

www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com



دانشگاه پیام نور

عنوان درس : نظریه گروه در شیمی

تعداد واحد : ۳ واحد

منبع : کاربرد شیمیایی نظریه گروه

مؤلف : فرانک آلبرت کاتن

تهیه کننده : دکتر محمد حکیمی

فهرست:

فصل ۱	تعاریف و قضایای نظریه گروه
فصل ۲	تقارن مولکولی و گروههای تقارن
فصل ۳	نمایش گروهها
فصل ۴	نظریه گروه و مکانیک کوانتوم
فصل ۵	ترکیبات خطی تقارن - سازگار
فصل ۶	نظریه اوربیتال مولکولی از دیدگاه تقارن
فصل ۷	اوربیتالهای هیبریدی و اوربیتالهای مولکولی برای مولکولهای AB_n
فصل ۸	نظریه میدان لیگند
فصل ۹	ارتعاشات مولکولی

فصل اول: تعاریف و قضایای نظریه گروه

گروه:

مجموعه عناصری که طبق قواعد معینی در رابطه متقابل با یکدیگرند گروه نام دارد.

مثال:

- مجموعه اعداد صحیح

اگر حاصل ضرب اعضاء یک گروه با هم تعویض پذیر باشد به آن گروه آبدلی گفته می شود.

خواص گروه:

۱- حاصل ضرب هر عنصر گروه در خودش و در هر یک از دیگر عناصر مجموعه باید عنصری از آن مجموعه باشد.

خواص گروه:

۲- در گروه باید عنصری باشد که با سایر عناصر گروه تعویض پذیر باشد و پس از ضرب در هر یک از عناصر گروه آنها را بدون تغییر باقی بگذارد این عنصر، عنصر همانی (E) نام دارد.

$$EX = XE = X$$

خواص گروه:

۳- قانون شرکت پذیری باید برای تمام عناصر گروه معتبر باشد.

$$A(BC) = (AB)C$$

$$(AB)(CD)(EF)(GH) = A(BC)(DE)(FG)H = \dots$$

خواص گروه:

۴- هر عنصر گروه باید دارای یک عنصر معکوس باشد که عضوی از آن گروه به شمار رود.

$$RS = SR = E$$

- معکوس حاصل ضرب دو یا چند عنصر برابر است با حاصل ضرب معکوس این عناصر به ترتیب عکس.

$$(ABC \dots XY)^{-1} = Y^{-1}X^{-1} \dots C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

مرتبه گروه:

تعداد عناصر یک گروه مرتبه گروه (h) نام دارد.

یک گروه می تواند متناهی یا نامتناهی باشد.

جدول ضرب گروه:

جدولی است که در آن حاصل ضرب تک تک اعضای گروه آورده شده است.

قضیه نوآرایی: در هر ردیف و هر ستون از جدول ضرب یک گروه، هر یک از عناصر فقط یک بار ظاهر می شوند.

G_7	E	A
E	E	A
A	A	E

G_7	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

گروههای دوری:

گروهی است که از یک عنصر و توانهای آن تشکیل شده است. یعنی شامل یک عنصر مثل X و کلیه h توان آن تا $X^h = E$ می باشد.

گروههای دوری همگی آبدلی هستند.

مثال ۱:

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

$$X = A \quad X^2 = C$$

$$X^3 = B \quad X^4 = E$$

گروههای دوری:

مثال ۲:

$G_6^{(V)}$	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
<i>A</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>B</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>A</i>
<i>C</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>D</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>E</i>
<i>F</i>	<i>F</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>D</i>

زیرگروه:

گروههای کوچکی که در یک گروه بزرگتر یافت می شوند ، زیر گروه نام دارند.

مرتبۀ هر زیرگروه مانند g از گروهی با مرتبۀ h باید یکی از مقسوم علیه های h باشد.

مثال:

	E	A
E	E	A
A	A	E

عناصر مزدوج (تبدیل تشابه):

اگر A و X دو عنصر از یک گروه باشند و حاصلضرب $X^{-1}AX$ معادل عنصر دیگری مثل B از آن گروه باشد، عنصر B تبدیل تشابه (مزدوج) عنصر A تحت تاثیر X است.

$$B = X^{-1}AX$$

خواص عناصر مزدوج (تبدیل تشابه):

۱- هر عنصر مزدوج خود است.

$$A \Rightarrow X^{-1}A$$

۲- اگر A مزدوج B باشد، B نیز مزدوج A است.

$$A \Rightarrow X^{-1}B$$

$$B \Rightarrow Y^{-1}A$$

۳- اگر A با B و C مزدوج باشد، B و C نیز با هم مزدوج می باشند.

طبقه گروه:

مجموعه کاملی از عناصر یک گروه که مزدوج یکدیگر می باشند ، طبقه گروه نام دارد.

مرتبه های تمام طبقات ، ضربهای صحیحی از مرتبه گروه می باشد.

$$E^{-1}EE = EEE = E$$

$$A^{-1}EA = A^{-1}AE = E$$

$$B^{-1}EB = B^{-1}BE = E$$

$$E^{-1}DE = D$$

$$A^{-1}DA = F$$

$$B^{-1}DB = F$$

$$C^{-1}DC = F$$

$$D^{-1}DD = D$$

$$F^{-1}DF = D$$

$$E^{-1}AE = A$$

$$A^{-1}AA = A$$

$$B^{-1}AB = C$$

$$C^{-1}AC = B$$

$$D^{-1}AD = B$$

$$F^{-1}AF = C$$

فصل دوم: تقارن مولکولی و گروه‌های تقارن

عمل تقارنی:

یعنی حرکت دادن یک جسم به طوری که بعد از انجام آن حرکت ، هر نقطه از جسم بر نقطه ای معادل از آن جسم در همان موقعیت اولیه منطبق گردد.

عنصر تقارنی:

واقعیتی است هندسی مثل نقطه ، خط یا صفحه که یک یا چند عمل تقارن نسبت به آن انجام می شود.

- یک عمل تقارنی فقط نسبت به عنصر تقارن آن قابل تعریف است.

عنصر تقارن

عمل یا اعمال تقارنی

۱- صفحه

تصویر در صفحه

۲- مرکز تقارن یا مرکز وارونگی

وارونگی همه آنها نسبت به مرکز

۳- محور (چرخشی) متعارف

يك یا چند چرخش حول محور

۴- محور (چرخشی) نامتعارف

اعمال يك یا چند بار عمل متناوب

چرخش و انعکاس در صفحه عمود

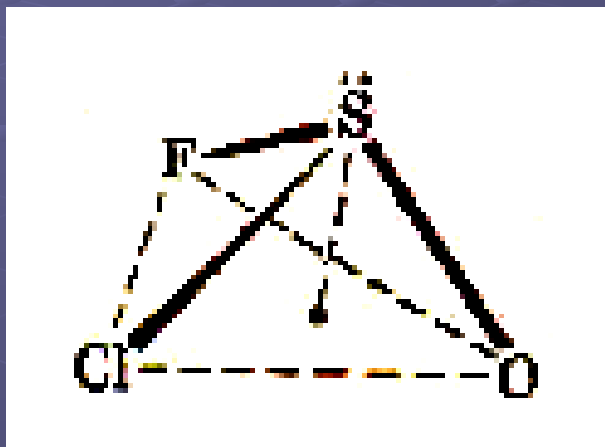
بر محور چرخش

صفحه تقارن (σ):

صفحه ای است که جسم را به دو نیمه که تصویر آینه ای یکدیگر باشند، تقسیم می کند.

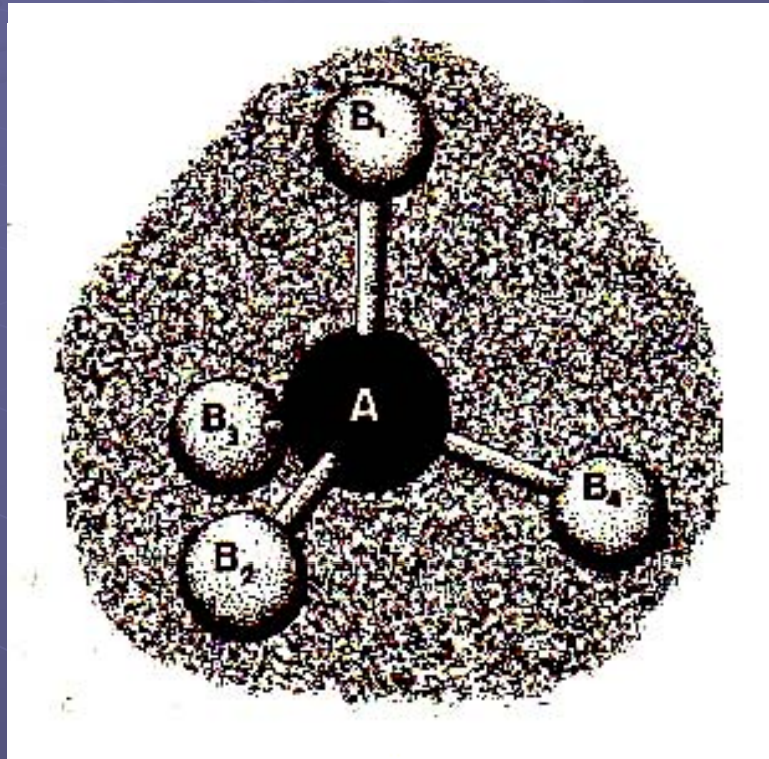
$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma^n = E \\ \sigma^n = \sigma \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{اگر } n \text{ زوج باشد} \\ \text{اگر } n \text{ فرد باشد} \end{array}$$

مولکولهایی که تعداد اتمهای آنها فرد و نوع اتمها نیز در آنها مختلف باشد، فاقد صفحه تقارن هستند.

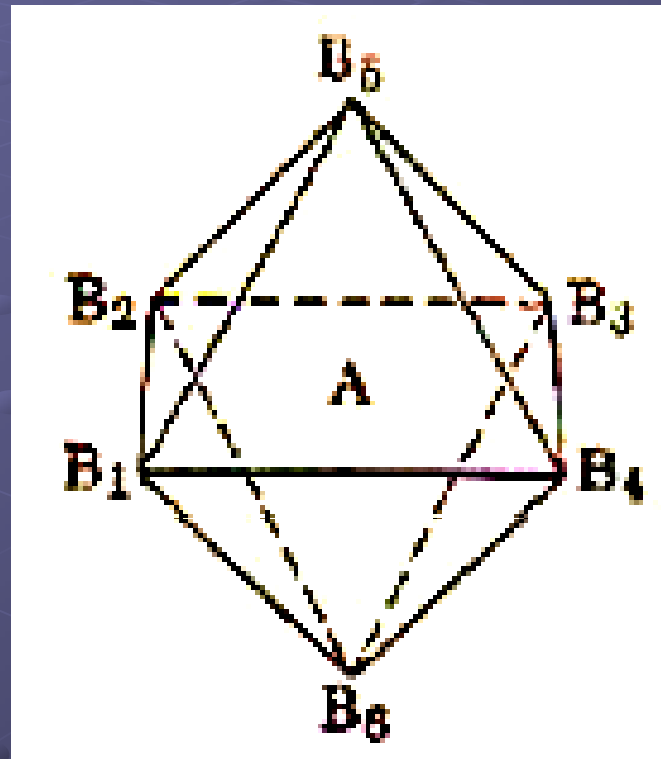


مولکولهای خطی دارای بینهایت صفحه تقارن می باشند.

مولکولهای چهاروجهی منتظم دارای شش صفحه تقارن می باشند.



مولکولهای هشت وجهی منتظم دارای نه صفحه تقارن می باشند.



مرکز تقارن (i):

اگر خط مستقیمی از یکی از نقاط مولکول به مرکز مولکول وصل کنیم و آن را به همان اندازه ادامه دهیم و به وضعیت مشابهی برخورد کنیم ، مولکول دارای مرکز تقارن خواهد بود.

هنگام عمل قرینه یابی مختصات هر اتم از (X, Y, Z) به $(-X, -Y, -Z)$ تبدیل می شود.

$$\left\{ \begin{array}{l} i^n = E \\ i^n = i \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{اگر } n \text{ زوج باشد} \\ \text{اگر } n \text{ فرد باشد} \end{array}$$

مولکولهای دارای مرکز تقارن:

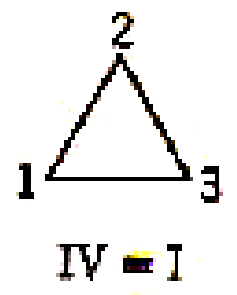
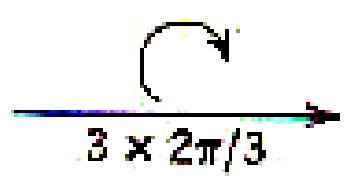
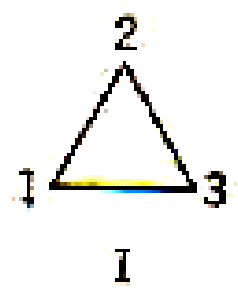
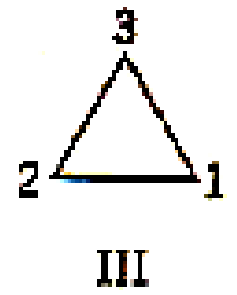
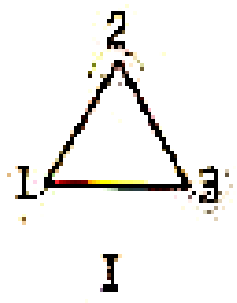
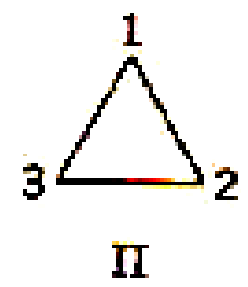
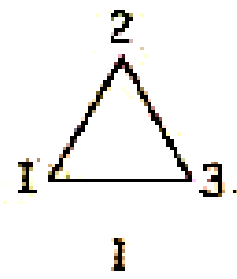
- مولکولهای AB_6 هشت وجهی
- مولکولهای AB_4 مسطح
- مولکولهای مسطح AB_2C_2 ترانس
- مولکولهای ABA خطی
- بنزن
- اتیلن

محور دوران متعارف (C_n):

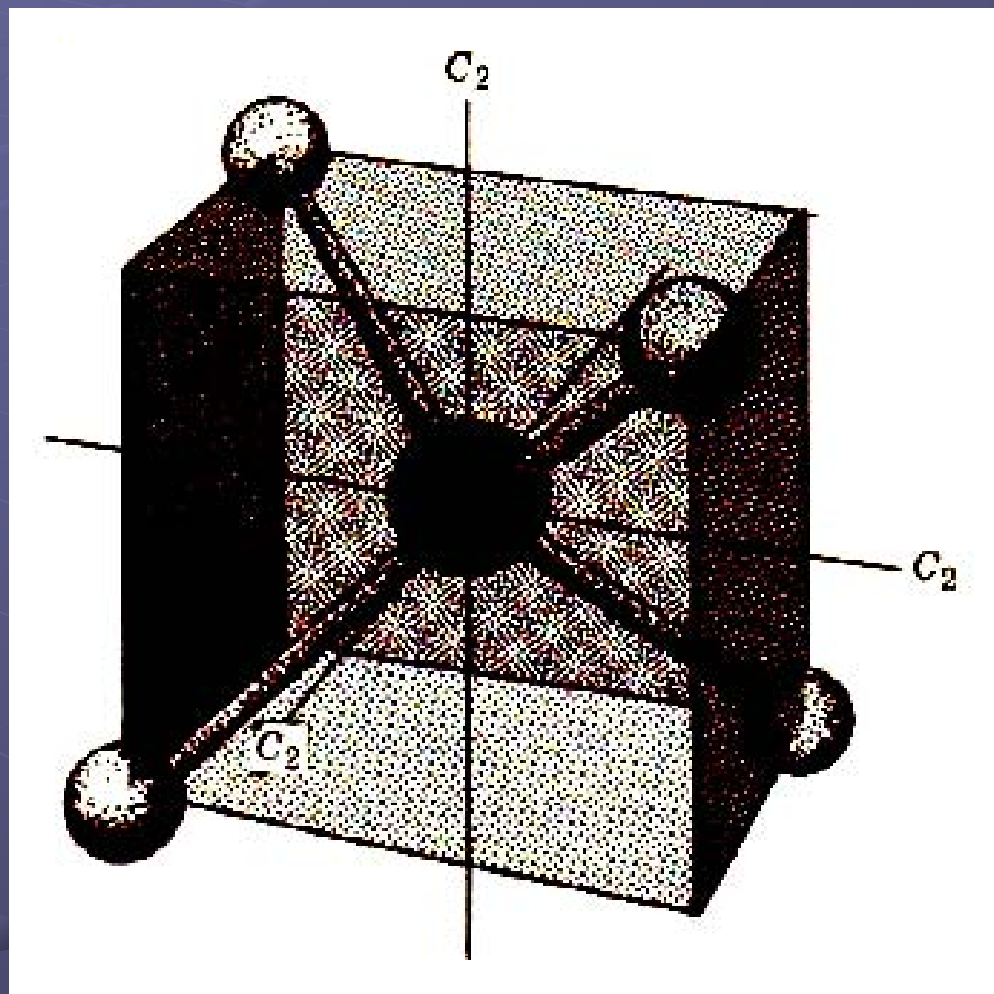
خطی است که اگر مولکول را به اندازه زاویه $2\pi/n$ حول آن دوران دهیم ، مولکول به وضعیتی غیر قابل تشخیص از حالت اولیه برسد. n مرتبه محور نام دارد.

محور دوران C_n دارای n عمل تقارنی است.

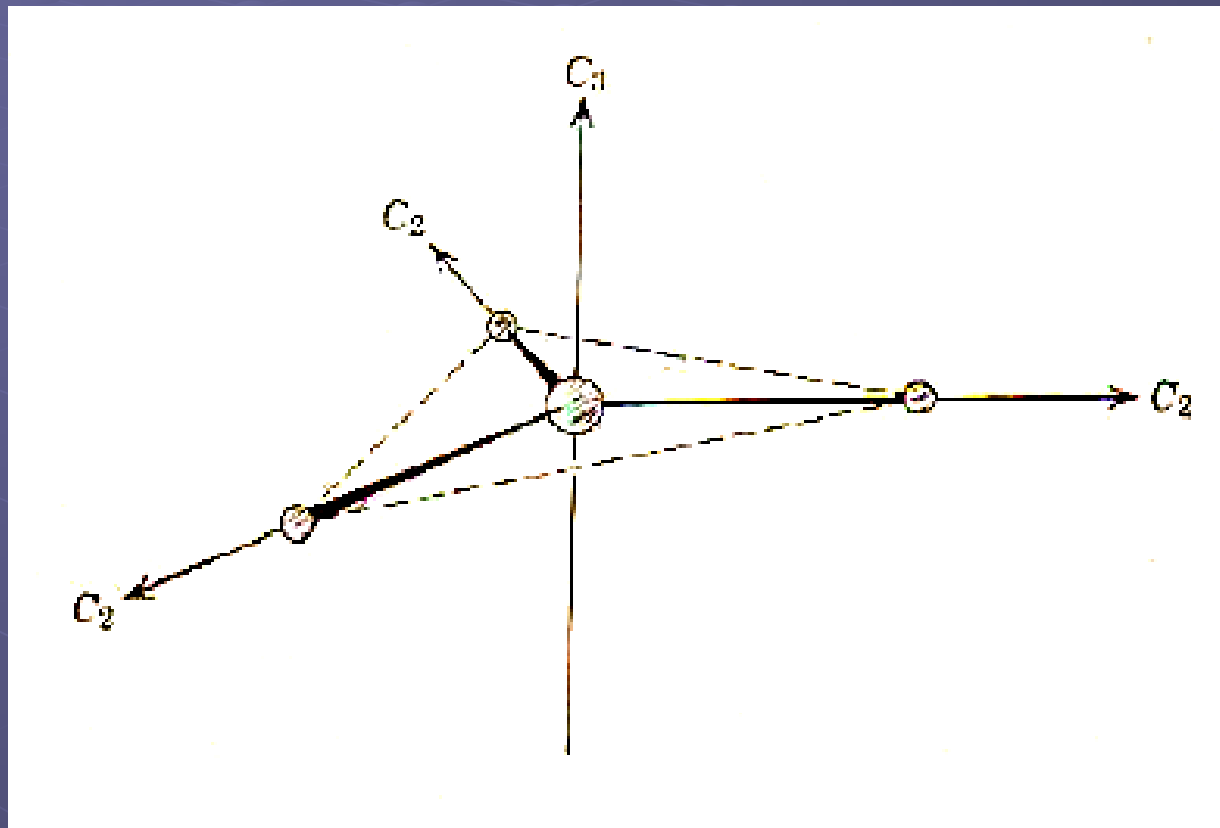
$$C_n^n, C_n^{n-1}, \dots, C_n^2, C_n^1$$



محورهای C_2 در ماکولهای چهار وجهی



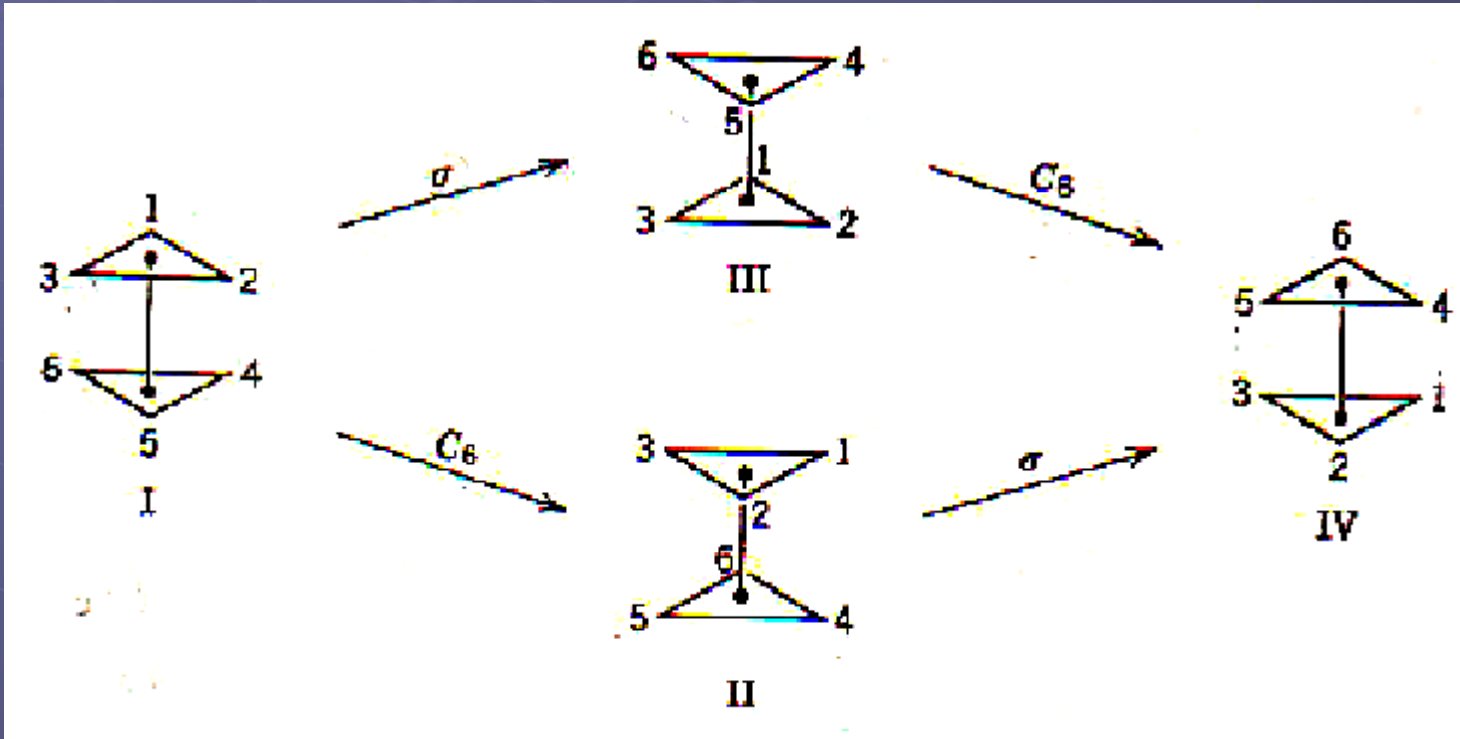
محورهای C_3 و C_2 در موکولهای AB_3 مسطح

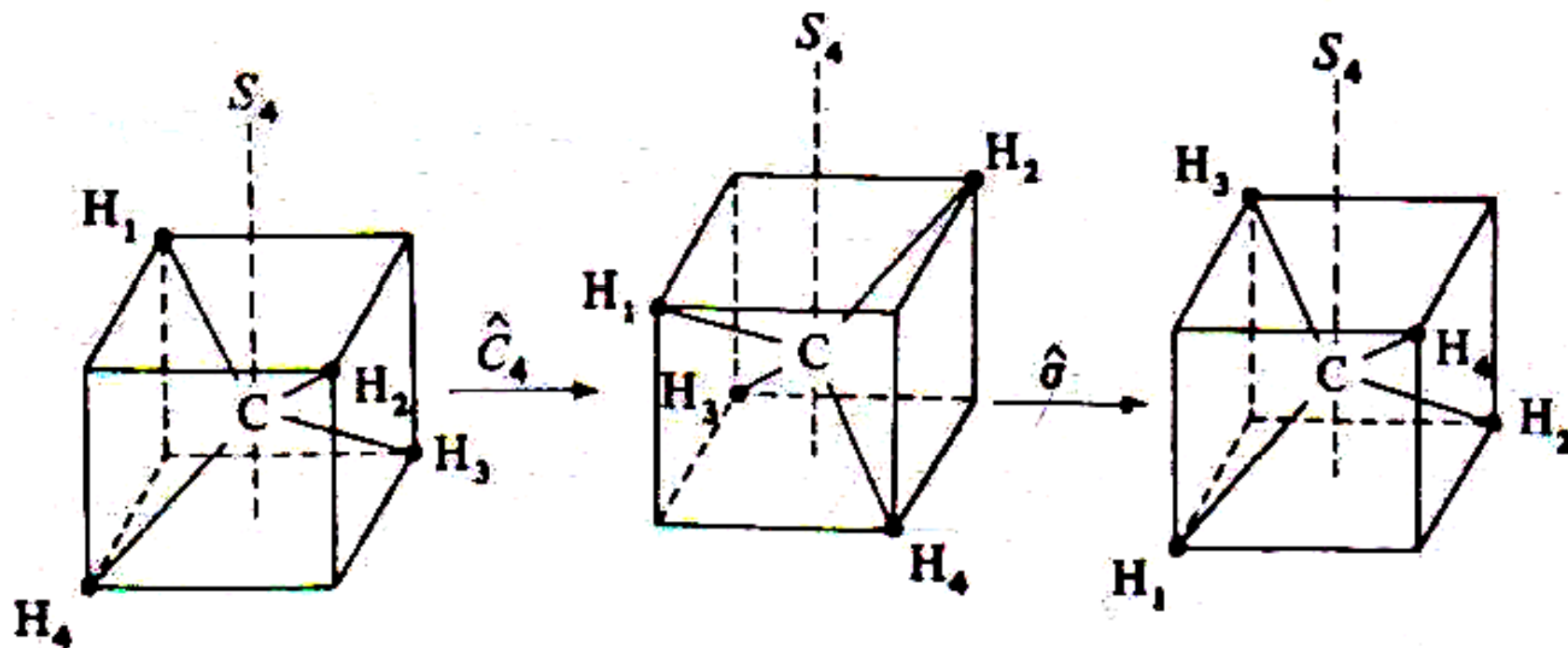


محور دوران مرکب (S_n):

یک دوران و به دنبال آن یک انعکاس نسبت به صفحه ای عمود بر محور دوران

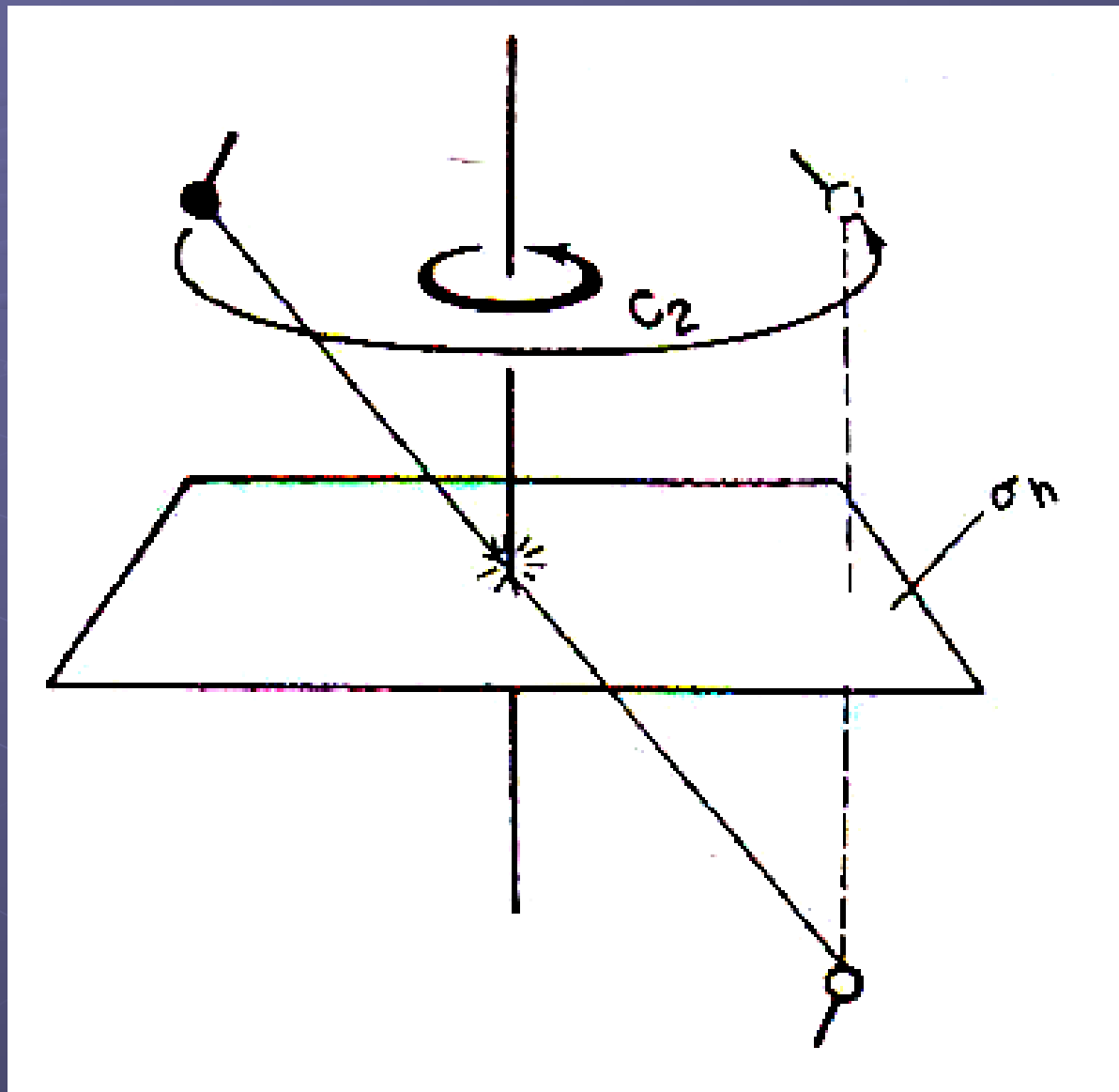
$$S_n = C_n \cdot \sigma_h$$

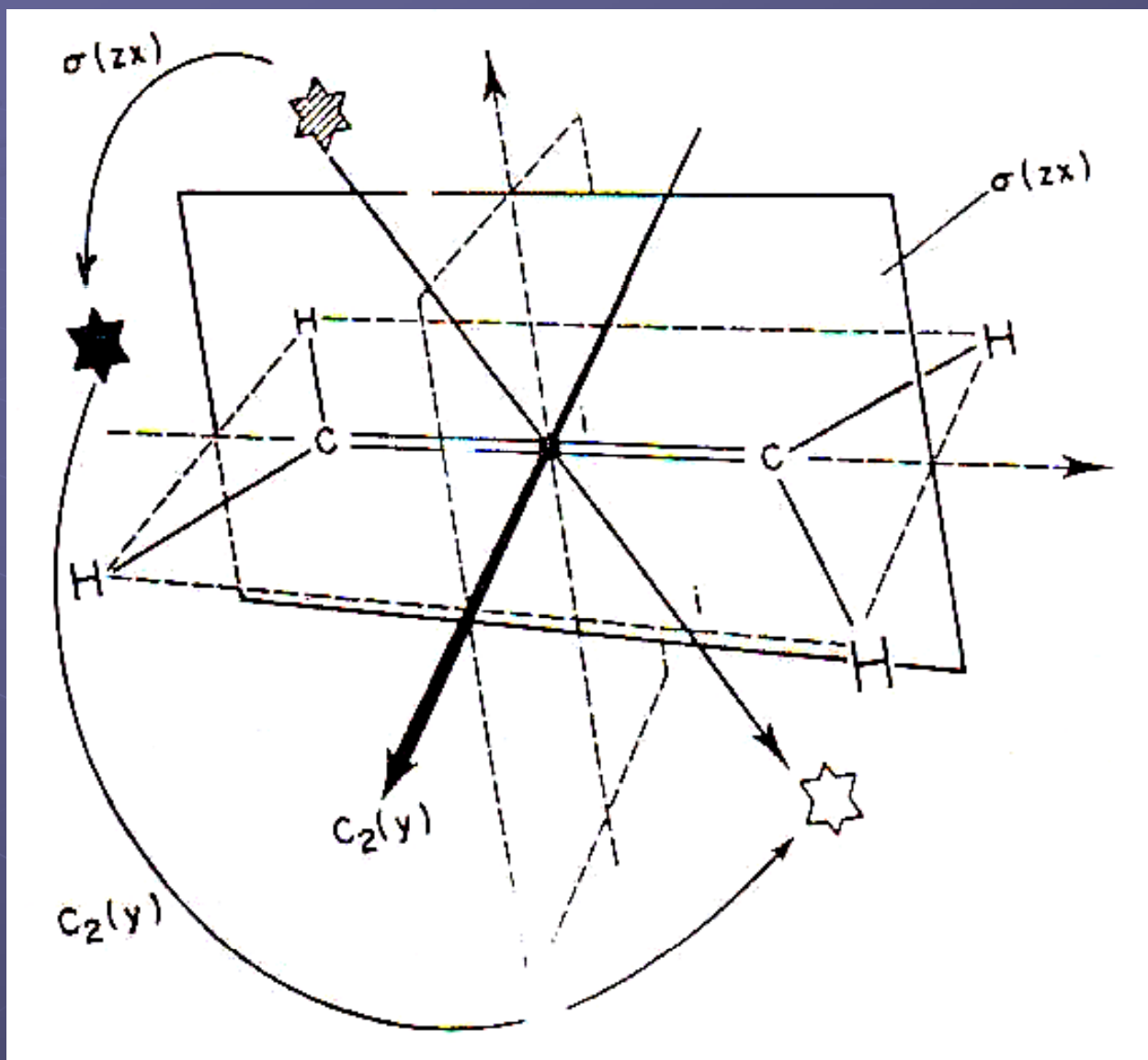




طرح عمل تقارن S_4 که از ترکیب دو عمل تقارن C_4 و σ_h حاصل شده است (در مولکول چهار وجهی منتظم)

SCGF





$$S_n^m = O_n^m \cdot C_n^m$$

$$S_n^m = q_n^m \cdot C_n^m$$

اگر m فرد باشد:

$$S_n^m = C_n^m$$

اگر m زوج باشد:

اگر مرتبه محور دوران مرکب ، فرد باشد ، دارای Π عمل تقارنی است:

$$\begin{aligned}
 S_{\sigma}^1 &= \sigma_h C_{\sigma}^1 = S_{\sigma}^1 \\
 S_{\sigma}^2 &= \sigma_h^2 C_{\sigma}^2 = EC_{\sigma}^2 = C_{\sigma}^2 = C_{\sigma}^1 \\
 S_{\sigma}^3 &= \sigma_h^3 C_{\sigma}^3 = \sigma_h C_{\sigma}^3 = S_{\sigma}^3 \\
 S_{\sigma}^4 &= \sigma_h^4 C_{\sigma}^4 = EE = E
 \end{aligned}$$

اگر مرتبه محور دوران مرکب ، زوج باشد ، دارای $2n$ عمل تقارنی است:

$$S_{\Delta}^1 = \sigma_h^1 C_{\Delta}^1 = S_{\Delta}^1$$

$$S_{\Delta}^2 = \sigma_h^2 C_{\Delta}^2 = EC_{\Delta}^2 = C_{\Delta}^2$$

$$S_{\Delta}^3 = \sigma_h^3 C_{\Delta}^3 = \sigma_h C_{\Delta}^3 = S_{\Delta}^3$$

$$S_{\Delta}^4 = \sigma_h^4 C_{\Delta}^4 = EC_{\Delta}^4 = C_{\Delta}^4$$

$$S_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h^{\Delta} C_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h E = \sigma_h$$

$$S_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h^{\Delta} C_{\Delta}^{\Delta} = EC_{\Delta}^{\Delta} = C_{\Delta}^{\Delta} C_{\Delta}^1 = C_{\Delta}^1$$

$$S_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h^{\Delta} C_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h C_{\Delta}^{\Delta} C_{\Delta}^2 = \sigma_h EC_{\Delta}^2 = \sigma_h C_{\Delta}^2 = S_{\Delta}^2$$

$$S_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h^{\Delta} C_{\Delta}^{\Delta} = EC_{\Delta}^{\Delta} = C_{\Delta}^{\Delta} C_{\Delta}^3 = C_{\Delta}^3$$

$$S_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h^{\Delta} C_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h C_{\Delta}^{\Delta} C_{\Delta}^4 = \sigma_h EC_{\Delta}^4 = \sigma_h C_{\Delta}^4 = S_{\Delta}^4$$

$$S_{\Delta}^{\Delta} = \sigma_h^{\Delta} C_{\Delta}^{\Delta} = EC_{\Delta}^{\Delta} C_{\Delta}^{\Delta} = EEE = E$$

عنصر یکسانی:

حالت ویژه ای از محور دوران محض با مرتبه ۱ است. عمل تقارن مربوط به آن هر مولکولی را بدون تغییر می گذارد.

حاصلضرب اعمال تقارنی:

حاصلضرب اعمال تقارنی عبارتست از یک عمل تقارنی که نتیجه ای یکسان با اجرای مرحله به مرحله دو یا چند عمل تقارنی دیگر دارد.

$$YX = Z$$

ابتدا عمل X و سپس عمل Y انجام می گیرد.

مثال



نتیجه:



عناصر تقارن هم ارز:

اگر بتوان عنصر تقارن A را با اجرای عمل تقارن عنصری مثل X به عنصر B تبدیل کرد، می توان عنصر B را با اجرای عمل X^{-1} دوباره به A تبدیل کرد. در اینصورت عناصر A و B عناصر هم ارز هستند.

مثال: در مولکولهای مثلثی مسطح BF_3 محورهای C_2 عناصر هم ارز هستند.

اتمهای هم ارز:

اتمهایی از یک مولکول هستند که می توانند توسط اعمال تقارنی با یکدیگر تعویض شوند.

اتمهای هم ارز از نظر شیمیایی یکسان هستند.

قواعد حاصلضرب بین اعمال تقارنی:

- ۱- حاصلضرب دو چرخش متعارف ، یک چرخش متعارف است.
- ۲- حاصلضرب دو انعکاس در صفحات A و B که نسبت به هم زاویه φ می سازند ، چرخشی است به اندازه 2φ حول فصل مشترک این دو صفحه.
- ۳- وجود یک محور C_n در یک صفحه ، مستلزم وجود n صفحه است که با یکدیگر زاویه $2\pi/2n$ می سازند.
- ۴- حاصلضرب دو چرخش حول محورهایی که با یکدیگر زاویه θ می سازند برابر است با چرخشی به اندازه 2θ حول محوری که عمود بر صفحه محورهای C_2 است.
- ۵- یک محور چرخشی متعارف از مرتبه زوج که عمود بر یک صفحه انعکاسی است ، وجود یک مرکز تقارن را الزامی می سازد.

اعمال تعویض پذیر:

- ۱- دو چرخش حول یک محور
- ۲- انعکاسها در صفحات عمود بر هم
- ۳- عمل وارونسازی نسبت به مرکز تقارن یا هر نوع انعکاس و چرخش
- ۴- دو چرخش C_2 حول محورهای عمود بر هم
- ۵- عمل چرخش و انعکاس در صفحه ای که عمود بر محور چرخش است

مولکولهای نامتقارن:

مولکولهایی که بر تصاویر آینه ای خود منطبق نباشند ، مولکول نامتقارن نام دارند.

مولکولهای نامتقارن فاقد هر نوع محور چرخشی نامتعارف می باشند.

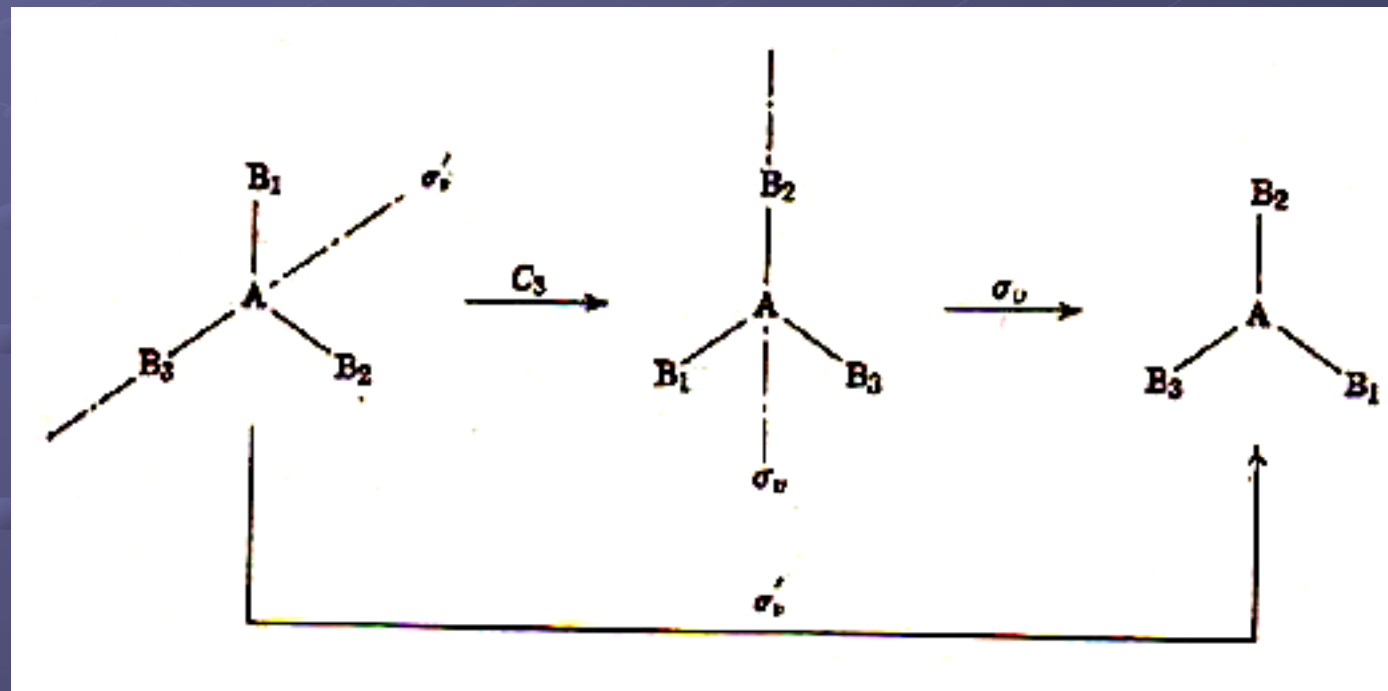
گروه های نقطه ای تقارن:

مجموعه اعمال تقارنی یک مولکول ، یک گروه تشکیل می دهند.

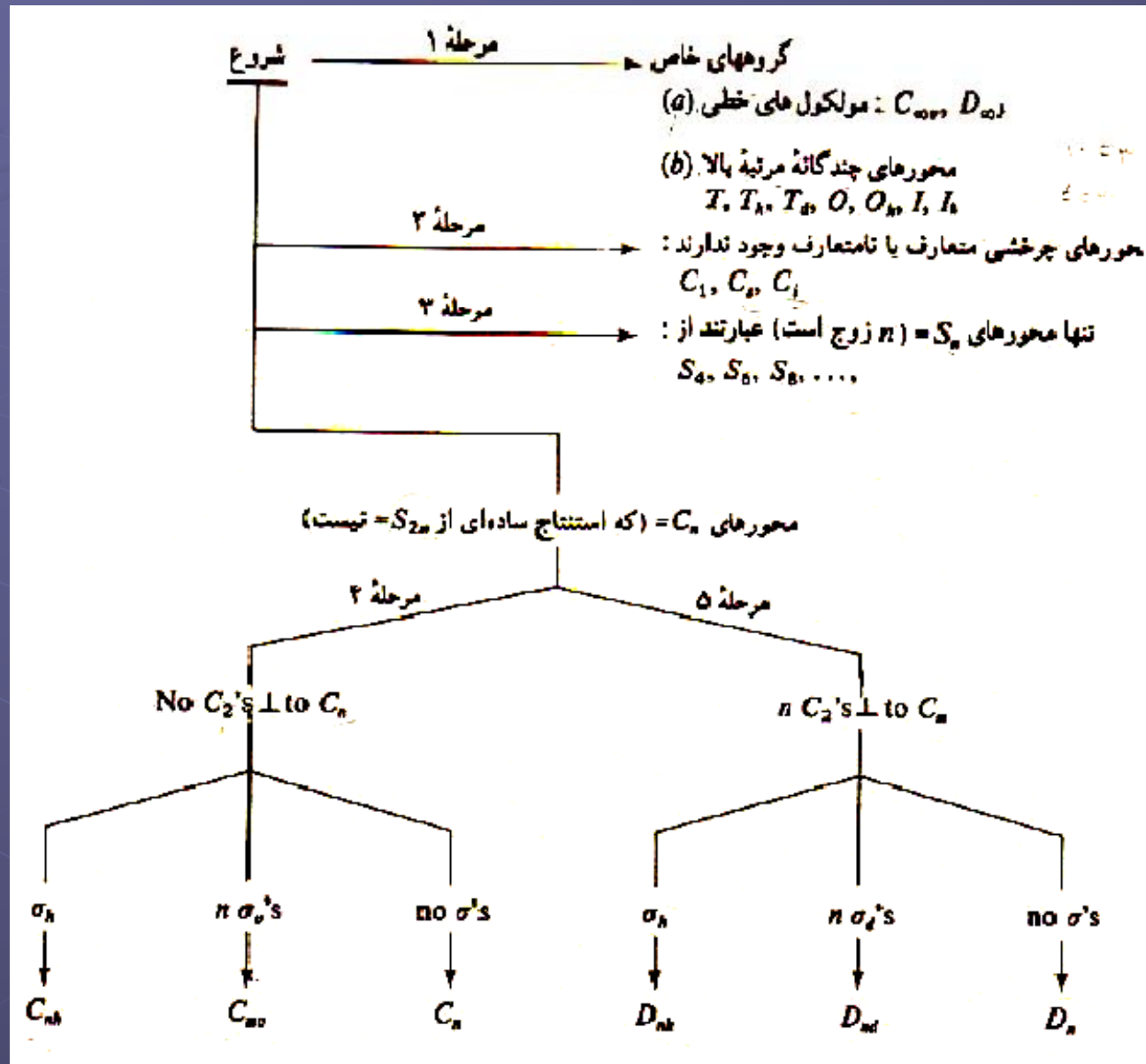
گروه نقطه ای نشاندهنده تقارن یک جسم با توجه به عناصر تقارنی آن است.

مثال:

اعمال تقارنی مولکول BF_3 :



تعیین گروه‌های نقطه‌ای یک مولکول:



گروه های نقطه ای مولکولهای خطی:

- اگر مولکول متقارن باشد ، گروه نقطه ای $D_{\infty h}$ است.

- اگر مولکول نامتقارن باشد ، گروه نقطه ای $C_{\infty v}$ است.

اجسام افلاطونی:

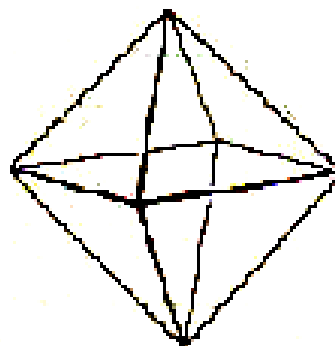
- کلیه وجوه آن چندضلعی منتظم است که با یکدیگر هم ارزند.

- کلیه رئوس آن هم ارزند.

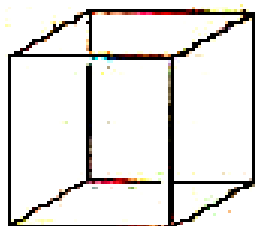
- کلیه اضلاع آن هم ارزند.



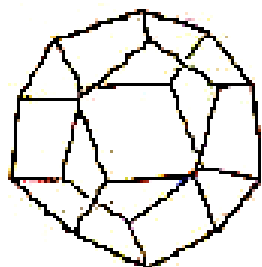
مثلث متساوی الاضلاع ۴ وجهی
۴ وجه
۴ رأس
۶ ضلع



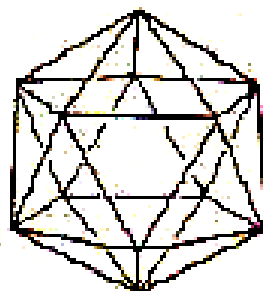
مثلث متساوی الاضلاع ۸ وجهی
۸ وجه
۶ رأس
۱۲ ضلع



مربع منظمی
۶ وجه
۸ رأس
۱۲ ضلع



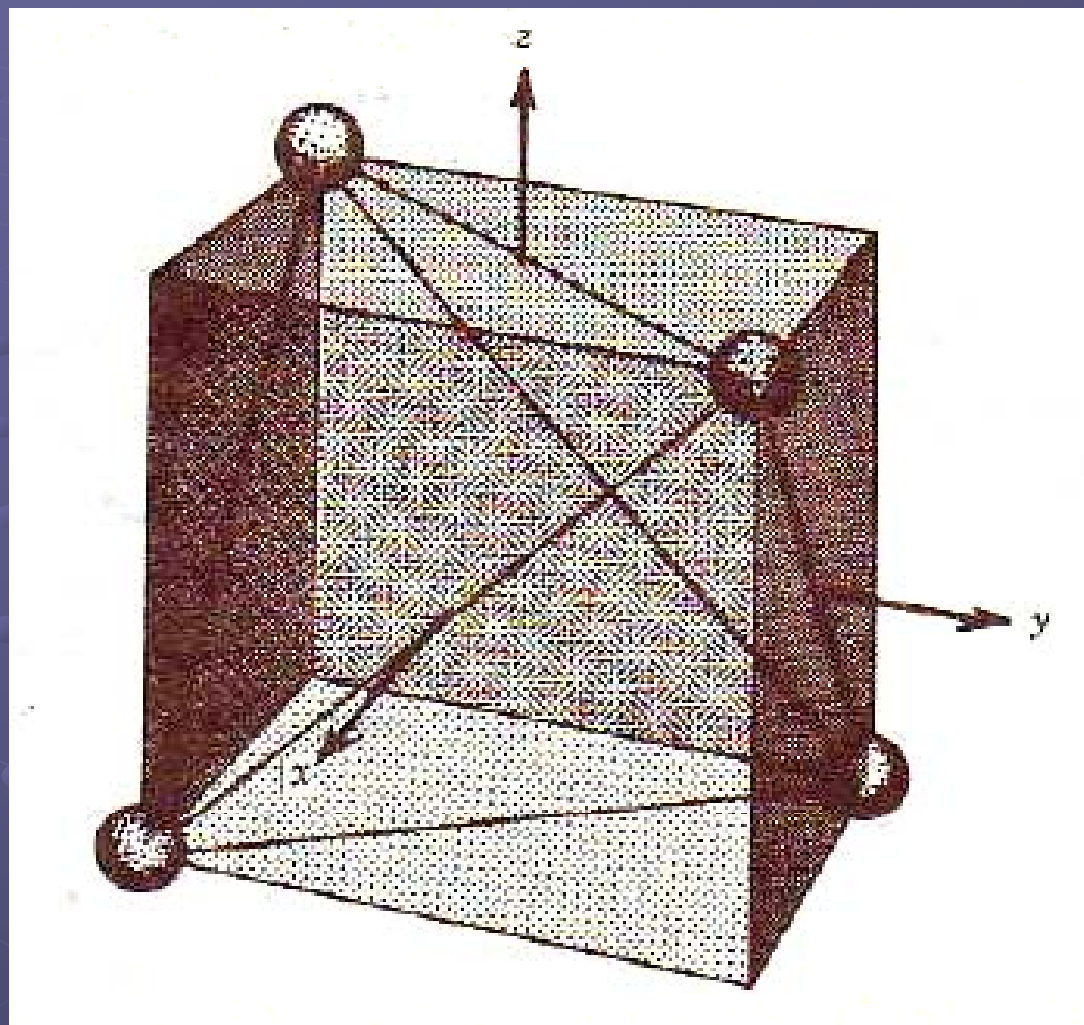
پنج گوش منظم ۱۲ وجهی
۱۲ وجه
۲۰ رأس
۳۰ ضلع



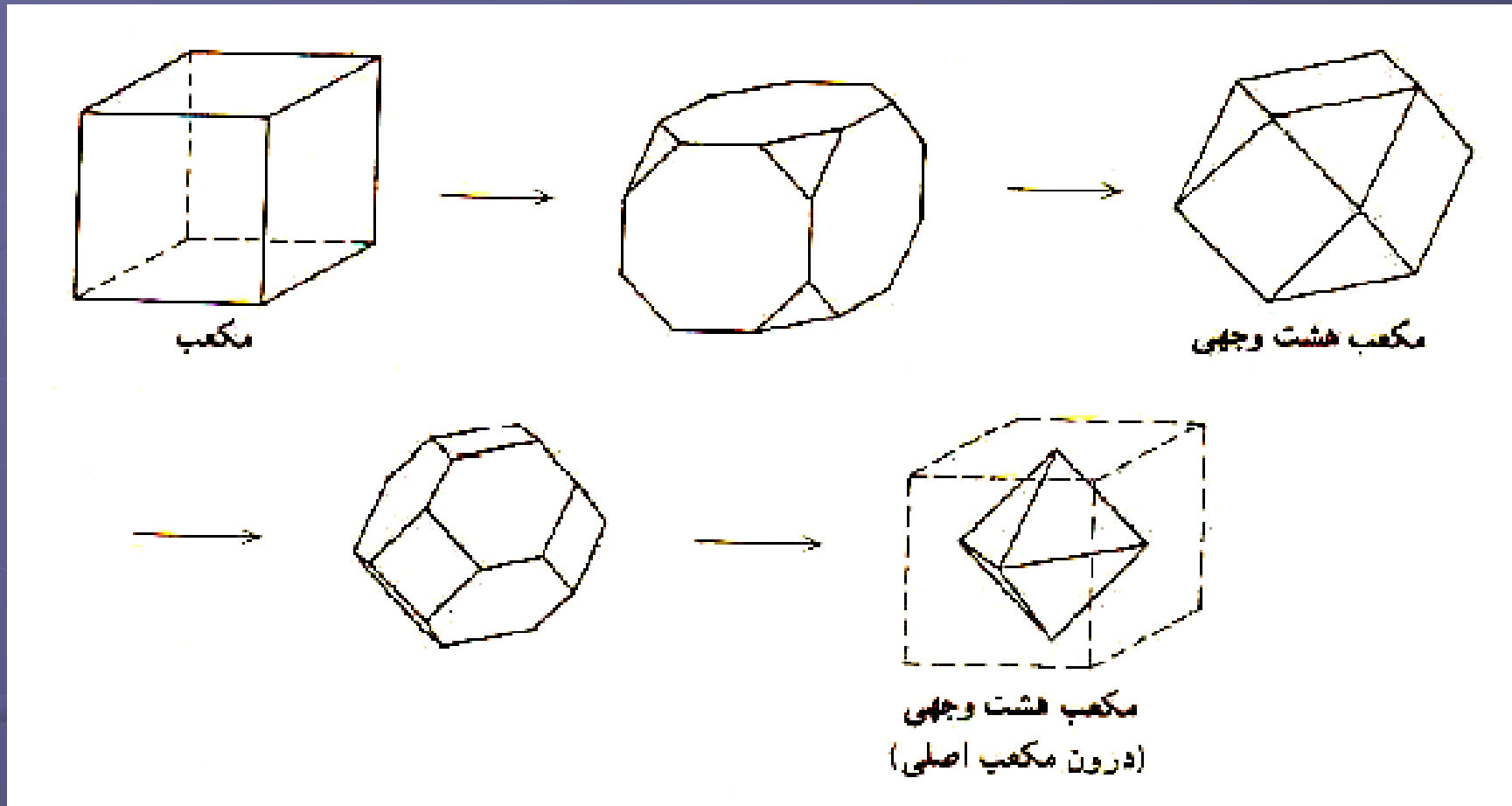
مثلث متساوی الاضلاع ۲۰ وجهی
۲۰ وجه
۱۴ رأس
۳۰ ضلع

گروه نقطه ای T_d :

$E, 8C_3, 6C_2, 6S_4, 6\sigma_d$



گروه نقطه ای O_h :



$$E, 8C_3, 6C_2, 6C_2', 3C_2'' (= C_2^2), 6S_6, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$$

مثال ۱- مولکول H_2O :

C_{2v}



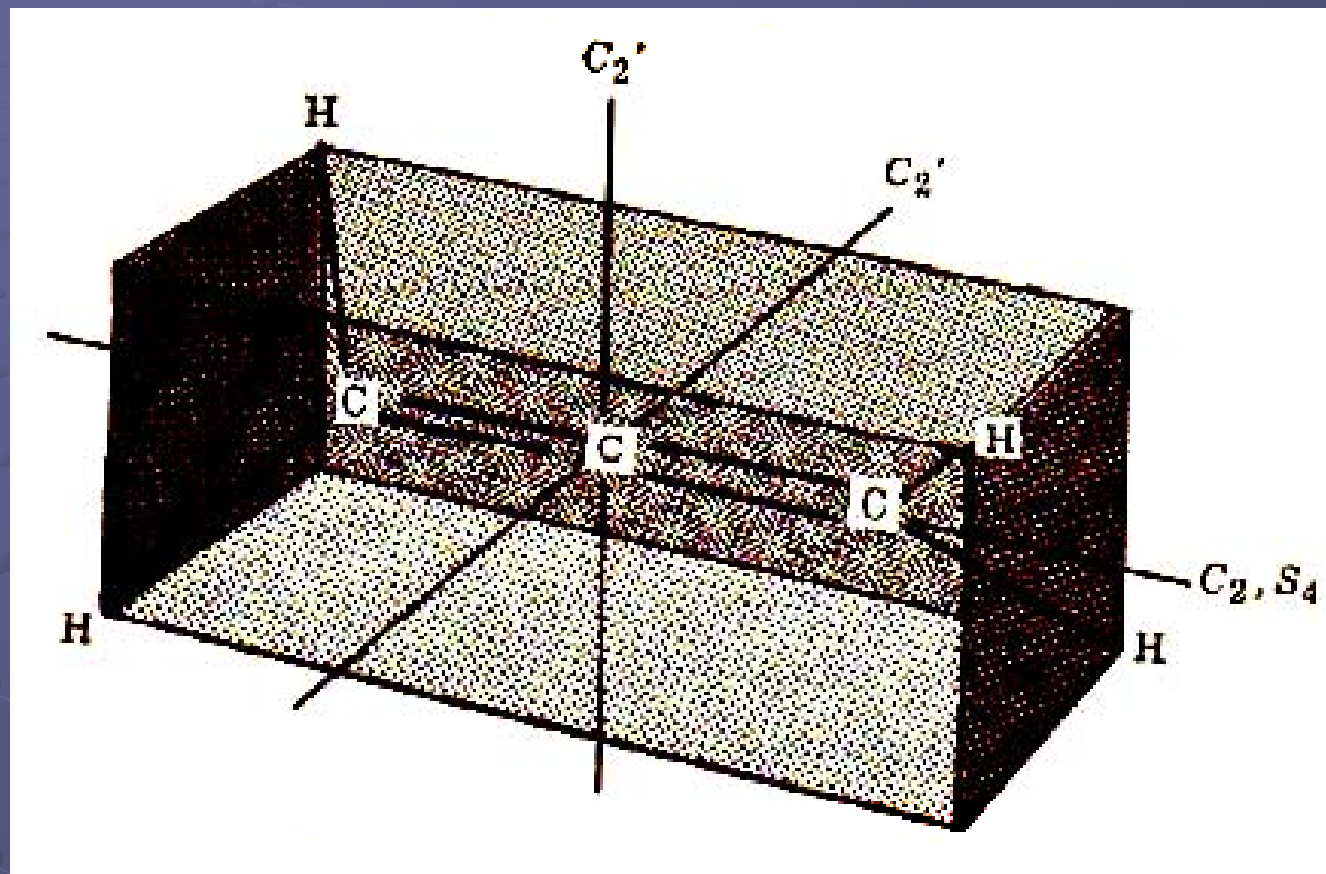
C_{2v}

مثال ۲- مولکول NH_3 :



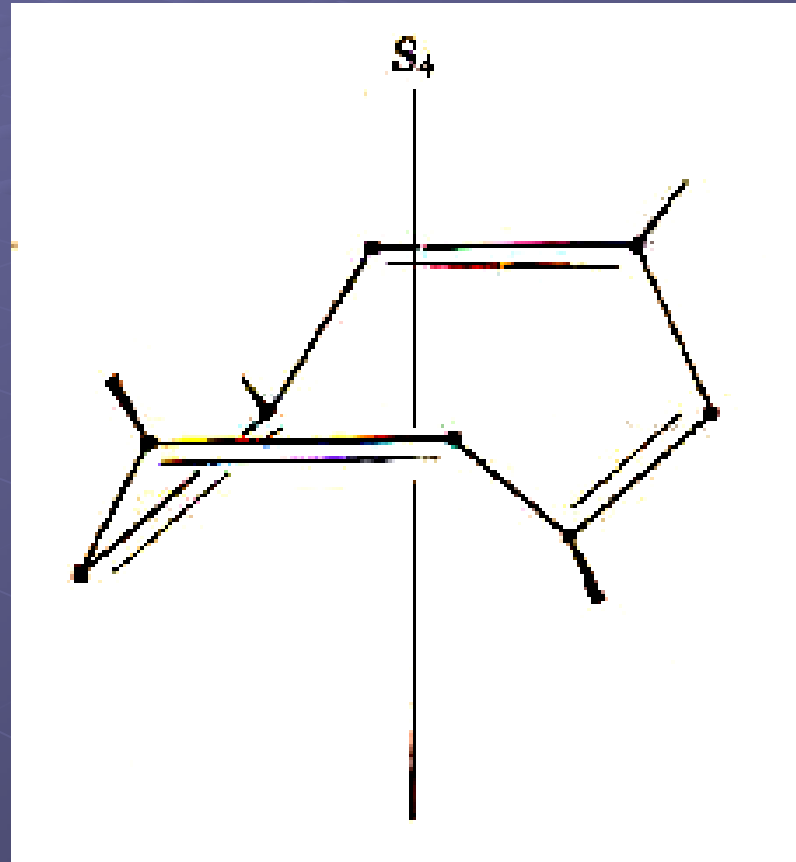
C_{3v}

مثال ٣- مولكول آلن:



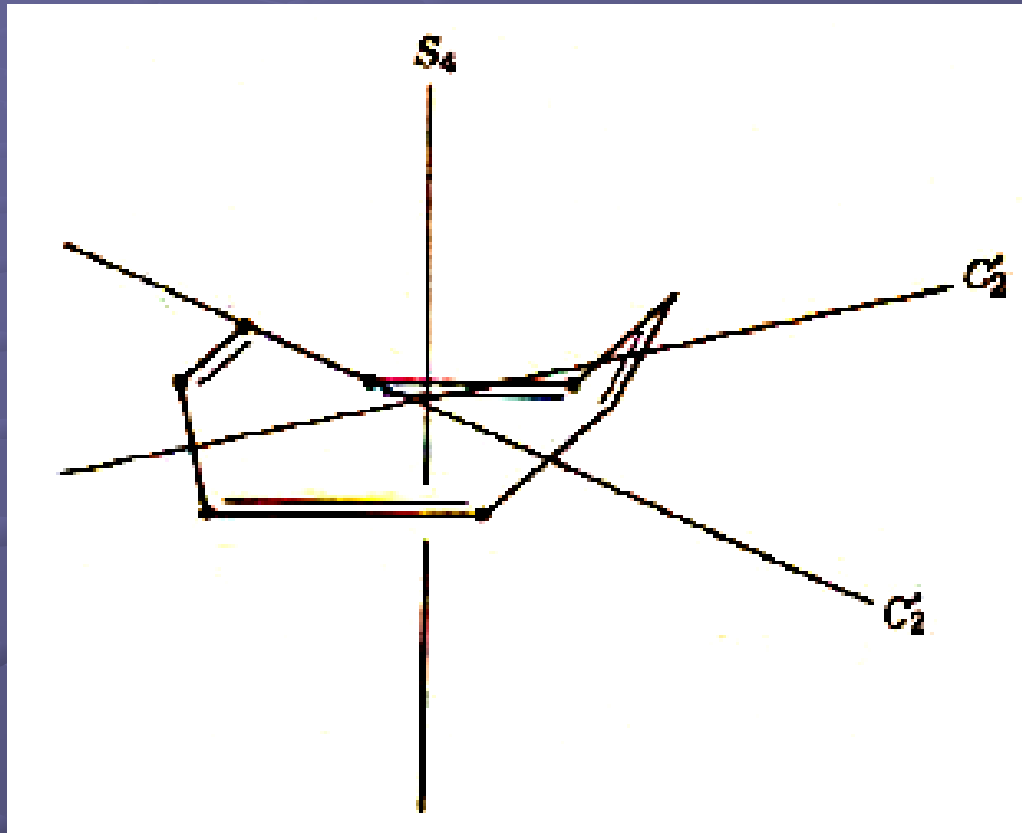
D_{2d}

مثال ۴- مولکول تترامتیل سیکلواکتاتران:



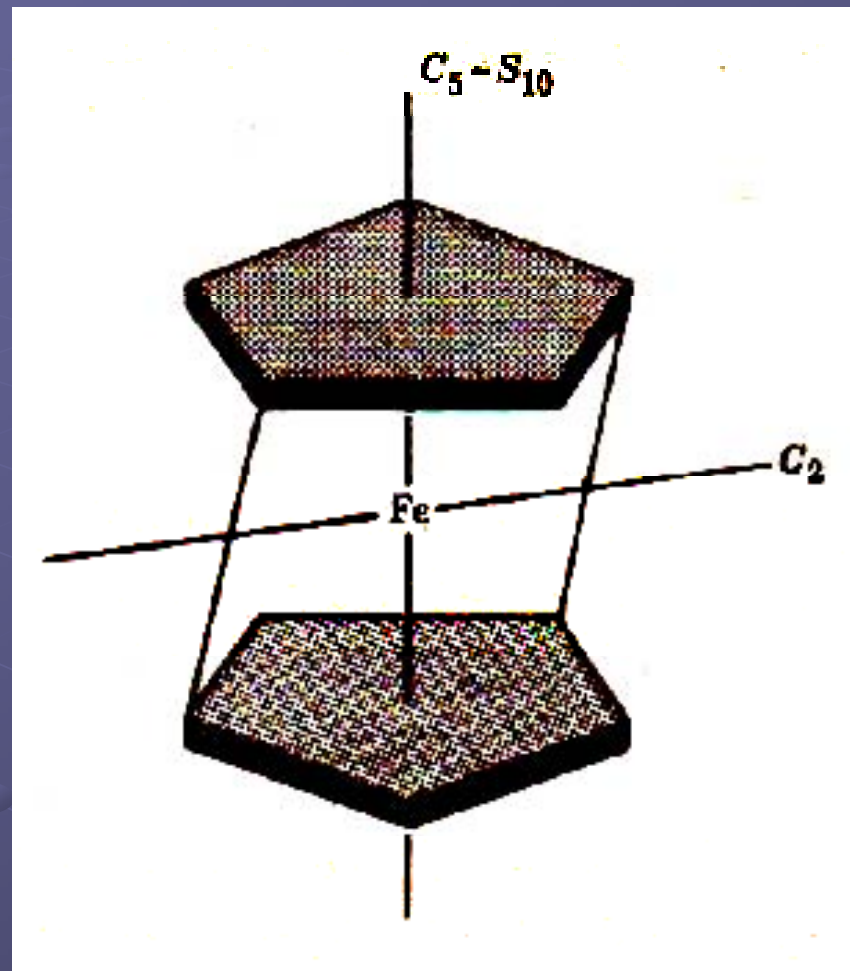
S_4

مثال ۵- مولکول سیکلواکتاتراان:



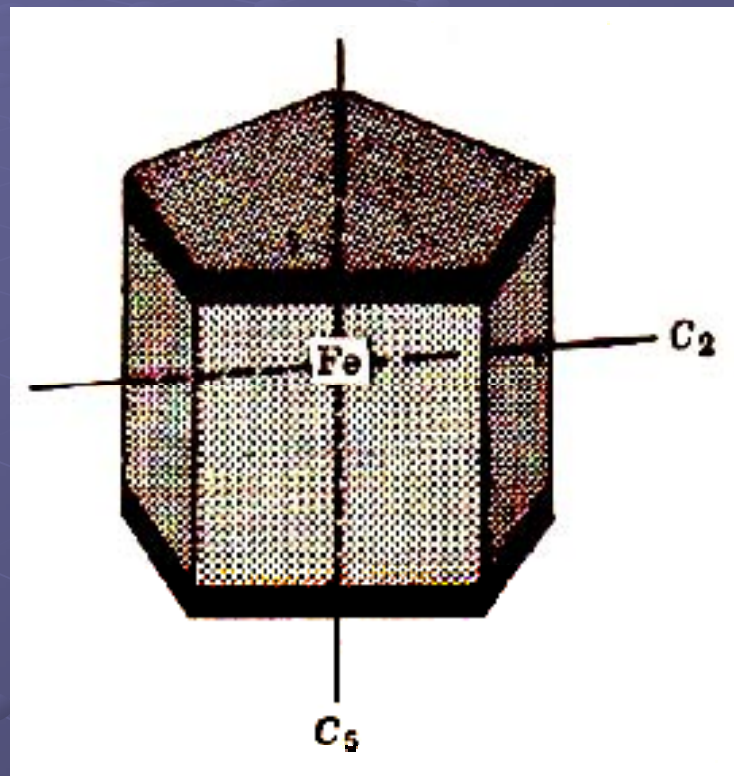
D_{2d}

مثال ۶- مولکول فروسن با آرایش فضایی نامتقابل:



D_{5d}

مثال ۷- مولکول فروسن با آرایش فضایی نامتقابل:



D_{5h}

طبقات اعمال تقارنی:

مجموعه ای از اعمال تقارنی یک گروه نقطه ای که مزدوج یکدیگر می باشند ، طبقه گروه نام دارد.

مثال: طبقات گروه نقطه ای C_{4v}

E

C_4^1, C_4^3

C_2^1

σ_v, σ_v'

σ_d, σ_d'

فصل سوم: نمایش گروهها

تعریف ماتریس:

آرایش مستطیلی شکلی از اعداد یا علائمی از اعداد که بر طبق قواعد معینی می تواند با آرایشهای دیگری از این نوع ترکیب شود.

$$\begin{bmatrix} 4 & -7 & 6 & 0 \\ 2 & 9 & -1 & -8 \\ 2 & 0 & 5 & 4 \\ -8 & 7 & 0 & -3 \\ 6 & 3 & -2 & 7 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots & a_{3n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

نمایش بردار به کمک ماتریس:

ابتدای بردار را در مبداء مختصات قرار می دهیم. انتهای بردار در نقطه ای به مختصات X ، Y و Z قرار می گیرد.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\{x \ y \ z\}$$

ترکیب ماتریسها:

برای جمع و تفریق ماتریسها ، باید ابعاد آنها یکسان باشد. هر عضو ماتریس حاصل به صورت زیر بدست می آید:

$$\begin{matrix} C & A & B \\ D & E & F \end{matrix}$$

- برای ضرب یک عدد در یک ماتریس ، عدد مورد نظر را در هر یک از اعضاء ماتریس ضرب می کنیم.

ضرب دو ماتریس:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \end{bmatrix}$$

$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21}$$

$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22}$$

$$c_{13} = a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23}$$

$$c_{14} = a_{11}b_{14} + a_{12}b_{24}$$

$$c_{21} = a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21}$$

$$c_{22} = a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22}$$

$$c_{23} = a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23}$$

$$c_{24} = a_{21}b_{14} + a_{22}b_{24}$$

$$c_{31} = a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21}$$

$$c_{32} = a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22}$$

$$c_{33} = a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23}$$

$$c_{34} = a_{31}b_{14} + a_{32}b_{24}$$

مثال:

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 \\ 6 \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ 4 \end{bmatrix}$$

ضرب ماتریسهایی که در امتداد قطر خود قطعات مربعی شکل از عناصر غیر صفر دارند:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 13 & 3 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 3 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 5 & 9 \end{bmatrix}$$

کاراکتر ماتریسهای مزدوج:

برابر است با حاصل جمع عناصر قطری ماتریس:

$$\chi_A = \sum_j q_{jj}$$

قضایای کاراکتر ماتریس:

۱- اگر $C = AB$ و $D = BA$ ، کاراکتر دو ماتریس A و B با هم برابرند.

۲- ماتریسهای مزدوج دارای کاراکتر یکسان می باشند.

استفاده از ماتریس برای تبدیلهای هندسی:

۱- عنصر یکسانی:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

استفاده از ماتریس برای تبدیلهای هندسی:

۲- انعکاس:

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ \bar{z} \end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

استفاده از ماتریس برای تبدیلهای هندسی:

۳- وارونسازی:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{bmatrix}$$

استفاده از ماتریس برای تبدیلهای هندسی:

۴- چرخش متعارف در جهت عقربه های ساعت حول محور Z:

$$\begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

استفاده از ماتریس برای تبدیلهای هندسی:

۵- چرخش نامتعارف در جهت عقربه های ساعت حول محور Z:

$$\begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

حاصلضرب دو ماتریس که هر یک ، یک عمل تقارنی را نشان می دهند ، ماتریس جدیدی است که خود یک عمل تقارنی را نشان می دهد. مثال:

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

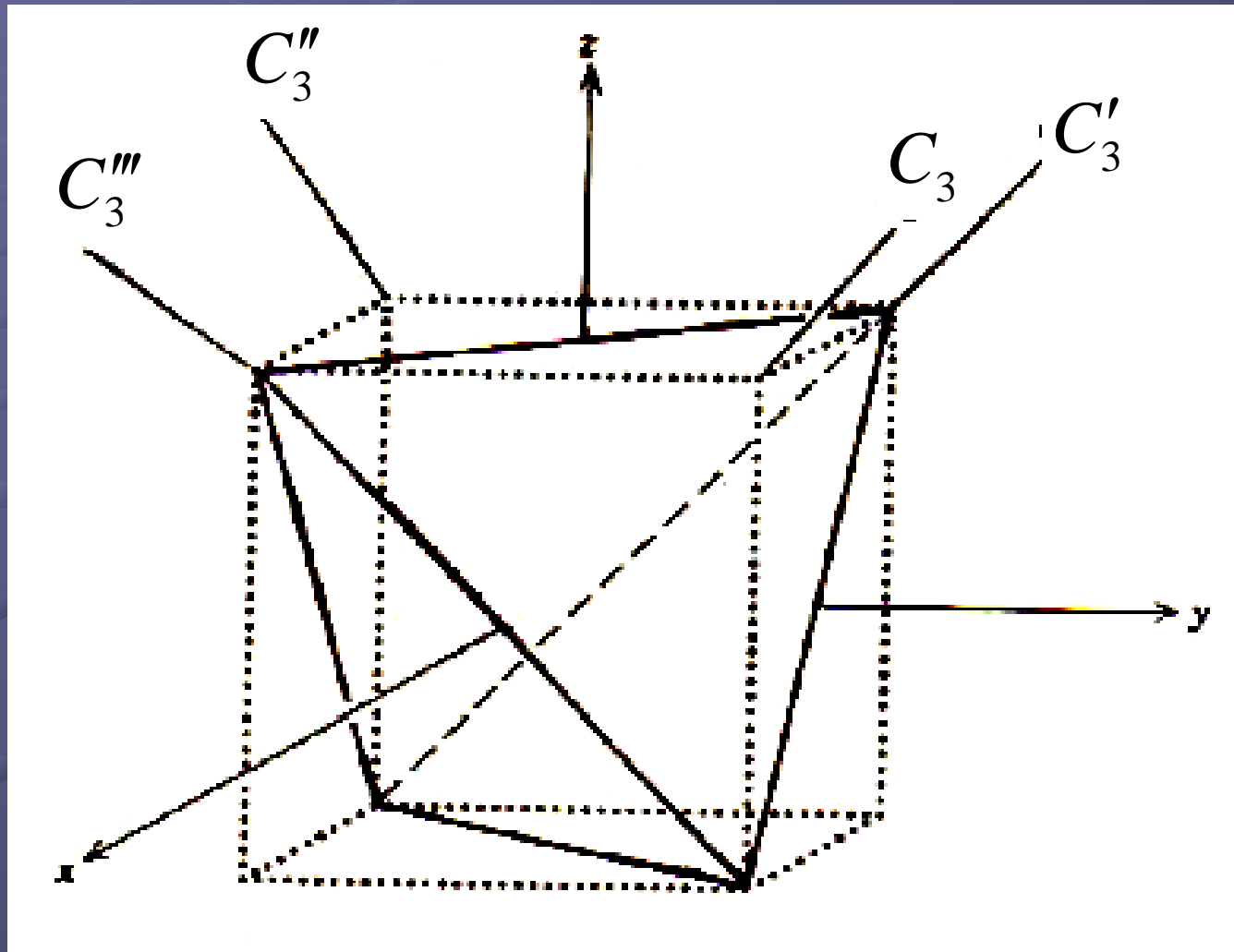
σ_{xz} σ_{yz} $C_2(z)$

ماتریسهای متعامد:

ماتریسهایی هستند که تبدیلات یک مجموعه از مختصات متعامد را توسط چرخشهای متعارف و نامتعارف تشریح می کنند. معکوس این ماتریسها را می توان با عوض کردن سطرها و ستونهایشان بدست آورد. مثال:

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

نمایش اعمال تقارنی محورهای مرتبه ۳ در یک مولکول چهاروجهی به کمک ماتریس:



$$C_3^1$$

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

$$C_3^{I1}$$

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

$$C_3^{II1}$$

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

$$C_3^{III1}$$

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

$$C_3^2$$

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

$$C_3^{I2}$$

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

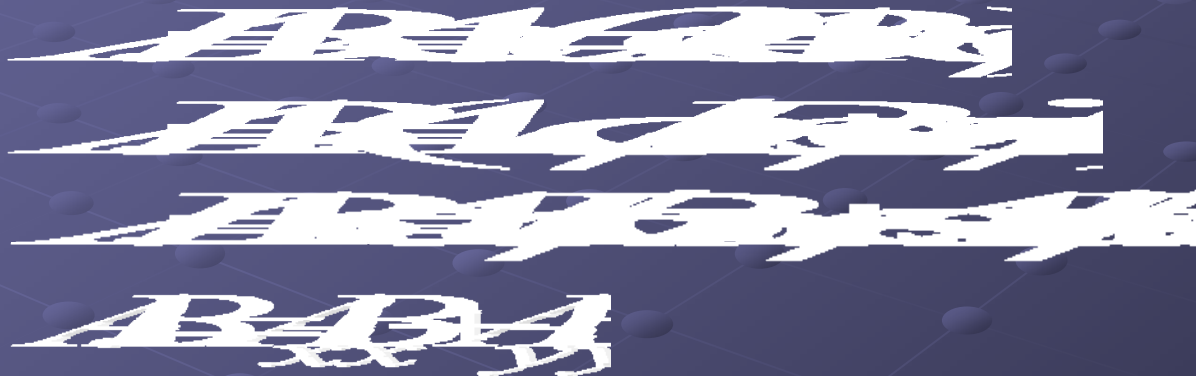
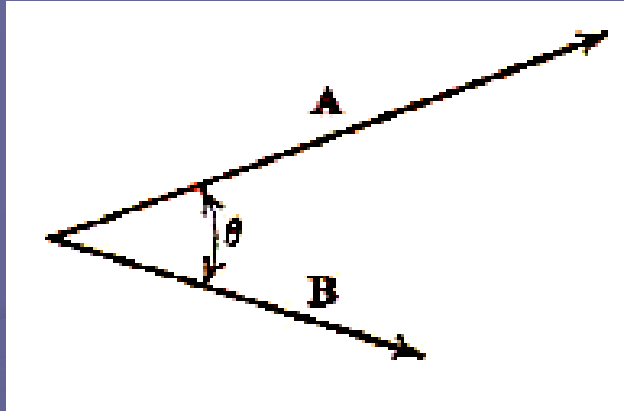
$$C_3^{II2}$$

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

$$C_3^{III2}$$

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

بردارها و حاصلضربهای عددی آنها:



$$AB = \sum_{i=1}^p AB_i$$

نمایش گروهها:

مثال: نمایش گروه نقطه ای C_{2v}

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

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

$$C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma'_v: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_y C_y = \sigma'_y$$

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

E	C_y	σ_y	σ'_y
1	1	1	1
1	-1	1	-1
1	-1	-1	1
1	1	-1	-1

قضیه تعامد:

$$\sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle = \frac{h}{\sqrt{L_j}} \sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle$$

$$\sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle = \frac{h}{\sqrt{L_j}} \sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle$$

$$\sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle = \frac{h}{\sqrt{L_j}} \sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle$$

$$\sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle = \frac{h}{L_j} \sum_{R \in \mathcal{R}} \langle \mathbf{R}, \mathbf{R} \rangle$$

قواعد مربوط به نمایشهای کاهش ناپذیر و خواص آنها:

۱- مجموع ابعاد نمایشهای کاهش ناپذیر هر گروه برابر با مرتبه گروه است:

$$\sum_{\chi \in \text{Irr}(G)} \chi(1) = |G|$$

۲- مجموع مربع کاراکتر در هر نمایش کاهشناپذیر برابر با مرتبه گروه است:

$$\sum_{\chi \in \text{Irr}(G)} \chi(1)^2 = |G|$$

قواعد مربوط به نمایشهای کاهش ناپذیر و خواص آنها:

۳- بردارهایی که عناصر آنها کاراکتر دو نمایش کاهش ناپذیرند، نسبت به هم متعامد می باشند:



The diagram shows a horizontal vector with a double underline, labeled with a capital letter R below it.

۴- در هر نمایش کاراکتر همه ماتریسهای متعلق به اعمال تقارنی موجود در یک طبقه یکسان است.

۵- تعداد نمایشهای کاهش ناپذیر هر گروه برابر است با تعداد طبقات موجود در آن گروه.

مثال ۱- گروه نقطه ای C_{2v} :

- طبق قاعده ۵، این گروه دارای چهار نمایش کاهش ناپذیر است.

- طبق قاعده ۱:



	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	۱	۱	۱	۱
Γ_2	۱	-۱	-۱	۱
Γ_3	۱	-۱	۱	-۱
Γ_4	۱	۱	-۱	-۱

مثال ۲- گروه نقطه ای C_{3v} :

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

رابطه میان نمایشهای کاهش پذیر و کاهش ناپذیر:



$$q_i = \frac{1}{h_R} \sum \chi(R) \chi_i(R)$$

مثال - گروه نقطه ای C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0
Γ_4	2	1	-1
Γ_5	3	0	1

Γ_a



Γ_b



	E	γC_T	$\gamma \sigma_x$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	1	1	-1
Γ_4	2	-1	0
Γ_5	0	2	-1

	E	γC_T	$\gamma \sigma_x$
Γ_1	1	1	-1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	1	1	-1
Γ_4	2	-1	0
Γ_5	2	-1	0
Γ_6	2	1	-2

جدول کاراکتر:

$C_{T\sigma}$	E	σC_T	$\sigma\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)
II	I		III	IV	

نمایشهای گروههای حلقوی:

گروه حلقوی گروهی است آبدی که هر یک از h عنصر آن در یک طبقه مجزا فرار دارند. بنابراین دارای h نمایش کاهش ناپذیر تک بعدی است. گروههای نقطه ای C_n از این دسته می باشند.

مثال: گروه نقطه ای C_5

علامت گذاری جدید	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	علامت گذاری قدیم
A	۱	۱	۱	۱	۱	Γ^5
E_1 {	۱	e	e^2	e^{3*}	e^4	Γ^1
	۱	e^*	e^{3*}	e^2	e	Γ^4
E_2 {	۱	e^2	e^*	e	e^{2*}	Γ^2
	۱	e^{2*}	e	e^*	e^2	Γ^3

فصل چهارم: نظریه گروه و مکانیک کوانتوم

توابع موجی:

$$\hat{A} \psi = E \psi$$

اگر هنگام انجام یک عمل تقارنی دو یا چند ذره با یکدیگر عوض شوند ، اوپراتور هامیلتونی بدون تغییر می ماند.
بنابراین هر اوپراتور تقارنی با اوپراتور هامیلتونی تعویض پذیر است:

$$\hat{H} \hat{P} = \hat{P} \hat{H}$$

اوپراتور هامیلتونی با هر مقدار ثابتی نیز تعویض پذیر است:

$$\hat{H} \hat{E} = \hat{E} \hat{H}$$

همترازی در مقدار ویژه:

اگر یک مقدار ویژه مربوط به چندین تابع ویژه باشد، مقدار ویژه از همترازی برخوردار است. در اینصورت هر نوع ترکیب خطی این توابع، جوابی از معادله موج با همین مقدار ویژه بدست می دهند.

$$\mathcal{H}\Psi_{i1} = E_i\Psi_{i1}$$

$$\mathcal{H}\Psi_{i2} = E_i\Psi_{i2}$$

$$\vdots$$

$$\mathcal{H}\Psi_{ik} = E_i\Psi_{ik}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\sum_j a_{ij}\Psi_{ij} &= \mathcal{H}a_{i1}\Psi_{i1} + \mathcal{H}a_{i2}\Psi_{i2} + \dots + \mathcal{H}a_{ik}\Psi_{ik} \\ &= E_i a_{i1}\Psi_{i1} + E_i a_{i2}\Psi_{i2} + \dots + E_i a_{ik}\Psi_{ik} \\ &= E_i \sum_j a_{ij}\Psi_{ij}\end{aligned}$$

توابع ویژه اورتونرمال می باشند:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau$$

$$\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = \int \left(\sum_j a_{ij} \Psi_j^* \right) \left(\sum_{j'} a_{ij'} \Psi_{j'} \right) d\tau$$

$$\int a_{ij} \Psi_j^* a_{ij'} \Psi_{j'} d\tau = a_{ij} a_{ij'} \int \Psi_j^* \Psi_{j'} d\tau = 0$$



$$\int \sum_j a_{ij} \Psi_j^* a_{ij} \Psi_j d\tau = \sum_j a_{ij}^2 = 1$$

توابع ویژه برای یک مولکول ، پایه هایی برای نمایشهای کاهش ناپذیر گروه تقارنی آن است:

$$\mathcal{H}R\Psi_i = E_i R\Psi_i \quad R\Psi_i = \pm \Psi_i$$

اگر E_i دارای هم ترازى مرتبه k باشند:

$$\mathcal{H}R\Psi_{ii} = E_i R\Psi_{ii} \quad R\Psi_{ii} = \sum_{j=1}^k r_{ij} \Psi_{ij}$$

$$S\Psi_{ij} = \sum_{m=1}^k s_{mj} \Psi_{im} \quad T\Psi_{ii} = \sum_{m=1}^k t_{mi} \Psi_{im}$$

$$SR\Psi_{ii} = S \sum_{j=1}^k r_{ij} \Psi_{ij} = \sum_{j=1}^k \sum_{m=1}^k s_{mj} r_{ij} \Psi_{im}$$



$$t_{mi} = \sum_{j=1}^k s_{mj} r_{ij}$$

مثال- بررسی اوربیتالهای $2p_x$ و $2p_y$ در مولکول آمونیاک (C_{3v}):

$$p_x = R \sin \theta \cos \phi$$

$$p_y = R \sin \theta \sin \phi$$

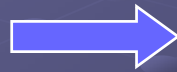
$$\sin \theta_r = \sin \theta_1$$

$$\phi_r = \phi_1 + 2\pi/r$$

$$\begin{aligned} \cos \phi_r &= \cos (\phi_1 + 2\pi/r) = \cos \phi_1 \cos 2\pi/r - \sin \phi_1 \sin 2\pi/r \\ &= -\frac{1}{r} \cos \phi_1 - (\sqrt{r}/r) \sin \phi_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sin \phi_r &= \sin (\phi_1 + 2\pi/r) = \sin \phi_1 \cos 2\pi/r + \cos \phi_1 \sin 2\pi/r \\ &= -\frac{1}{r} \sin \phi_1 + (\sqrt{r}/r) \cos \phi_1 \end{aligned}$$

$$\phi_{\gamma} = -\phi_{\gamma}$$



$$\begin{aligned}\cos \phi_{\gamma} &= \cos \phi_{\gamma} \\ \sin \phi_{\gamma} &= -\sin \phi_{\gamma}\end{aligned}$$

برای عمل E :

$$E p_x = E(R \sin \theta \cos \phi) = R \sin \theta \cos \phi = R \sin \theta \cos \phi = p_x$$
$$E p_y = E(R \sin \theta \sin \phi) = R \sin \theta \sin \phi = R \sin \theta \sin \phi = p_y$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \quad \chi(E) = \tau$$

برای عمل C_3 :

$$\begin{aligned}C_{\tau} p_x &= C_{\tau}(R \sin \theta, \cos \phi) = R \sin \theta_{\tau} \cos \phi_{\tau} = R(\sin \theta) \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) (\cos \phi + \sqrt{3} \sin \phi) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{3}} R \sin \theta \cos \phi - (\sqrt{3}/\sqrt{3}) R \sin \theta \sin \phi = -\frac{1}{\sqrt{3}} p_x - (\sqrt{3}/\sqrt{3}) p_y\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_{\tau} p_y &= C_{\tau}(R \sin \theta, \sin \phi) = R \sin \theta_{\tau} \sin \phi_{\tau} = R(\sin \theta) \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) (\sin \phi - \sqrt{3} \cos \phi) \\ &= (\sqrt{3}/\sqrt{3}) R \sin \theta \cos \phi - \frac{1}{\sqrt{3}} R \sin \theta \sin \phi = (\sqrt{3}/\sqrt{3}) p_x - \frac{1}{\sqrt{3}} p_y\end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{3}/\sqrt{3} \\ \sqrt{3}/\sqrt{3} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = C_{\tau} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \quad \chi(C_{\tau}) = -1$$

برای عمل σ_y :

$$\sigma_y p_x = \sigma_y (R \sin \theta \cos \phi) = R \sin \theta \cos \phi$$

$$= R \sin \theta \cos \phi = p_x$$

$$\sigma_y p_y = \sigma_y (R \sin \theta \sin \phi) = R \sin \theta \sin \phi$$

$$= -R \sin \theta \sin \phi = -p_y$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \sigma_y \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \quad \chi(\sigma_y) = 0$$

حاصلضرب مستقیم:

اگر R یک عمل تقارنی و X_1, X_2, \dots, X_n و Y_1, Y_2, \dots, Y_n دو مجموعه از توابعی باشند که پایه ای را برای نمایشهای این گروه تشکیل می دهند:

$$RX_i = \sum_{j=1}^m x_{ji} X_j$$

$$RY_k = \sum_{l=1}^n y_{lk} Y_l$$

$$\begin{matrix} & Y_1 & Y_2 & \dots & Y_n \\ RY_k & y_{k1} & y_{k2} & \dots & y_{kn} \end{matrix} \begin{matrix} X_1 & X_2 & \dots & X_m \\ RX_i & x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{im} \end{matrix} \begin{matrix} X_1 & X_2 & \dots & X_m \\ RY_k & y_{k1} & y_{k2} & \dots & y_{kn} \end{matrix}$$

قضیه:

کاراکتر نمایش یک حاصلضرب مستقیم برابر است با حاصلضربهای کاراکترهای نمایشهای تک تک توابع.



مثال:

$C_{\tau\tau}$	E	C_{τ}	γC_{τ}	$\gamma\sigma_p$	$\gamma\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_{τ}	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_{τ}	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
$A_1 A_{\tau}$	1	1	1	-1	-1
$B_1 E$	2	-2	0	0	0
$A_1 E B_{\tau}$	2	-2	0	0	0
E^{τ}	2	2	0	0	0

حاصلضرب مستقیم دو یا چند نمایش کاهش ناپذیر معمولاً یک نمایش کاهش پذیر است.

به عنوان مثال حاصلضرب مستقیم گروه C_{4v} به صورت زیر کاهش می یابد:

$$A_1 A_2 = A_2$$

$$B_1 E = E$$

$$A_1 E B_2 = E$$

$$E^2 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

اگر تابع مورد انتگرال گیری تابعی از یک متغیر بوده و یک تابع فرد باشد ، انتگرال تابع برابر با صفر است:



مقدار انتگرال شامل حاصلضرب دو تابع صفر است مگر آنکه توابع مورد انتگرال گیری یا برخی جملات موجود در آنها در کلیه اعمال گروه تقارنی مولکول بدون تغییر بماند.

انتگرال

قضیه:

نمایش یک حاصلضرب مستقیم ، فقط در صورتی یک نمایش کاملاً متقارن را در بر خواهد داشت که نمایش
کاهش ناپذیر برابر با نمایش کاهش ناپذیر Γ_A باشد.
 Γ_B

برای اینکه انتگرال زیر مقدارش برابر با صفر باشد، باید حاصلضرب توابع f_A ، f_B و f_C نمایش کاملا متقارن گروه باشد و یا حاوی یک نمایش کاملا متقارن باشد.

$$\int f_A f_B f_C dt$$

این حالت وقتی پیش می آید که نمایش حاصلضرب مستقیم هر دو تابع دلخواه یا برابر با نمایش تابع سوم باشد و یا آنرا در بر داشته باشد.

شناسایی عناصر غیرصفر ماتریس:

عناصر ماتریسی:

۱- عناصر انرژی

۲- احتمالات انتقال طیفی

$$\int \psi^* \hat{P} \psi dt$$

عناصر انرژی:



اوپراتور هامیلتونی باید دارای تقارن کامل مولکول باشد یعنی متعلق به نمایش کاملاً متقارن مولکول است.

احتمال انتقالات طیفی:



یک انتقال دو قطبی الکتریکی در جهت X ، Y و یا Z در صورتی مجاز خواهد بود که حاصلضرب مستقیم نمایشهایی که انتقال در آنها صورت می گیرد یا خود، یک نمایش کاهش ناپذیر باشد یا حاوی نمایش کاهش ناپذیری باشد که X ، Y و یا Z متعلق به آن می باشند.

فصل پنجم: ترکیبات خطی تقارن - سازگار

مفهوم ترکیبات خطی تقارن- سازگار (SALC):

ترکیبات خطی از توابع اورتونرمال که اوربیتالهای اتمی و یا مختصات درونی یک مولکول هستند و پایه هایی برای نمایشهای کاهش ناپذیر گروه تقارنی مولکول را تشکیل می دهند.

اوپر اتور تصویر:



$$\hat{P}_{st} = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^L \left[\mathcal{R}_{st}^i \right] \hat{A}$$

$$\hat{P}_{st} = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^L \left[\mathcal{R}_{st}^i \right] \hat{A}$$

اوپراتور تصویر به صورت زیر تعریف می شود:

$$\hat{P}_{st} = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^L \left[\mathcal{R}_{st}^i \right] \hat{A}$$

بنابراین:

$$\hat{P}_{st} = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^L \left[\mathcal{R}_{st}^i \right] \hat{A}$$

$$\hat{I}_{st}^{\dot{\phi}} = \dot{\phi}_{ts}$$

$$\hat{I}_{st}^{\dot{\phi}} = \dot{\phi}_{ts}$$

مثال- بررسی تابع $xz + yz + z^2$ در گروه تقارنی C_{3v}

ماتریسهای نمایش این گروه نقطه ای به صورت زیر است:

$$\begin{array}{l} E \\ C_3 \\ C_3^2 \\ \sigma_v \\ \sigma_v' \\ \sigma_v'' \end{array} \begin{array}{l} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{array}$$

نحوه تبدیل تابع $XZ + yZ + Z^2$ توسط اوبراتورهای تقارنی گروه:

اپراتور	x	y	z	نوابع $xz + yz + z^2$
E	x	y	z	$xz + yz + z^2$
C_r	$\frac{1}{r}(-x + \sqrt{r}y)$	$\frac{1}{r}(-y - \sqrt{r}x)$	z	$\frac{1}{r}[-(1 + \sqrt{r})xz + (\sqrt{r} - 1)yz + z^2]$
C_r^{-1}	$\frac{1}{r}(-x - \sqrt{r}y)$	$\frac{1}{r}(-y + \sqrt{r}y)$	z	$\frac{1}{r}[(\sqrt{r} - 1)xz - (1 + \sqrt{r})yz] + z^2$
$\sigma_r(x)$	x	$-y$	z	$xz - yz + z^2$
σ'_r	$\frac{1}{r}(-x - \sqrt{r}y)$	$\frac{1}{r}(y - \sqrt{r}x)$	z	$\frac{1}{r}[-(1 + \sqrt{r})xz + (1 - \sqrt{r})yz] + z^2$
σ''_r	$\frac{1}{r}(-x + \sqrt{r}y)$	$\frac{1}{r}(y + \sqrt{r}x)$	z	$\frac{1}{r}[(\sqrt{r} - 1)xz + (1 + \sqrt{r})yz] + z^2$

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{11}^z(xz + yz + z^2) &= \frac{1}{4} \{ (1)(xz + yz + z^2) \} \\
&+ \left(-\frac{1}{4}\right) \left[-\frac{1}{4}(1 + \sqrt{r})xz + \frac{1}{4}(\sqrt{r} - 1)yz + z^2 \right] \\
&+ \left(-\frac{1}{4}\right) \left[\frac{1}{4}(\sqrt{r} - 1)xz - \frac{1}{4}(1 + \sqrt{r})yz + z^2 \right] \\
&+ (1)(xz - yz + z^2) \\
&+ \left(-\frac{1}{4}\right) \left[-\frac{1}{4}(1 + \sqrt{r})xz + \frac{1}{4}(1 - \sqrt{r})yz + z^2 \right] \\
&+ \left(-\frac{1}{4}\right) \left[\frac{1}{4}(\sqrt{r} - 1)xz + \frac{1}{4}(1 + \sqrt{r})yz + z^2 \right] \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 xz: \quad & \frac{r}{p} \left[1 + \frac{1}{p} (1 + \sqrt{r}) - \frac{1}{p} (\sqrt{r} - 1) + 1 + \frac{1}{p} (1 + \sqrt{r}) - \frac{1}{p} (\sqrt{r} - 1) \right] \\
 &= \frac{r}{p} \left[1 + \frac{1}{p} + \frac{1}{p} + 1 + \frac{1}{p} + \frac{1}{p} + \sqrt{r} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p} + \frac{1}{p} - \frac{1}{p} \right) \right] \\
 &= \frac{r}{p} (r + 0) = 1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 yz: \quad & \frac{r}{p} \left[1 - \frac{1}{p} (\sqrt{r} - 1) + \frac{1}{p} (1 + \sqrt{r}) - 1 - \frac{1}{p} (1 - \sqrt{r}) - \frac{1}{p} (1 + \sqrt{r}) \right] \\
 &= \frac{r}{p} \left[1 + \frac{1}{p} + \frac{1}{p} - 1 - \frac{1}{p} - \frac{1}{p} + \sqrt{r} \left(-\frac{1}{p} + \frac{1}{p} + \frac{1}{p} - \frac{1}{p} \right) \right] \\
 &= \frac{r}{p} (0) = 0
 \end{aligned}$$

$$z^T: \quad \frac{r}{p} \left(1 - \frac{1}{p} - \frac{1}{p} + 1 - \frac{1}{p} - \frac{1}{p} \right) = \frac{r}{p} (0) = 0$$

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{\sqrt{r}}(xz + yz + z^Y) &= \frac{1}{\rho} \{ (1)(xz + yz + z^Y) \\
&\quad + (-\frac{1}{\sqrt{r}}) [-\frac{1}{\sqrt{r}}(1 + \sqrt{r})xz + \frac{1}{\sqrt{r}}(\sqrt{r} - 1)yz + z^Y] \\
&\quad + (-\frac{1}{\sqrt{r}}) [\frac{1}{\sqrt{r}}(\sqrt{r} - 1)xz - \frac{1}{\sqrt{r}}(1 + \sqrt{r})yz + z^Y] \\
&\quad + (-1)(xz - yz + z^Y) \\
&\quad + (\frac{1}{\sqrt{r}}) [-\frac{1}{\sqrt{r}}(1 + \sqrt{r})xz + \frac{1}{\sqrt{r}}(1 - \sqrt{r})yz + z^Y] \\
&\quad + (\frac{1}{\sqrt{r}}) [\frac{1}{\sqrt{r}}(\sqrt{r} - 1)xz + \frac{1}{\sqrt{r}}(1 + \sqrt{r})yz + z^Y] \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 xz: & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \sqrt{2}) - \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{2} - 1) - 1 - \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \sqrt{2}) + \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{2} - 1) \right] \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} - 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}}(0) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 yz: & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{2} - 1) + \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \sqrt{2}) + 1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \sqrt{2}) + \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \sqrt{2}) \right] \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2}}(2) = 1
 \end{aligned}$$

$$z^2: \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} - 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(0) = 0$$

$$\hat{P}_{i'}^{j'} = \frac{1}{h} \sum_R [\Gamma(R)_{i',j'}]^* \hat{R}$$

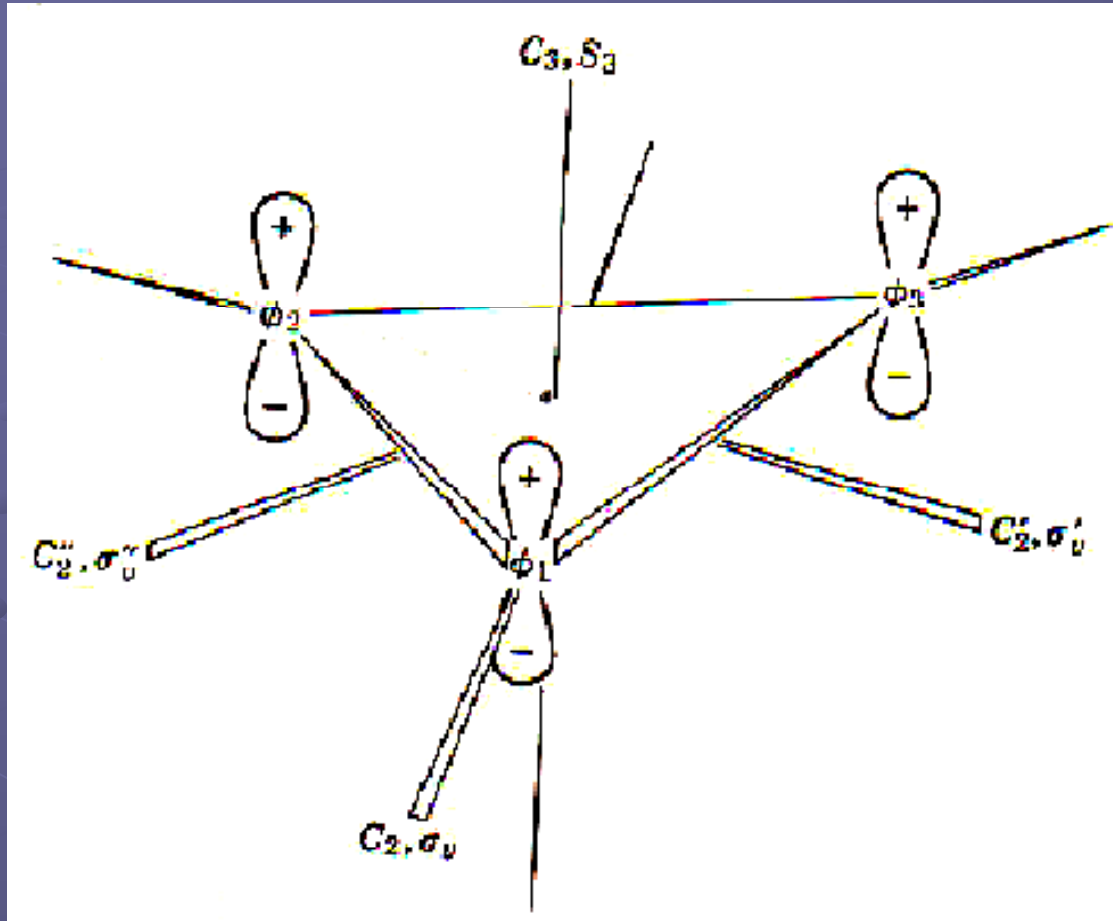
$$\hat{P} = \sum_{i'} P_{i'}^{j'} = \frac{1}{h} \sum_{i'} \sum_R [\Gamma(R)_{i',j'}]^* \hat{R}$$

$$= \frac{1}{h} \sum_R \left\{ \sum_{i'} [\Gamma(R)_{i',j'}]^* \right\} \hat{R}$$

$$\hat{P} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)^* \hat{R}$$

$$\begin{aligned}
\hat{P}^E(xz + yz + z^r) &= \frac{r}{s} \{ (r)(xz + yz + z^r) \\
&\quad + (-1) \left[-\frac{1}{r}(1 + \sqrt{r})xz + \frac{1}{r}(\sqrt{r} - 1)yz + z^r \right] \\
&\quad + (-1) \left[\frac{1}{r}(\sqrt{r} - 1)xz - \frac{1}{r}(1 + \sqrt{r})yz + z^r \right] \\
&\quad + 0 + 0 + 0 \} \\
&= \frac{r}{s} \{ [r + \frac{1}{r}(1 + \sqrt{r}) - \frac{1}{r}(\sqrt{r} - 1)]xz \\
&\quad + [r - \frac{1}{r}(\sqrt{r} - 1) + \frac{1}{r}(1 + \sqrt{r})]yz \\
&\quad + (r - 1 - 1)z^r \} \\
&= \frac{r}{s} (rxz + ryz + 0z^r) \\
&= xz + yz
\end{aligned}$$

مثال- اوربیتالهای π برای مولکول سیکلوپنتا دی انیل (D_{3h}):



E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
3	0	-1	-3	0	1

$$A''_1 + E''$$

$$\hat{P}^{A_{1g}} = \frac{1}{12} \sum_R \chi(R)^{A_{1g}} \hat{R}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_{1g}} \phi_1 \approx & (1) \hat{E} \phi_1 + (1) \hat{C}_2 \phi_1 + (1) \hat{C}_2^2 \phi_1 + (-1) \hat{C}_3 \phi_1 \\ & + (-1) \hat{C}_3^2 \phi_1 + (-1) \hat{C}_4 \phi_1 + (-1) \hat{C}_4^3 \phi_1 + (-1) \hat{S}_6 \phi_1 \\ & + (-1) \hat{S}_6^5 \phi_1 + (1) \hat{\sigma}_2 \phi_1 + (1) \hat{\sigma}_2^3 \phi_1 + (1) \hat{\sigma}_2^5 \phi_1 \end{aligned}$$

$$\hat{C}_2 \phi_1 = \phi_1$$

$$\hat{C}_3 \phi_1 = \phi_1$$

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_{1g}} \phi_1 \approx & \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 \\ & + \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 = 9(\phi_1 + \phi_1 + \phi_1) \approx \phi_1 + \phi_1 + \phi_1 \end{aligned}$$

$$f_i f_j = \delta_{ij} \quad \int f_i f_j d\tau = \delta_{ij}$$

$$\begin{aligned} & \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) d\tau \\ &= \int (\phi_1^2 + \phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_3 + \phi_2\phi_1 + \phi_2^2 \\ & \quad + \phi_2\phi_3 + \phi_3\phi_1 + \phi_3\phi_2 + \phi_3^2) d\tau \\ &= \int \phi_1^2 d\tau + \int \phi_1\phi_2 d\tau + \dots \\ &= 1 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 1 \\ &= 3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{\sigma^z} \phi_1 &\approx (\tau) \hat{E} \phi_1 + (-1) \hat{C}_\tau \phi_1 + (-1) \hat{C}_\tau^\dagger \phi_1 + (0) \hat{C}_\tau \phi_1 \\
&+ (0) \hat{C}_\tau^\dagger \phi_1 + (0) \hat{C}_\tau^\sigma \phi_1 + (-\tau) \hat{\sigma}_x \phi_1 + (1) \hat{S}_\tau \phi_1 \\
&+ (1) \hat{S}_\tau^\sigma \phi_1 + (0) \hat{\sigma}_z \phi_1 + (0) \hat{\sigma}_z^\dagger \phi_1 + (0) \hat{\sigma}_z^\sigma \phi_1 \\
&= \tau \phi_1 - \phi_\tau - \phi_\tau + \tau \phi_1 - \phi_\tau - \phi_\tau \approx \tau \phi_1 - \phi_\tau - \phi_\tau
\end{aligned}$$

$$(1/\sqrt{2})(\tau \phi_1 - \phi_\tau - \phi_\tau)$$

$$\hat{C}_\tau \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\tau \phi_1 - \phi_\tau - \phi_\tau) \right] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\tau \phi_\tau - \phi_\tau - \phi_1)$$

$$(\gamma\phi_L - \phi_L - \phi_R) - \left(-\frac{1}{\gamma}\right)(\gamma\phi_R - \phi_L - \phi_R)$$

$$= \gamma\phi_L - \phi_L - \phi_R + \phi_L - \frac{1}{\gamma}\phi_L - \frac{1}{\gamma}\phi_R$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma}\phi_L - \frac{1}{\gamma}\phi_R \approx \phi_L - \phi_R$$

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\gamma}}\right)(\phi_L - \phi_R)$$

$$\begin{aligned}
& \int \frac{1}{\sqrt{6}}(\gamma\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3) d\tau \\
&= \frac{1}{\sqrt{24}} \int (\gamma\phi_1\phi_2 - \gamma\phi_1\phi_3 - \phi_2^2 + \phi_2\phi_3 - \phi_3\phi_2 + \phi_3^2) d\tau \\
&= \frac{1}{\sqrt{24}} (\gamma \int \phi_1\phi_2 d\tau - \gamma \int \phi_1\phi_3 d\tau - \int \phi_2^2 d\tau + \dots) \\
&= \frac{1}{\sqrt{24}} [\gamma(0) - \gamma(0) - 1 + 0 - 0 + 1] = 0
\end{aligned}$$

زوج توابع

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

حقیقتاً پایه‌ای برای ماتریسهای نمایش E'' تشکیل می‌دهند و ضمناً هر یک از آنها نسبت به SALC تقارن A_1'' متعامد می‌باشند.

مثال- اوربیتالهای π برای مولکول سیکلوپنتا دی انیل (D_{3h}) با استفاده از زیر گروه C_3 :

$$\hat{P}^A \phi_1 \approx (1) \hat{E} \phi_1 + (1) \hat{C}_3 \phi_1 + \hat{C}_3^2 \phi_1$$

$$= (1) \phi_1 + (1) \phi_2 + (1) \phi_3$$

$$= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

$$\hat{P}^{E(1)} \phi_1 \approx (1) \hat{E} \phi_1 + (\epsilon) \hat{C}_3 \phi_1 + (\epsilon^*) \hat{C}_3^2 \phi_1$$

$$= \phi_1 + \epsilon \phi_2 + \epsilon^* \phi_3$$

$$\hat{P}^{E(2)} \phi_1 \approx (1) \hat{E} \phi_1 + (\epsilon^*) \hat{C}_3 \phi_1 + \hat{C}_3^2 \phi_1$$

$$= \phi_1 + \epsilon^* \phi_2 + \epsilon \phi_3$$

$$\begin{aligned}
 & (\phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^2\phi_3) \\
 & + (\phi_1 + \varepsilon^2\phi_2 + \varepsilon\phi_3) \\
 \hline
 & 2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^2)\phi_2 + (\varepsilon + \varepsilon^2)\phi_3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon + \varepsilon^2 &= (\cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3) + (\cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3) \\
 &= 2 \cos 2\pi/3 = 2 \left(-\frac{1}{2} \right) = -1
 \end{aligned}$$

$$2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$$

$$\frac{(\phi_1 + \varepsilon\phi_r + \varepsilon^*\phi_r) - (\phi_1 + \varepsilon^*\phi_r + \varepsilon\phi_r)}{(\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_r - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_r}$$

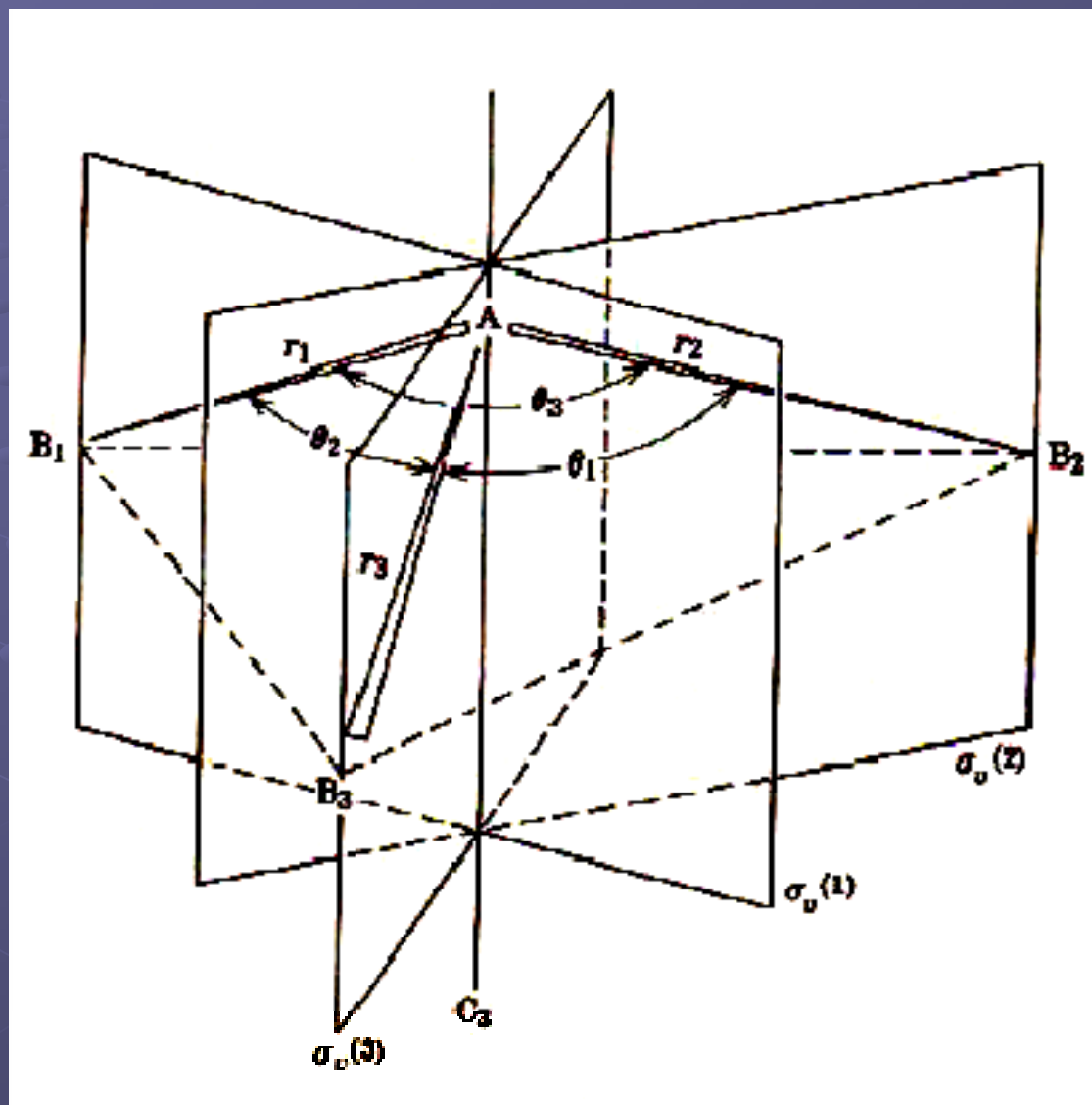
$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon^*)}{i} = \frac{(\cos \gamma\pi/\gamma + i \sin \gamma\pi/\gamma) - (\cos \gamma\pi/\gamma - i \sin \gamma\pi/\gamma)}{i}$$

$$= (\gamma i \sin \gamma\pi/\gamma) / i$$

$$= \gamma \sin \gamma\pi/\gamma = \gamma (\sqrt{\gamma}/\gamma) = \sqrt{\gamma}$$

$$\phi_r - \phi_r$$

مختصات تقارنی برای یک مولکول هرمی $(C_{3v})AB_3$:



اعمال تقارنی زیرگروه C_3 ، به صورت زیر روی تغییرات مختصات داخلی اثر می گذارند:

$$\hat{E}(\Delta r_1) = \Delta r_1$$

$$\hat{C}_r(\Delta r_1) = \Delta r_r$$

$$\hat{C}_r^\dagger(\Delta r_1) = \Delta r_r$$

⋮

$$\hat{C}_r^\dagger(\Delta r_r) = \Delta r_1$$

⋮

$$\hat{E}(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_1$$

$$\hat{C}_r(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_r$$

$$\hat{C}_r^\dagger(\Delta_1) = \Delta \theta_r$$

⋮

$$\hat{C}_r^\dagger(\Delta \theta_r) = \Delta \theta_1$$

⋮

$$\hat{P}^A(\Delta r_i) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_i) + (1)\hat{C}_r(\Delta r_i) + (1)\hat{C}_r^\dagger(\Delta r_i) = (1)\Delta r_i + (1)\Delta r_r + (1)\Delta r_r$$

$$= \Delta r_i + \Delta r_r + \Delta r_r$$

$$\hat{P}^A(\Delta \theta_i) \approx (1)\hat{E}(\Delta \theta_i) + (1)\hat{C}_r(\Delta \theta_i) + (1)\hat{C}_r^\dagger(\Delta \theta_i) = (1)\Delta \theta_i + (1)\Delta \theta_r + (1)\Delta \theta_r$$

$$= \Delta \theta_i + \Delta \theta_r + \Delta \theta_r$$

$$\hat{P}^{\varepsilon(1)}(\Delta r_i) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_i) + \varepsilon\hat{C}_r(\Delta r_i) + \varepsilon^*\hat{C}_r^\dagger(\Delta r_i) = \Delta r_i + \varepsilon\Delta r_r + \varepsilon^*\Delta r_r$$

$$\hat{P}^{\varepsilon(r)}(\Delta r_i) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_i) + (\varepsilon^*)\hat{C}_r(\Delta r_i) + (\varepsilon)\hat{C}_r^\dagger(\Delta r_i) = \Delta r_i + \varepsilon^*\Delta r_r + \varepsilon\Delta r_r$$

$$\hat{P}^{\varepsilon(1)}(\Delta \theta_i) = \Delta \theta_i + \varepsilon\Delta \theta_r + \varepsilon^*\Delta \theta_r$$

$$\hat{P}^{\varepsilon(r)}(\Delta \theta_i) = \Delta \theta_i + \varepsilon^*\Delta \theta_r + \varepsilon\Delta \theta_r$$

$$\left. \begin{aligned} s_r &= \frac{1}{\sqrt{r}}(\Delta r_1 + \Delta r_r + \Delta r_r) \\ s_r &= \frac{1}{\sqrt{r}}(\Delta \theta_1 + \Delta \theta_r + \Delta \theta_r) \end{aligned} \right\} A_r$$

$$\left. \begin{aligned} s_{r\theta} &= \frac{1}{\sqrt{r}}(r\Delta r_1 - \Delta r_1 - \Delta r_r) \\ s_{r\theta} &= \frac{1}{\sqrt{r}}(\Delta r_1 - \Delta r_r) \\ s_{\theta r} &= \frac{1}{\sqrt{r}}(r\Delta \theta_1 - \Delta \theta_r - \Delta \theta_r) \\ s_{\theta r} &= \frac{1}{\sqrt{r}}(\Delta \theta_r - \Delta \theta_r) \end{aligned} \right\} B$$



فصل ششم: نظریه اوربیتال مولکولی
از دیدگاه تقارن

تقریب LCAO:

هر اوربیتال مولکولی به صورت ترکیب خطی از اوربیتالهای اتمی اتمهای مولکول در نظر گرفته می شود:

$$\psi_k = \sum_i c_i \phi_i$$

$$\int \psi_k \psi_k^* d\tau = 1$$

معادلات سكولار:

$$\mathcal{H}\psi - E\psi = (\mathcal{H} - E)\psi = 0$$



$$\sum_i c_i (\mathcal{H} - E)\phi_i = 0$$

$$c_1 (\mathcal{H} - E)\phi_1 + c_2 (\mathcal{H} - E)\phi_2 = 0$$

$$c_1 \int \phi_1 (\mathcal{H} - E)\phi_1 d\tau + c_2 \int \phi_1 (\mathcal{H} - E)\phi_2 d\tau = 0$$

$$H_{11} = \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau \quad H_{12} = \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau$$

$$S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 d\tau$$

$$\int \phi_i E \phi_j d\tau = E \int \phi_i \phi_j d\tau = E S_{ij}$$

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - E) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(1 - S_{12}^2)E^2 - (H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12})E + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0$$

تقریب هوکل:

همه مقادیر S_{ij} و H_{ij} برابر صفر است مگر اینکه اوربیتالهای i و j روی اتمهای مجاور قرار داشته باشد. بنابراین:

$$\int \sum_j \psi_j^* \psi_j dt = 1$$



$$\frac{1}{N^2} = \int \left(\sum_j a_{ij} \phi_j \right)^2 dt =$$

$$= \sum_j a_{ij}^2 \int \phi_j \phi_j dt + \sum_{\substack{j,k \\ (j \neq k)}} a_{ij} a_{ik} \int \phi_j \phi_k dt = \sum_j a_{ij}^2 + \epsilon$$

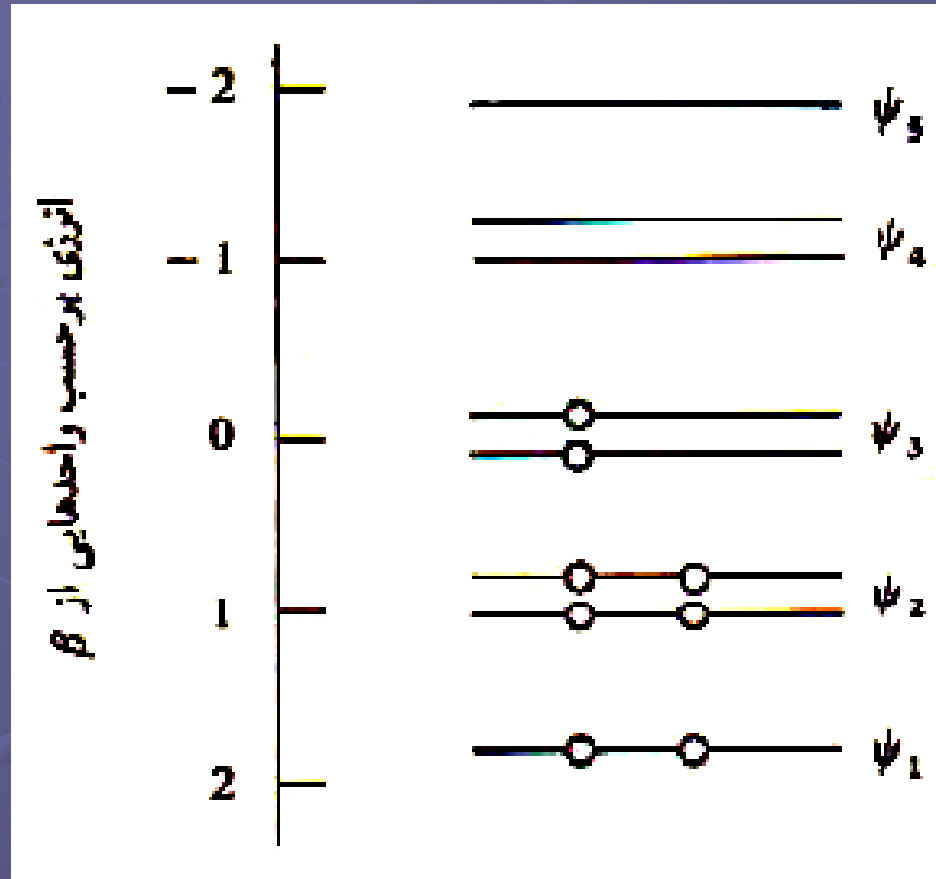
در نتیجه:

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{\sum_j a_{ij}}} \quad \text{یا} \quad \frac{1}{N_i} = \sum_j a_{ij}$$

در مواردی که $a_{ij} = 0$ باشد:

$$N = \frac{1}{\sqrt{n}}$$

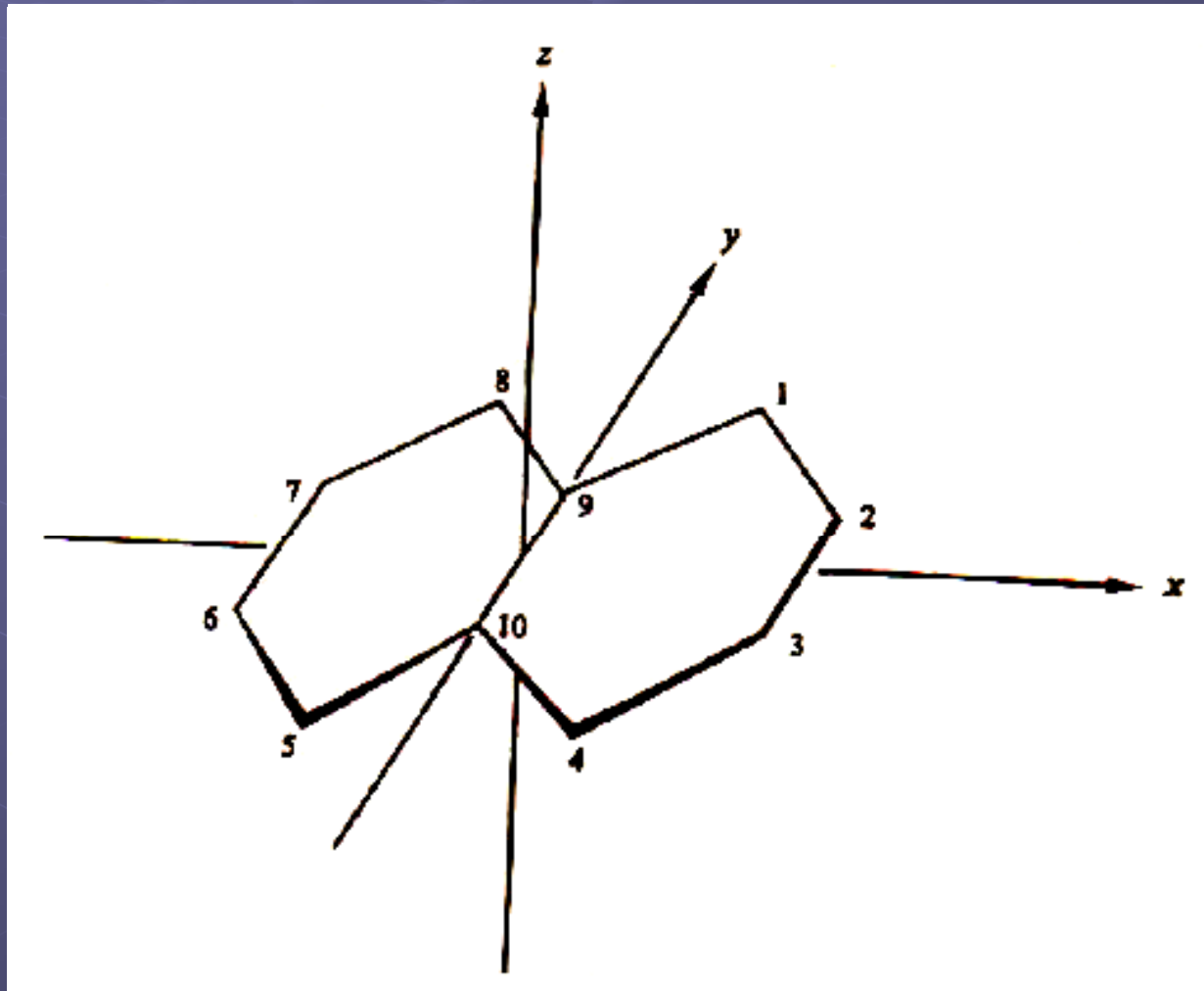
نمودارهای تراز انرژی:



پرشدن الکترونها در اوربیتالهای مولکولی نیز از قاعده هوند و اصل طرد پائولی تبعیت می کند.

ماهیت تشکیل پیوند در اوربیتالها:

مثال - اوربیتالهای π در مولکول نفتالن:



$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & \cdots & H_{1,n_0} - ES_{1,n_0} \\
 H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & & & \\
 & & H_{33} - E & & \\
 & & & \ddots & \\
 & & & & \ddots & \\
 H_{n_0,1} - ES_{n_0,1} & \cdots & \cdots & \cdots & H_{n_0,n_0} - E
 \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \cdots = H_{n_0,1} = H_{n_0,n_0} = \alpha = 0$$

$$S_{ij} = \delta_{ij} \quad \checkmark$$

THESE

BY

THESE

$$\begin{pmatrix}
 -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E
 \end{pmatrix} = 0$$

قطعه بندی تقارنی معادلات سکولار:

به جای نوشتن معادلات سکولار از یک شبکه $n \times n$ اوربیتالهای اتمی، یک شبکه $n \times n$ از ترکیب خطی اورتونرمال اوربیتالهای مجموعه حالت اصلی را مورد استفاده قرار می دهیم:

سختی سختی

مراحل:

۱- استفاده از مجموعه اوربیتالهای اتمی به عنوان پایه برای نمایش گروه و کاهش این نمایش به مولفه های کاهش ناپذیر آن.

۲- ترکیب اوربیتالهای پایه برای تشکیل ترکیبات خطی مربوط به نمایشهای کاهش ناپذیر.

۳- فهرست کردن ترکیبات SALC به طوریکه ترکیبات متعلق به یک نمایش با هم در فهرست قرار بگیرند.

مثال - مولکول نفتالن



	A_g		B_{1g}			B_{2g}		B_{3g}		
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}
A_g	ψ_1	ψ_2								
	$H_{11} - E$	H_{12}								
	H_{21}	$H_{22} - E$								
B_{1g}			ψ_3	ψ_4	ψ_5					
			$H_{33} - E$	H_{34}	H_{35}					
			H_{43}	$H_{44} - E$	H_{45}					
			H_{53}	H_{54}	$H_{55} - E$					
B_{2g}						ψ_6	ψ_7			
						$H_{66} - E$	H_{67}			
						H_{76}	$H_{77} - E$			
B_{3g}								ψ_8	ψ_9	ψ_{10}
								$H_{88} - E$	H_{89}	$H_{8,10}$
								H_{98}	$H_{99} - E$	$H_{9,10}$
								$H_{10,8}$	$H_{10,9}$	$H_{10,10} - E$

$$\begin{vmatrix} H_{\gamma\gamma} - E & H_{\gamma\tau} \\ H_{\tau\gamma} & H_{\tau\tau} - E \end{vmatrix} = 0$$

سیستم‌های هیدروکربنهای حلقوی:

مثال - مولکول بنزن:

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_6$	$2S_6^5$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_π	g	g	g	g	u	u	g	g	g	g	g	g

$$\Gamma_\pi = A_{1g} + B_{1g} + E_{1g} + E_{2g}$$

با استفاده از زیرگروه C_6 داریم:

C_p	E	C_2	C_2'	C_2''	C_2'''	$C_2^{(4)}$
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	e	$-e^*$	-1	$-e$	e^*
		e^*	$-e$	-1	$-e^*$	e
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$-e^*$	$-e$	1	$-e^*$	$-e$
		$-e$	$-e^*$	1	$-e$	$-e^*$
Γ_g	φ	0	0	0	0	0

Γ_g Γ_g Γ_g Γ_g Γ_g Γ_g Γ_g

در یک موکول حلقوی $(CH)_n$ با تقارن چرخشی C_n همیشه n اوربیتال π وجود دارد که هر یک از آنها به یک نمایش کاهش ناپذیر گروه C_n تعلق دارد. اثر کاربرد اوپراتور تصویر را برای هر نمایش C_6 روی اوربیتال p_π اتم کربن ۱ بررسی می کنیم:

$$\begin{aligned} \hat{P} \phi_1 &= \chi(E) \hat{E} \phi_1 + \chi(C_6) \hat{C}_6 \phi_1 + \chi(C_6^2) \hat{C}_6^2 \phi_1 + \chi(C_6^3) \hat{C}_6^3 \phi_1 \\ &\quad + \chi(C_6^4) \hat{C}_6^4 \phi_1 + \chi(C_6^5) \hat{C}_6^5 \phi_1 \\ &= \chi(E) \phi_1 + \chi(C_6) \phi_2 + \chi(C_6^2) \phi_3 + \chi(C_6^3) \phi_4 \\ &\quad + \chi(C_6^4) \phi_5 + \chi(C_6^5) \phi_6 \end{aligned}$$

$$A: \quad \psi_A = \phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D + \phi_E + \phi_F$$

$$B: \quad \psi_B = \phi_A - \phi_B + \phi_C - \phi_D + \phi_E - \phi_F$$

$$E_1: \quad \begin{cases} \psi_1 = \phi_A + \epsilon\phi_B - \epsilon^*\phi_C - \phi_D - \epsilon\phi_E + \epsilon^*\phi_F \\ \psi_2 = \phi_A + \epsilon^*\phi_B - \epsilon\phi_C - \phi_D - \epsilon^*\phi_E + \epsilon\phi_F \end{cases}$$

$$E_2: \quad \begin{cases} \psi_3 = \phi_A - \epsilon^*\phi_B - \epsilon\phi_C + \phi_D - \epsilon^*\phi_E - \epsilon\phi_F \\ \psi_4 = \phi_A - \epsilon\phi_B - \epsilon^*\phi_C + \phi_D - \epsilon\phi_E - \epsilon^*\phi_F \end{cases}$$

هر زوج نمایش نوع E را می توان به ترکیبات خطی جدید با ضرایب حقیقی تبدیل کرد:



$$\begin{aligned}\psi(E, a) &= 2\phi_1 + (\epsilon + \epsilon^*)\phi_2 - (\epsilon^* + \epsilon)\phi_3 - 2\phi_4 \\ &\quad - (\epsilon + \epsilon^*)\phi_5 + (\epsilon^* + \epsilon)\phi_6 \\ &= 2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\psi(E, b) &= [(\epsilon - \epsilon^*)\phi_2 - (\epsilon^* - \epsilon)\phi_3 - (\epsilon - \epsilon^*)\phi_5 + (\epsilon^* - \epsilon)\phi_6]/i \\ &= -\sqrt{2}\phi_2 - \sqrt{2}\phi_3 + \sqrt{2}\phi_5 + \sqrt{2}\phi_6\end{aligned}$$

به همین ترتیب می توان Ψ_5 و Ψ_6 را با هم ترکیب کرد:

$$\psi(E_{\gamma a}) = \psi_{\delta} + \psi_{\epsilon} = \sqrt{2}\phi_x - \phi_y - \phi_z + \sqrt{2}\phi_4 - \phi_{\delta} - \phi_{\epsilon}$$
$$\psi(E_{\gamma b}) = (\psi_{\delta} - \psi_{\epsilon})/i = -\sqrt{2}\phi_x + \sqrt{2}\phi_y - \sqrt{2}\phi_{\delta} + \sqrt{2}\phi_{\epsilon}$$

توابع موجی اوربیتالهای مولکولی به صورت زیر است:

$$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(B) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

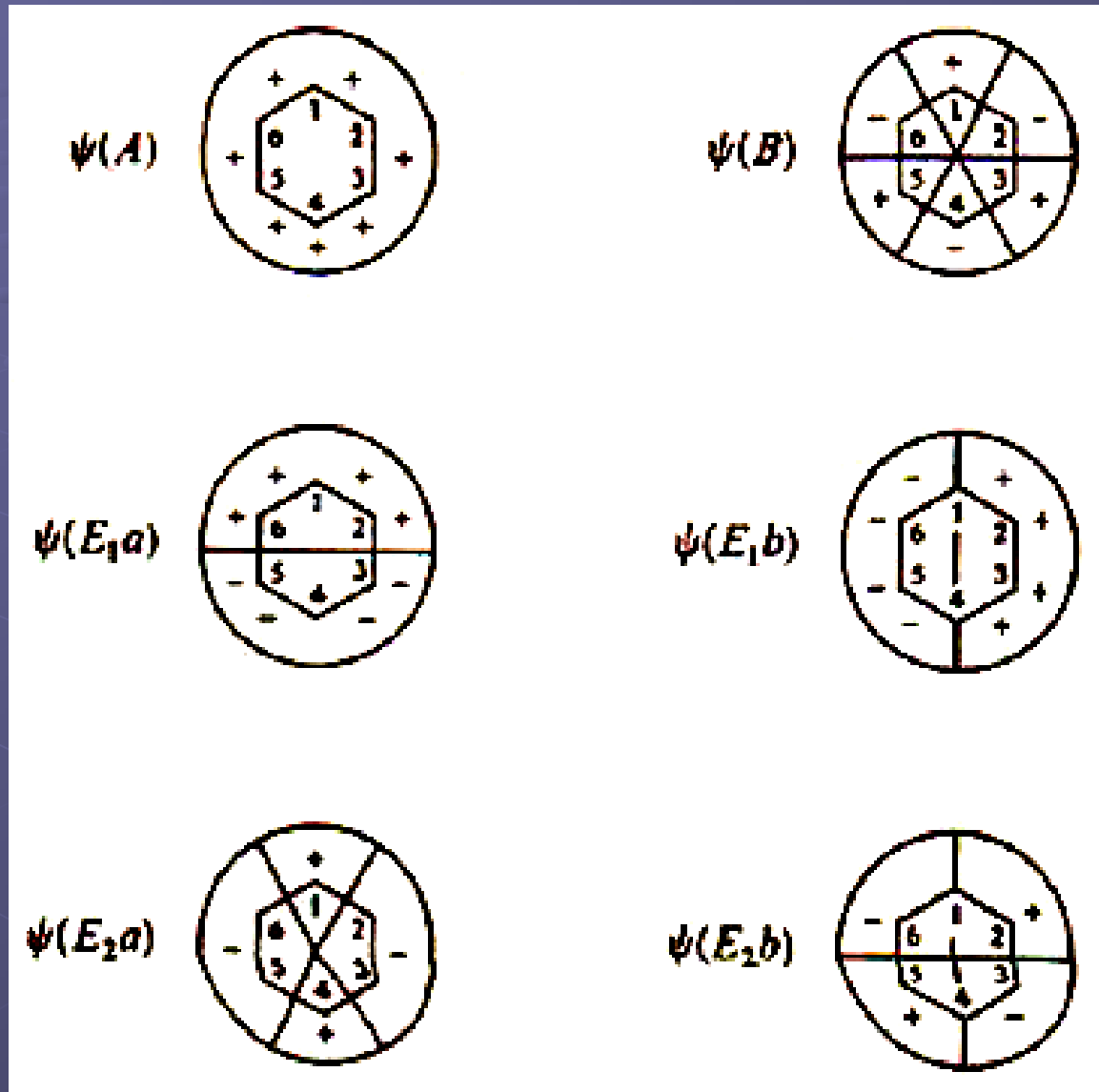
$$\psi(E, a) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(E, b) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

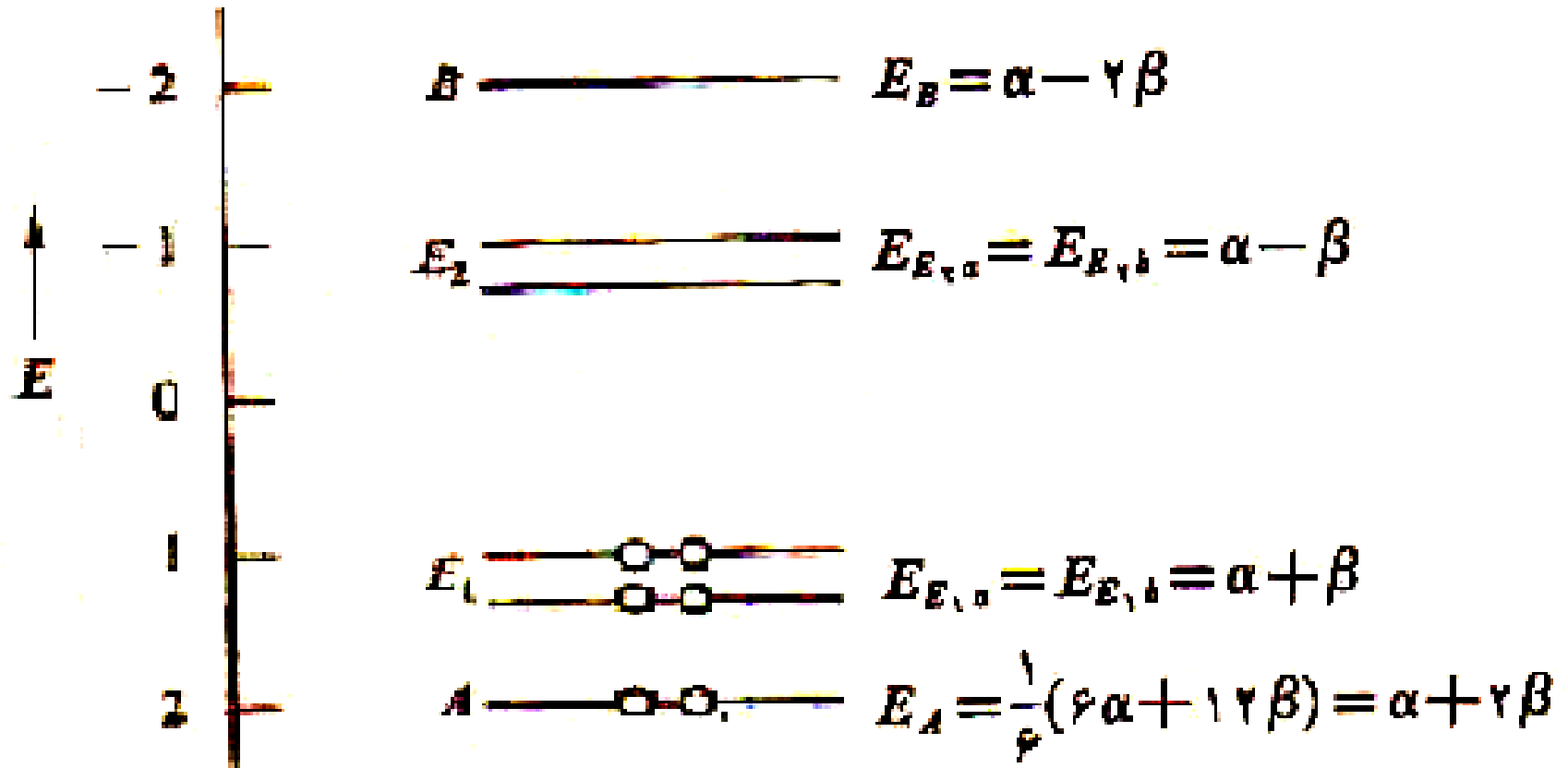
$$\psi(E, a) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E, b) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

نمایش نموداری اوربیتالهای مولکولی بنزن:



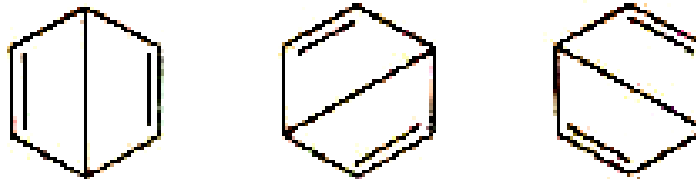
محاسبه انرژی اوربیتالهای مولکولی با استفاده از تقریب هوکل:



انرژی رزنانس:

با توجه به نمودار سطوح انرژی در بنزن انرژی کل سیستم برابر است با:

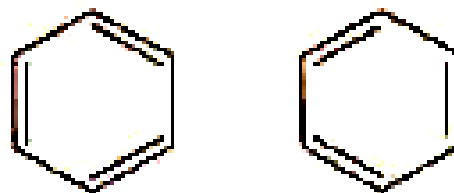
$$E_T = \gamma(\gamma\beta) + \gamma(\beta) = 8\beta$$



ساختارهای دیوثر

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$



ساختارهای ککوله

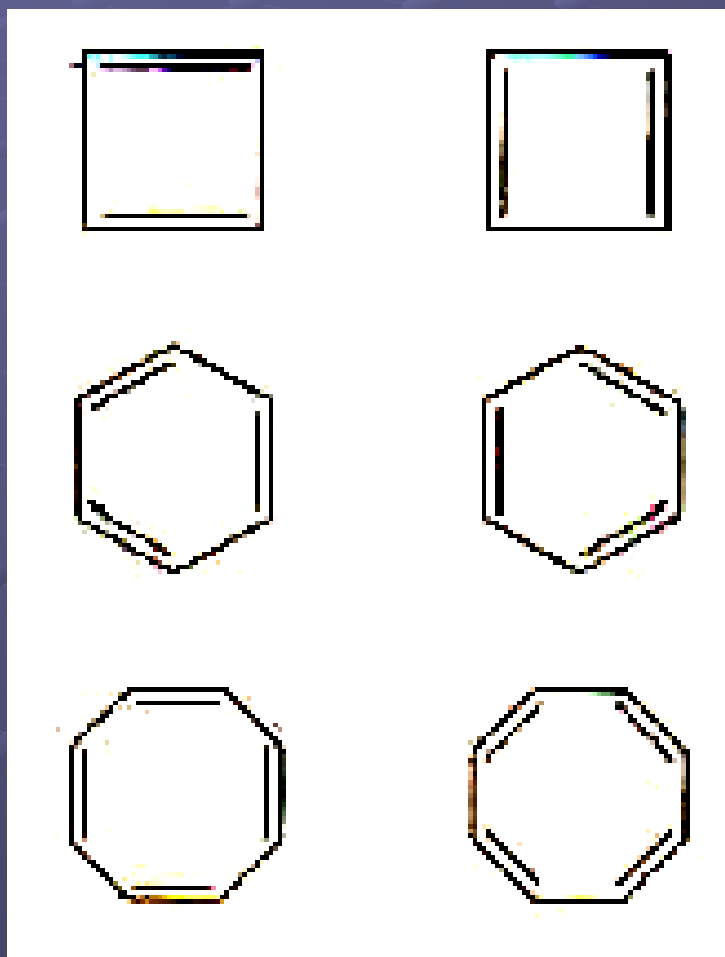
$$E_1 = \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_1 d\tau = \frac{1}{2} \left(\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau \right)$$

$$= \frac{1}{2}(\alpha + \alpha) = \alpha$$

$$E_2 = -\beta$$

قاعده $4n + 2$:

سیستمهای دارای اتمهای کربن زوج ، دارای پایداری رزنانسی می باشند.



مثال ۲- مولکول $(D_{3h})C_3H_3$:

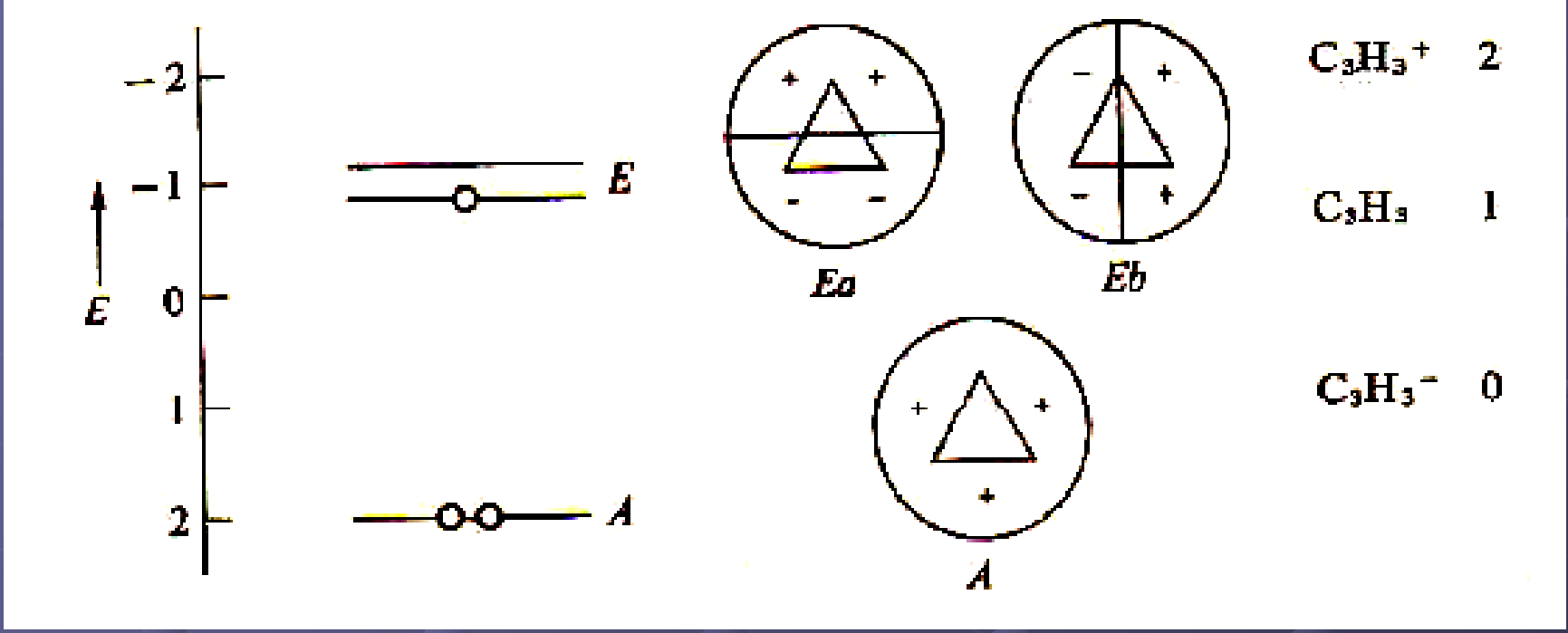
$$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$a + 2\beta$$

$$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

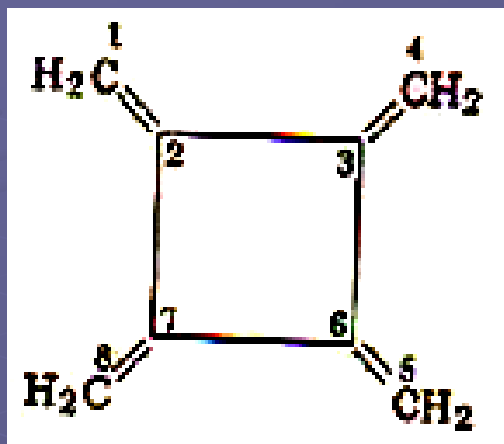
$$\psi(Eb) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

$$a - \beta$$



موارد عمومی نحوه تشکیل اوربیتالهای مولکولی π :

مثال ۱- تترامتیل سیکلوبوتان:



D_{2h}	E	$2C_2$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_6$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{π}	A	0	0	0	-2	0	0	-1	0	2

$$\Gamma_{\pi} = 2A_{1g} + 2B_{1g} + 2E_g$$

$$\Gamma'_{\pi} = A_{1g} + B_{1g} + E_g$$

$$\psi_{A_{\text{tot}}} = N(a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7 + a_8\phi_8)$$

$$\psi_{A_{\text{tot}}} = N(a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7) + N(a_1\phi_1 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_8\phi_8)$$

مجموعة داخلية

مجموعة خارجية

$$\psi_{A^i} = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$\psi_{B^i} = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$\psi_{A^o} = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$

$$\psi_{B^o} = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_{E_{A^i}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_6)$$

$$\psi_{E^o} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_5)$$

$$\psi_{E_{B^i}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_7)$$

$$\psi_{E_{B^o}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_8)$$

$$\begin{vmatrix} H_{A^i A^i} - E & H_{A^i A^o} \\ H_{A^o A^i} & H_{A^o A^o} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} H_{A^i A^i} &= \int \psi_{A^i} \mathcal{H} \psi_{A^i} d\tau = \frac{1}{\varphi} \int (\phi_x + \phi_y + \phi_z + \phi_v) \mathcal{H} (\phi_x + \phi_y + \phi_z + \phi_v) d\tau \\ &= \frac{1}{\varphi} \left(\int \phi_x \mathcal{H} \phi_x d\tau + \int \phi_y \mathcal{H} \phi_y d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int \phi_x \mathcal{H} \phi_z d\tau + \dots + \int \phi_v \mathcal{H} \phi_v d\tau \right) \\ &= \frac{1}{\varphi} (\alpha + \beta + 0 + \dots + \alpha) \\ &= \frac{1}{\varphi} (\varphi\alpha + \lambda\beta) = \alpha + \varphi\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= \int \psi_{AA} \mathcal{H} \psi_{AA} d\tau = \frac{1}{V} \int (\phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D) \mathcal{H} (\phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D) d\tau \\
 &= \frac{1}{V} \langle \tau | \alpha \rangle = \alpha
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= H_{AA} = \int \psi_{AA} \mathcal{H} \psi_{AA} d\tau \\
 &= \frac{1}{V} \int (\phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D) \mathcal{H} (\phi_A + \phi_B + \phi_C + \phi_D) d\tau \\
 &= \frac{1}{V} \langle \tau | \beta \rangle = \beta
 \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} \gamma - E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

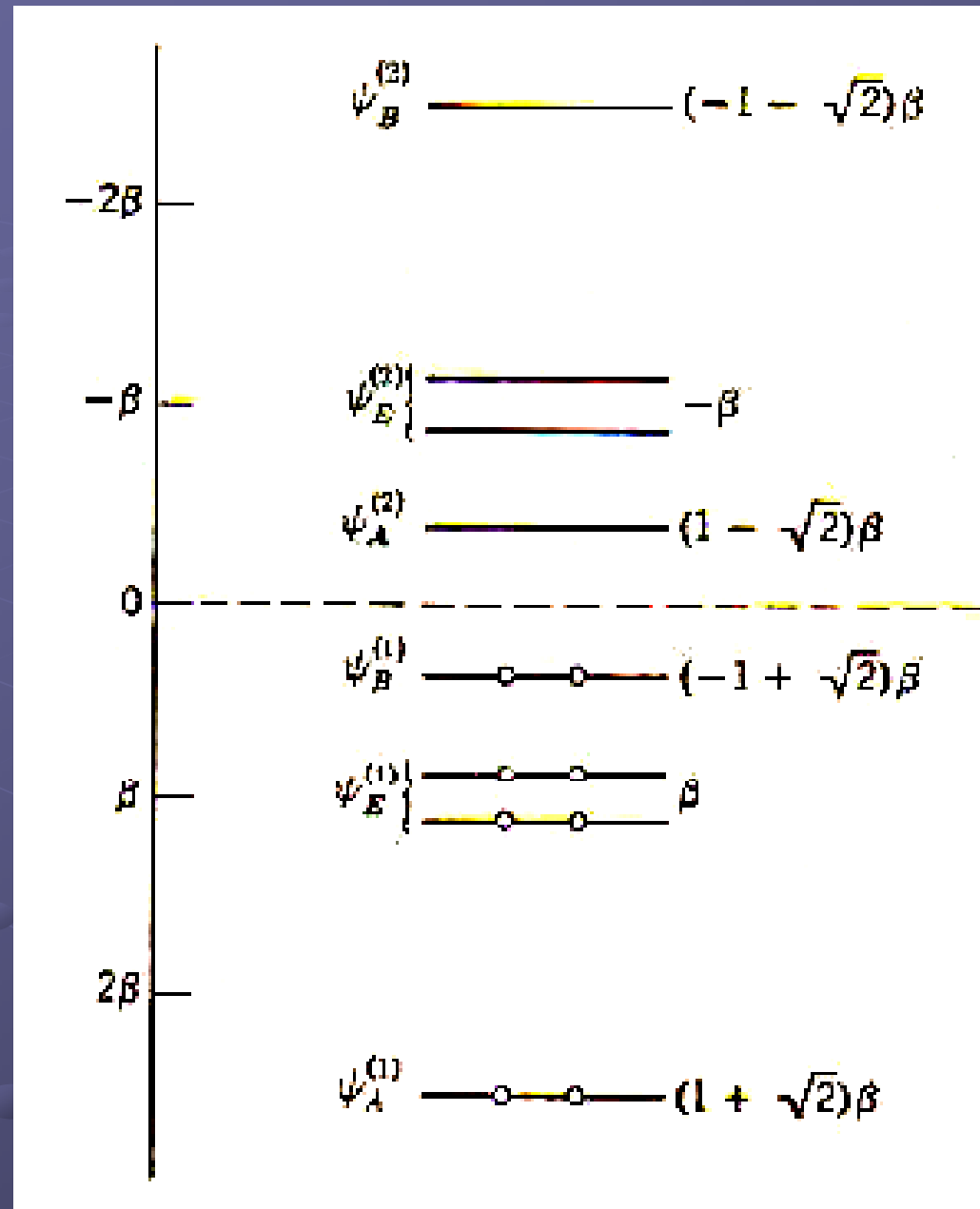
$$E_A = (1 + \sqrt{\gamma}), (1 - \sqrt{\gamma})$$

$$\begin{vmatrix} H_{B^i B^i} - E & H_{B^i B^o} \\ H_{B^o B^i} & H_{B^o B^o} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\gamma - E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

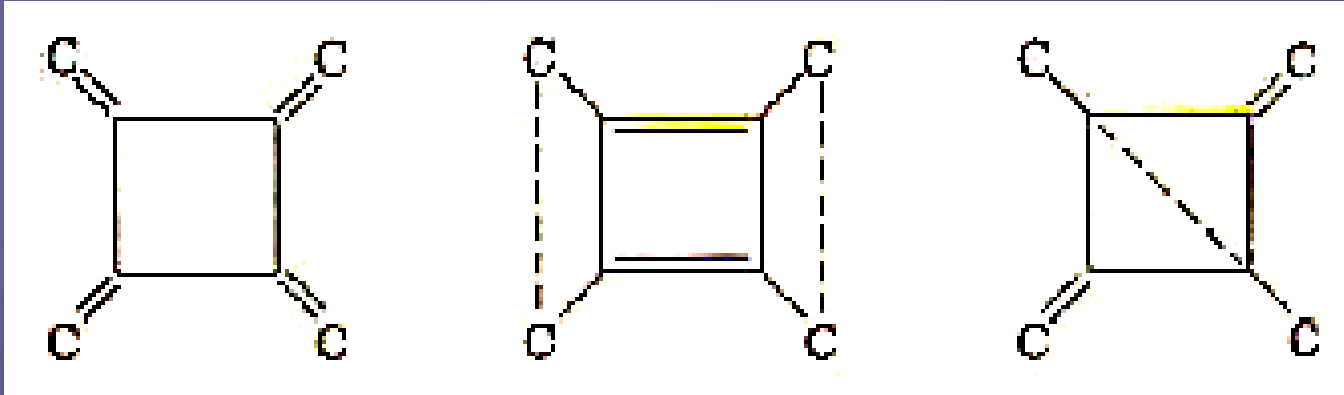
$$E_B = (\sqrt{\gamma} - 1) \text{ \& } (-\sqrt{\gamma} - 1)$$

$$\begin{vmatrix} H_{E^i E^i} - E & H_{E^i E^o} \\ H_{E^o E^i} & H_{E^o E^o} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_E = \pm 1$$



محاسبه انرژی عدم استقرار در مولکول تترامتیل سیکلوتتان:



$$c_1(H_{AA'} - E) + c_0 H_{AA''} = 0 = c_1(\gamma - E) + c_0$$

$$c_1 H_{AA''} + c_0 (H_{A''A''} - E) = 0 = c_1 - c_0 E$$

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{1}{\gamma - E}$$

$$\frac{c_1}{c_0} = E$$

$$\frac{c_1}{c_0} = -\frac{1}{2-1-\sqrt{2}} = -\frac{1}{1-\sqrt{2}} = \frac{1}{0.7071} = 1.4142$$

$$\frac{c_1}{c_0} = 1 + \sqrt{2} = 1.4142$$

$$c_1^2 + c_0^2 = 1 \quad c_0 = 0.7071 \quad c_1 = 0.7071$$

$$\psi_0^{(1)} = c_1 \psi_A + c_0 \psi_B$$

$$= (0.7071) \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right) (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$+ (0.7071) \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right) (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$= 0.7071 (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) + 0.7071 (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$\psi_1^{(1)} = 0.7071 (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$$

$$+ 0.7071 (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_{E_2}^{(1)} = 0.5000 (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_{E_2}^{(1)} = 0.5000 (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_A^{(1)}: 2 \times (0.2462)(0.2462) = 0.2428$$

$$\psi_B^{(1)}: 2 \times (0.1911)(-0.1911) = -0.0744$$

$$\psi_{E_2}^{(1)}: 2 \times (0.5000)(0) = 0.0000$$

$$\psi_{E_3}^{(1)}: 2 \times (0.5000)(0) = 0.0000$$

$$0.2254$$

$$\psi_A^{(1)}: 2 \times (0.1911)(0.2462) = 0.176$$

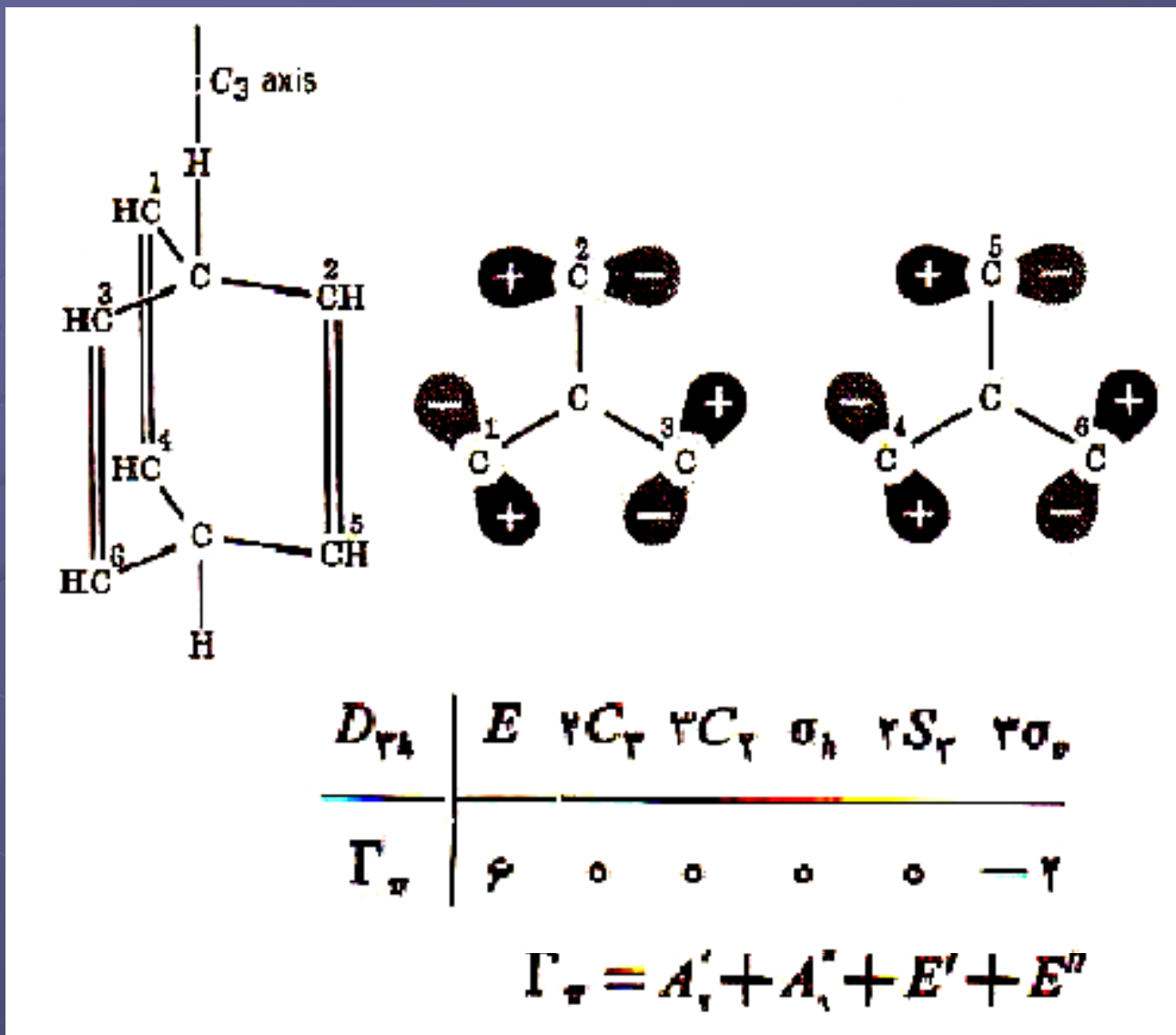
$$\psi_B^{(1)}: 2 \times (0.2462)(0.1911) = 0.176$$

$$\psi_{E_2}^{(1)}: 2 \times (0.5000)(0.5000) = 0.5000$$

$$\psi_{E_3}^{(1)}: 2 \times (0)(0) = 0.0000$$

$$0.2852$$

مثال ۲- بی سیکلواکتتری ان:



$$A: \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \quad , \quad \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$E: \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 + \varepsilon \phi_2 + \varepsilon^* \phi_3 \\ \phi_1 + \varepsilon^* \phi_2 + \varepsilon \phi_3 \end{array} \right\} , \left\{ \begin{array}{l} \phi_4 + \varepsilon \phi_5 + \varepsilon^* \phi_6 \\ \phi_4 + \varepsilon^* \phi_5 + \varepsilon \phi_6 \end{array} \right\}$$

$$E: \left\{ \begin{array}{l} \tau \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \\ \phi_2 - \phi_3 \end{array} \right\} , \left\{ \begin{array}{l} \tau \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 \\ \phi_5 - \phi_6 \end{array} \right\}$$

$$\begin{array}{ll} \sigma_h(\phi_1) \rightarrow \phi_6 & \sigma_h(\phi_6) \rightarrow \phi_1 \\ \sigma_h(\phi_2) \rightarrow \phi_5 & \sigma_h(\phi_5) \rightarrow \phi_2 \\ \sigma_h(\phi_3) \rightarrow \phi_4 & \sigma_h(\phi_4) \rightarrow \phi_3 \end{array}$$



$$\psi_{A_1'} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$\begin{array}{ll} \sigma_v(\phi_1) \rightarrow -\phi_1 & \sigma_v(\phi_6) \rightarrow -\phi_6 \\ \sigma_v(\phi_2) \rightarrow -\phi_2 & \sigma_v(\phi_5) \rightarrow -\phi_5 \\ \sigma_v(\phi_3) \rightarrow -\phi_3 & \sigma_v(\phi_4) \rightarrow -\phi_4 \end{array}$$



$$\begin{aligned} \sigma_v(\psi_{A_1'}) &= \sigma_v(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ &= (-\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\ &= (-\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ &= -\psi_{A_1'} \end{aligned}$$

$$\psi_{A_1''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'_{1g}} = \gamma \phi_1 - \phi_4 - \phi_7 + \gamma \phi_8 - \phi_{10} - \phi_{13}$$

$$\psi_{E'_{2g}} = \phi_4 - \phi_7 + \phi_{10} - \phi_{13}$$

$$\psi_{E''_{1g}} = \gamma \phi_1 - \phi_4 - \phi_7 - \gamma \phi_8 + \phi_{10} + \phi_{13}$$

$$\psi_{E''_{2g}} = \phi_4 - \phi_7 - \phi_{10} + \phi_{13}$$

$$\psi_{A_1'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_{A_1''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'_{1a}} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'_{1b}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'_{2a}} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_{E'_{2b}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)$$

محاسبه انرژی این اوربیتالها با روش تقریب هوکل به صورت زیر است:

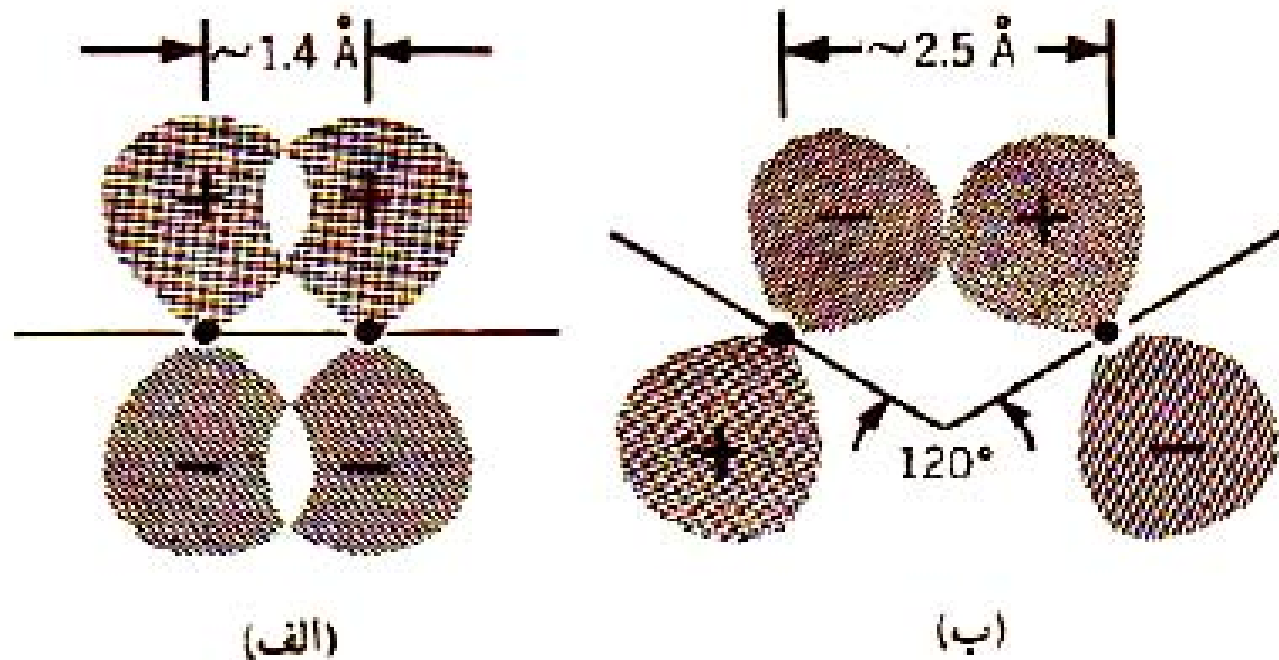
اوربیتال	انرژی	اوربیتال	انرژی
A'	$\alpha - \beta$	A''	$\alpha + \beta$
E''	$\alpha - \beta$	E'	$\alpha + \beta$

$$\begin{aligned}
E_{A'} &= \frac{1}{\varphi} \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\
&\quad \times \mathcal{H}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6) d\tau \\
&= \frac{1}{\varphi} \left(\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_3 \mathcal{H} \phi_3 d\tau - \int \phi_4 \mathcal{H} \phi_4 d\tau \right. \\
&\quad \left. - \int \phi_5 \mathcal{H} \phi_5 d\tau - \int \phi_6 \mathcal{H} \phi_6 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \dots \right) \\
&= \frac{1}{\varphi} (\alpha + \beta' + \beta' - \beta - \beta'' - \beta'' + \beta' + \dots) \\
&= \alpha - \beta + \gamma \beta' - \gamma \beta''
\end{aligned}$$

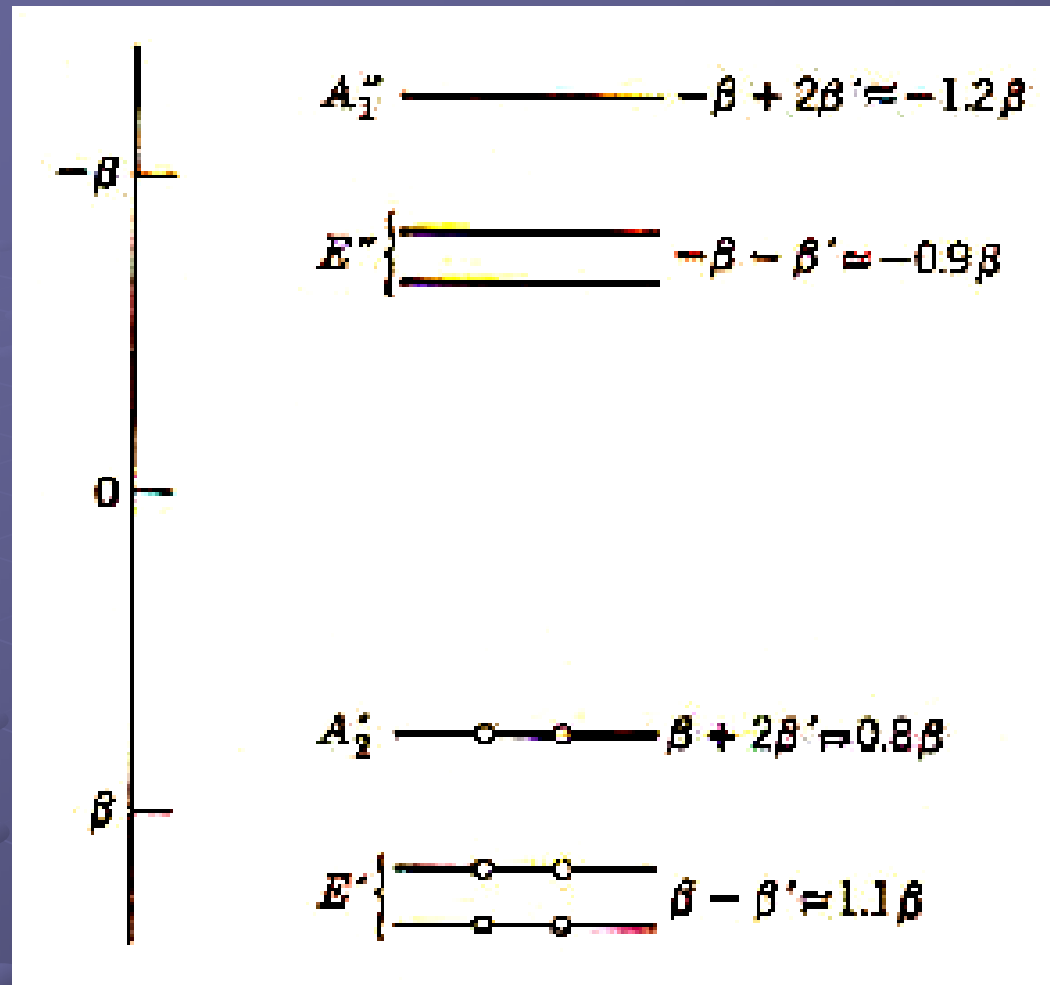
$$\begin{aligned}
E_{B'} &= \frac{1}{\varphi} \int (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) \mathcal{H}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) d\tau \\
&= \frac{1}{\varphi} \left(\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau - \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau - \int \phi_3 \mathcal{H} \phi_3 d\tau \right. \\
&\quad \left. + \int \phi_4 \mathcal{H} \phi_4 d\tau - \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \dots \right) \\
&= \frac{1}{\varphi} (\alpha - \beta' - \beta + \beta'' - \beta' + \dots) \\
&= \alpha - \beta - \beta' + \beta''
\end{aligned}$$

$$E_{A''} = \alpha + \beta + \gamma \beta' + \gamma \beta''$$

$$E_{B''} = \alpha + \beta - \beta' - \beta''$$



الف) جهت نسبی اوربیتالهای $p\pi$ روی اتمهای کربنهای مجاور و متصل بیسیکلواکتاتریان؛ ب) جهت نسبی این اوربیتالها روی دو اتم کربن غیر مجاور بیسیکلواکتاتریان.

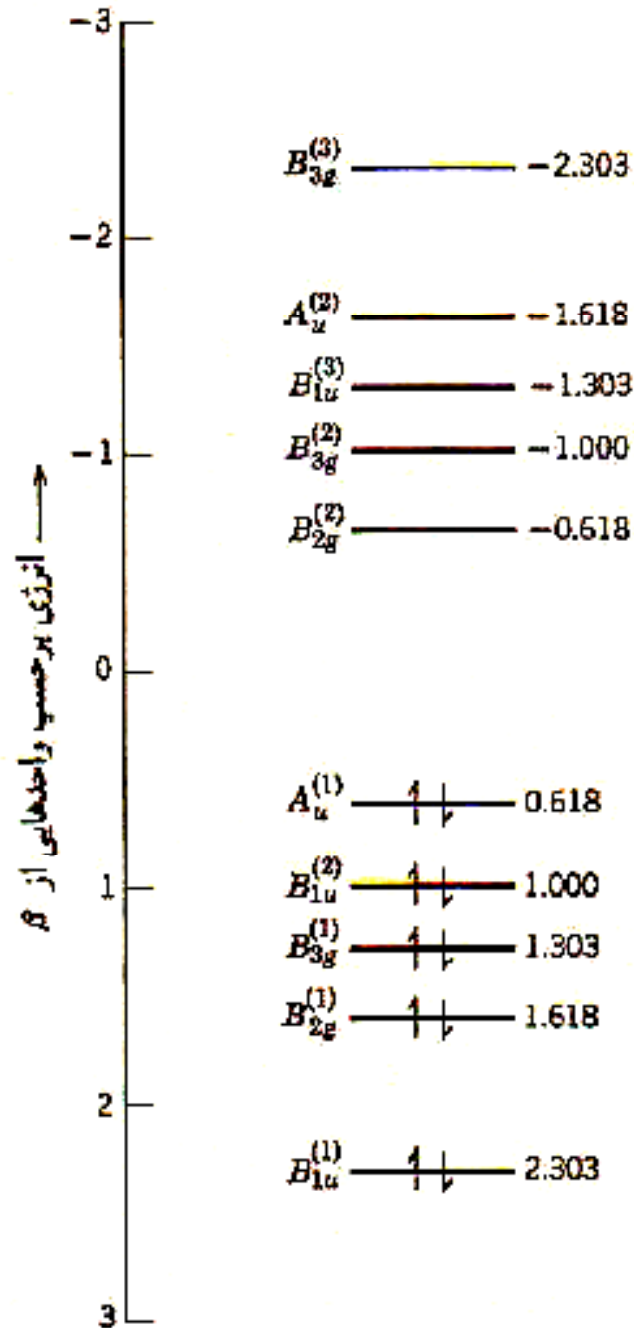


$$\psi(\beta - \beta') + \psi(\beta + 2\beta') = 6\beta$$

انرژی شش الکترون موجود در اوربیتالها:

انتقالات الکترونی در مولکول نفتالن:

ترازهای انرژی و آرایشهای الکترونی:

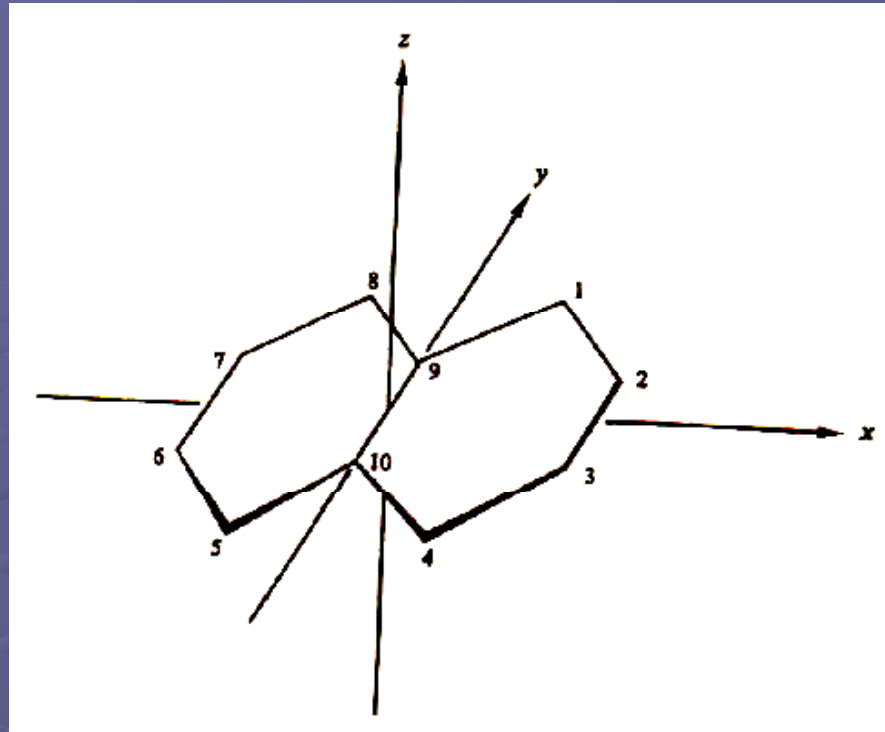


$$B_{\gamma\mu}: b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} a_{\mu} b_{\gamma\mu} \quad E = 0.618 - (-0.618) = 1.236$$

$$B_{\gamma\mu}: b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} a_{\mu} b_{\gamma\mu} \quad E = 0.618 - (-1.000) = 1.618$$

$$B_{\gamma\mu}: b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} b_{\gamma\mu}^{\gamma} a_{\mu} b_{\gamma\mu} \quad E = 1.000 - (-0.618) = 1.618$$

قواعد انتخاب:



جهشهای الکترونی در نقطه‌ای

انرژی CM^{-1}	قطبش	علامت
۳۱,۸۰۰	محور بلند	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$
۳۴,۷۰۰	محور کوتاه	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$
۴۵,۲۰۰	محور بلند	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$

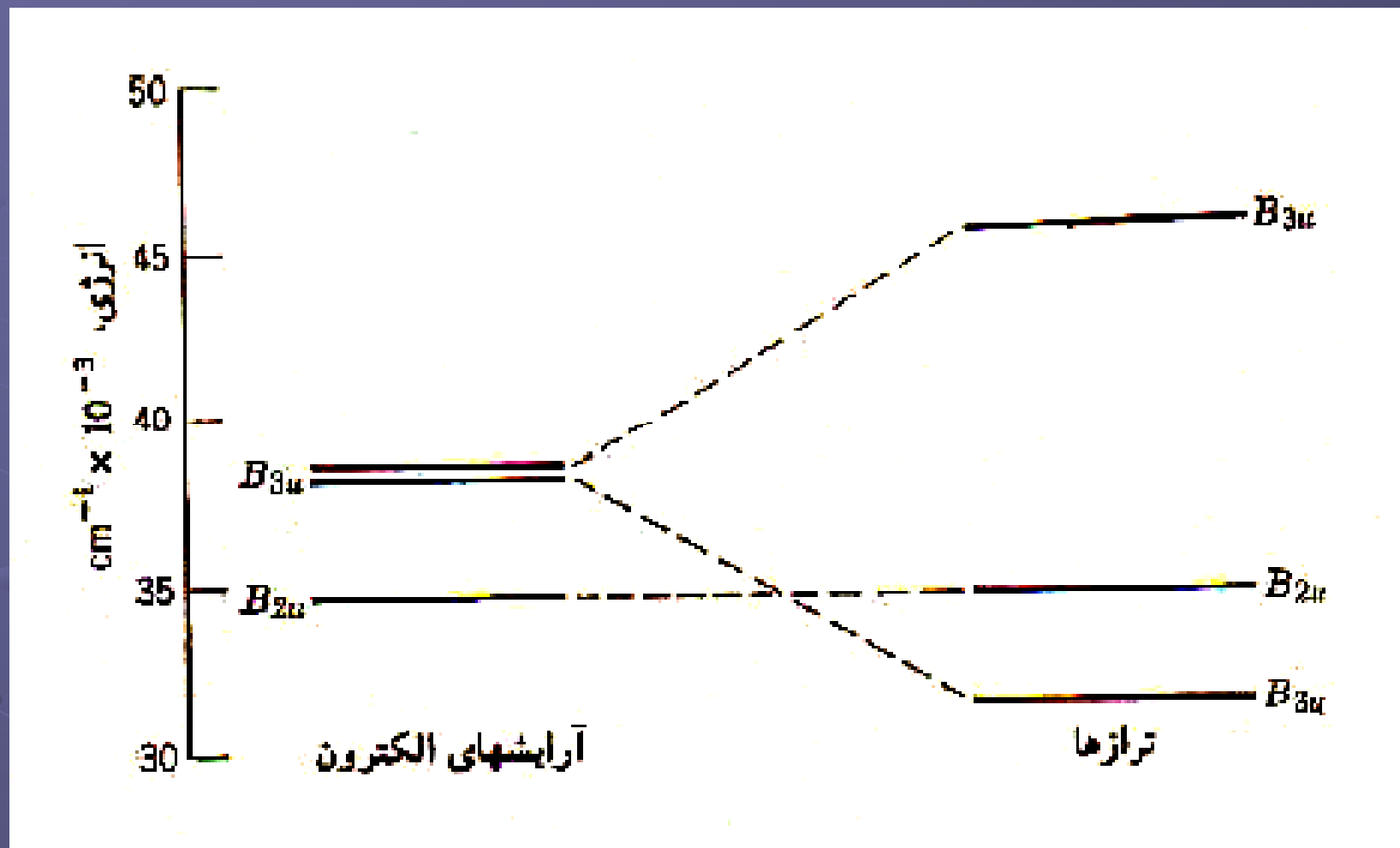
تبادل آرایشی:

انتگرال زیر وقتی مقدار مخالف صفر دارد که دو تابع موج مربوط به یک نمایش باشند.

$$\int \psi_1 \mathcal{H} \psi_2 d\tau$$

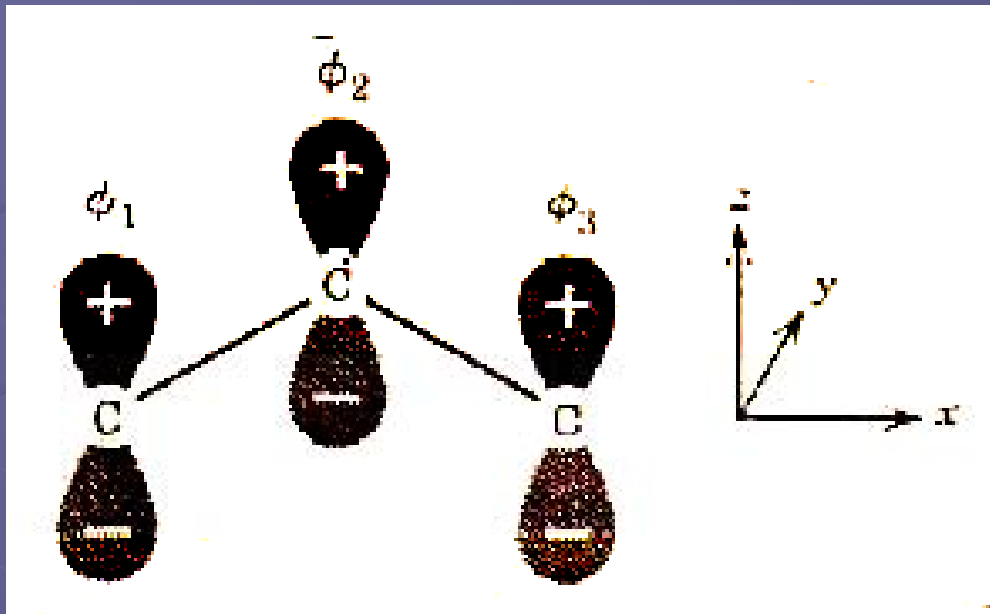
$$\begin{vmatrix} E^0 - E & H_{12} \\ H_{12} & E^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{12} = \int \psi_{B_{T_2}} \mathcal{H} \psi'_{B_{T_2}} d\tau$$



پیوندهای سه مرکزی گشوده با اتمهای یکسان:

مثال - یون آلومین:



C_{Γ_2}	E	C_{Γ}	σ_{yz}	σ_{xy}
Γ_2	τ	$-\tau$	τ	$-\tau$

$$\Gamma_2 = A_{\Gamma} + \tau B_{\Gamma}$$

$$\psi_{A_{\Gamma}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 - \phi_2)$$

$$\psi_{B_{\Gamma}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_{B_{\Gamma}} = \phi_2$$

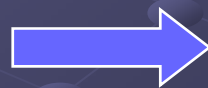
$$\begin{vmatrix} H_{BB} - E & H_{BB'} \\ H_{BB'} & H_{B'B'} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{BB} = \int \phi_B \mathcal{H} \phi_B d\tau = \alpha$$

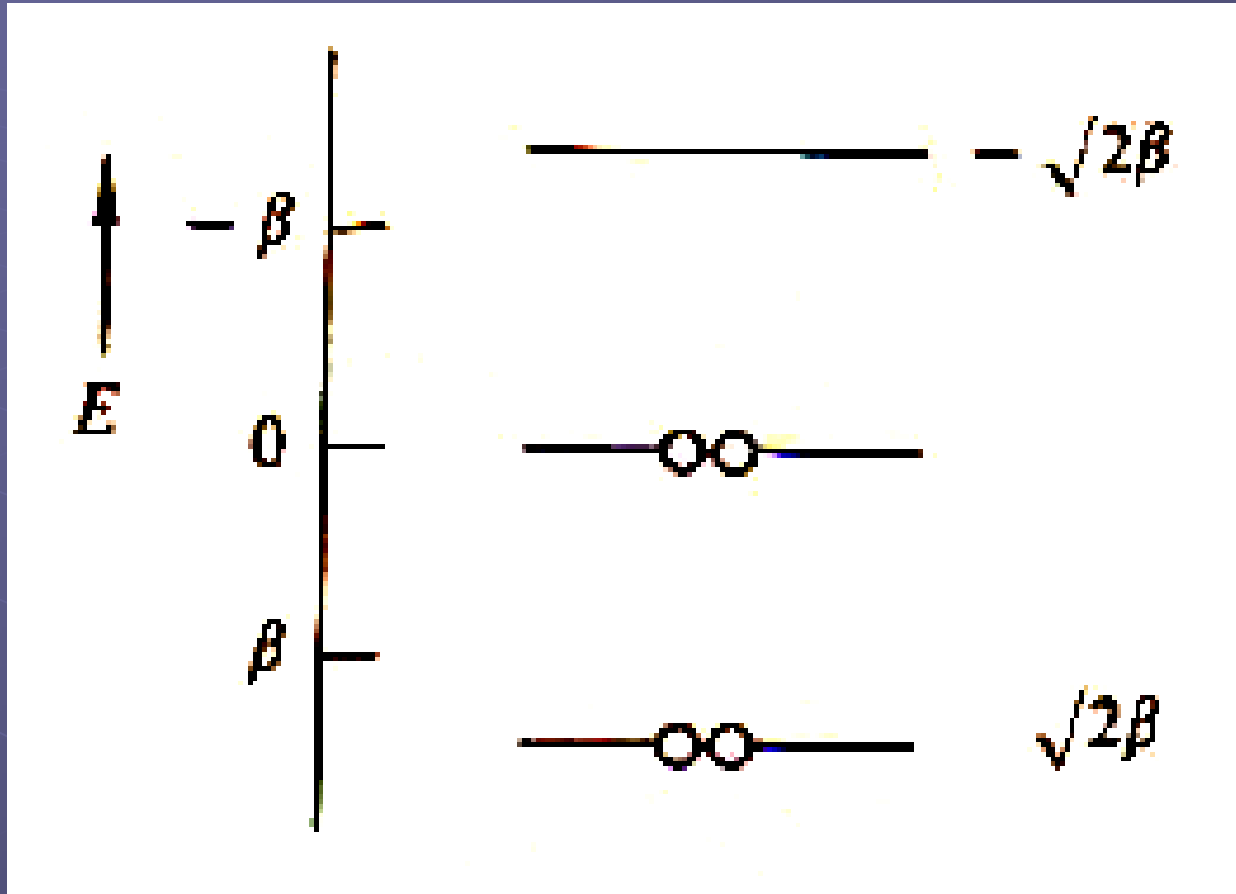
$$H_{BB'} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int (\phi_B) \mathcal{H} (\phi_A + \phi_C) d\tau = \frac{1}{\sqrt{V}} \left(\int \phi_B \mathcal{H} \phi_A d\tau + \int \phi_B \mathcal{H} \phi_C d\tau \right) = \frac{1}{\sqrt{V}} (\beta + \beta) = \sqrt{V} \beta$$

$$\begin{aligned} H_{B'B'} &= \frac{1}{V} \int (\phi_A + \phi_C) \mathcal{H} (\phi_A + \phi_C) d\tau = \frac{1}{V} \left(\int \phi_A \mathcal{H} \phi_A d\tau + \int \phi_A \mathcal{H} \phi_C d\tau + \int \phi_C \mathcal{H} \phi_A d\tau + \int \phi_C \mathcal{H} \phi_C d\tau \right) \\ &= \frac{1}{V} (\alpha + 0 + 0 + \alpha) = \alpha \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} -E & \sqrt{V} \beta \\ \sqrt{V} \beta & -E \end{vmatrix} = 0$$



$$E = \pm \sqrt{2} \epsilon$$



$$c_1(H_{BB} - E) + c_2 H_{BB'} = 0$$

$$c_1 H_{BB'} + c_2 (H_{B'B} - E) = 0$$

$$c_1(0 - \sqrt{\gamma}) + c_2 \sqrt{\gamma} = 0$$

$$-\sqrt{\gamma} c_1 + \sqrt{\gamma} c_2 = 0$$

$$c_1 = c_2$$

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi_{B_1}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) + \phi_3 \right]$$

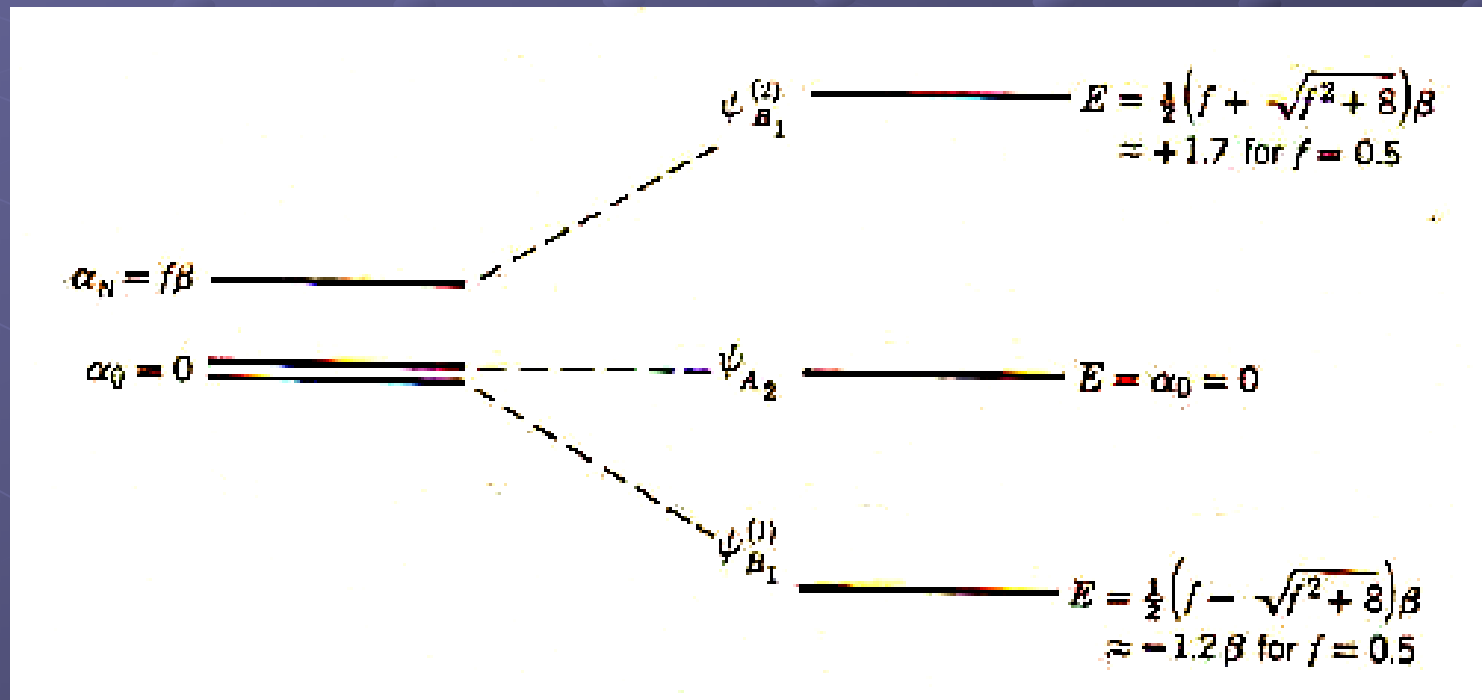
$$= \frac{1}{2} (\phi_1 + \sqrt{2} \phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{2} (\phi_1 - \sqrt{2} \phi_2 + \phi_3)$$

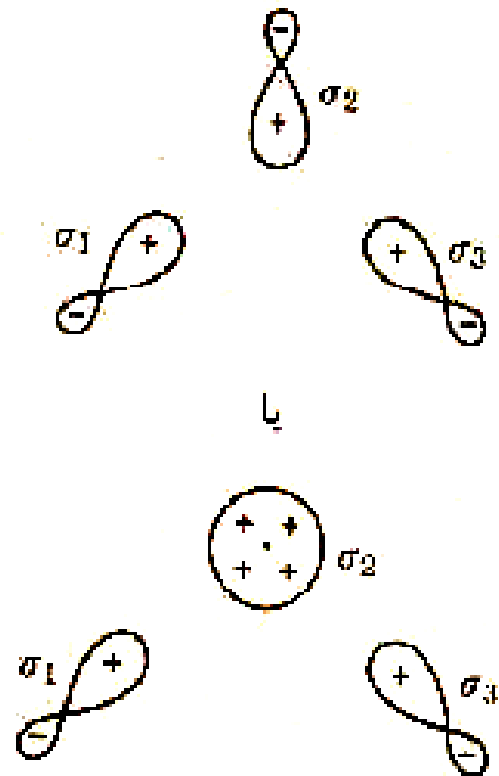
پیوندهای سه مرکزی گشوده با اتمهای غیریکسان:

$$\psi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2)$$

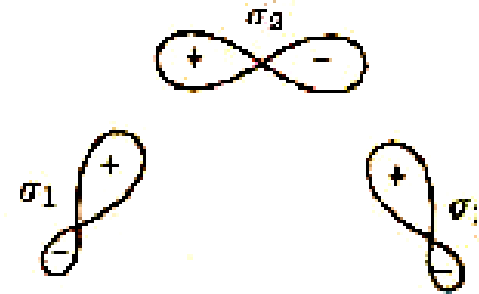
$$\begin{vmatrix} \alpha_N - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0$$



مورد I



مورد II



دو مورد کلی بیونده سه مرکزى، مورد I اتم مرکزى يك اوربیتال متقارن
به کار می برد؛ مورد II اتم مرکزى اوربیتال دارای تقارن معکوس به کار می برد.

مورد II

$$A: \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_2), \sigma_3$$

$$B: \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2)$$

مورد I

ترکیبات SALC

$$A: \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$B: \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2), \sigma_3$$

معادلات سکولار و انرژیها

$$A: \begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta_{12} \\ \sqrt{2}\beta_{12} & \beta_{12} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \pm \sqrt{2}\beta_{12} (\beta_{12} = 0)$$

$$B: E = 0 (\beta_{12} = 0)$$

$$A: E = 0 (\beta_{12} = 0)$$

$$B: \begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta_{12} \\ \sqrt{2}\beta_{12} & \beta_{12} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \pm \sqrt{2}\beta_{12} (\beta_{12} = 0)$$

مورد II

مورد I

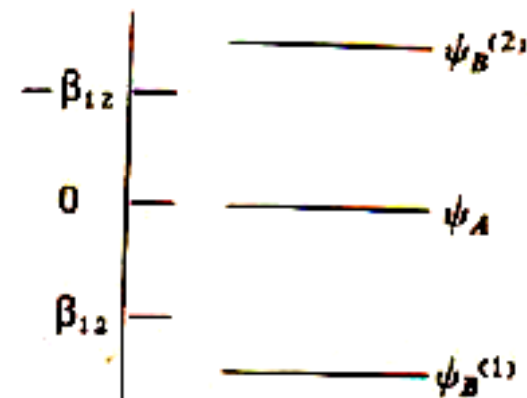
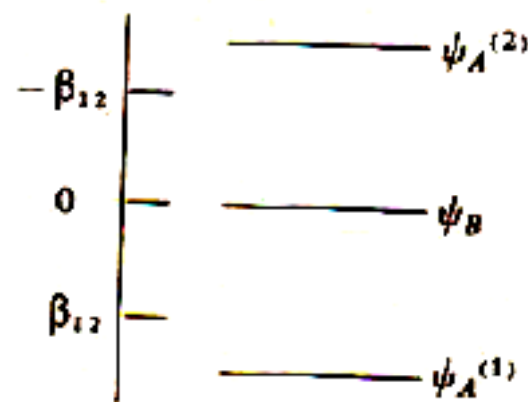
جملات اوربیتالها

$$\psi_A^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sqrt{2}\sigma_2 + \sigma_3) \quad \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_3)$$

$$\psi_A^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sqrt{2}\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \quad \psi_B^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sqrt{2}\sigma_2 - \sigma_3)$$

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3) \quad \psi_B^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sqrt{2}\sigma_2 - \sigma_3)$$

نمودارهای تراز انرژی

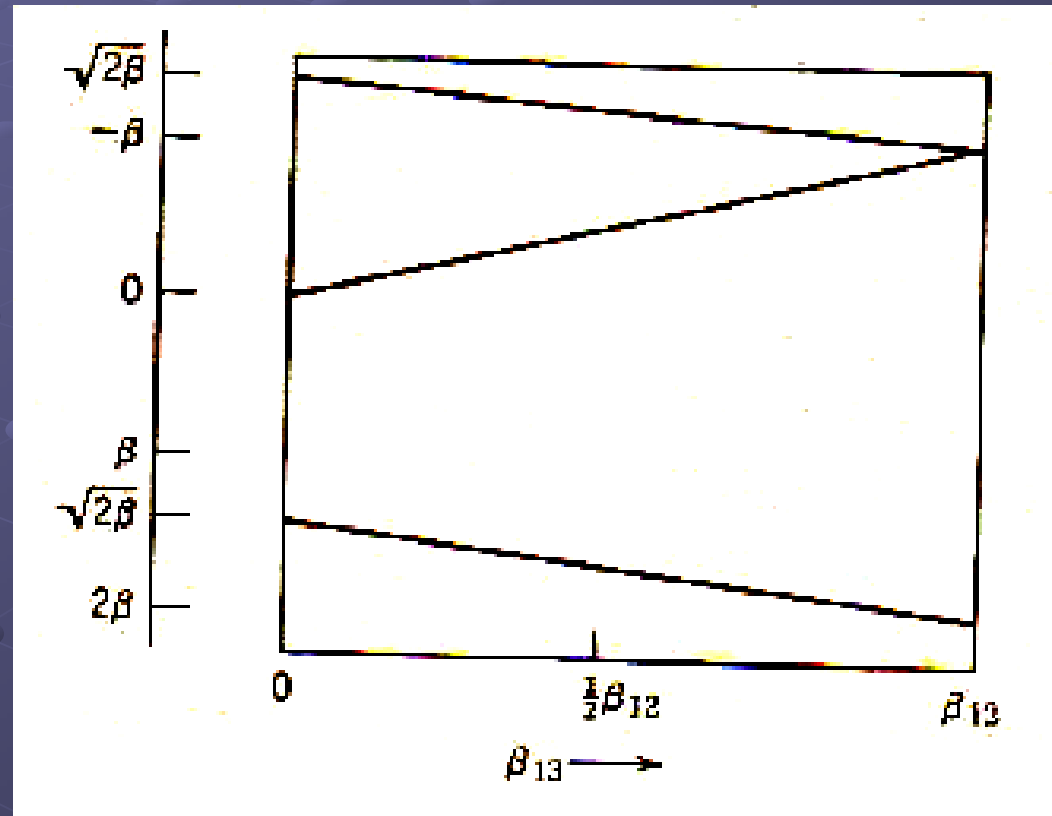


پیوندهای سه مرکزی بسته:

$$\beta_3 = \beta_1$$

در چنین پیوندهایی داریم:

$$\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \beta - E \end{vmatrix} = 0$$



قواعد انتخاب برای واکنشهای حلقه ساز:

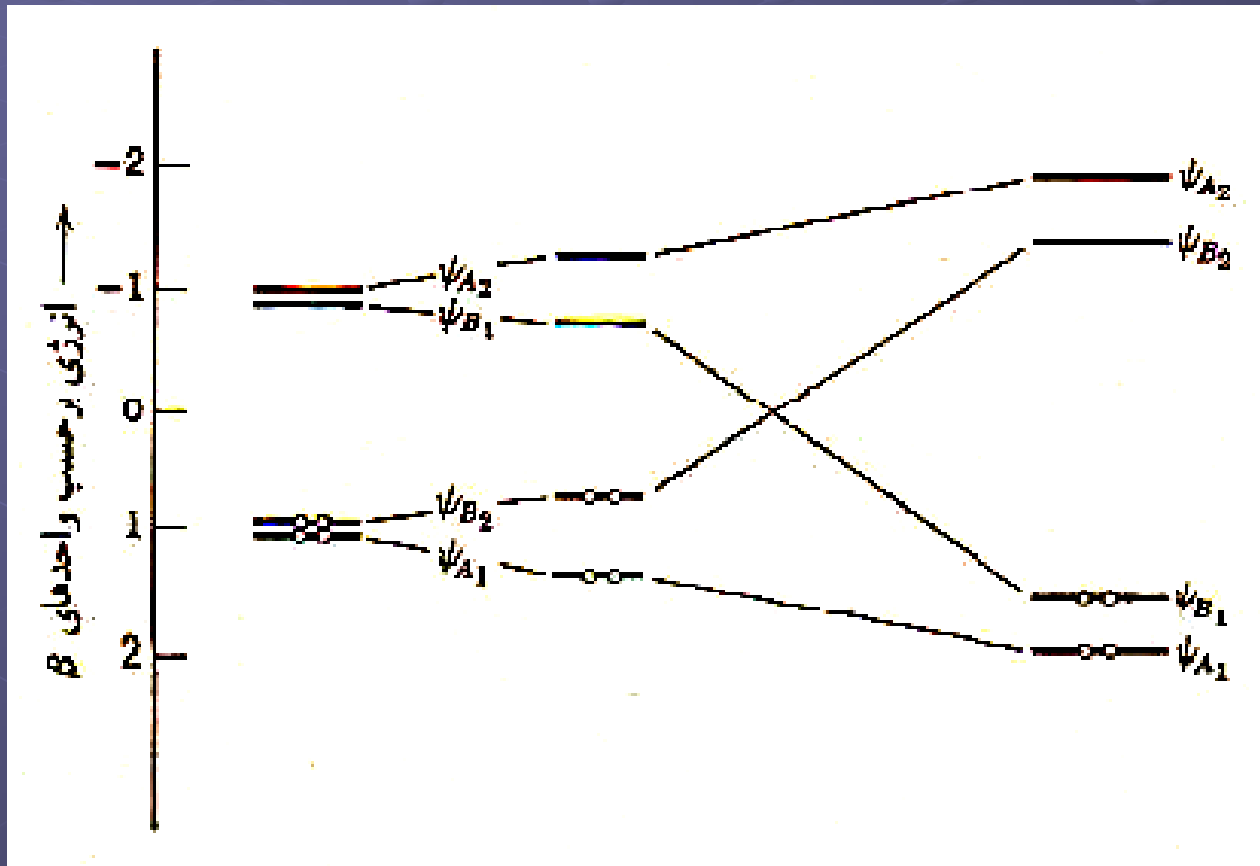
در چنین واکنشهایی:

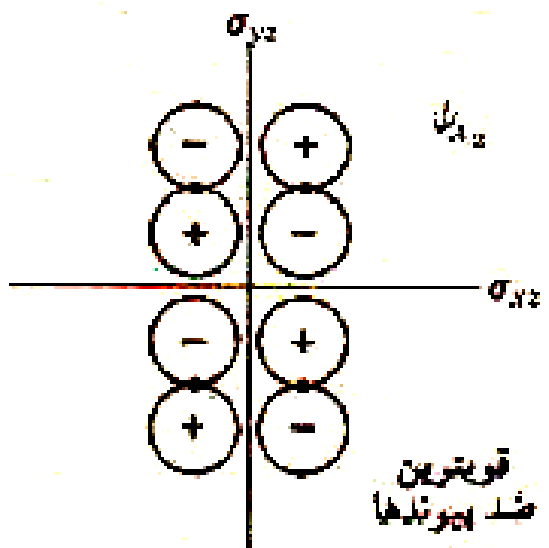
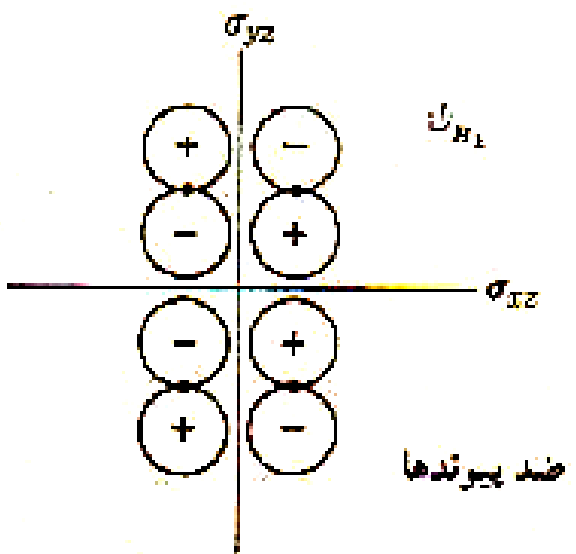
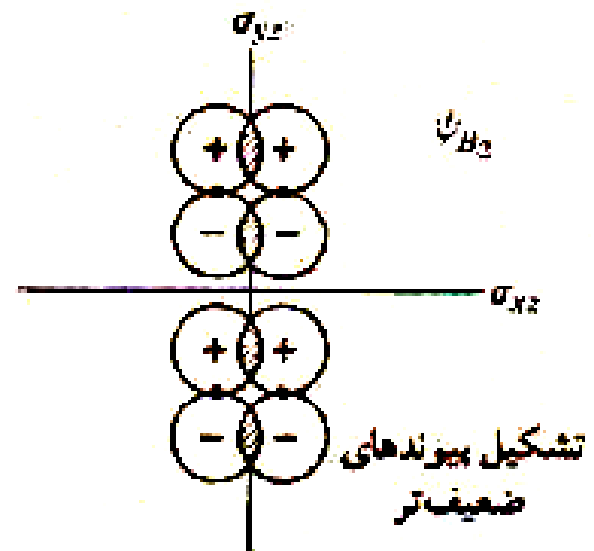
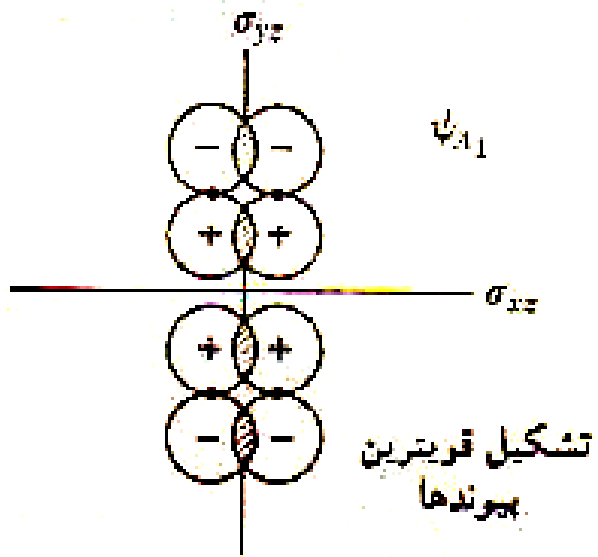
- مرحله تعیین کننده سرعت واکنش باید یک فرآیند همزمان باشد.
- در تمام مراحل واکنش باید یک یا چند عنصر تقارنی از کل سیستم واکنش دهنده بدون تغییر بماند.

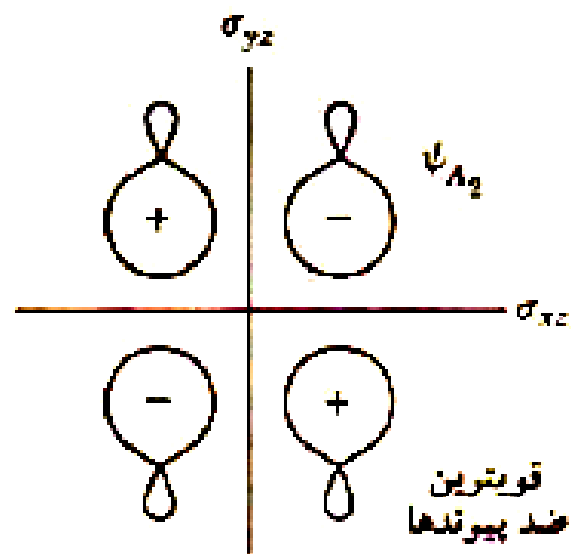
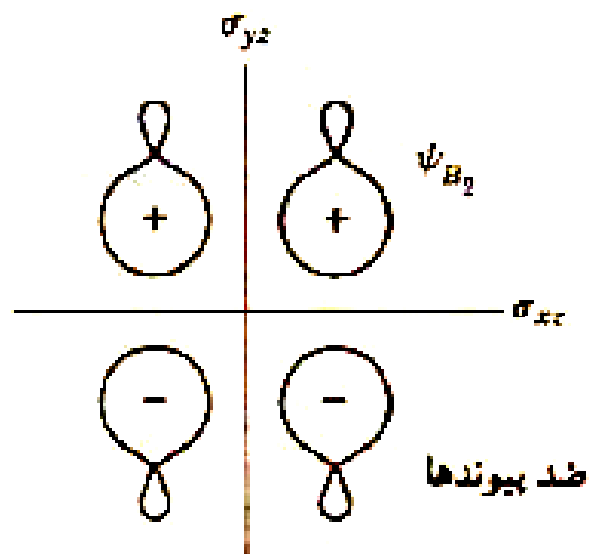
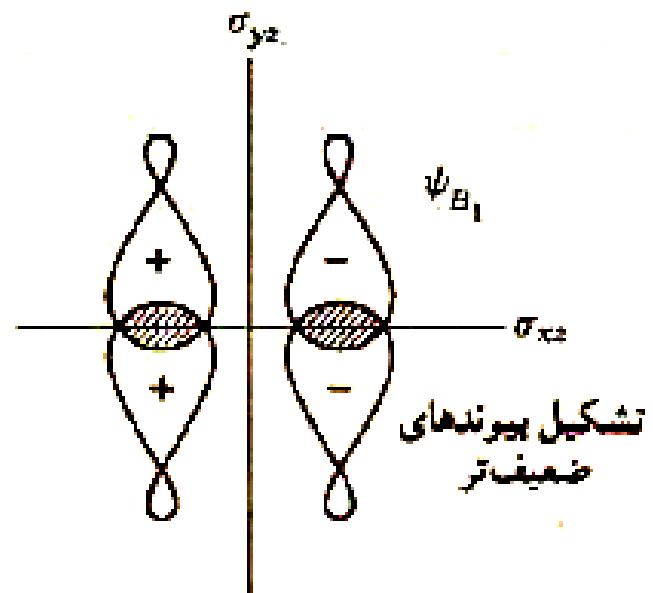
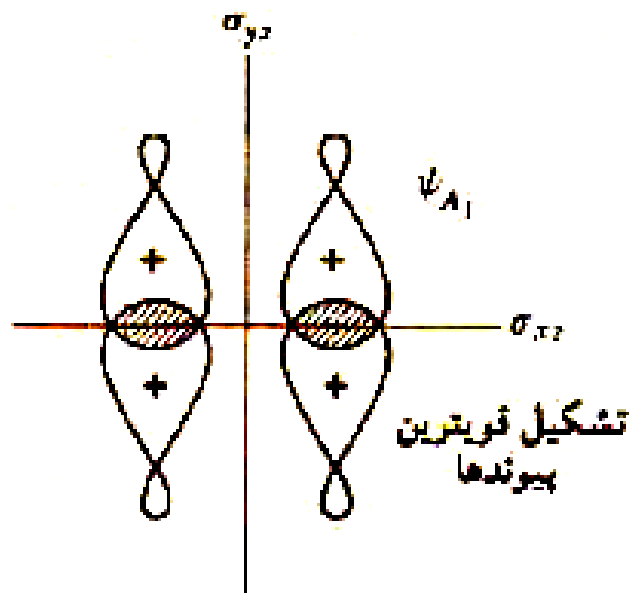
الف- واکنش دیمریزاسیون اتیلن:

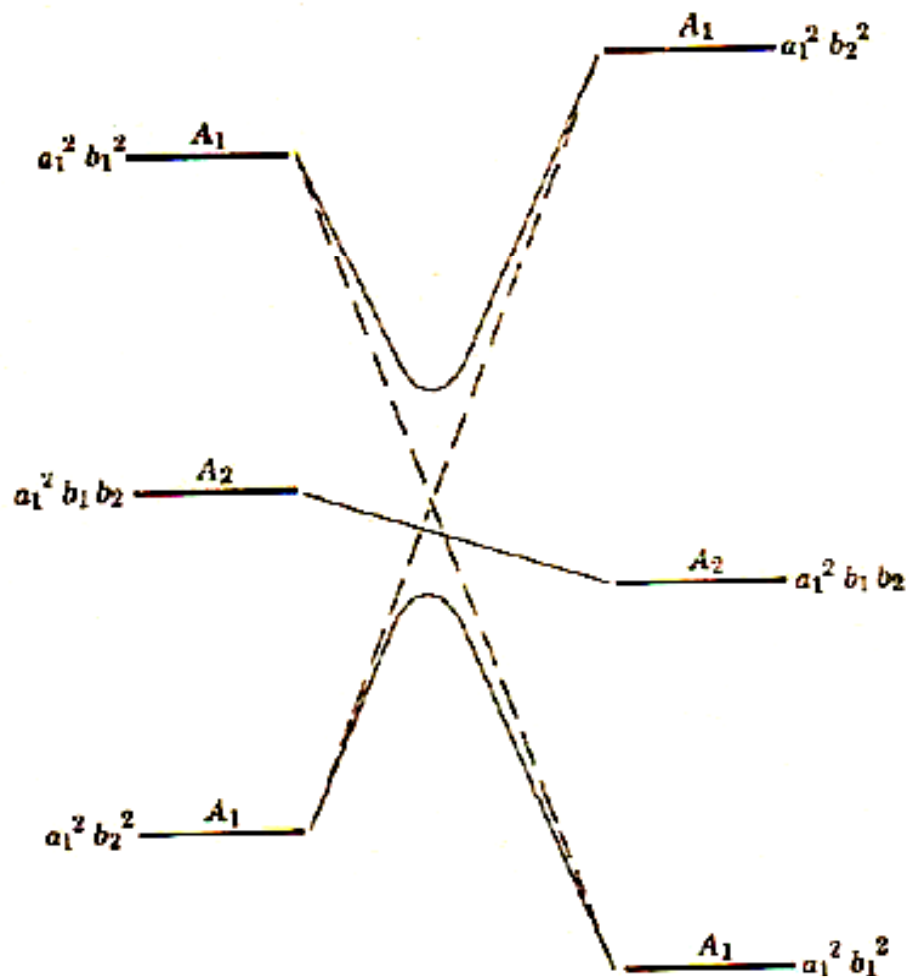


تقارن واکنشگرها D_{2h} و تقارن محصول واکنش D_{4h} است.









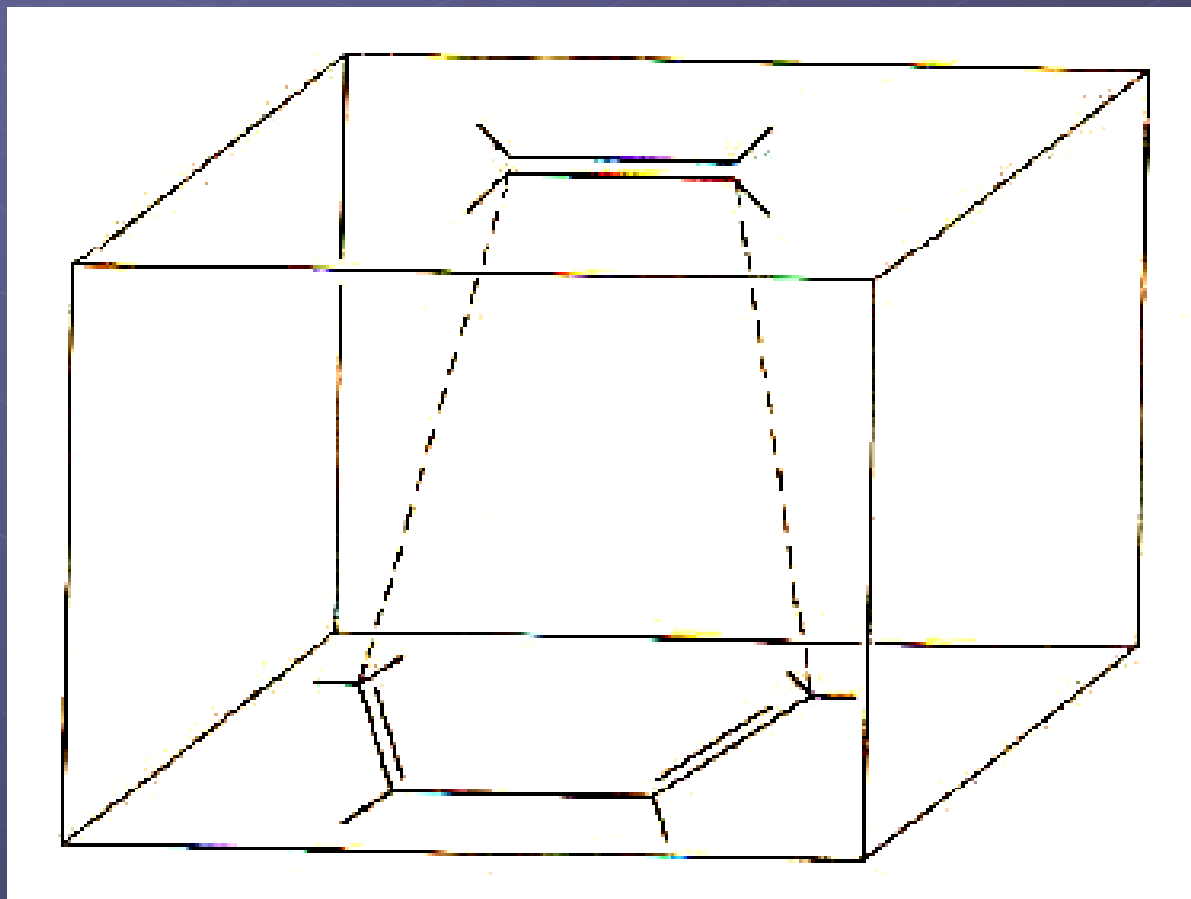
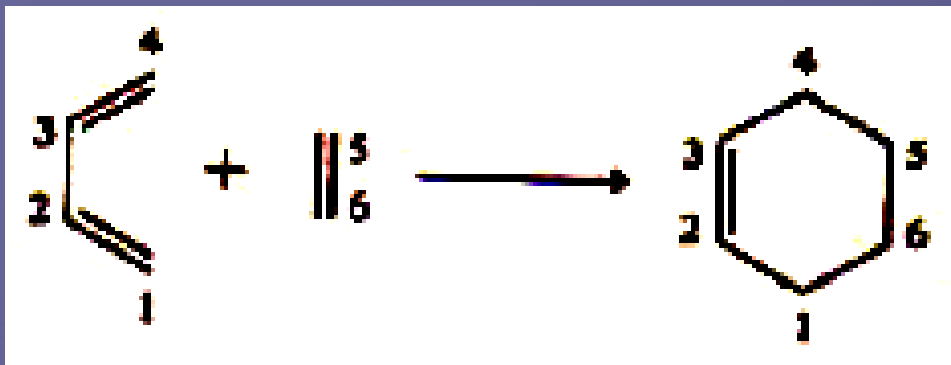
$$a_1^2 b_1^2 \rightarrow A_1$$

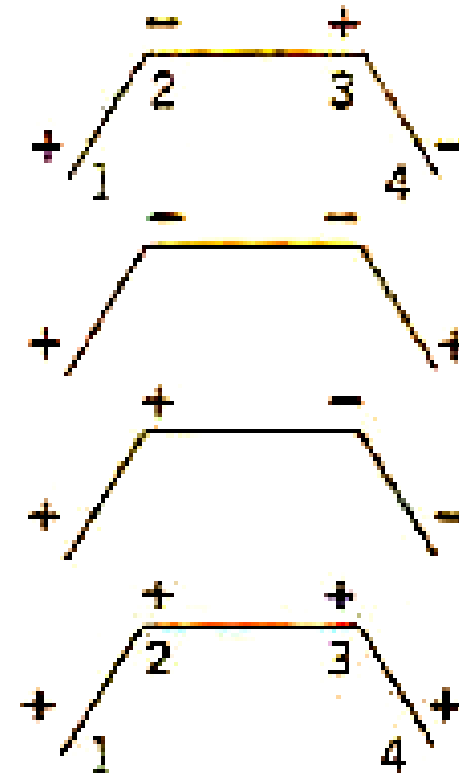
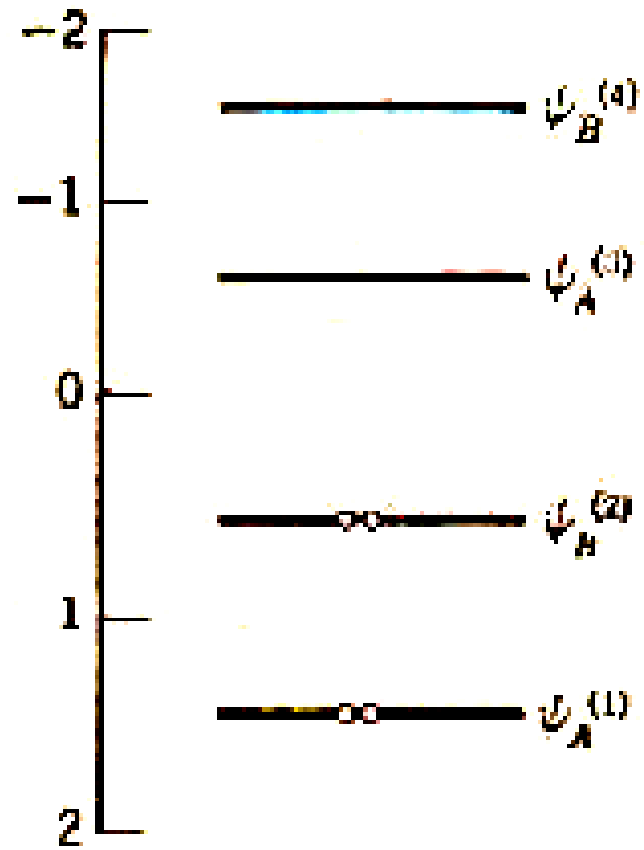
$$a_1^2 b_1 b_2 \rightarrow A_2$$

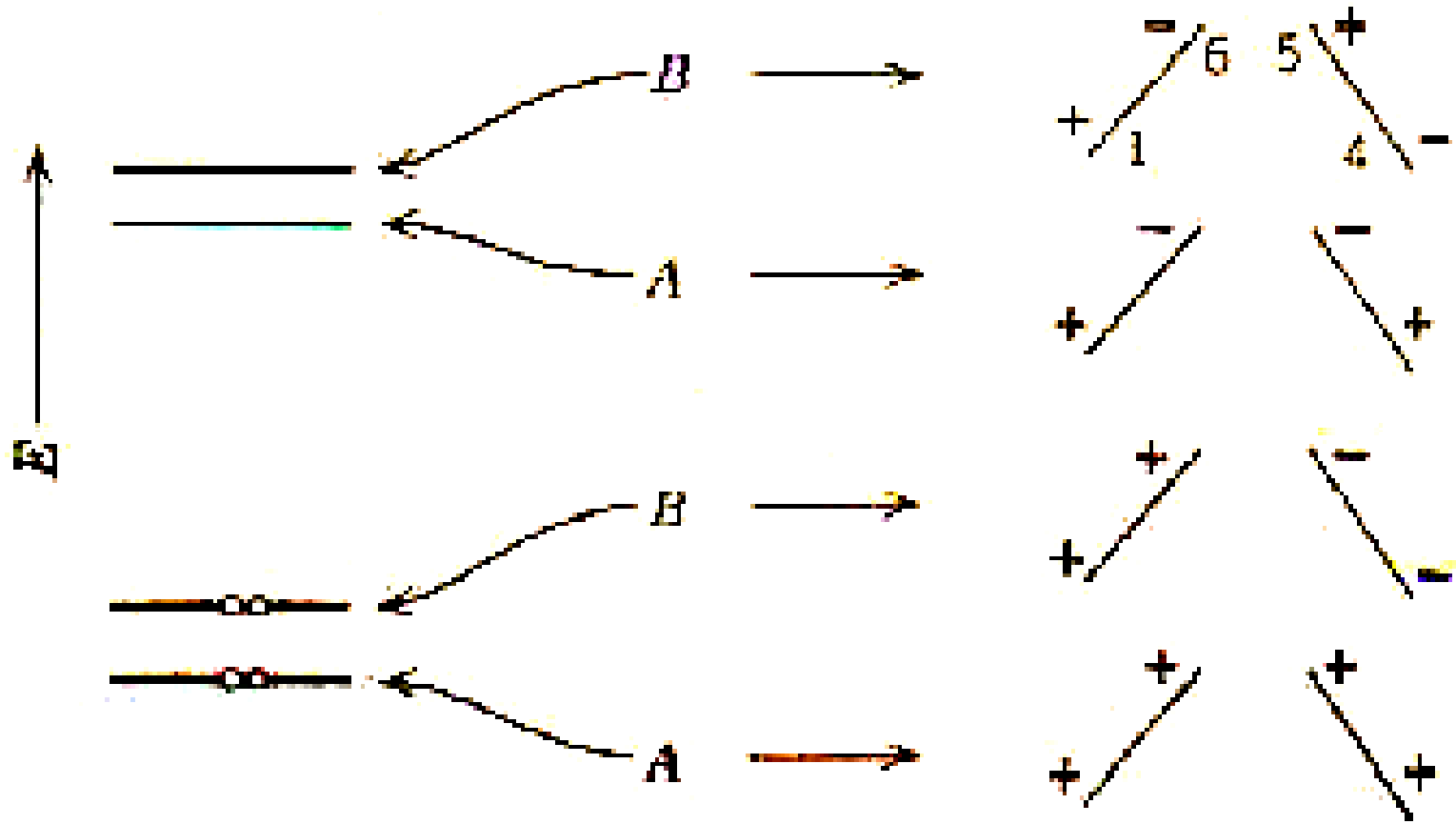
$$a_1^2 b_2^2 \rightarrow A_1$$

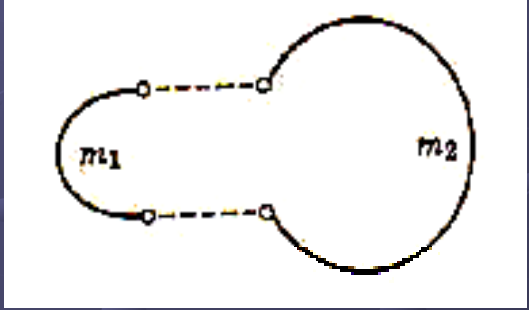
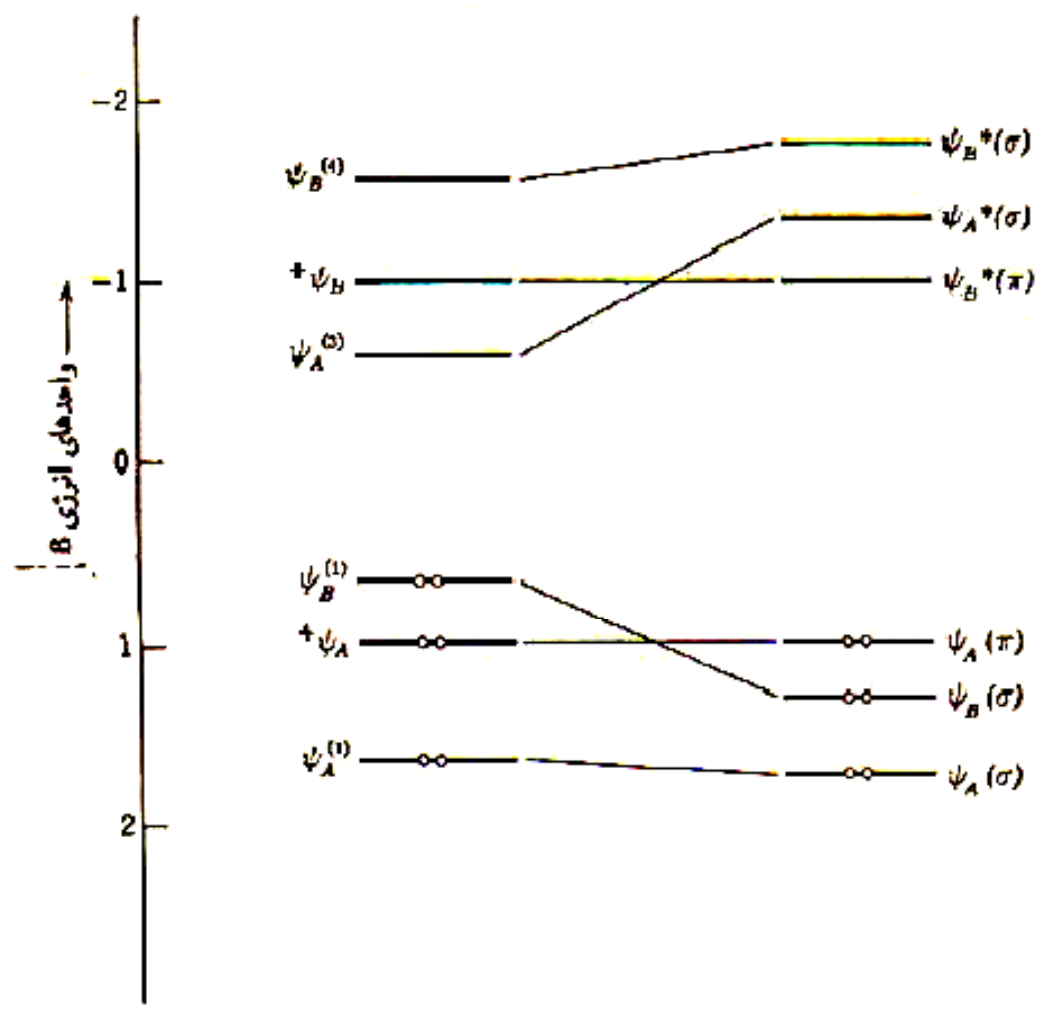
يك نمودار ارتباطی برای حالت‌های الکترونی در واکنش دویاری شدن اتیلن، چپ، مربوط به الکترون‌های π در مولکول‌های دواتیلنی، راست؛ مربوط به الکترون‌های σ جدید در مولکول سیکلوبوتان است.

ب- واکنش دیلز-آلدر:



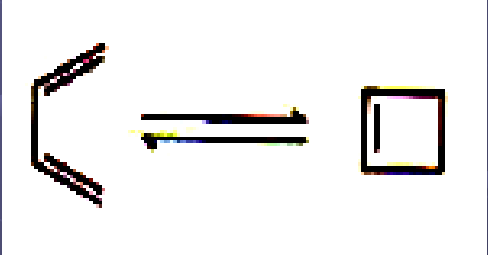
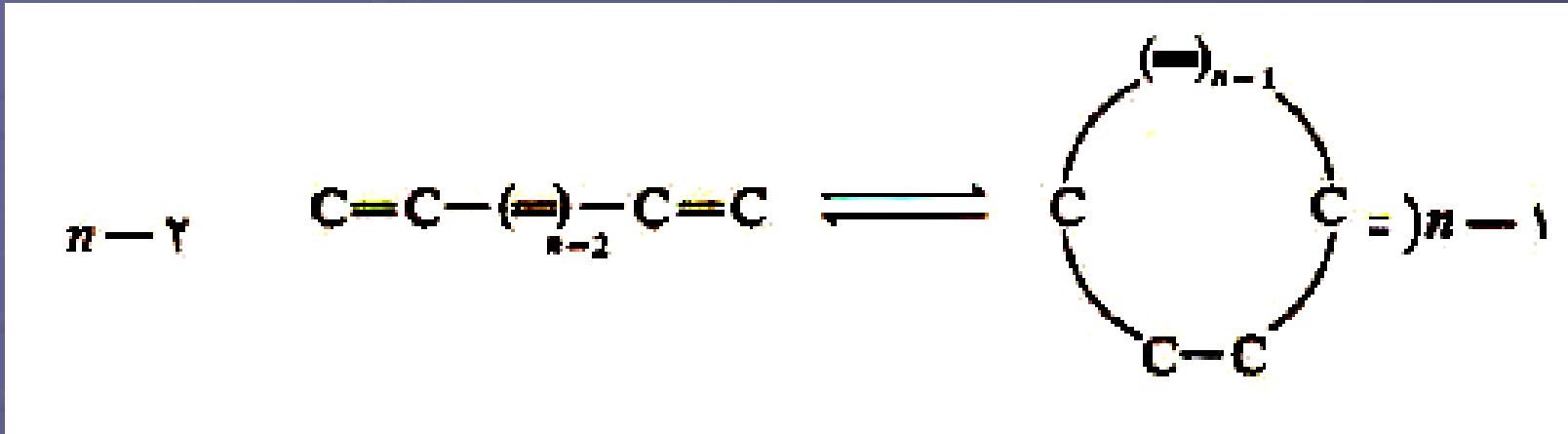




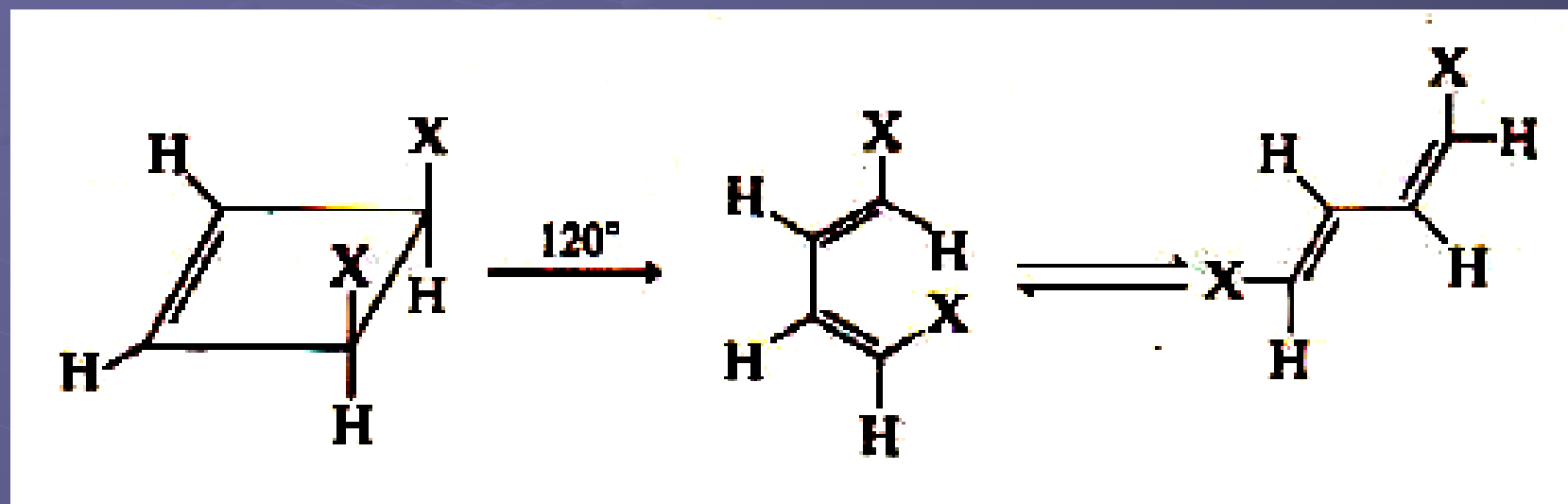


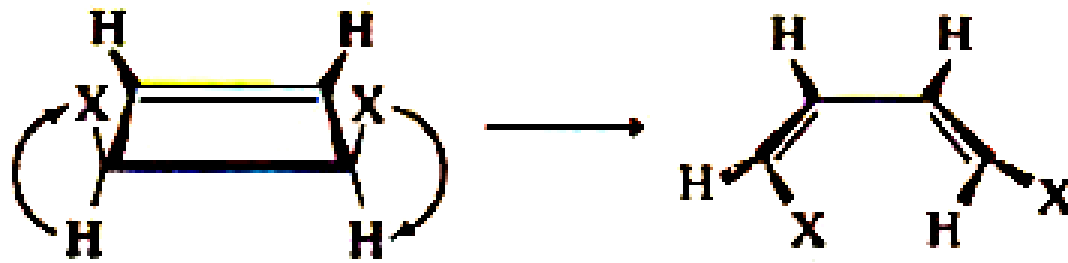
يك نمودار ارتباطی اوربیتال برای واکنش دیلز - آلدو ، اوربیتالهای ψ_A^+ و ψ_B^+ در سمت چپ، مربوط به اتیلن هستند و اوربیتالهای دیگر سمت چپ مربوط به بوتادی ان. اوربیتالهای سمت راست مربوط به محصول واکنش می باشند.

حلقه ای شدن درون مولکولی:

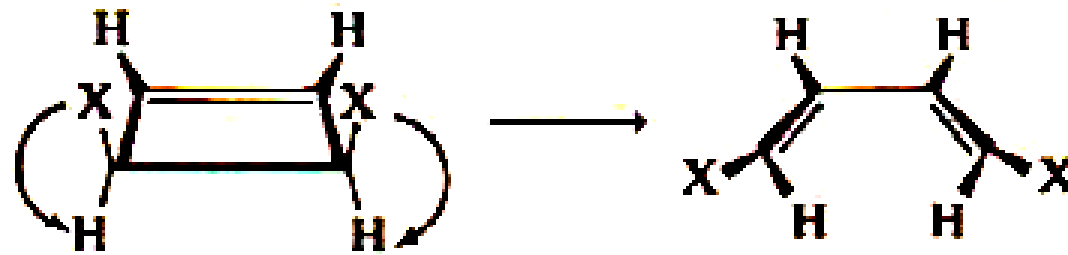


مثال:

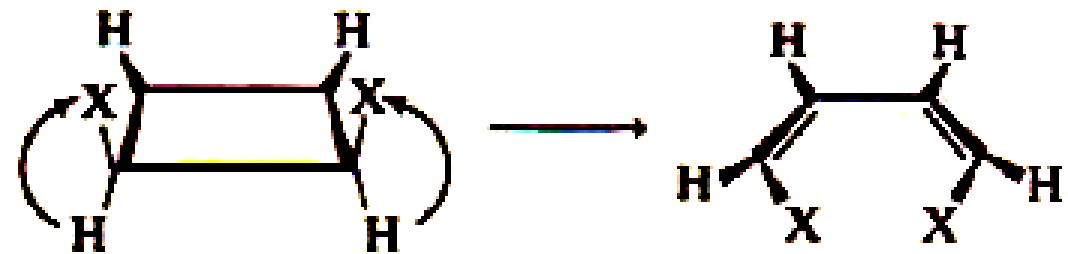




(الف) چرخش همسو

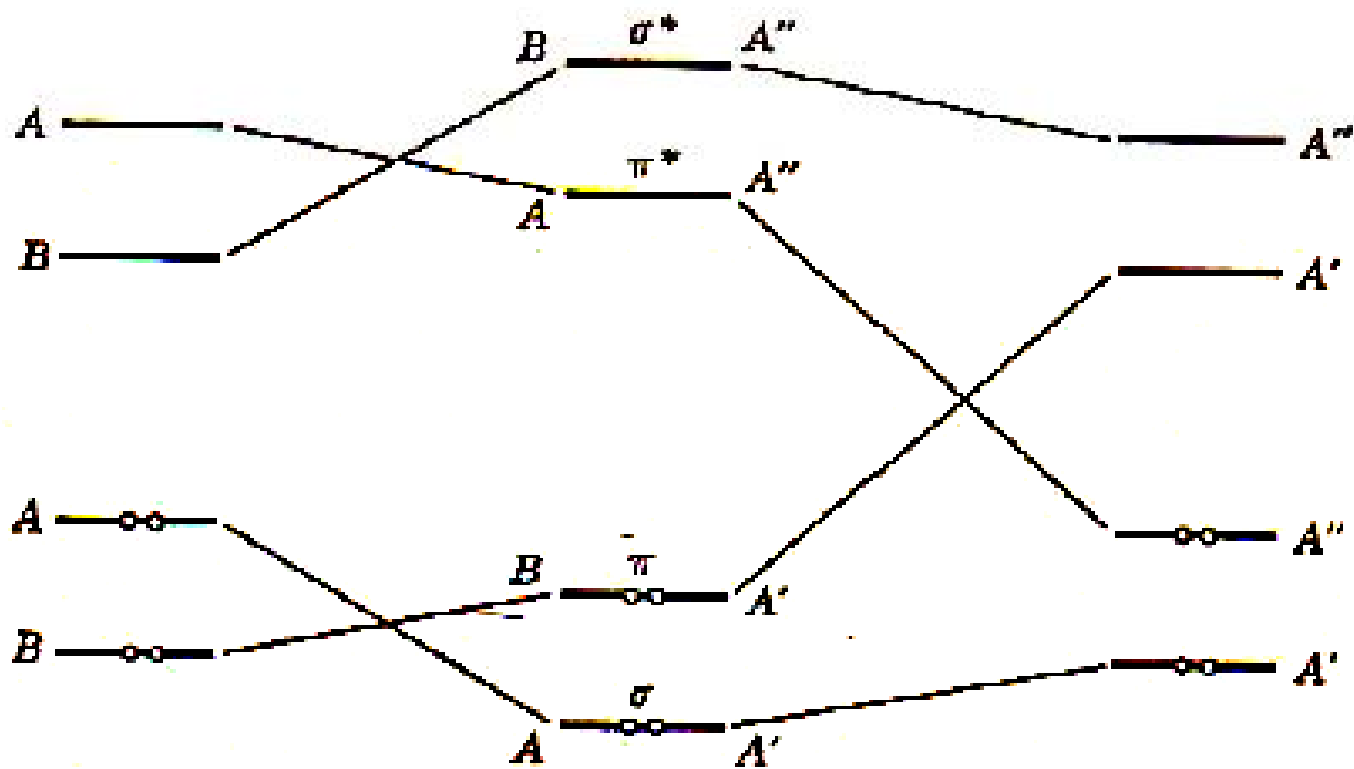


(ب) چرخش ناهمسو



(ج) چرخش ناهمسو

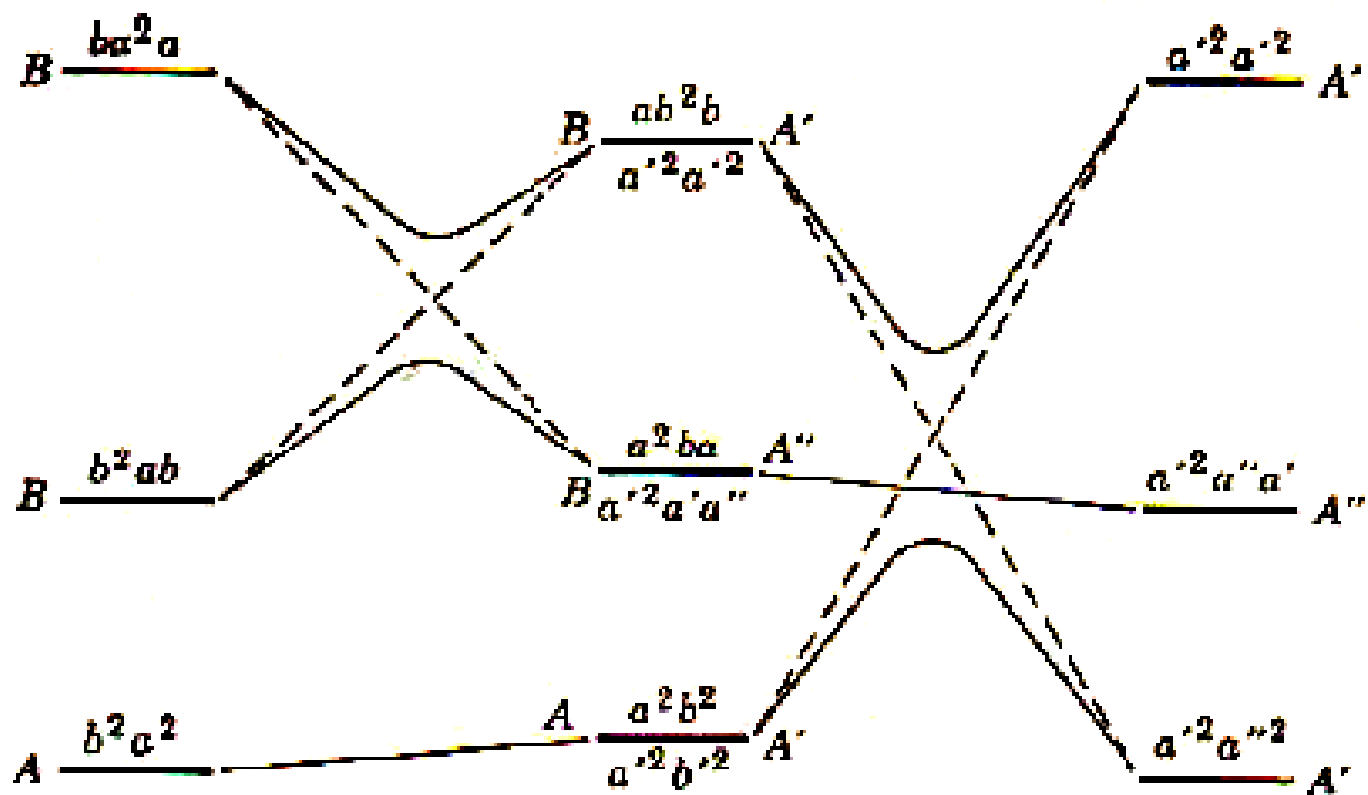
گشوده شدن حلقه به وسیله چرخش همسو و چرخش ناهمسو.



چرخش همسور

چرخش ناهمسور

نمودار ارتباطی اوربیتال برای حلقه کشایبهای چرخش
همسور چرخش ناهمسوی سیکلوهگسینها.



چرخش همسو

چرخش ناهمسو

نمودار ارتباطی حالت برای واکنشهای حلقه‌گشای همسو و ناهمسو سیکلوهگزانها.

فصل هفتم: اوربیتالهای هیبریدی و اوربیتالهای
مولکولی برای مولکولهای نوع AB_n

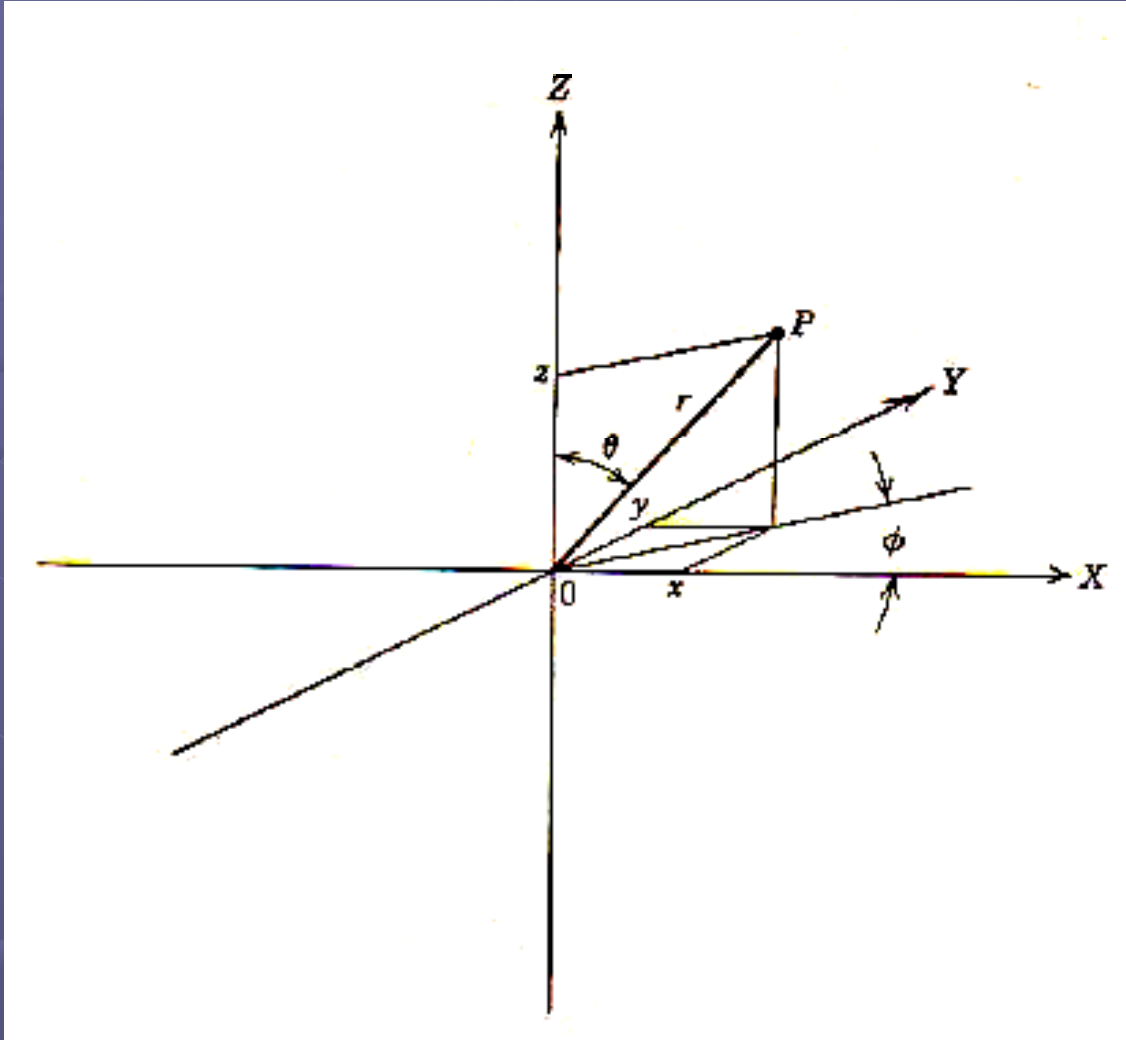
خواص تبدیلی اوربیتالهای اتمی:

توابع موجی الکترونها ، حاصلضرب دو تابع شعاعی و زاویه ای می باشد. هر یک از این توابع نرمالیزه می باشند:



توابع موجی زاویه ای برای تمام اوربیتالهای دارای l برابر ، یکسان است.

ارتباط مختصات قطبی و دکارتی:



$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

خواص تبدیلی هر اوربیتال اتمی را می توان با جستجوی زیروند آن در جدول کاراکتر تعیین کرد. مثال - طرز استفاده مستقیم از جدول کاراکتر برای اوربیتالهای d و p اتم فسفر در PCl_3 :

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

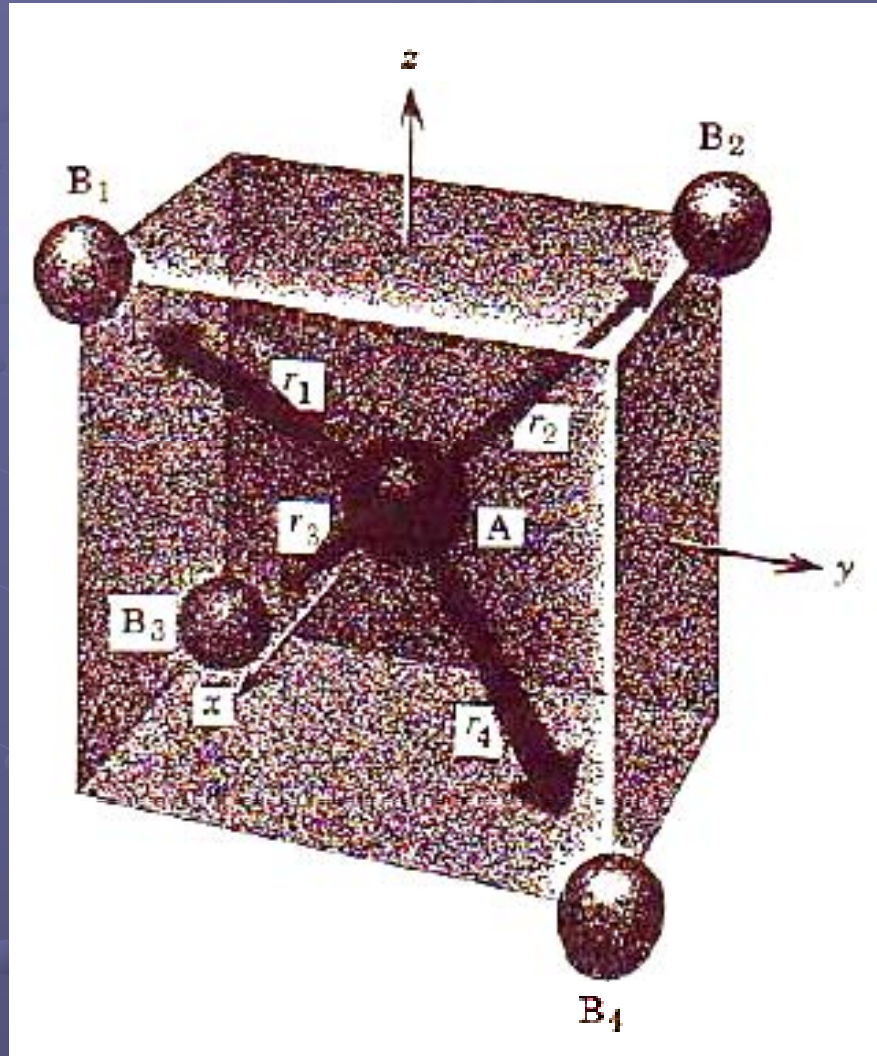
A_1
1 1 1

A_2
1 1 -1

E
2 -1 0

شماهای هیبرید شدن اوربیتالها:

مثال ۱- مولکولهای چهاروجهی AB_4



$$r_1 \rightarrow r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4$$

$$r_2 \rightarrow 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4$$

$$r_3 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4$$

$$r_4 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4$$



$$r_1 \rightarrow r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4$$

$$r_2 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + r_2 + 0r_4$$

$$r_3 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_3$$

$$r_4 \rightarrow 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4$$

	E	$1C_T$	$2C_T$	$6S_T$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{تترا}}$	4	1	0	0	2

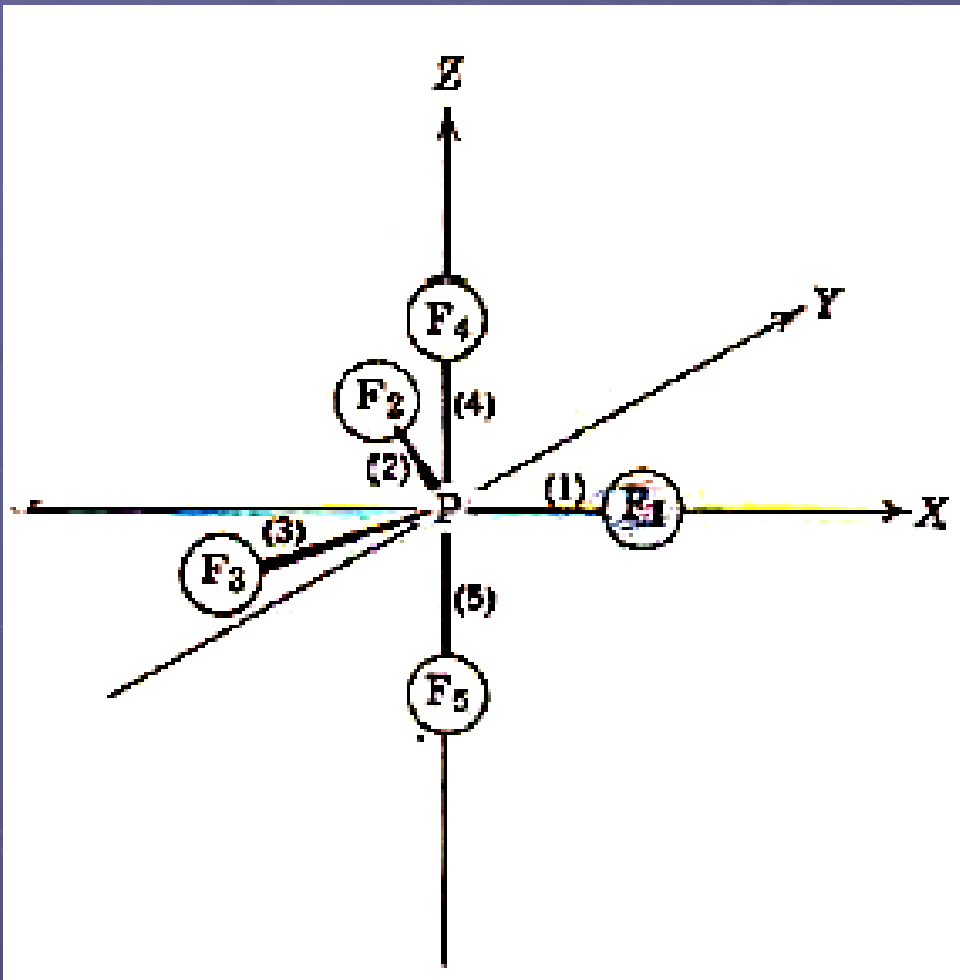
$$\Gamma_{\text{تترا}} = A_1 + T_2$$

اوربیتالهای A_1	اوربیتالهای T_2
s	(p_x, p_y, p_z)
	(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

مثال ۲- مولکول دوهرمی مثلثی PCl_5

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$	$2C_2$	σ_h	$2S_{\infty}$	$3\sigma_v$
Γ_{σ}	۵	۲	۱	۳	۵	۳

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



A_1'	A_2'	E'
s	p_z	(p_x, p_y)
d_{z^2}		$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

$$(1) ns, (n+1)s, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{z^2-y^2} & (b) \end{cases}$$

$$(2) nd_{z^2}, (n+1)d_{z^2}, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{z^2-y^2} & (b) \end{cases}$$

$$(3) s, d_{z^2}, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{z^2-y^2} & (b) \end{cases}$$

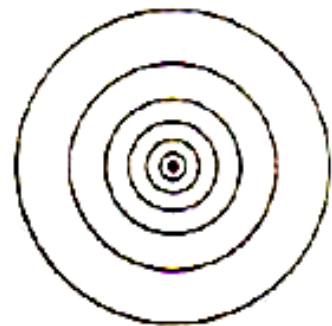
مثال ۲- مولکول هرم مربعی PCl_5

$C_{\infty v}$	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_g	5	1	1	3	1

$$\Gamma_g = 2A_1 + B_1 + E$$

A_1	B_1	E
s	$d_{z^2-x^2}$	(p_x, p_y)
p_z		(d_{xz}, d_{yz})
d_{z^2}		

شماهای هیبرید شدن برای تشکیل پیوند π :



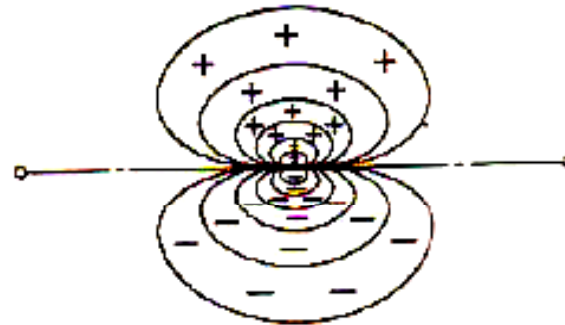
(الف)



(ب)

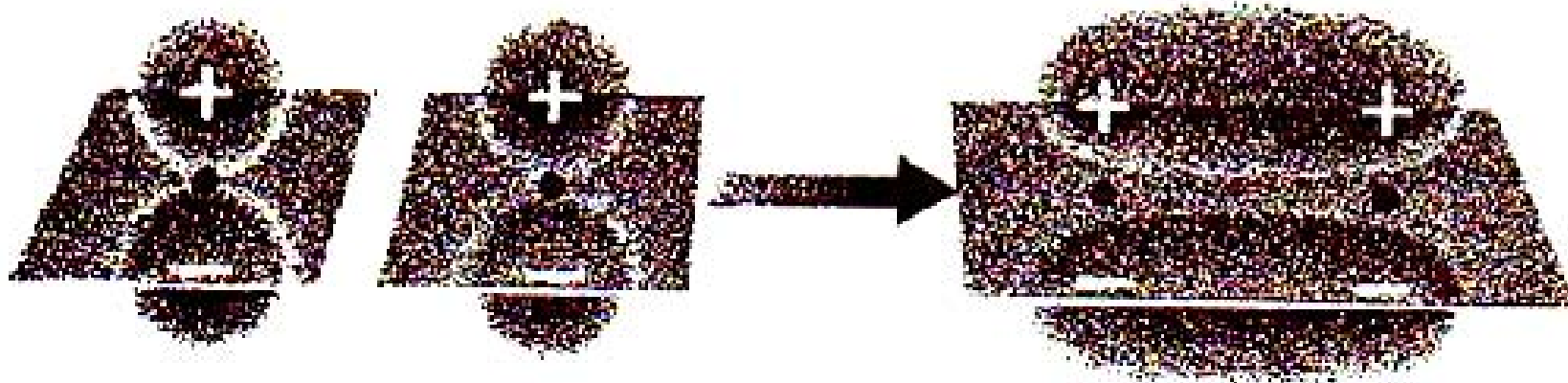


(ج)

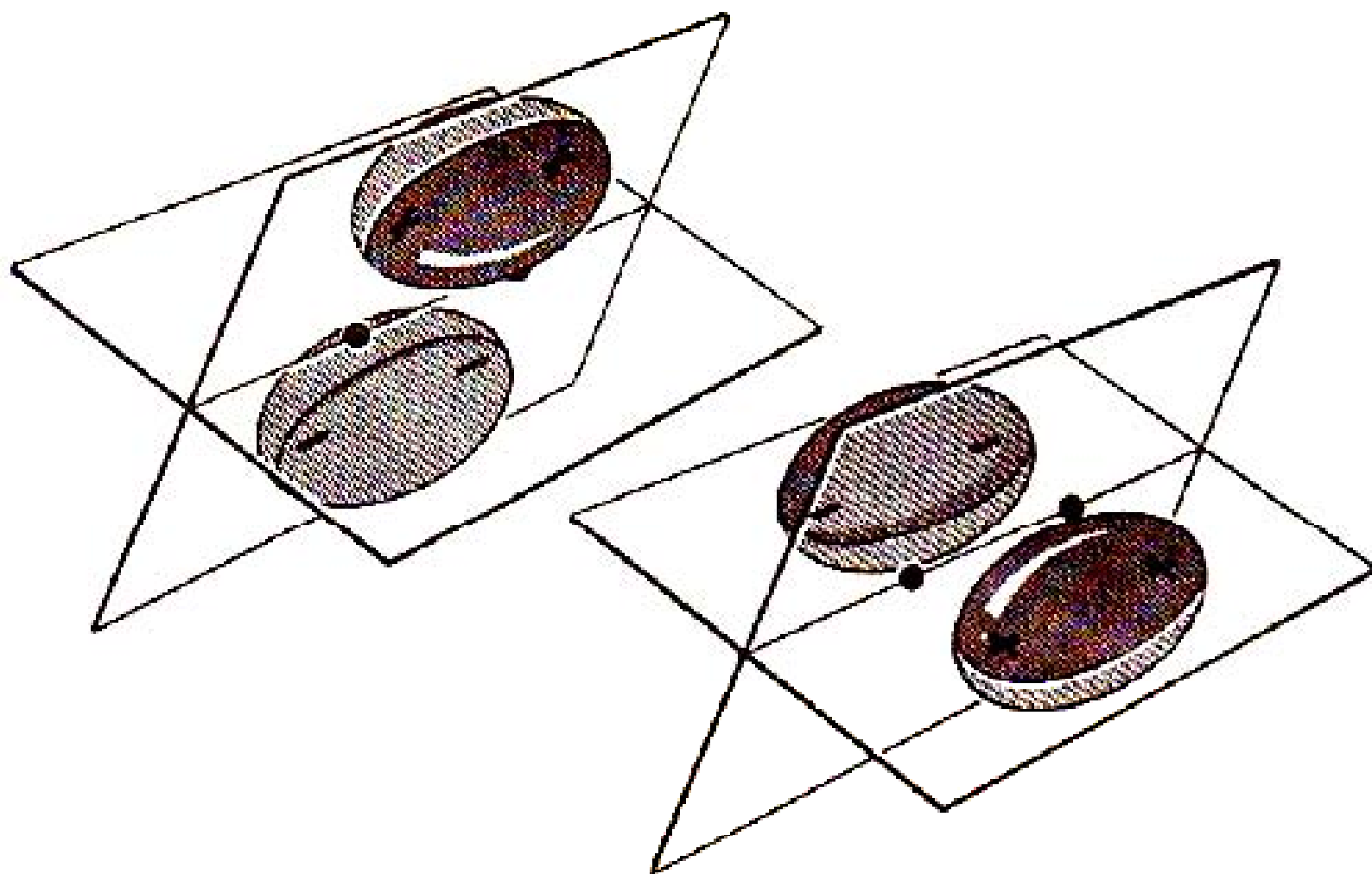


(د)

(الف) و (ب) و (ج) مقاطع از میان پیوندهای σ یا اوربیتالهای σ عمود بر محور مولکولی؛ عدم حضور صفحه گرهی شایان توجه است. (د) پرش از میان اوربیتال π یا پیوند π در صفحه گرهی است. منحنیها مکانهای هندسی نقاطی بوده که دارای مقدار یکسان تابع موجی الکترونی هستند.

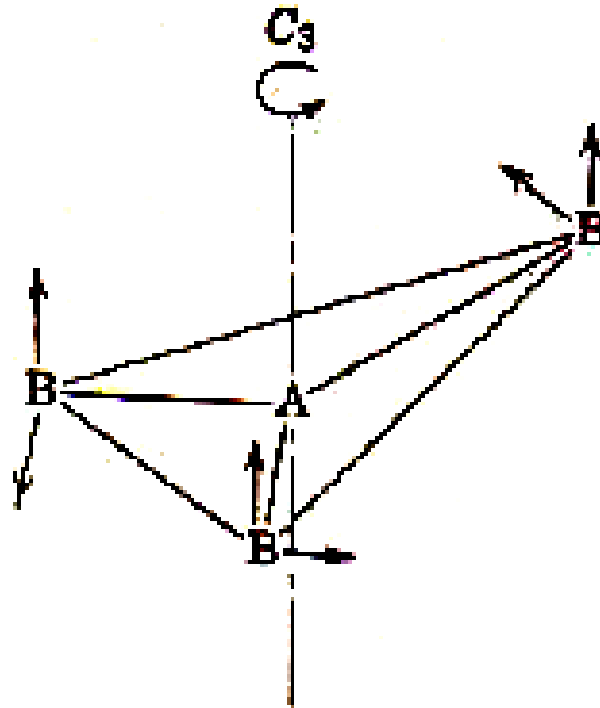


نمودار تصویری تشکیل پیوند α از دو اوربیتال اتمی یا هیبرید که یک صفحه گرهی مشترک دارند.



نمودار تصویری که دو پیوند π بین یک زوج اتم با صفحات گرهی، دو اوربیتال عمود برهم را نشان می‌دهد.

مثال ۱- بررسی تشکیل پیوند π در مولکول مثلثی AB_3



شش برداری که اوربیتالهای π آنها در
یک مولکول AB_3 گروه نقطه‌ای D_{3h} را نشان می‌دهند.

$D_{\tau h}$	E	ΥC_x	ΥC_y	σ_h	ΥS_x	ΥS_y
Γ_π	1	0	-1	0	0	0
$\Gamma_\pi(\perp)$	1	0	-1	-1	0	1
$\Gamma_\pi(\parallel)$	1	0	-1	0	0	-1

$$\Gamma_\pi = \Gamma_\pi(\perp) + \Gamma_\pi(\parallel)$$

$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_x^* + E''$$

$$\Gamma_\pi(\perp) = A_x' + E'$$

$\pi(\parallel)$

$$A_x^* : p_z$$

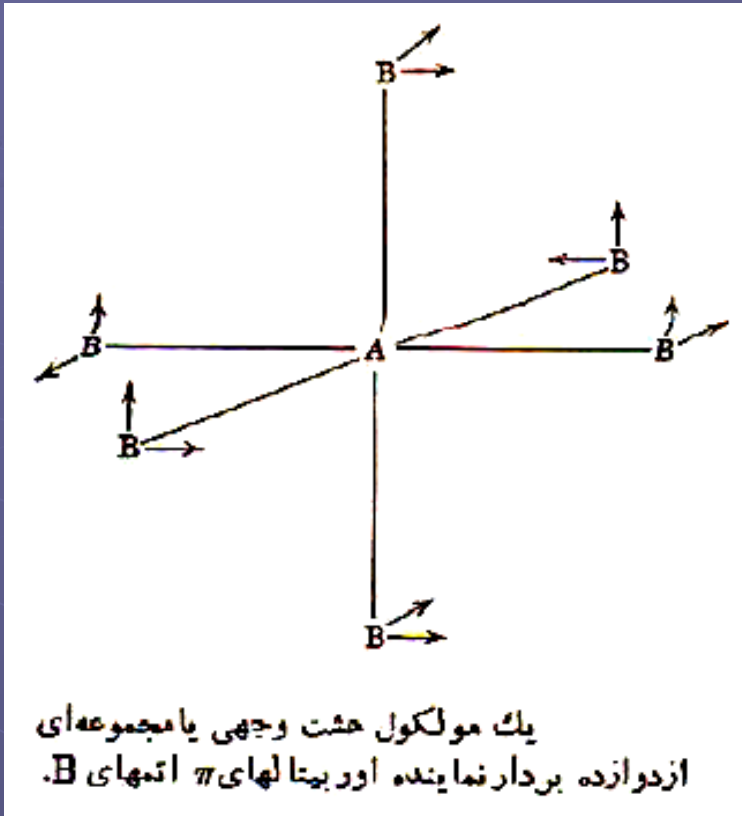
$$E'' : (d_{xz}, d_{yz})$$

$\pi(\perp)$

$$A_x' : \text{هبيج}$$

$$E' : (p_x, p_y) \text{ و } (d_{xz} - d_{yz}, d_{xy})$$

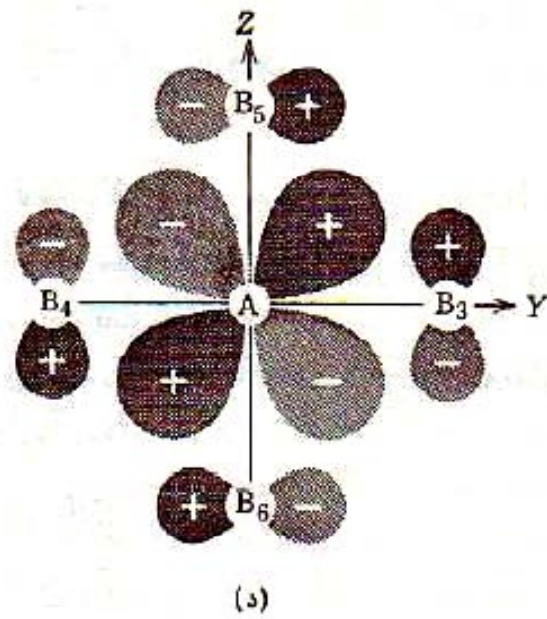
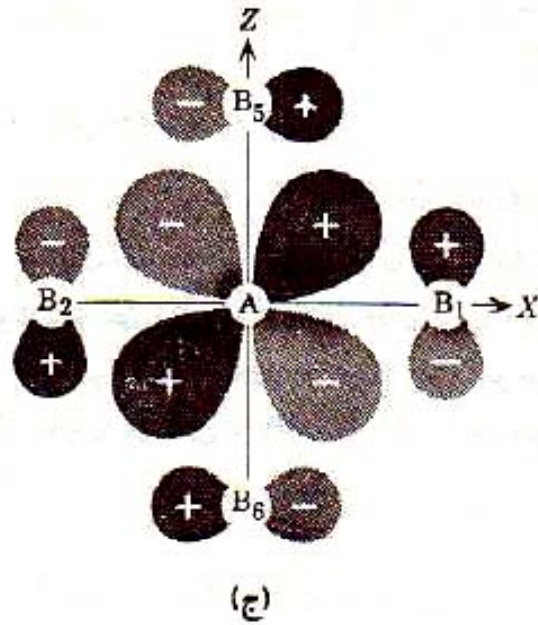
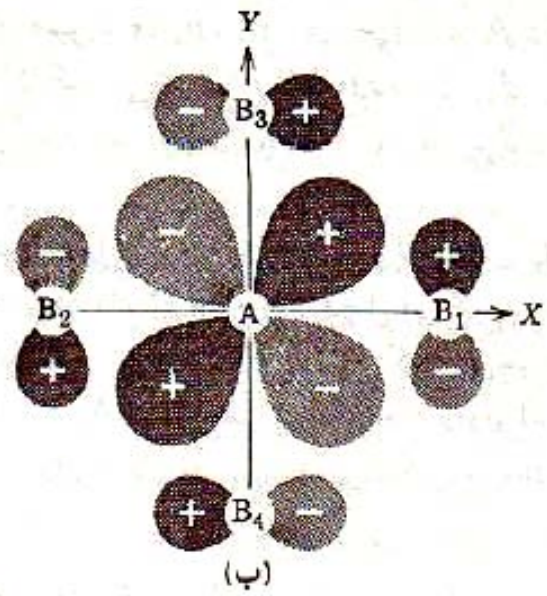
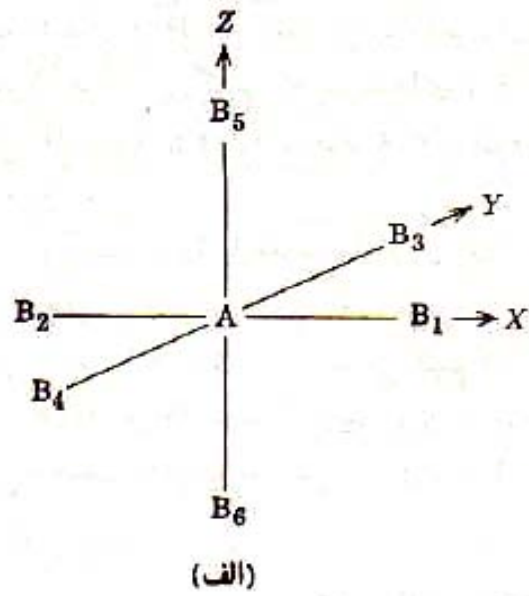
مثال ۲- بررسی تشکیل پیوند π در مولکول هشت وجهی AB_6



T_{1g} : هیچ
 T_{2g} : (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})
 T_{1u} : (p_x, p_y, p_z)
 T_{2u} : هیچ

O_h	E	$1C_2$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_6$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	0	-4	0	0	0	0

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



مثال ۳- بررسی تشکیل پیوند π در مولکول مربع مسطح AB_4

$D_{\text{فل}}$	E	$\sqrt{2}C_x$	C_y	$\sqrt{2}C'_y$	$\sqrt{2}C''_y$	i	$\sqrt{2}S_x$	σ_h	$\sqrt{2}\sigma_v$	$\sqrt{2}\sigma_d$
$\Gamma_{\pi}(\perp)$	ψ	0	0	$-\sqrt{2}$	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_{\pi}(\parallel)$	ψ	0	0	$-\sqrt{2}$	0	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0

$\Gamma_{\pi}(\perp) = A_{1u} + B_{1u} + E_g$
 $\Gamma_{\pi}(\parallel) = A_{1g} + B_{1g} + E_u$

$A_{1u}: p_z$	$A_{1g}: \text{هیچ}$
$B_{1u}: \text{هیچ}$	$B_{1g}: d_{xy}$
$E_g: (d_{xz}, d_{yz})$	$E_u: (p_x, p_y)$

مثال ۴- بررسی تشکیل پیوند π در مولکول چهاروجهی AB_4

T_d	E	ΛC_2	γC_2	ρS_6	$\rho\sigma_d$
Γ_π	1	-1	0	0	0

$$\Gamma_\pi = E + T_1 + T_2$$

$$E: (d_{xz} - d_{yz}, d_{zx})$$

$$T_1: \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix}$$

$$T_2: (p_x, p_y, p_z) \text{ و } (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$$

بدست آوردن اوربیتالهای هیبریدی از ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی:

مثال ۱- مولکول مسطح AB_3

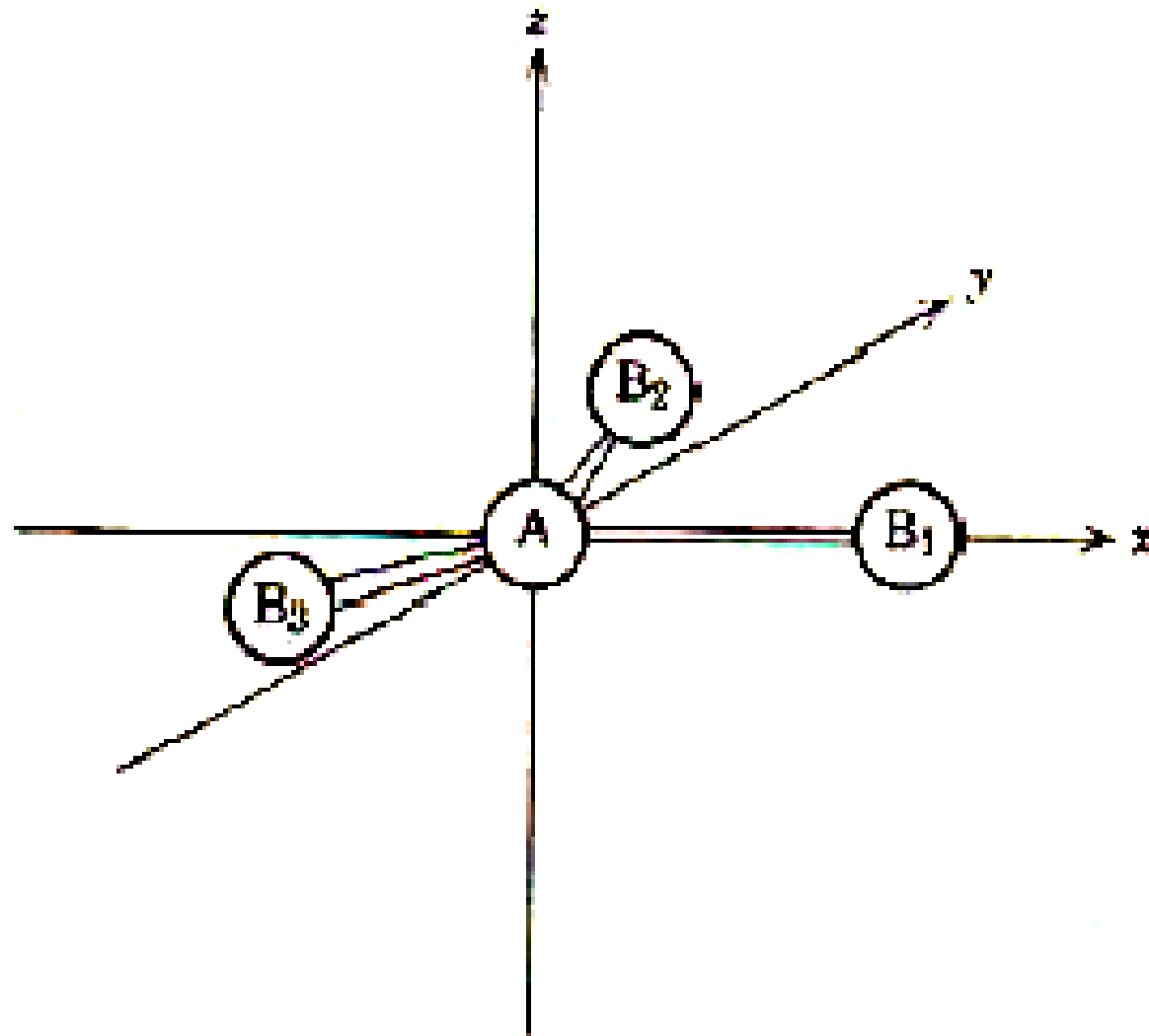
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$
Γ_g	۳	۰	۱	۳	۰	۱

$$\Gamma_g = A'_1 + E'$$

ترکیبهای ممکن:

$$(s, p_x, p_y), (s, d_{xy}, d_{x^2-y^2}), (d_{z^2}, p_x, p_y), (d_{z^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2})$$

که به طور اختصار عبارتند از: sd^2, dp^2, d^2, sp^2 .



جهت‌های مولکول AB_3 در دستگاه مختصات دکارتی

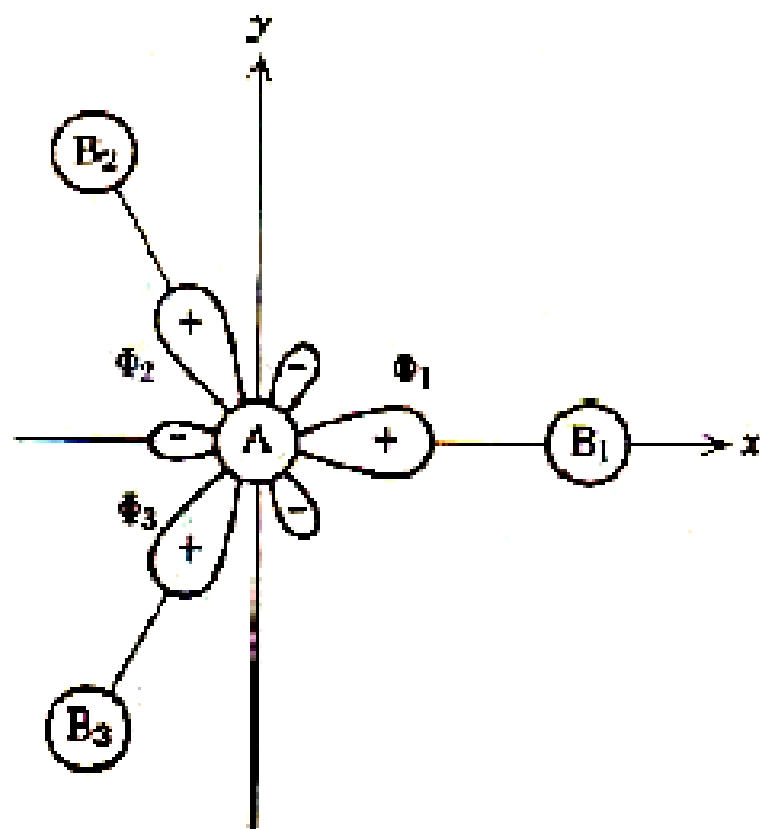
$$\Phi_1 = C_{11}s + C_{12}p_x + C_{13}p_y$$

$$\Phi_2 = C_{21}s + C_{22}p_x + C_{23}p_y$$

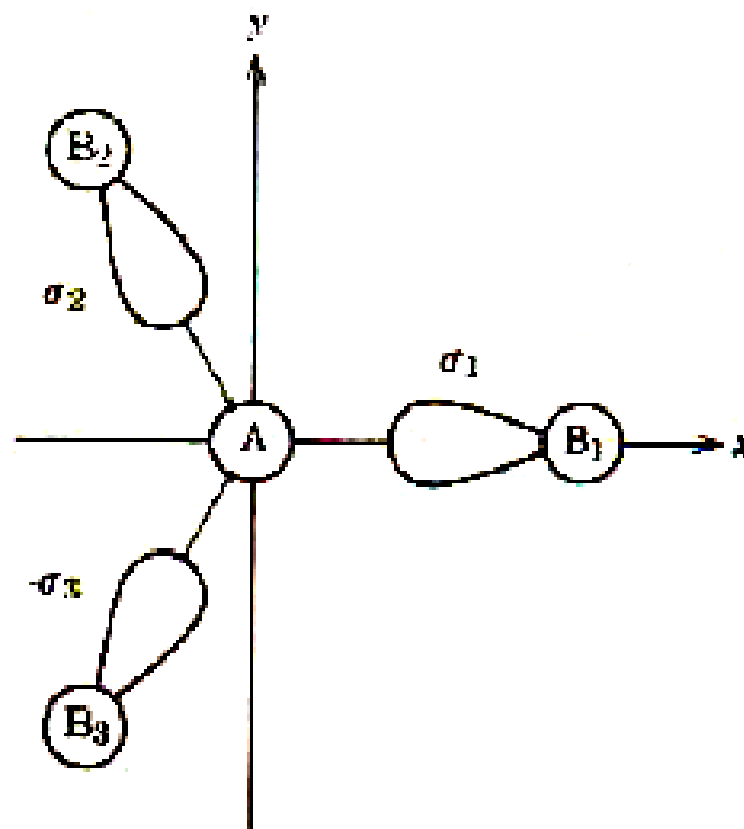
$$\Phi_3 = C_{31}s + C_{32}p_x + C_{33}p_y$$

$$\begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \end{bmatrix}$$



(الف)



(ب)

(الف) مجموعهٔ اوربیتال‌های همبند هم‌ارز ϕ_1 ، ϕ_2 و ϕ_3 .
 (ب) مجموعهٔ اوربیتال‌های هم‌ارز بین اتعهای مجاور σ_1 ، σ_2 و σ_3 .

$$\psi_1(E'_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$\psi_2(E'_2) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$$

$$\psi_3(E'_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_3)$$

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

ماتریس ضرایب

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

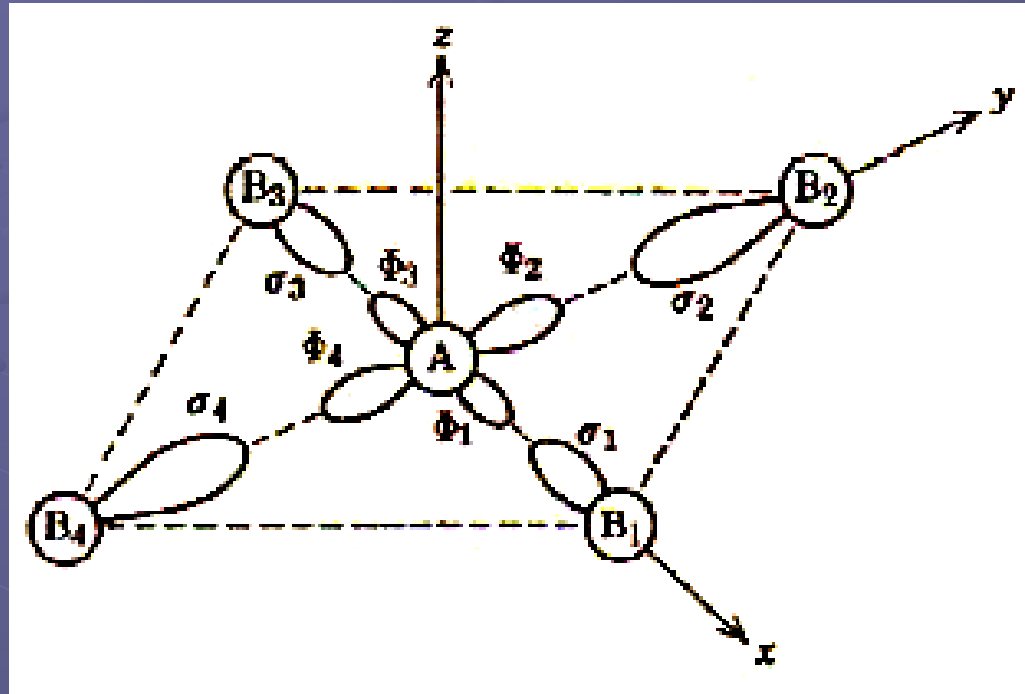
معکوس ماتریس ضرایب

ضرب ماتریس معکوس در یک بردار ستونی از اوربیتالهای اتمی

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} (1/\sqrt{3})s + (2/\sqrt{6})p_x \\ (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x + (1/\sqrt{2})p_y \\ (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x - (1/\sqrt{2})p_y \end{bmatrix} \begin{matrix} = \Phi_1 \\ = \Phi_2 \\ = \Phi_3 \end{matrix}$$

مثال ۲- مولکول مربعی مسطح AB_4



$$\Gamma_g = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

$$A_{1g}: s$$

$$B_{1g}: d_{x^2-y^2}$$

$$E_u: p_x, p_y$$

۱- تشکیل SALC ها:

$$\psi_A = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\psi_B = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi_{Ea} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\psi_{Eb} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

۲- تشکیل ماتریس خرابی و معکوس کردن آن

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

۳- کاربرد ماتریس معکوس در بردار ستونی اوربیتالهای اتمی

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ d_{z^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} =$$

$$\frac{1}{2}(s + d_{z^2-y^2} + \sqrt{2}p_x) = \Phi_1$$

$$\frac{1}{2}(s - d_{z^2-y^2} + \sqrt{2}p_y) = \Phi_2$$

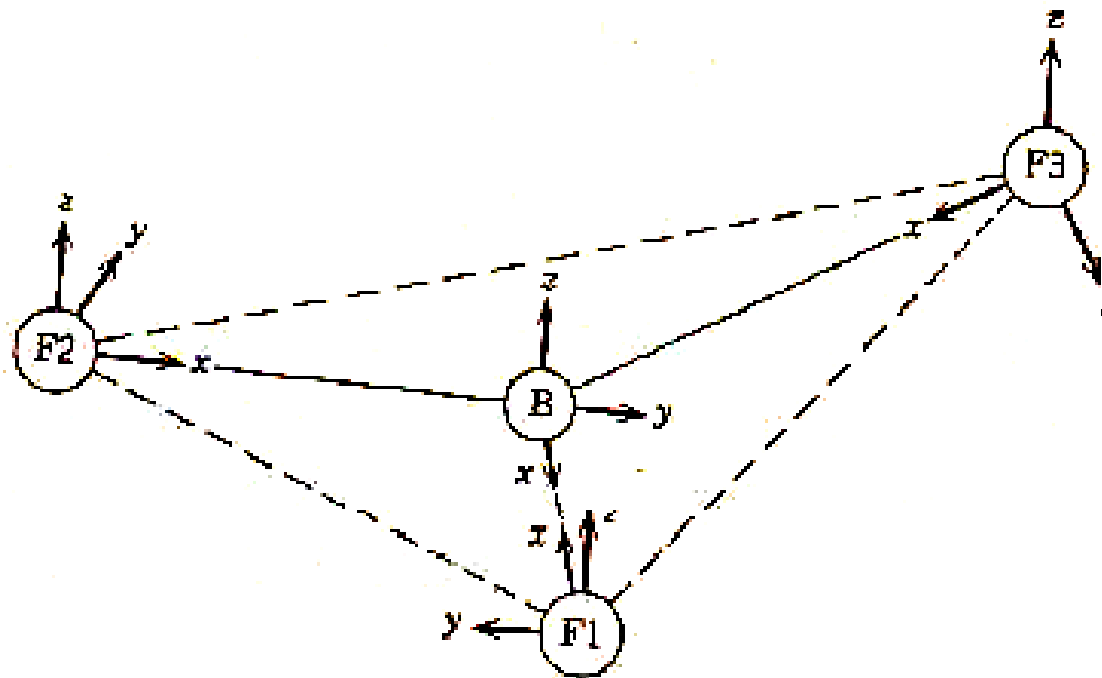
$$\frac{1}{2}(s + d_{z^2-y^2} - \sqrt{2}p_x) = \Phi_3$$

$$\frac{1}{2}(s - d_{z^2-y^2} - \sqrt{2}p_y) = \Phi_4$$

نظریه اوربیتال مولکولی برای مولکولهای AB_n :

مثال ۱- مولکول BF_3

مرحله ۱- اتم مرکزی بور چهار اوربیتال اساسی s^B, p_x^B, p_y^B, p_z^B دارد، هر اتم
 فلوئور نیز چهار اوربیتال $s^{F1}, s^{F2}, s^{F3}, s^{F4}, p_x^{F1}, p_y^{F1}, p_x^{F2}, p_y^{F2}, p_x^{F3}, p_y^{F3}, p_x^{F4}, p_y^{F4}$ دارد.



مرحله ۲. مولکول BF_3 دارای تقارن D_{3h} است. بررسی نشان می‌دهد که اعمال تقارنی این گروه فقط اوربیتالهای اصلی را بین چهار مجموعه زیر تعویض می‌نماید و تعویض هرگز بین اوربیتالهای مجموعه‌های مختلف انجام نمی‌گیرد.

(۱) s^{F1}, s^{F2}, s^{F3} (اوربیتالهای $s\sigma$)

(۲) $p_x^{F1}, p_x^{F2}, p_x^{F3}$ (اوربیتالهای $p\sigma$)

(۳) $p_y^{F1}, p_y^{F2}, p_y^{F3}$ (اوربیتالهای $p\pi$)

(۴) $p_z^{F1}, p_z^{F2}, p_z^{F3}$ (اوربیتالهای $p\pi$)

مرحله ۳. هر يك از مجموعه‌های بالا يك تمايش کاهش پذير می‌دهد كه هر يك به شكل زیر کاسته می‌شود:

$$\Gamma_{\sigma} = A'_1 + E'$$

$$\Gamma_{p\sigma} = A'_1 + E'$$

$$\Gamma_{\parallel p\pi} = A'_2 + E'$$

$$\Gamma_{\perp p\pi} = A''_2 + E''$$

مرحله ۴. کاربرد اپراتور تصویر برای تشکیل SALC

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_{E_a} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_{E_b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

A نشان دهنده A_1' ، A_2' یا A_2'' و E نشان دهنده E' یا E'' و ϕ_1 ، ϕ_2 و ϕ_3 نشان دهنده مجموعه مناسب اوربیتالهای اتمهای فلورین می باشند.

مرحله ۵.

$$A'_1: s^B$$

$$A'_2: p_z^B$$

$$E': p_x^B, p_y^B$$

معادله سکولار به قطعه‌های زیر تجزیه می‌شود:

$$A'_1 \text{ قطعه } (2 \times 2): \psi_A^{s^B}, \psi_A^{p_z^B}, s^B$$

$$A'_2 \text{ قطعه } (1 \times 1): \psi_A^{p_x^B}$$

$$E' \text{ دو قطعه } (2 \times 2): \psi_{E_0}^{s^B}, \psi_{E_0}^{p_z^B}, \psi_{E_0}^{p_x^B}, p_x^B$$

$$\psi_{E_0}^{s^B}, \psi_{E_0}^{p_z^B}, \psi_{E_0}^{p_y^B}, p_y^B$$

$$A'_2 \text{ قطعه } (2 \times 2): \psi_A^{p_x^B}, p_x^B$$

$$E'' \text{ دو قطعه } (1 \times 1): \psi_{E_0}^{p_x^B}$$

$$\psi_{E_0}^{p_y^B}$$

$$A'_{\gamma}: \begin{vmatrix} H_{\beta, \beta}^{\beta} - E & H_{\beta, \alpha}^{\beta} & H_{\beta, \rho\sigma}^{\beta} \\ H_{\beta, \alpha}^{\beta} & H_{\alpha, \alpha}^{\beta} & H_{\alpha, \rho\sigma}^{\beta} \\ H_{\beta, \rho\sigma}^{\beta} & H_{\alpha, \rho\sigma}^{\beta} - E & H_{\rho\sigma, \rho\sigma}^{\beta} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$A'_{\gamma}: E = H_{\parallel\rho\pi, \parallel\rho\pi}$$

$$E^{\prime}: \begin{vmatrix} H_{\rho x}^{\beta}, \rho x^{\beta} - E & H_{\rho x}^{\beta}, \alpha & H_{\rho x}^{\beta}, \rho\sigma & H_{\rho x}^{\beta}, \parallel\rho\pi \\ H_{\rho x}^{\beta}, \alpha & H_{\alpha, \alpha}^{\beta} - E & H_{\alpha, \rho\sigma}^{\beta} & H_{\alpha, \parallel\rho\pi}^{\beta} \\ H_{\rho x}^{\beta}, \rho\sigma & H_{\alpha, \rho\sigma}^{\beta} & H_{\rho\sigma, \rho\sigma}^{\beta} - E & H_{\rho\sigma, \parallel\rho\pi}^{\beta} \\ H_{\rho x}^{\beta}, \parallel\rho\pi & H_{\alpha, \parallel\rho\pi}^{\beta} & H_{\rho\sigma, \parallel\rho\pi}^{\beta} & H_{\parallel\rho\pi, \parallel\rho\pi}^{\beta} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$A''_{\gamma}: \begin{vmatrix} H_{\rho x}^{\beta}, \rho x^{\beta} - E & H_{\rho\sigma}^{\beta}, \perp\rho\pi \\ H_{\rho x}^{\beta}, \perp\rho\pi & H_{\perp\rho\pi, \perp\rho\pi}^{\beta} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E'': E = H_{\perp\rho\pi, \perp\rho\pi}$$

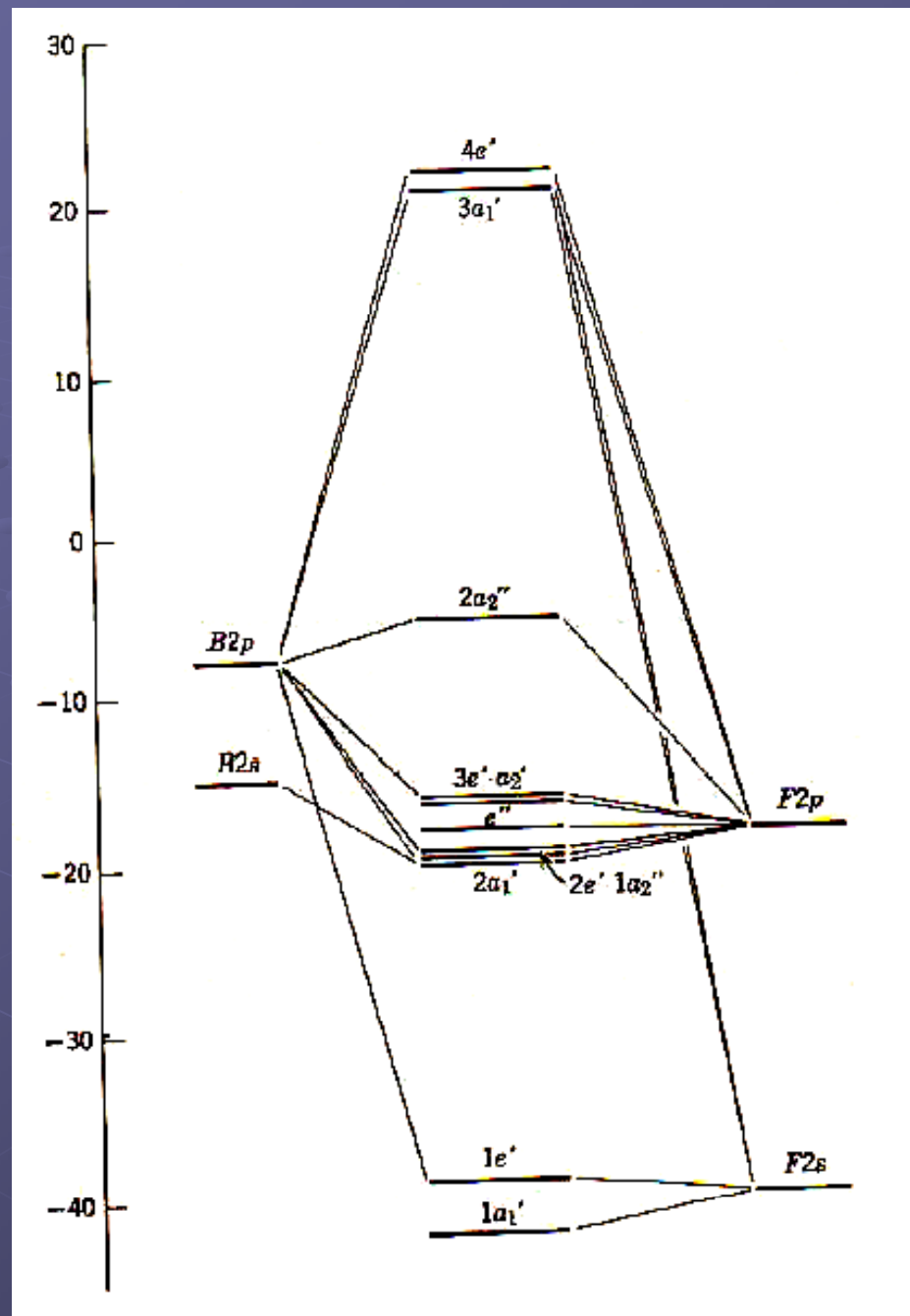
همپوشانی اوربیتالهای اتمی غیرپیوندی برابر با صفر است ، بنابراین عناصر ماتریس زیر حذف می شوند:

$$A' \quad \text{قطعه:} \int \psi_{A'}^{*0} \mathcal{H} \psi_{A'}^{00} d\tau$$

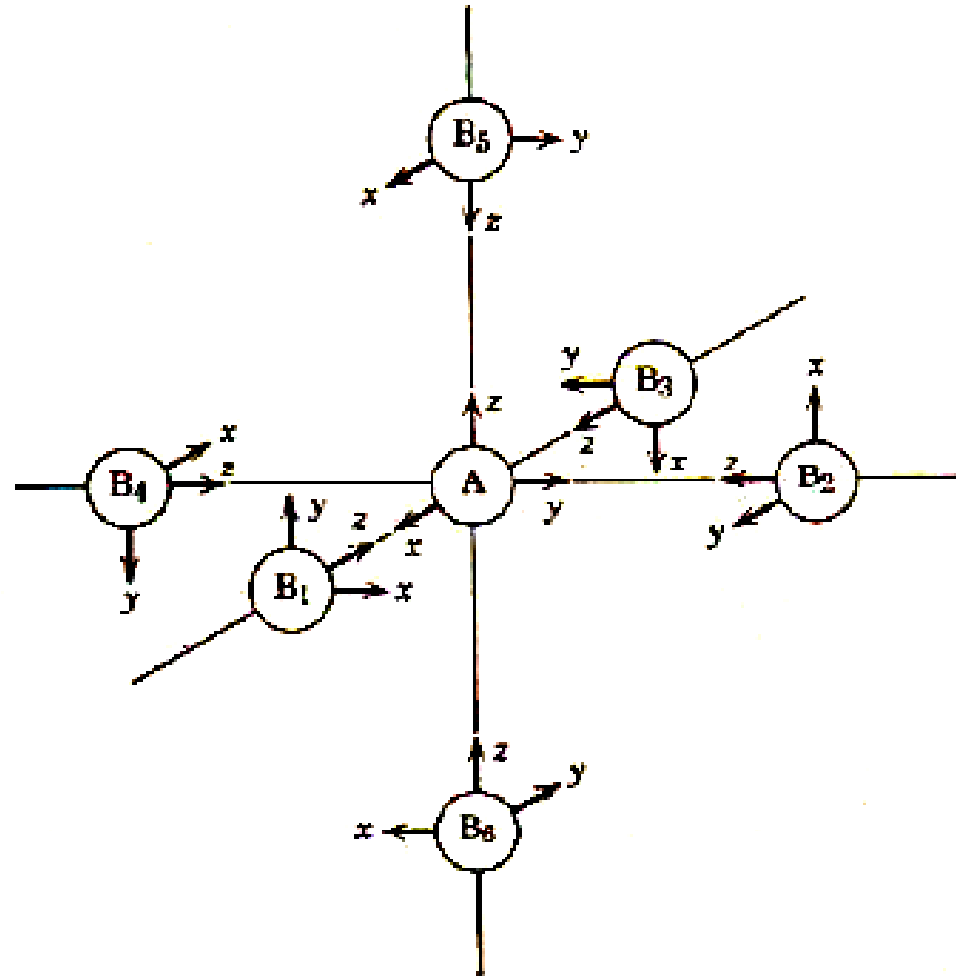
$$E' \quad \text{قطعه:} \int \psi_E^{*0} \mathcal{H} \psi_E^{00} d\tau$$

$$\int \psi_E^{*0} \mathcal{H} \psi_E^{R0} d\tau$$

$$\int \psi_E^{*0} \mathcal{H} \psi_E^{L0} d\tau$$



مثال ۲- اوربیتالهای مولکولی در کمپلکسهای هشت وجهی



دستگاه مختصات برای مولکول یا یون کمپلکس AB_6 هشتوجهی.

$$\Gamma_{so} = A_{\gamma_g} + E_g + T_{\gamma_u}$$

مجموعه ۱: شش اوربیتال s

$$\Gamma_{po} = A_{\gamma_g} + E_g + T_{\gamma_u}$$

مجموعه ۲: شش اوربیتال p_x

$$\Gamma_{ps} = T_{\gamma_g} + T_{\gamma_g} + T_{\gamma_u} + T_{\gamma_u} \quad p_y \text{ و } p_x$$

مجموعه ۳: دوازده اوربیتال p_x و p_y

$$s : A_{\gamma_g}$$

$$d_{x^2-y^2}, d_{z^2} : E_g$$

$$p_x, p_y, p_z : T_{\gamma_u}$$

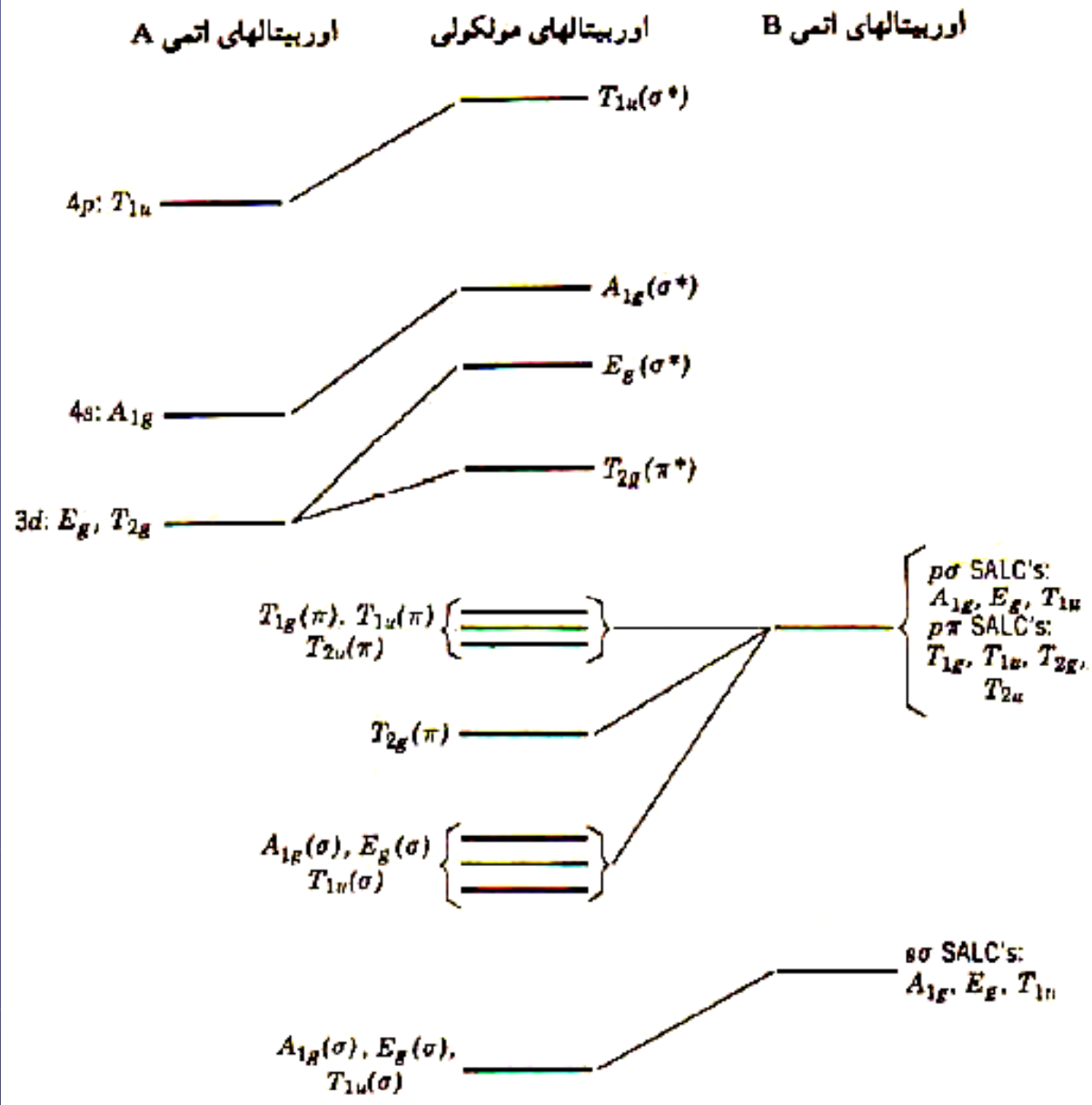
$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} : T_{\gamma_g}$$

$$\psi_{s_{1s}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \quad \phi_i = s^i \text{ یا } p_x^i$$

$$\psi_{E_g} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_5 + 2\phi_6 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \end{array} \right\} \text{ مناسب } \left\{ \begin{array}{l} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{array} \right\}$$

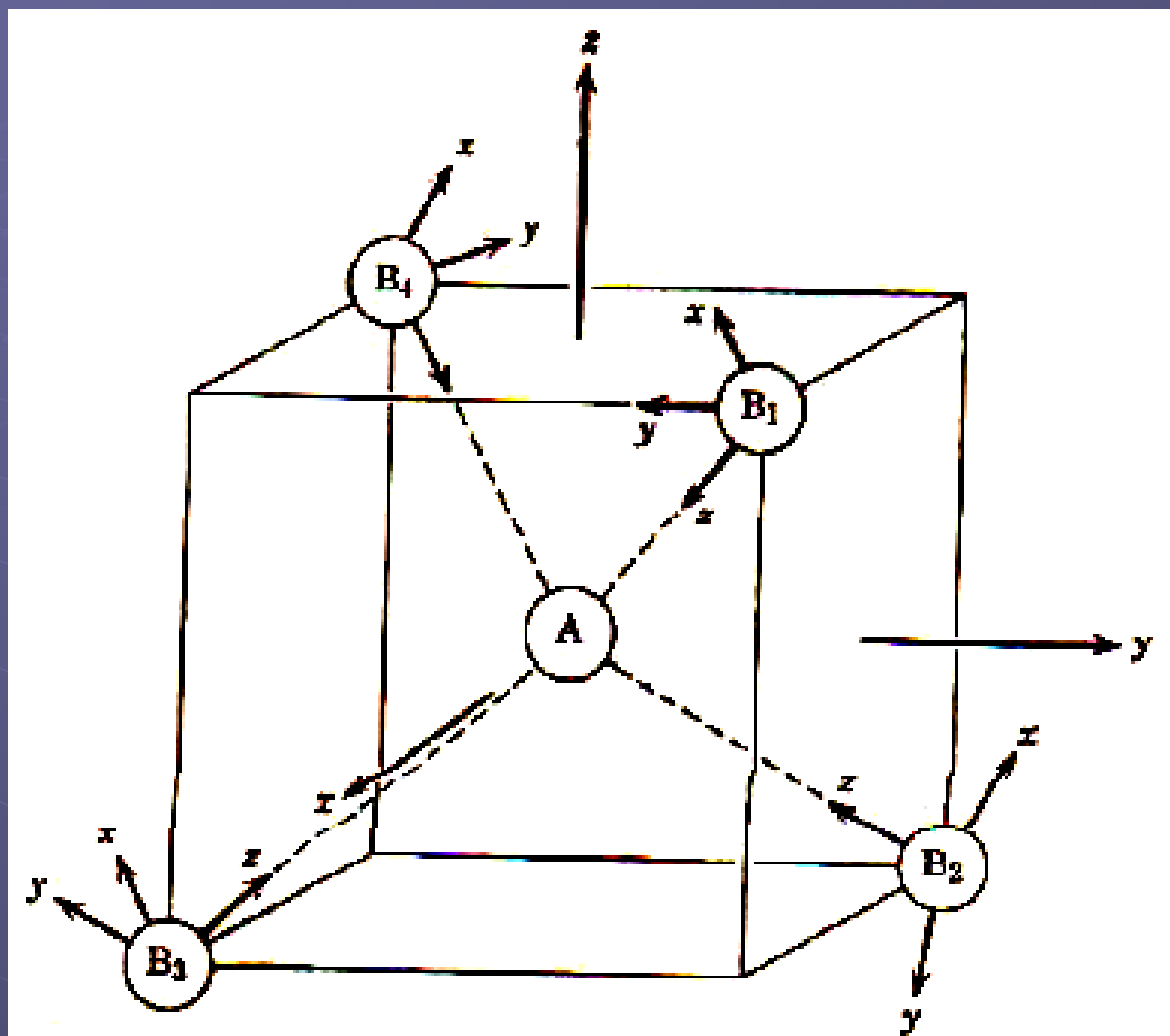
$$\psi_{T_{1u}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5 - \phi_6) \end{array} \right\} \text{ مناسب } \left\{ \begin{array}{l} p_z \\ p_y \\ p_x \end{array} \right\}$$

$$\psi_{T_{2g}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y^1} + p_{x^5} + p_{z^3} + p_{y^6}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{x^2} + p_{y^4} + p_{z^1} + p_{x^6}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{z^1} + p_{y^3} + p_{x^2} + p_{z^4}) \end{array} \right\} \text{ مناسب } \left\{ \begin{array}{l} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \end{array} \right\}$$



يك نمودار تقریبی اوربیتالهای مولکولی برای مولکولها یا یونهای AB_7

مثال ۳- اوربیتالهای مولکولی در کمپلکسهای چهاروجهی



دستگاه مختصات برای مولکول یا یون کمپلکس AB_4 .

مجموعة ١: چهار اوربیتال $s\sigma$ مجموعة ١ و ٢: $\Gamma_g = A_1 + T_2$
 مجموعة ٢: چهار اوربیتال $p\sigma$ مجموعة ٣: $\Gamma_g = E + T_1 + T_2$
 مجموعة ٣: هشت اوربیتال π

$$s : A_1$$

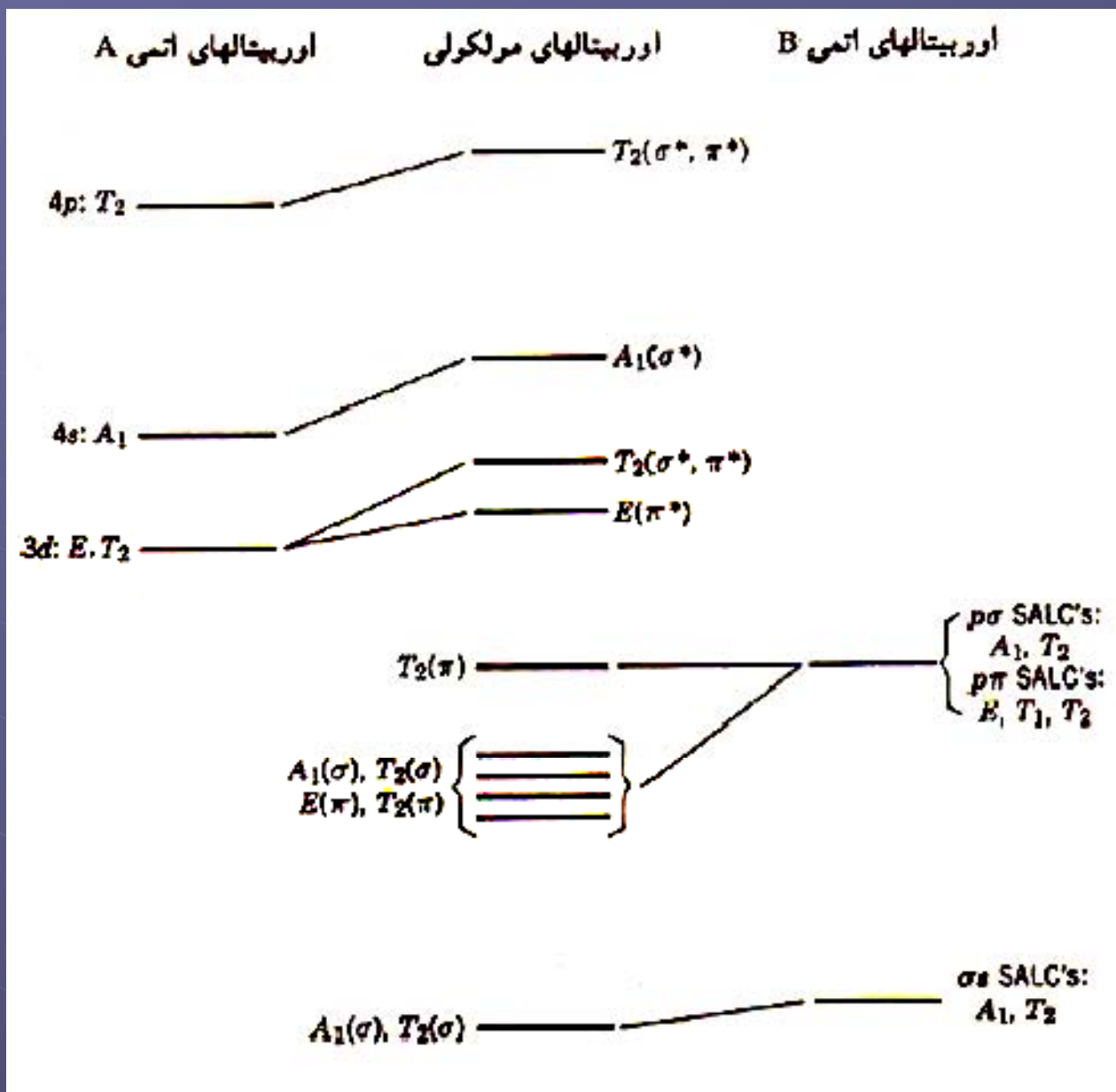
$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2} : E$$

$$p_x, p_y, p_z : T_2$$

$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} : T_2$$

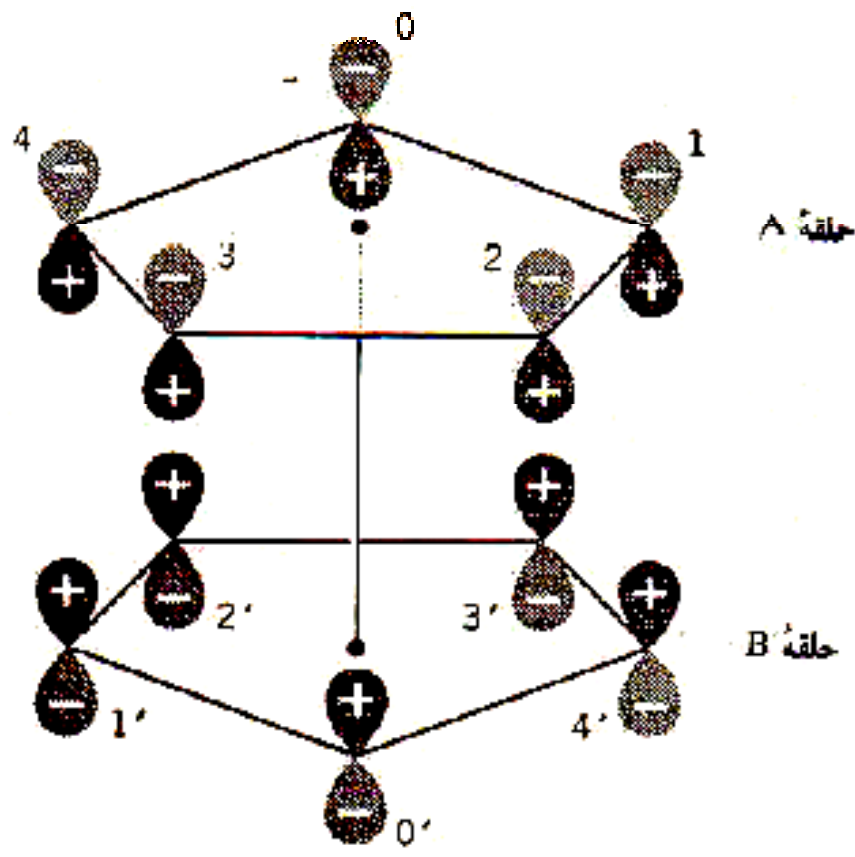
$$\psi_E = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^1 - p_x^2 - p_x^3 + p_x^4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(p_y^1 - p_y^2 - p_y^3 + p_y^4) \end{array} \right\} \text{ مناسب } \left\{ \begin{array}{l} d_{xz} \\ d_{xy} \end{array} \right\} \quad \psi_{T_{2g}(0)} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi^1 - \phi^2 + \phi^3 - \phi^4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi^1 + \phi^2 - \phi^3 - \phi^4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi^1 - \phi^2 - \phi^3 + \phi^4) \end{array} \right\} \text{ مناسب } \left\{ \begin{array}{l} p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \right\}$$

$$\psi_{T_{2g}(\pi)} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^1 + p_x^2 - p_x^3 - p_x^4) \\ \quad + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}(-p_y^1 - p_y^2 + p_y^3 + p_y^4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^1 - p_x^2 + p_x^3 - p_x^4) \\ \quad + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}(p_y^1 - p_y^2 + p_y^3 - p_y^4) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x^1 + p_x^2 + p_x^3 + p_x^4) \end{array} \right\} \text{ مناسب } \left\{ \begin{array}{l} d_{yz} \\ d_{xz} \\ d_{xy} \end{array} \right\}$$



نموداری تقریبی برای کمپلکس یا مولکول AB_4 مربعی.

مثال ۴- اوربیتالهای مولکولی در مولکول فروسن



اوربیتالهای p در حلقه‌های $(C_5H_5)_2Fe$ برای تشکیل اوربیتالهای مولکولی مولکول بیس (سیکلوپنتادی‌انیل) فلز.

$D_{\Delta d}$	E	γC_D	γC_D^T	ΔC_T	i	γS_{10}	γS_{10}^T	$\Delta \sigma_d$
Γ_π	1	0	0	0	0	0	0	γ

$$\Gamma_\pi = A_{1g} + A_{\gamma u} + E_{1g} + E_{1u} + E_{\gamma g} + E_{\gamma u}$$

$$\psi(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(A) + \psi_\gamma(A)]$$

$$\psi(A_{\gamma u}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(A) - \psi_\gamma(A)]$$

$$\begin{cases} \psi(E_{1g}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E,a) + \psi_\gamma(E,a)] \\ \psi(E_{1g}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E,b) + \psi_\gamma(E,b)] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi(E_{10}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E,a) - \psi_\gamma(E,a)] \\ \psi(E_{10}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E,b) - \psi_\gamma(E,b)] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi(E_{\gamma g}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E_\gamma a) + \psi_\gamma(E_\gamma a)] \\ \psi(E_{\gamma g}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E_\gamma a) + \psi_\gamma(E_\gamma b)] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi(E_{\gamma u}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E_\gamma a) - \psi_\gamma(E_\gamma a)] \\ \psi(E_{\gamma u}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(E_\gamma b) - \psi_\gamma(E_\gamma b)] \end{cases}$$

$$A_{1g}: \psi_s, \psi_{d_{z^2}}$$

$$E_{1g}: (\psi_{d_{xz}}, \psi_{d_{yz}})$$

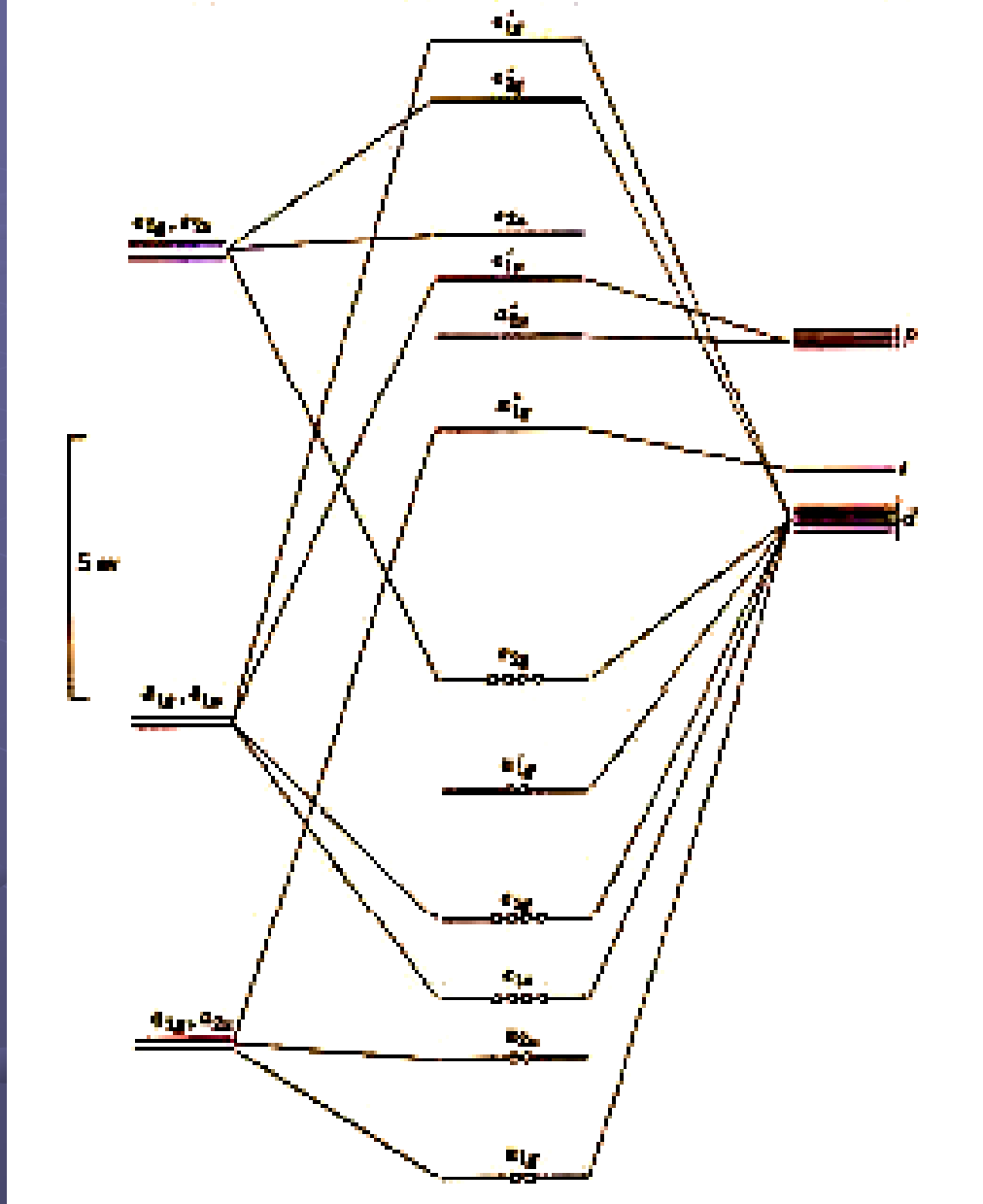
$$E_{2g}: (\psi_{d_{xy}}, \psi_{d_{x^2-y^2}})$$

$$A_{2u}: \psi_p$$

$$E_{1u}: (\psi_{p_x}, \psi_{p_y})$$

يك دترمینان 3×3 برای اوربیتالهای مولکولی A_{1g}
دو دترمینان 2×2 برای اوربیتالهای مولکولی E_{1g} (ریشه‌های هر دو برابرند)
دو دترمینان 2×2 برای اوربیتالهای مولکولی E_{2g} (ریشه‌های هر دو برابرند)
يك دترمینان 2×2 برای اوربیتالهای مولکولی A_{2u}
دو دترمینان 2×2 برای اوربیتالهای مولکولی E_{1u} (ریشه‌های هر دو برابرند)

اربعدهای امن اوربدهای مرکزی اوربدهای خطی



فصل هشتم: نظریه میدان لیگاند

توابع موجی و اعداد کوانتومی برای یک الکترون منفرد

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \cdot \psi_z$$

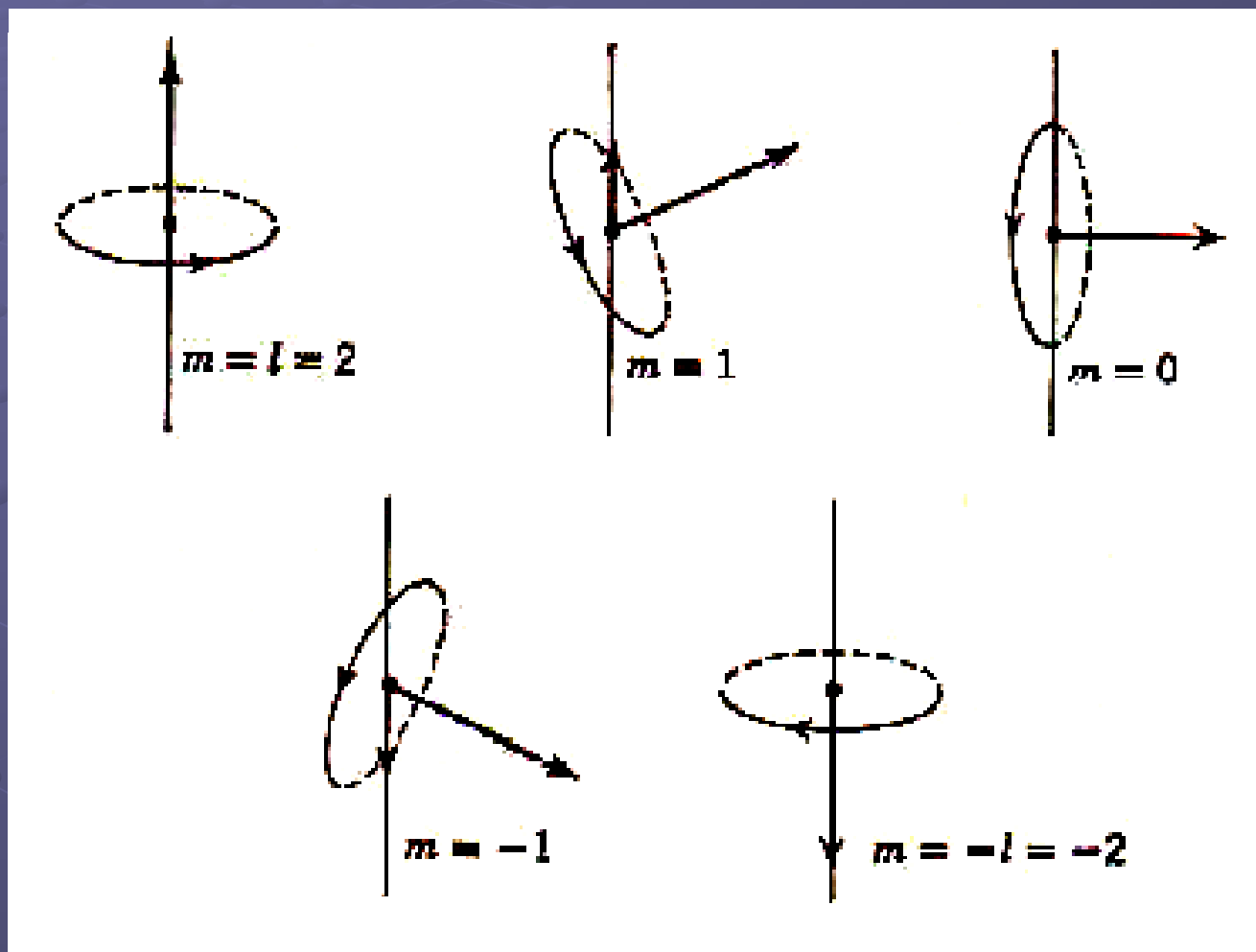
- عدد کوانتومی اصلی تعیین کننده بخش شعاعی تابع موج است.

- عدد کوانتومی فرعی نشاندهنده گشتاور زاویه ای الکترون است.

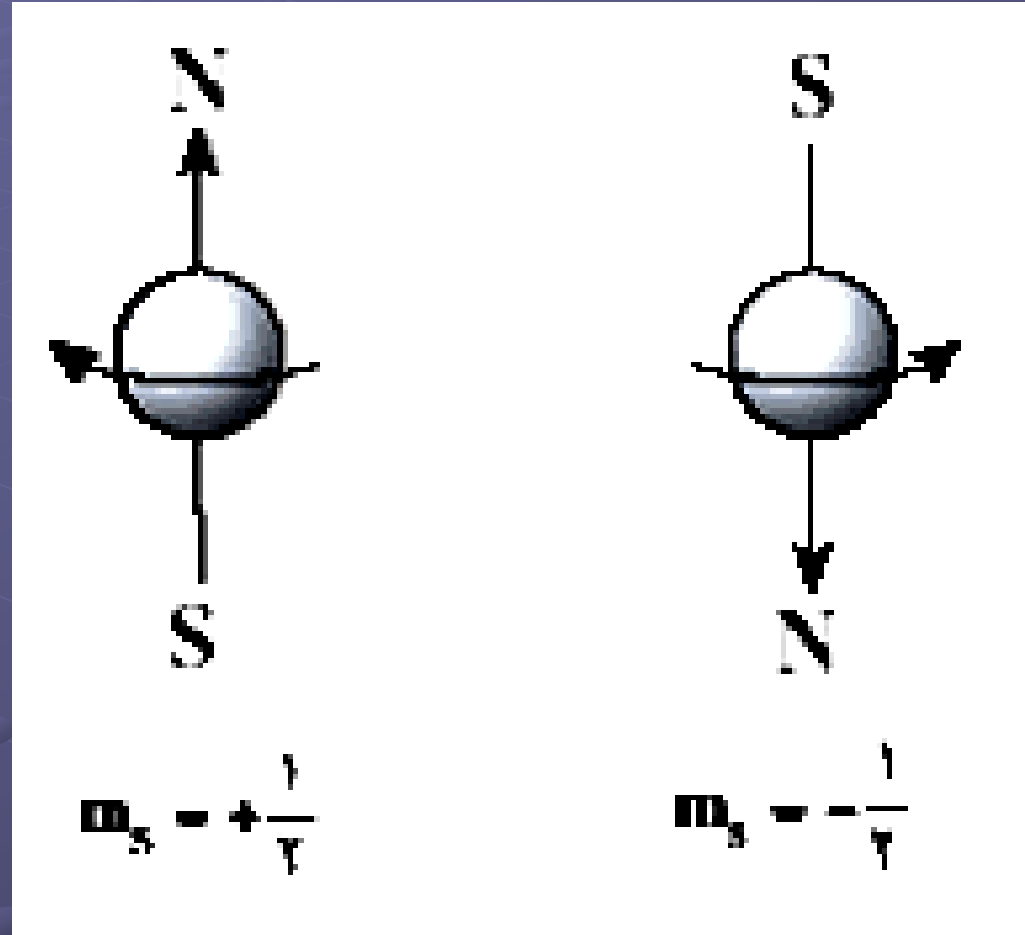
$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \dots$$

نماد حرفی: $s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \quad i \quad \dots$

- عدد کوانتومی مغناطیسی نشاندهنده جهت صفحه حرکت اوربیتالی الکترون نسبت به یک جهت مرجع است. به عنوان مثال برای $l = 2$ ، داریم:



- عدد کوانتومی اسپینی مقیاسی است برای گشتاور زاویه ای حرکت اسپینی الکترون.



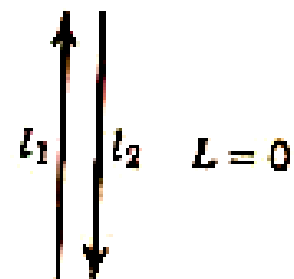
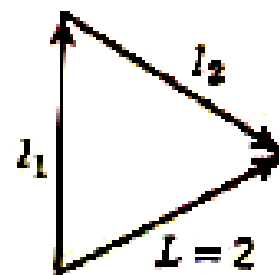
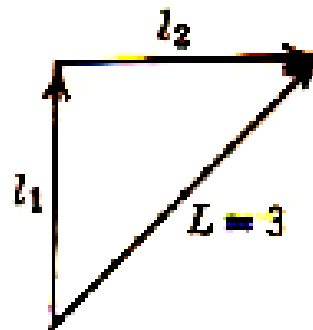
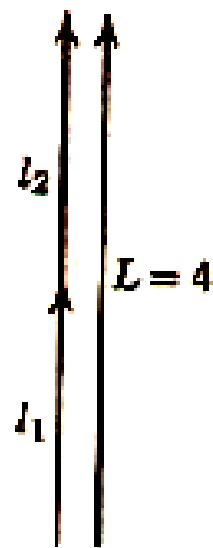
اعداد کوانتومی برای اتمهای چند الکترونی

- لایه های الکترونی پر تقارن کروی داشته و باعث کاهش جاذبه هسته بر الکترونهاى خارجى مى شوند.

- در سیستمهای الکترونی ، تابع موجی زاویه ای الکترون با تابع موجی زاویه ای اوربیتال برابر است اما توابع شعاعی بر حسب بار موثر هسته متفاوت خواهد بود.

$$\begin{array}{cccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & I & \dots \end{array}$$

به نمادهای حرفی :

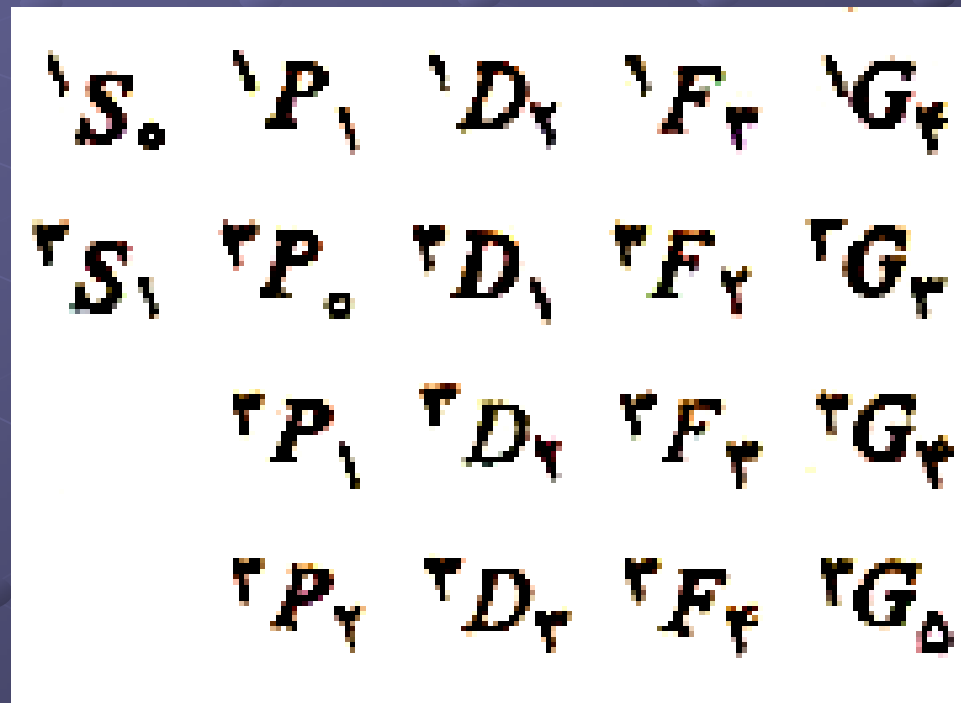


جمعهای برداری صحیح L ، از دو بردار l_1 و l_2 که طول هر یک برابر ۲ است.

- ممان زاویه ای کل:



مثال - ترمهای مختلف برای یک آرایش الکترونی ndmd:



حالت‌های مختلف سیستم‌های d^m در طرح کوپل راسل-ساندرز.

۱۱		$\forall(D)$		
۱۲	$\forall(S, D, G)$		$\forall(P, F)$	
۱۳		$\forall(D)$	$\forall(P, D, F, G, H)$	$\forall(P, F)$
۱۴	$\forall(S, D, G)$		$\forall(P, F)$	$\forall(S, D, F, G, I)$ $\forall(P, D, F, G, H)$ $\forall(D)$
۱۵		$\forall(D)$	$\forall(P, D, F, G, H)$	$\forall(P, F)$
			$\forall(S, D, F, G, I)$	$\forall(D, G)$ $\forall(S)$
۱۶	مانند	d^6		
۱۷	مانند	d^3		
۱۸	مانند	d^2		
۱۹	مانند	d^1		
۱۱۰	مانند	$\forall(S)$		

شکاف سطوح و ترمها در محیط شیمیایی

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \cdot \psi,$$

- چون تابع شعاعی هیچ نوع متغیر جهتی ندارد، نسب به تمام اعمال تقارنی گروه نقطه ای بدون تغییر می ماند. اگر چرخش حول محور Z انجام شود، تابع $\Theta(\theta)$ نیز بدون تغییر می ماند.

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

- اگر تابع به اندازه زاویه α بچرخد، داریم:

$$\Phi(\phi + \alpha) = e^{im(\phi + \alpha)}$$

$$\begin{array}{c}
 \left[\begin{array}{c} e^{i\gamma\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^0 \\ e^{-i\phi} \\ e^{-i\gamma\phi} \\ \text{I} \end{array} \right] \xrightarrow[\alpha \rightarrow]{\text{جرخش ساده به اندازه}} \left[\begin{array}{c} e^{i\gamma(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^0 \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-i\gamma(\phi+\alpha)} \\ \text{II} \end{array} \right]
 \end{array}$$

ماتریس لازم برای حصول این تبدیل، ماتریس زیر است:

$$\left[\begin{array}{ccccc}
 e^{i\gamma\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\gamma\alpha}
 \end{array} \right]$$

به وضوح در مجموعه توابع $(2l+1)$ (مرتبه $l=0$ برای سطح s ، $l=1$ برای سطح p)
 $l=3$ ، p برای سطح f و الی آخر؛ خواهیم داشت:

$$\begin{bmatrix} e^{l\alpha} & \circ & \dots & \cdot & \circ \\ \cdot & e^{(l-1)\alpha} & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & e^{(1-l)\alpha} & \circ \\ \circ & \circ & \dots & \cdot & e^{-l\alpha} \end{bmatrix}$$

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin(l + 1/2)\alpha}{\sin \alpha/2} \quad (\alpha \neq 0)$$

$$\chi(C_4) = \frac{\sin \Delta\pi/4}{\sin \pi/4} = \frac{1}{1} = 1$$

$$\chi(C_2) = \frac{\sin \Delta\pi/2}{\sin \pi/2} = \frac{-\sin \pi/2}{\sin \pi/2} = -1$$

$$\chi(C_4) = \frac{\sin \Delta\pi/4}{\sin \pi/4} = -1$$

شکاف سطوح نگ الکترونی در یک میدان هشت وجهی

نوع سطح	l	$\chi(E)$	$\chi(C_T)$	$\chi(C_T)$	$\chi(C_F)$	نمایشهای کاهش ناپذیر
s	0	1	1	1	1	A_{1g}
p	1	3	-1	0	1	T_{1u}
d	2	5	1	-1	-1	$E_g + T_{2g}$
f	3	7	-1	1	-1	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
g	4	9	1	0	1	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
h	5	11	-1	-1	1	$E_u + 2T_{1u} + T_{2u}$
i	6	13	1	1	-1	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

شکافت شدن سطوح یک الکترونی در تقارنهای مختلف تقارن محیط

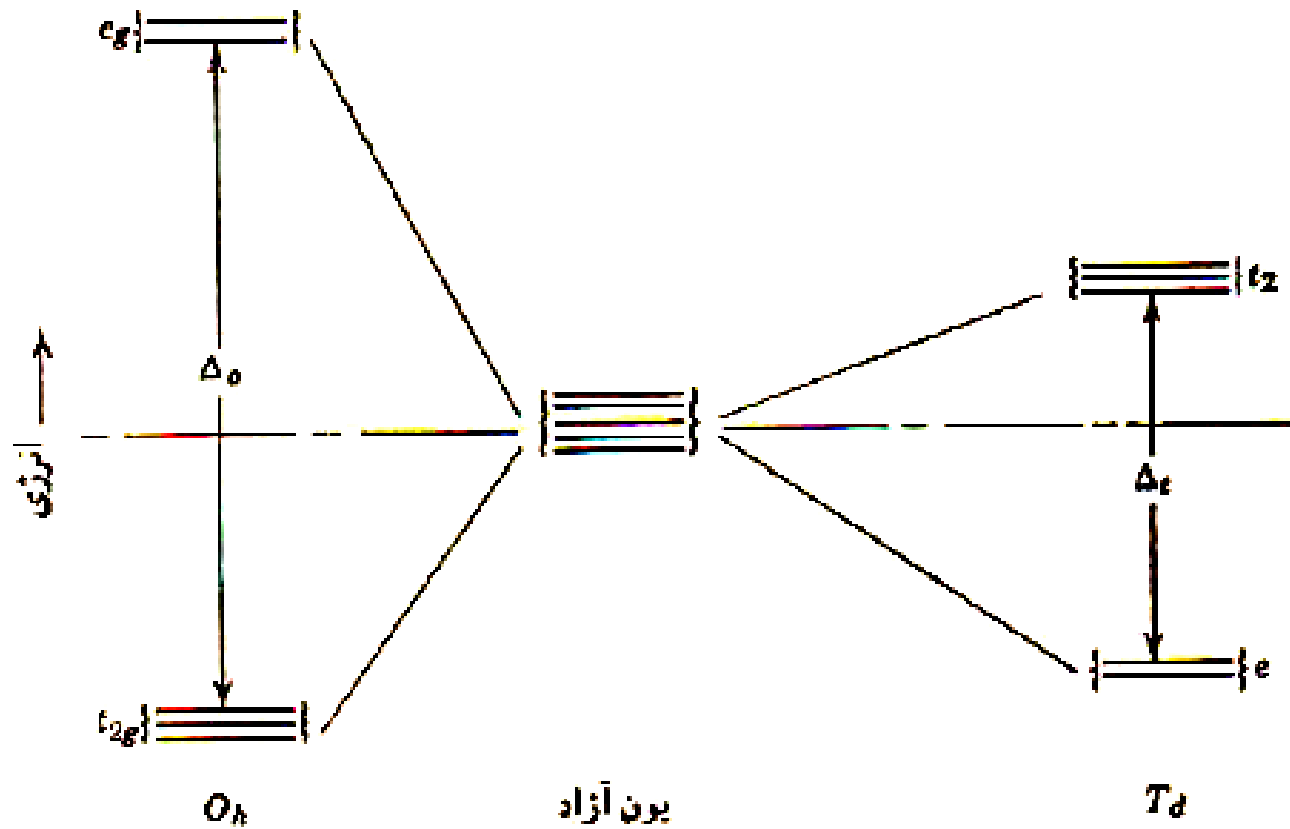
تقارن محیط	D_4	T_d
s^0	a_{1g}	a_1
p	t_{1u}	t_2
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$
g	$a_{1g} + e_g + t_{2g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$
i	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{2g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$

شکافه شدن سطوح بک الکترونی در تقارنهای مختلف تقارن محیط

تقارن محیط	$D_{\infty h}$	D_{7h}	D_{2h}
s^0	a_{1g}	a_1	a_1
p	$a_{1g} + e_u$	$a_1 + e$	$b_1 + e$
d	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 1e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
f	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + 1e_g$	$a_1 + 1a_1 + 1e$	$a_1 + a_1 + b_1 + 1e$
g	$2p_{1g} + a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + 1e_g$	$2a_1 + a_1 + 1e$	$2a_1 + a_1 + b_1 + b_2 + 1e$
h	$a_{1g} + 2a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + 1e_g$	$a_1 + 1e_1 + 1e$	$a_1 + a_1 + b_1 + 1b_1 + 1e$
i	$2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 1e_g$	$2a_1 + 1a_1 + 1e$	$2a_1 + a_1 + 1b_1 + 1b_1 + 1e$

جملات طیفی یون آزاد	حالتها در گروههای نقطه‌ای		
	O_h	T_d	D_{2h}
1S	${}^1A_{1g}$	1A_1	${}^1A_{1g}$
3G	${}^1A_{1g}$ ${}^1T_{2g}$ 1E_g ${}^1T_{1g}$	1A_1 1T_2 1E 1T_1	${}^1\bar{A}_{1g}$ ${}^1B_{2g}$ ${}^1A_{2g}$ 1E_g ${}^1B_{1g}$
3P	${}^3T_{1g}$	3T_1	${}^3A_{2g}$ 3E_g
1D	1E_g ${}^1T_{2g}$	1E 1T_2	${}^1A_{1g}$ 1E_g ${}^1B_{1g}$ ${}^1B_{2g}$
3F	${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{1g}$ ${}^3T_{2g}$	3A_2 3T_1 3T_2	${}^3A_{2g}$ 3E_g ${}^3B_{1g}$ ${}^3B_{2g}$

نمودارهای سطوح انرژی



نمودار نشان‌دهنده انرژیهای نسبی اوربیتالهای e و t_2 این اوربیتالها در اثر شکاف اوربیتالهای d در محیطهای هشتوجهی و چهاروجهی به وجود آمده‌اند.

روش بدست آوردن نمودار سطوح انرژی

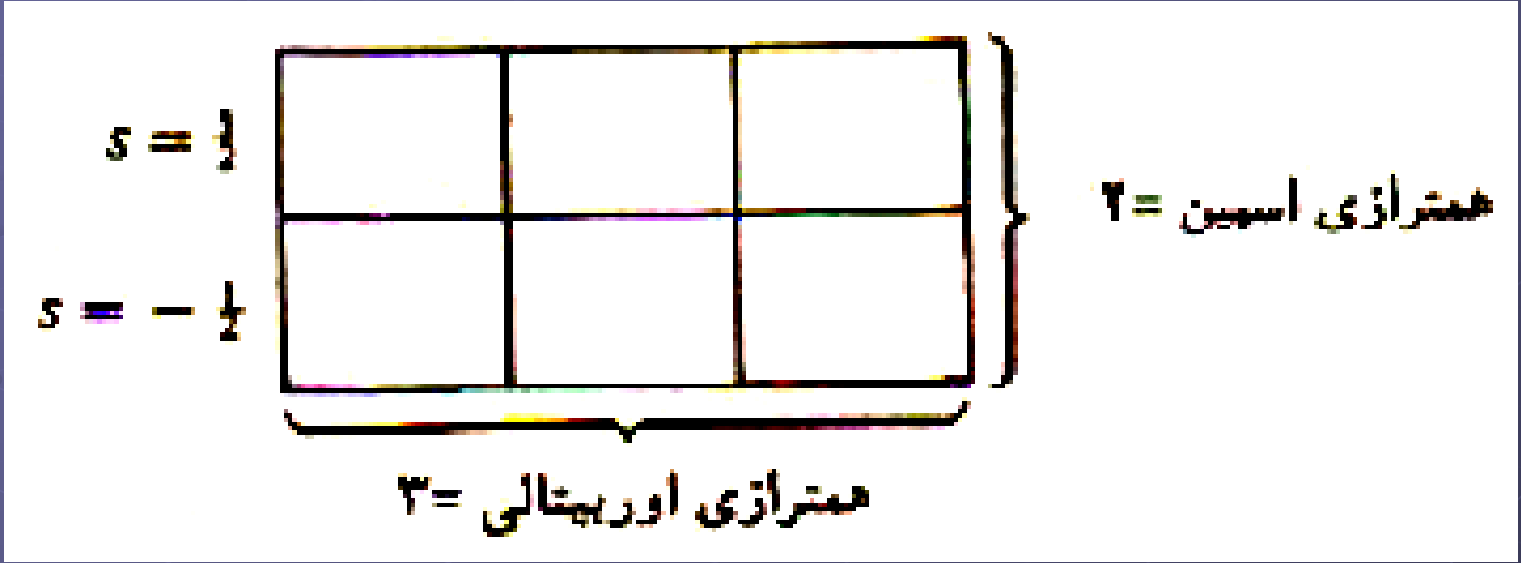
مثال- آرایش الکترونی d^2 در میدان هشت وجهی



آرایشهای الکترونی ممکن در میدان هشت وجهی:

برای دو الکترون:





~~1~~ ~~2~~ ~~3~~ ~~4~~ ~~5~~ ~~6~~ ~~7~~ ~~8~~ ~~9~~ ~~10~~ ~~11~~ ~~12~~ ~~13~~ ~~14~~ ~~15~~ ~~16~~ ~~17~~ ~~18~~ ~~19~~ ~~20~~ ~~21~~ ~~22~~ ~~23~~ ~~24~~ ~~25~~ ~~26~~ ~~27~~ ~~28~~ ~~29~~ ~~30~~ ~~31~~ ~~32~~ ~~33~~ ~~34~~ ~~35~~ ~~36~~ ~~37~~ ~~38~~ ~~39~~ ~~40~~ ~~41~~ ~~42~~ ~~43~~ ~~44~~ ~~45~~ ~~46~~ ~~47~~ ~~48~~ ~~49~~ ~~50~~ ~~51~~ ~~52~~ ~~53~~ ~~54~~ ~~55~~ ~~56~~ ~~57~~ ~~58~~ ~~59~~ ~~60~~ ~~61~~ ~~62~~ ~~63~~ ~~64~~ ~~65~~ ~~66~~ ~~67~~ ~~68~~ ~~69~~ ~~70~~ ~~71~~ ~~72~~ ~~73~~ ~~74~~ ~~75~~ ~~76~~ ~~77~~ ~~78~~ ~~79~~ ~~80~~ ~~81~~ ~~82~~ ~~83~~ ~~84~~ ~~85~~ ~~86~~ ~~87~~ ~~88~~ ~~89~~ ~~90~~ ~~91~~ ~~92~~ ~~93~~ ~~94~~ ~~95~~ ~~96~~ ~~97~~ ~~98~~ ~~99~~ ~~100~~

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
I	1	1	1	3
II	1	1	3	1
III	3	3	1	1

$\begin{matrix} a & b & c \\ \hline a & ab & ac \\ b & ab & bc \\ c & ac & bc \end{matrix}$

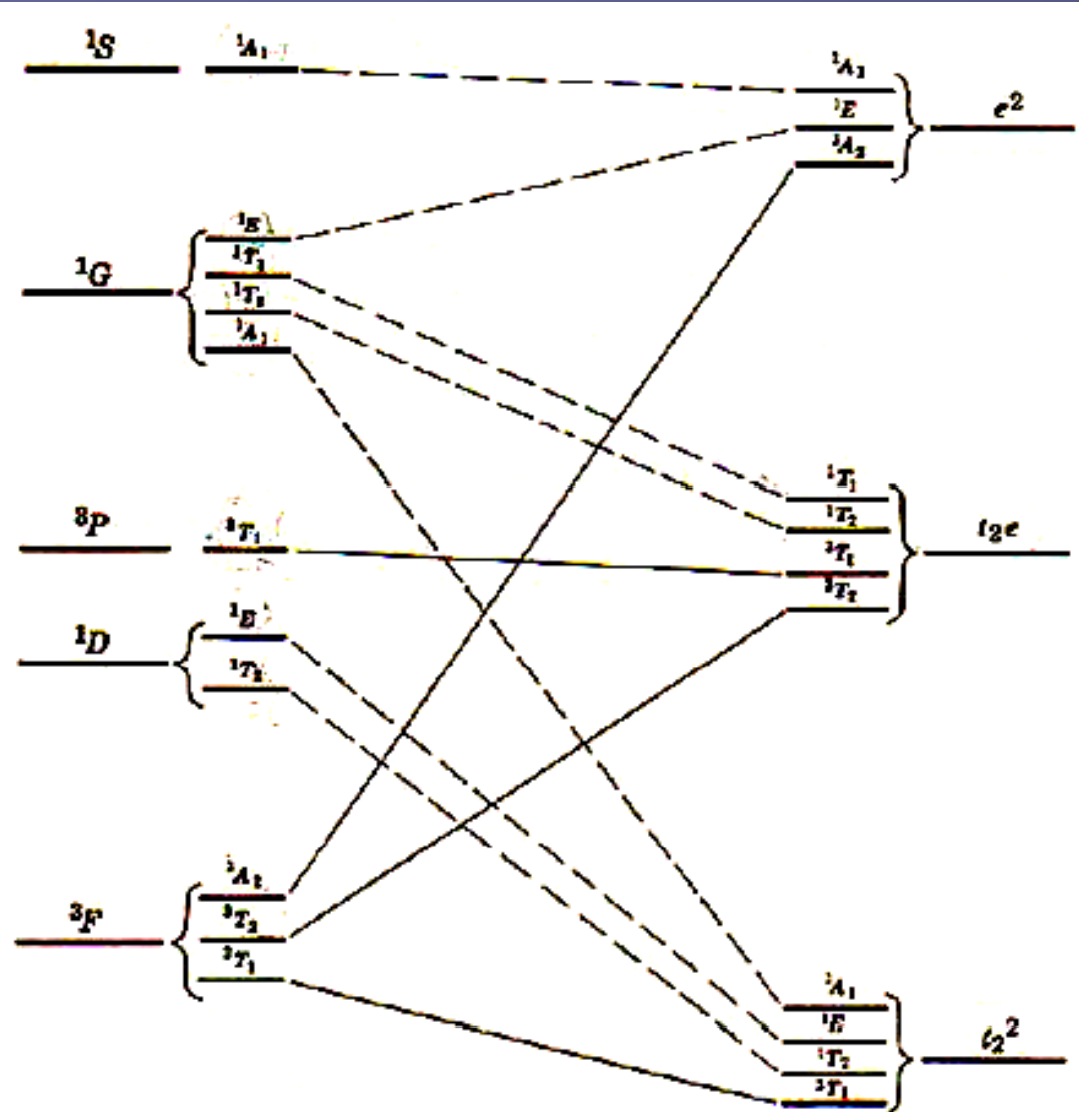
	a	b	c
I	1	1	1
II	1	1	1

$\begin{matrix} a & b & c \\ \hline a & ab & ac \\ b & ab & bc \\ c & ac & bc \end{matrix}$

اصول تنظیم نمودارهای سطوح انرژی:

- بین حالت‌هایی که در دو انتهای محور طولها قرار دارند باید نوعی ارتباط یک به یک برقرار باشد.

- وقتی شدت تبادل تغییر کند حالت‌های دارای هم ترازی اسپین و تقارن یکسان نمی‌توانند یکدیگر را قطع کنند(قاعده عدم تقاطع)



تبادل ضعیف یون آزاد

تبادل بسیار شدید تبادل شدید

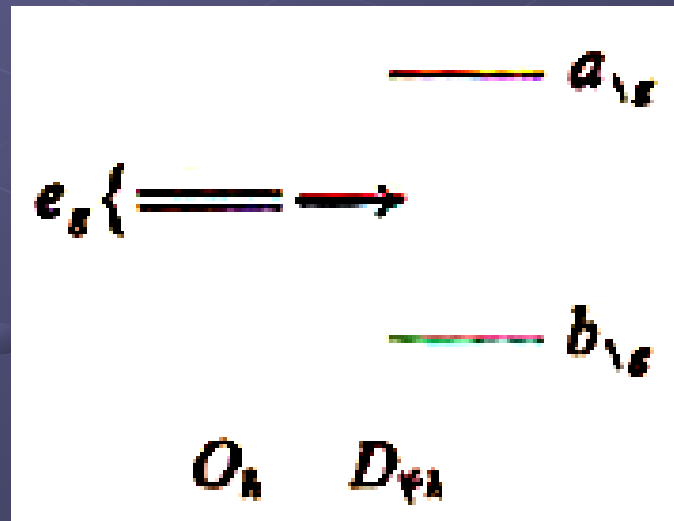
نمودار همبستگی برای یک یون d^2 در محیط هشت وجهی

روش کاهش تقارن برای بدست آوردن نمودارهای همبستگی

مثال- آرایش الکترونی e_g^2 در میدان هشت وجهی



با دور کردن دو لیگند از اتم مرکزی:



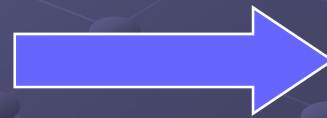
	حاصل ضرب مستقیم	ضرب چندگانگی ممکن است
a_{1g}^2	A_{1g}	${}^1A_{1g}$
$a_{1g}b_{1g}$	B_{1g}	${}^1B_{1g}, {}^2B_{1g}$
b_{1g}^2	A_{1g}	${}^1A_{1g}$

$$O_h \quad D_{2h}$$

$$A_{1g} \rightarrow A_{1g}$$

$$A_{2g} \rightarrow B_{1g}$$

$$E_g \rightarrow \begin{cases} A_{1g} \\ B_{1g} \end{cases}$$



$$O_h \quad D_{2h}$$

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

$${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$$

$${}^1E_g \rightarrow \begin{cases} {}^1A_{1g} \\ {}^1B_{1g} \end{cases}$$

با استفاده از گروه نقطه ای C_{2h} به عنوان زیرگروه مناسب:

$\Gamma_{\text{vib}} \times \Gamma_{\text{vib}} =$	A_g	E_g	T_g	T_g
علامت گذار پهای ممکن	$\left\{ \begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 3 & 1 \\ 3 & 3 & 1 & 1 \end{array} \right.$	1	1	3
چندگانگی های اسپین		1	1	1
		3	3	1
	A_g	A_g	A_g	A_g
		B_g	B_g	A_g
			B_g	B_g
C_{2h} نمایش مربوطه در				

در گروه نقطه ای C_{2h} ، تراز t_{2g} هشت وجهی به $a_g + a_g + b_g$ تبدیل می شود. در اینصورت برای دو الکترون داریم:

$$a_g \times a_g = A_g$$

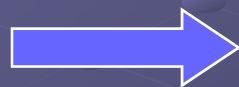
$$a_g \times a_g = A_g$$

$$a_g \times b_g = B_g$$

$$a_g \times a_g = A_g$$

$$a_g \times b_g = B_g$$

$$b_g \times b_g = A_g$$

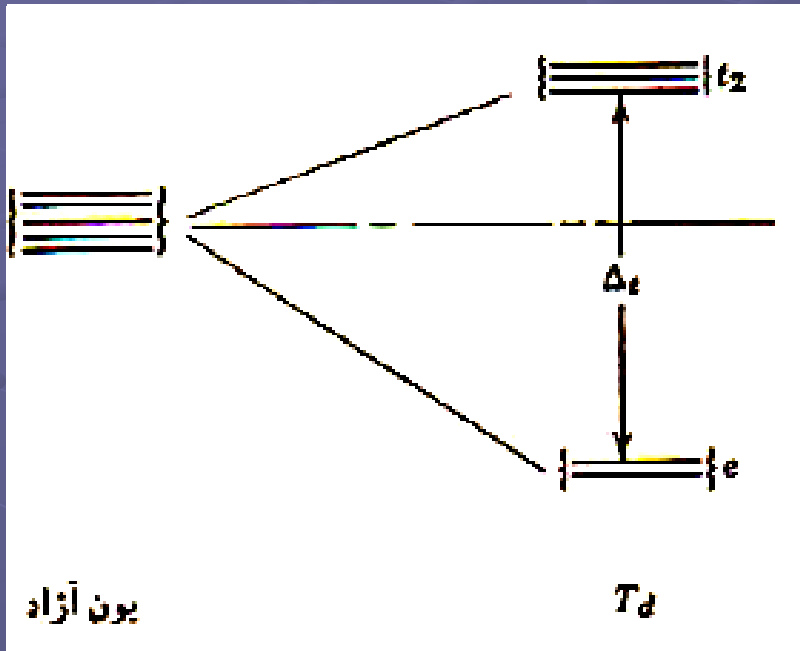


$$(a_g + a_g + b_g) \times (a_g + a_g + b_g)$$

$$2^1 A_g + 2^3 A_g + 2^1 B_g + 2^3 B_g$$

نمودارهای سطوح انرژی در محیطهای چهاروجهی

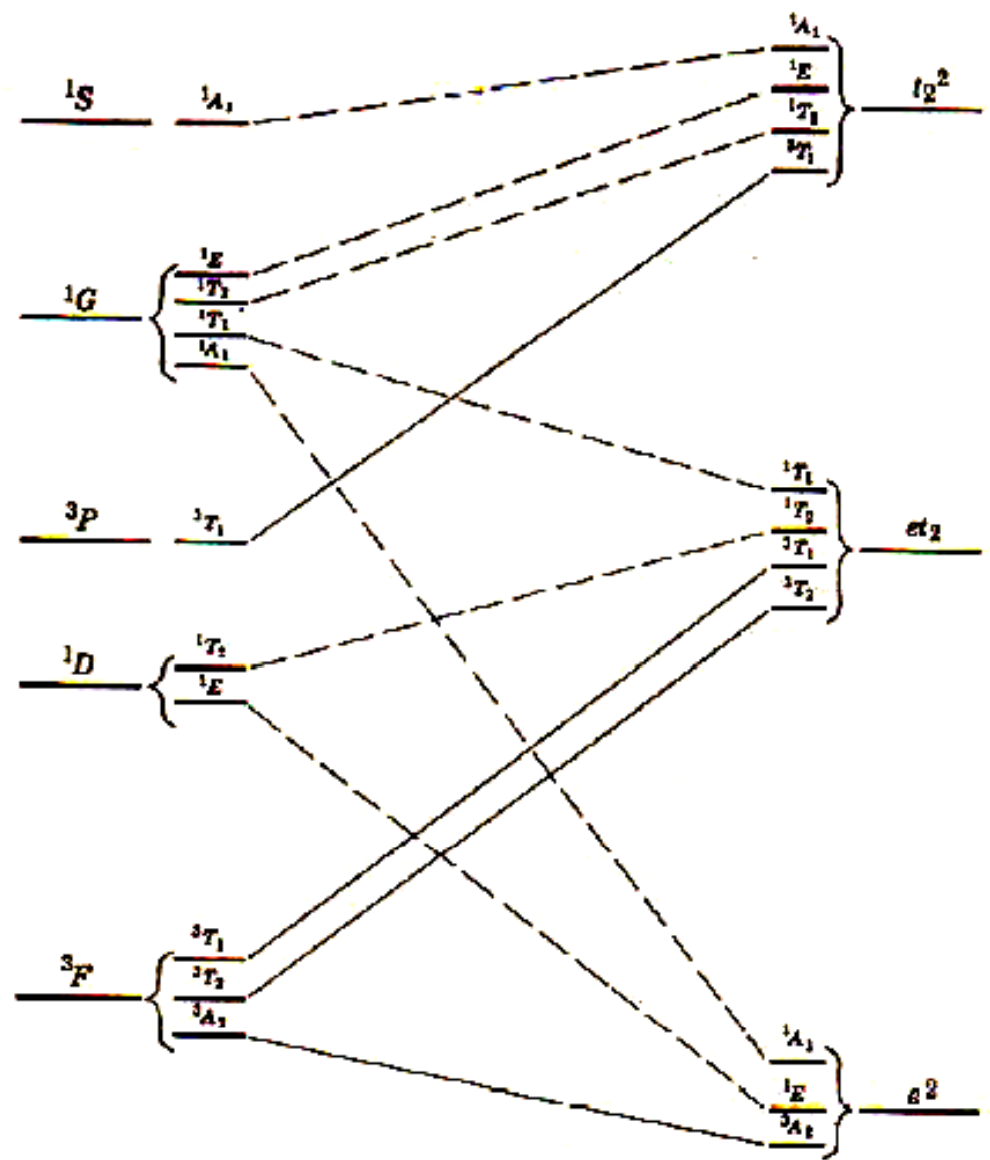
مثال- آرایش الکترونی e_g^2 در میدان چهاروجهی



$$\begin{aligned}
 {}^3F &\rightarrow {}^3A_1 + {}^3T_1 + {}^3T_2 \\
 {}^1D &\rightarrow {}^1E + {}^1T_2 \\
 {}^3P &\rightarrow {}^3T_1 \\
 {}^1G &\rightarrow {}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_1 + {}^1T_2 \\
 {}^1S &\rightarrow {}^1A_1
 \end{aligned}$$

در محیط چهاروجهی:

$$\begin{aligned}
 e^2 &\rightarrow A_1 + A_2 + E \\
 et_2 &\rightarrow T_1 + T_2 \\
 t_2^2 &\rightarrow A_1 + E + T_1 + T_2
 \end{aligned}$$



تبادل ضعیف یون آزاد

تبادل بسیار شدید تبادل شدید

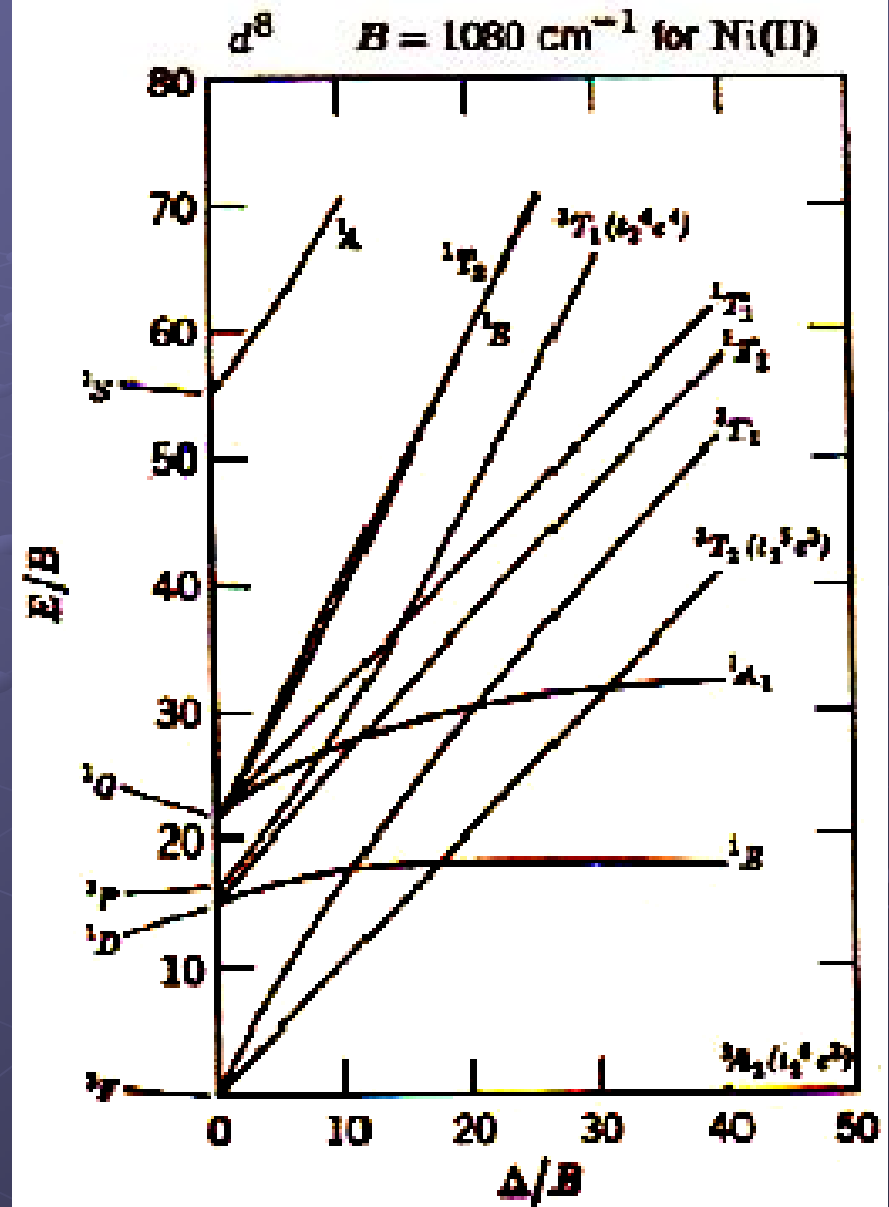
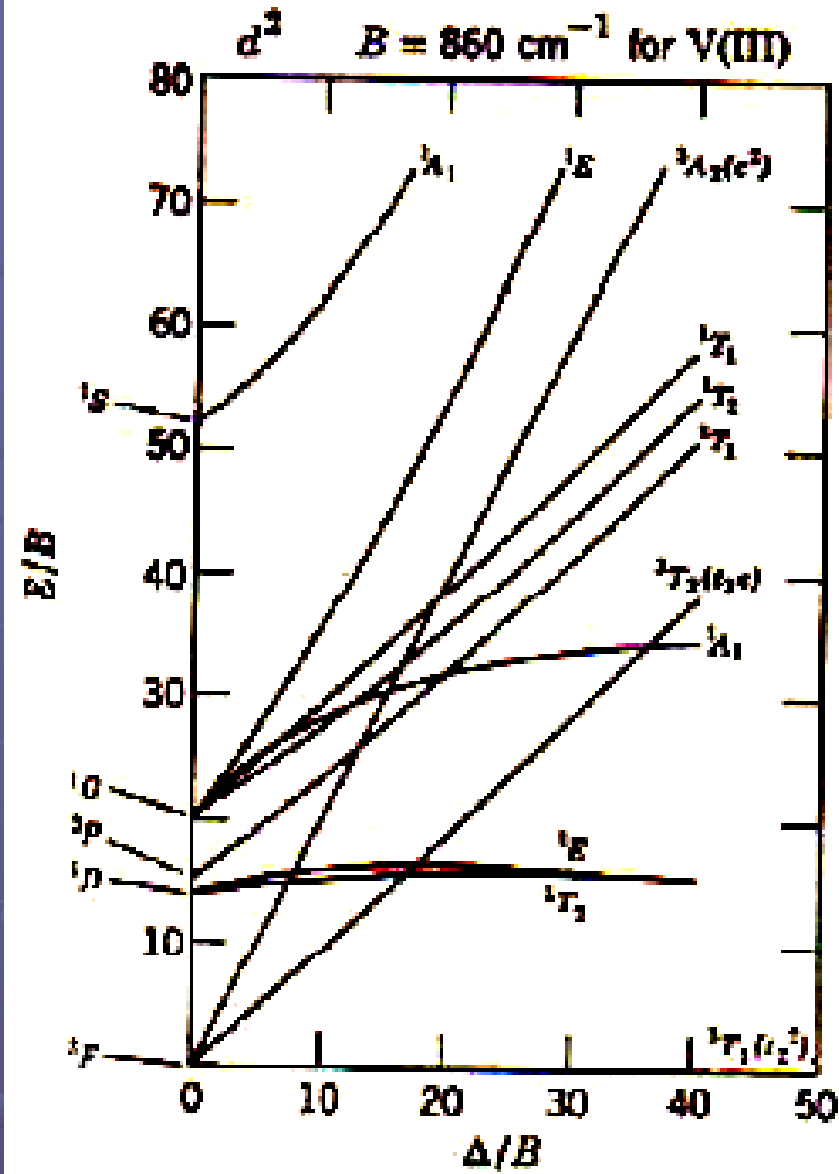
یک نمودار همبستگی برای یون d^2 در محیط چهاروجهی

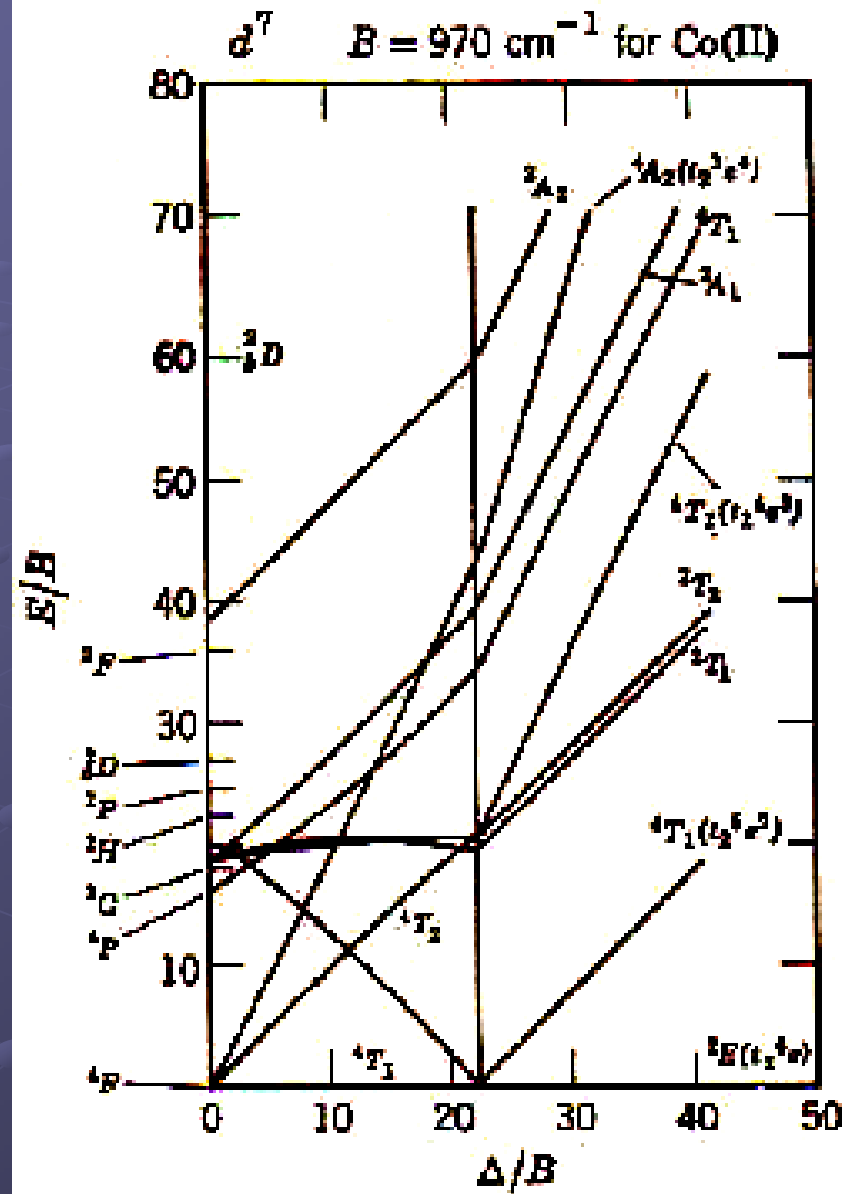
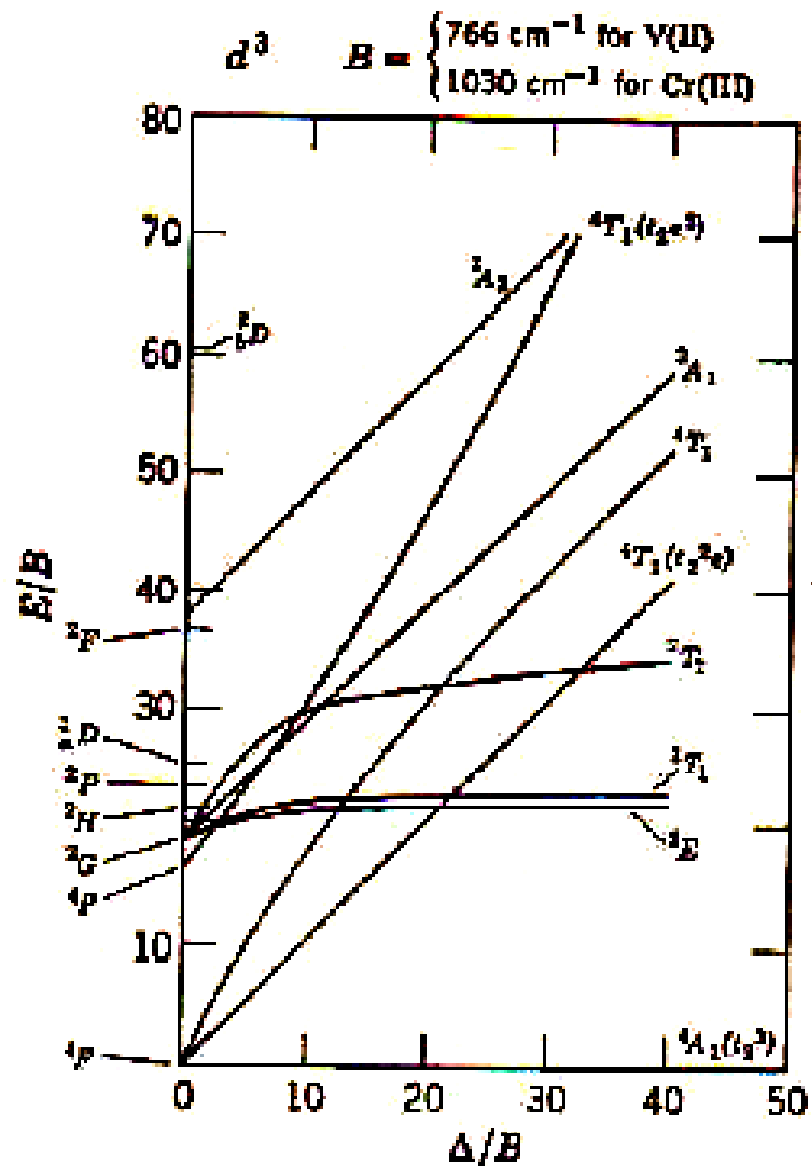
فرمالیسم حفره:

یک آرایش d^{10-n} در همه نقاط محور طولهای نمودار سطح انرژی درست مانند آرایش مربوط به d^n عمل می کند. با این تفاوت که تمام انرژیهای تبادل با محیط دارای علامت مخالف خواهند بود.

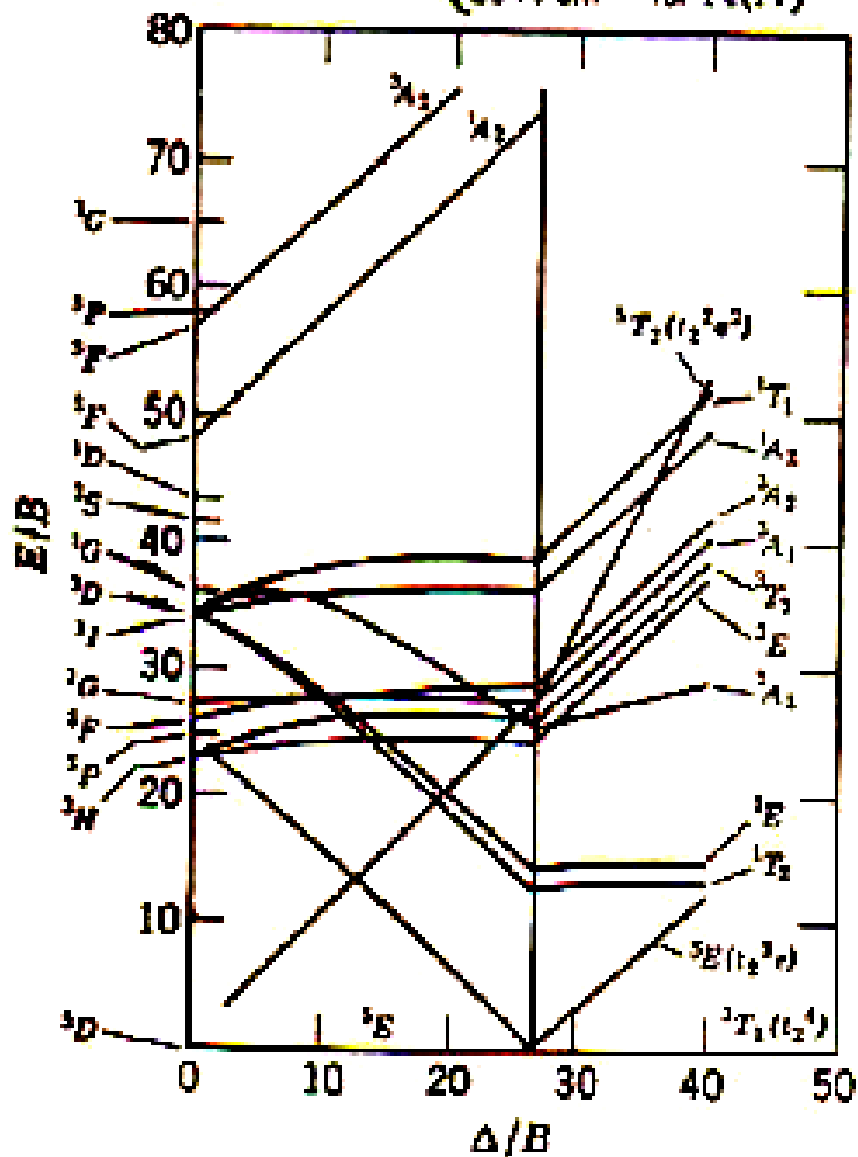
- در حالت کلی تر داریم:

$d^{10-n}(T_d) = d^n(O_h)$ به $d^{10-n}(T_d) = d^n(O_h)$ تبدیل می شود.

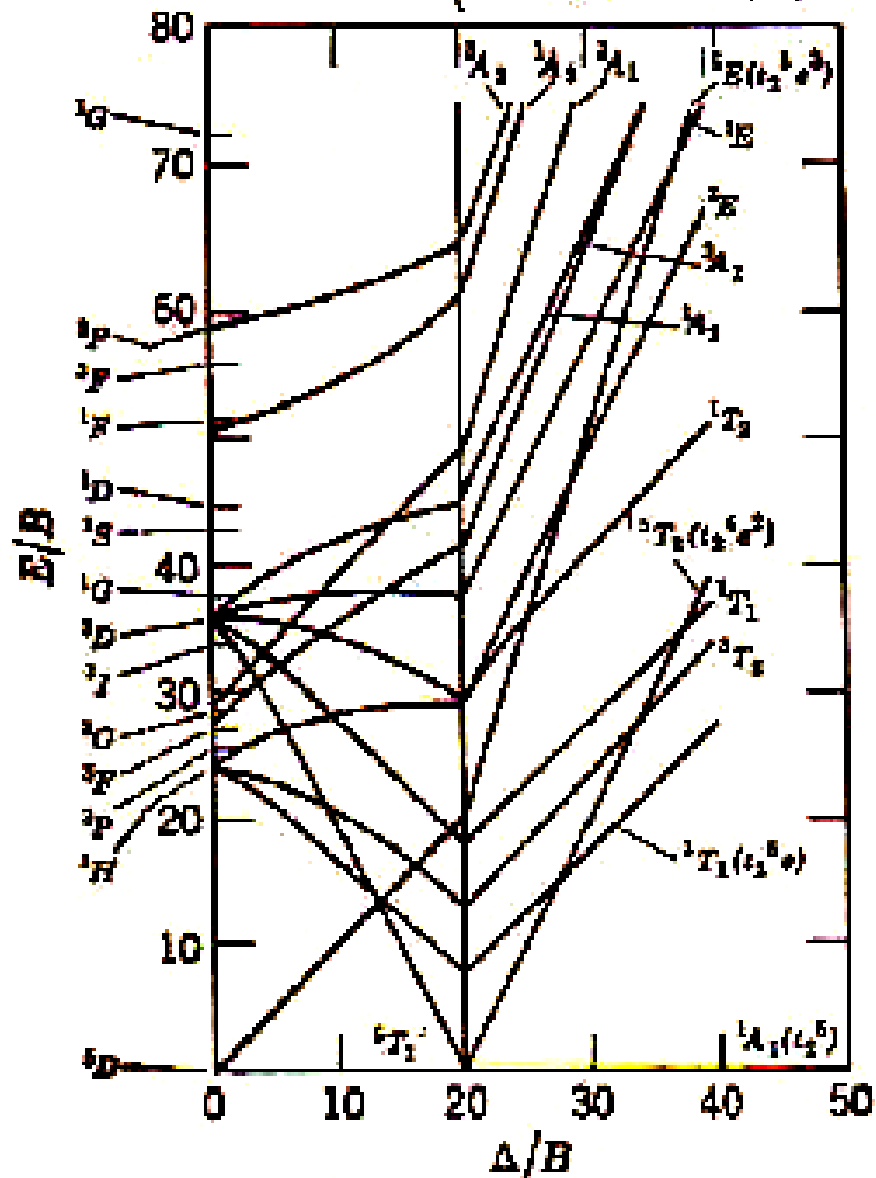




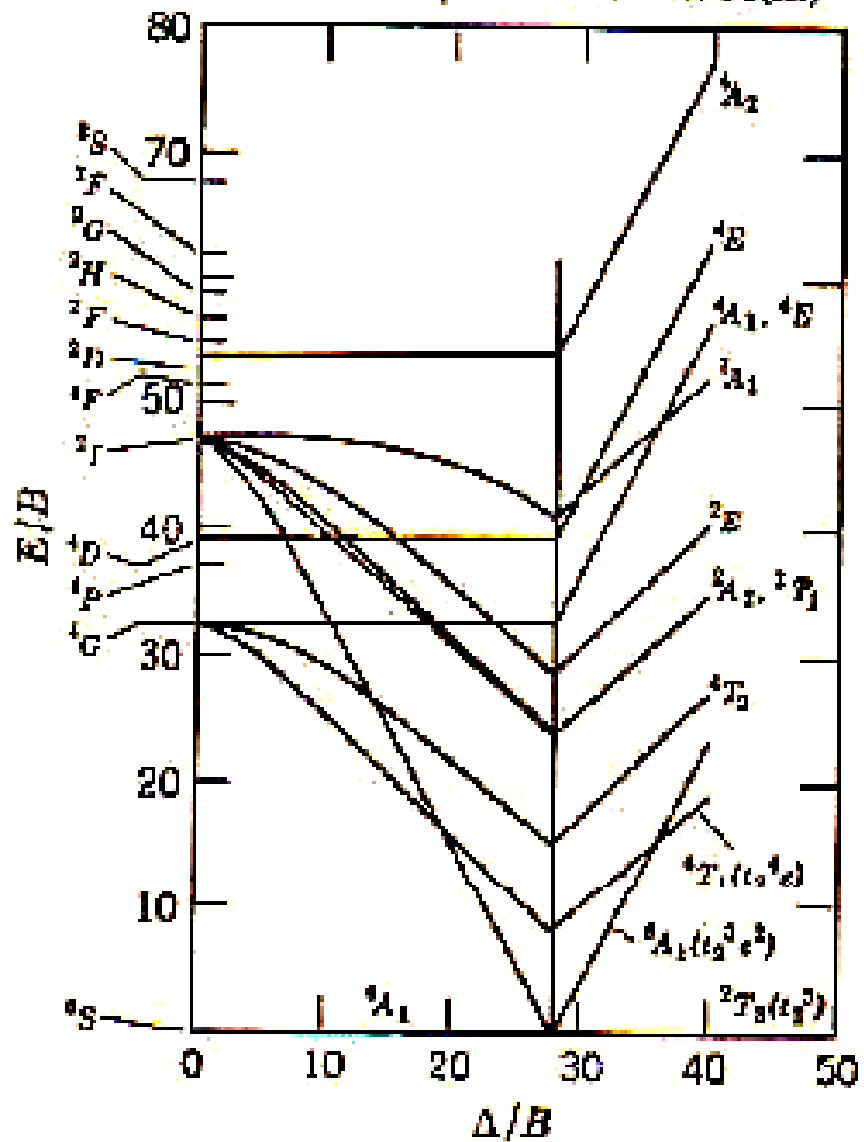
$$d^4 \quad B = \begin{cases} 830 \text{ cm}^{-1} \text{ for Cr(II)} \\ 1140 \text{ cm}^{-1} \text{ for Mn(III)} \\ 1144 \text{ cm}^{-1} \text{ for Fe(IV)} \end{cases}$$



$$d^6 \quad B = \begin{cases} 1058 \text{ cm}^{-1} \text{ for Fe(II)} \\ 1065 \text{ cm}^{-1} \text{ for Co(III)} \end{cases}$$

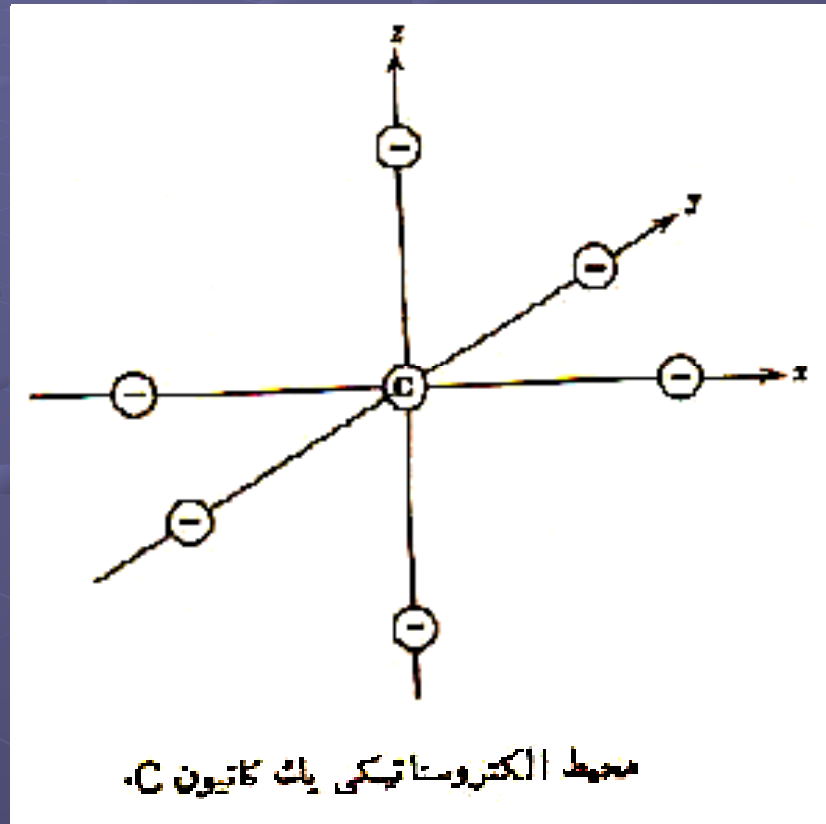


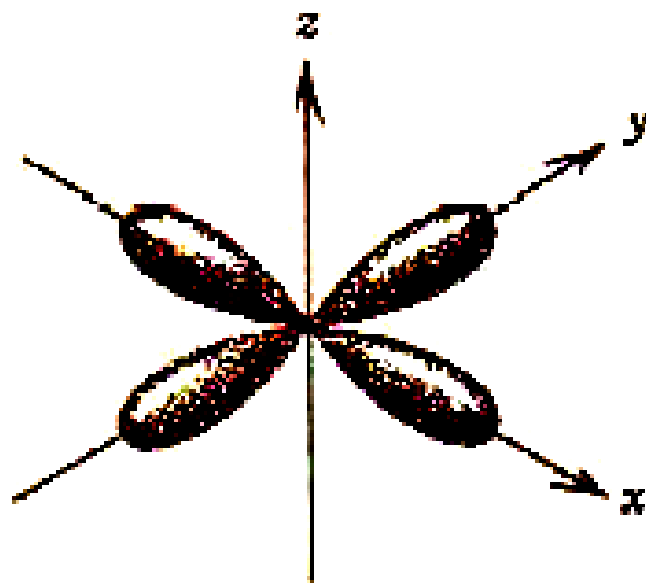
$$d^5 \quad B = \begin{cases} 960 \text{ cm}^{-1} \text{ for Mn(II)} \\ \sim 1100 \text{ cm}^{-1} \text{ for Fe(II)} \end{cases}$$



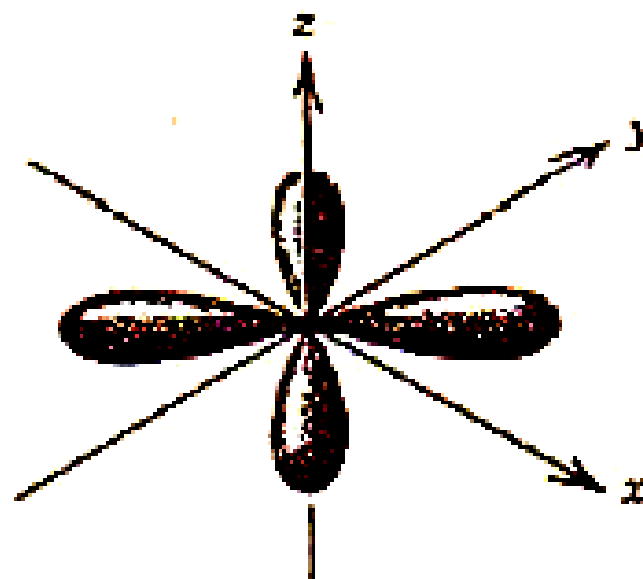
تخمین انرژیهای اوربیتالی براساس نظریه میدان بلور:

الف- میدان هشت وجهی





$d_{x^2-y^2} (e_g)$



$d_{xy} (t_{2g})$

شکل ساده اوربیتالهای d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ که نماینده اوربیتالهای e_g و t_{2g} در رابطه با محورهاى مختصات است.

$$\psi'_1 \approx xy \quad \psi'_4 \approx x^2 - y^2$$

$$\psi'_2 \approx yz \quad \psi'_5 \approx z^2 - y^2$$

$$\psi'_3 \approx xz \quad \psi'_6 \approx z^2 - x^2$$

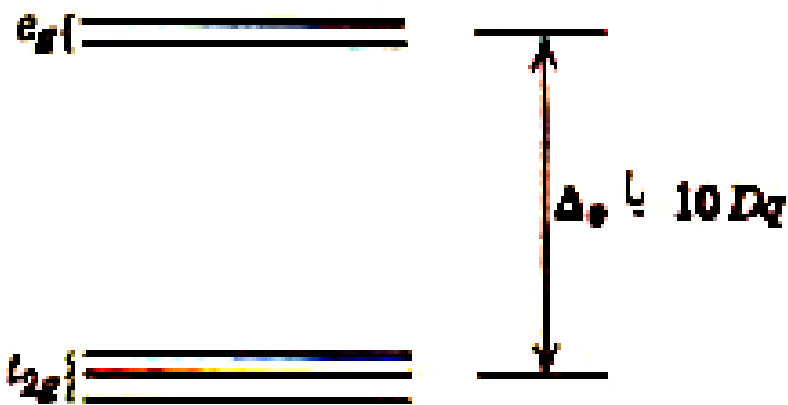
$$\psi_1 = \psi'_1 \approx xy$$

$$\psi_2 = \psi'_2 \approx yz$$

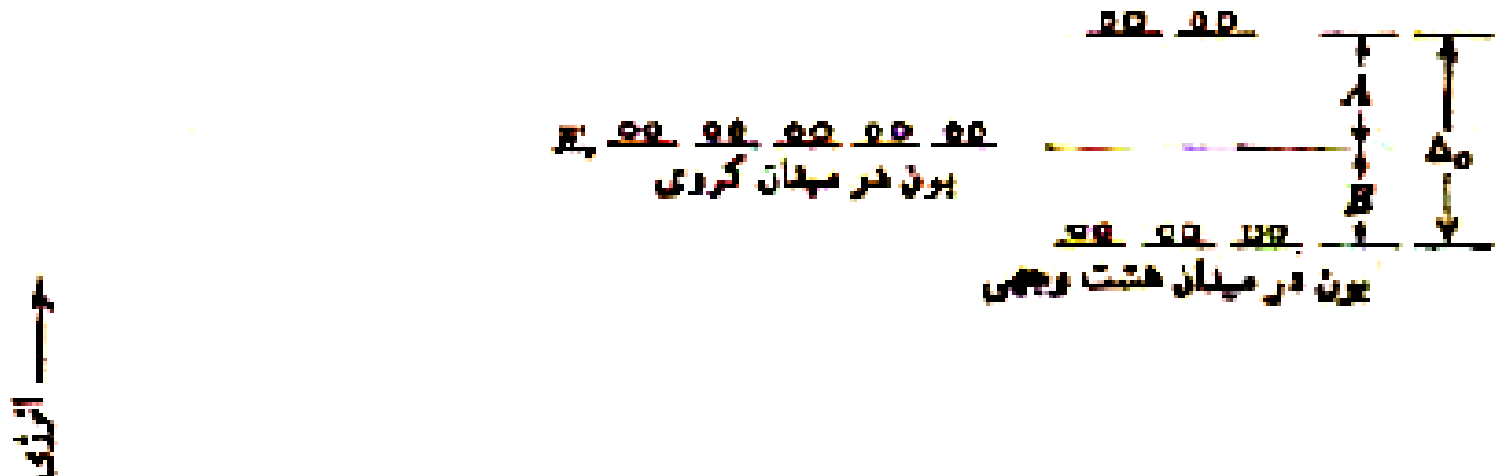
$$\psi_3 = \psi'_3 \approx xz$$

$$\psi_4 = \psi'_4 \approx x^2 - y^2$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi'_5 + \psi'_6) \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(2z^2 - x^2 - y^2) \approx z^2$$



انشقاق اوربیتالهای d در یک میدان بلور هشتوجهی



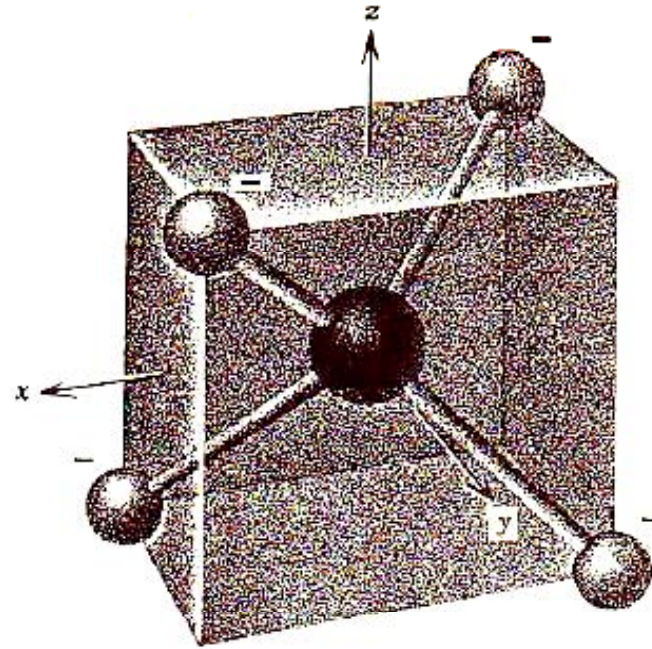
یون آزاد

تعداد انرژی که چگونگی تأثیر پذیری انرژی الکترونها از میدانهای الکتروستاتیک گروی و جهت و جهی را نشان می دهد.

$$\left. \begin{aligned} (E_s - B) + 4(E_s - A) &= 10E_s \\ A + B &= \Delta \end{aligned} \right\} \Rightarrow 3B = 2A$$

$$A = \frac{3}{5}\Delta, B = \frac{2}{5}\Delta$$

ب- میدان چهاروجهی

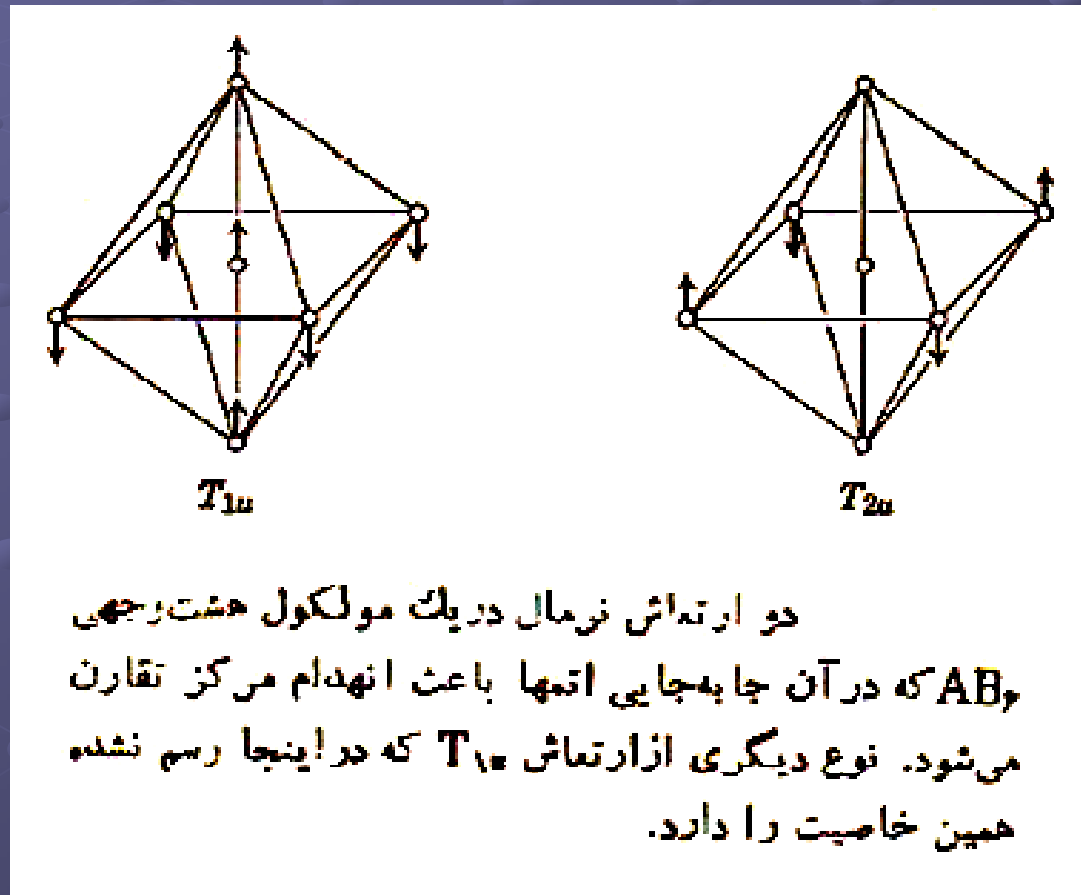


محیط الکتروستاتیکی یک کاتیون که به طور چهار وجهی توسط آنیونها
Cr با دو قطبها احاطه شده است.

$$\frac{\Delta_t}{\Delta_o} = \frac{4}{9}$$

قواعد انتخاب و قطبشها در کمپلکسهای دارای مرکز تقارن:

چون همه حالت‌های آرایش الکترونی از نوع g می‌باشند، انتقالات الکترونی میان دو حالت الکترونی غیرمجاز می‌باشند. با این وجود با شدت کم انجام می‌گیرند که علت آن کوپل ارتعاشی است.



$$\Psi_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \psi_i$$

$$\Psi = \psi_e \psi_r \psi_s$$

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

$$\mathcal{H}\psi_e = E_e \psi_e$$

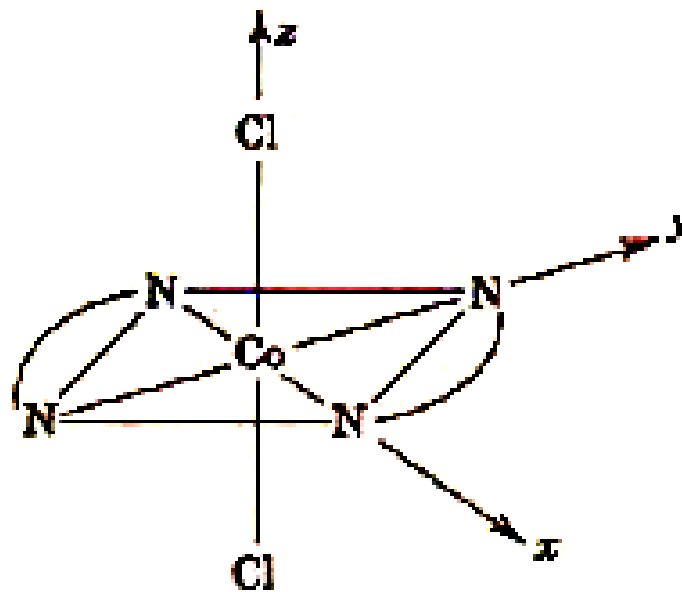
$$\mathcal{H}\psi_r = E_r \psi_r$$

$$\mathcal{H}\psi_s = E_s \psi_s$$

$$E = E_e + E_r + E_s$$

قطبی شونگی ارتعاشی:

در کمپلکسهای دارای تقارن پایین، چون X و Y و Z متعلق به یک نمایش نیستند، پدیده قطبی شونگی رخ می دهد. مثال:



D_{4h}

تمایی از یون ترانس دی کلریدس اتیلن دی آمین کبالت (III)، که مجموعه‌های ازمحورهای مرجع را نشان می‌دهد.

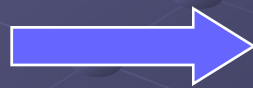
تقارنهای حالت‌های تحریک شده اول شیوه‌های نرمال گروه D_{4h} :

$$2A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, 2A_{2u}, B_{2u}, 3E_u$$

حالت اصلی $1A_{1g}$ است. حالت‌های تحریک شده $1T_{1g}$ و $1T_{2g}$ به صورت زیر شکافته می‌شوند:

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

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



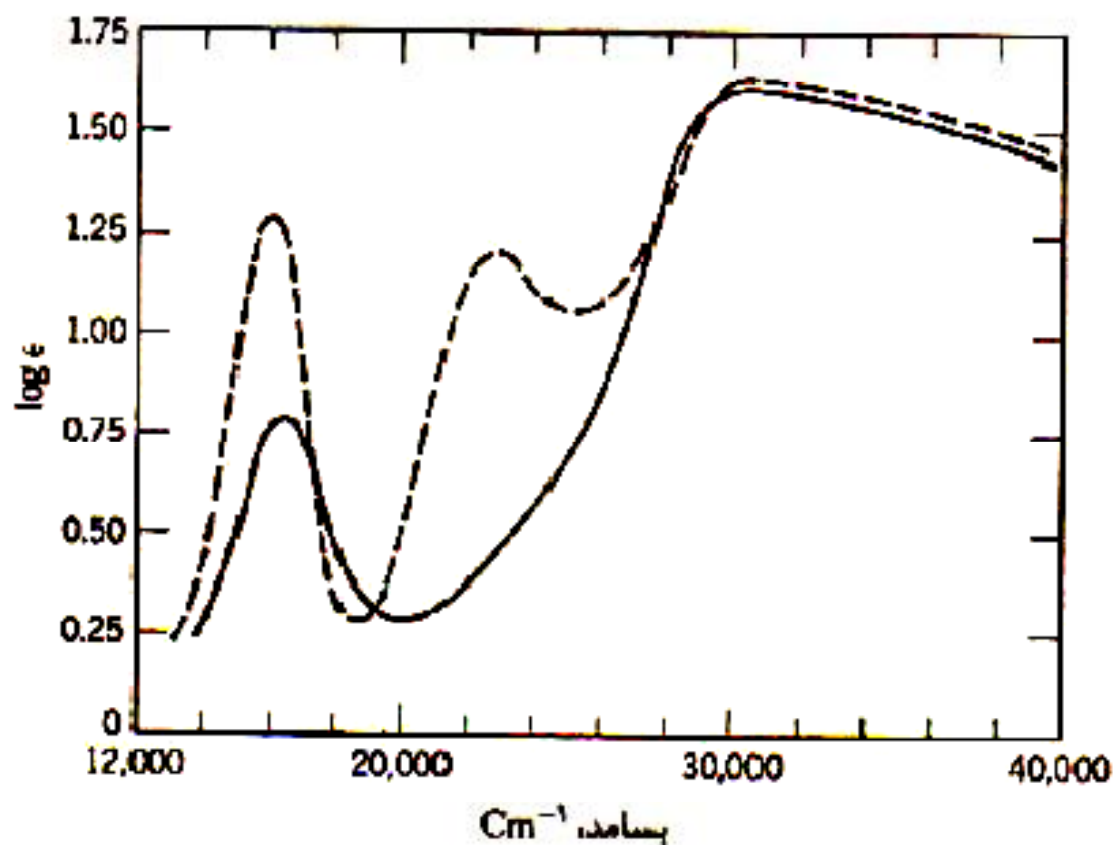
$$(1) A_{1g} \rightarrow A_{1g}$$

$$(2) A_{1g} \rightarrow B_{2g}$$

$$(3) A_{1g} \rightarrow E_g$$

	$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow B_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow E_g$
$\int \psi'_z \psi_e d\tau$	A_{1u}	B_{1u}	E_u
$\int \psi'_z(x, y) \psi_e d\tau$	E_u	E_u	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$

انتقال	قطبش با توزیع ارتعاشی	
	z	(x, y)
$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	ممنوع	مجاز
$A_{1g} \rightarrow B_{2g}$	مجاز	مجاز
$A_{1g} \rightarrow E_g$	مجاز	مجاز



وضع دورنگی قرانسی $[Co(en)_4Cl_2]^+$ بر اساس نتایجی که از آزمایشهای
 یا مادا و همکارانش بر روی ترکیب $[Co(en)_4Cl]Cl \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$ - به دست آمده
 است. منحنی پیرطیفی را نشان می‌دهد که نور قطبیده موازی (یا تقریباً موازی)
 محورهای $Cl-Co-Cl$ است؛ در حالی که خط شکسته، نشان‌دهنده طیفی است که نور
 قطبیده بر محورهای $Cl-Co-Cl$ عمود می‌باشد.

قواعد انتخاب و قطبشها در کمپلکسهای فاقد مرکز تقارن:

انتقالات الکترونی در این کمپلکسها مجاز می باشند. با این وجود با تغییرات ارتعاشی همراه هستند.
مثال- انتقالات الکترونی کمپلکسهای چهاروجهی Co(II) :

حالت پایه: A_2
حالتهای تحریک شده: T_1 و T_2



قطبش انتقالات الكتروني - مجاز:

مثال - $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

O_h	D_T
A_{1g}	A_1 (حالات اصلي)
T_{1g}	$A_2 + E$
T_{2g}	$A_1 + E$

	$A_1 \rightarrow A_1$	$A_2 \rightarrow A_2$	$A_2 \rightarrow E$
$\int \psi'_e z \psi_e d\tau$	A_1	A_2	E
$\int \psi'_e(x, y) \psi_e d\tau$	E	E	$A_1 + A_2 + E$

انتقال	قطبش تشعشع تابنده	
	ε	(x, y)
$A_2 \rightarrow A_1$	مجاز	ممنوع
$A_2 \rightarrow A_2$	ممنوع	ممنوع
$A_2 \rightarrow E$	ممنوع	مجاز

فصل نهم: ارتعاشات مولکولی

حرکت ارتعاشی مولکولها:

حرکتی است که در آن فواصل مولکولی و زوایای داخلی مولکول به گونه ای تغییر کند که مرکز ثقل مولکول جابجا نشود.

حرکات ارتعاشی ساده مولکول ، شیوه های ارتعاشی نرمال نام دارد.

در یک مولکول n اتمی:

تعداد درجات آزادی مولکول = $3n$

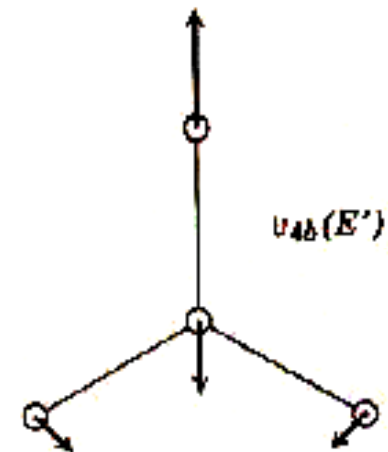
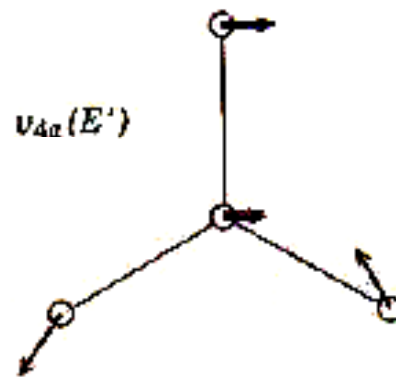
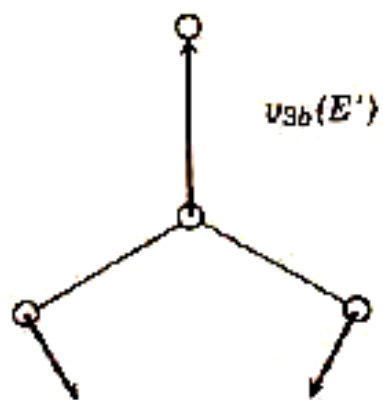
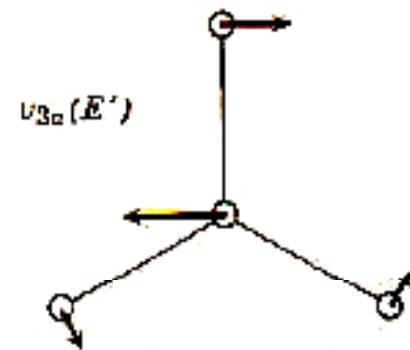
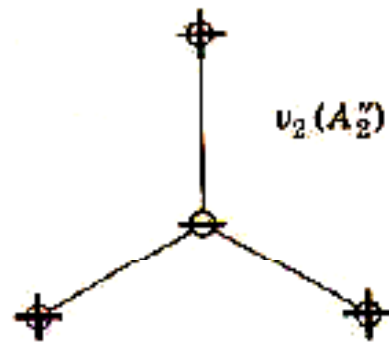
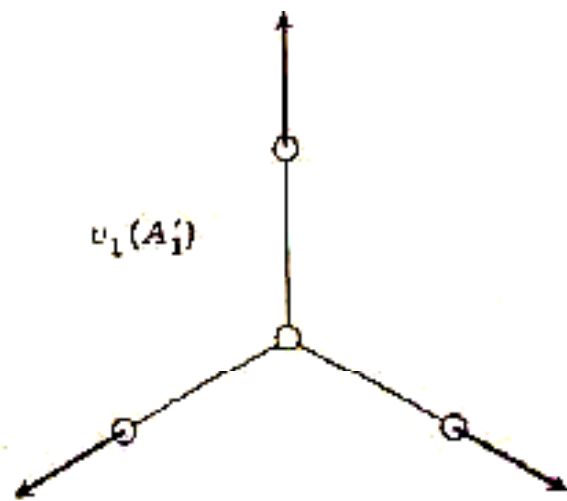
شیوه های ارتعاشی نرمال = $3n-6$

اگر مولکول خطی باشد ، شیوه های ارتعاشی نرمال برابر با $3n-5$ می باشد.

خواص شیوه های ارتعاشی نرمال:

۱- هر یک از بردارها را که نشان دهنده جابجایی لحظه ای اتمی هستند می توان به عنوان برآیند سه بردار پایه در نظر گرفت.

۲- هر یک از شیوه های نرمال پایه ای برای یک نمایش کاهش ناپذیر مولکول تشکیل می دهد و یا بدان تعلق دارد.



شش شیوه نر حال ارتعاشی یون کربنات.

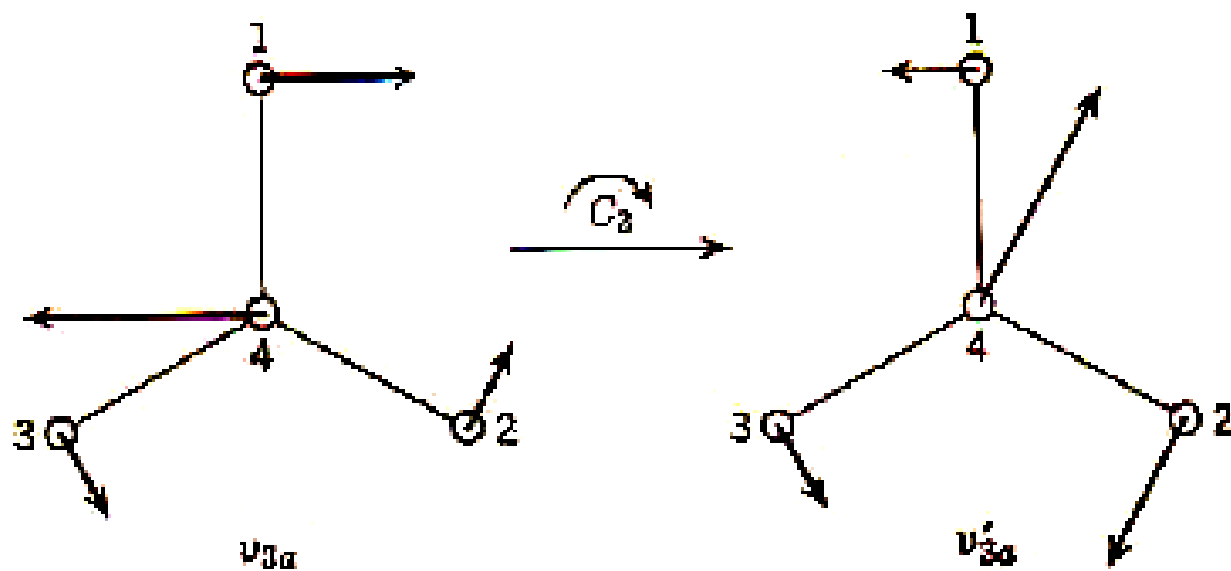
شیوه‌های v_{3a} و v_{3b} برای نمایش E' گروه D_{3h} متحداً تشکیل پایدهای می‌دهند. واضح است که عمل تقارنی یکسانی تمام مؤلفه‌ها را طبق شرط ماهیت ۲ به خودشان برمی‌گرداند.

$$E(v_{3a}) = v_{3a} + 0 \cdot v_{3b}$$

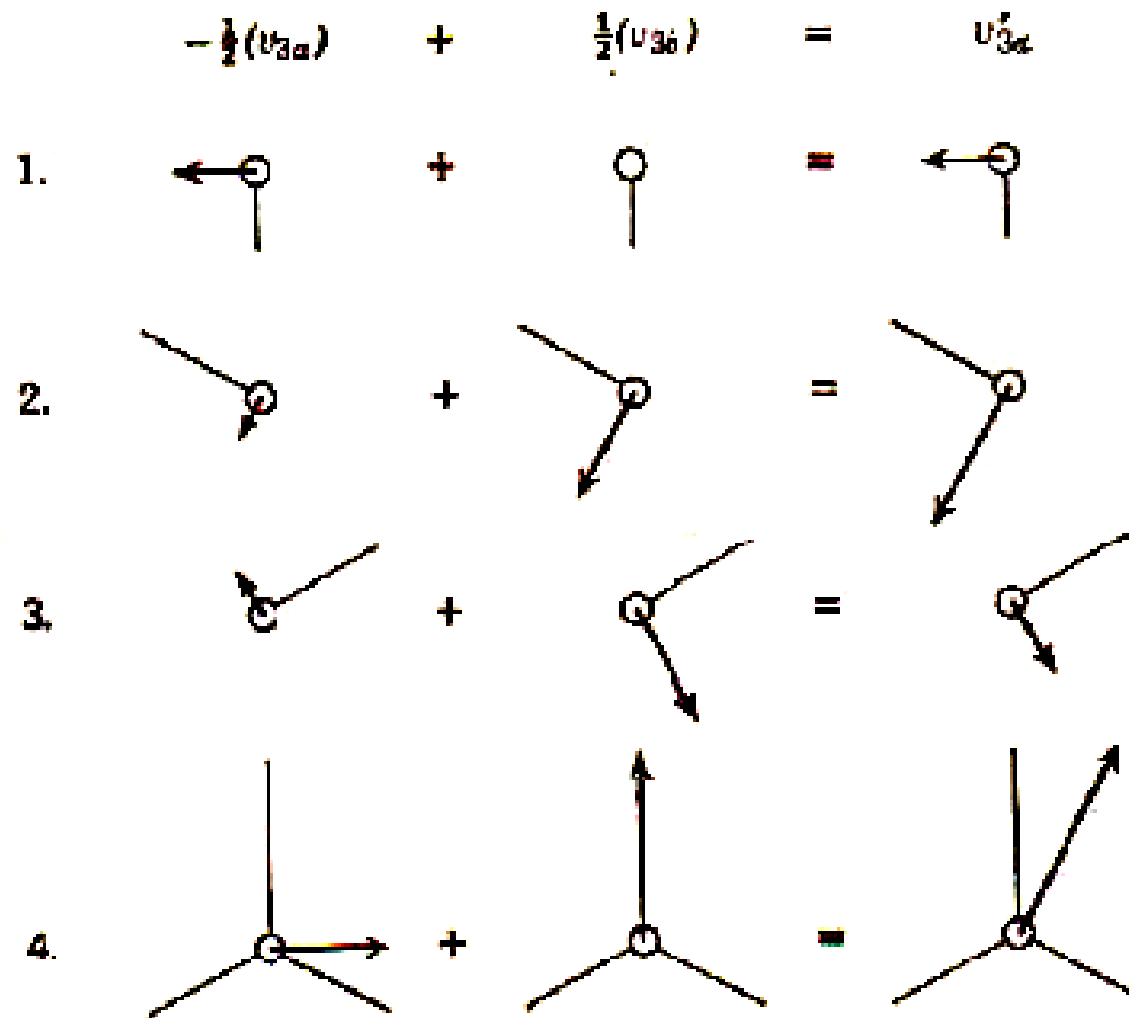
$$E(v_{3b}) = 0 \cdot v_{3a} + v_{3b}$$

ماتریس ضرایب طرف راست معادله، ماتریس زیر است:

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



نمودارهای برداری نشان‌دهنده چگونگی تبدیل v_{1a} به v'_{2a} توسط یک چرخش سه‌گانه



نمودارهای نشان‌دهنده اینکه چگونه v'_{3a} ترکیبی خطی از v_{3a} و v_{3b} است

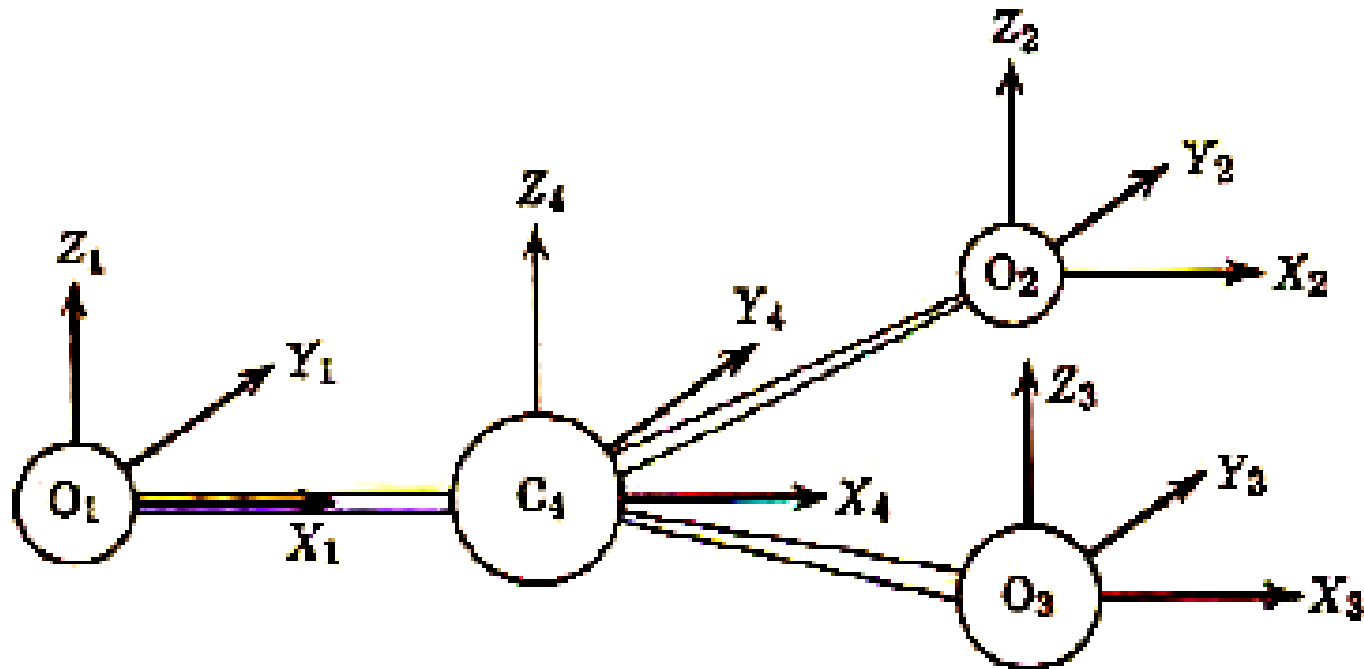
$$v'_{3a} = -1/2 v_{3a} + 1/2 v_{3b}$$

اجرای چرخش در جهت حرکت عقربه های ساعت به اندازه $2\pi/3$ بر v_{3b} شیوه ای را تولید می کند که می توان آنرا به صورت زیر بیان کرد:



$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

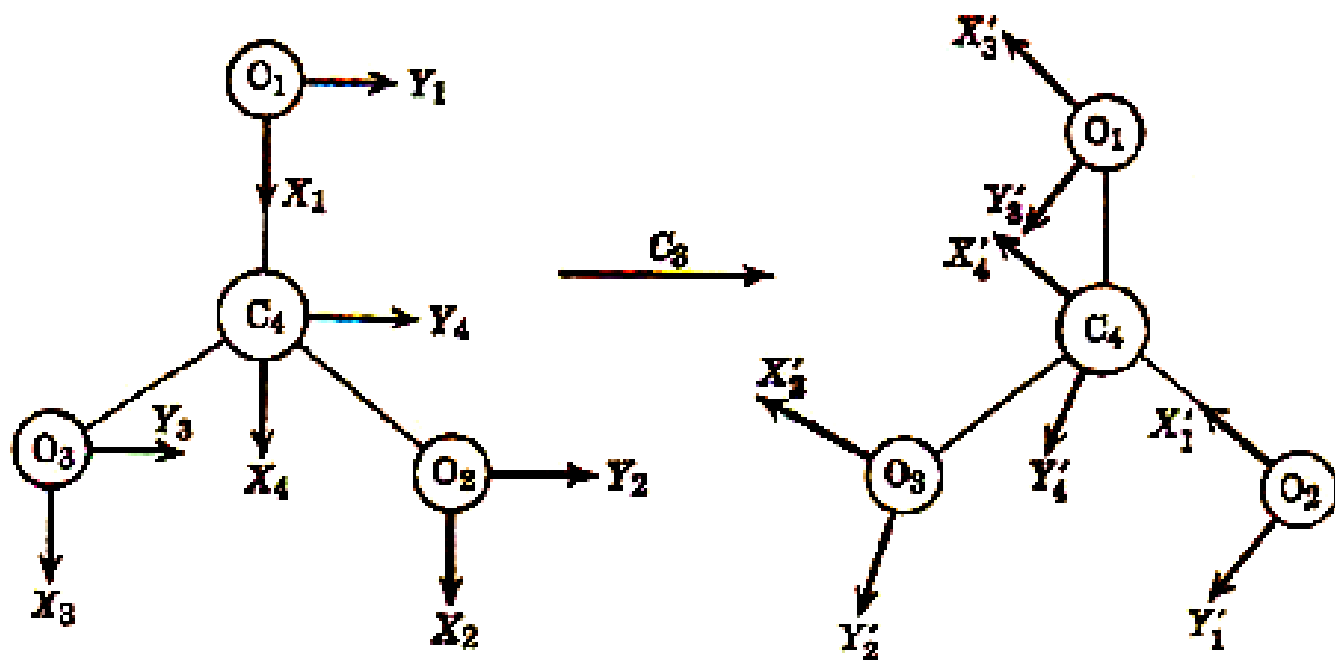
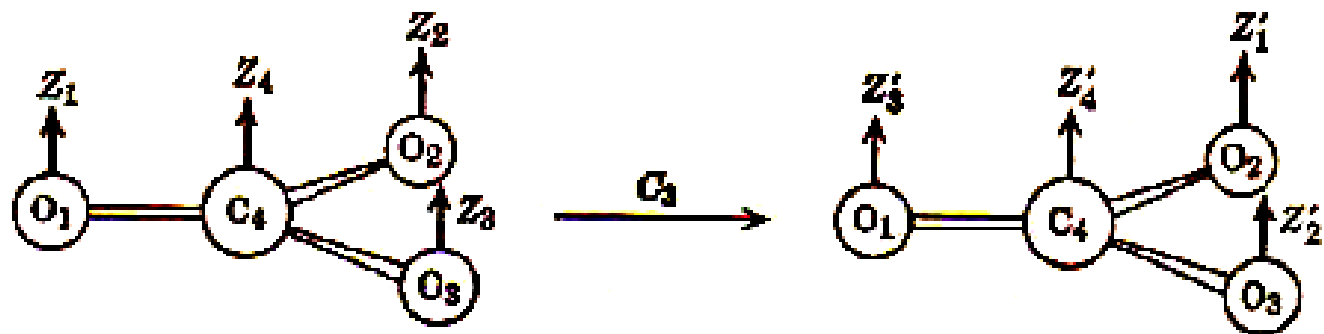
تعیین انواع تقارن شیوه های ارتعاشی نرمال:



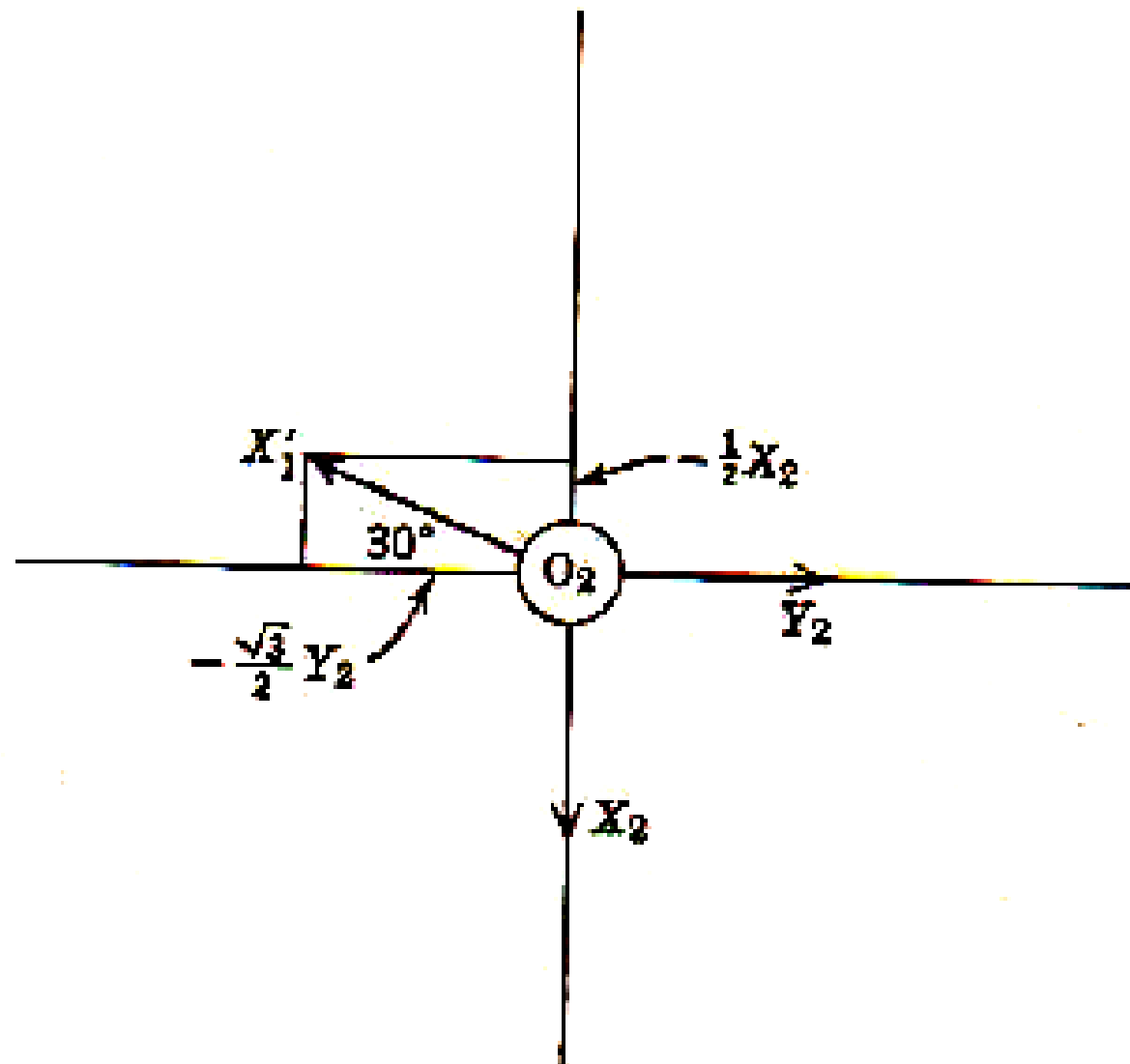
مجموعه $12 = 3n$ بردار جا به جایی دکارتی که برای تعیین نمایش کاهش پذیری که حاوی نمایشهای کاهش ناپذیر شیوه های نرمال CO_3^{2-} مورد استفاده قرار گرفته است.

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X'_1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z'_1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X'_2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Z'_2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X'_3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Y'_3	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Z'_3	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Y'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Z'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

ماتریس بیان کننده اثر عمل یکسانی بر مجموعه مختصات جا به جایی دکارتی برای CO_3^{2-}



نمودارهای نشان‌دهنده اثر یک چرخش سه‌گانه بر مجموعه بردارهای جابه‌جایی دکارتی.



نمودار نشان‌دهنده تجزیه بردارها به جای X_1' به مؤلفه‌های X_2 و Y_2 آن.

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X'_1	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0	0	0	0
Y'_1	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0
Z'_1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X'_2	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0
Y'_2	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0
Z'_2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X'_3	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_3	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z'_3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0
Y'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
Z'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

ماتریس نشان‌دهنده اثر عمل C_3 روی مجموعه دکارتی مختصات جای‌جایی برای CO_3^{2-} .

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2
X_1'	1	0	0			
Y_1'	0	-1	0			
Z_1'	0	0	-1			
X_2'				1	0	0
Y_2'				0	-1	0
Z_2'				0	0	-1

ماتریس مختصر عمل C_2 بر روی بردارهای جابه‌جایی دکارتی CO_2 .

D_{T_k}	E	τC_T	τC_T	σ_R	τS_T	$\tau \sigma_T$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^1 + y^1, z^1$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^1 - y^1, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	ε	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(x_2, y_2)
Γ_1	12	0	-2	2	-2	2		

جدول ماتریس گروه D_{2d} با ماهیچه‌های نمایشی به صورت آمده که از افزایش
 دوایر مشخصات جایجایی دکارتی حاصل گشته است.

FADE

FADE

محاسبه ثابتهای نیرو (روش ماتریس F و G):

$$F = G$$

F: ماتریس ثابتهای نیرو
E: ماتریس واحد
G: ماتریس حاوی جرم و برخی برخی از روابط فضایی اتمها
 λ : طول موج



در یک نوسانگر هماهنگ مانند مولکول دو اتمی AB:

$$f \cdot \mu^1 - \lambda = 0$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

مثال-مختصات تقارنی برای مولکول آب:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ	4	-1	2	1

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

با استفاده از جدول ماهیت بلافاصله می‌توان گفت که حرکات انتقالی و چرخشی پایه‌های نمایشهای $A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ هستند. بنابراین سه ارتعاش داخلی حقیقی در برگیرنده نمایشهای کاهش ناپذیر $2A_1 + B_1$ هستند.

$$\Delta d_1, \Delta d_2: A_1 + B_1$$

$$\Delta \theta: A_1$$

$$\begin{aligned}
 \hat{P}^{11} \Delta d_1 &\approx (1) \hat{E} \Delta d_1 + (1) \hat{C}_r \Delta d_1 + (1) \hat{\sigma}_\theta \Delta d_1 + (1) \hat{\sigma}_r \Delta d_1 \\
 &= \Delta d_1 + \Delta d_r + \Delta d_1 + \Delta d_r \\
 &\approx \Delta d_1 + \Delta d_r
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{P}^{00} \Delta d_1 &\approx (1) \hat{E} \Delta d_1 + (-1) \hat{C}_r \Delta d_1 + (1) \hat{\sigma}_\theta \Delta d_1 + (-1) \hat{\sigma}_r \Delta d_1 \\
 &= \Delta d_1 - \Delta d_r + \Delta d_1 - \Delta d_r \\
 &\approx \Delta d_1 - \Delta d_r
 \end{aligned}$$

$$A_1 \begin{cases} s_1 = \Delta \theta \\ s_r = \frac{1}{\sqrt{r}} (\Delta d_1 + \Delta d_r) \end{cases}$$

$$B_1 \quad s_r = \frac{1}{\sqrt{r}} (\Delta d_1 - \Delta d_r)$$

ماتریس F:

اگر هسته ها دارای ارتعاش هماهنگ باشند ، انرژی پتانسیل مولکول برابر است با:

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij} x_i x_j$$

مثال- برای مولکول آب داریم:

	Δd_1	Δd_2	$\Delta \theta$
Δd_1	f_{d_1}	$f_{d_1 d_2}$	$f_{d_1 \theta}$
Δd_2	$f_{d_1 d_2}$	f_{d_2}	$f_{d_2 \theta}$
$\Delta \theta$	$f_{d_1 \theta}$	$f_{d_2 \theta}$	f_{θ}

$$\begin{aligned} \tau V = & f_{d_1}(\Delta d_1)^\tau + f_{d_2}(\Delta d_2)^\tau + f_{\theta}(\Delta \theta)^\tau + \tau f_{d_1 d_2}(\Delta d_1, \Delta d_2) + \tau f_{d_1 \theta}(\Delta d_1, \Delta \theta) \\ & + \tau f_{d_2 \theta}(\Delta d_2, \Delta \theta) \end{aligned}$$

می توان انرژی پتانسیل را بر حسب مختصات تقارنی بیان داشت:



اگر روابط مربوط به انرژی پتانسیل را به شکل ماتریسی بیان کنیم:

$$\mathbf{V} = \mathbf{s}' \mathbf{f}_s$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{S}' \mathbf{F}_S$$

به عنوان مثال برای مولکول آب داریم:

$$\begin{aligned}
 & (\Delta d_1, \Delta d_r, \Delta \theta) \begin{bmatrix} f_d & f_{dd} & f_{d\theta} \\ f_{rd} & f_r & f_{r\theta} \\ f_{\theta d} & f_{\theta r} & f_{\theta\theta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_r \\ \Delta \theta \end{bmatrix} \\
 &= (\Delta d_1, \Delta d_r, \Delta \theta) \begin{bmatrix} f_d \Delta d_1 + f_{dd} \Delta d_r + f_{d\theta} \Delta \theta \\ f_{rd} \Delta d_1 + f_r \Delta d_r + f_{r\theta} \Delta \theta \\ f_{\theta d} \Delta d_1 + f_{\theta r} \Delta d_r + f_{\theta} \Delta \theta \end{bmatrix} \\
 &= f_d(\Delta d_1, \Delta d_1) + f_{dd}(\Delta d_r, \Delta d_1) + f_{d\theta}(\Delta \theta, \Delta d_1) \\
 &\quad + f_{rd}(\Delta d_1, \Delta d_r) + \dots + \dots + f_{\theta}(\Delta \theta, \Delta \theta) \\
 &= f_d(\Delta d_1)^2 + f_r(\Delta d_r)^2 + f_{\theta}(\Delta \theta)^2 + 2f_{dd}(\Delta d_1, \Delta d_r) + 2f_{d\theta}(\Delta d_1, \Delta \theta) \\
 &\quad + 2f_{r\theta}(\Delta d_r, \Delta \theta)
 \end{aligned}$$

$$A_1 \begin{cases} S_1 = \Delta\theta \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 + \Delta d_2) \end{cases}$$

$$B_1 \quad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 - \Delta d_2)$$



$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{s}$$

ماتریس \mathbf{U} عبارتست از:

	Δd_1	Δd_2	$\Delta\theta$
S_1	0	0	1
S_2	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
S_3	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0

$$s = U^{-1}S = U'S$$

$$s' = (U'S)' = S'U$$



$$s'fs = S'FS$$

$$(S'U)f(U'S) = S'FS$$

$$S'(UfU')S = S'FS$$

$$UfU' = F$$

به عنوان مثال برای مولکول آب داریم:

$$F = UfU'$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_a & f_{aa} & f_{a\theta} \\ f_{aa} & f_a & f_{a\theta} \\ f_{a\theta} & f_{a\theta} & f_\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{a\theta} & 1/\sqrt{2}(f_a + f_{aa}) & 1/\sqrt{2}(f_a - f_{aa}) \\ f_{a\theta} & 1/\sqrt{2}(f_{aa} + f_a) & 1/\sqrt{2}(f_{aa} - f_a) \\ f_\theta & 2/\sqrt{2}(f_{a\theta}) & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2}f_{a\theta} & 0 \\ \sqrt{2}f_{a\theta} & f_a + f_{aa} & 0 \\ 0 & 0 & f_a - f_{aa} \end{bmatrix}$$

ماتریس G:

GAUG

برای مولکول آب داریم:

$$G = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{12} & g_{23} & g_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$g_{11} = g_{22}, \quad g_{12} = g_{23}$$



$$G = \begin{bmatrix} g_{33} & \sqrt{2}g_{12} & 0 \\ \sqrt{2}g_{12} & g_{11} + g_{12} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} - g_{12} \end{bmatrix}$$

$$g_{11} = \mu_H + \mu_O$$

$$g_{12} = \mu_O \cos \theta$$

$$g_{13} = -(\mu_O/r) \sin \theta$$

$$g_{33} = 2(\mu_H + \mu_O - \mu_O \cos \theta)/r^2$$

μ_H معکوس جرم اتم هیدروژن است والی آخر.



$$\begin{bmatrix} 2(\mu_H + \mu_O - \mu_O \cos \theta)/r^2 & -(\sqrt{2}\mu_O/r) \sin \theta & 0 \\ -(\sqrt{2}\mu_O/r) \sin \theta & \mu_H + \mu_O(1 + \cos \theta) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_H + \mu_O(1 - \cos \theta) \end{bmatrix}$$

$$\theta = 104^{\circ}31'$$

$$r = 0.29580$$



$$G = \begin{bmatrix} 22332 & -0.20893 & 0 \\ -0.20893 & 120390 & 0 \\ 0 & 0 & 120702 \end{bmatrix}$$

برای مولکول آب معادله سکولار به یک معادله از مرتبه دوم برای دو ارتعاش A_1 و یک معادله از مرتبه اول برای ارتعاش B_1 قطع بندی می شود:

$$A_1: \begin{bmatrix} f_{\theta} & \sqrt{2}f_{d\theta} \\ \sqrt{2}f_{d\theta} & f_d + f_{dd} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 22332 & -0.20893 \\ -0.20893 & 120390 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} = 0$$

$$B_1: 120702(f_d - f_{dd}) = \lambda$$

قواعد انتخاب برای انتقالات ارتعاشی اصلی:

تابع موج شیوه های ارتعاشی نرمال برای نوسانگرهای هماهنگ:

The image shows handwritten mathematical formulas for the wavefunctions of a harmonic oscillator. The formulas are arranged in two rows. The top row contains $\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2}$ and $\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} x e^{-\frac{1}{2}x^2}$. The bottom row contains $\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (2x^2 - 1) e^{-\frac{1}{2}x^2}$ and $\psi_3(x) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2\pi}} (2x^2 - 1) x e^{-\frac{1}{2}x^2}$. The handwriting is in white on a dark blue background.

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 6x$$



$$R\xi_n = \xi'_n = r_n \xi_n + r_n \xi_n$$

$$\xi_n^2 = 1 \quad \text{و} \quad \xi_n'^2 = 1$$

قاعده ۱- کلیه توابع موجی ، ارتعاشهای نرمال ، حالت‌های اصلی ، $\psi_i(0)$ ، پایه‌هایی برای نمایش کاملاً متقارن گروه نقطه‌ای مولکول هستند.

برای مولکولی با k شیوه ارتعاشی نرمال داریم:

$$\psi_k = \psi_1(n_1) \cdot \psi_2(n_2) \cdot \psi_3(n_3) \cdot \dots \cdot \psi_k(n_k)$$

اگر $n_i - 0$ باشد، مولکول در حالت پایه ارتعاشی است ولی در اثر جذب تابش یکی از شیوه های ارتعاشی نرمال تحریک شده و $k-1$ شیوه نرمال در حالت پایه خواهد بود.

برای یک انتقال بنیادین در شیوه ارتعاشی نرمال J ام داریم:



برای انجام انتقال باید یک یا چند انتگرال از انتگرالهای زیر مخالف صفر باشد:

$$\int \psi_i^* x \psi_j d\tau \quad \int \psi_i^* y \psi_j d\tau \quad \int \psi_i^* z \psi_j d\tau$$

قاعده ۲- یک انتقال بنیادین در صورتی دارای فعالیت مادون قرمز است که شیوه نرمال تحریک شده متعلق به همان نمایشی باشد که یک یا چند مختصه دکارتی بدان تعلق دارد.

برای پیدایش طیف رامان صفر نبودن یکی از انتگرالهای نوع زیر ضروری است:

$$\int \psi_0^* P \psi_0 dt$$

قاعده ۳- یک انتقال بنیادین در صورتی دارای فعالیت رامان است که شیوه نرمال تحریک شده متعلق به همان نمایشی باشد که یک یا چند مولفه تنسور قطبش پذیری مولکول به آن تعلق داشته باشد.

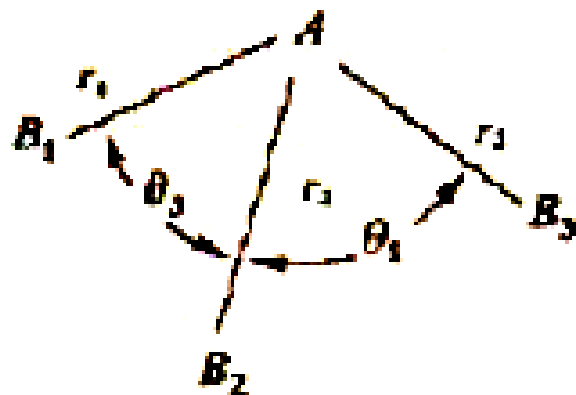
مثال ۱- مولکول AB_3 هرمی

$C_{\infty v}$	E	$2C_3$	$3C_2$
Γ	12	0	2

$$\Gamma = 2A_1 + A_2 + 4E$$

نمایشهای مربوط به ارتعاشات داخلی مولکول: $2A_1 + 2E$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
Γ_{AB}	3	0	1
Γ_B	4	0	1



$$A_1 \begin{cases} S_1 = \frac{1}{V_r} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ S_2 = \frac{1}{V_r} (\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3) \end{cases}$$

$$E \begin{cases} S_{r_1} = \frac{1}{V_r} (r_1 \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{r_2} = \frac{1}{V_r} (\Delta r_2 - \Delta r_1) \\ S_{r_3} = \frac{1}{V_r} (r_3 \Delta \theta_1 - \Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \\ S_{\theta_1} = \frac{1}{V_r} (\Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \end{cases}$$

ماتريس U:

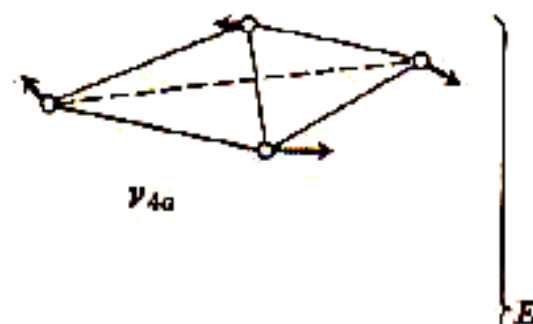
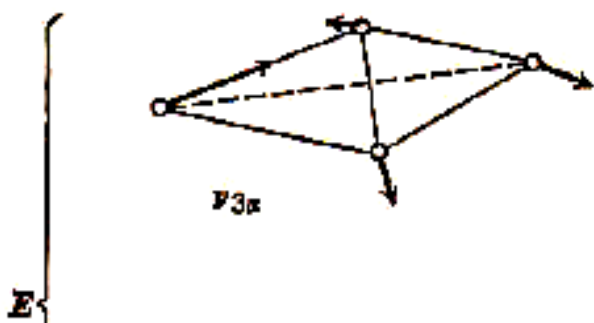
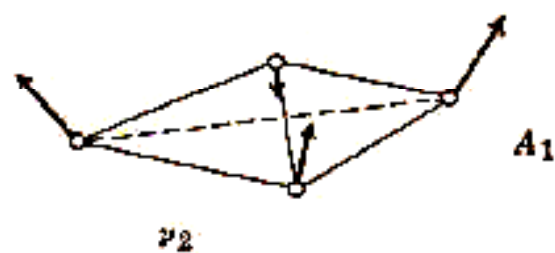
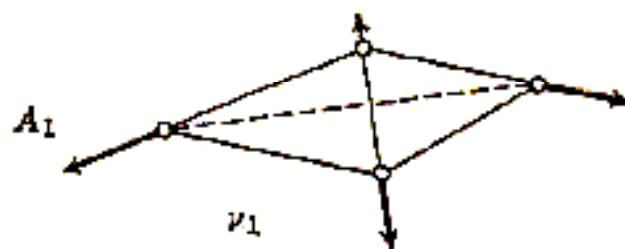
	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2	θ_3
S_1	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0
S_2	0	0	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
S_{20}	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0
S_{20}	0	0	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
S_{20}	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0
S_{20}	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$\Delta \theta_1$	$\Delta \theta_2$	$\Delta \theta_3$
Δr_1	f_r	$f_{rr'}$	$f_{rr''}$	\circ	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$
Δr_2	$f_{rr'}$	f_r	$f_{rr'}$	$f_{r\theta}$	\circ	$f_{r\theta}$
Δr_3	$f_{rr'}$	$f_{rr'}$	f_r	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	\circ
$\Delta \theta_1$	\circ	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	f_θ	\circ	\circ
$\Delta \theta_2$	$f_{r\theta}$	\circ	$f_{r\theta}$	\circ	f_θ	\circ
$\Delta \theta_3$	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	\circ	\circ	\circ	f_θ

$$\mathbf{F} = \mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}' = \left[\begin{array}{cc|cc|cc}
 f_r + \gamma f_{rr'} & \gamma f_{r\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \gamma f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & f_r - f_{rr'} & -f_{r\theta} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & 0 & f_r - f_{rr'} & -f_{r\theta} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta
 \end{array} \right]$$

	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2	θ_3
r_1	\mathcal{G}_{rr}^Y	\mathcal{G}_{rr}^1	\mathcal{G}_{rr}^1	$\mathcal{G}_{r\theta}^1(\gamma)$	$\mathcal{G}_{r\theta}^2$	$\mathcal{G}_{r\theta}^2$
r_2		\mathcal{G}_{rr}^Y	\mathcal{G}_{rr}^1	$\mathcal{G}_{r\theta}^2$	$\mathcal{G}_{r\theta}^1(\gamma)$	$\mathcal{G}_{r\theta}^2$
r_3			\mathcal{G}_{rr}^Y	$\mathcal{G}_{r\theta}^2$	$\mathcal{G}_{r\theta}^2$	$\mathcal{G}_{r\theta}^1(\gamma)$
θ_1				$\mathcal{G}_{\theta\theta}^Y$	$\mathcal{G}_{\theta\theta}^1(1)$	$\mathcal{G}_{\theta\theta}^1(1)$
θ_2					$\mathcal{G}_{\theta\theta}^Y$	$\mathcal{G}_{\theta\theta}^1(1)$
θ_3						$\mathcal{G}_{\theta\theta}^Y$

$$G = U g U' = \begin{bmatrix} g_{rr} + 2g_{rr'} & g_{r\theta}(r) + 2g_{r'\theta} & \circ & \circ & \circ & \circ \\ g_{r\theta}(r) + 2g_{r'\theta} & g_{\theta\theta} + 2g_{\theta\theta'}(1) & \circ & \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & g_{rr} - g_{rr'} & g_{r\theta}(r) - 2g_{r'\theta} & \circ & \circ \\ \circ & \circ & g_{r\theta}(r) - 2g_{r'\theta} & g_{\theta\theta} - 2g_{\theta\theta'}(1) & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ & \circ & g_{rr} - g_{rr'} & g_{r\theta}(r) - 2g_{r'\theta} \\ \circ & \circ & \circ & \circ & g_{r\theta}(r) - 2g_{r'\theta} & g_{\theta\theta} - 2g_{\theta\theta'}(1) \end{bmatrix}$$

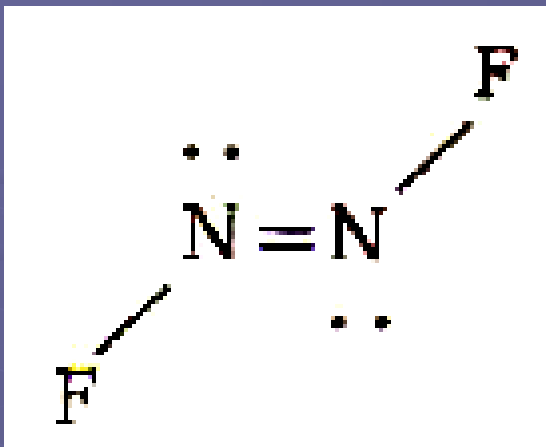


کشش اصلی N-D

کشش اصلی DND

ارتعاشهای نرمال ND_3

مثال ۲- ایزومر ترانس مولکول F_2N_2 :



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ	۱۲	۰	۰	۴

$$\Gamma = 4A_g + 2B_g + 2A_u + 2B_u$$

نمایشهای مربوط به ارتعاشات داخلی مولکول: $3A_g + A_u + 2B_u$

با توجه به قواعد انتخاب:

فعال در مادون قرمز: A_u, B_u
 فعال در رامان: A_g

$C_{\gamma h}$	E	C_{γ}	i	σ_h
Γ_{NF}	γ	o	o	γ
Γ_{NNF}	γ	o	o	γ
Γ_{NN}	1	1	1	1

$$\Gamma_{NF} = A_g + B_u$$

$$\Gamma_{NNF} = A_g + B_u$$

$$\Gamma_{NN} = A_g$$

مثال ۳- مولکول متان:

T_d	E	$1C_2$	$3C_2$	$6S_6$	$6\sigma_d$
Γ	15	0	-1	-1	3

$$\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3T_2$$

نمایشهای مربوط به ارتعاشات داخلی مولکول: $A_1 + E + 2T_2$

با توجه به قواعد انتخاب:

رامان تنها: A_1 و E

هم مادون قرمز و هم رامان: T_2

T_d	E	A_{C_T}	T_{C_T}	F_{S_F}	F_{σ_d}
Γ_{CH}	χ	1	0	0	χ
Γ_{HCH}	ρ	0	χ	0	χ

$$\Gamma_{CH} = A_1 + T_2$$

$$\Gamma_{HCH} = A_1 + E + T_2$$

مثال ٤- مولكول SF_6 :

O_h	E	$8C_4$	$6C_2$	$6C_2'$	$3C_2'' (= C_4^2)$	i	$6S_6$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$
Γ	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	Δ	3
Γ_{SF}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_{FSF}	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

با توجه به قواعد انتخاب:

فعال در مادون قرمز: $2T_{\nu_6}$

فعال در رامن: $A_{\nu_6}, E_{\nu_6}, T_{\nu_6}$

غیرفعال: T_{ν_6}



قاعده طرد:

در یک مولکول دارای مرکز تقارن ، هیچ ارتعاش رامان- فعالی در مادون قرمز فعال نیست و بالعکس

رزونانس فرمی:

هنگامی که دو تحریک ارتعاشی، حالتی با تقارن یکسان ایجاد کنند، با یکدیگر تبادل انجام می دهند.

- اگر سه انتقال ارتعاشی به صورت زیر با هم در ارتباط باشند:

$$\psi_i + \psi_j \approx \psi_k$$

$$\psi_{ij} = \psi_i \oplus \psi_j \oplus \Gamma \psi_k$$

$\Gamma_{i,j}$

حالت دو بار تحریک شده:

$$\psi_k = \psi_k \oplus \Gamma \psi_k$$

Γ_k

حالت یک بار تحریک شده:

تقارن این دو حالت وقتی یکسان است که نمایش حاصلضرب مستقیم برای 1 مین و j مین شیوه نرمال ، نمایش کاهش پذیری باشد که برای آن k مین شیوه نرمال تشکیل یک پایه می دهد.

$$\begin{vmatrix} (v_i + v_j) - v & W_{ij, k} \\ W_{ij, l} & v_k - v \end{vmatrix} = 0$$

میزان تبدلات به صورت زیر بیان می شود:

$$W_{ij, k} = \int \Psi_{ij} W \Psi_k d\tau$$

اثر رزونانس فرمی در شدت انتقالات:

انتقالات نتهای فرعی یا ترکیبی اغلب دارای شدتی برابر با یک دهم انتقالات بنیادی هستند.

- حالت تحریک شده واقعی دارای نزدیکترین انرژی به $V_i + V_j$:



- حالت تحریک شده واقعی دارای نزدیکترین انرژی به V_k :

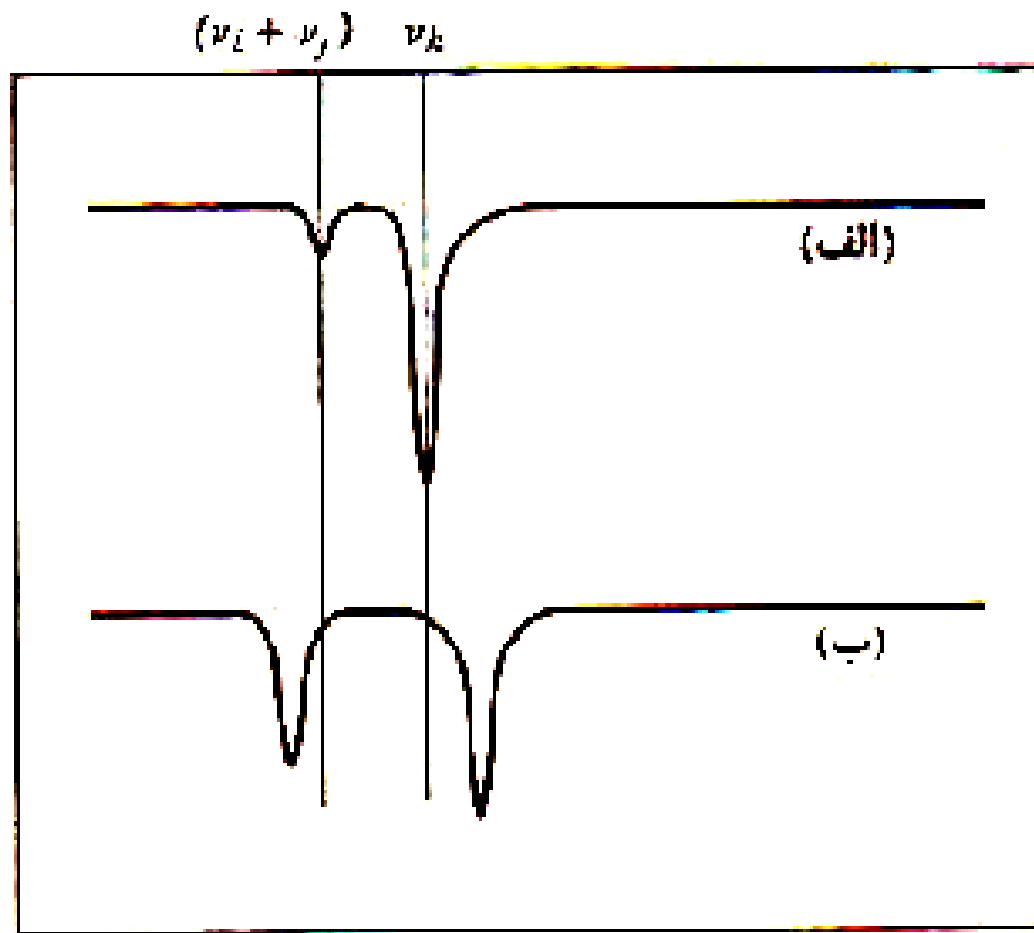


انتقال از حالت اولیه اصلی Ψ_0 به Ψ_{ij} متناسب با انتگرال زیر است:

$$\int \Psi_{ij}^* \Psi_0$$

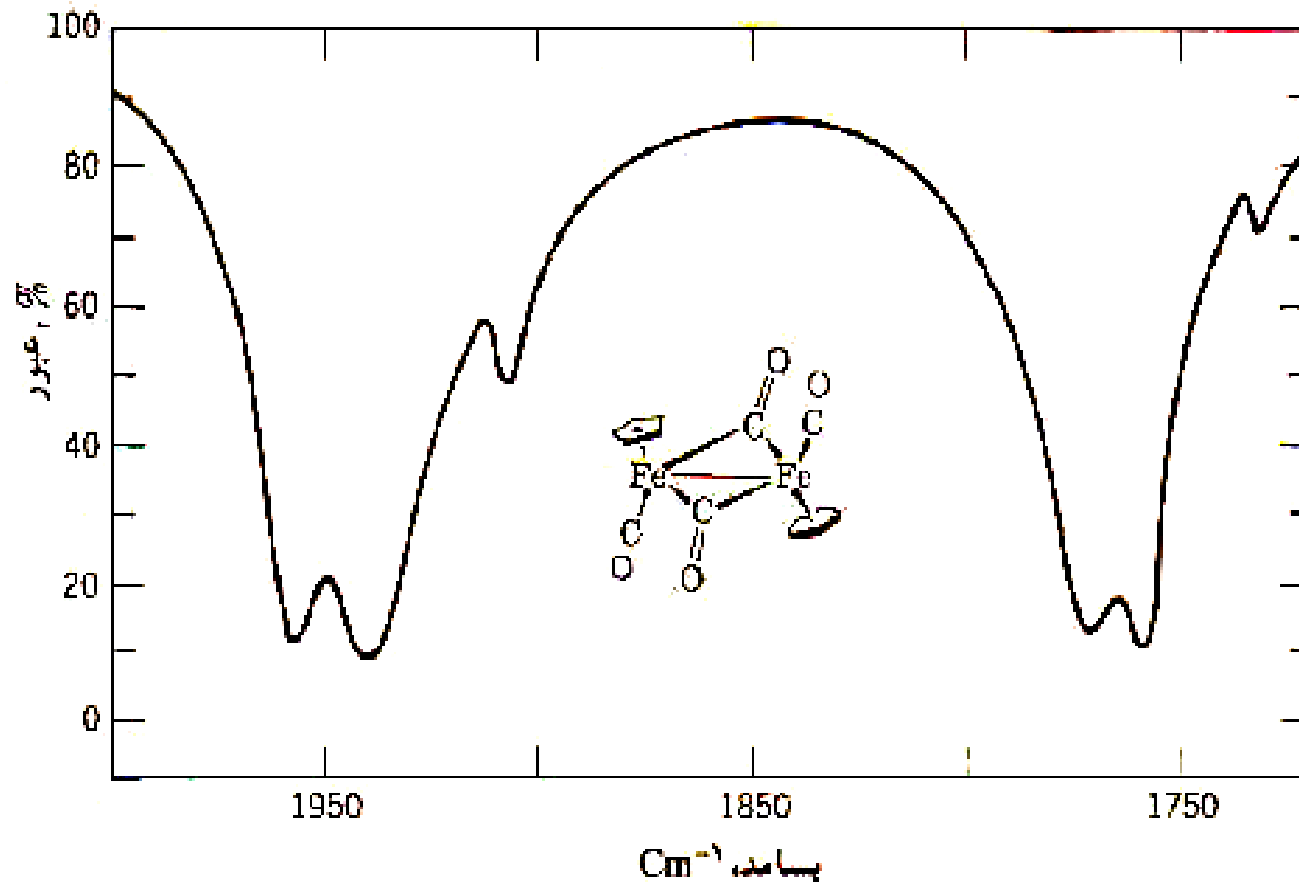
انتقال از حالت اولیه اصلی Ψ_0 به حالت تحریک شده واقعی Ψ'_{ij} متناسب با انتگرال زیر است:

$$\int \Psi'_{ij} \Psi_0$$

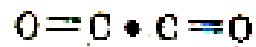


(الف) طیفی که برای ترکیب $(\nu_i + \nu_j)$ و بنیادی ν_k در صورت غیبت رزونانس فرمی پیشینی می شود.
 (ب) طیف واقعی که در آن به علت حضور رزونانس فرمی دونوار از هم دور شده و در شدت یکدیگر سهمی گرفته اند.

اثرات حالت جامد:



ساختار و طیف مادون قرمز تراسانس $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (دونوار)
ضعیفتره اقمار ^{13}CO می باشند.



در بالا، دو جفت گروه CO که هر دو از مرکز بیرون هر جفت و بین دو جفت مربوط شده اند. علامت ● مرکز و بیرونگی را نشان می دهد. در پایین، شیوه های متقارن و با تقارن معکوس ارتعاش درون هر جفت.

شیوه های متقارن و با تقارن معکوس به صورت بین مولکولی به شکل زیر کوپل می شوند:

$$\left. \begin{array}{l} \nu_s + \nu'_s \\ \nu_{as} + \nu'_{as} \end{array} \right\} \text{م تقارن}$$

$$\left. \begin{array}{l} \nu_s - \nu'_s \\ \nu_{as} - \nu'_{as} \end{array} \right\} \text{با تقارن معکوس}$$

www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com