_d، لذا تكاملات الانتقال هي :

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

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

إن الإثارة ${}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$ محظورة – تماثلياً في حين الانتقالين ${}^3T_1 \leftarrow {}^3A_2$ 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:

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

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 $Cr(II)$ d^4 $[(t_{2g})^3(e_g)^1]$ ومعرّض لتشوه جان تلر. ينقسم الحد المستقر ${}^5E_g$ إلى ${}^5B_{1g}$ و${}^5A_{1g}$ في حين يُظهِر ${}^5T_{2g}$ انقساماً أقل بكثير إلى ${}^5B_{2g}$ و${}^5E_g$، مشابهاً بذلك d^9. يمكن تفسير الطيف على أساس انتقالات ${}^5A_{1g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ و ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ / ${}^5E_g \leftarrow {}^5B_{1g}$ 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:

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

سؤال تقييم ذاتي ٢, أ

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

$(2\times1) + (-1\times1) + (-1\times1) = 0$، إذن متعامد.

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
$\chi_{(IR)}R\psi_1$	$2\psi_3$	$-\psi_1$	$-\psi_2$	$2\psi_3$	$-\psi_1$	$-\psi_2$

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

$(2\times -1) + (-1\times -1) + (-1\times 2) = -3$، إذن ليس 0 كما هو مطلوب للتعامد.

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	
$\chi_{(IR)} R v_1$	α_1	α_2	α_3	α_3	α_2	α_1	$\rightarrow 1/\sqrt{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$
$\chi_{(IR)}\, E$	2	-1	-1	0	0	0	
$\chi_{(IR)} R v_1$	$2\alpha_1$	$-\alpha_2$	$-\alpha_3$				$\rightarrow 1/\sqrt{6}(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$

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	
$\chi_{(IR)} R v_1$	$2\alpha_2 - 2\alpha_3$	$-\alpha_3 + \alpha_1$	$-\alpha_1 + \alpha_2$	$\rightarrow 1/\sqrt{2}(\alpha_2 - \alpha_3)$

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
$\chi_{(IR)} R v_1$	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
$\chi_{(IR)} R v_1$	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	
$\chi_{(IR)} R v_1$	v_4	v_1	v_1	v_3	v_2	v_4	$= 4v_1 + 4v_2 + 4v_3 + 4v_4$
$\chi_{(IR)}\, B_{1g}$	-1	1	1	1	-1	-1	
$\chi_{(IR)} R v_1$	$-v_4$	v_1	v_1	v_3	$-v_2$	$-v_4$	$= 4v_1 - 4v_2 + 4v_3 - 4v_4$

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	
$\chi_{(IR)} R v_1$	$2v_1$	$-2v_3$	$-2v_3$	$2v_1$	$= 4v_1 - 4v_3$
$v_2 \rightarrow$	v_2	v_4	v_4	v_2	
$\chi_{(IR)} E_u$	2	-2	-2	2	
$\chi_{(IR)} R v_1$	$2v_2$	$-2v_4$	$-2v_4$	$2v_2$	$= 4v_2 - 4v_4$

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 :

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

الملحق (٤)

إجابات المسائل

Answers to Problems

الفصل الأول

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

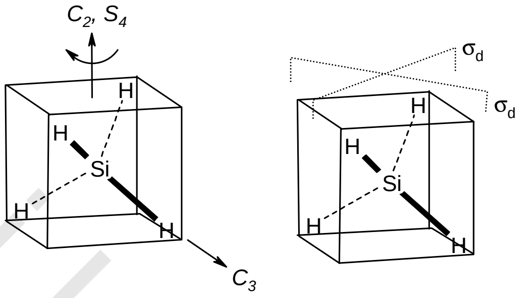
AsH_5 : C_3 وS_3 المنطبق عليه (على امتداد وحدة H-As-H المحورية)، ثلاث C_2 (على امتداد كل رابطة As-H مدارية)، σ_h (يحتوي على وحدة AsH_3 المدارية)، ثلاث σ_v (يحتوي كل منها على وحدة H-As-H محورية ورابطة As-H مدارية).

$B_3N_3H_6$ – 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 وN 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 يُمنَح 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} وD_{4h} على التوالي.

$[IF_6]^+$ ثماني الأوجه تامّ، في حين $[IF_6]^-$ هرم خماسي الأوجه بواسطة VSEPR (مثل IF_7 ولكن الزوج الحر في موقع محوري) وهو C_{5v}.

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} وC_{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-

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

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

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_{z2} إلى ذاته حيث يقع على امتداد محور z.

يدور كل من d_{x2-y2} 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 ليماثل 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

$= 4A_1 + A_2 + 5E$

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

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

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

٢- NH_3 (ينتمي للزمرة النقطية C_{3v})

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
الذرات غير المنزاحة	4	1	2
$\times\ \chi_{\text{ذرة غير منزاحة}}$	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 المنزاحة	4	0	0	4
$\times\, \chi_{\text{ذرة غير منزاحة}}$	3	–1	1	1
Γ_{3N}	12	0	0	4

ويُختزَل إلى :

$\Gamma_{3N} = 4A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 4B_2$ (= 3N 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 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 المنزاحة	4	1	2	4	1	2
$\times\, \chi_{\text{ذرة غير منزاحة}}$	3	0	–1	1	–2	1
Γ_{3N}	12	0	–2	4	–2	2

ويختزَل إلى:

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

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

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

٣-

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

والذي يُختزل إلى:

$\Gamma_{3N} = 10A_g + 5B_g + 5A_u + 10B_u$ (= 3N 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 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، $2z^2-x^2-y^2$ وهو كذلك نشط في الرامان فقط ؛ هذه الأشكال غير متماثلة وغير مستقطبة في الرامان.

T_2 : له تماثل $\mathbf{T_x}$ ، $\mathbf{T_y}$ ، $\mathbf{T_z}$ وxy ، yz ، zx وعليه فهو نشط في كل من تحت الحمراء والرامان ؛ حزمة الرامان غير مستقطبة لأن الشكل غير متماثل.

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

$[BrF_2]^+$: تتنبأ VSEPR ببناء زاوٍ ، 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 وE نشط في تحت الحمراء والرامان ؛ A_1 رامان ومستقطب ، E رامان غير مستقطب.

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

$= A_1$

$= A_1 + E$

$= 2A_1 + 2E$ زائدة A_1 إحدى

	رامان (سائل سم$^{-1}$)	تحت الحمراء (سائل سم$^{-1}$)
شد P=O A_1	1290 (مستقطب)	1292
شد P-Cl E	581 (غير مستقطب)	580
شد P-Cl A_1	486 (مستقطب)	487
تعوّق E	337 (غير مستقطب)	340
تعوّق A_1	267 (مستقطب)	267
تعوّق E	193 (غير مستقطب)	لا يمكن قياسه

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

$\Gamma_{N\text{-}N}$	1	1	1	1	$= A_g$
$\Gamma_{N\text{-}F}$	2	0	0	2	$= A_g + B_u$
$\Gamma_{F\text{-}N\text{-}N}$	2	0	0	2	$= A_g + B_u$
$\Gamma_{\text{خارج المستوى}}$	2	0	0	−2	$= A_u + B_g$

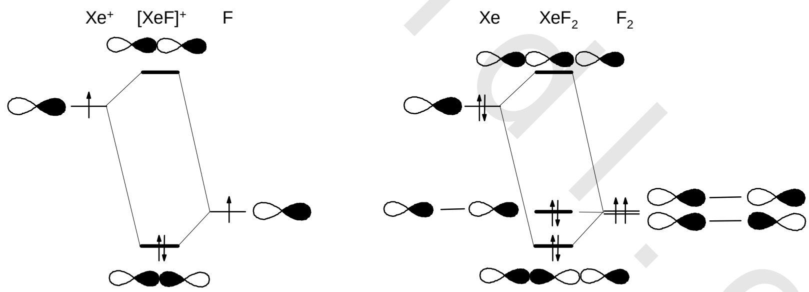
B_g زائدة (تقابل $\mathbf{R_x}$ ، $\mathbf{R_y}$)

		رامان (غاز، سم$^{-1}$)	تحت الحمراء (غاز، سم$^{-1}$)
شد N=N	A_g	1636 (مستقطب)	
شد N-F	A_g	1010 (مستقطب)	
شد N-F	B_u		989
تعوّق F-N-N	A_g	592 (مستقطب)	
تعوّق خارج المستوى	A_u أو B_u		412
تعوّق خارج المستوى	A_u أو B_u		360

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

الفصل السادس

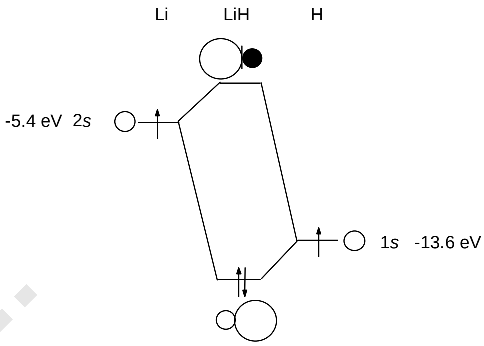
١-



في $[XeF]^+$، لدى Xe إلكترون واحد في p_z (يسمح بفقد إلكترون لتوليد كاتيون)، في حين لدى الفلور إلكترون واحد. رتبة الرابطة Xe-F هي1.

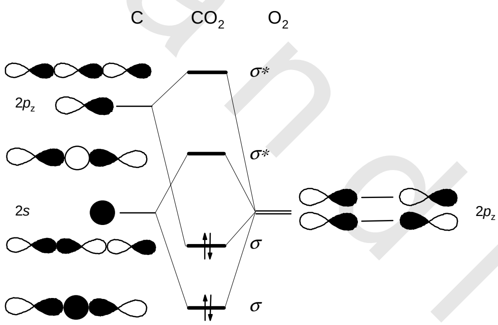
في XeF_2 عدد الإلكترونات الكلي يساوي 4 (Xe: 2، F: 1x2) وهي موزعة بالتساوي على م.ج. الرابطة وغير – الرابطة. رتبة الرابطة الكلية 1، أي 0.5 لكل رابطة Xe-F.

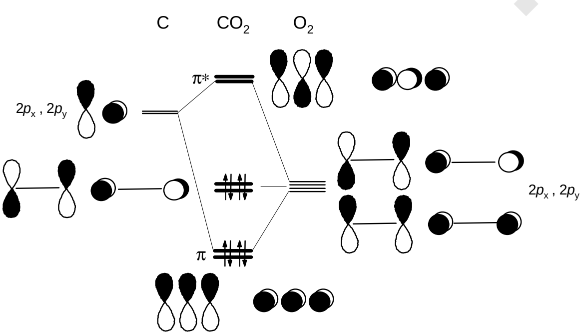
٣-



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

٤-





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 وp_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.

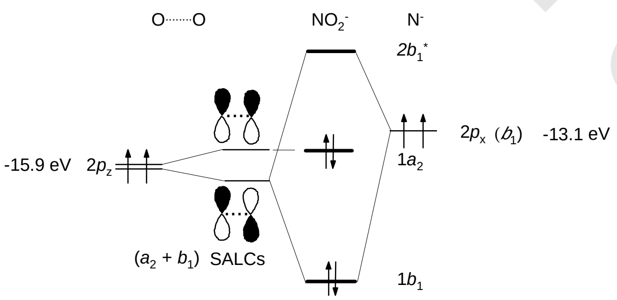
هناك اثنا عشر إلكتروناً رابطاً ككل (C: $2s^2\ 2p^2$ ؛ O $2p^4$) تملأ مداري م.ج. الرابطين σ، مداري π– رابطين، ومداري م.ج. غير الرابطين. رتبة الرابطة الكلية 4، أي أن رتبة الرابطة 2 لكل وحدة C—O.

الفصل السابع

١–

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

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

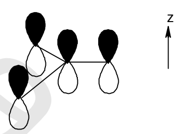


تساهم كل ذرة بإلكترون –π واحد، وبإلكترون –π إضافي للشحنة السالبة؛ لقد تم إسناد ذلك عشوائياً في مخطط م.ج.

رتبة الرابطة –π 1، أي 0.5 لكل رابطة –π N-O.

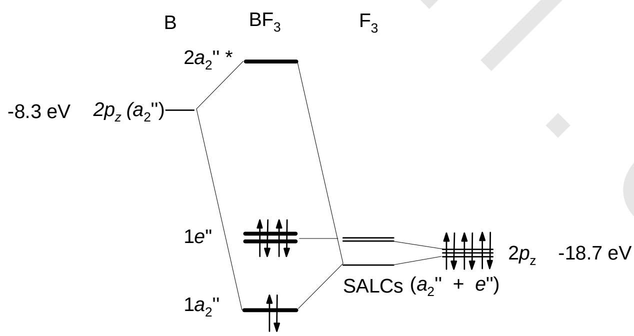
الفصل الثامن

١- يمكن اعتبار التهجين على البورون في BF_3 على 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 0.333 لكل رابطة B-F.

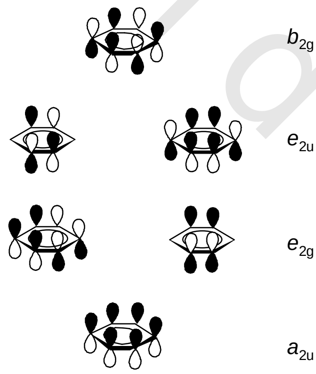
يجب أن يكون البورون حمض لويس قوي في BF_3 حيث (أ) لديه مدار p– فارغ قادر على استقبال زوج إلكتروني (ب) ويجب أن يكون $B^{\delta+}$ بالتأكيد بفضل وجود ثلاث فلورينات ذات كهروسالبية عالية. إلا أن تكوّن رابطة π– داخل الجزيء يعني أن p_z على البورون غير فارغ وبالتالي يكون حمض لويس ولكن ضعيف.

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

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

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



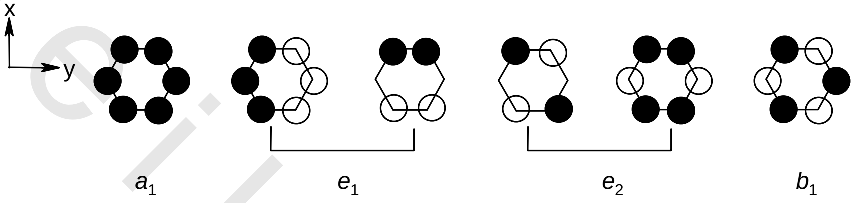
يمكن مراجعة رموز تماثل ا.خ.م.ت. لكل من a_{2u} وb_{2g} وذلك بمعالجة كل منها كوحدة متكاملة واحتساب 1، 0، –1 إذا لم تتحرك، تحركت أو انعكست تحت تأثير كل عمليات D_{6h} التماثلية؛ أما أزواج ا.خ.م.ت. ذات الرموز e فلا يمكن تناولها بهذه الطريقة.

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 وe_2 بإيجاد ما يقابلها من مدارات d– على الحديد.

م.ذ. على الحديد:

d_z2 : a_1
$d_x2_{-y}2$: e_2
d_{xy} : e_2
d_{xz} : e_1
d_{yz} : e_1

٥-

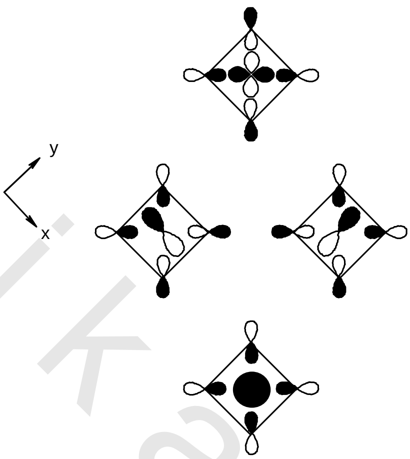
D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{F\ p}$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

ويختزل إلى: $a_{1g} + b_{1g} + e_u$ (وهو صحيح، حيث توقعنا أربع ا.خ.م.ت.)

تُقرأ رموز تماثل مدارات التكافؤ للزينون من جدول الصفات كالآتي:

s : a_{1g}
p_x, p_y : e_u
p_z : a_{2u}
d_{xy} : b_{2g}
d_{xz}, d_{yz} : e_g
$d_x2_{-y}2$: b_{1g}
d_z2 : a_{1g}

اتحادات م.ج. هي :



b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$)

e_u (p_x , p_y)

a_{1g} (s)

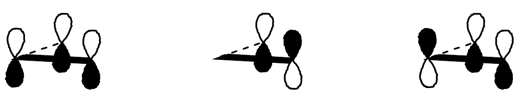
الفصل العاشر

٢-

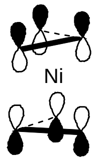
C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
$\Gamma_{6\,C\,pz}$	6	0	0	2

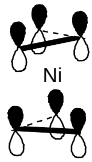
$= 2a_g + b_g + a_u + 2b_u$

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



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



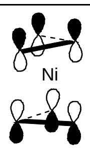
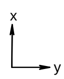
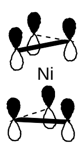


ψ_1 ψ_2

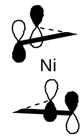
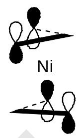
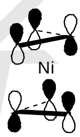
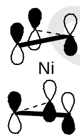
يظهر ψ_3-ψ_6 في الجدول أدناه :

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	$= a_g$

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

الرمز	م.ذ.	ا.خ.م.ت.
a_g	s, d_{x2-y2} (d_{z2}, 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 تمكّن من الانتقالات المسموحة – مغزلياً. تماثل μ هو A_1 + E، لذا تكامل الانتقالات يكون:

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

$A_1 \times A_1 \times A_1\ (=A_1)$ أو $A_1 \times E \times A_1$

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

$A_1 \times A_1 \times E$ أو $A_1 \times E \times E$ (A_1 يتضمن)

إذن كلا الانتقالين $^1A_1 \to {}^1A_1$ و $^1E \to {}^1A_1$ 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 تمكِّن من الانتقالات المسموحة - مغزلياً. تماثل μ هو $A_u + B_u$ ، لذا تكامل الانتقالات يكون :

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

عليه، فالانتقال $^1B_u \to {}^1A_g$ $(b_g \to a_u*)$ 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 :

$$(a_{2u})^2(e_g)^4 \to (a_{2u})^2(e_g)^3(b_{2u}*)^1 =$$
$$A_{1g} \times A_{2u} \times E_u\ (= E_g) \text{ أو } = A_{1g} \times E_u \times E_u\ (A_{1g} \text{ يتضمن})$$
$$(a_{2u})^2(e_g)^4 \to (a_{2u})^1(e_g)^4(b_{2u}*)^1 =$$
$$A_{1g} \times A_{2u} \times B_{1g}\ (= B_{2u}) \text{ أو } A_{1g} \times E_u \times B_{1g}\ (= E_u)$$

وعليه، فالانتقال $^1E_u \to {}^1A_{1g}$ $[(a_{2u})^2(e_g)^4 \to (a_{2u})^2(e_g)^3(b_{2u}*)^1]$ 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 لـ $(s)^1$، $m_l = 0$ و $m_s = ½$ وبالنسبة لـ $(p)^1$، $m_l = 1$، 0 أو -1 ، و$m_s = ½$

أقصى $L= 1$ ($m_l = 0$ لـ s و 1 لـ p) وأقصى $S = ½ + ½ =1$.

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 وS 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(الجزء١٢,٥):

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

بالنسبة لـ $\mathbf{^3T_{1g}}$ ، $\boldsymbol{S} = 1$ ($\mathbf{2S + 1 =3}$) ولـ $\mathbf{^2E_g}$ ، $\boldsymbol{S} = ½$

لذا أقصى $\boldsymbol{S} = {}^3/_2$ و$\mathbf{2S + 1} = 4$ ، وعليه:

$$(\boldsymbol{t}_{\mathbf{2g}})^4(\boldsymbol{e}_{\mathbf{g}})^1 = {}^3\mathbf{T}_{\mathbf{1g}} \times {}^2\mathbf{E}_{\mathbf{g}} = {}^4\mathbf{T}_{\mathbf{1g}} + {}^4\mathbf{T}_{\mathbf{2g}}$$

بالمثل:

$$(\boldsymbol{t}_{\mathbf{2g}})^3(\boldsymbol{e}_{\mathbf{g}})^2 = {}^4\mathbf{A}_{\mathbf{2g}} \times {}^3\mathbf{A}_{\mathbf{2g}} = {}^6\mathbf{A}_{\mathbf{1g}}$$

٥- لدى الحد المستقر أقصى S (= ½ + ½) وأقصى L. إن L = 6 (3+3) غير متوافق مع أقصى S، لذا فأقصى L تساوي 5 (3+2). الحد المستقر ^3H. باستخدام المعادلات رقم (١٢،٢ – ١٢،٦) وبوجود "+" في الصيغ (إلكترونات f هي u، لذا $f^2 = u \times u = g$) وينتج أن:

٦-

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_S	11	-1	-1	1	-1	11	1	-1	-1	-1

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

وينقسم ^3H إلى $^3T_{2g} + 2\,^3T_{1g} + {^3E_g}$ ؛ 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:

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

فقط $^2E \leftarrow {}^2T_2$ يتضمن التمثيل غير – القابل للاختزال تام التماثل لزمرته (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.

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

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

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:

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

٢- $^2E_g = (e_g)^1$ ، 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:

$^4A_{2g} \times {}^2E_g = {}^5E_g + {}^3E_g$ (انظر الجدول ٢,١٣ لاتحادات التعدديات المغزلية)

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

$^2T_{1g} \times {}^2E_g = {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$ ؛ $^2T_{2g} \times {}^2E_g$ تؤدي إلى نفس النتيجة:

وككل:

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

التساوي:

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

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

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

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

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	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
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	2cos72	2cos144	0	2	2cos72	2cos144	0	(T_x, T_y)	
E_2'	2	2cos144	2cos72	0	2	2cos144	2cos72	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	2cos72	2cos144	0	-2	-2cos72	-2cos144	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2cos144	2cos72	0	-2	-2cos144	-2cos72	0		

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)	(xz, yz)
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	2cos72	2cos144	0	2	2cos72	2cos144	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2cos144	2cos72	0	2	2cos144	2cos72	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	2cos72	2cos144	0	-2	-2cos72	-2cos144	0	(T_x, T_y)	
E_{2u}	2	2cos144	2cos72	0	-2	-2cos144	-2cos72	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_x)	
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	2cosΦ	….	0	2	-2cosΦ	….	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	2cos2Φ	….	0	2	2cos2Φ	….	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	2cosΦ	….	0	-2	2cosΦ	….	0	(T_x, T_y)	
Δ_u	2	2cos2Φ	….	0	-2	-2cos2Φ	….	0		

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي – إنجليزي

أ

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

ب

بداية	Onset

بنفسجي	Purple

ت

تباديل وضعية	Permutation
تبرير	Rationalize
تحت – مستوى	Microstate
تراتب هيكلي	Hierarchy
ترتيب	Arrangement
تساوي	Degeneracy
تسمية	Nomenclature
تشكيل فراغي	Conformation
تعادلية	Pairity
تعالق	Correlation
تعددية مغزلية	spin multiplicity
تعديل	Adapt
تفاعل	Reactivity
تلميح	Hint
تماثل	Symmetry
تنزاح	Shift

ث

ثلاثية	Triplet
ثنائي قطب	Dipole
ثنائية	Binary

ج

ثنائية السن	Bidentate

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

شذوذ	anomaly
شطر	moiety
شظية	fragment
شقب	slit
شكل	mode

ص

صنف	species

ط

طاقة الاقتران	pairing energy
طائفة	class
طور	phase

ظ

ظلي	eclipsed

ع

عدم التقاطع	non-crossing
عشروني الأوجه	icosahedron
عقدة	node
عكس متماثل	anti-symmetric
علامة رمزية	notation
عمودي	mer

غ

غزل مرتفع	high spin
غزل منخفض	low spin

غير متماثل	asymmetric

ف

فائض	redundant
فجوة	gap
فص	lobe
في – الطور	in-phase

ق

قاعدة	rule
قاعدة تمثيل	basis set
قسم	part
قلب الذرة	core
قمة	apex
قيد – مدخل – تدوين	entry

ك

كثيفة	intense
كينونة	entity

ل

لا انطباقي	chiral

م

م.ج.	MO
م.ذ.	AO
متصلة	ligand
متعاقب	staggered

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

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

ن

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

هـ

هرم ثلاثي مزدوج	trigonal bipyramid
هيئة	configuration

و

وسم	Label
وصفي	pictorial

ي

يتطابق	Map onto
يضطرب	perturbe
يكافيء	match
ينطبق	superimposed

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	لاانطباقي
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 صوري
entity	كينونة

قيد - مدخل - تدوين	entry
مداري	equatorial

F

سطحي	fac
مضروب	factorial
مخطط انسيابي	flow chart
محظور	forbidden
شظية	fragment
مجموعة فعالة	functionality

G

فجوة	gap
شبكة	grid

H

تراتب هيكلي	hierarchy
غزل مرتفع	high spin
تلميح	hint
اصطلاحية الثقب	hole formalism
أ.م.ج.م.	HOMO
التكافؤ الفائق	hypervalency

I

عشروني الأوجه	icosahedron
مطابق	identical
في - الطور	in-phase
كثيفة	intense

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	يكافىء
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	عدم التقاطع
normalization	التسوية
notation	علامة رمزية

O

offset	انزياح
onset	بداية
order	رتبة
orthogonal	متعامد
out-of-phase	خارج – الطور

P

pairing energy	طاقة الاقتران
pairity	تعادلية
part	قسم
permutation	تباديل وضعية
perturbe	يضطرب
phase	طور
pictioral	وصفي
polarisability	استقطاب
polygon	متعدد الأوجه
precursor	نذير
projection	إسقاط
projection operator	معامل الإسقاط
propeller molecule	مراوح جزيئية
purple	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

مثلثي	trigonal
هرم ثلاثي مزدوج	trigonal bipyramid
ثلاثية	triplet

V

رأس	vertex
انتقالي – اهتزازي	vibronic
نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ	VSEPR theory

كشاف الموضوعات

هـ