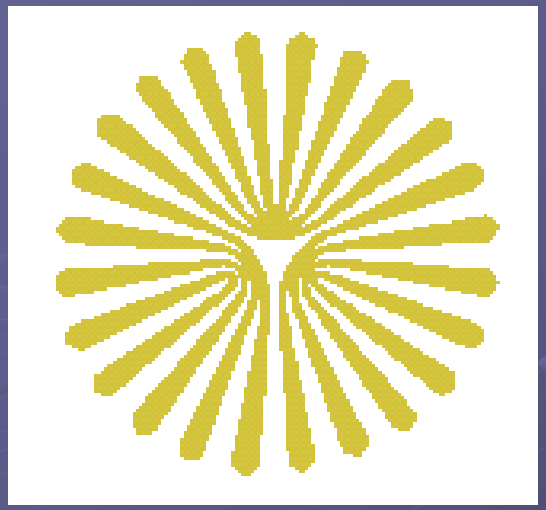


دانشگاه پیام نور

عنوان درس : نظریه گروه در شیمی

تعداد واحد : ۳ واحد

منبع : کاربرد شیمیایی نظریه گروه

مولف : 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 ٤ 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 آبلی 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 هریک از عناصر گروه آنها را بدون تغییر باقی بگذارداین عنصر، عنصر همانی(E) نام دارد.

$$EX= XE = X$$

خواص گروه:

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

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

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

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 اعضاء 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.

$G_۲$	E	A
E	E	A
A	A	E

$G_۳$	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 آبلی 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:

$G_6^{(1)}$	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

زیر گروه:

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

مرتبه هر زیر گروه مانند g از گروهی با مرتبه 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.

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

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

$$A = X^{-1}BX \qquad B = Y^{-1}AY$$

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، ضریبهای صحیحی از مرتبه گروه می باشد.

$$E^{-1}AE = A$$
$$A^{-1}AA = A$$
$$B^{-1}AB = C$$
$$C^{-1}AC = B$$
$$D^{-1}AD = B$$
$$F^{-1}AF = C$$

$$E^{-1}DE = D$$
$$A^{-1}DA = F$$
$$B^{-1}DB = F$$
$$C^{-1}DC = F$$
$$D^{-1}DD = D$$
$$F^{-1}DF = D$$

$$E^{-1}EE = EEE = E$$
$$A^{-1}EA = A^{-1}AE = E$$
$$B^{-1}EB = B^{-1}BE = E$$

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:

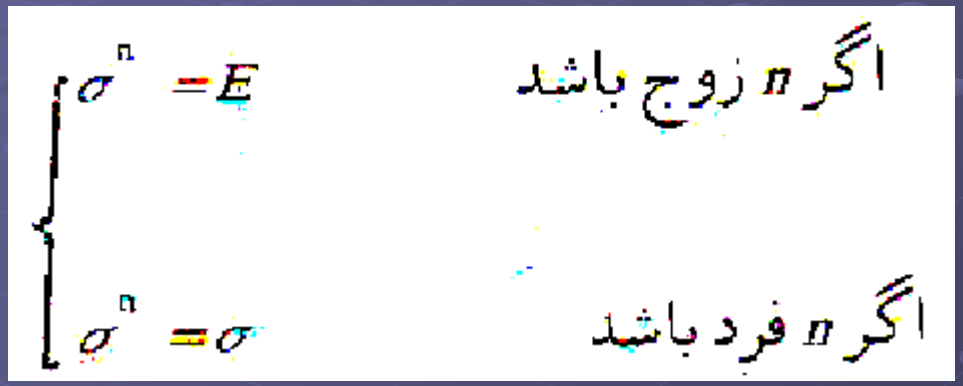
واقعیتی است هندسی مثل نقطه، خط یا صفحه که یک یا چند عمل تقارن نسبت به آن انجام می شود.

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

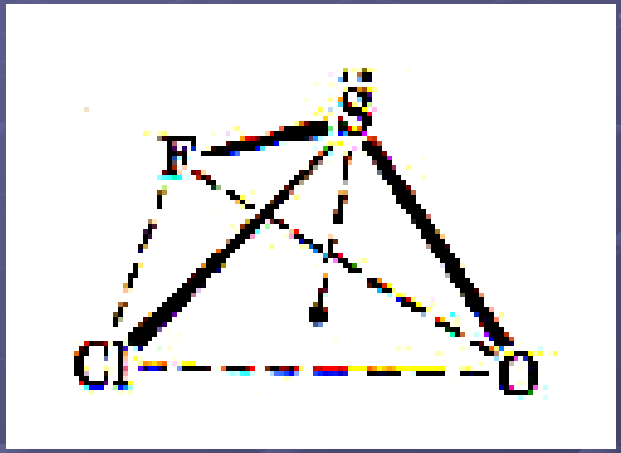
عنصر تقارن	عمل یا اعمال تقارنی
۱ــ صفحه	تصویر درصفحه
۲ــ مرکز تقارن یا مرکز وارونگی	وارونگی همهٔ اتمها نسبت به‌مرکز
۳ــ محور (چرخشی) متعارف	یك یا چند چرخش حول محور
۴ــ محور (چرخشی) نامتعارف	اعمال یك یا چندبار عمل متناوب چرخش و انعکاس درصفحهٔ عمود برمحور چرخش

صفحه تقارن(σ):

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

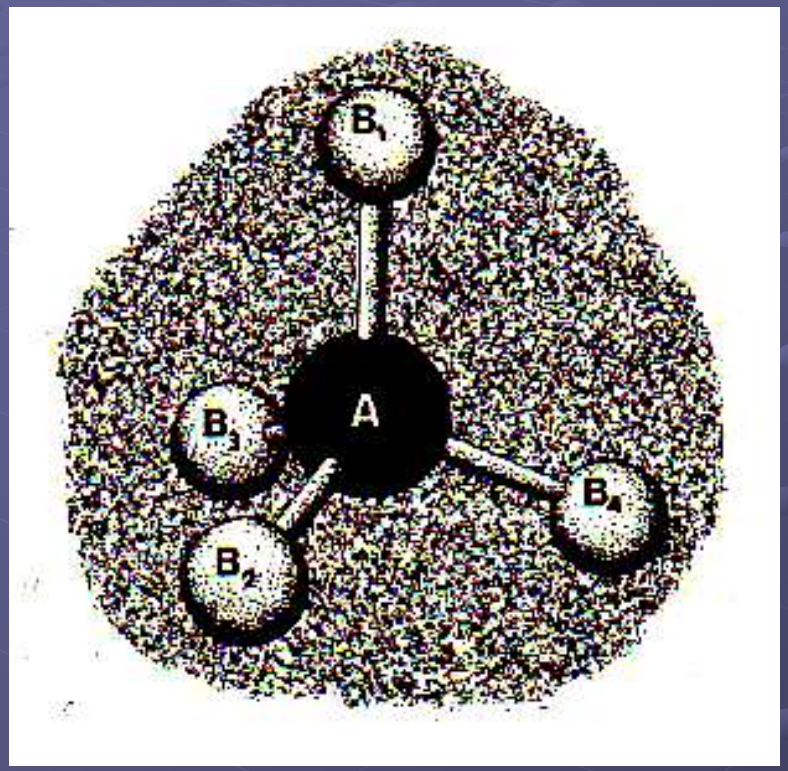


مولکولهایی که تعداد اتمهای آنها فرد و نوع اتمها نیز در آنها مختلف باشد، فاقد صفحه تقارن هستند.



مولکولهای خطی دارای بینهایت صفحه تقارن می باشند.

مولکولهای چهاروجهی منتظم دارای شش صفحه تقارن می باشند.



$$AB_1B_2$$

$$AB_1B_3$$

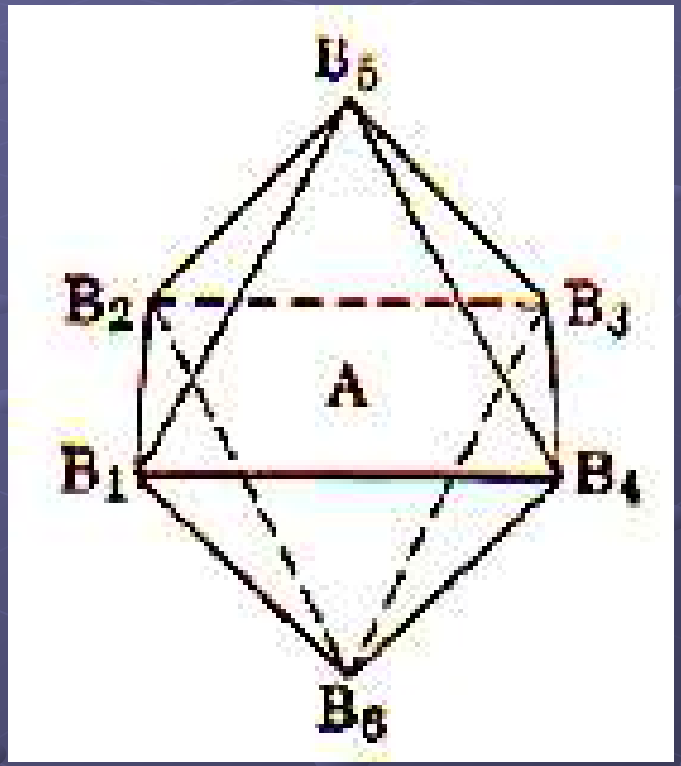
$$AB_1B_4$$

$$AB_2B_3$$

$$AB_2B_4$$

$$AB_3B_4$$

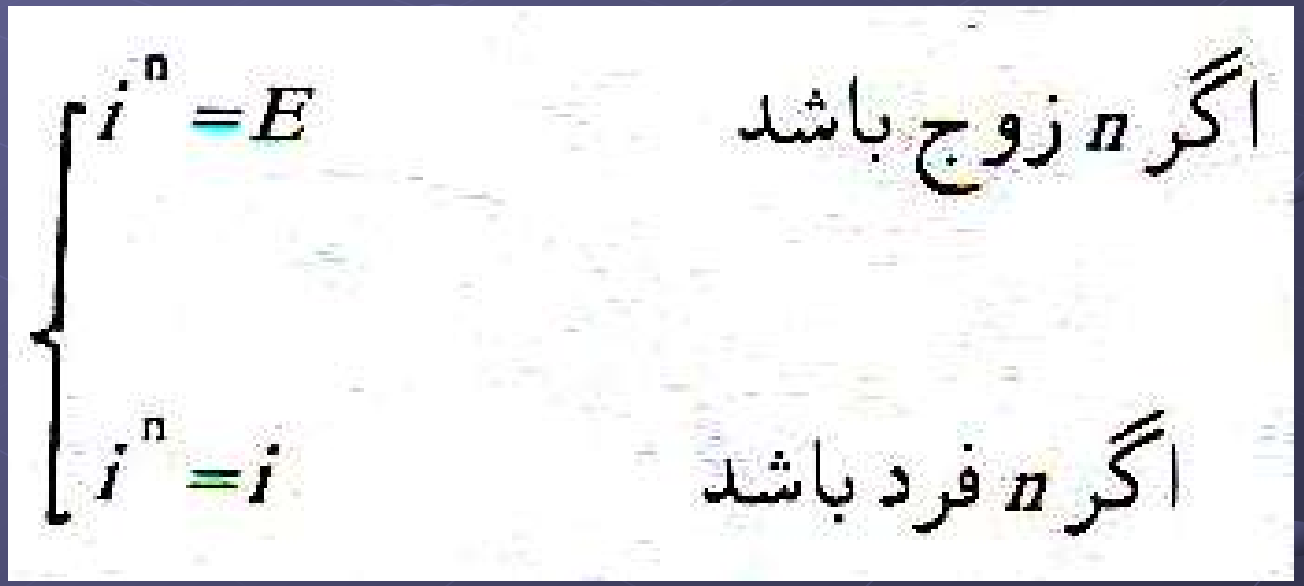
مولکولهای هشت وجهی منتظم دارای نه صفحه تقارن می باشند.



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.



مولکولهای دارای مرکز تقارن:

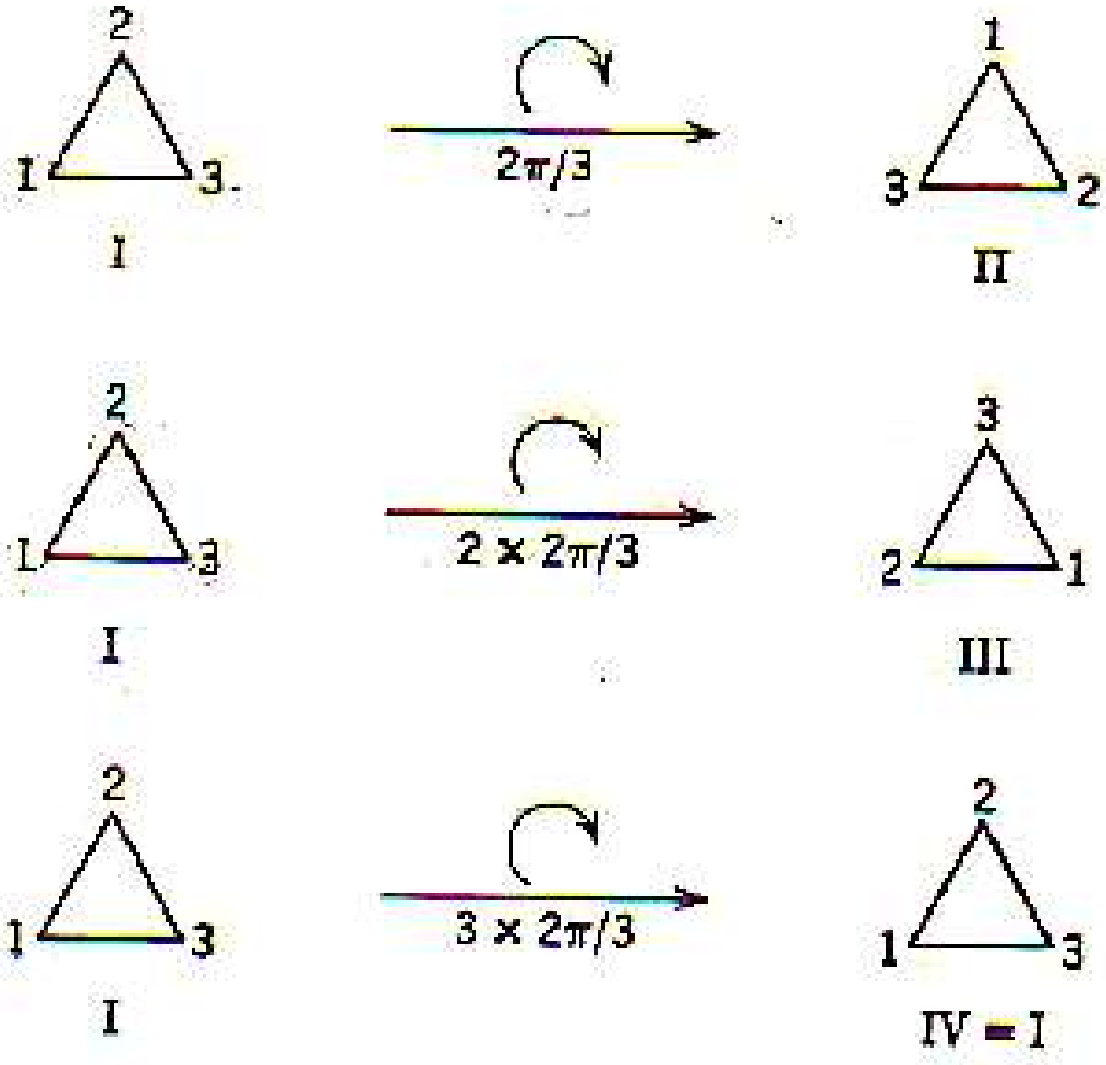
- مولکولهای AB_6 هشت وجهی
- مولکولهای AB_4 مسطح
- مولکولهای مسطح AB_2C_2 ترانس
- مولکولهای ABA خطی
- بنزن
- اتیلن

محور دوران متعارف(C_n):

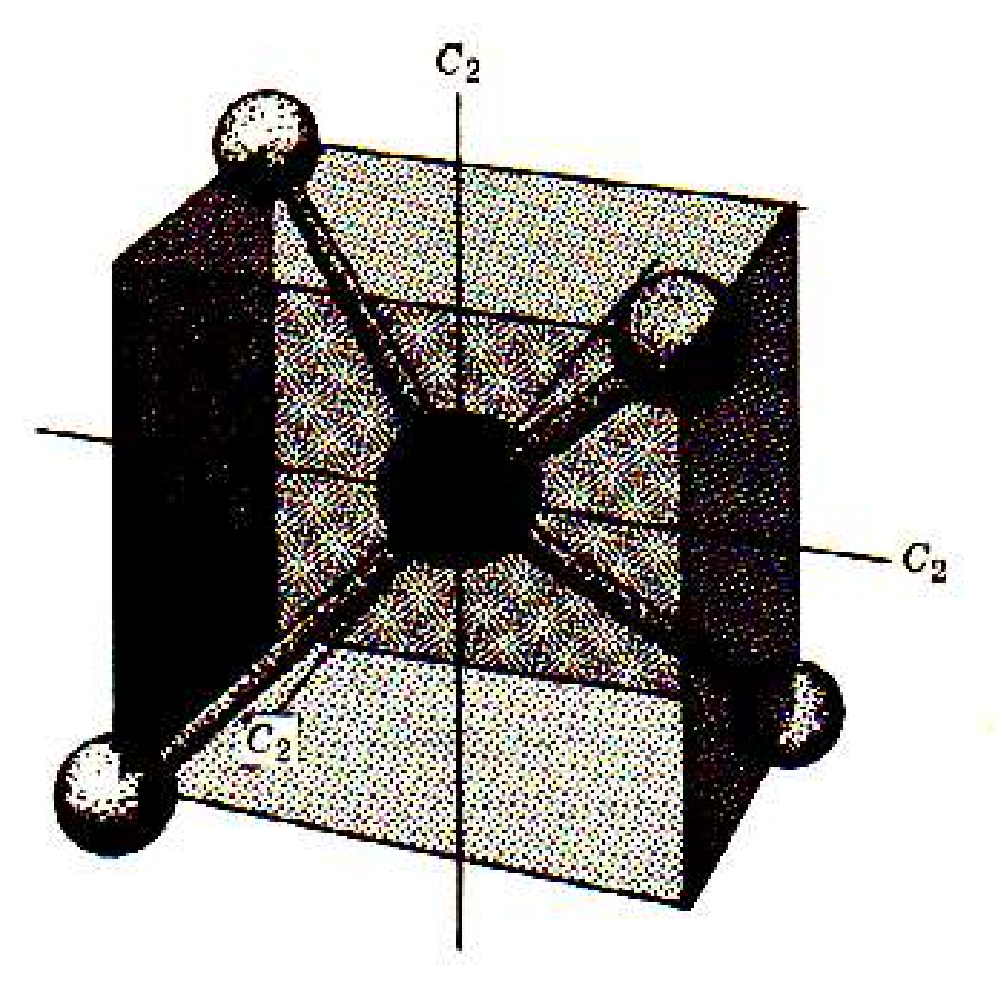
خطی است که اگر مولکول را به اندازه زاویه $2\pi/n$ حول آن دوران دهیم، مولکول به وضعیتی غیر قابل تشخیص از حالت اولیه برسد. n مرتبه محور نام دارد.

محور دوران C_n دارای n عمل تقارنی است.

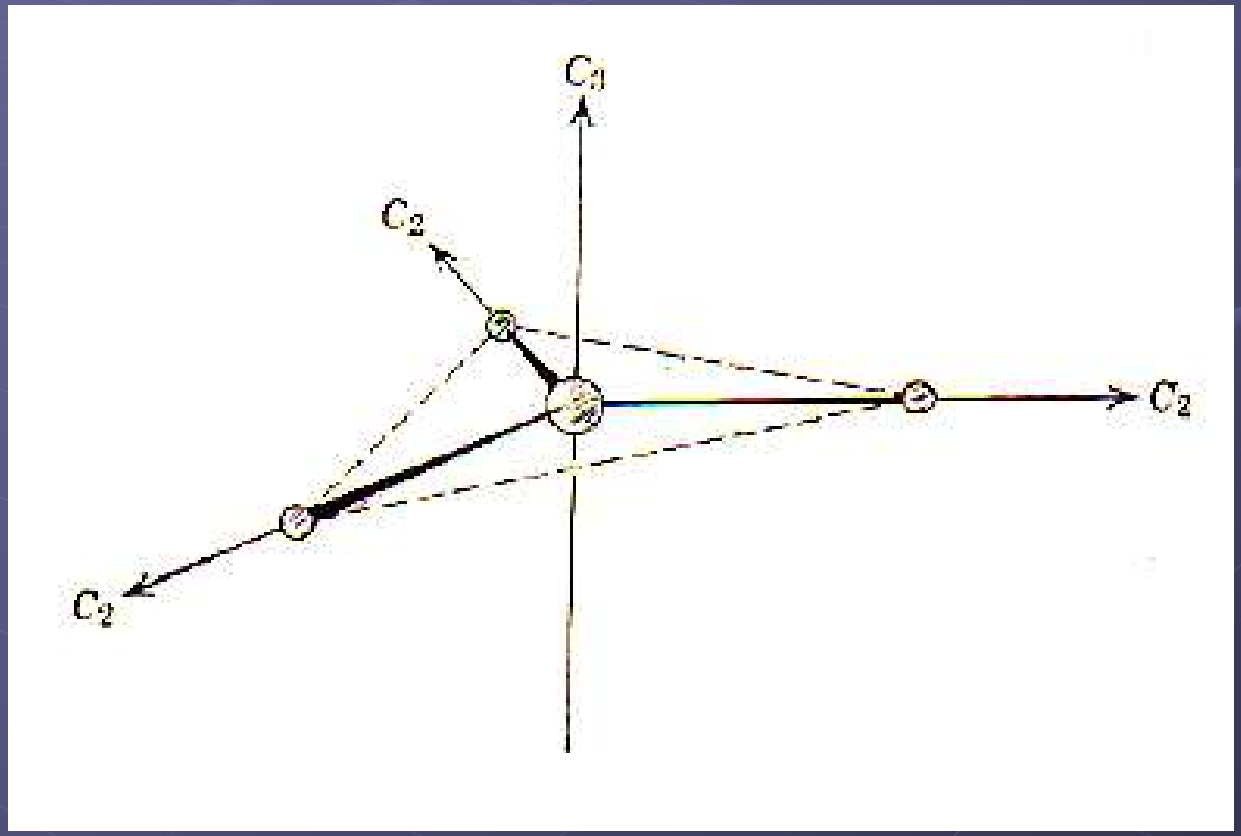
$$C_n^1 ، C_n^2 ، C_n^3 ، \ldots ، C_n^{n-1} ، C_n^n$$


2
1
3
I
2π/3
1
3
2
II
2
1
3
I
2 x 2π/3
3
2
1
III
2
1
3
I
3 x 2π/3
2
1
3
IV = I

محورهای C_2 در موکولهای چهار وجهی



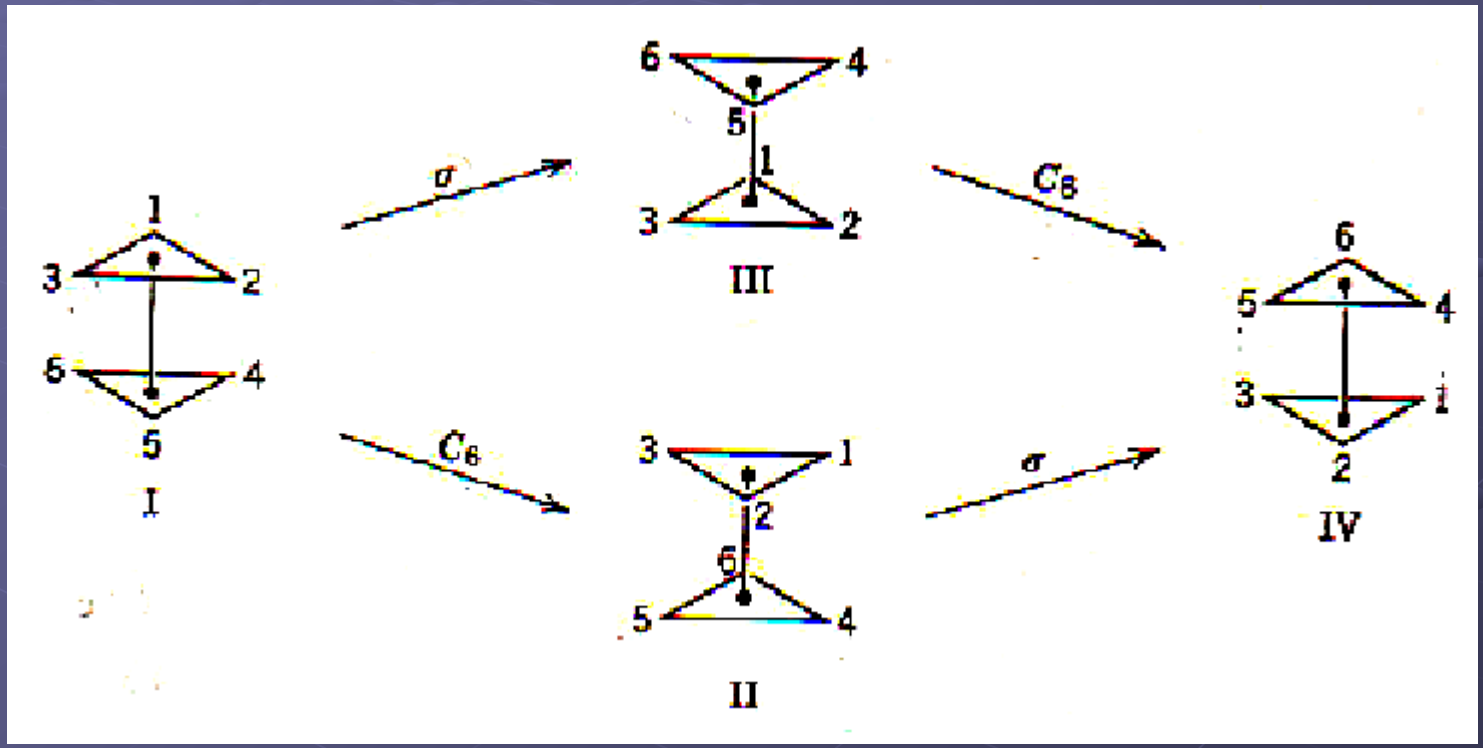
محورهای C_2 و C_3 در موکولهای AB_3 مسطح

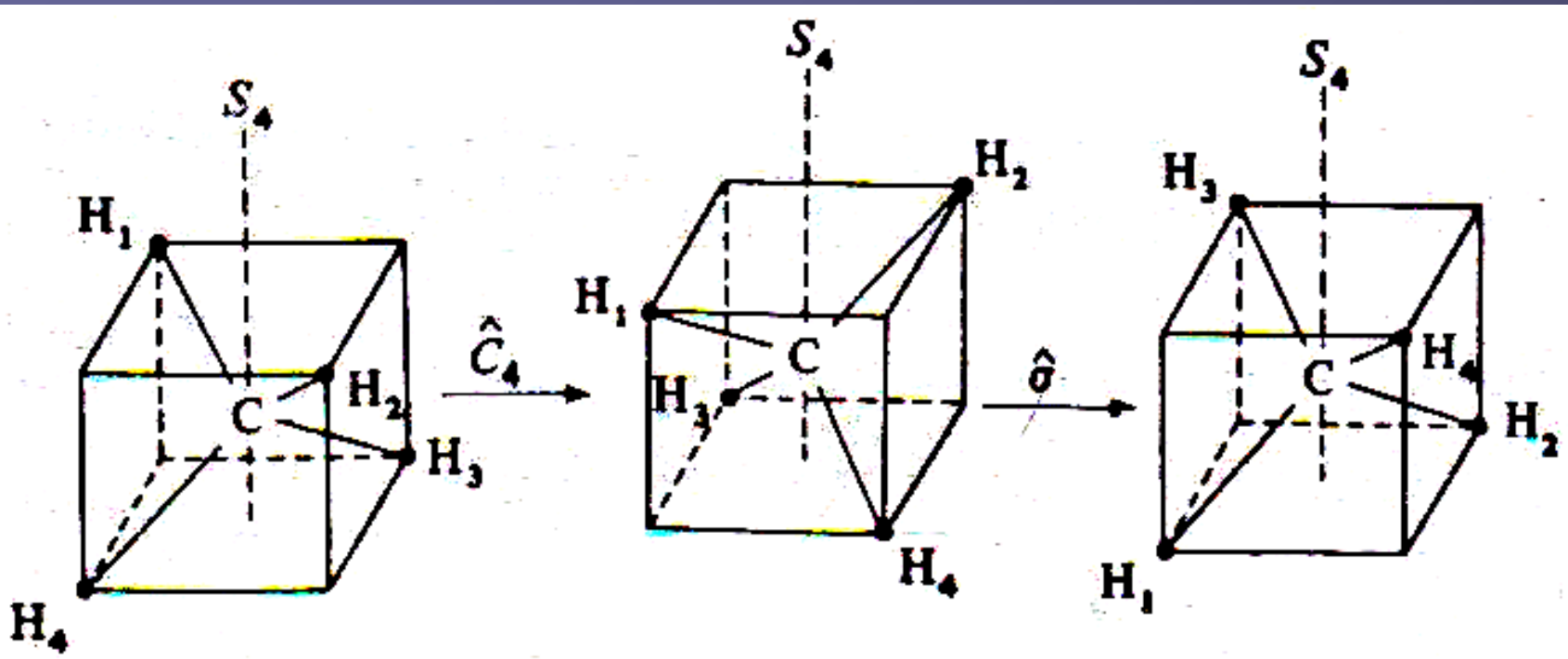


محور دوران مرکب(S_n):

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

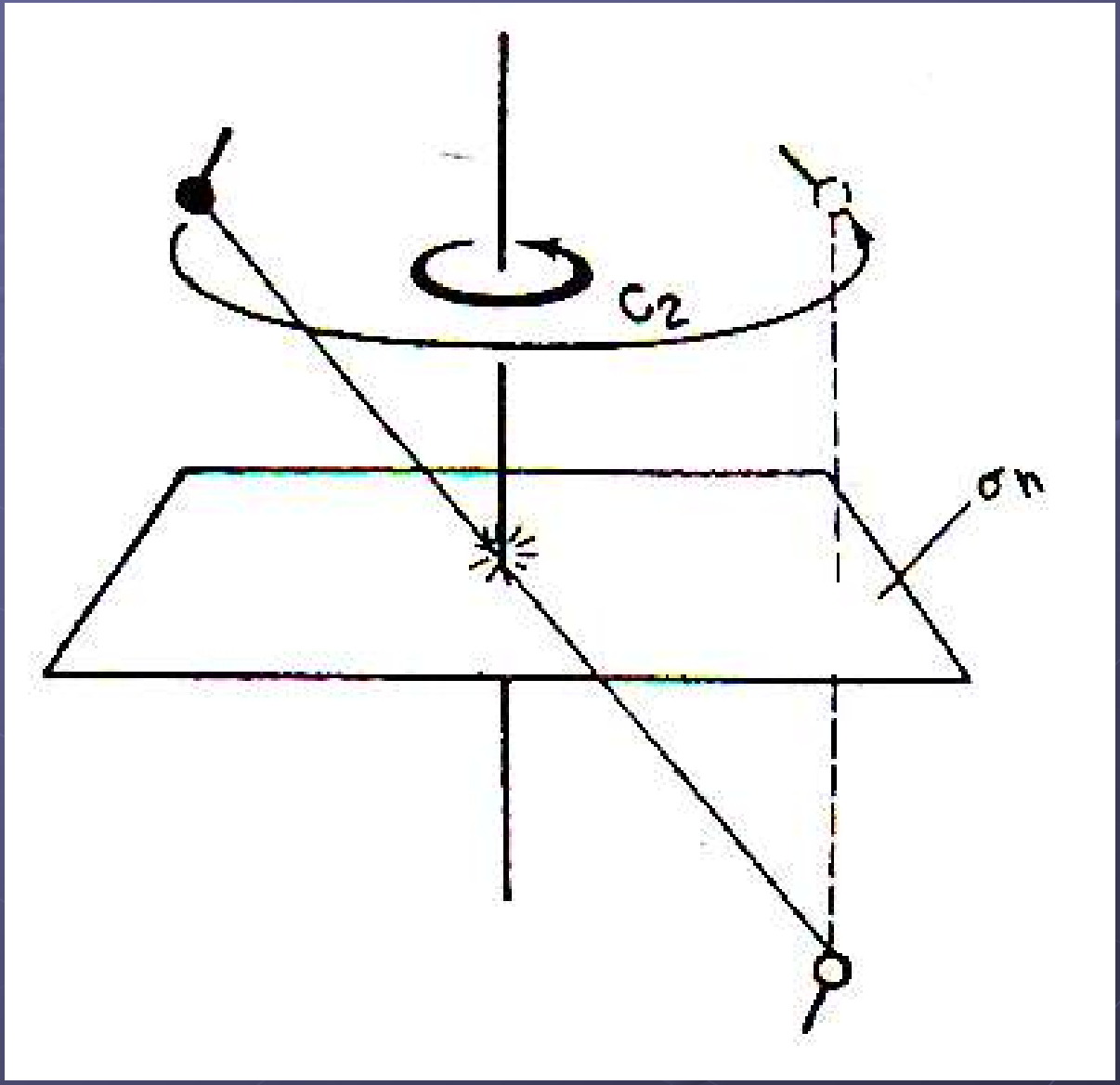
$$S_n = C_n \cdot \sigma_h$$


1
3
2
6
4
5
I
σ
6
4
5
1
3
2
III
C6
6
5
4
3
i
2
IV
C6
3
1
2
6
5
4
II
σ

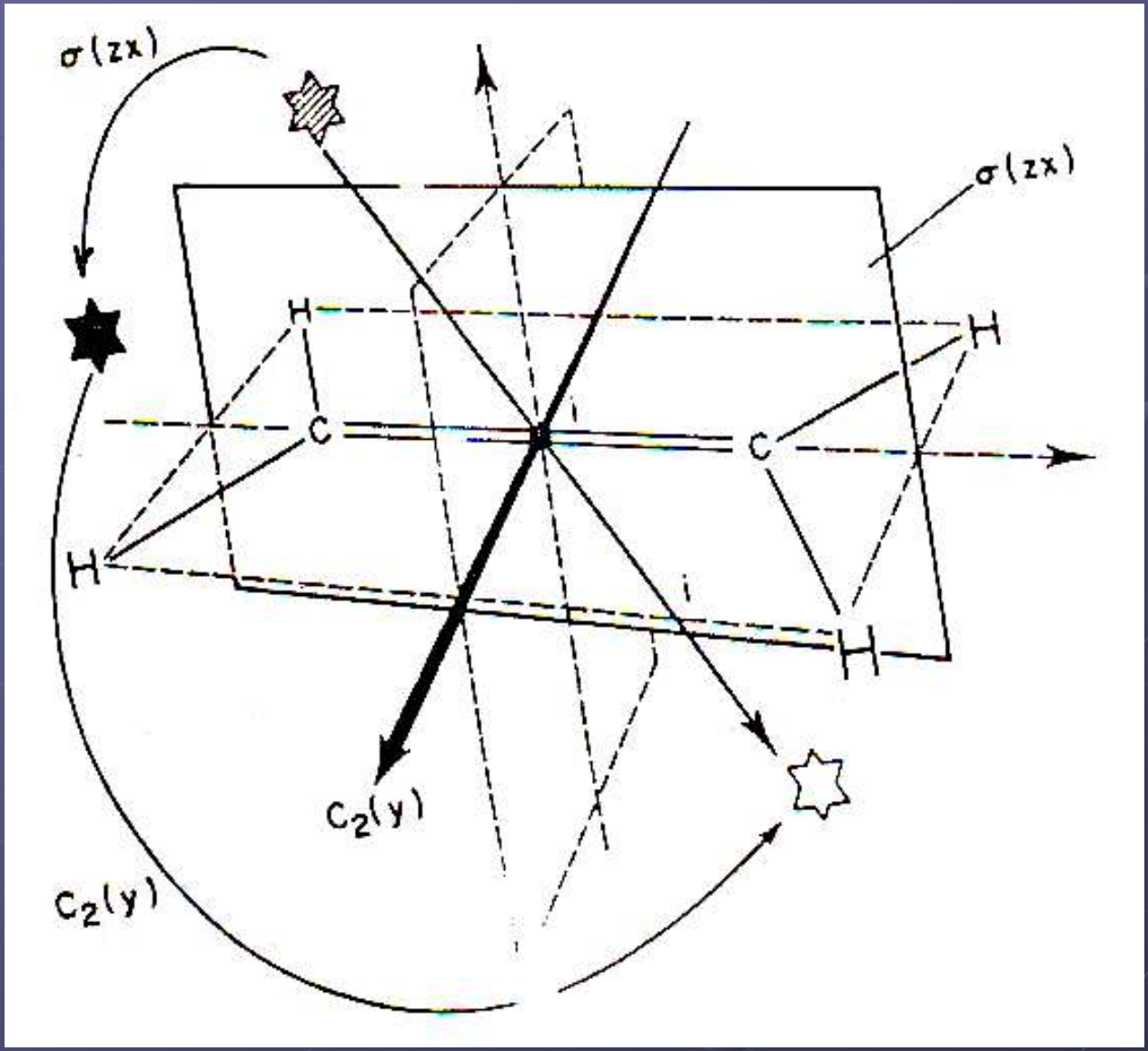


طرح عمل تقارن S_4 که از ترکیب دوعمل تقارن C_4 و σ_h حاصل شده است (در مولکول چهار وجهی منتظم)

$$S_2 = C_2.\sigma_h = i$$



$$C_2(y).\sigma(xz) = i$$



$$S_n^m = \sigma_n^m . C_n^m$$

اگر m فرد باشد:

$$S_n^m = \sigma_h . C_n^m$$

اگر m زوج باشد:

$$S_n^m = C_n^m$$

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

$$S_4^1 = \sigma_h^1 \, C_4^2 = S_4^1$$

$$S_4^2 = \sigma_h^2 C_4^2 = E C_4^2 = C_4^2 = C_2^1$$

$$S_4^3 = \sigma_h^3 C_4^3 = \sigma_h C_4^3 = S_4^3$$

$$S_4^4 = \sigma_h^4 C_4^4 = EE = E$$

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

$$S_5^1 = \sigma_h^1 \; C_5^1 = S_5^1$$

$$S_5^2 = \sigma_h^2 C_5^2 = EC_5^2 = C_5^2$$

$$S_5^3 = \sigma_h^3 C_5^3 = \sigma_h C_5^3 = S_5^3$$

$$S_5^4 = \sigma_h^4 C_5^4 = EC_5^4 = C_5^4$$

$$S_5^5 = \sigma_h^5 C_5^5 = \sigma_h E = \sigma_h$$

$$S_5^6 = \sigma_h^6 C_5^6 = EC_5^6 = C_5^5 \; C_5^1 = C_5^1$$

$$S_5^7 = \sigma_h^7 C_5^7 = \sigma_h C_5^5 \; C_5^2 = \sigma_h EC_5^2 = \sigma_h C_5^2 = S_5^2$$

$$S_5^8 = \sigma_h^8 C_5^5 = EC_5^8 = C_5^5 \; C_5^3 = C_5^3$$

$$S_5^9 = \sigma_h^9 C_5^9 = \sigma_h C^5 \; C_5^4 = \sigma_h EC_5^4 = \sigma_h C_5^4 = S_5^4$$

$$S_5^{10} = \sigma_h^{10} \; C_5^{10} = EC_5^5 \; C_5^5 = EEE = E$$

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

$$[x_1, y_1, z_1] \xrightarrow{C_2(x)} [-x_1, -y_1, -z_1] \xrightarrow{C_2(y)} [-x_1, -y_1, z_1]$$

$$[x_1, y_1, z_1] \xrightarrow{C_2(z)} [-x_1, -y_1, z_1]$$

نتیجه:

$$C_2(y)C_2(x) = C_2(z)$$

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 تبدِل 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:

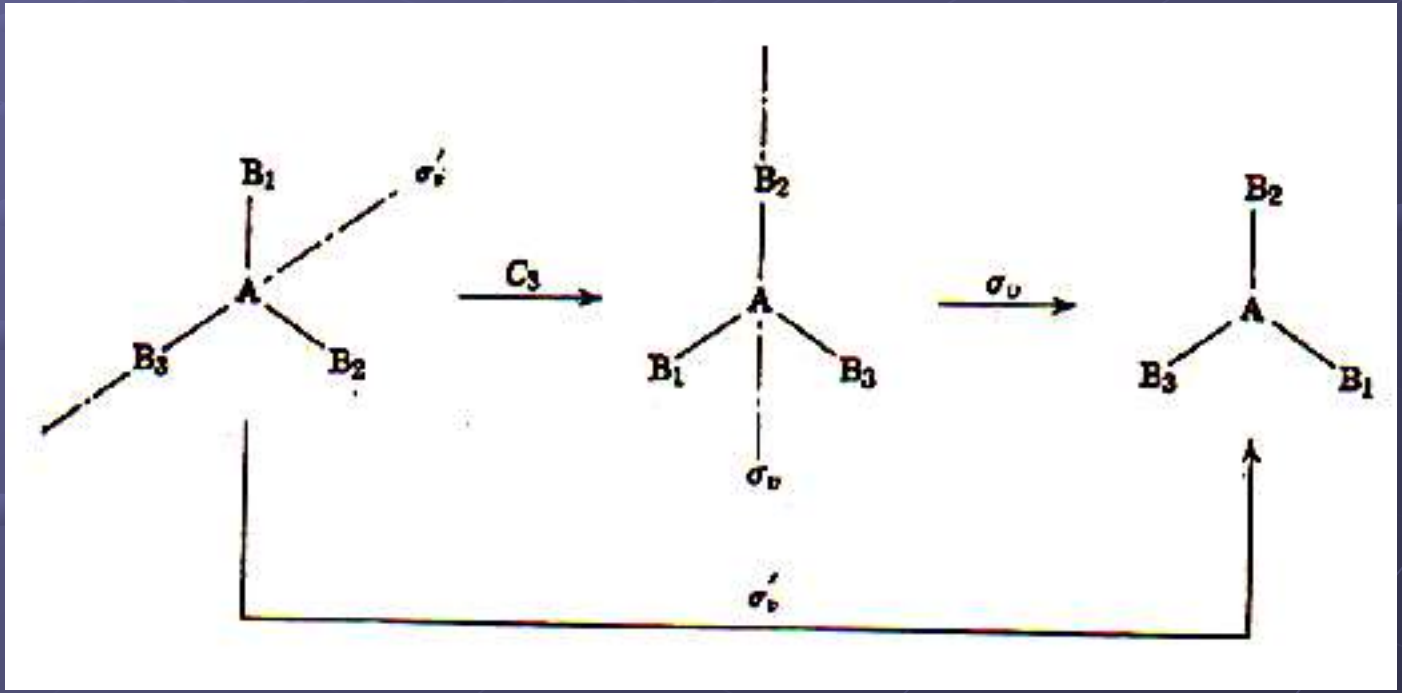
مجموعه اعمال تقارنی یک مولکول، یک گروه تشکیل می دهند.

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

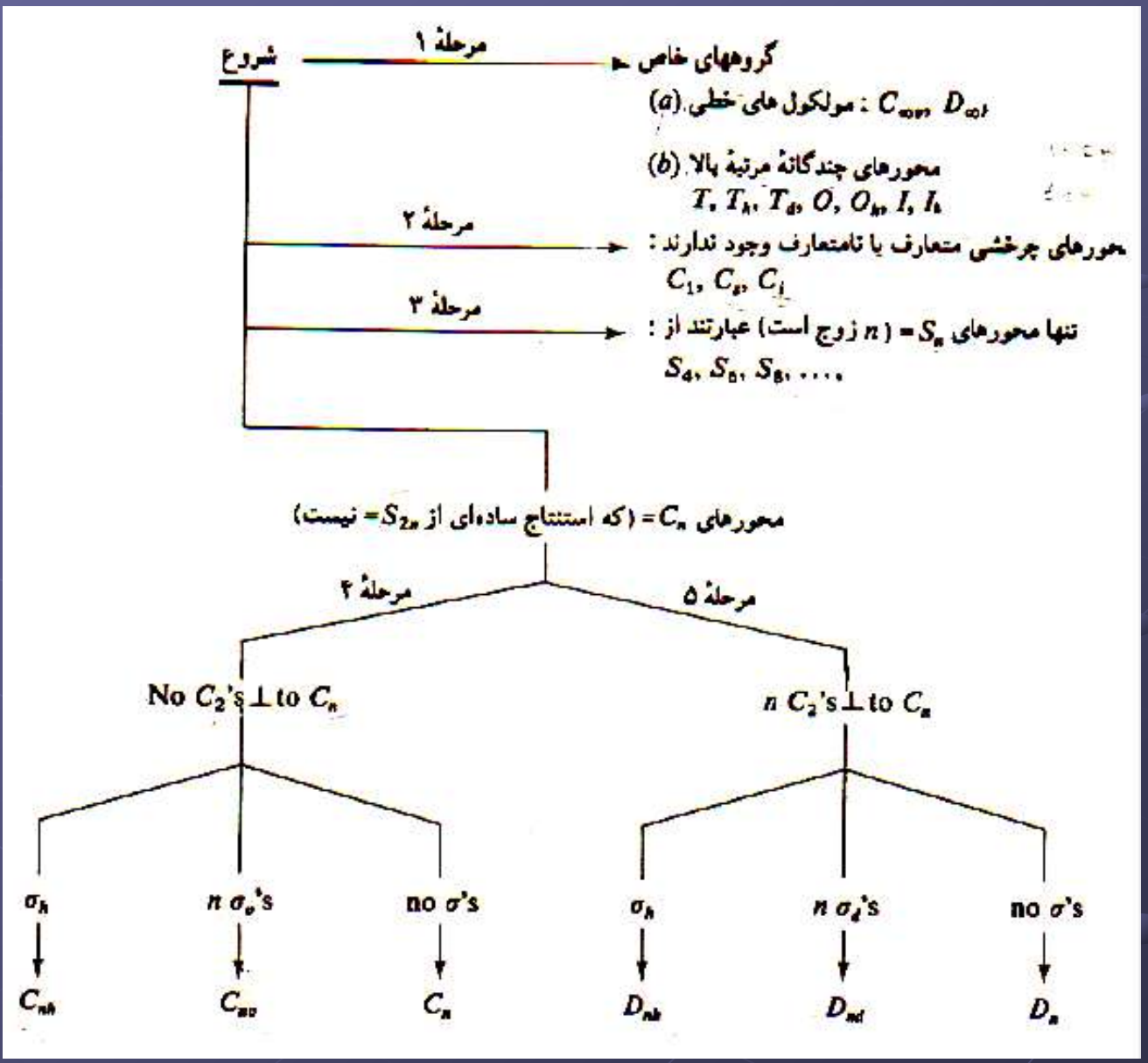
مثال:

اعمال تقارنی مولکول BF_3:

$$E, C_3^1, C_3^2, C_2^1, C_2'^1, C_2''^1, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3^1, S_3^2$$



تعیین گروه های نقطه ای یک مولکول:



گروه های نقطه ای مولکولهای خطی:

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

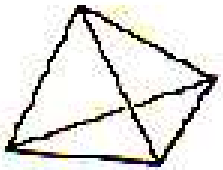
- اگر مولکول نامتقارن باشد، گروه نقطه ای $C_{\infty v}$ است.

اجسام افلاطونی:

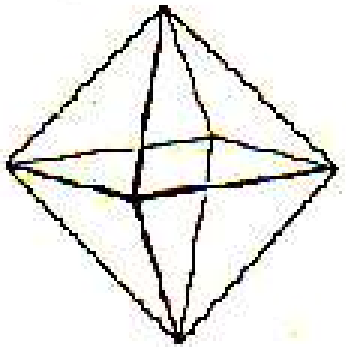
- کلیه وجوه آن چندضلعی منتظم است که با یکدیگر هم ارزند.

- کلیه رئوس آن هم ارزند.

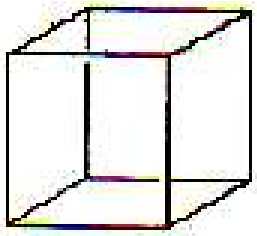
- کلیه اضلاع آن هم ارزند.



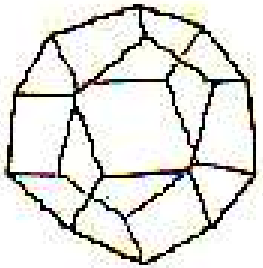
مثلث متساوی الاضلاع ۴ وجهی
۴: وجه
۴: رأس
۶: ضلع



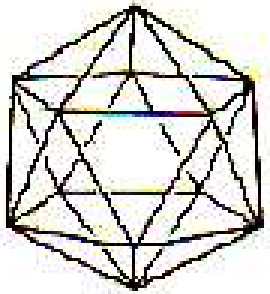
مثلث متساوی الاضلاع ۸ وجهی
۸: وجه
۶: رأس
۱۲: ضلع



مربع مکعبی
۶: وجه
۸: رأس
۱۲: ضلع



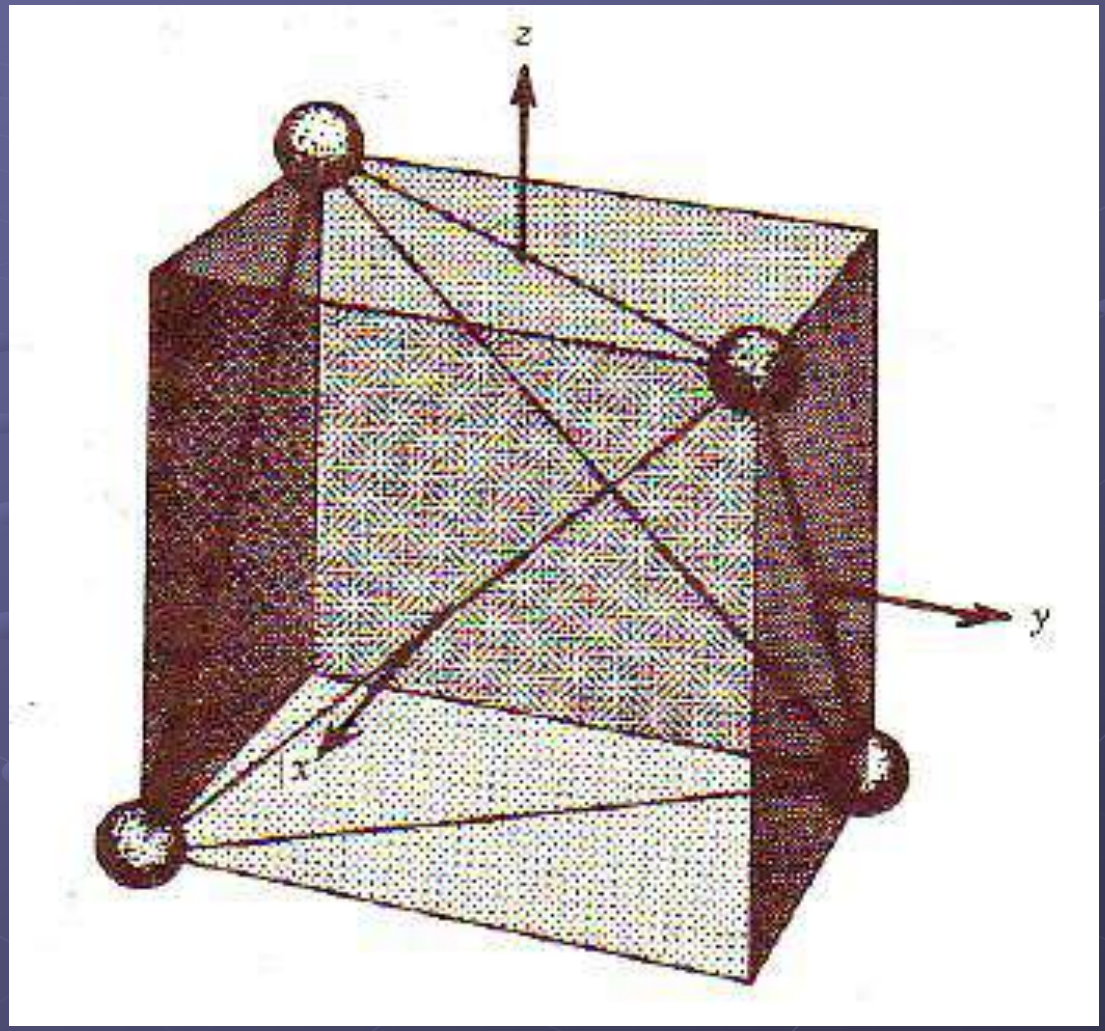
پنج گوش منتظم ۱۲ وجهی
۱۲: وجه
۲۰: رأس
۳۰: ضلع



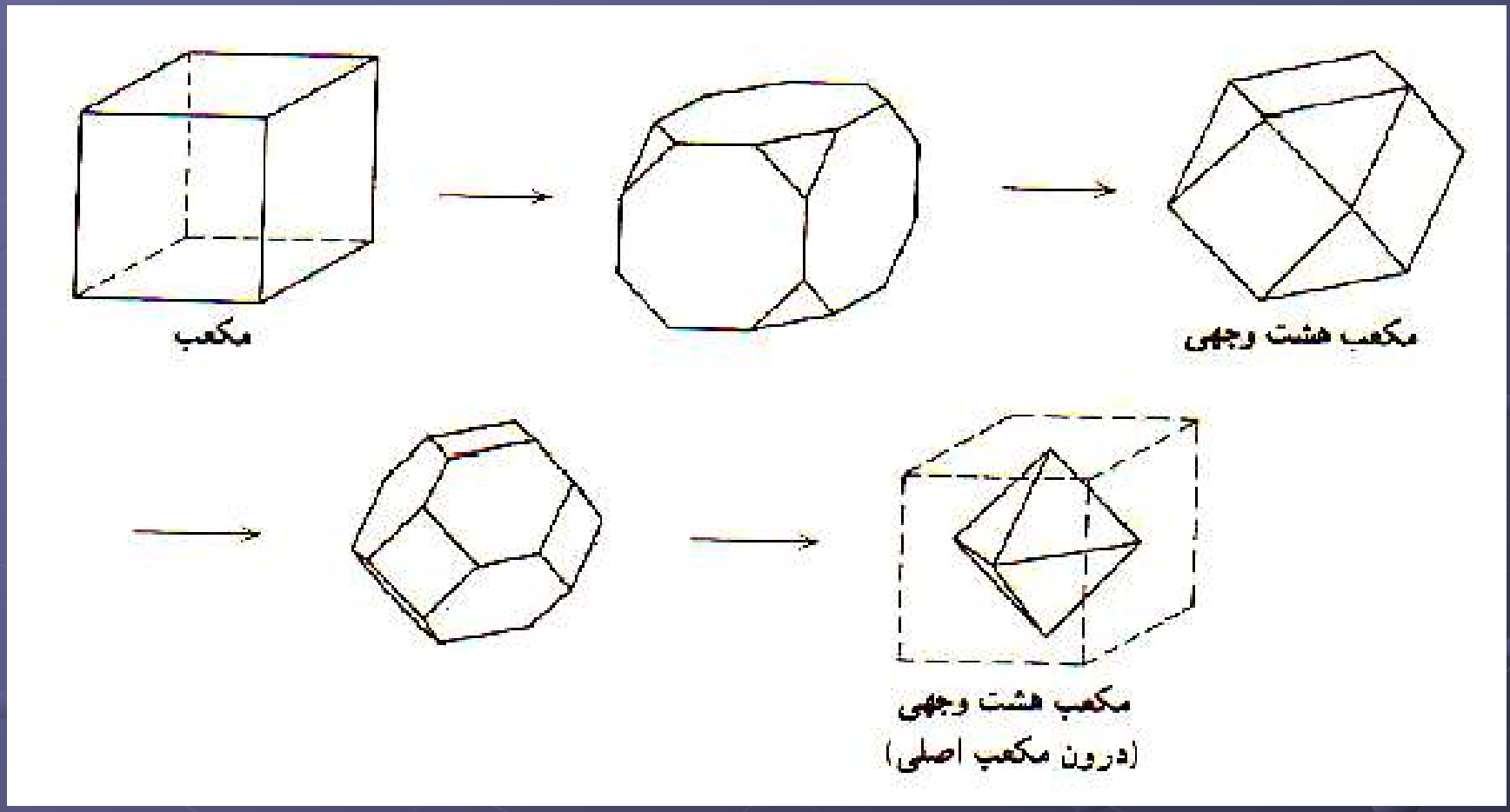
مثلث متساوی الاضلاع ۲۰ وجهی
۲۰: وجه
۱۲: رأس
۳۰: ضلع

گروه نقطه ای T_d:

$$E \ ،8C_3 \ ،3C_2 \ ،6S_4 \ ،6\sigma_d$$



گروه نقطه ای O_h:



$$E\ ،8C_3\ ،6C_4\ ،6C_2\ ،3C_2(=C_4^2)\ ،i\ ،6S_4\ ،8S_6\ ،3\sigma_h\ ،6\sigma_d$$

مثال ١- مولكول H_2O:

$$C_2, \sigma_v, \sigma'_v$$

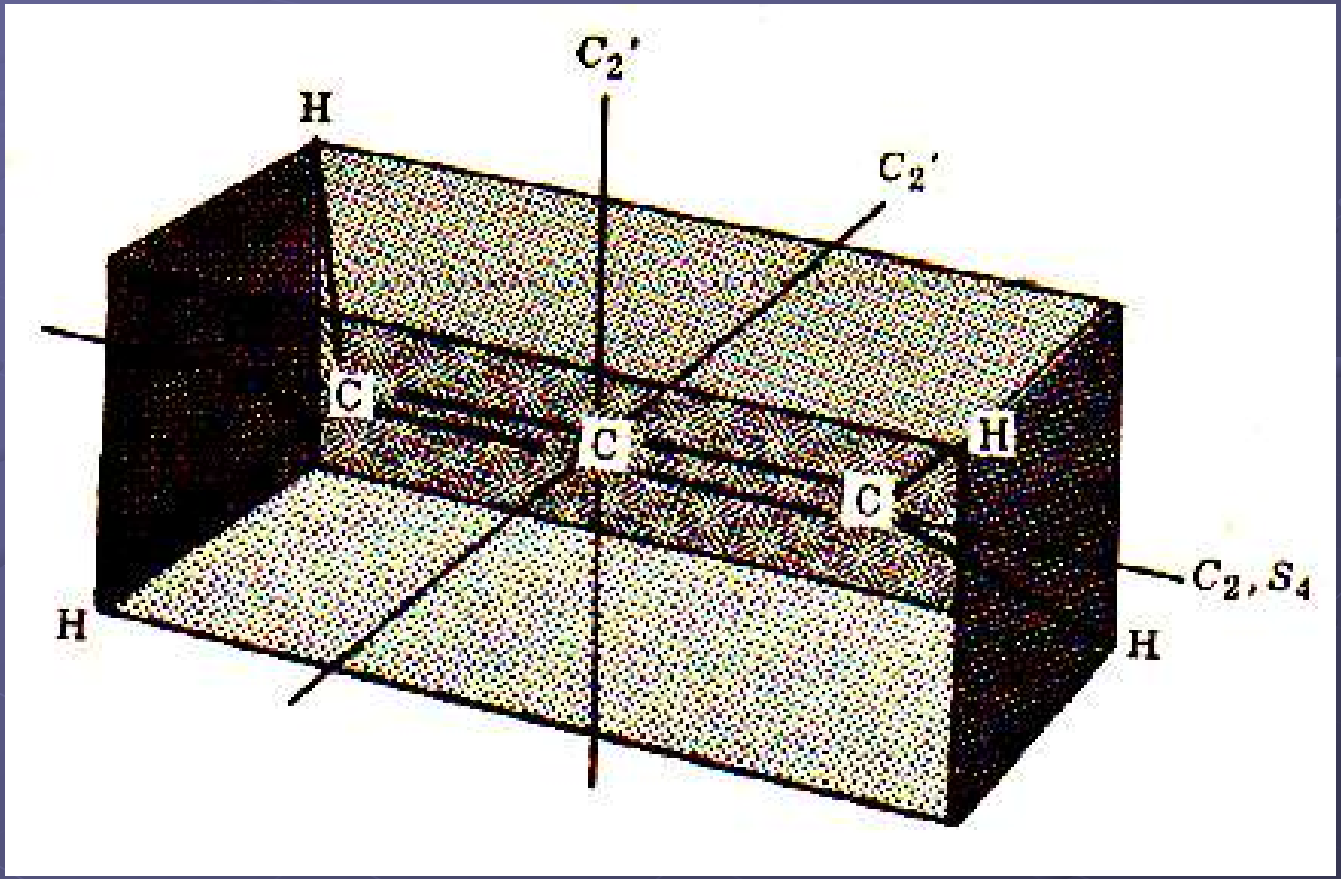
$$C_{2v}$$

مثال ۲- مولکول NH_3:

$$C_3, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$$

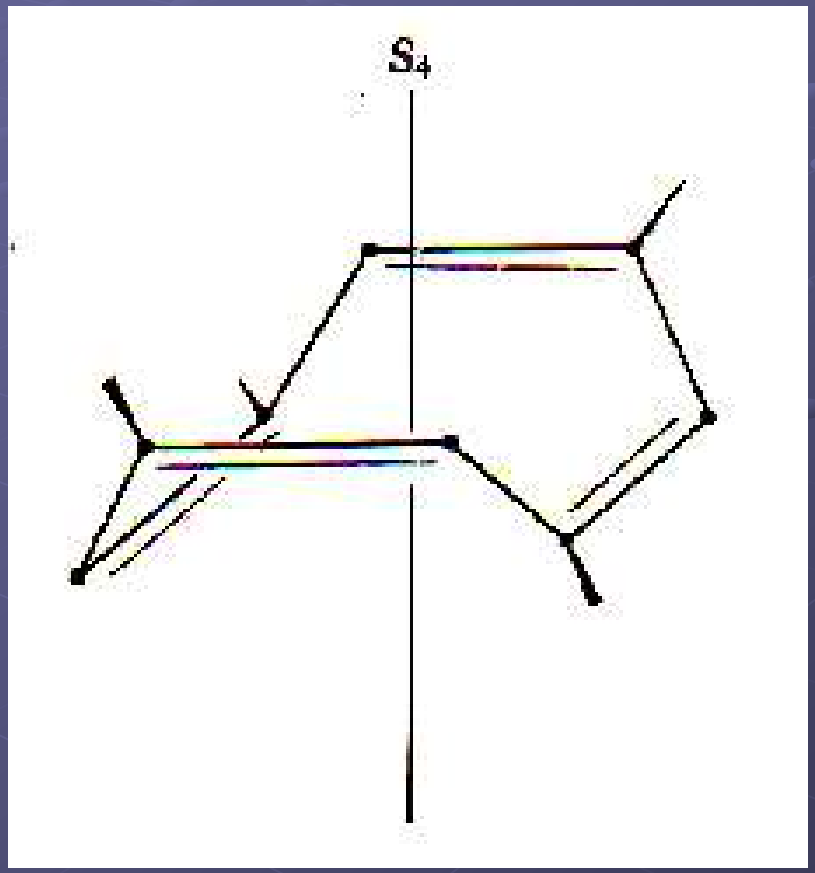
$$C_{3v}$$

مثال ۳- مولکول آلن:



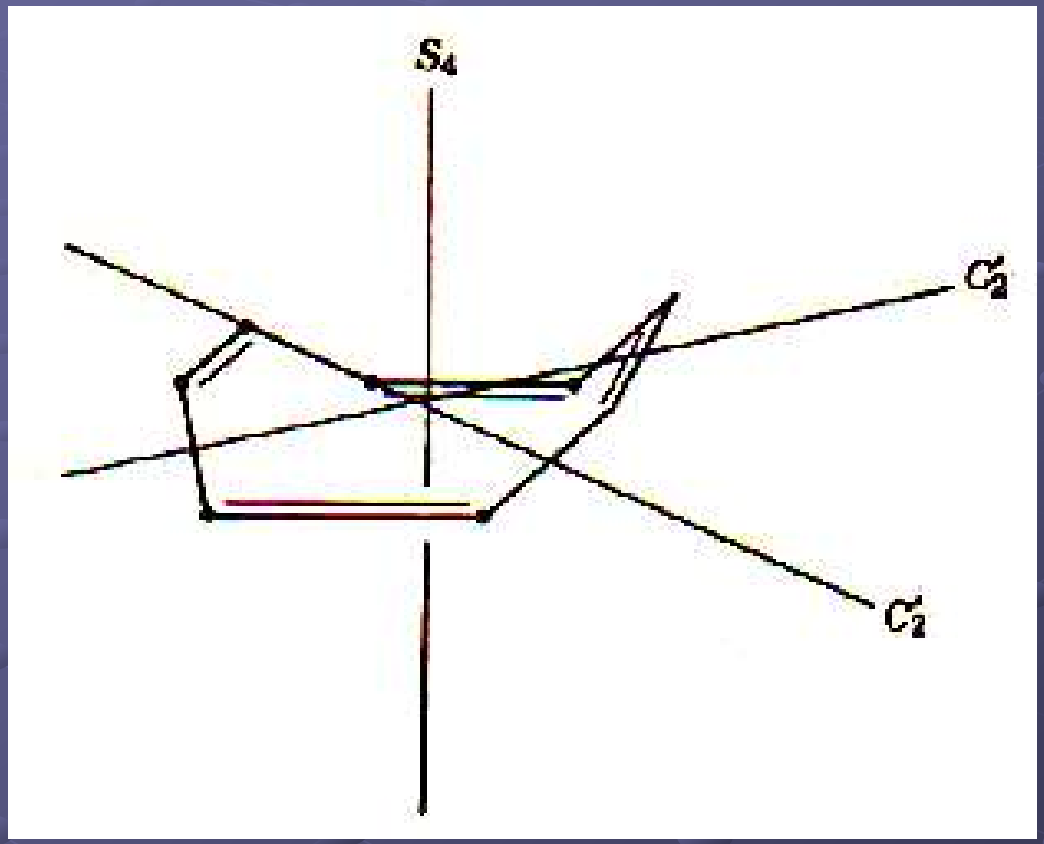
D_{2d}

مثال ۴- مولکول تترامتیل سیکلواکتاتترااان:



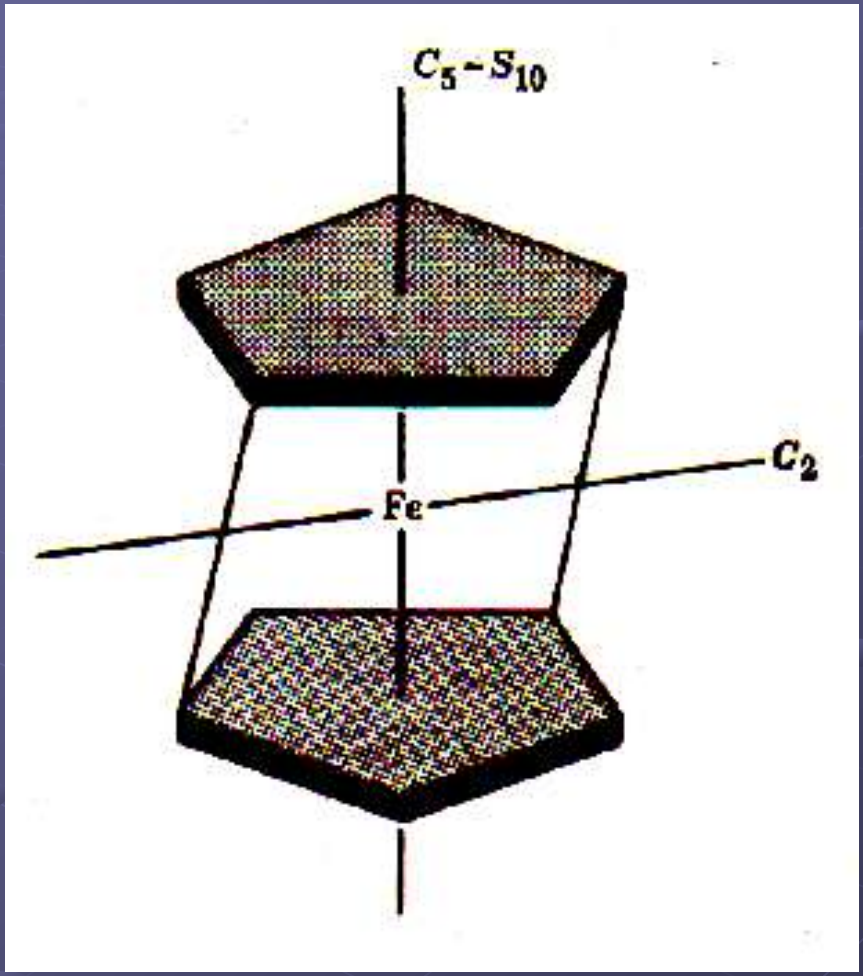
S_4

مثال ۵- مولکول سیکلواکتاتترااان:



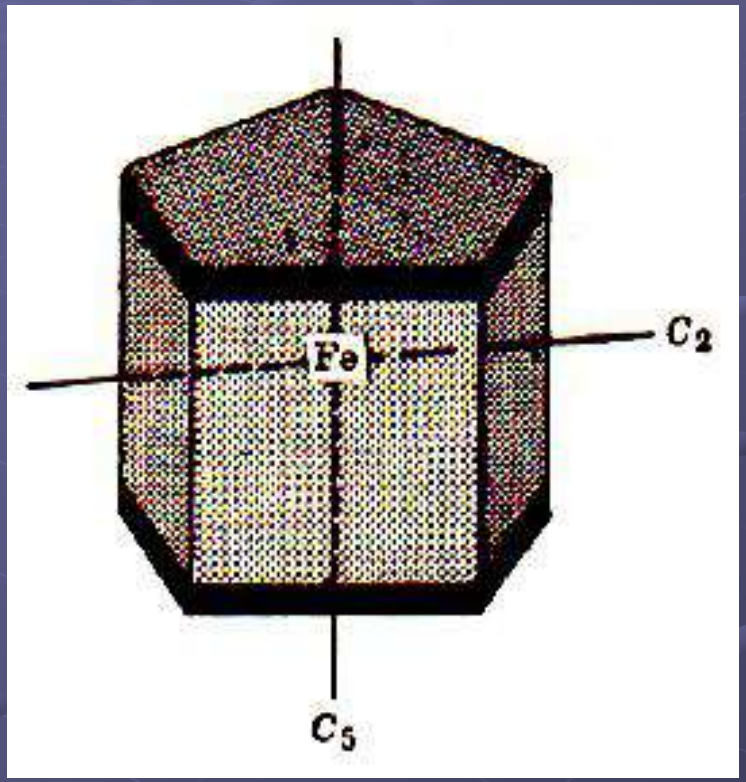
D_{2d}

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}

$$E$$

$$C_4^1, C_4^3$$

$$C_2^1$$

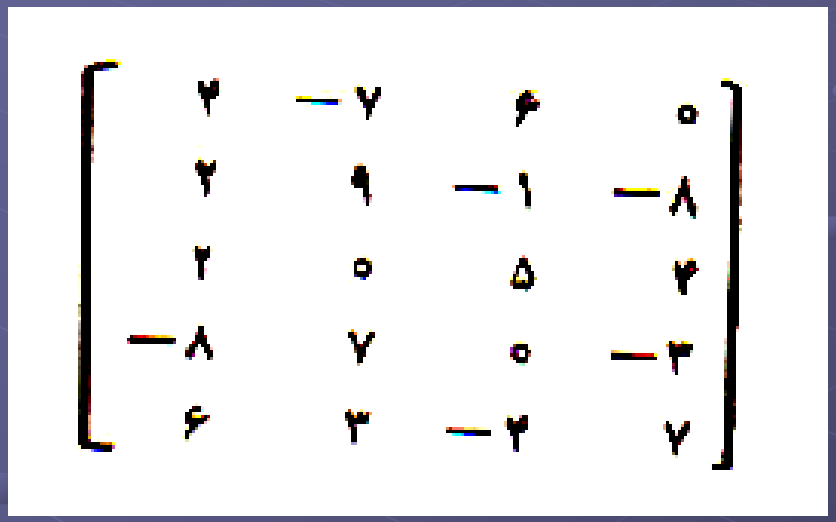
$$\sigma_v, \sigma_v'$$

$$\sigma_d, \sigma_d'$$

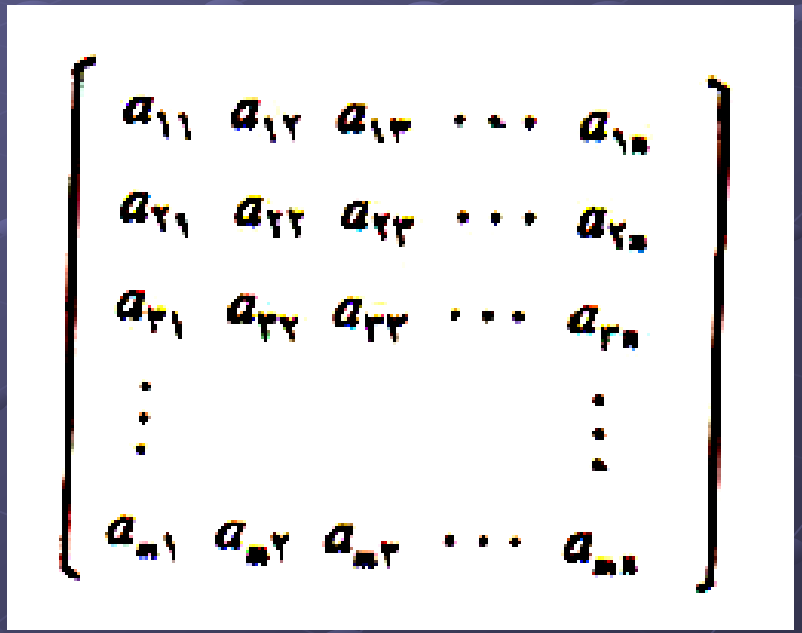
فصل سوم: نمایش گروهها

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.



$$\begin{bmatrix} ۴ & -۷ & ۶ & ۰ \\ ۲ & ۹ & -۱ & -۸ \\ ۲ & ۰ & ۵ & ۴ \\ -۸ & ۷ & ۰ & -۳ \\ ۶ & ۳ & -۴ & ۷ \end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix} a_{۱۱} & a_{۱۲} & a_{۱۳} & \cdots & a_{۱n} \\ a_{۲۱} & a_{۲۲} & a_{۲۳} & \cdots & a_{۲n} \\ a_{۳۱} & a_{۳۲} & a_{۳۳} & \cdots & a_{۳n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ a_{m۱} & a_{m۲} & a_{m۳} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

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:

$$c_{pq} = a_{pq} \pm b_{pq}$$

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

ضرب دو ماتریس:

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

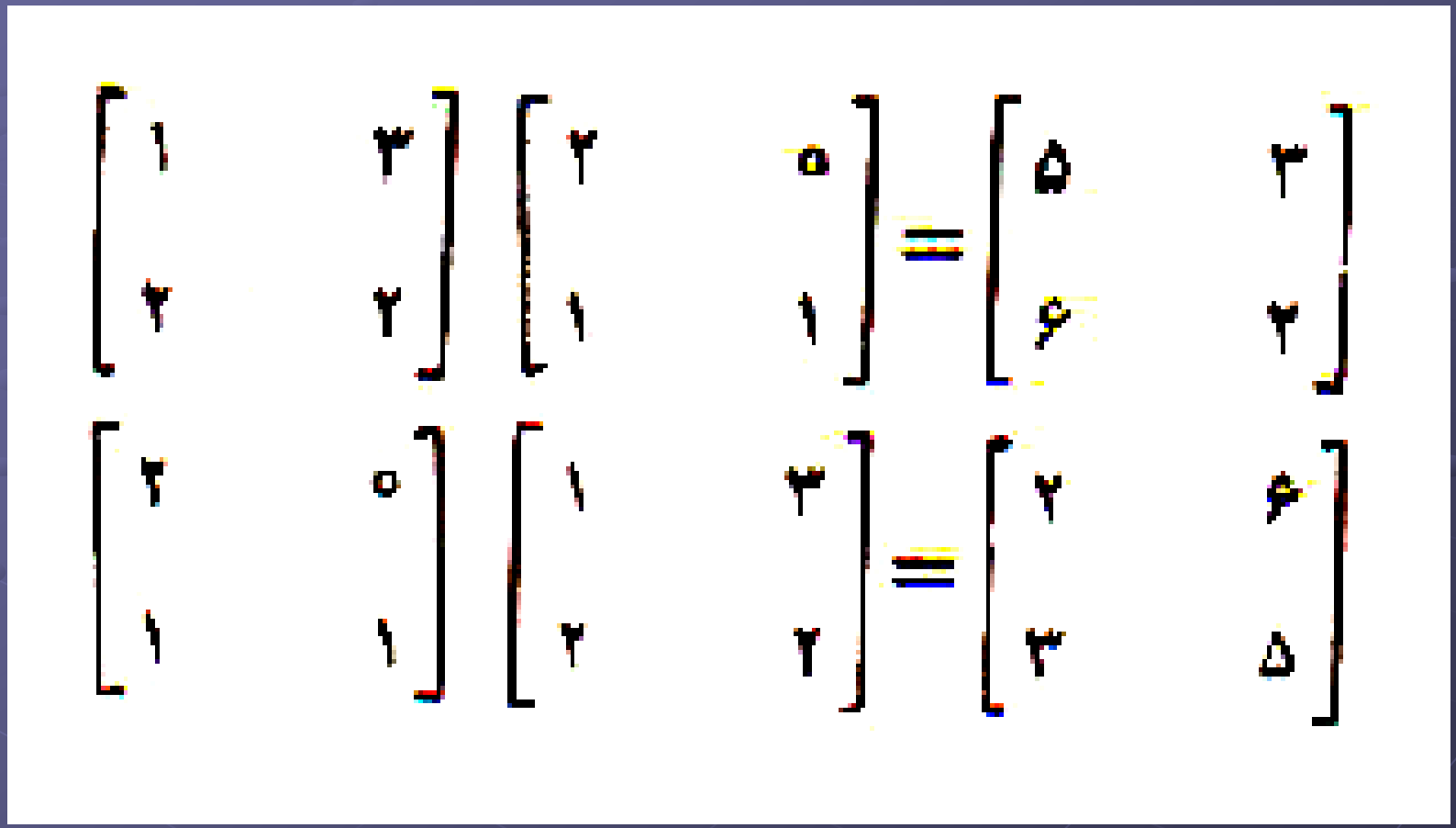
$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} \qquad c_{21} = a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} \qquad c_{31} = a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21}$$

$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \qquad c_{22} = a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \qquad c_{32} = a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22}$$

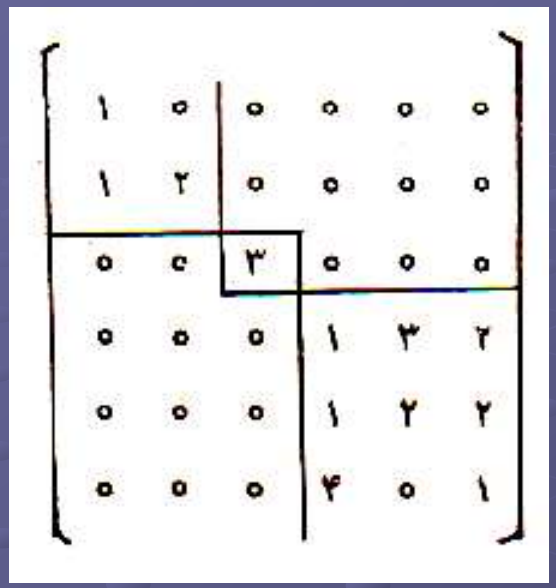
$$c_{13} = a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23} \qquad c_{23} = a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23} \qquad c_{33} = a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23}$$

$$c_{14} = a_{11}b_{14} + a_{12}b_{24} \qquad c_{24} = a_{21}b_{14} + a_{22}b_{24} \qquad c_{34} = a_{31}b_{14} + a_{32}b_{24}$$

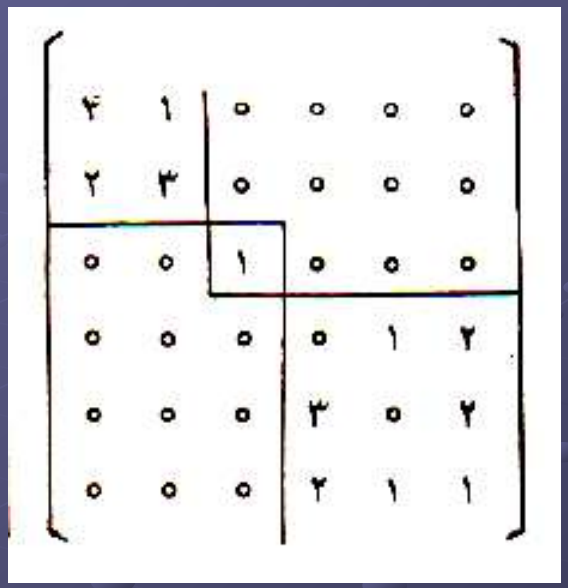
مثال:

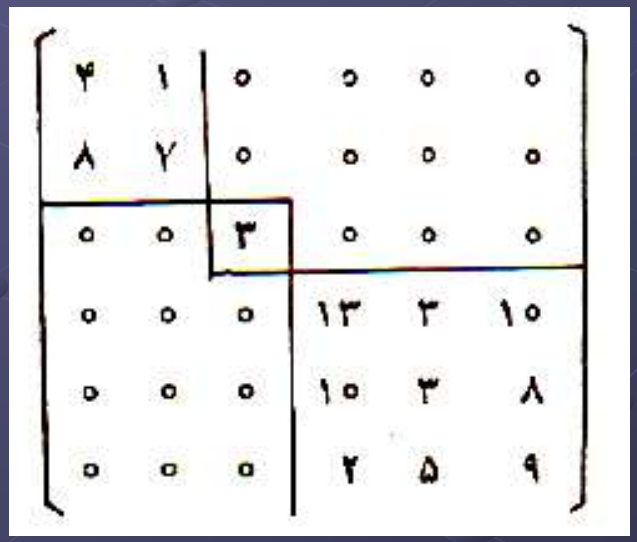


ضرب ماتریسهایی که در امتداد قطر خود قطعات مربعی شکل از عناصر غیر صفر دارند:



×





کاراکتر ماتریسهای مزدوج:

برابر است با حاصل جمع عناصر قطری ماتریس:

$$\chi_A = \sum_j a_{ij}$$

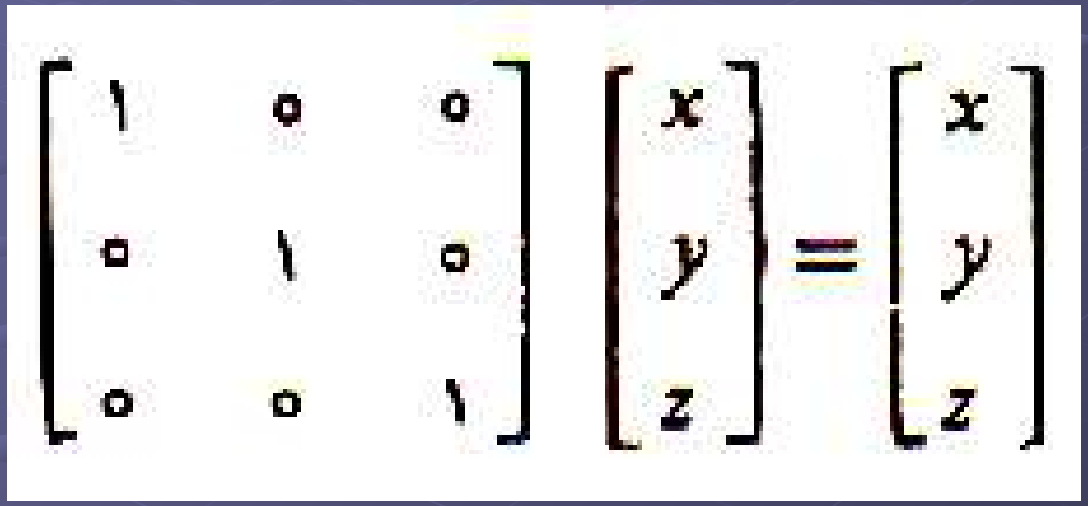
قضایای کاراکتر ماتریس:

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:



استفاده از ماتریس برای تبدیلهای هندسی:

۲- انعکاس:

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} ۱ & ۰ & ۰ \\ ۰ & ۱ & ۰ \\ ۰ & ۰ & -۱ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz): \begin{bmatrix} ۱ & ۰ & ۰ \\ ۰ & -۱ & ۰ \\ ۰ & ۰ & ۱ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz): \begin{bmatrix} -۱ & ۰ & ۰ \\ ۰ & ۱ & ۰ \\ ۰ & ۰ & ۱ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

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:

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & ۰ \\ -\sin\phi & \cos\phi & ۰ \\ ۰ & ۰ & ۱ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_۱ \\ y_۱ \\ z_۱ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_۲ \\ y_۲ \\ z_۲ \end{bmatrix}$$

استفاده از ماتریس برای تبدیلهای هندسی:

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

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & ۰ \\ -\sin\phi & \cos\phi & ۰ \\ ۰ & ۰ & -۱ \end{bmatrix}$$

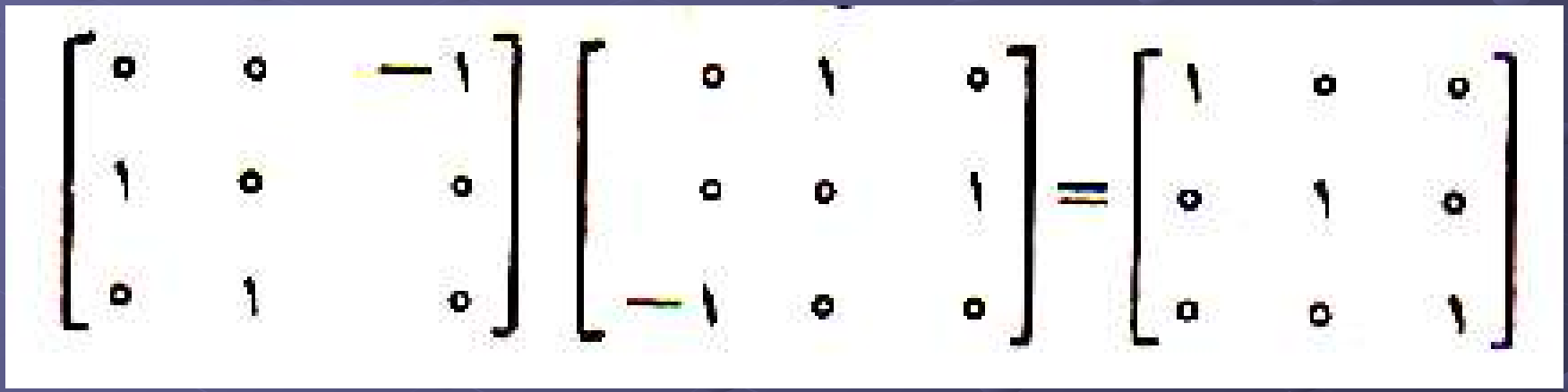
حاصلضرب دو ماتریس که هر یک، یک عمل تقارنی را نشان می دهند، ماتریس جدیدی است که خود یک عمل تقارنی را نشان می دهد. مثال:

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

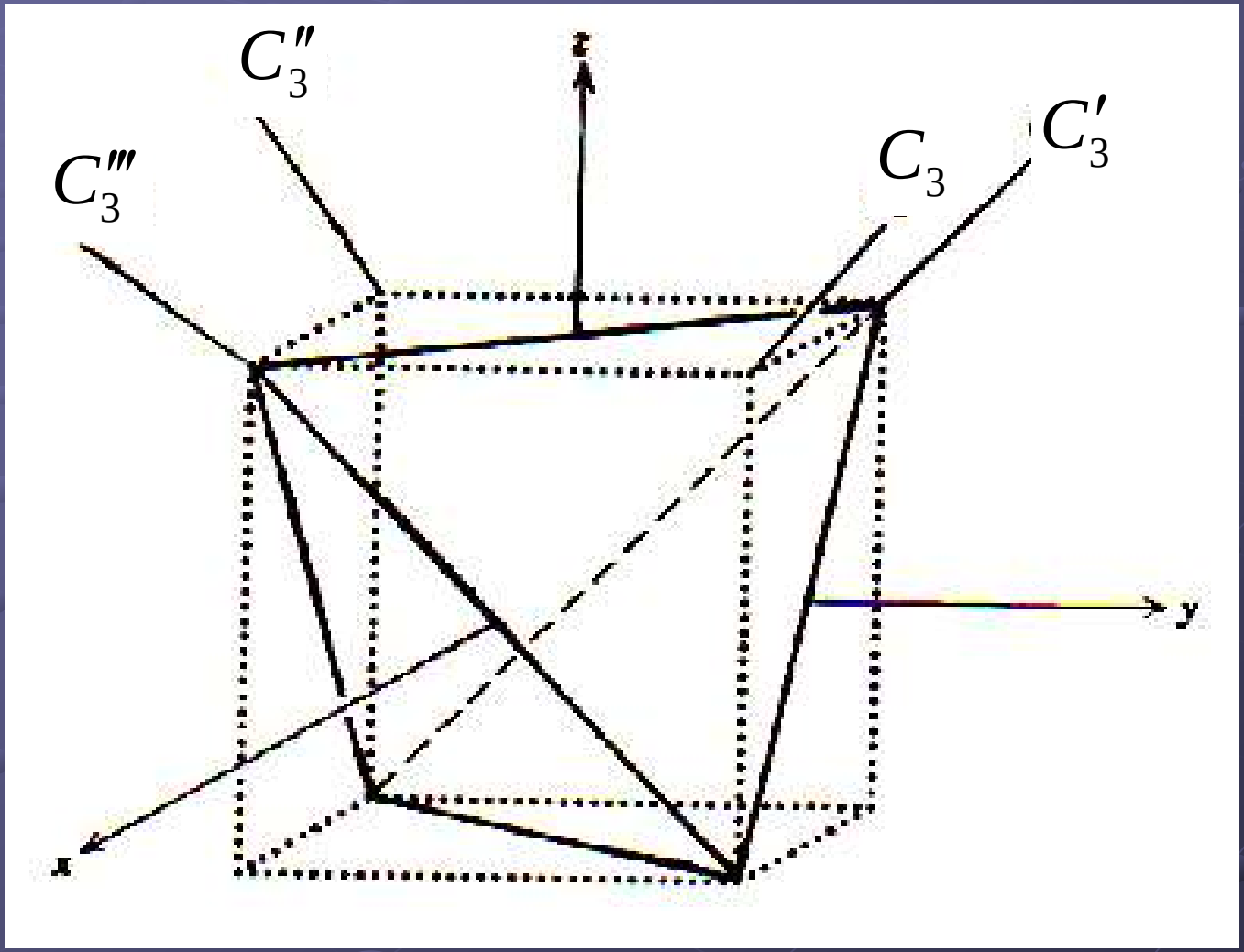
σ_{xz} σ_{yz} $C_2(z)$

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:



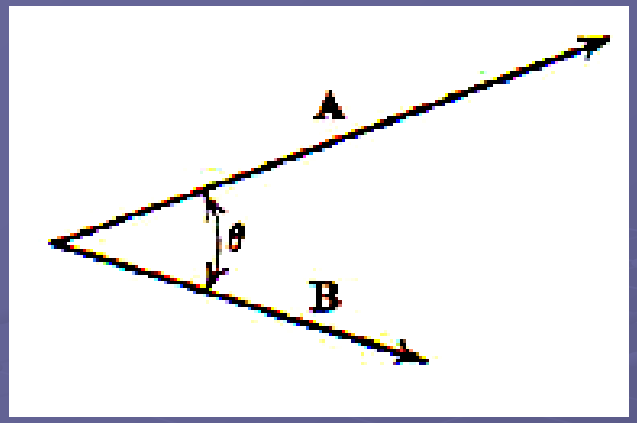
نمایش اعمال تقارنی محورهای مرتبه ۳ در یک مولکول چهاروجهی به کمک ماتریس:



$$C_3^1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad C_3'^1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad C_3''^1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad C_3'''^1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad C_3'^2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad C_3''^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad C_3'''^2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

بردارها و حاصلضربهای عددی آنها:



$$A.B = AB\cos\theta = AB\cos(\psi - \phi)$$
$$A.B = AB(\cos\phi\cos\psi + \sin\phi\sin\psi)$$
$$A.B = A\cos\phi.B\cos\psi + A\sin\phi.B\sin\psi$$
$$A.B = A_x B_x + A_y B_y$$

$$A.B = \sum_{i=1}^{p} A_i B_i$$

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

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

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

$$\sigma_v C_2 = \sigma_v'$$

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

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	1	1
1	−1	1	−1
1	−1	−1	1
1	1	−1	−1

قضیه تعامد:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}] = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_j(R)_{mn}] = 0 \qquad i \neq j$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{m'n'}] = 0 \qquad m \neq m', n \neq n'$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{mn}] = \frac{h}{l_i}$$

قواعد مربوط به نمایشهای کاهش ناپذیر و خواص آنها:

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

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \ldots = h \quad or \quad \sum_i [\chi_i(E)]^2 = h$$

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

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

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:

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0 \qquad i \neq j$$

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:

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4 \quad \Rightarrow \quad l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$$

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 4 \quad \Rightarrow \quad \chi_i(R) = \pm 1$$

	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	۱	۱	۱
Γ_2	۱	۱	-۱
Γ_3	۲	-۱	۰

رابطه میان نمایشهای کاهش پذیر و کاهش ناپذیر:

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi_j(R)$$

$$\sum_R \chi(R)\chi_i(R) = \sum_R \sum_j a_j \chi_j(R)\chi_i(R) = \sum_j \sum_R a_j \chi_j(R)\chi_i(R)$$

$$\sum_R a_j \chi_j(R)\chi_i(R) = a_j \sum_R \chi_j(R)\chi_i(R) = a_j h \sigma_{ij}$$

$$\sum_R \chi(R)\chi_i(R) = h a_i$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)\chi_i(R)$$

مثال- گروه نقطه ای C_{3v}:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	۱	۱	۱
Γ_2	۱	۱	−۱
Γ_3	۲	−۱	۰
Γ_4	۵	۲	−۱
Γ_5	۷	۱	−۳

$$\Gamma_a$$

$$\Downarrow$$

$$a_1 = 1, a_2 = 2, a_3 = 1$$

$$\Gamma_b$$

$$\Downarrow$$

$$a_1 = 0, a_2 = 3, a_3 = 2$$

	E	$2C_2$	$3\sigma_v$
Γ_1	۱	۱	۱
Γ_2	۱	۱	−۱
Γ_3	۱	۱	−۱
Γ_4	۲	−۱	۰
Γ_5	۵	۲	−۱

	E	$2C_2$	$3\sigma_v$
Γ_2	۱	۱	−۱
Γ_3	۱	۱	−۱
Γ_3	۱	۱	−۱
Γ_4	۲	−۱	۰
Γ_4	۲	−۱	۰
Γ_5	۷	۱	−۳

جدول کاراکتر:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	۱	۱	۱	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	۱	۱	−۱	R_z	
E	۲	−۱	۰	$(x,\ y)\quad (R_x,\ R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)\quad (xz,\ yz)$
II		I		III	IV

نمایشهای گروههای حلقوی:

گروه حلقوی گروهی است آبلی 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^1
E_1	{	۱	ε	ε^2	ε^{3*}	ε^*	Γ^2
		۱	ε^*	ε^{3*}	ε^2	ε	Γ^3
E_2	{	۱	ε^2	ε^*	ε	ε^{3*}	Γ^4
		۱	ε^{3*}	ε	ε^*	ε^2	Γ^5

فصل چهارم: نظریه گروه و مکانیک کوانتوم

توابع موجی:

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

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:

$$R\hat{H} = \hat{H}R$$

اوپراتور هامیلتونی با هر مقدار ثابتی نیز تعویض پذیر است:

$$\hat{H}c\Psi = c\hat{H}\Psi = cE\Psi$$

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.

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_{i1} = E_i\Psi_{i1}$$
$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_{i2} = E_i\Psi_{i2}$$
$$\vdots \qquad \vdots$$
$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_{ik} = E_i\Psi_{ik}$$

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

توابع ویژه اورتونرمال می باشند:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

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

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

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

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

$$\hat{\mathcal{H}}R\Psi_i = E_i R\Psi_i \qquad R\Psi_i = \pm 1\,\Psi_i$$

اگر E_i دارای هم ترازی مرتبه k باشند:

$$\hat{\mathcal{H}}R\Psi_{ij} = E_i R\Psi_{ij} \qquad R\Psi_{ij} = \sum_{j=1}^{k} r_{ji}\Psi_{ij}$$

$$S\Psi_{ij} = \sum_{m=1}^{k} s_{mj}\Psi_{im} \qquad T\psi_{ij} = \sum_{m=1}^{k} t_{mi}\psi_{jm}$$

$$SR\psi_{ij} = S\sum_{j=1}^{k} r_{ji}\psi_{ij} = \sum_{j=1}^{k}\sum_{m=1}^{k} s_{mj}r_{ji}\psi_{im} \Rightarrow t_{mi} = \sum_{j=1}^{k} s_{mj}r_{ji}$$

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

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

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

$$\sin\theta_2 = \sin\theta_1$$

$$\phi_2 = \phi_1 + 2\pi/3$$

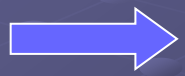
$$\cos\phi_2 = \cos(\phi_1 + 2\pi/3) = \cos\phi_1 \cos 2\pi/3 - \sin\phi_1 \sin 2\pi/3$$

$$= -\frac{1}{2}\cos\phi_1 - (\sqrt{3}/2)\sin\phi_1$$

$$\sin\phi_2 = \sin(\phi_1 + 2\pi/3) = \sin\phi_1 \cos 2\pi/3 + \cos\phi_1 \sin 2\pi/3$$

$$= -\frac{1}{2}\sin\phi_1 + (\sqrt{3}/2)\cos\phi_1$$

$$\phi_{۲} = -\phi_{۱}$$



$$\cos\phi_{۲} = \cos\phi_{۱}$$

$$\sin\phi_{۲} = -\sin\phi_{۱}$$

برای عمل E:

$$E p_x = E(R \sin\theta_1 \cos\phi_1) = R \sin\theta_2 \cos\phi_2 = R \sin\theta_1 \cos\phi_1 = p_x$$
$$E p_y = E(R \sin\theta_1 \sin\phi_1) = R \sin\theta_2 \sin\phi_2 = R \sin\theta_1 \sin\phi_1 = p_y$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \qquad \chi(E) = 2$$

برای عمل C_3:

$$C_3 p_x = C_3(R\sin\theta_1\cos\phi_1) = R\sin\theta_2\cos\phi_2 = R(\sin\theta_1)\left(-\frac{1}{2}\right)(\cos\phi_1 + \sqrt{3}\sin\phi_1)$$

$$= -\frac{1}{2}R\sin\theta_1\cos\phi_1 - (\sqrt{3}/2)R\sin\theta_1\sin\phi_1 = -\frac{1}{2}p_x - (\sqrt{3}/2)p_y$$

$$C_3 p_y = C_3(R\sin\theta_1\sin\phi_1) = R\sin\theta_2\sin\phi_2 = R(\sin\theta_1)\left(-\frac{1}{2}\right)(\sin\phi_1 - \sqrt{3}\cos\phi_1)$$

$$= (\sqrt{3}/2)R\sin\theta_1\cos\phi_1 - \frac{1}{2}R\sin\theta_1\sin\phi_1 = (\sqrt{3}/2)p_x - \frac{1}{2}P_y$$

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = C_3 \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \qquad \chi(C_3) = -1$$

برای عمل σ_v:

$$\sigma_v p_x = \sigma_v(R\sin\theta_1\cos\phi_1) = R\sin\theta_2\cos\phi_2$$
$$= R\sin\theta_1\cos\phi_1 = p_x$$
$$\sigma_v p_y = \sigma_v(R\sin\theta_1\sin\phi_1) = R\sin\theta_2\sin\phi_2$$
$$= -R\sin\theta_1\sin\phi_1 = -p_y$$

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

حاصلضرب مستقیم:

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

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

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

$$RX_i Y_k = \sum_{j=1}^{m} \sum_{l=1}^{n} x_{ji} y_{lk} X_j Y_l = \sum_{j} \sum_{l} z_{jl,ik} X_j Y_l$$

قضیه:

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

$$\chi_z(R) = \sum_{jl} z_{jl,il} = \sum_{j=1}^{m} \sum_{l=1}^{n} x_{jj} y_{ll} = \chi_x(R)\chi_y(R)$$

مثال:

$C_{۴v}$	E	$C_۲$	$۲C_۴$	$۲\sigma_v$	$۲\sigma_d$
$A_۱$	۱	۱	۱	۱	۱
$A_۲$	۱	۱	۱	−۱	−۱
$B_۱$	۱	۱	−۱	۱	−۱
$B_۲$	۱	۱	−۱	−۱	۱
E	۲	−۲	۰	۰	۰
$A_۱A_۲$	۱	۱	۱	−۱	−۱
$B_۱E$	۲	−۲	۰	۰	۰
$A_۱EB_۲$	۲	−۲	۰	۰	۰
$E^۲$	۴	۴	۰	۰	۰

حاصلضرب مستقیم دو یا چند نمایش کاهش ناپذیر معمولا 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:

$$y = f(x) = -f(-x) \quad \Rightarrow \quad \int_{-\infty}^{+\infty} y dx = 0$$

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.

$$\int f_A f_B d\tau = 0$$

قضیه:

نمایش یک حاصلضرب مستقیم، Γ_{AB}، فقط در صورتی یک نمایش کاملا متقارن را در بر خواهد داشت که نمایش کاهش ناپذیر Γ_A برابر با نمایش کاهش ناپذیر Γ_B باشد.

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

$$\int f_A f_B f_c d\tau$$

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

$$\int \psi_i \hat{P} \psi_j d\tau$$

عناصر انرژی:

$$\hat{H}\psi_j = E\psi_j \quad \Rightarrow \quad \frac{\int \psi_i \hat{H} \psi_j d\tau}{\int \psi \psi d\tau} = E$$

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

احتمال انتقالات طیفی:

$$I \infty \int \psi_i \mu \psi_j d\tau \quad , \quad \mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i$$

$$I_x \infty \int \psi_i x \psi_j d\tau, \quad I_y \infty \int \psi_i y \psi_j d\tau, \quad I_z \infty \int \psi_i z \psi_j d\tau$$

یک انتقال دوقطبی 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.

اوپراتور تصویر:

$$\hat{R}\phi_t^i = \sum_s \phi_s^i \Gamma(R)_{st}^i$$

$$\sum_R [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \hat{R}\phi_t^i = \sum_R \sum_s \phi_s^i \Gamma(R)_{st}^i [\Gamma(R)_{s't'}^j]^*$$

$$= \sum_s \phi_s^i \sum_R \Gamma(R)_{st}^i [\Gamma(R)_{s't'}^j]^*$$

$$\sum_R \Gamma(R)^i_{st}[\Gamma(R)^j_{s't'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij}\delta_{ss'}\delta_{tt'}$$

$$\sum_R [\Gamma(R)^j_{s't'}]^* \hat{R}\phi^i_t = \frac{h}{l_j}\phi^i_{s'}\delta_{ij}\delta_{tt'}$$

اوپراتور تصویر به صورت زیر تعریف می شود:

$$\hat{P}^j_{s't'} = \frac{l_j}{h}\sum_R [\Gamma(R)^j_{s't'}]^* \hat{R}$$

بنابراین:

$$\hat{P}^j_{s't'}\phi^i_t = \phi^i_s\delta_{ij}\delta_{tt'}$$

$$\hat{P}^{j}_{s't'}\phi^{j}_{t'} = \phi^{j}_{s'}$$

$$\hat{P}^{j}_{s't'}\phi^{i}_{t} = \phi^{j}_{s'}\delta_{ij}\delta_{tt'}$$

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

ماتریسهای نمایش این گروه نقطه ای به صورت زیر است:

$$E \quad \begin{bmatrix} ۱ & ۰ \\ ۰ & ۱ \end{bmatrix} \qquad \sigma_v(xz) \quad \begin{bmatrix} ۱ & ۰ \\ ۰ & -۱ \end{bmatrix}$$

$$C_۳ \quad \begin{bmatrix} -\frac{۱}{۲} & \frac{\sqrt{۳}}{۲} \\ -\frac{\sqrt{۳}}{۲} & -\frac{۱}{۲} \end{bmatrix} \qquad \sigma'_v \quad \begin{bmatrix} -\frac{۱}{۲} & \frac{\sqrt{۳}}{۲} \\ \frac{\sqrt{۳}}{۲} & \frac{۱}{۲} \end{bmatrix}$$

$$C_۳^۲ \quad \begin{bmatrix} -\frac{۱}{۲} & -\frac{\sqrt{۳}}{۲} \\ \frac{\sqrt{۳}}{۲} & -\frac{۱}{۲} \end{bmatrix} \qquad \sigma''_v \quad \begin{bmatrix} -\frac{۱}{۲} & -\frac{\sqrt{۳}}{۲} \\ -\frac{\sqrt{۳}}{۲} & \frac{۱}{۲} \end{bmatrix}$$

نحوه تبدیل تابع $xz + yz + z^2$ توسط اوپراتورهای تقارنی گروه:

اپراتور	توابع			
	x	y	z	$xz+yz+z^2$
E	x	y	z	$xz+yz+z^2$
C_3	$\frac{1}{2}(-x+\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y-\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[-(1+\sqrt{3})xz+(\sqrt{3}-1)yz+]z^2$
C_3^2	$\frac{1}{2}(-x-\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y+\sqrt{3}y)$	z	$\frac{1}{2}[\sqrt{3}-1)xz-(1+\sqrt{3})yz]+z^2$
$\sigma_v(x)$	x	$-y$	z	$xz-yz+z^2$
σ'_v	$\frac{1}{2}(-x-\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y-\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[-(1+\sqrt{3})xz+(1-\sqrt{3})yz]+z^2$
σ''_v	$\frac{1}{2}(-x+\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y+\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[(\sqrt{3}-1)xz+(1+\sqrt{3})yz]+z^2$

www.Prozheha.ir

$$\hat{P}^{R}_{11}(xz+yz+z^2)=\frac{2}{6}\{(1)(xz+yz+z^2)$$

$$+(-\tfrac{1}{2})[-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz+z^2]$$

$$+(-\tfrac{1}{2})[\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]$$

$$+(1)(xz-yz+z^2)$$

$$+(-\tfrac{1}{2})[-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\tfrac{1}{2}(1-\sqrt{3})yz+z^2]$$

$$+(-\tfrac{1}{2})[\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz+\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]\}$$

www.Prozheha.ir

xz: $\frac{۲}{۶}[۱+\frac{۱}{۴}(۱+\sqrt{۳})-\frac{۱}{۴}(\sqrt{۳}-۱)+۱+\frac{۱}{۴}(۱+\sqrt{۳})-\frac{۱}{۴}(\sqrt{۳}-۱)]$

$=\frac{۲}{۶}[۱+\frac{۱}{۴}+\frac{۱}{۴}+۱+\frac{۱}{۴}+\frac{۱}{۴}+\sqrt{۳}(\frac{۱}{۴}-\frac{۱}{۴}+\frac{۱}{۴}-\frac{۱}{۴})]$

$=\frac{۲}{۶}(۳+۰)=۱$

yz: $\frac{۲}{۶}[۱-\frac{۱}{۴}(\sqrt{۳}-۱)+\frac{۱}{۴}(۱+\sqrt{۳})-۱-\frac{۱}{۴}(۱-\sqrt{۳})-\frac{۱}{۴}(۱+\sqrt{۳})]$

$=\frac{۲}{۶}[۱+\frac{۱}{۴}+\frac{۱}{۴}-۱-\frac{۱}{۴}-\frac{۱}{۴}+\sqrt{۳}(-\frac{۱}{۴}+\frac{۱}{۴}+\frac{۱}{۴}-\frac{۱}{۴})]$

$=\frac{۲}{۶}(۰)=۰$

$z^۲$: $\frac{۲}{۶}(۱-\frac{۱}{۲}-\frac{۱}{۲}+۱-\frac{۱}{۲}-\frac{۱}{۲})=\frac{۲}{۶}(۰)=۰$

$$\hat{P}_{۲۲}\varepsilon(xz+yz+z^{۲}) = \frac{۲}{۶}\{(۱)(xz+yz+z^{۲})$$

$$+(-\frac{۱}{۲})[-\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})xz+\frac{۱}{۲}(\sqrt{۳}-۱)yz+z^{۲}]$$

$$+(-\frac{۱}{۲})[\frac{۱}{۲}(\sqrt{۳}-۱)xz-\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})yz+z^{۲}]$$

$$+(-۱)(xz-yz+z^{۲})$$

$$+(\frac{۱}{۲})[-\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})xz+\frac{۱}{۲}(۱-\sqrt{۳})yz+z^{۲}]$$

$$+(\frac{۱}{۲})[\frac{۱}{۲}(\sqrt{۳}-۱)xz+\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})yz+z^{۲}]\}$$

www.Prozheha.ir

xz: $\frac{۲}{۶}[۱+\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})-\frac{۱}{۲}(\sqrt{۳}-۱)-۱-\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})+\frac{۱}{۲}(\sqrt{۳}-۱)]$

$=\frac{۲}{۶}[۱+\frac{۱}{۳}+\frac{۱}{۲}-۱-\frac{۱}{۳}-\frac{۱}{۲}+\sqrt{۳}(\frac{۱}{۲}-\frac{۱}{۳}-\frac{۱}{۲}+\frac{۱}{۳})]$

$=\frac{۲}{۶}(۰)=۰$

yz: $\frac{۲}{۶}[۱-\frac{۱}{۲}(\sqrt{۳}-۱)+\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})+۱+\frac{۱}{۲}(۱-\sqrt{۳})+\frac{۱}{۲}(۱+\sqrt{۳})]$

$=\frac{۲}{۶}[۱+\frac{۱}{۲}+\frac{۱}{۲}+۱+\frac{۱}{۲}+\frac{۱}{۲}+\sqrt{۳}(-\frac{۱}{۲}+\frac{۱}{۲}-\frac{۱}{۲}+\frac{۱}{۲})]$

$=\frac{۲}{۶}(۳)=۱$

$z^۲$: $\frac{۲}{۶}(۱-\frac{۱}{۲}-\frac{۱}{۲}-۱+\frac{۱}{۲}+\frac{۱}{۲})=\frac{۲}{۶}(۰)=۰$

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

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

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

$$\hat{P}^{j} = \frac{l_j}{h}\sum_{R}\chi(R)^{j}\hat{R}$$

www.Prozheha.ir

$$\hat{P}^{E}(xz+yz+z^{2})=\frac{2}{6}\{(2)(xz+yz+z^{2})$$

$$+(-1)[-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz+z^{2}]$$

$$+(-1)[\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^{2}]$$

$$+0+0+0\}$$

$$=\frac{2}{6}\{[2+\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})-\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)]xz$$

$$+[2-\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)+\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})]yz$$

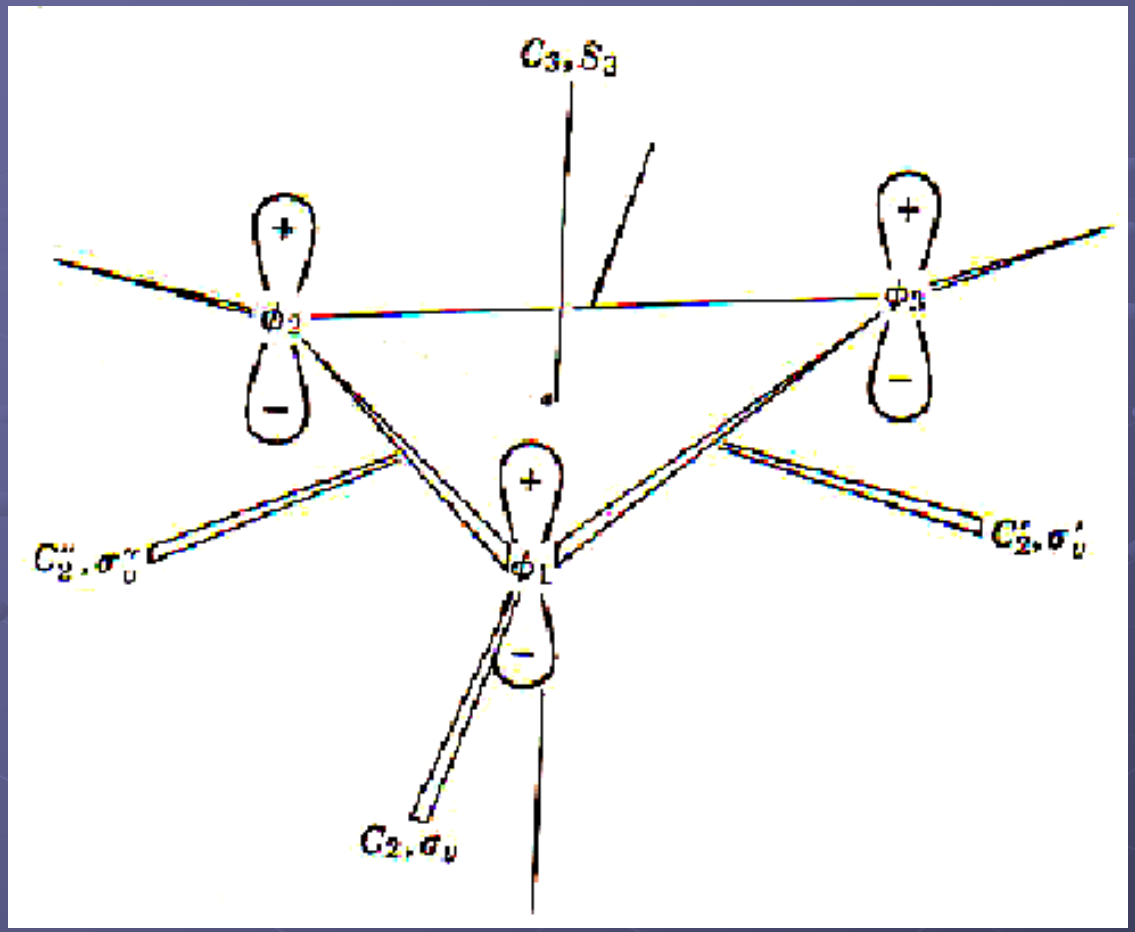
$$+(2-1-1)z^{2}\}$$

$$=\frac{2}{6}(3xz+3yz+0z^{2})$$

$$=xz+yz$$

www.Prozheha.ir

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



E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
۳	۰	−۱	−۳	۰	۱

$$A''_2 + E''$$

www.Prozheha.ir

$$\hat{P}^{A_1''} = \frac{1}{12}\sum_R \chi(R)^{A_1''}\hat{R}$$

$$\hat{P}^{A_1''}\phi_1 \approx (1)\hat{E}\phi_1 + (1)\hat{C}_2\phi_1 + (1)\hat{C}_2'\phi_1 + (-1)\hat{C}_3\phi_1 + (-1)\hat{C}_3'\phi_1 + (-1)\hat{C}_3''\phi_1 + (-1)\hat{\sigma}_h\phi_1 + (-1)\hat{S}_3\phi_1 + (-1)\hat{S}_3^5\phi_1 + (1)\hat{\sigma}_d\phi_1 + (1)\hat{\sigma}_d'\phi_1 + (1)\hat{\sigma}_d''\phi_1$$

$$\hat{C}_2\phi_1 = \phi_2$$

$$\hat{C}_2'\phi_1 = \phi_3$$

$$\hat{P}^{A_1''}\phi_1 \approx \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = 4(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \approx \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

www.Prozheha.ir

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

$$\int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) d\tau$$

$$= \int (\phi_1^2 + \phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_3 + \phi_2\phi_1 + \phi_2^2 + \phi_2\phi_3 + \phi_3\phi_1 + \phi_3\phi_2 + \phi_3^2) d\tau$$

$$= \int \phi_1^2 d\tau + \int \phi_1\phi_2 d\tau + \cdots,$$

$$= 1 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 1$$

$$= 3$$

$$\hat{P}^{xy}\phi_1 \approx (2)\hat{E}\phi_1 + (-1)\hat{C}_2\phi_1 + (-1)\hat{C}'_2\phi_1 + (0)\hat{C}_3\phi_1$$
$$+ (0)\hat{C}'_3\phi_1 + (0)\hat{C}''_3\phi_1 + (-2)\hat{\sigma}_h\phi_1 + (1)\hat{S}_3\phi_1$$
$$+ (1)\hat{S}^2_3\phi_2 + (0)\hat{\sigma}_v\phi_1 + (0)\hat{\sigma}'_v\phi_1 + (0)\hat{\sigma}''_v\phi_1$$
$$= 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \approx 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$$

$$(1/\sqrt{6})(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$\hat{C}_2\left[\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)\right] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1)$$

$$(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) - \left(-\frac{1}{2}\right)(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$= 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1 + \phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_3$$

$$= \frac{3}{2}\phi_2 - \frac{3}{2}\phi_3 \approx \phi_2 - \phi_3$$

$$(1/\sqrt{2})(\phi_2 - \phi_3)$$

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

$$= \frac{1}{\sqrt{12}}\int (2\phi_1\phi_2 - 2\phi_1\phi_3 - \phi_2^2 + \phi_2\phi_3 - \phi_2\phi_3 + \phi_3^2)\,d\tau$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}}\left(2\int \phi_1\phi_2\,d\tau - 2\int \phi_1\phi_3\,d\tau - \int \phi_2^2 d\tau + \cdots\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}}[2(0) - 2(0) - 1 + 0 - 0 + 1] = 0$$

www.Prozheha.ir

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 هریك از آنها نسبت به تقارن A_2'' SALC متعامد می‌باشند.

www.Prozheha.ir

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

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

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

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

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

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

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

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

www.Prozheha.ir

$$(\phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3)$$

$$+(\phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3)$$

$$2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_2 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_3$$

$$\varepsilon + \varepsilon^* = (\cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3) + (\cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3)$$

$$= 2 \cos 2\pi/3 = 2\left(-\frac{1}{2}\right) = -1$$

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

$$(\phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3)$$

$$-(\phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3)$$

$$(\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_3$$

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon^*)}{i} = \frac{(\cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3) - (\cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3)}{i}$$

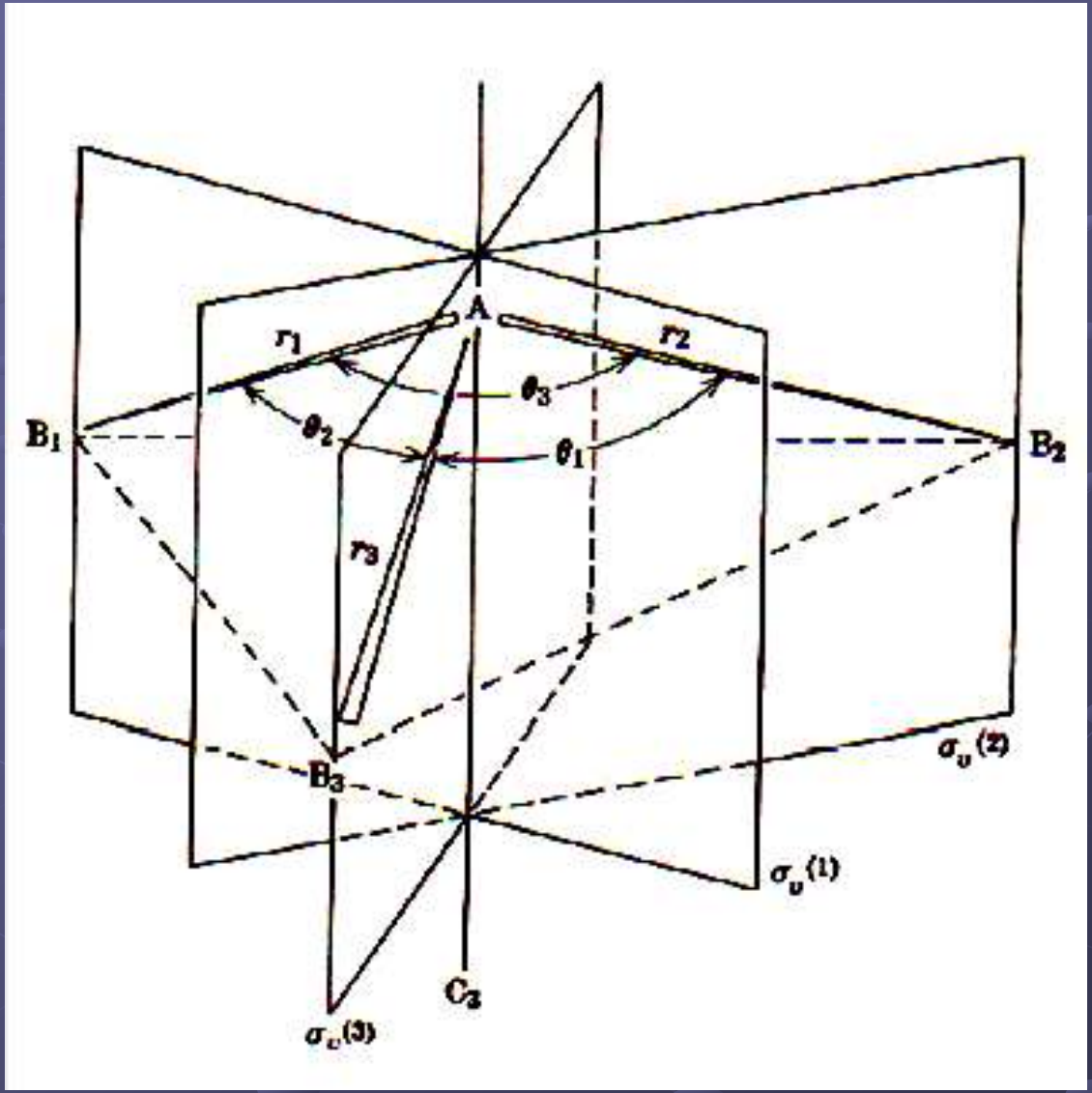
$$= (2i \sin 2\pi/3)/i$$

$$= 2 \sin 2\pi/3 = 2\ (\sqrt{3}/2) = \sqrt{3}$$

$$\phi_2 - \phi_3$$

www.Prozheha.ir

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



www.Prozheha.ir

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

$$\hat{E}(\Delta r_1) = \Delta r_1 \qquad \hat{E}(\Delta\theta_1) = \Delta\theta_1$$

$$\hat{C}_3(\Delta r_1) = \Delta r_2 \qquad \hat{C}_3(\Delta\theta_1) = \Delta\theta_2$$

$$\hat{C}_3^2(\Delta r_1) = \Delta r_3 \qquad \hat{C}_3^2(\Delta_1) = \Delta\theta_3$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\hat{C}_3^2(\Delta r_2) = \Delta r_1 \qquad \hat{C}_3^2(\Delta\theta_2) = \Delta\theta_1$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

www.Prozheha.ir

اوپراتورهای تصویر:

$$\hat{P}^{A}(\Delta r_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_1)+(1)\hat{C}_2(\Delta r_1)+(1)\hat{C}_2^2(\Delta r_1) = (1)\Delta r_1)+(1)\Delta r_2+(1)\Delta r_3$$

$$= \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3$$

$$\hat{P}^{A}(\Delta \theta_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta \theta_1)+(1)\hat{C}_2(\Delta \theta_1)+(1)\hat{C}_2^2(\Delta \theta_1) = (1)\Delta \theta_1+(1)\Delta \theta_2+(1)\Delta \theta_3$$

$$= \Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3$$

$$\hat{P}^{E(1)}(\Delta r_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_1)+\varepsilon \hat{C}_2(\Delta r_1)+\varepsilon^* \hat{C}_2^2(\Delta r_1) = \Delta r_1+\varepsilon \Delta r_2+\varepsilon^* \Delta r_3$$

$$\hat{P}^{E(2)}(\Delta r_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_1)+(\varepsilon^*)\hat{C}_2(\Delta r_1)+(\varepsilon)\hat{C}_2^2(\Delta r_1) = \Delta r_1+\varepsilon^* \Delta r_2+\varepsilon \Delta r_3$$

$$\hat{P}^{E(1)}(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_1 + \varepsilon \Delta \theta_2 + \varepsilon^* \Delta \theta_3$$

$$\hat{P}^{E(2)}(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_1 + \varepsilon^* \Delta \theta^2 + \varepsilon \Delta \theta_3$$

www.Prozheha.ir

$$\left.\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ S_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2 + \Delta\theta_3) \end{aligned}\right\} A_1$$

$$\left.\begin{aligned} S_{3,0} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{3,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{4,0} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2 - \Delta\theta_3) \\ S_{4,1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\theta_2 - \Delta\theta_3) \end{aligned}\right\} E$$

www.Prozheha.ir

فصل ششم: نظریه اوربیتال مولکولی ازدیدگاه تقارن

www.Prozheha.ir

تقریب LCAO:

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

$$\psi_k = \sum_i c_{ik}\phi_i$$

$$\int \phi_i \phi_i d\tau = 1$$

www.Prozheha.ir

معادلات سکولار:

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

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

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

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

$$H_{ii} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_i d\tau \qquad H_{ij} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j d\tau$$

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

www.Prozheha.ir

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

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

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

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

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

www.Prozheha.ir

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:

$$\psi_i = N_i \sum_j a_{ij}\phi_j \qquad \int \psi_i \psi_i d\tau = 1$$

$$\frac{1}{N_i^2} = \int (\sum_j a_{ij}\phi_j)^2 d\tau =$$

$$= \sum_j a_{ij}^2 \int \phi_i \phi_j d\tau + \sum_{\substack{j,k \\ (j \neq k)}} a_{ij} a_{ik} \int \phi_j \phi_k d\tau = \sum_j a_{ij}^2 + 0$$

در نتیجه:

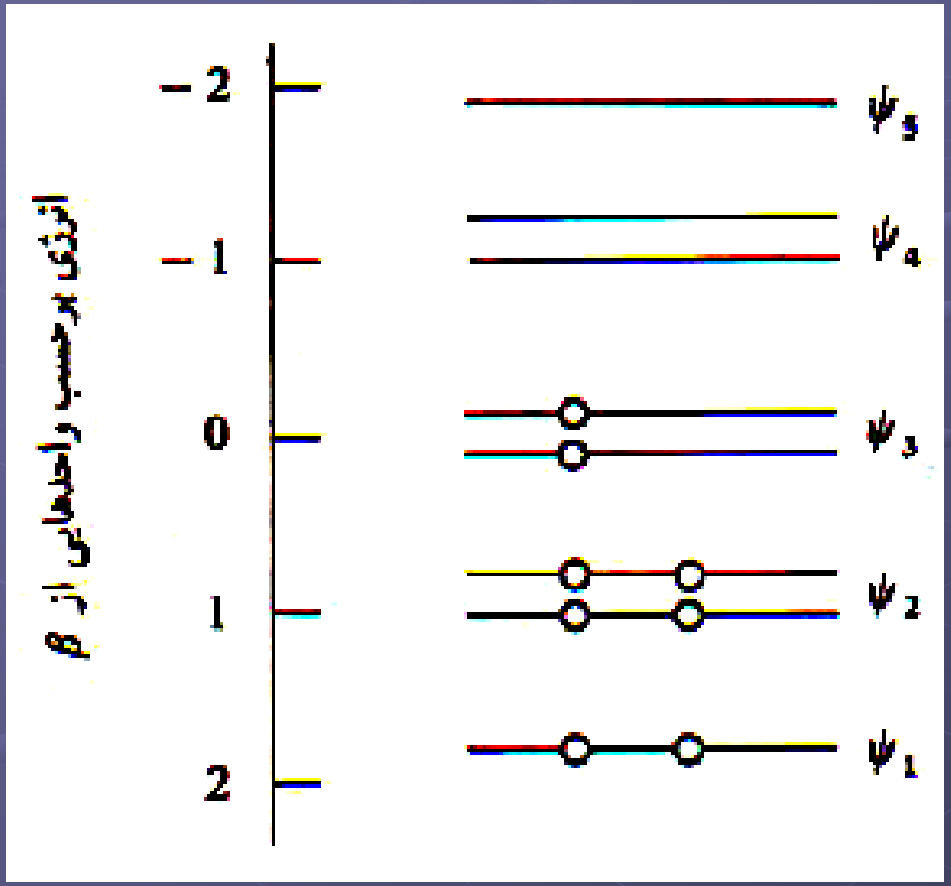
$$N_i = \frac{1}{\sqrt{\sum_j a_{ij}^2}} \quad \text{یا} \quad \frac{1}{N_i^2} = \sum_j a_{ij}^2$$

در مواردی که $\alpha_{ij} = 0$ باشد:

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

www.Prozheha.ir

نمودارهای تراز انرژی:

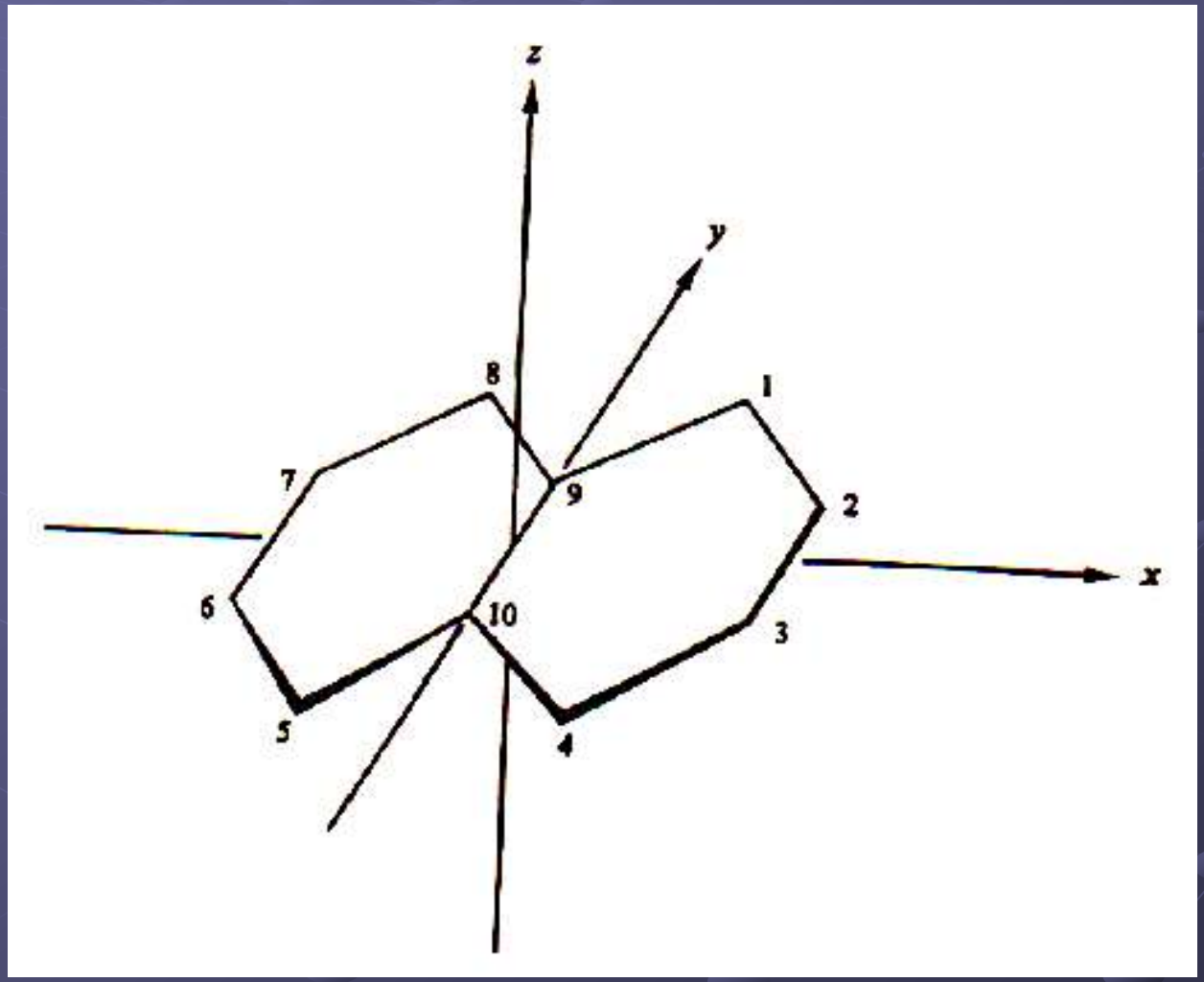


پر شدن الکترونها در اوربیتالهای مولکولی نیز از قاعده هوند و اصل طرد پائولی تبعیت می کند.

www.Prozheha.ir

ماهیت تشکیل پیوند در اوربیتالها:

مثال- اوربیتالهای π در مولکول نفتالن:



www.Prozheha.ir

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & \cdots & H_{1,10}-ES_{1,10} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E & & & \\ & & H_{33}-E & & \\ & & & \ddots & \\ H_{10,1}-ES_{10,1} & & \cdots & & H_{10,10}-E \end{vmatrix} = 0$$

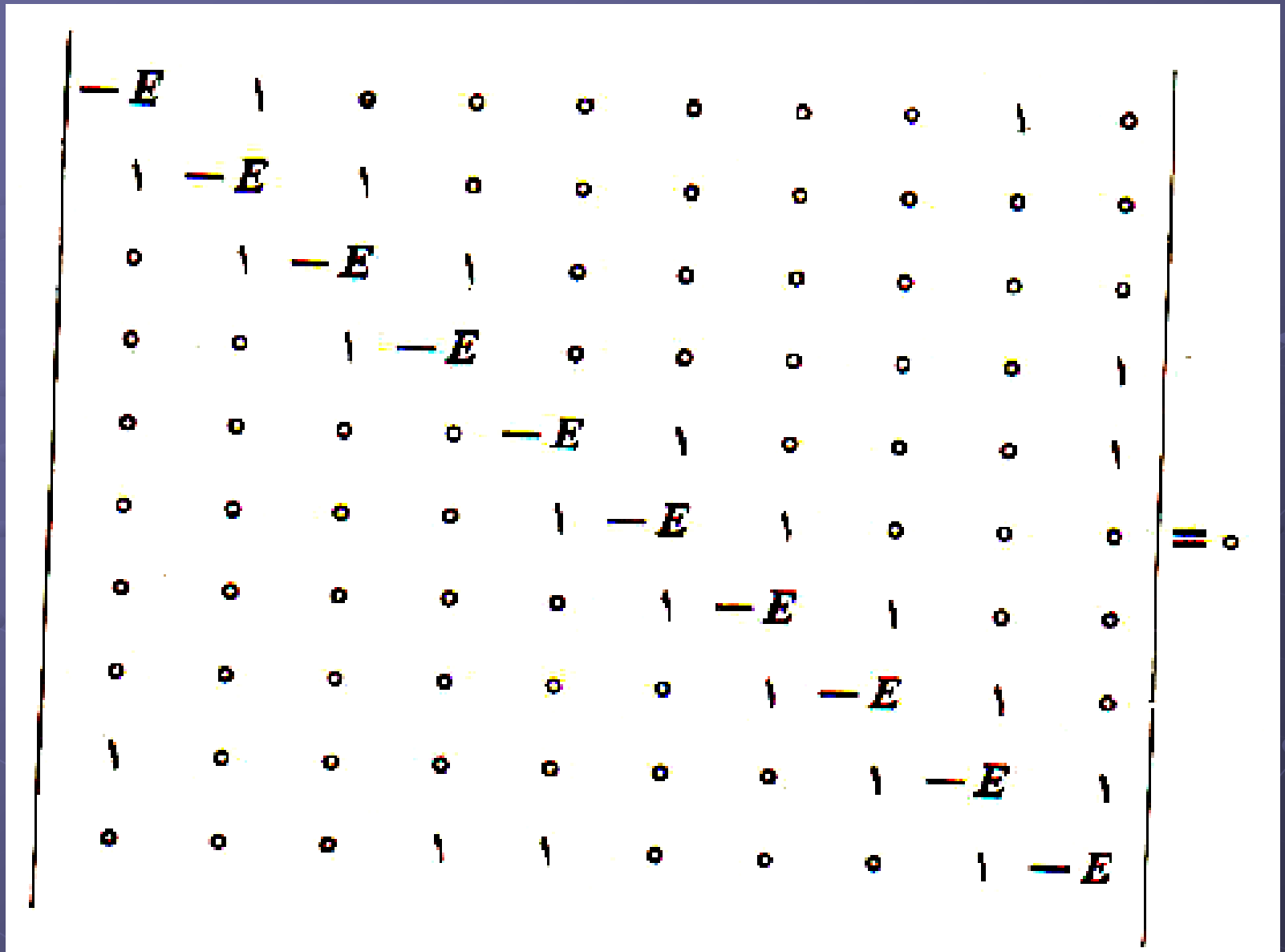
$$H_{11}=H_{22}=H_{33}=\cdots=H_{99}=H_{10,10}=\alpha=0$$

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

$$H_{11}=H_{12}=H_{13}=\ldots=H_{99}=H_{10,10}=\alpha=0$$

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

$$H_{12}=H_{23}=H_{34}=H_{56}=H_{67}=H_{78}=H_{89}=H_{9,10}=H_{19}=H_{4,10}=H_{5,10}=\beta=1$$



www.Prozheha.ir

قطعه بندی تقارنی معادلات سکولار:

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

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = 0 \qquad \int \psi_i \hat{H} \psi_j d\tau = 0$$

www.Prozheha.ir

مراحل:

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

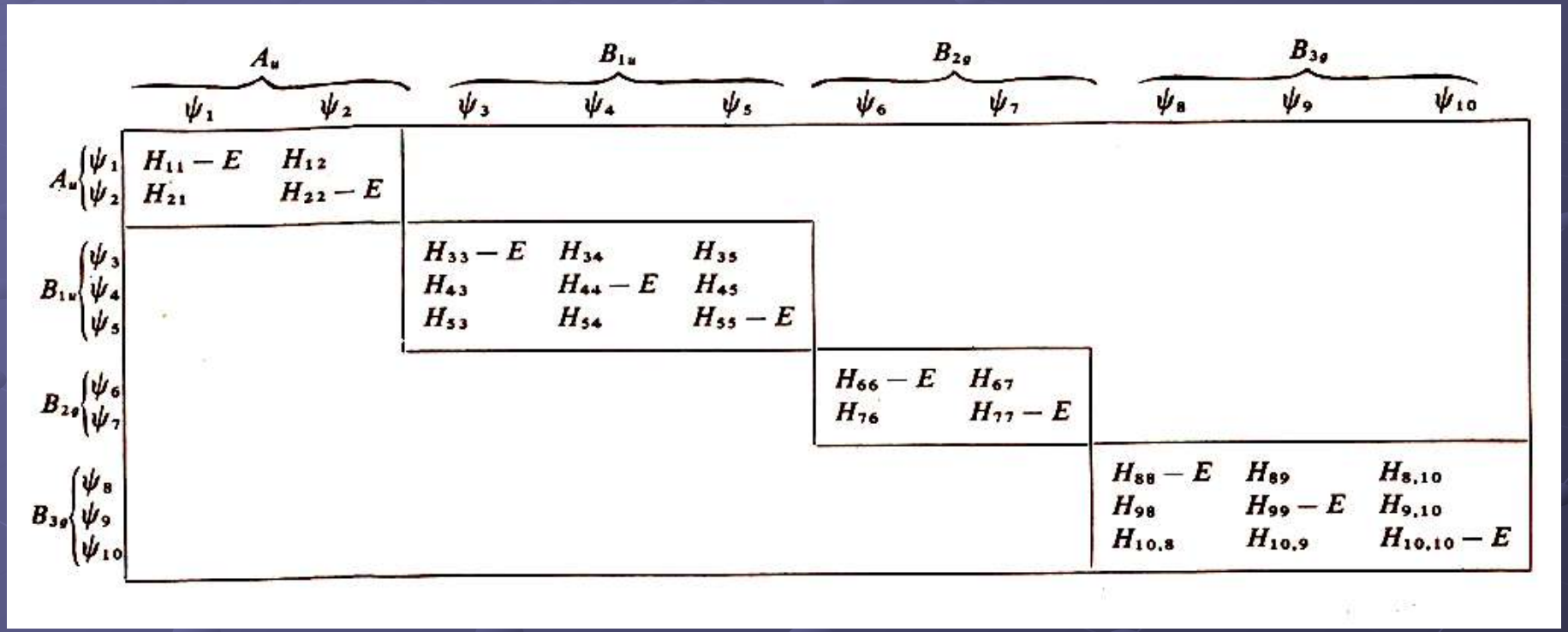
۲- ترکیب اوربیتالهای پایه برای تشکیل ترکیبات خطی مربوط به نمایشهای کاهش ناپذیر.

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

www.Prozheha.ir

مثال- مولکول نفتالن

$$\Gamma_{\pi} = 2A_u + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{3g}$$



www.Prozheha.ir

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

www.Prozheha.ir

سیستمهای هیدرو کربنهای حلقوی:

مثال- مولکول بنزن:

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_π	۶	۰	۰	۰	−۲	۰	۰	۰	۰	−۶	۲	۰

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

با استفاده از زیر گروه C_6 داریم:

www.Prozheha.ir

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	−1	1	−1	1	−1
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$
Γ_ϕ	6	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\phi = A + B + E_1 + E_2$$

www.Prozheha.ir

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:

$$\hat{P}\phi_1 = \chi(E)\hat{E}\phi_1 + \chi(C_6)\hat{C}_6\phi_1 + \chi(C_6^2)\hat{C}_6^2\phi_1 + \chi(C_6^3)\hat{C}_6^3\phi_1 + \chi(C_6^4)C_6^4\phi_1 + \chi(C_6^5)\hat{C}_6^5\phi_1$$

$$= \chi(E)\phi_1 + \chi(C_6)\phi_2 + \chi(C_6^2)\phi_3 + \chi(C_6^3)\phi_4 + \chi(C_6^4)\phi_5 + \chi(C_6^5)\phi_6$$

$$A: \quad \psi_1 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$B: \quad \psi_2 = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6$$

$$E_1: \begin{cases} \psi_3 = \phi_1 + \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon\phi_5 + \varepsilon^*\phi_6 \\ \psi_4 = \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 + \varepsilon\phi_6 \end{cases}$$

$$E_2: \begin{cases} \psi_5 = \phi_1 - \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 - \varepsilon\phi_6 \\ \psi_6 = \phi_1 - \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon\phi_5 - \varepsilon^*\phi_6 \end{cases}$$

www.Prozheha.ir

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

$$\psi(E_1 a) = \psi_3 + \psi_4$$

$$\begin{aligned}\psi(E_1 a) &= 2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_3 - 2\phi_4 \\ &\quad - (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_6 \\ &= 2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6\end{aligned}$$

$$\psi(E_1 b) = (\psi_3 - \psi_4)/i$$

$$\begin{aligned}\psi(E_1 b) &= [(\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_3 - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_6]/i \\ &= -\sqrt{3}\phi_2 - \sqrt{3}\phi_3 + \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6\end{aligned}$$

www.Prozheha.ir

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

$$\psi(E_2 a) = \psi_5 + \psi_6 = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi(E_2 b) = (\psi_5 - \psi_6)/i = -\sqrt{3}\phi_2 + \sqrt{3}\phi_3 - \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6$$

توابع موجی اوربیتالهای مولکولی به صورت زیر است:

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

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

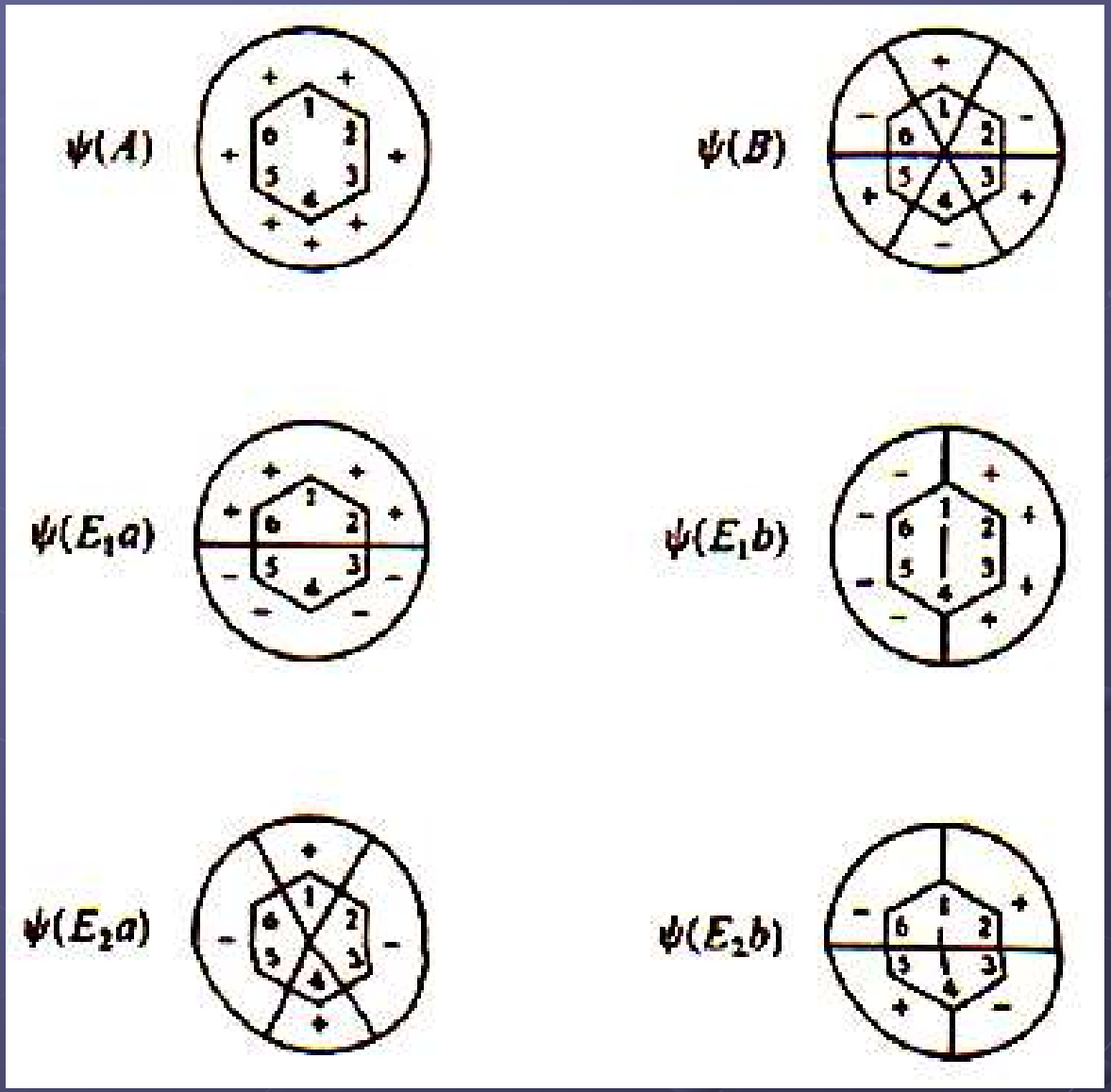
$$\psi(E_1 a) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(E_1 b) = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

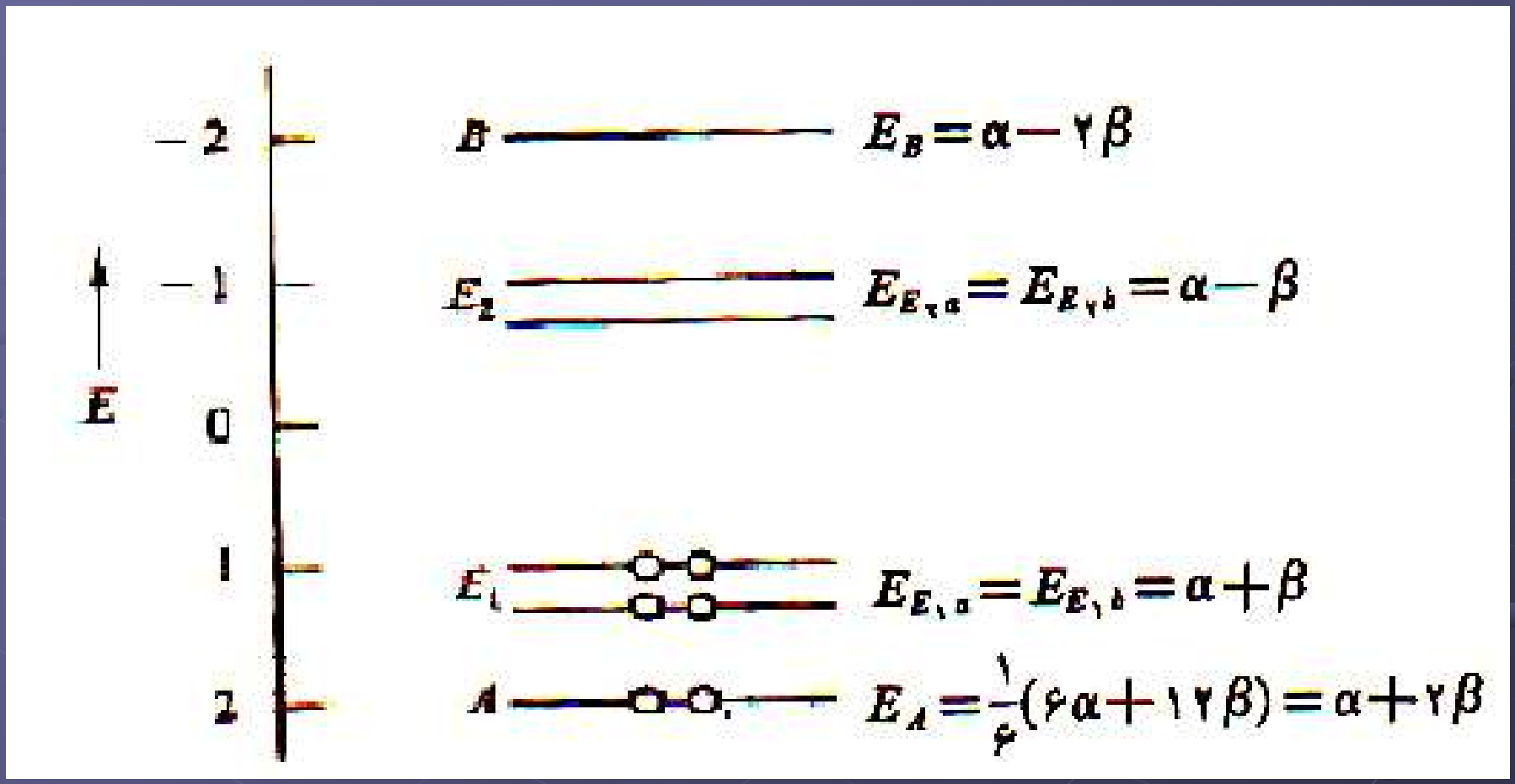
$$\psi(E_2 a) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_2 b) = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

نمایش نموداری اوربیتالهای مولکولی بنزن:



محاسبه انرژی اوربیتالهای مولکولی با استفاده از تقریب هوکل:



www.Prozheha.ir

انرژی رزنانس:

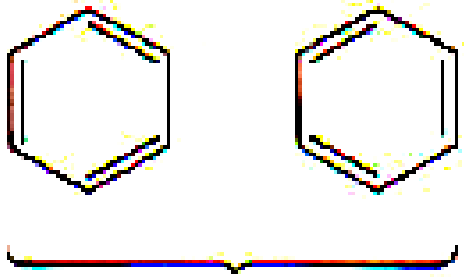
با توجه به نمودار سطوح انرژی در بنزن انرژی کل سیستم برابر است با:

$$E_T = ۲(۲\beta) + ۲(\beta) = ۸\beta$$

www.Prozheha.ir

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

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



ساختارهای ککوله

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

$$\left. + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 \, d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 \, d\tau \right)$$

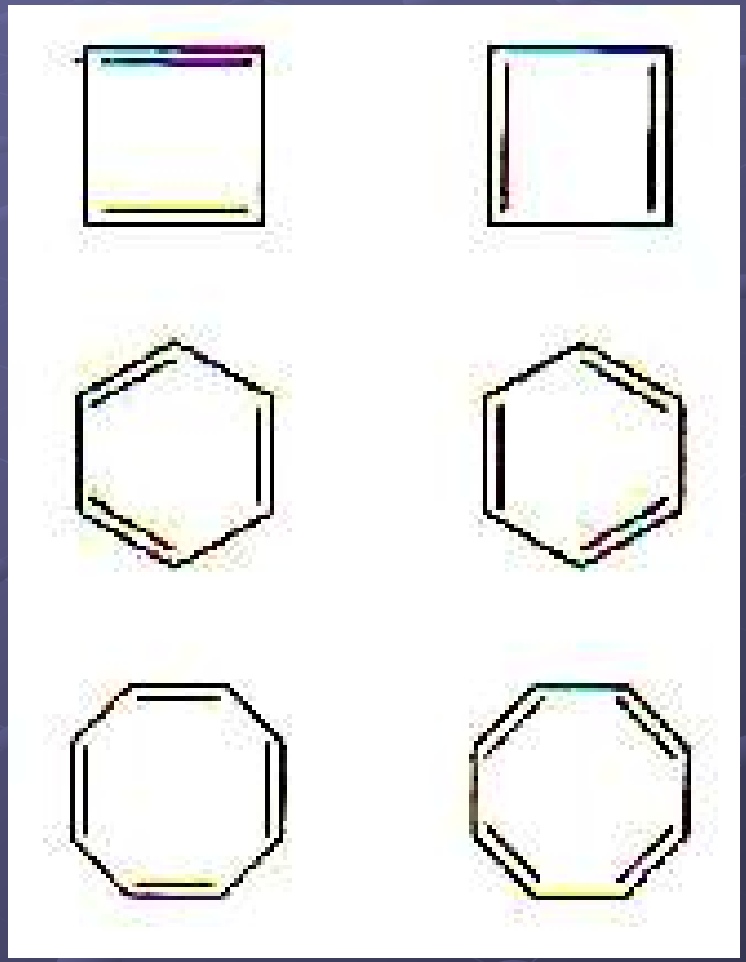
$$= \frac{1}{2}(2\alpha + 2\beta) = \beta$$

$$E_2 = -\beta$$

www.Prozheha.ir

قاعده 4n + 2:

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



www.Prozheha.ir

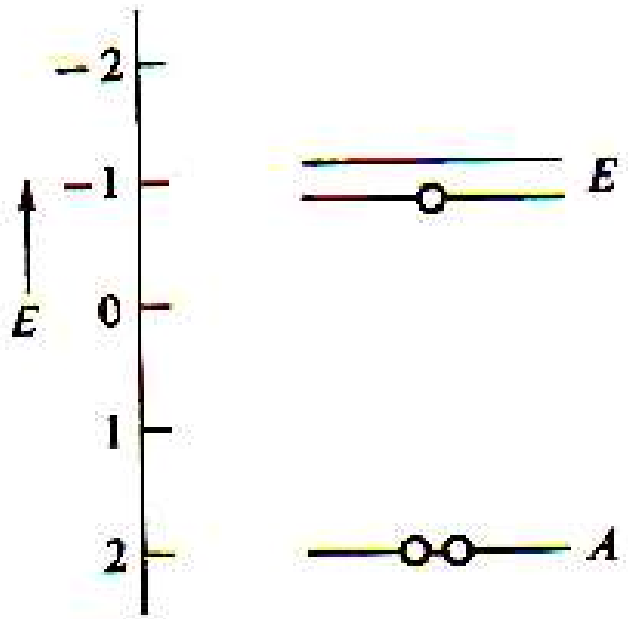
مثال ۲- مولکول C_3H_3 (D_{3h}):

$$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \qquad \alpha + 2\beta$$

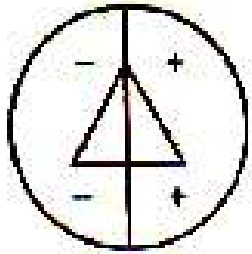
$$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \qquad \left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} \quad \alpha - \beta$$

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

www.Prozheha.ir



Ea



Eb

A

$C_3H_3^+$ 2

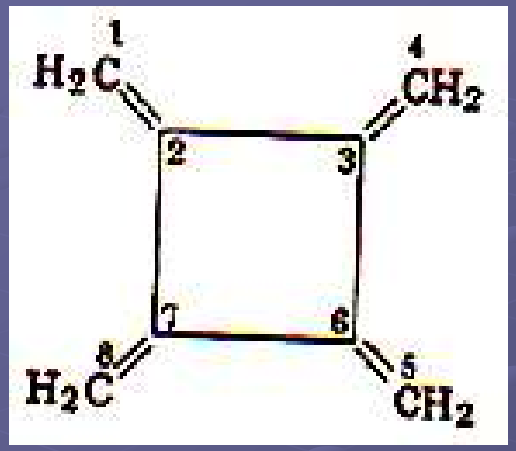
C_3H_3 1

$C_3H_3^-$ 0

www.Prozheha.ir

موارد عمومی نحوه تشکیل اوربیتالهای مولکولی π:

مثال ۱- ترامتیل سیکلوبوتان:



D_{2h}	E	$2C_2$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_π	۸	۰	۰	۰	−۴	۰	۰	−۸	۰	۴

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

$$\Gamma'_\pi = A_{2u} + B_{1u} + E_g$$

$$\psi_{A_{2u}} = N(a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7 + a_8\phi_8)$$

$$\psi_{A_{2u}} = N(a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7) + N(a_1\phi_1 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_8\phi_8)$$

مجموعهٔ داخلی — مجموعهٔ خارجی

$$\psi_{A^1} = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) \qquad \psi_{B^1} = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$\psi_{A^0} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) \qquad \psi_{B^0} = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_{Ea^1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_6) \qquad \psi_{E^0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_5)$$

$$\psi_{Eb^1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_7) \qquad \psi_{Eb^0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_8)$$

www.Prozheha.ir

$$\begin{vmatrix} H_{A^1A^1} - E & H_{A^1A^2} \\ H_{A^2A^1} & H_{A^2A^2} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{A^1A^1} = \int \psi_{A^1} \mathcal{H} \psi_{A^1} d\tau = \frac{1}{4} \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \mathcal{H} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = \phi_4) d\tau$$

$$= \frac{1}{4} \left(\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau \right.$$

$$\left. + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_3 d\tau + \cdots + \int \phi_4 \mathcal{H} \phi_4 d\tau \right)$$

$$= \frac{1}{4} (\alpha + \beta + 0 + \cdots + \alpha)$$

$$= \frac{1}{4} (2\alpha + 2\beta) = \alpha + 2\beta$$

www.Prozheha.ir

$$H_{A^0A^0} = \int \psi_{A^0} \mathcal{H} \psi_{A^0} d\tau = \frac{1}{4} \int (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)\mathcal{H}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) d\tau$$

$$= \frac{1}{4}(2\alpha) = \alpha$$

$$H_{A^i A^0} = H_{A^0 A^i} = \int \psi_{A^0} \mathcal{H} \psi^{A_i} d\tau$$

$$= \frac{1}{4} \int (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)\mathcal{H}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) d\tau$$

$$= \frac{1}{4}(2\beta) = \beta$$

www.Prozheha.ir

$$\begin{vmatrix} ۲-E & ۱ \\ ۱ & -E \end{vmatrix} = ۰$$

$$E_A = (۱+\sqrt{۲}),\ (۱-\sqrt{۲})$$

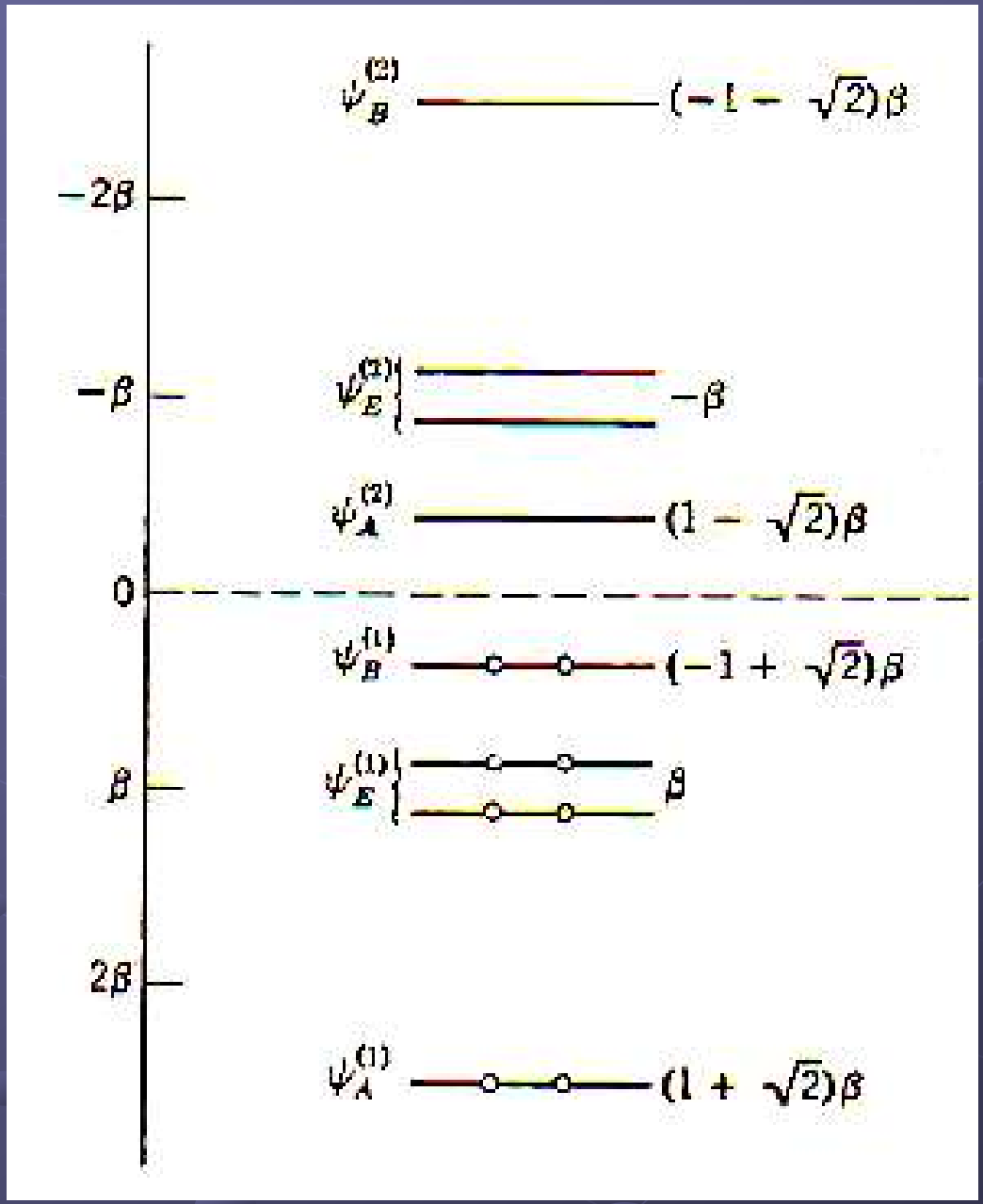
$$\begin{vmatrix} H_{B^۱B^۱}-E & H_{B^۱B^۰} \\ H_{B^۰B^۱} & H_{B^۰B^۰}-E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -۲-E & ۱ \\ ۱ & -E \end{vmatrix} = ۰$$

$$E_B = (\sqrt{۲}-۱) \quad ، \quad (-\sqrt{۲}-۱)$$

$$\begin{vmatrix} H_{E^۱E^۱}-E & H_{E^۱E^۰} \\ H_{E^۰E^۱} & H_{E^۰E^۰}-E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E & ۱ \\ ۱ & -E \end{vmatrix} = ۰$$

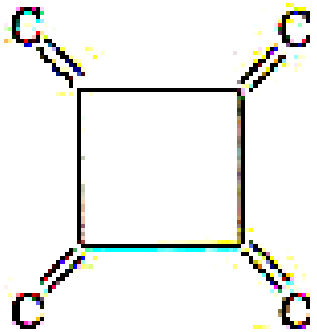
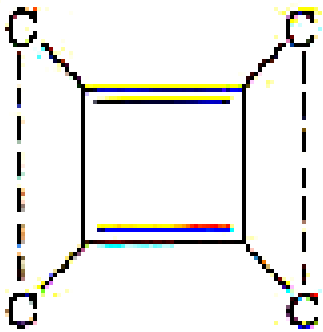
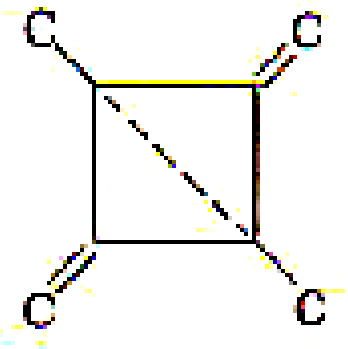
$$E_E = \pm ۱$$

www.Prozheha.ir



www.Prozheha.ir

محاسبه انرژی عدم استقرار در مولکول تترامتیل سیکلوبوتان:

$$c_1(H_{A^1A^1} - E) + c_2 H_{A^1A^2} = 0 = c_1(\alpha - E) + c_2$$

$$c_1 H_{A^1A^2} + c_2(H_{A^2A^2} - E) = 0 = c_1 - c_2 E$$

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{1}{\alpha - E} \qquad \frac{c_1}{c_2} = E$$

www.Prozheha.ir

$$\frac{c_1}{c_0} = -\frac{1}{2-1-\sqrt{2}} = -\frac{1}{1-\sqrt{2}} = \frac{1}{0.414} = 2.414$$

$$\frac{c_1}{c_0} = 1+\sqrt{2} = 2.414$$

$$c_1^2 + c_0^2 = 1 \qquad c_0 = 0.3827 \text{ و } c_1 = 0.9239$$

$$\psi_2^{(1)} = c_1\psi_{2'} + c_0\psi_{2''}$$

$$= (0.9239)\left(\frac{1}{2}\right)(\phi_2+\phi_4+\phi_6+\phi_7)$$

$$+(0.3827)\left(\frac{1}{2}\right)(\phi_1+\phi_3+\phi_5+\phi_8)$$

$$= 0.1913(\phi_1+\phi_3+\phi_5+\phi_8)+0.4619(\phi_2+\phi_4+\phi_6+\phi_7)$$

$$\psi_3^{(1)} = 0.4619(\phi_1-\phi_3+\phi_5-\phi_8)$$

$$+0.1913(\phi_2-\phi_4+\phi_6-\phi_7)$$

$$\psi_{E_0}^{(1)} = 0.5000(\phi_1+\phi_3-\phi_5-\phi_6)$$

$$\psi_{E_0}^{(1)} = 0.5000(\phi_2+\phi_4-\phi_7-\phi_8)$$

www.Prozheha.ir

$$\psi_A^{(1)}: \quad 2 \times (0.262)(0.262) = 0.428$$

$$\psi_B^{(1)}: \quad 2 \times (0.191)(-0.191) = -0.074$$

$$\psi_{Ea}^{(1)}: \quad 2 \times (0.500)(0) = 0.000$$

$$\psi_{Eb}^{(1)}: \quad 2 \times (0.500)(0) = 0.000$$

$$0.354$$

$$\psi_A^{(1)}: \quad 2 \times (0.191)(0.262) = 0.176$$

$$\psi_B^{(1)}: \quad 2 \times (0.262)(0.191) = 0.176$$

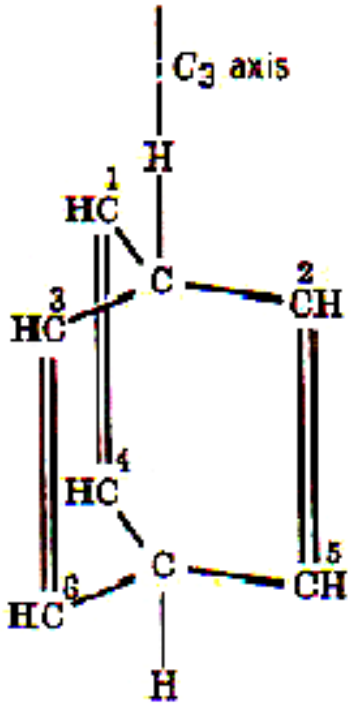
$$\psi_{Ea}^{(1)}: \quad 2 \times (0.500)(0.500) = 0.500$$

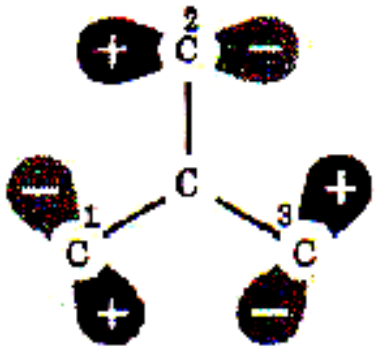
$$\psi_{Eb}^{(1)}: \quad 2 \times (0)(0) = 0.000$$

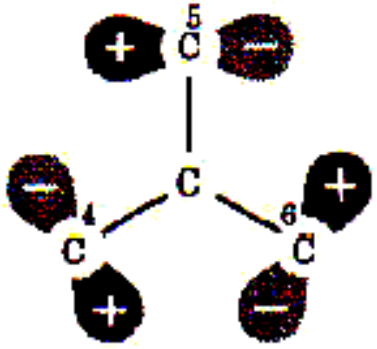
$$0.852$$

www.Prozheha.ir

مثال ۲- بی سیکلواکتاتری ان:







D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_π	۶	۰	۰	۰	۰	−۲

$$\Gamma_\pi = A_2' + A_2'' + E' + E''$$

www.Prozheha.ir

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

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

$$E: \left\{ \begin{matrix} 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \\ \phi_2 - \phi_3 \end{matrix} \right\} , \left\{ \begin{matrix} 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 \\ \phi_5 - \phi_6 \end{matrix} \right\}$$

$$\sigma_h(\phi_1) \rightarrow \phi_4 \quad \sigma_h(\phi_4) \rightarrow \phi_1$$
$$\sigma_h(\phi_2) \rightarrow \phi_5 \quad \sigma_h(\phi_5) \rightarrow \phi_2$$
$$\sigma_h(\phi_3) \rightarrow \phi_6 \quad \sigma_h(\phi_6) \quad \phi_3$$

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

$$\sigma_v(\phi_1) \rightarrow -\phi_1 \quad \sigma_v(\phi_4) \rightarrow -\phi_4$$
$$\sigma_v(\phi_2) \rightarrow -\phi_2 \quad \sigma_v(\phi_5) \rightarrow -\phi_5$$
$$\sigma_v(\phi_3) \rightarrow -\phi_3 \quad \sigma_v(\phi_6) \rightarrow -\phi_6$$

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

$$\psi_{A''_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'_3} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi_{E'_4} = \phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi_{E''_3} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$\psi_{E''_4} = \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6$$

www.Prozheha.ir

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

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

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

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

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

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

www.Prozheha.ir

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

انرژی	اوربیتال	انرژی	اوربیتال
$\alpha+\beta$	A_2'	$\alpha-\beta$	A'
$\alpha+\beta$	E'	$\alpha-\beta$	E''

www.Prozheha.ir

$$E_{A'_1} = \frac{1}{6}\int (\phi_1+\phi_2+\phi_3-\phi_4-\phi_5-\phi_6) \times \mathcal{H}(\phi_1+\phi_2+\phi_3-\phi_4-\phi_5-\phi_6)d_\tau$$

$$= \frac{1}{6}\Big(\int \phi_1\mathcal{H}\phi_1 d_\tau + \int \phi_1\mathcal{H}\phi_2 d_\tau + \int \phi_1\mathcal{H}\phi_3 d_\tau - \int \phi_1\mathcal{H}\phi_4 d_\tau - \int \phi_1\mathcal{H}\phi_5 d_\tau - \int \phi_1\mathcal{H}\phi_6 d_\tau + \int \phi_2\mathcal{H}\phi_1 d_\tau + \cdots\Big)$$

$$= \frac{1}{6}(\alpha+\beta'+\beta'-\beta-\beta''-\beta''+B'+\cdots)$$

$$= \alpha-\beta+2\beta'-2\beta''$$

$$E_{E^*5} = \frac{1}{4}\int (\phi_2-\phi_3-\phi_5+\phi_6)\mathcal{H}(\phi_2-\phi_3-\phi_5+\phi_6)d_\tau$$

$$= \frac{1}{4}\Big(\int \phi_2\mathcal{H}\phi_2 d_\tau - \int \phi_2\mathcal{H}\phi_3 d_\tau - \int \phi_2\mathcal{H}\phi_5 d_\tau + \int \phi_2\mathcal{H}\phi_6 d_\tau + \int \phi_3\mathcal{H}\phi_2 d_\tau - \int \phi_3\mathcal{H}\phi_3 d_\tau + \cdots\Big)$$

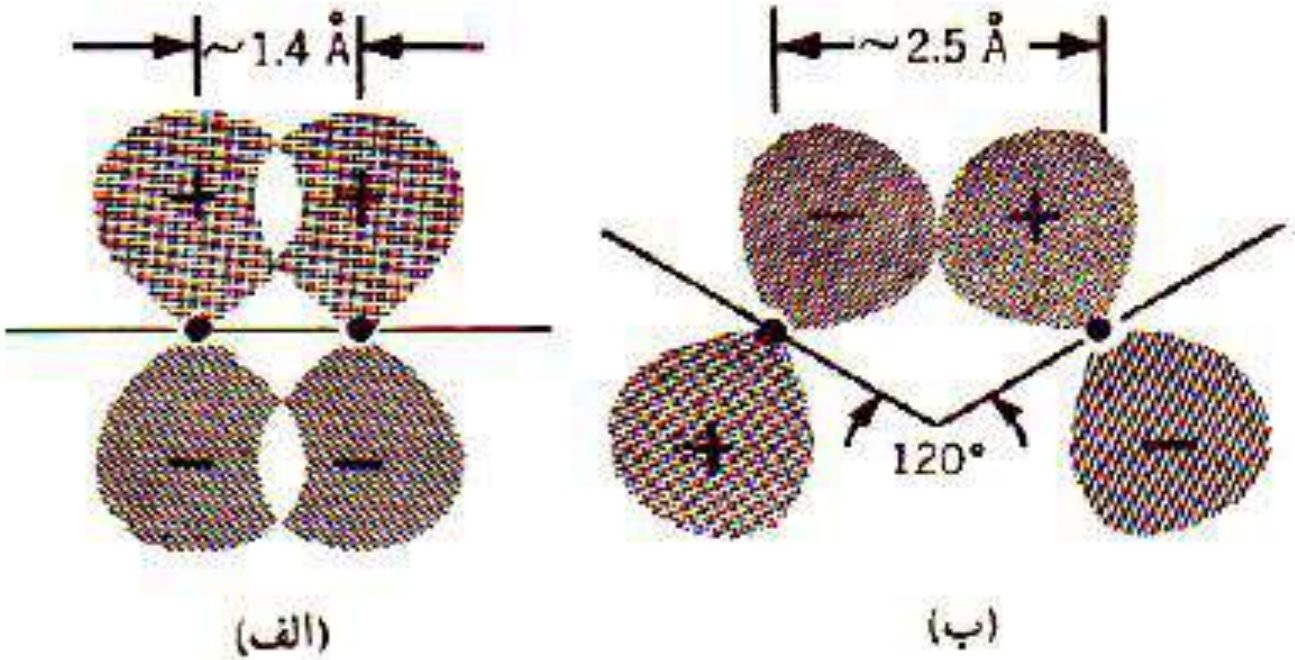
$$= \frac{1}{4}(\alpha-\beta'-\beta+\beta''-\beta'+\cdots)$$

$$= \alpha-\beta-\beta'+\beta''$$

$$E_{A'_2} = \alpha+\beta+2\beta'+2\beta''$$

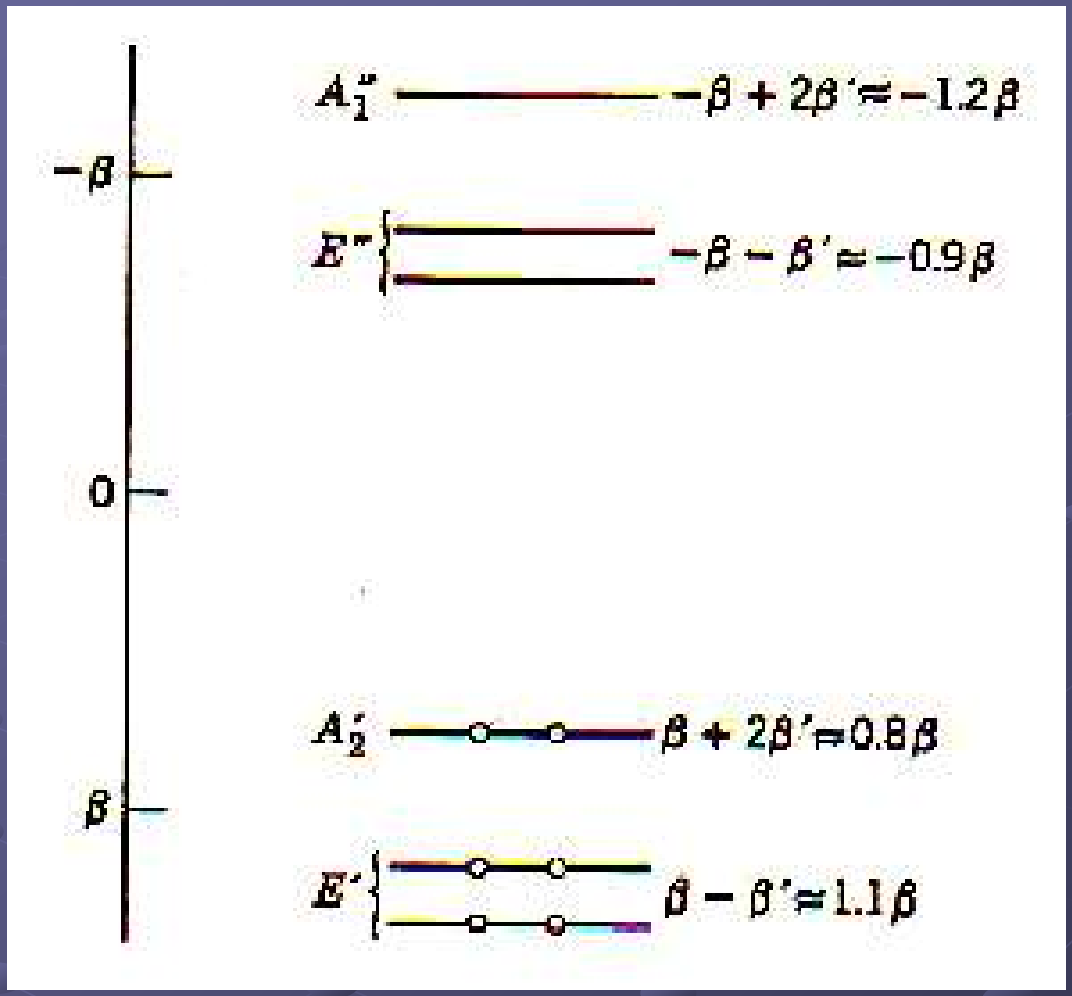
$$E_{E'} = \alpha+\beta-\beta'-\beta''$$

www.Prozheha.ir



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.

www.Prozheha.ir



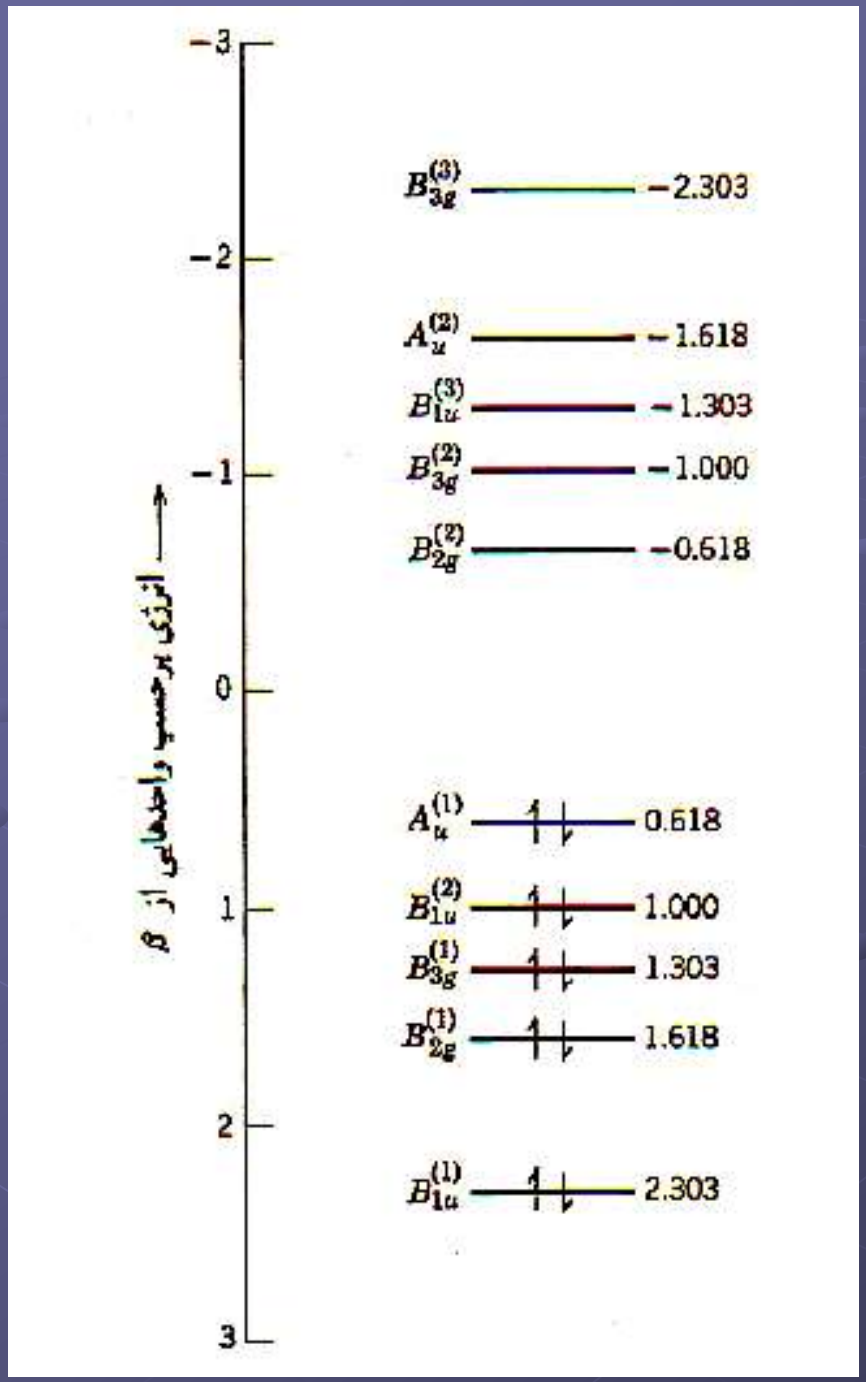
$$۴(\beta - \beta') + ۲(\beta + ۲\beta') = ۶\beta$$

انرژی شش الکترون موجود در اوربیتالها:

www.Prozheha.ir

انتقالات الکترونی در مولکول نفتالن:

ترازهای انرژی و آرایشهای الکترونی:



$$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}'^2 a_u^2$$

آرایشهای تک- تحریکی سطوح پایین

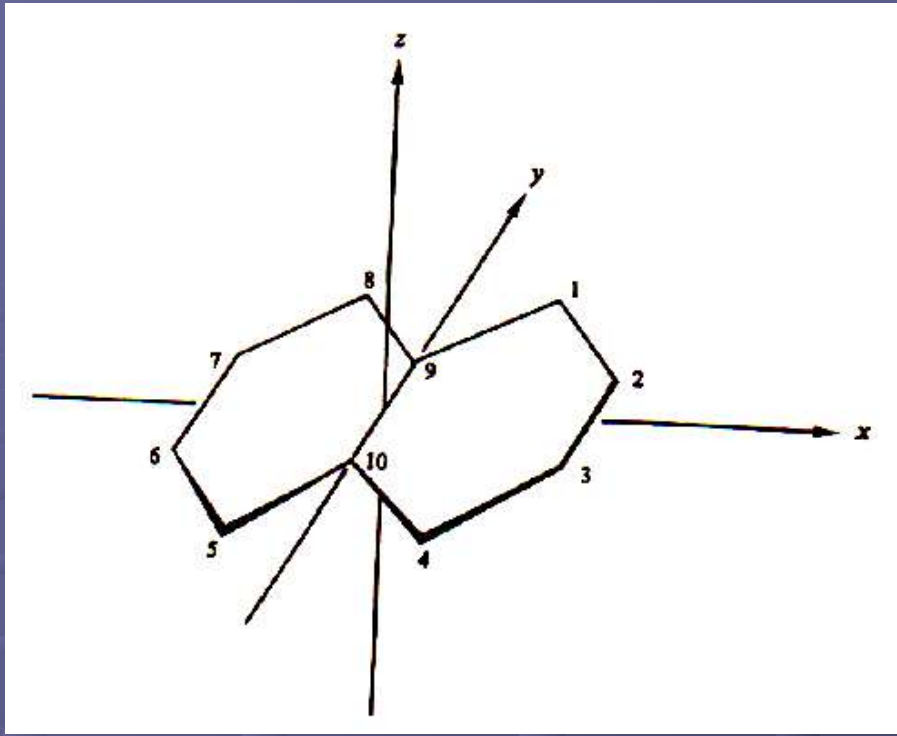
$B_{۲u}$: $b_{۱u}^{۲}b_{۱g}^{۲}b_{۲g}^{۲}b'^{۲}_{۱u}a_{u}b_{۲g}$ $E = ۰ر۶۱۸ - (-۰ر۶۱۸) = ۱ر۲۳۶$

$B_{۲u}$: $b_{۱u}^{۲}b_{۱g}^{۲}b_{۲g}^{۲}b_{۱u}'^{۲}a_{u}b_{۲g}$ $E = ۰ر۶۱۸ - (-۱ر۰۰۰) = ۱ر۶۱۸$

$B_{۲u}$: $b_{۱u}^{۲}b_{۱g}^{۲}b_{۲g}^{۲}b'_{۱u}a_{u}^{۲}b_{۲g}$ $E = ۱ر۰۰۰ - (-۰ر۶۱۸) = ۱ر۶۱۸$

www.Prozheha.ir

قواعد انتخاب:



جهشهای الکترونی درنفتالین

علامت	قطبش	انرژی CM^{-1}
$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$	محور بلند	۳۱,۸۰۰
$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$	محور کوتاه	۳۴,۷۰۰
$A_{1g} \rightarrow B_{3u}$	محور بلند	۴۵,۲۰۰

www.Prozheha.ir

تبادل آرایشی:

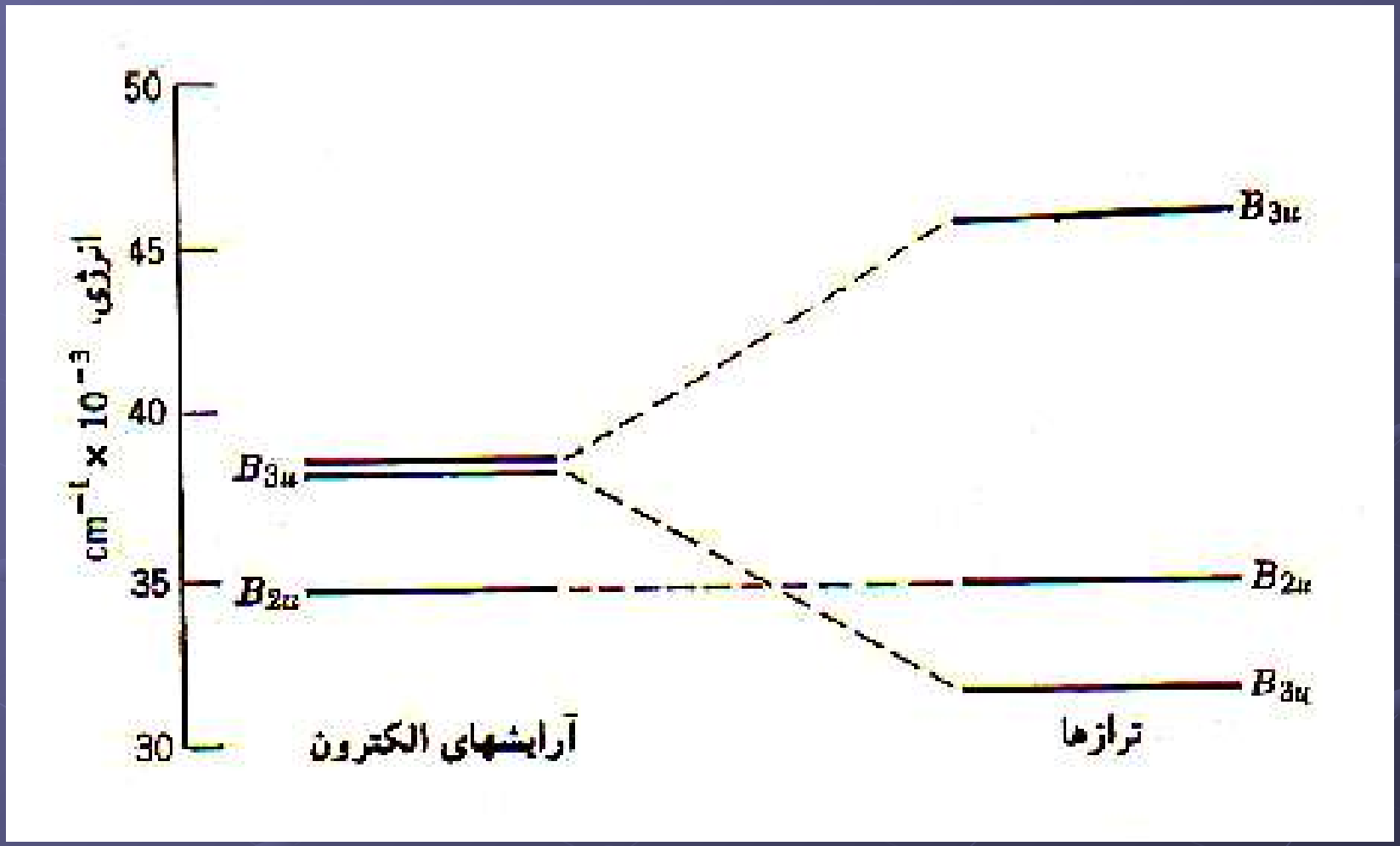
انتگرال زیر وقتی مقدار مخالف صفر دارد که دو تابع موج مربوط به یک نمایش باشند.

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

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

$$H_{12} = \int \psi_{B_{2u}} \mathcal{H} \psi'_{B_{2u}} d\tau$$

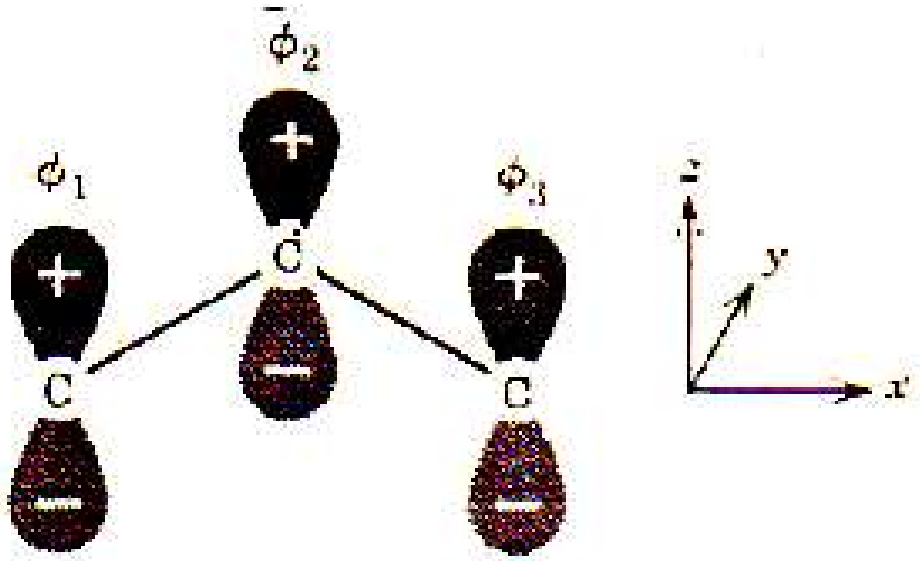
www.Prozheha.ir



www.Prozheha.ir

پیوندهای سه مرکزی گشوده با اتمهای یکسان:

مثال- یون آلیل:



C_{2v}	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xy}
Γ_π	۳	−۱	۱	−۳

$$\Gamma_\pi = A_2 + 2B_1$$

$$\psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

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

$$\psi'_{B_1} = \phi_2$$

www.Prozheha.ir

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

$$H_{BB}=\int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau=\alpha$$

$$H_{BB'}=\frac{1}{\sqrt{2}}\int(\phi_2)\mathcal{H}(\phi_1+\phi_2)d\tau=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\int \phi_2 \mathcal{H}\phi_1 d\tau+\int \phi_2 \mathcal{H}\phi_2 d\tau\right)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\beta+\beta)=\sqrt{2}\beta$$

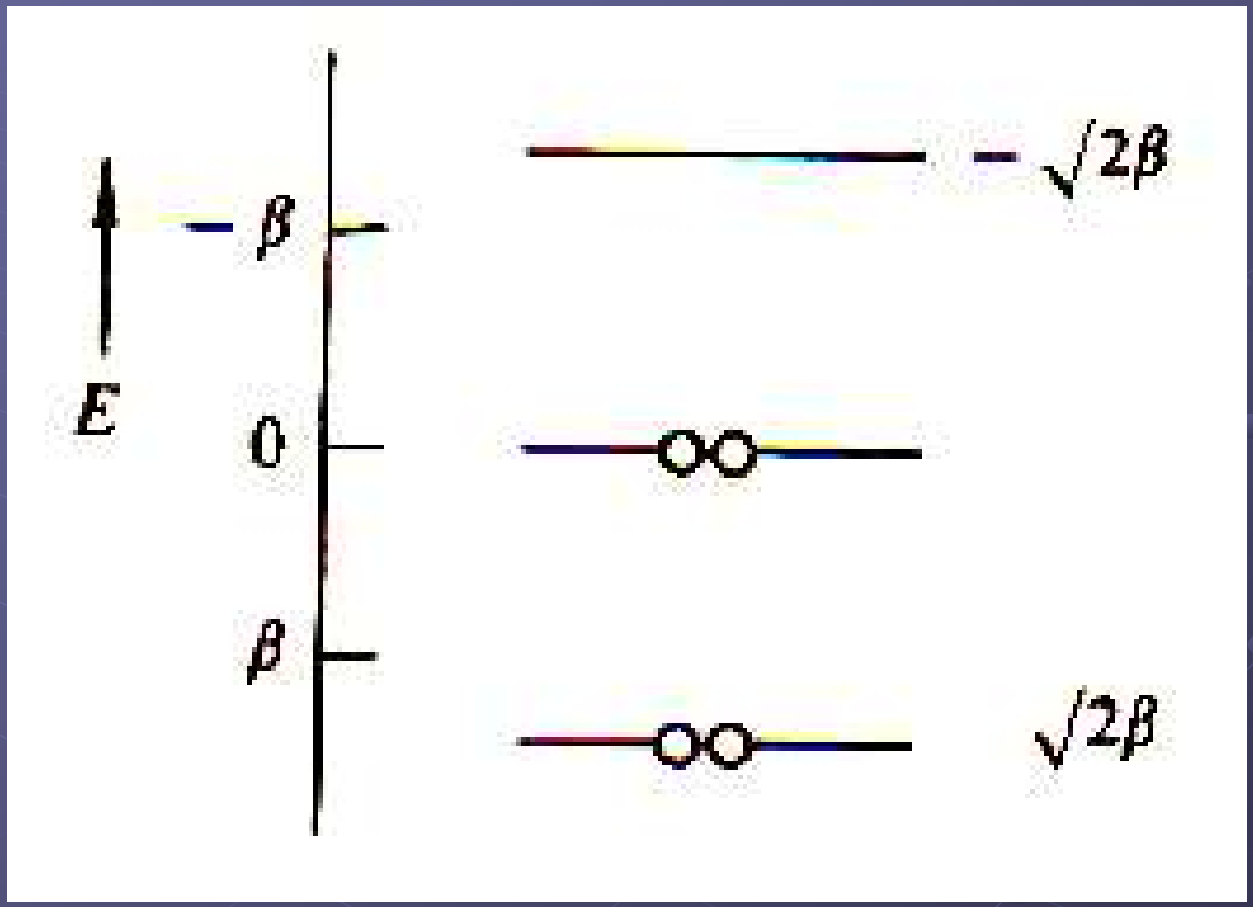
$$H_{B'B'}=\frac{1}{2}\int(\phi_1+\phi_2)\mathcal{H}(\phi_1+\phi_2)d\tau=\frac{1}{2}\left(\int \phi_1 \mathcal{H}\phi_1 d\tau+\int \phi_1 \mathcal{H}\phi_2 d\tau+\int \phi_2 \mathcal{H}\phi_1 d\tau+\int \phi_2 \mathcal{H}\phi_2 d\tau\right)$$

$$=\frac{1}{2}(\alpha+0+0+\alpha)=\alpha$$

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

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

www.Prozheha.ir



www.Prozheha.ir

$$c_1(H_{BB}-E)+c_2H_{BB'}=0$$

$$c_1H_{BB'}+c_2(H_{B'B'}-E)=0$$

$$c_1(0-\sqrt{2})+c_2\sqrt{2}=0$$

$$-\sqrt{2}c_1+\sqrt{2}c_2=0$$

$$c_1=c_2$$

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

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

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

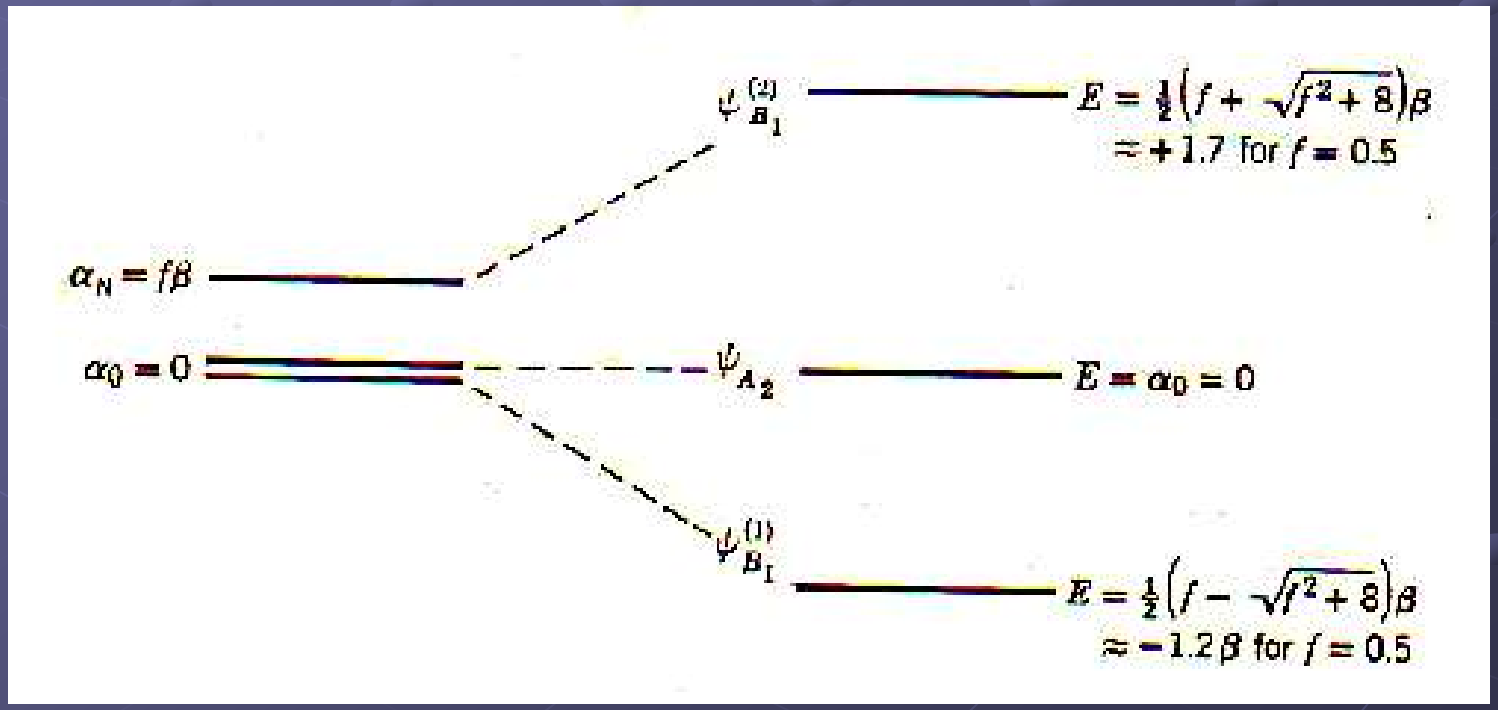
$$\psi_{B_1}^{(2)}=\frac{1}{2}(\phi_1-\sqrt{2}\phi_2+\phi_2)$$

www.Prozheha.ir

پیوندهای سه مرکزی گشوده با اتمهای غیریکسان:

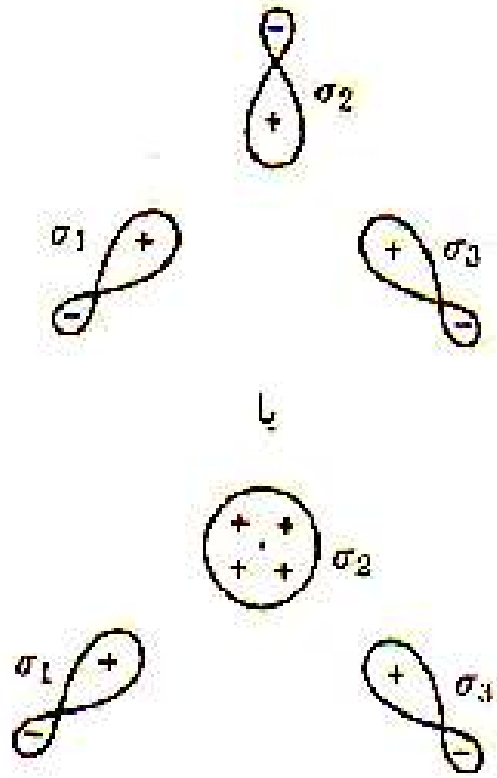
$$\psi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

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

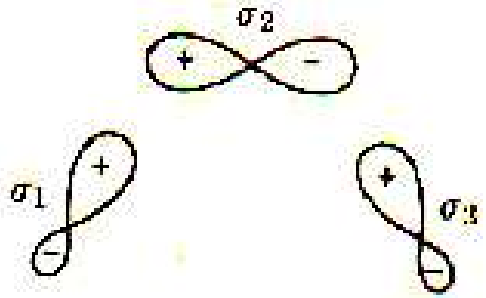


www.Prozheha.ir

مورد I



مورد II



دومورد کلی پیوند سه‌مرکزی: موردI اتم‌مرکزی‌یک‌اوربیتال متقارن
بدکار می‌برد؛ مورد II اتم مرکزی اوربیتال دارای تقارن ممکوس به‌کار می‌برد.

www.Prozheha.ir

مورد I

ترکیبات $SALC$

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

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

مورد II

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

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

معادلات سکولار و انرژیها

$$A:\ E=0(\beta_{13}=0)$$

$$B:\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta_{12} \\ \sqrt{2}\beta_{12} & \beta_{13}-E \end{vmatrix}=0$$

$$E=\pm\sqrt{2}\beta_{12}(\beta_{13}=0)$$

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

$$E=\pm\sqrt{2}\beta_{12}(\beta_{13}=0)$$

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

www.Prozheha.ir

مورد II

مورد I

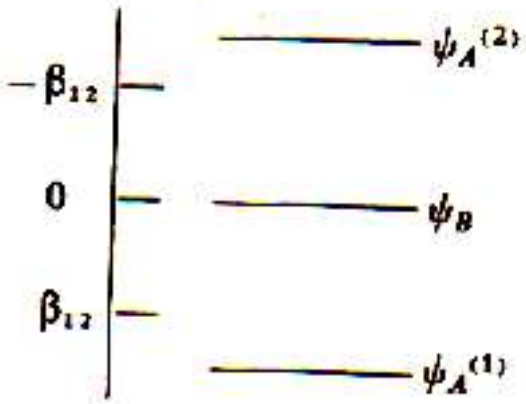
جملات اوربیتالها

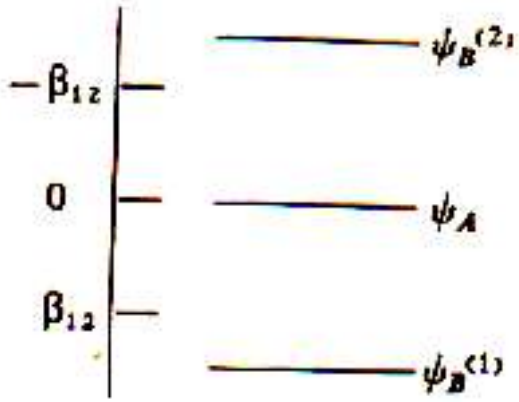
$$\psi_A^{(1)} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sqrt{2}\sigma_2 + \sigma_3) \qquad \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_3)$$

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

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

نمودارهای تراز انرژی





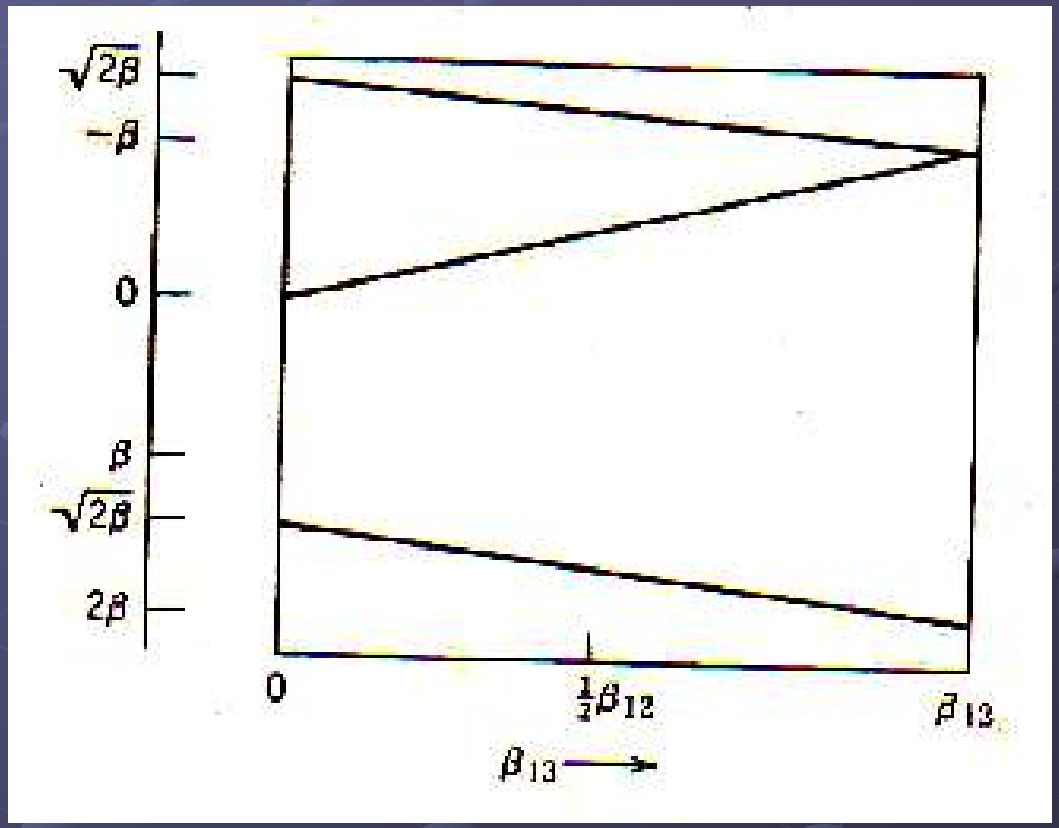
www.Prozheha.ir

پیوندهای سه مرکزی بسته:

در چنین پیوندهایی داریم:

$$\beta_{13} = \beta_{12}$$

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



www.Prozheha.ir

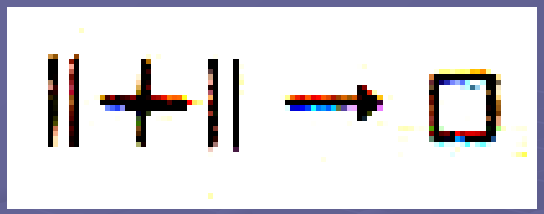
قواعد انتخاب برای واکنشهای حلقه ساز:

در چنین واکنشهایی:

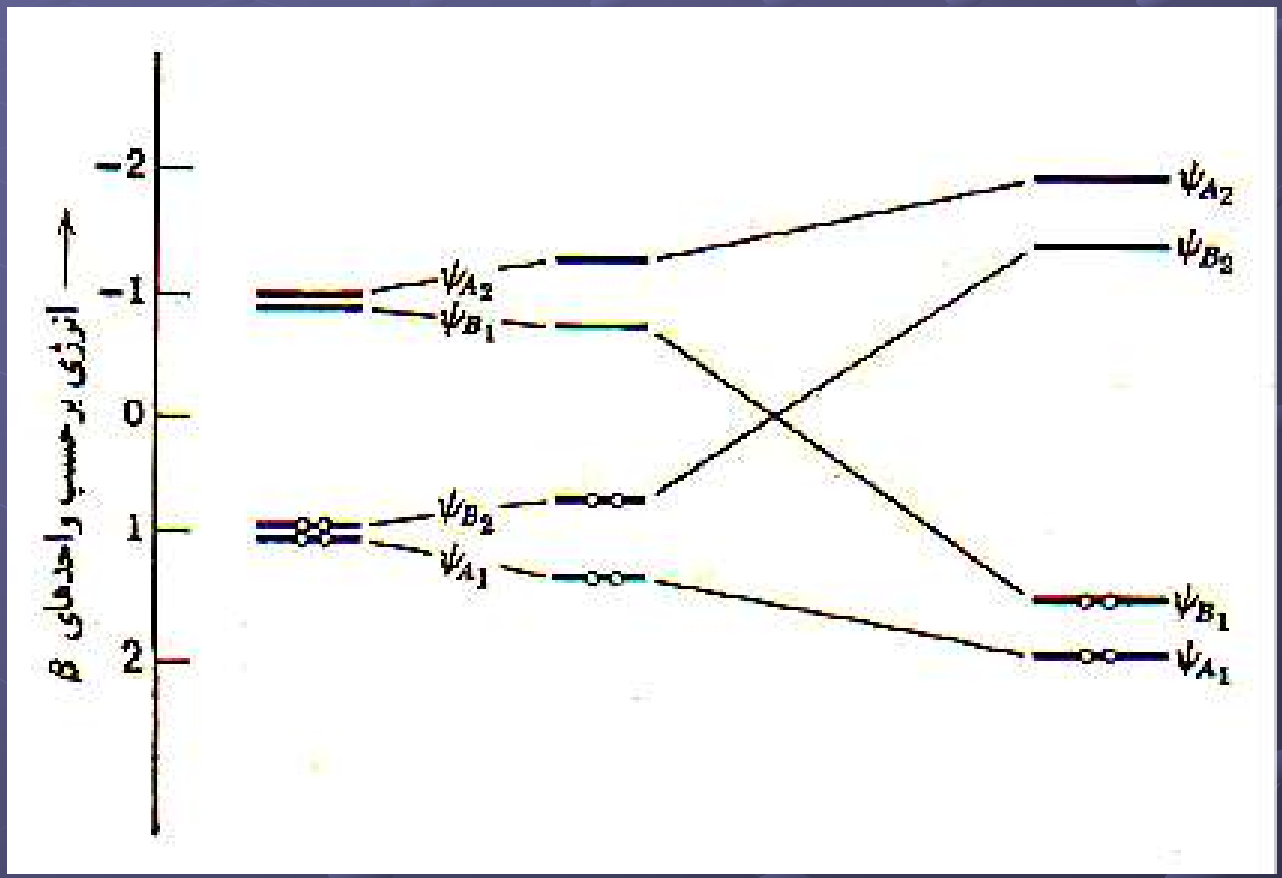
- مرحله تعیین کننده سرعت واکنش باید یک فرآیند همزمان باشد.
- در تمام مراحل واکنش باید یک یا چند عنصر تقارنی از کل سیستم واکنش دهنده بدون تغییر بماند.

www.Prozheha.ir

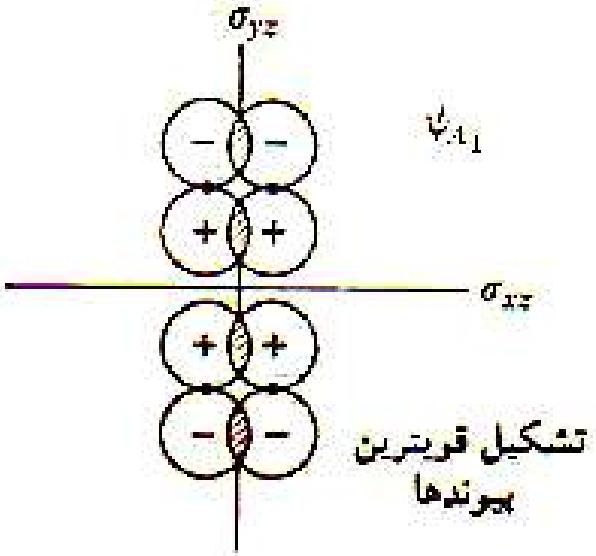
الف- واکنش دیمریزاسیون اتیلن:



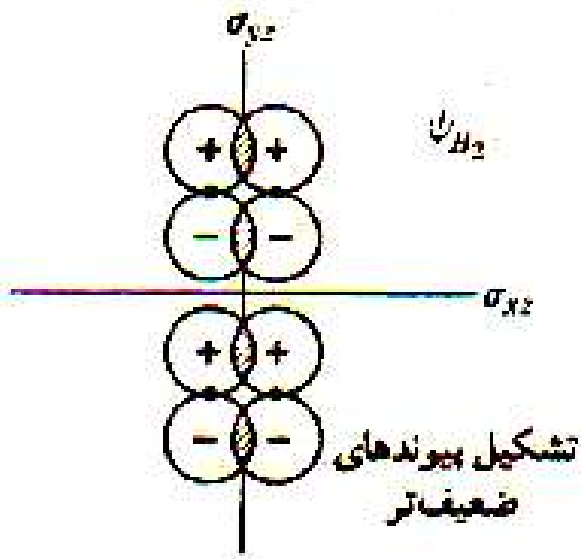
تقارن واکنشگرها D_{2h} و تقارن محصول واکنش D_{4h} است.



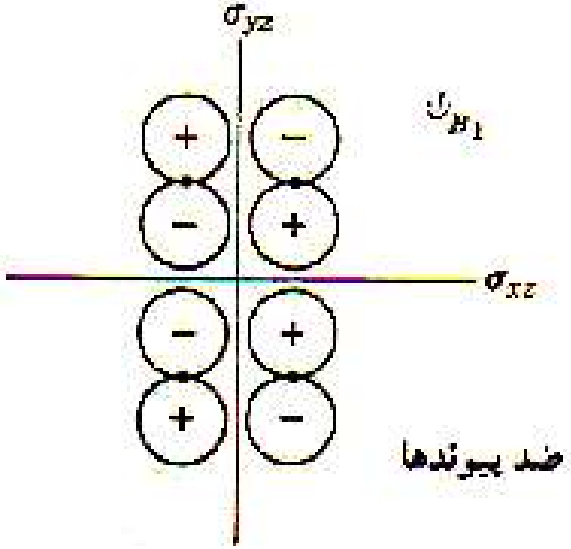
www.Prozheha.ir



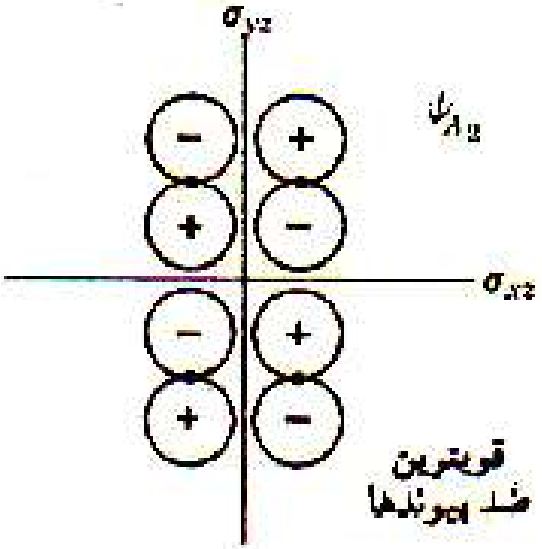
تشکیل قوی‌ترین پیوندها



تشکیل پیوندهای ضعیف‌تر

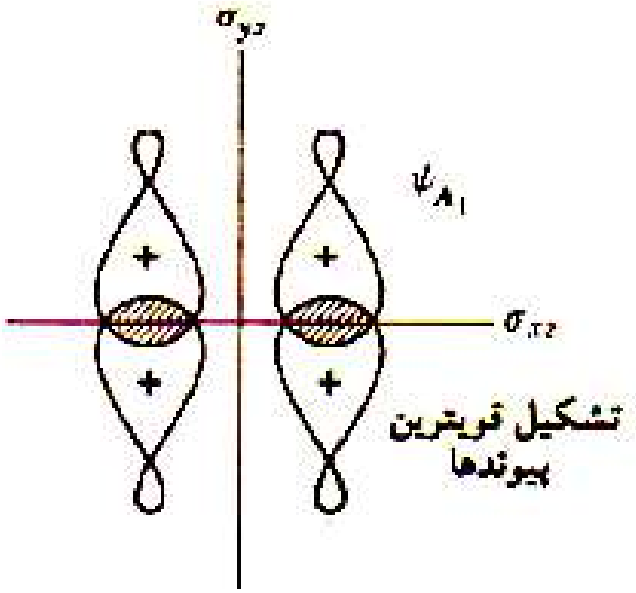


ضد پیوندها

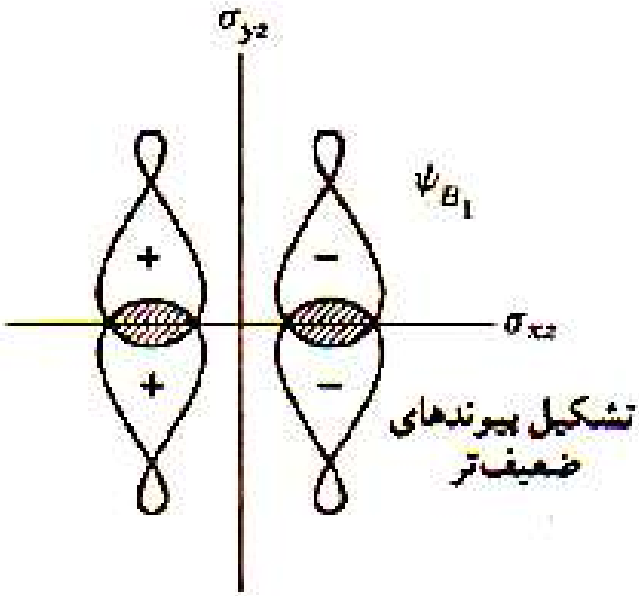


قوی‌ترین ضد پیوندها

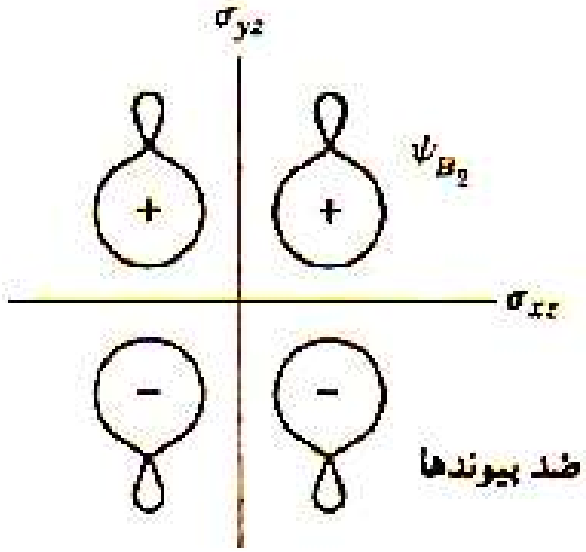
www.Prozheha.ir



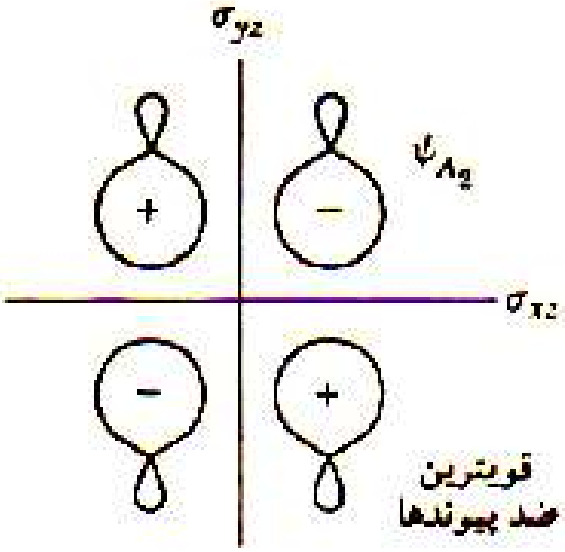
تشکیل قویترین پیوندها



تشکیل پیوندهای ضعیف‌تر

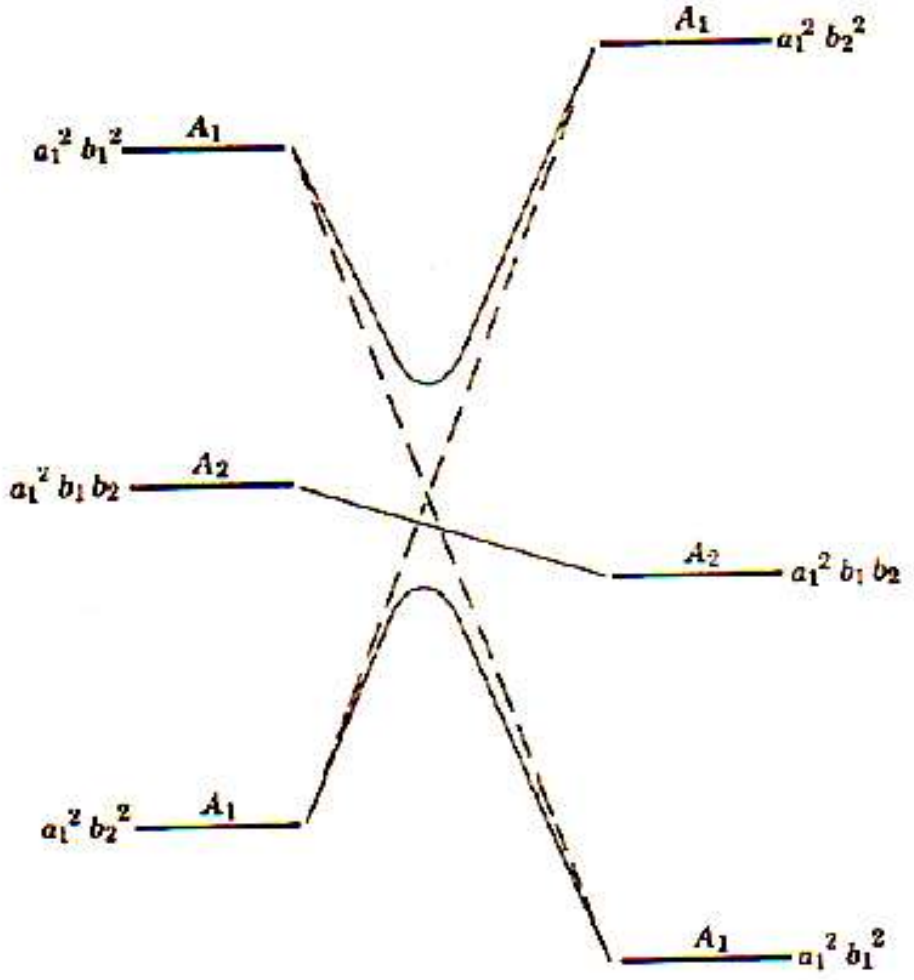


ضد پیوندها



قویترین ضد پیوندها

www.Prozheha.ir



یك نمودار ارتباطی برای حالتهای الکترونی در واکنش دوپاری‌شدن اتیلن. چپ: مربوط به الکترونهای π درمولکولهای دواتیلنی، راست: مربوط به الکترونهای σ جدید در مولکول سیکلوبوتان است.

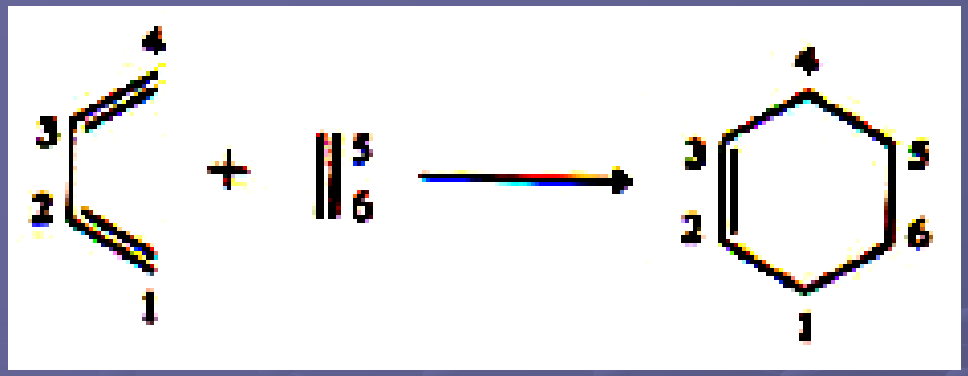
$$a_1^2 b_1^2 \rightarrow A_1$$

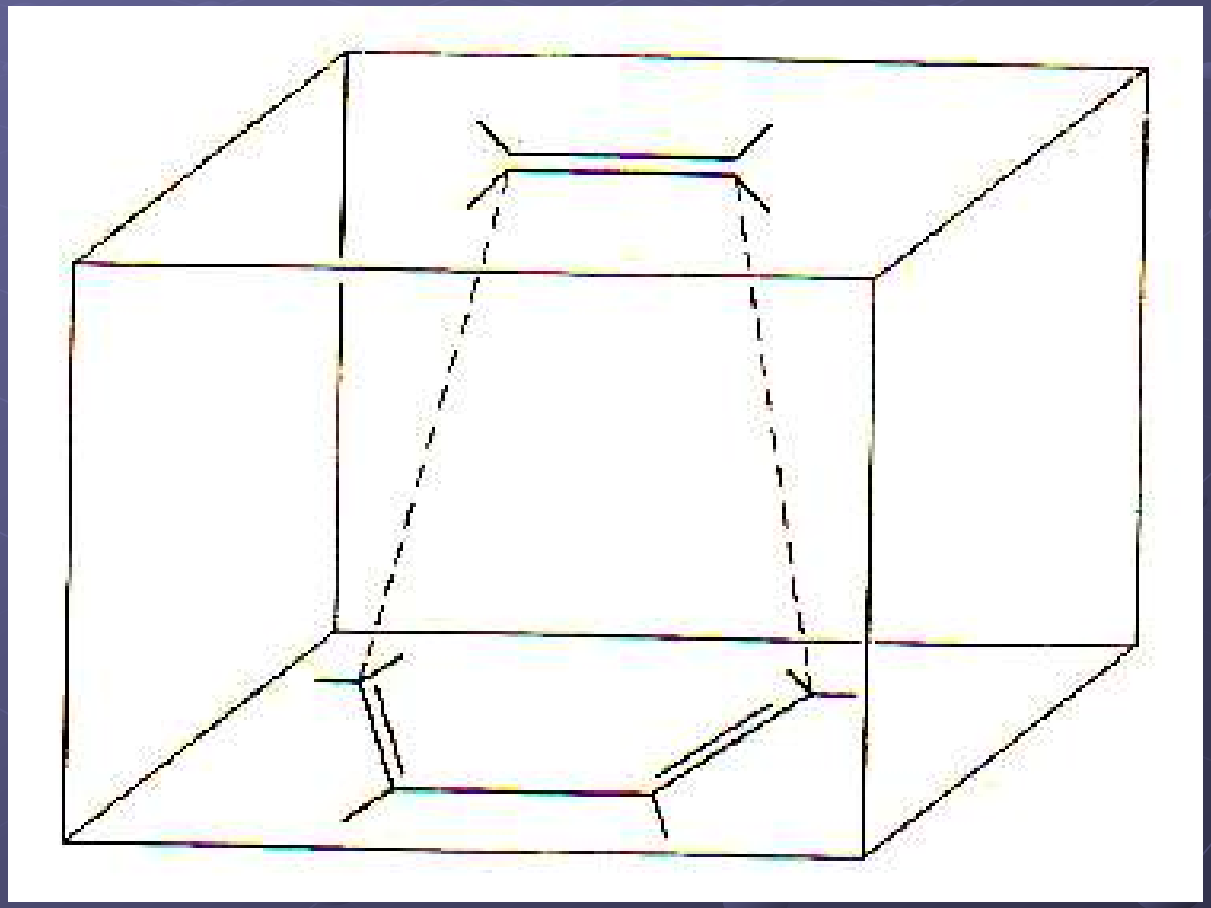
$$a_1^2 b_1 b_2 \rightarrow A_2$$

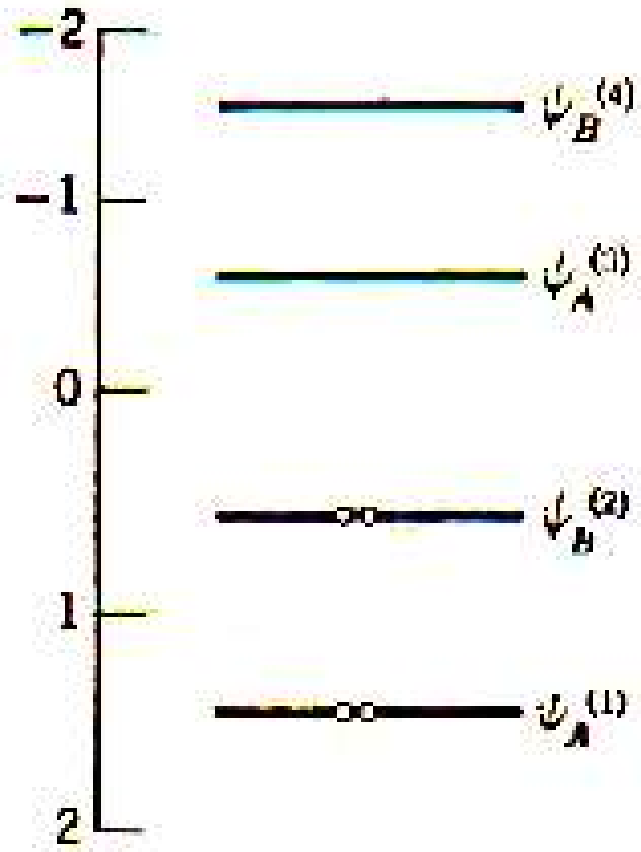
$$a_1^2 b_2^2 \rightarrow A_1$$

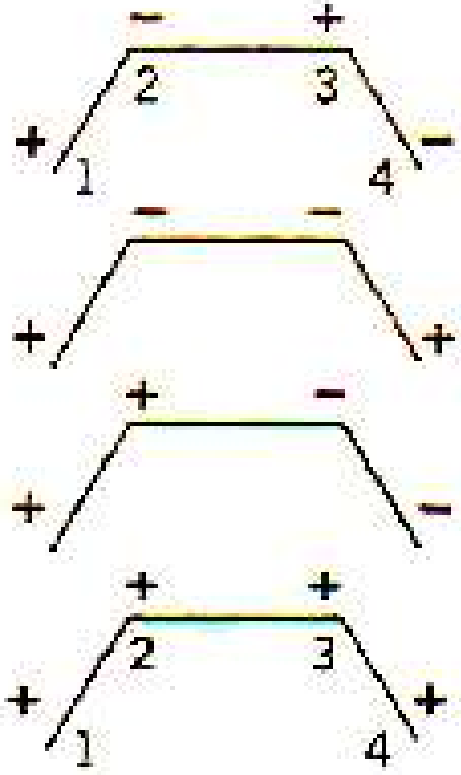
www.Prozheha.ir

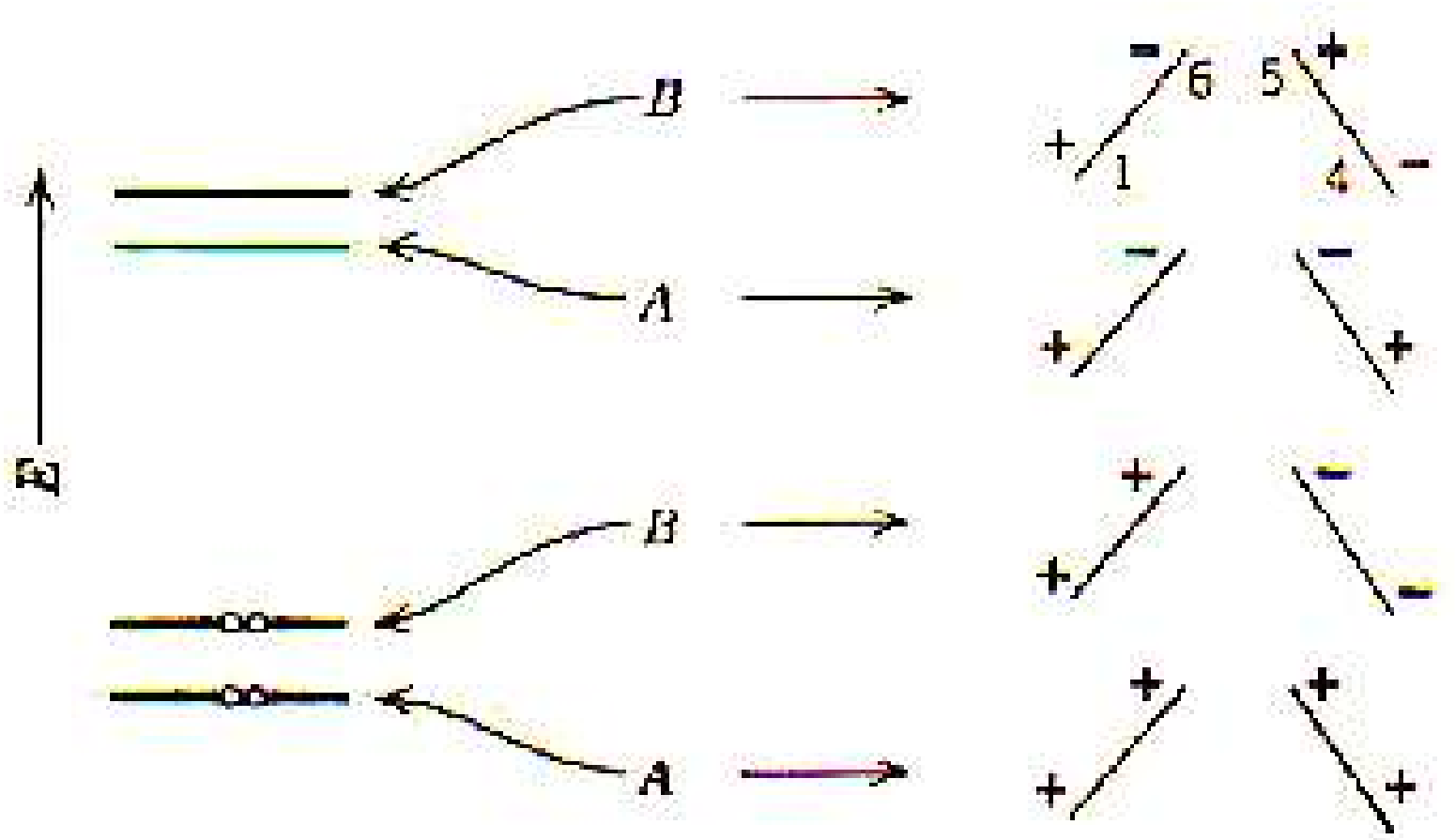
ب- واکنش دیلز- آلدر:



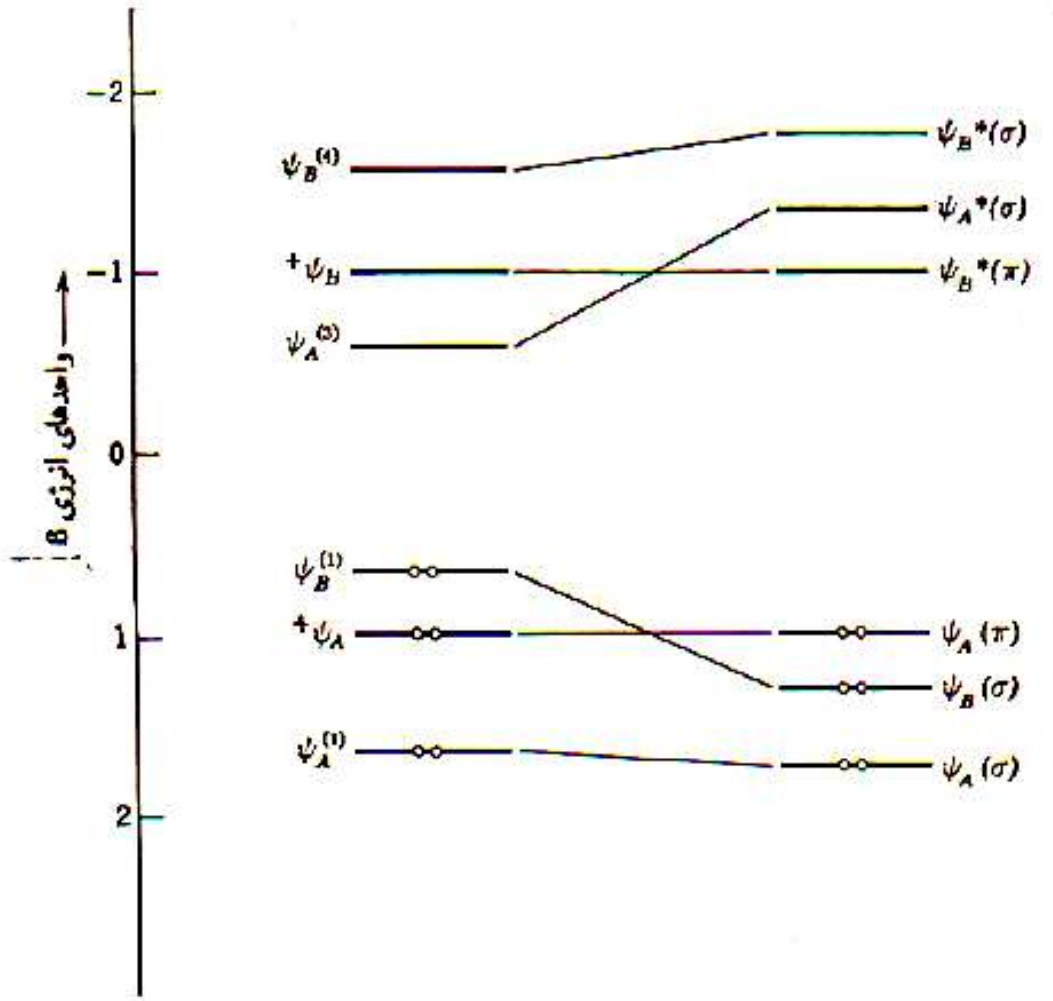



-2
-1
0
1
2
$\psi_B^{(2)}$
$\psi_A^{(2)}$
$\psi_B^{(1)}$
$\psi_A^{(1)}$

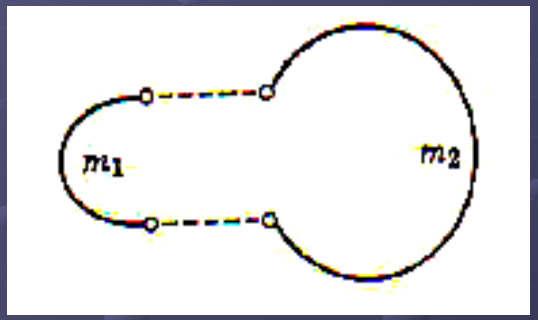

1
2
3
4


Eq
B
A
B
A
1
4
5
6

www.Prozheha.ir

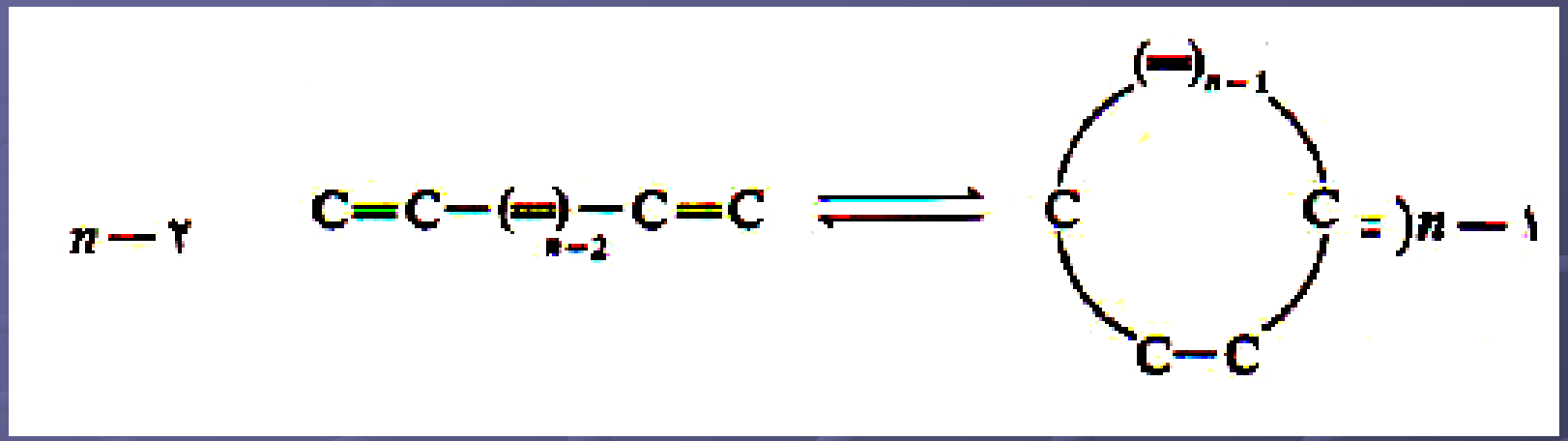


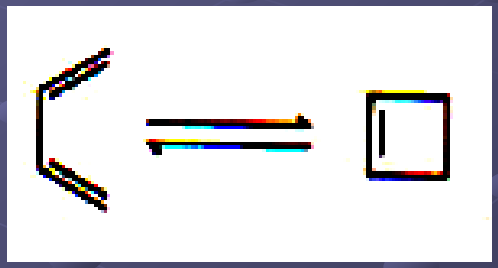
یك نمودار ارتباطی اوربیتال برای واکنش دیلز ـ آلدر . اوربیتالهای ψ_A^+ و ψ_B^+ درسمت‌چپ، مربوط به‌اتیلن هستند واوربیتالهای دیگرسمت چپ مربوط به بوتادی‌ان. اوربیتالهای سمت راست مربوط بمحصول واکنش می‌باشند.



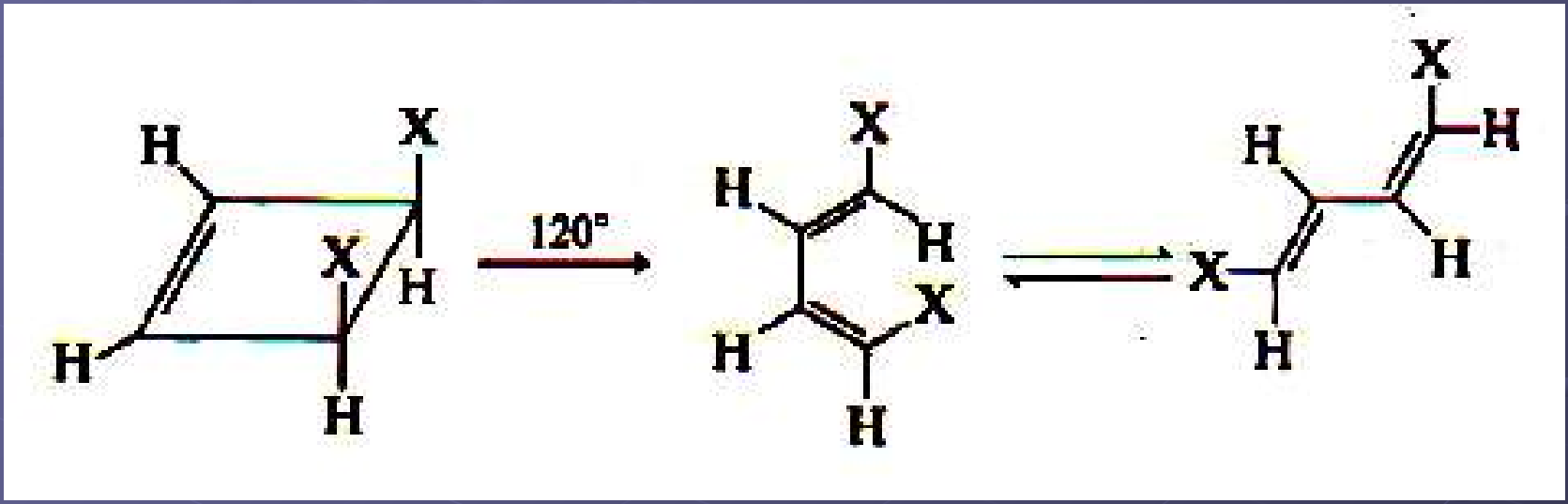
www.Prozheha.ir

حلقه ای شدن درون مولکولی:

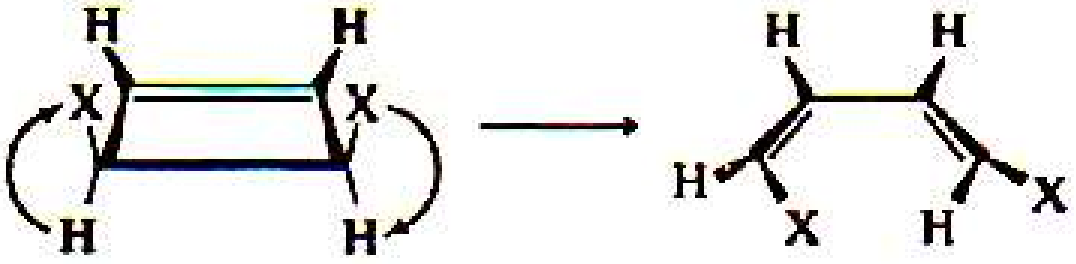




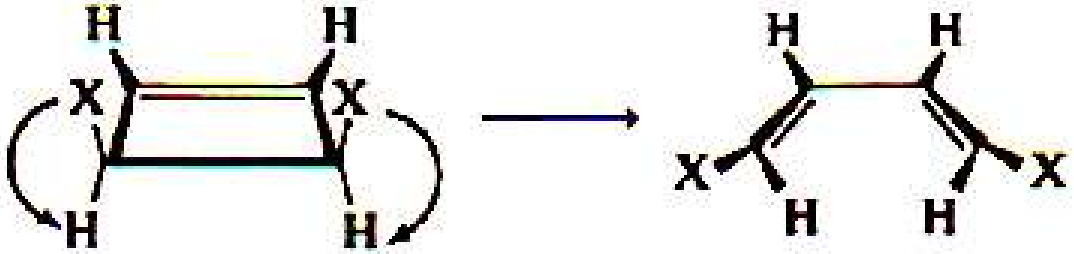
مثال:



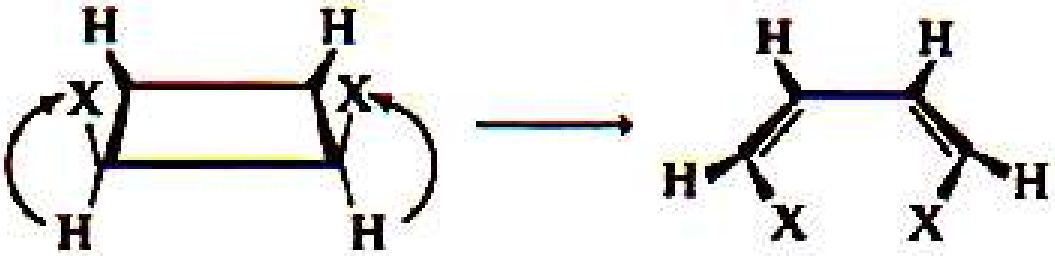
www.Prozheha.ir



(الف) چرخش همسو



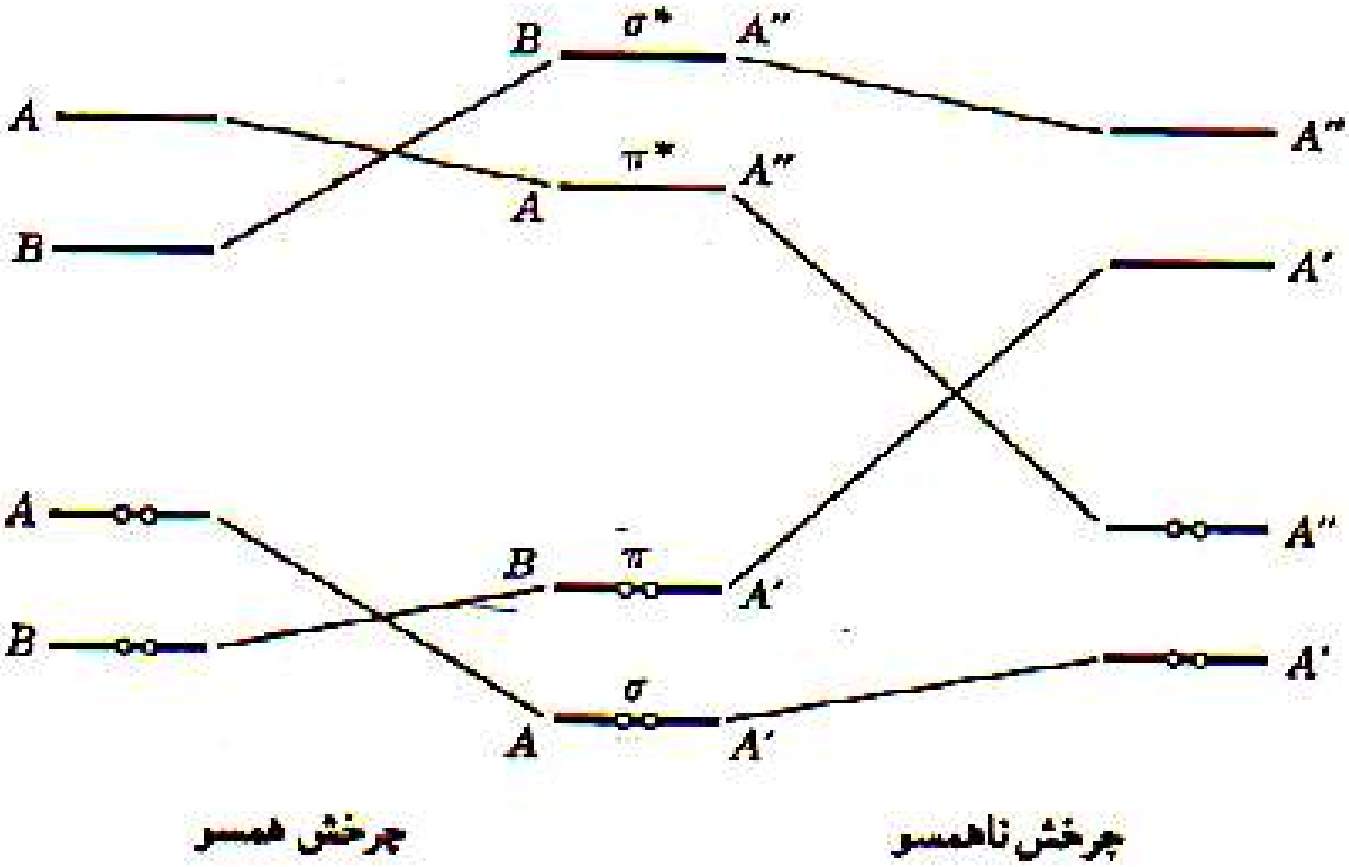
(ب) چرخش ناهمسو



(ج) چرخش ناهمسو

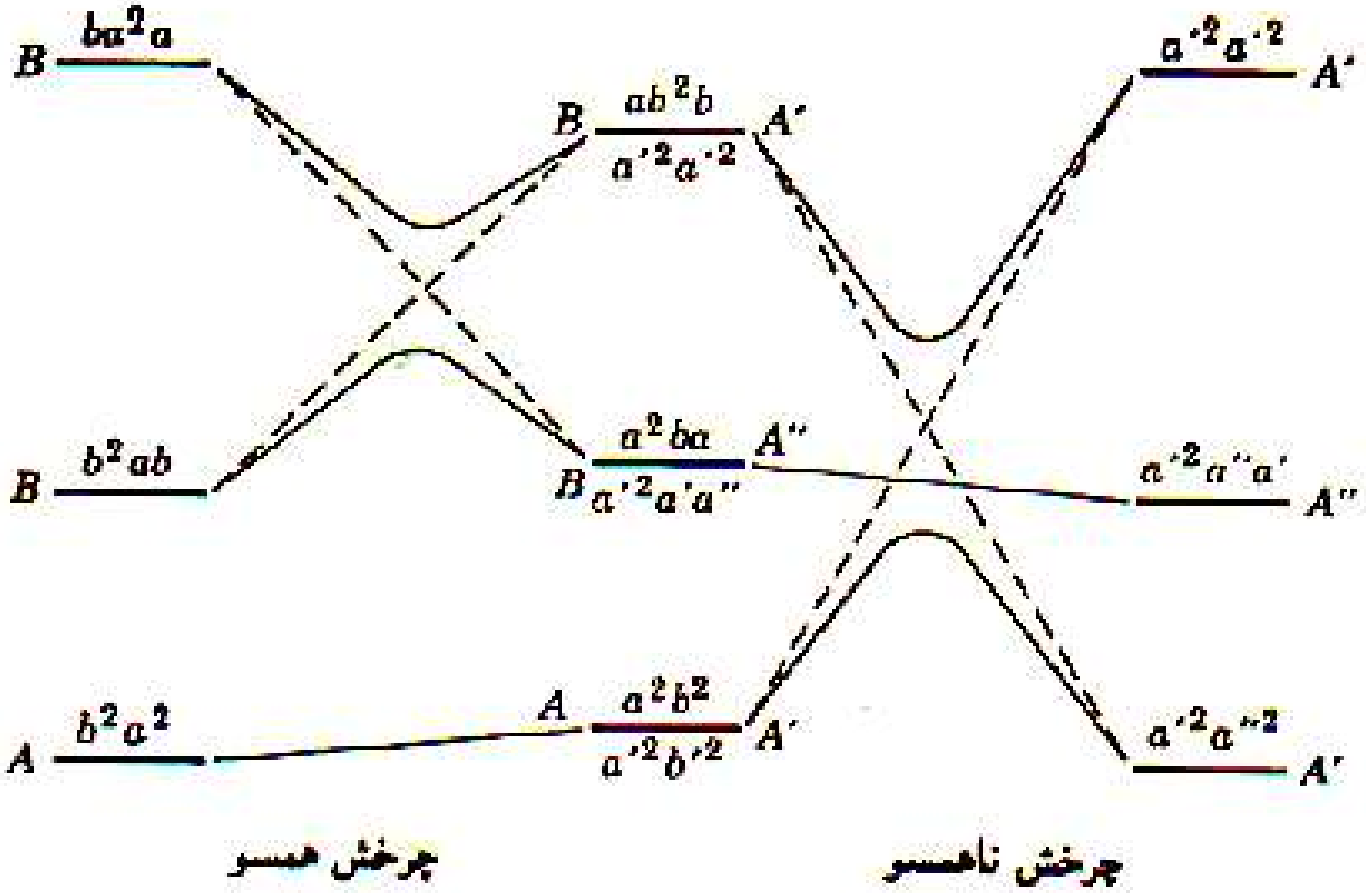
گشوده شدن حلقه به‌وسیلهٔ چرخش همسو و چرخش ناهمسو.

www.Prozheha.ir



نمودار ارتباطی اوربیتال برای حلقه‌کشاییهای چرخش همسو چرخش ناهمسوی سیکلوبوتن‌ها.

www.Prozheha.ir



نمودار ارتباطی حالت برای واکنشهای حلقه‌گشای همسو و ناهمسوی سیکلوبوتن‌ها.

www.Prozheha.ir

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

www.Prozheha.ir

خواص تبدیلی اوربیتالهای اتمی:

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

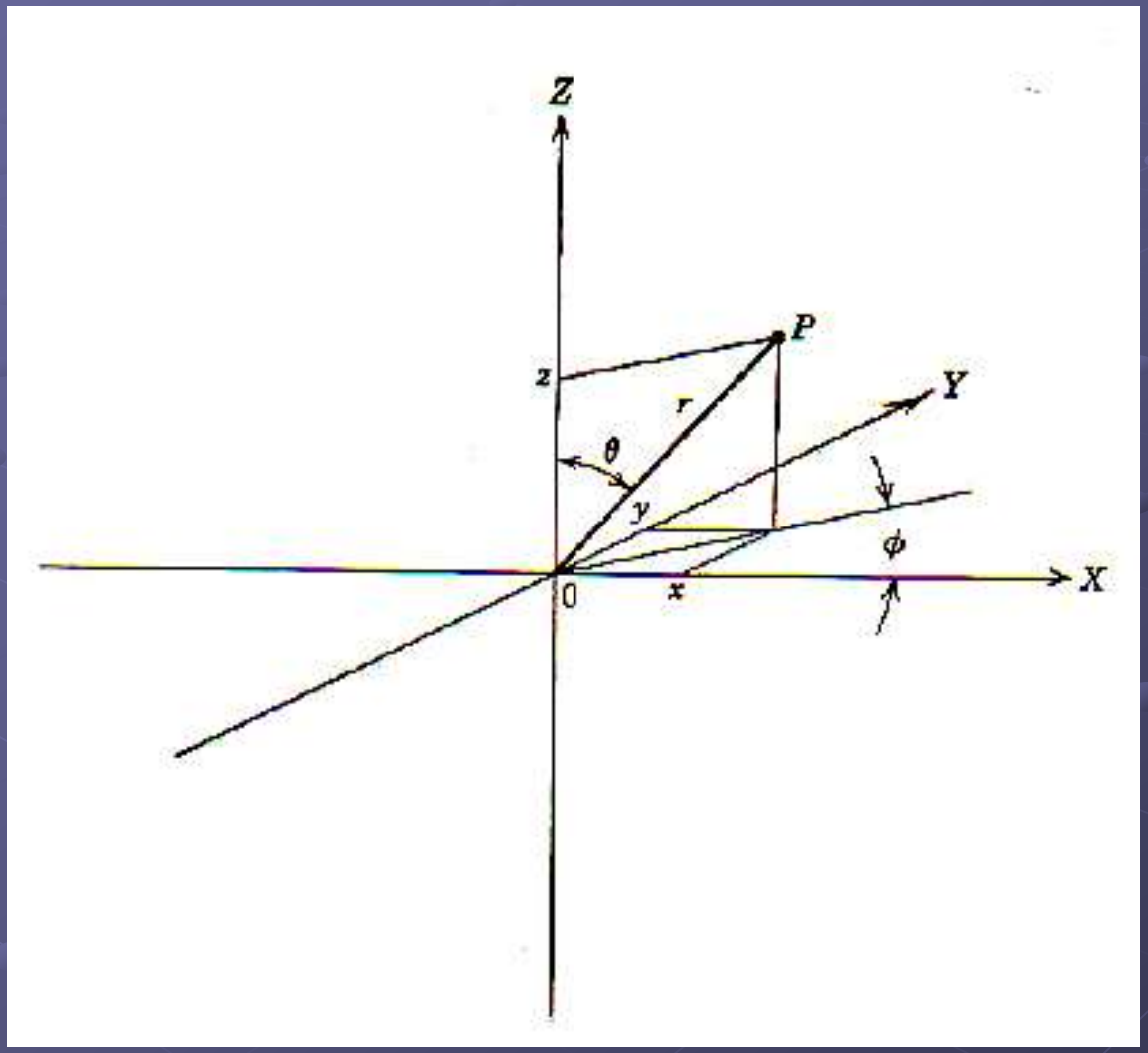
$$\int_0^{\infty} [R(n,r)]^2 r^2 .dr = 1$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [A(\theta,\phi)]^2 \sin\theta .d\theta .d\phi = 1$$

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

www.Prozheha.ir

ارتباط مختصات قطبی و دکارتی:



$$x = r\sin\theta\cos\theta$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

www.Prozheha.ir

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	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	۱	۱	۱	z	x^2+y^2, z^2
A_2	۱	۱	−۱	R_z	
E	۲	−۱	۰	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

$$A_1 : s, p_z, d_{z^2}$$

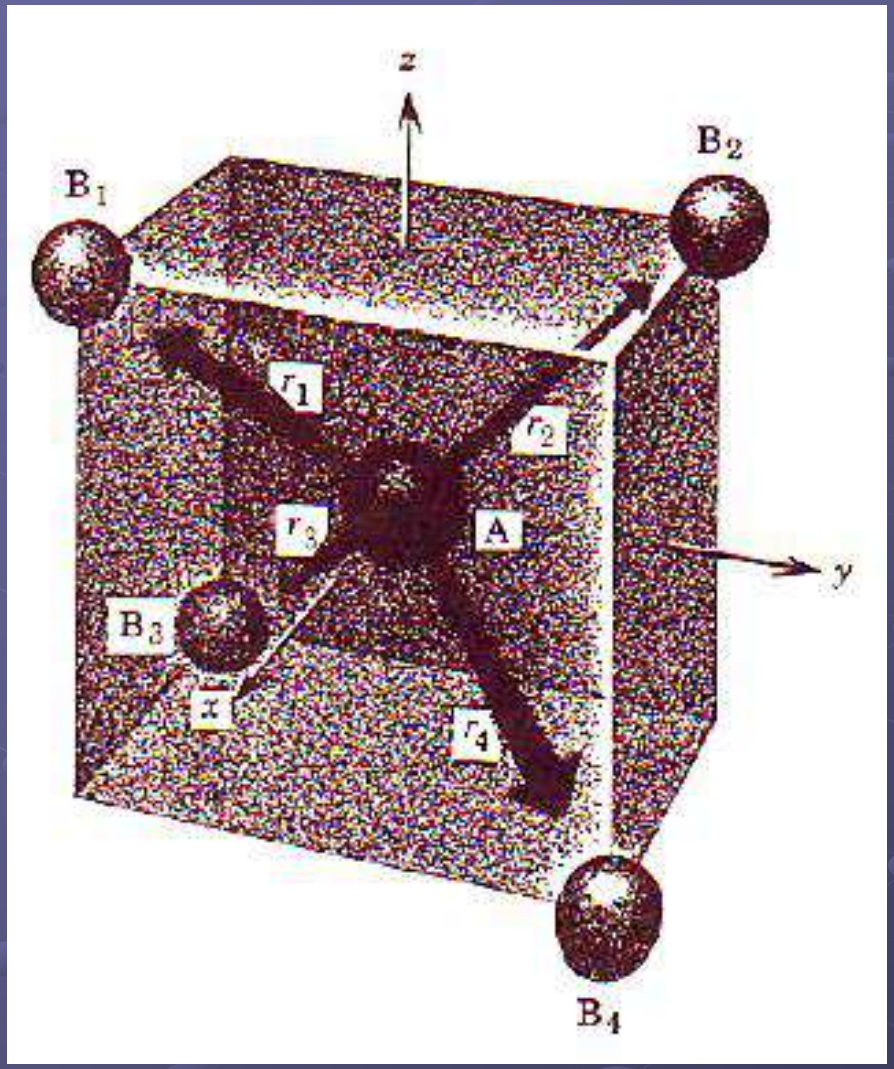
$$A_2 : -$$

$$E : (d_{xy}, d_{x^2-y^2}), (d_{xz}, d_{yz}), (p_x, p_y)$$

www.Prozheha.ir

شماهای هیبرید شدن اوربیتالها:

مثال ۱- مولکولهای چهاروجهی AB_4



$$r_1 \rightarrow r_1 + or_2 + or_3 + or_4$$
$$r_2 \rightarrow or_1 + r_2 + or_3 + or_4$$
$$r_3 \rightarrow or_1 + or_2 + r_3 + or_4$$
$$r_4 \rightarrow or_1 + or_2 + or_3 + r_4$$

$$\chi(E) = 4$$

$$r_1 \rightarrow r_1 + or_2 + or_3 + or_4$$
$$r_2 \rightarrow or_1 + or_2 + r_3 + or_4$$
$$r_3 \rightarrow or_1 + or_2 + or_3 + r_4$$
$$r_4 \rightarrow or_1 + r_2 + or_3 + or_4$$

www.Prozheha.ir

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{ترا}1}$	۴	۱	۰	۰	۲

$$\Gamma_{\text{ترا}1} = A_1 + T_2$$

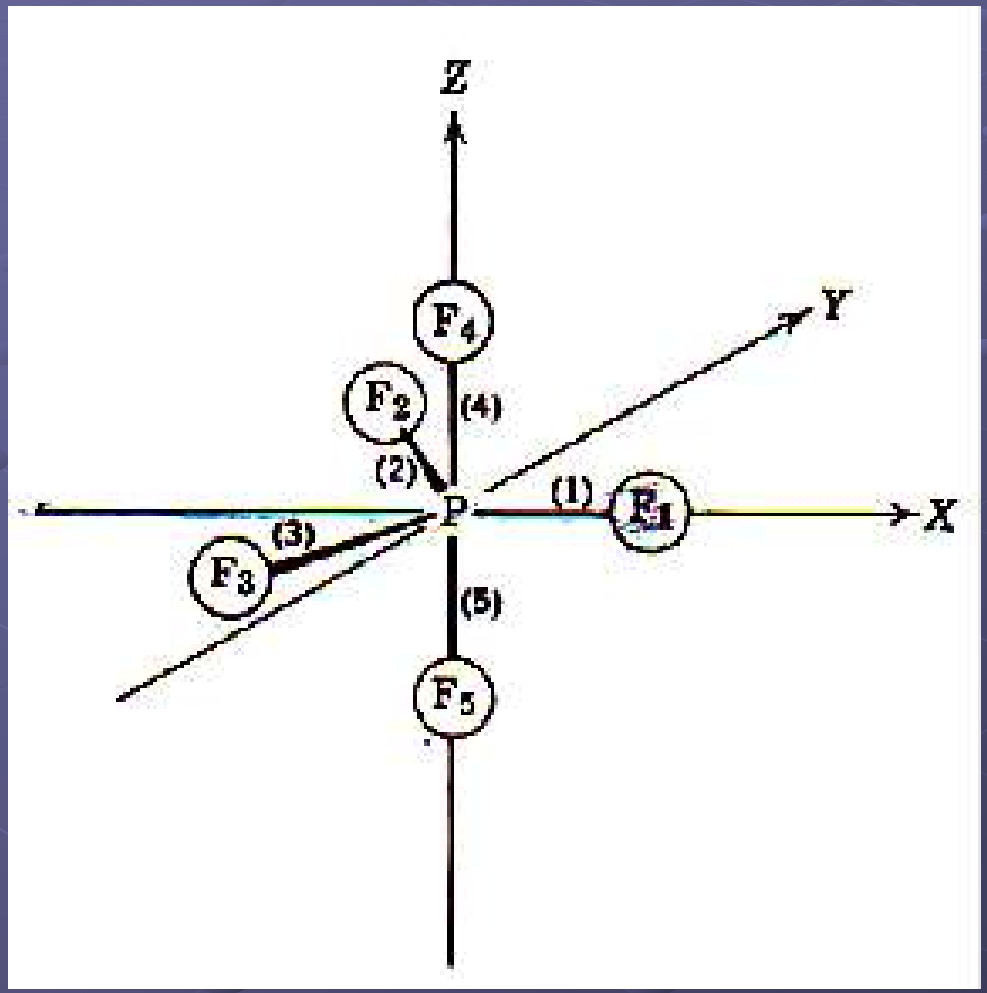
اوربیتالهای A_1	اوربیتالهای T_2
s	(p_x , p_y , p_z)
	$(d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})$

www.Prozheha.ir

مثال ۲- مولکول دوهرمی مثلثی PCl_5

$D_{۳h}$	E	$۲C_۳$	$۳C_۲$	σ_h	$۲S_۳$	$۳\sigma_v$
Γ_σ	۵	۲	۱	۳	۰	۳

$$\Gamma_\sigma = ۲A_۱' + A_۲'' + E'$$



$A_۱'$	$A_۲''$	E'
s	p_z	(p_x, p_y)
$d_{z^۲}$		$(d_{xy}, d_{x^۲-y^۲})$

www.Prozheha.ir

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

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

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

مثال ۲- مولکول هرم مربعی PCl_5

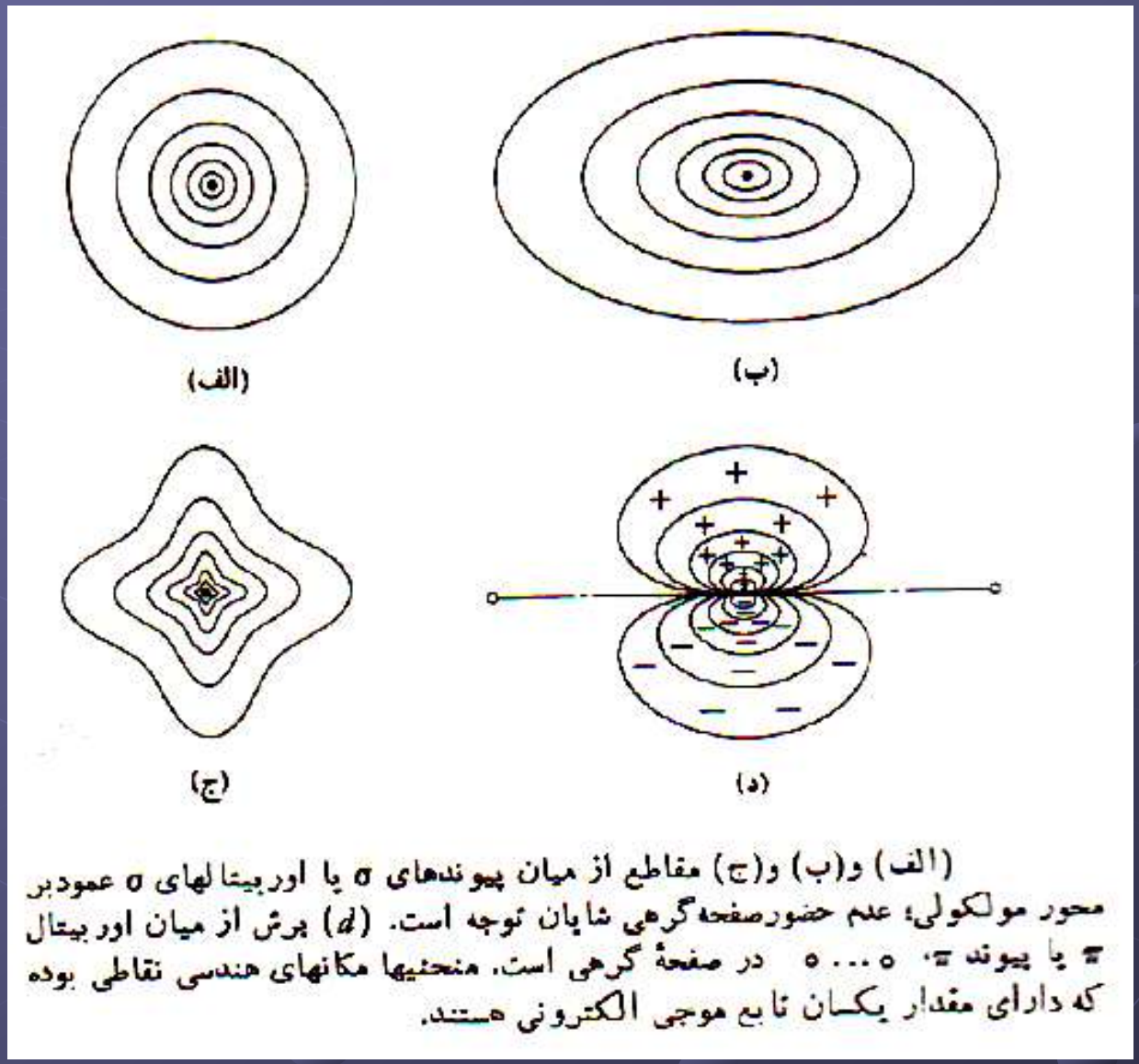
C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_σ	۵	۱	۱	۳	۱

$$\Gamma_\sigma = 2A_1 + B_1 + E$$

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

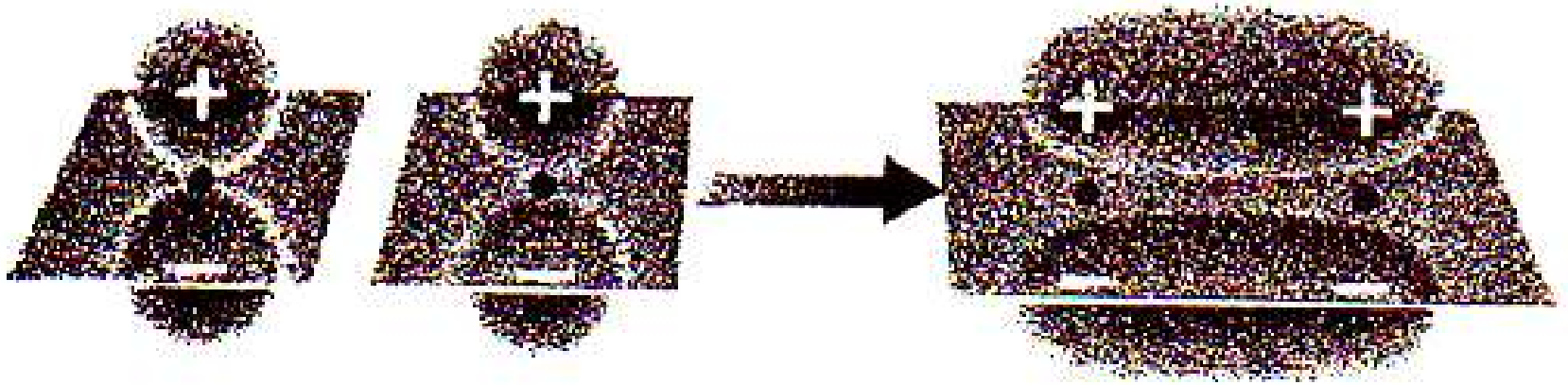
www.Prozheha.ir

شماهای هیبرید شدن برای تشکیل پیوند π:



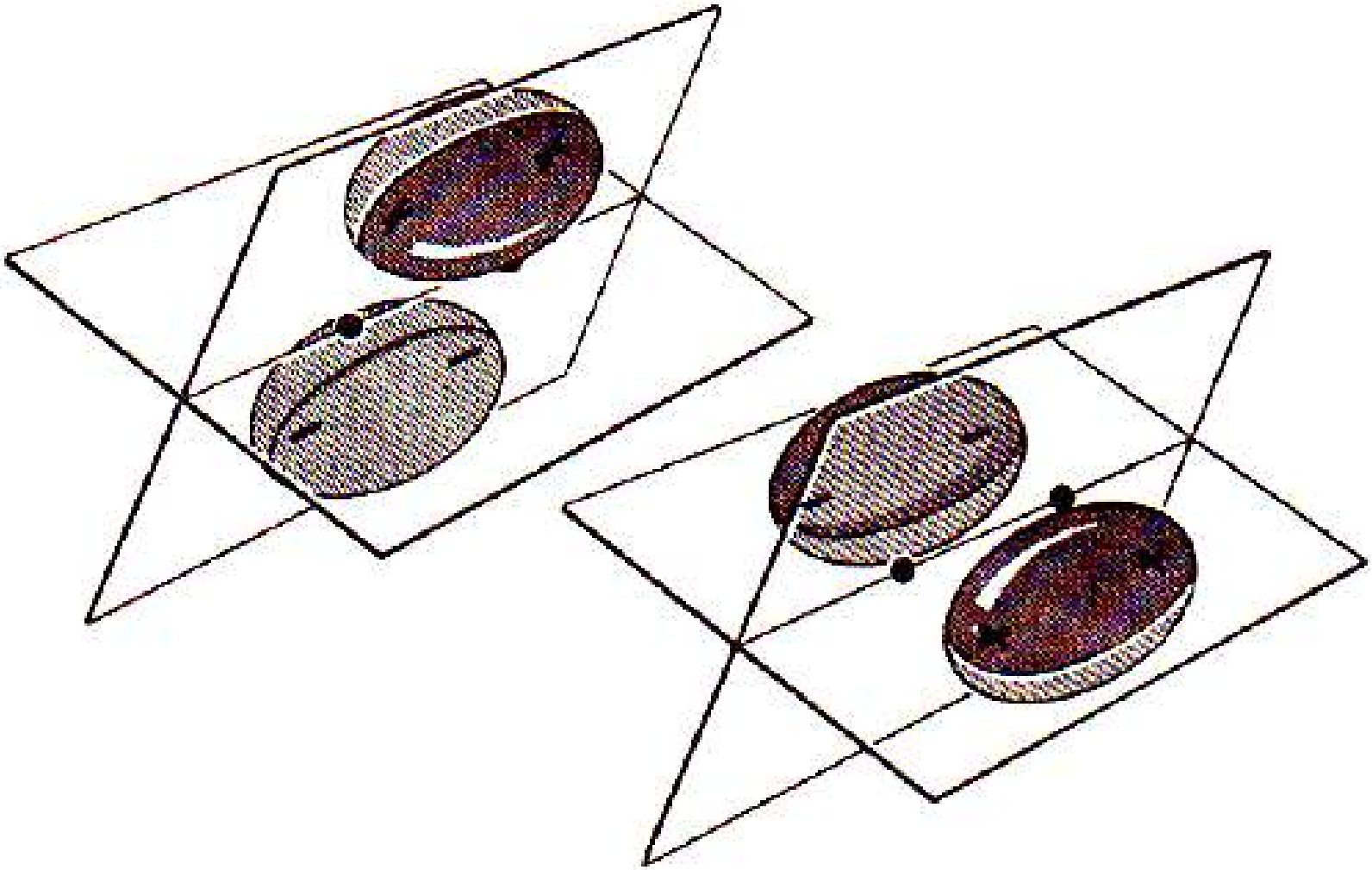
(الف) و(ب) و(ج) مقاطع از میان پیوندهای σ یا اوربیتالهای σ عمودبر محور مولکولی؛ عدم حضورصفحه گرهی شایان توجه است. (د) برش از میان اوربیتال π یا پیوند π؛ $\sigma \ldots \sigma$ در صفحهٔ گرهی است. منحنیها مکانهای هندسی نقاطی بوده که دارای مقدار یکسان تابع موجی الکترونی هستند.

www.Prozheha.ir



نمودار تصوری تشکیل پیوند π از دو اوربیتال اتمی p که هیبرید که یک صفحهٔ گرهی مشترک دارند.

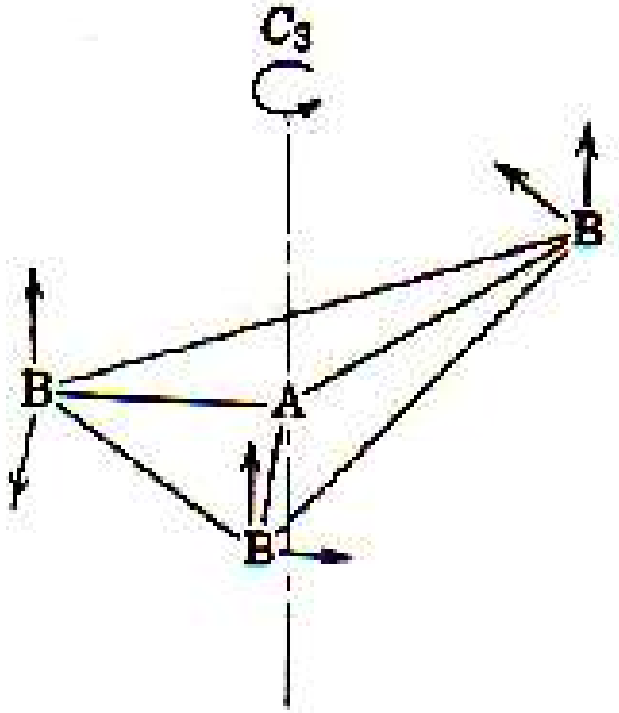
www.Prozheha.ir



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

www.Prozheha.ir

مثال ۱- بررسی تشکیل پیوند π در مولکول مثلثی AB_3



شش برداری که اوربیتالهای π اتمهای B در یك مولکول AB_3 گروه‌نقطه‌ای D_{3h} را نشان می‌دهند.

www.Prozheha.ir

D_{2h}	E	$2C_2$	$2C_2$	σ_h	$2S_2$	$2\sigma_v$
Γ_π	۶	۰	−۲	۰	۰	۰
$\Gamma_\pi(\perp)$	۲	۰	−۱	−۲	۰	۱
$\Gamma_\pi(\parallel)$	۲	۰	−۱	۰	۰	−۱

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

$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_2'' + E''$$

$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_2' + E'$$

$\pi(\parallel)$

$A_2'': p_z$

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

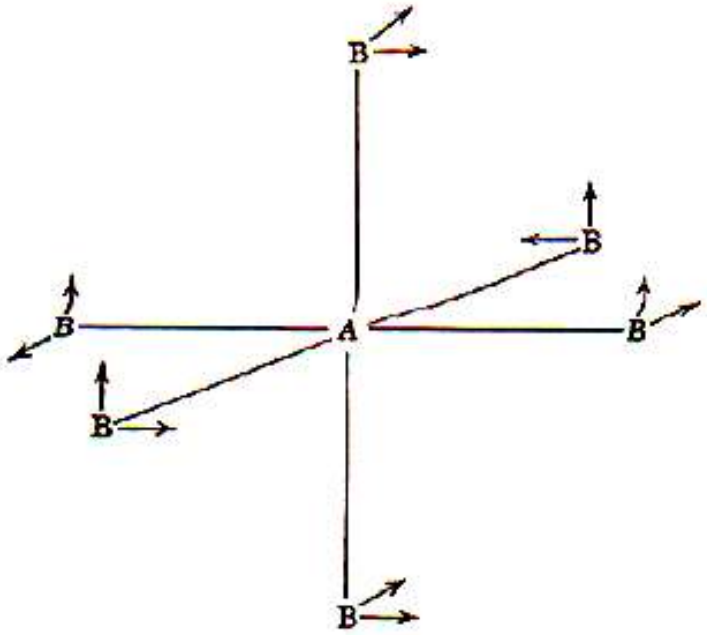
$\pi(\perp)$

A_1': هیچ

$E': (P_x, P_y)$ و $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

www.Prozheha.ir

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



یك مولکول هشت وجهی یامجموعه‌ای
ازدوازده بردارنماینده اوربیتالهای π اتمهای B.

T_{1g}: هیچ

T_{2g}: (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

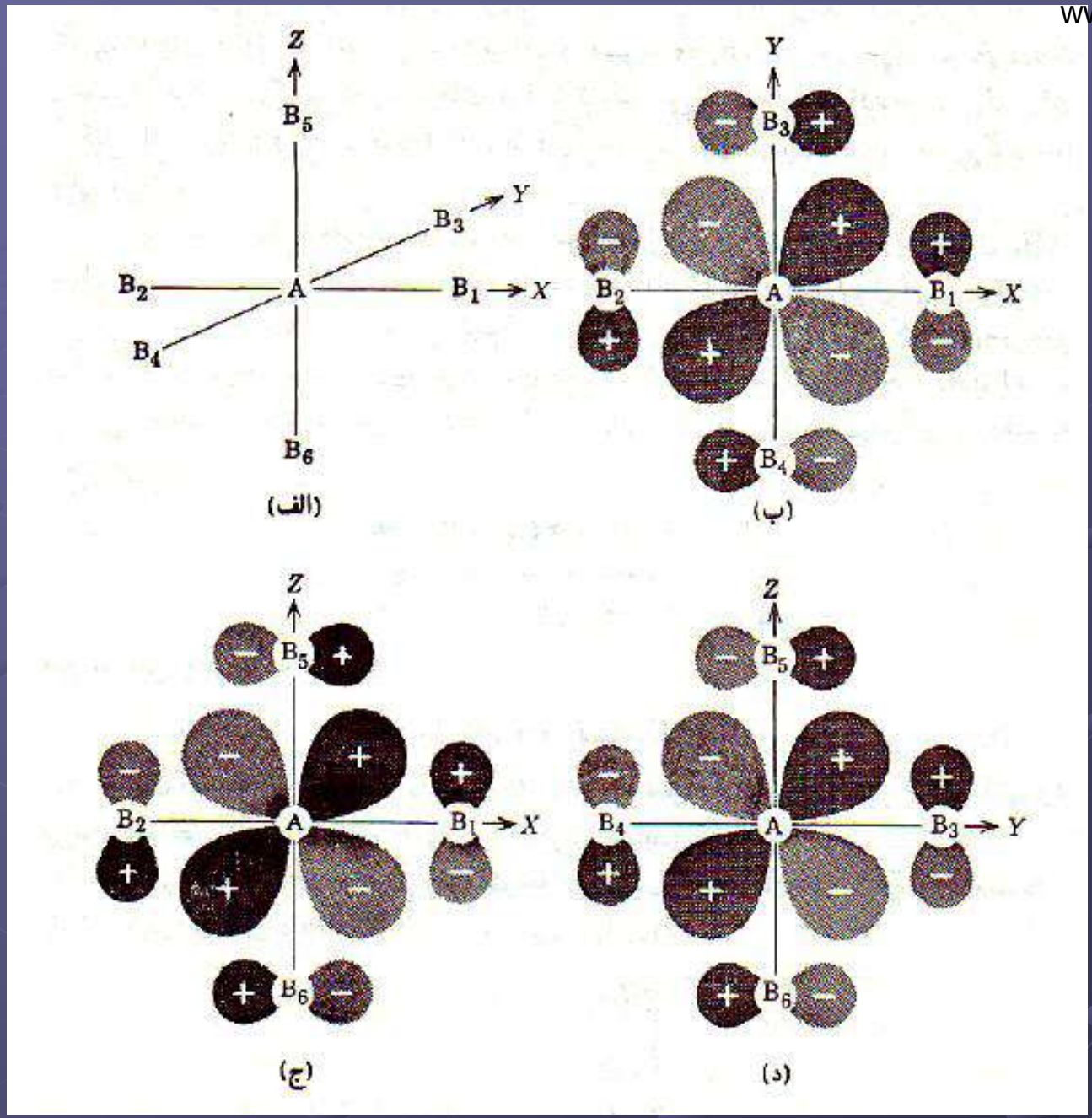
T_{1u}: (P_x, P_y, P_z)

T_{2u}: هیچ

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2\ (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	۱۲	۰	۰	۰	−۴	۰	۰	۰	۰	۰

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

www.Prozheha.ir



www.Prozheha.ir

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

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_\pi(\perp)$	۴	۰	۰	−۲	۰	۰	۰	−۴	۲	۰
$\Gamma_\pi(\parallel)$	۴	۰	۰	−۲	۰	۰	۰	۴	−۲	۰

$$\Gamma_\pi(\perp) = A_{2u} + B_{2u} + E_g$$

$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_{2g} + B_{2g} + E_u$$

A_{2u}: p_z — A_{2g}: ضبیح

B_{2u}: ضبیح — B_{2g}: 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	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_π	۸	−۱	۰	۰	۰

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

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

T_1: هیچ‌کدام

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

www.Prozheha.ir

بدست آوردن اوربیتالهای هیبریدی از ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی:

مثال ۱- مولکول مسطح AB_3

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	۳	۰	۱	۳	۰	۱

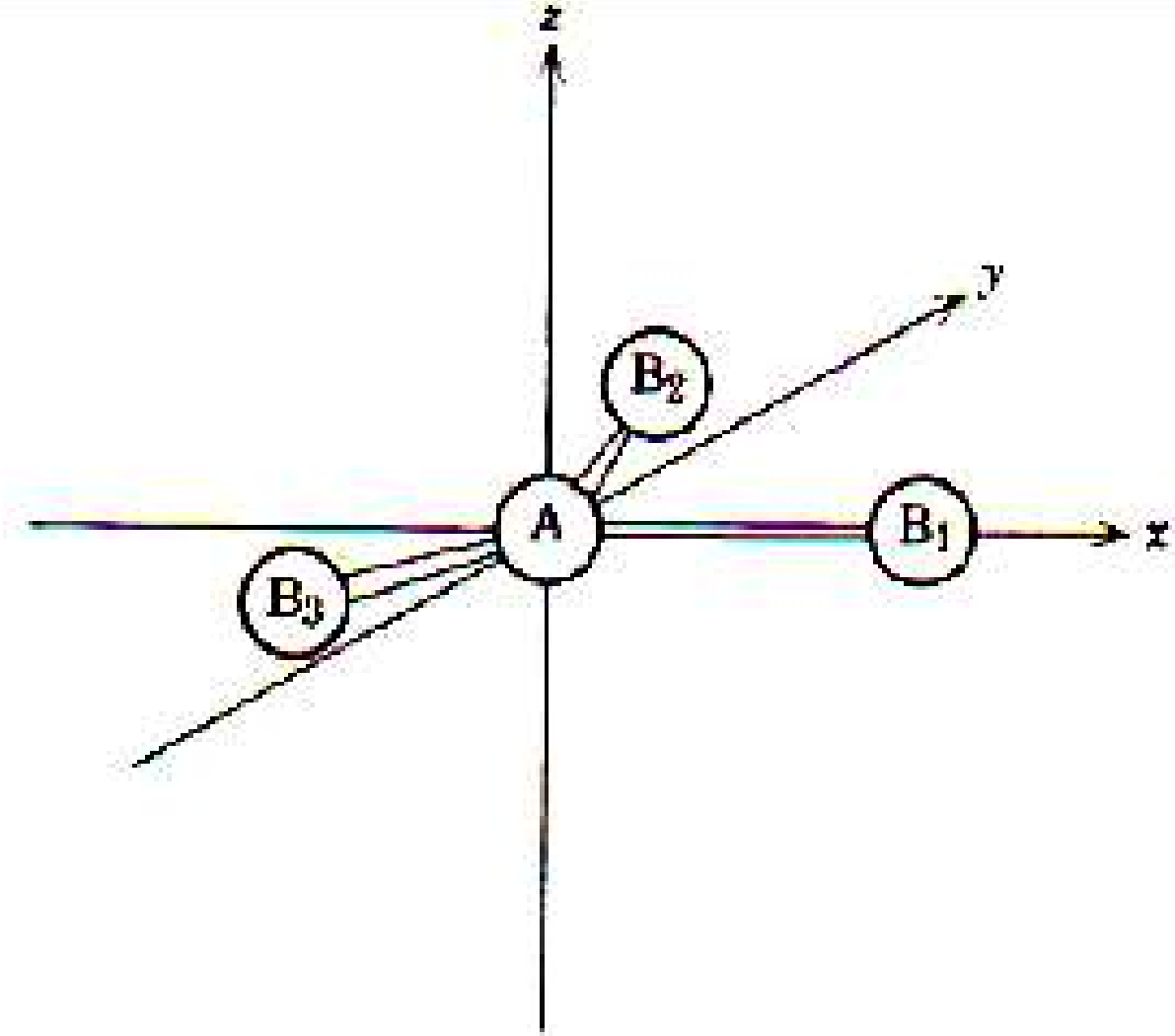
$$\Gamma_\sigma = A_1' + E'$$

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 به‌طور اختصار عبارتند از: sp^2, sd^2, dp^2, d^3-

www.Prozheha.ir



جهتهایی مولکول AB_3 در دستگاه مختصات دکارتی

www.Prozheha.ir

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

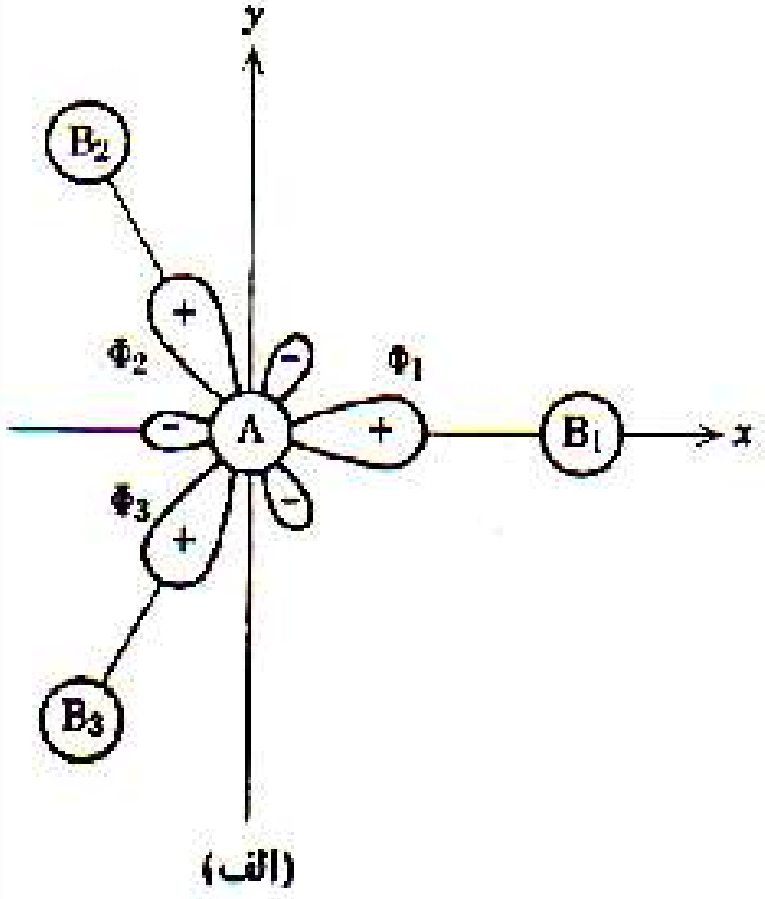
$$\Phi_2 = c_{21}s + c_{22}p_x + c_{23}p_y$$

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

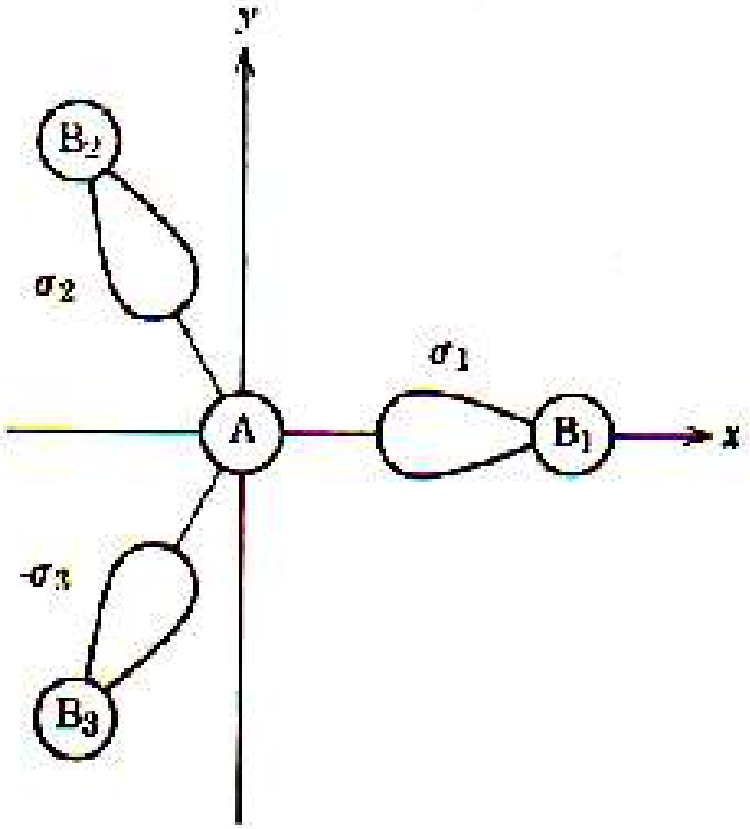
$$\begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

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

www.Prozheha.ir



(الف)



(ب)

(الف) مجموعهٔ اوربیتالهای هیبرید هم‌ارز Φ_1 ، Φ_2 و Φ_3.

(ب) مجموعهٔ اوربیتالهای هم‌ارز بین اتمهای مجاور σ_1 ، σ_2 و σ_3.

www.Prozheha.ir

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

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

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

ماتریس ضرایب

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

معکوس ماتریس ضرایب

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

www.Prozheha.ir

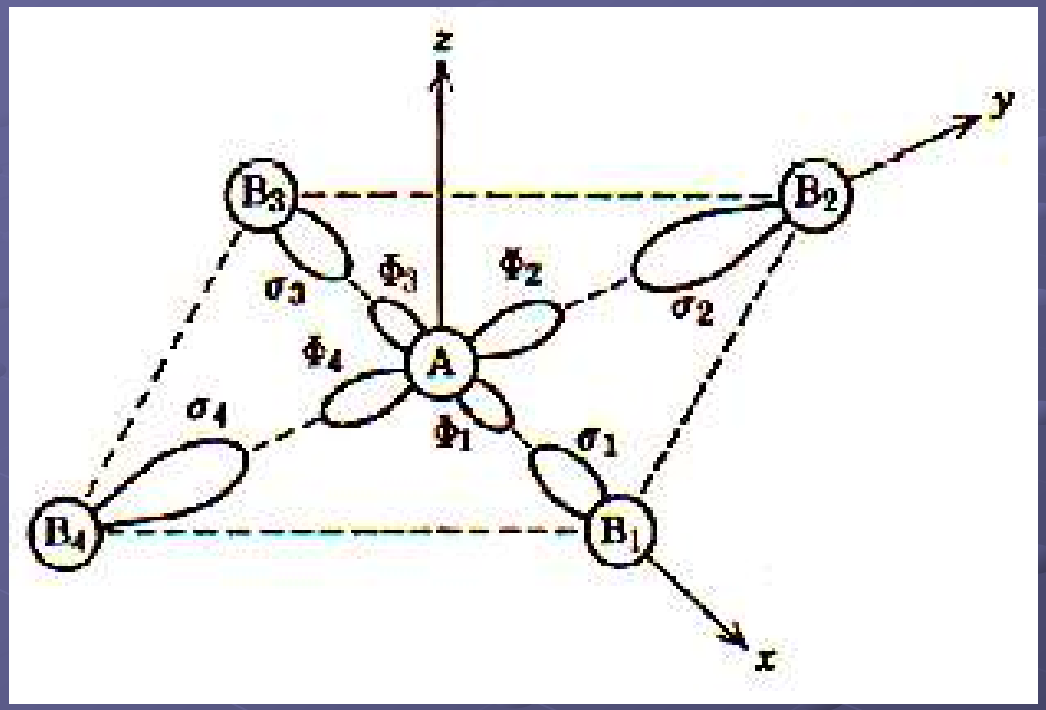
ضرب ماتریس معکوس در یک بردار ستونی از اوربیتالهای اتمی

$$\begin{bmatrix} ۱/\sqrt{۳} & ۲/\sqrt{۶} & ۰ \\ ۱/\sqrt{۳} & -۱/\sqrt{۶} & ۱/\sqrt{۲} \\ ۱/\sqrt{۳} & -۱/\sqrt{۶} & -۱/\sqrt{۲} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} (۱/\sqrt{۳})s + (۲/\sqrt{۶})p_x \\ (۱/\sqrt{۳})s - (۱/\sqrt{۶})p_x + (۱/\sqrt{۲})p_y \\ (۱/\sqrt{۳})s - (۱/\sqrt{۶})p_x - (۱/\sqrt{۲})p_y \end{bmatrix} = \begin{matrix} \Phi_۱ \\ \Phi_۲ \\ \Phi_۳ \end{matrix}$$

www.Prozheha.ir

مثال ۲- مولکول مربعی مسطح AB_4



$$\Gamma_{\sigma} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

A_{1g}: s

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

E_u: p_x, p_y

www.Prozheha.ir

۱ـ تشکیل $SALC$ها:

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

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

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

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

۲ـ تشکیل ماتریس ضرایب و معکوس‌کردن آن

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