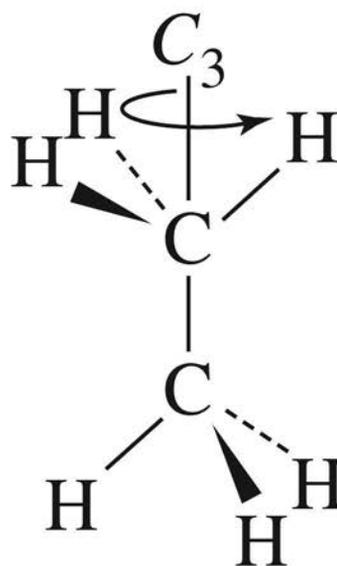


الفصل

4

التمائل ونظرية الزمر



يعدّ التماثل ظاهرة طبيعية في العالم كعالم اختراعات الإنسان (شكل 4-1). حيث يوجد في الطبيعة العديد من الزهور والنباتات، رقاقت الثلج، الحشرات، الفواكه والخضراوات، وزمرة متنوعة من النباتات والكائنات الحية الدقيقة- تُظهر خواص التماثل. هناك أيضًا العديد من الإنجازات الهندسية لها درجة من التماثل الذي يساهم في الإبداع الجمالي. من الأمثلة على ذلك: التقاطعات في ورقة البرسيم، الأهرامات المصرية الأثرية، وبرج إيفل (Eiffel Tower).

التعرف إلى مبادئ التماثل يمكن أن يكون ذا فائدة كبيرة في الكيمياء. مثلًا: عند تحليل تماثل الجزيئات، يمكننا أن نتوقع طيف الأشعة تحت الحمراء، وكذلك يمكن وصف أنواع المدارات المستخدمة في الرابطة الكيميائية، واستنتاج النشاط الضوئي (optical activity)، وتفسير الأطياف الإلكترونية (interpret electronic spectra)، بالإضافة إلى عدد من الخواص الجزيئية. سنستعرض هنا التماثل بشكل خاص في بداية هذا الفصل من خلال خمس عمليات تماثلية أساسية بعد ذلك، سوف نوضح كيف نصنف الجزيئات بناءً على أساس نوع تماثلها. كما سنستنتج من خلال بعض الأمثلة كيف يمكن أن نستخدم التماثل لاستنباط النشاط الضوئي للجزيئات، وتحديد عدد الاهتزازات النشطة ونوعها في طيف الأشعة تحت الحمراء (infrared-active stretching vibrations).

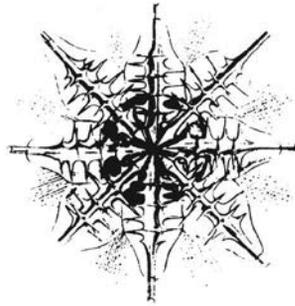
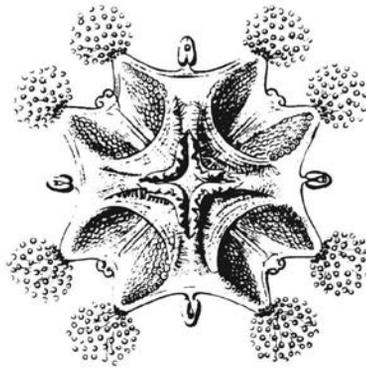
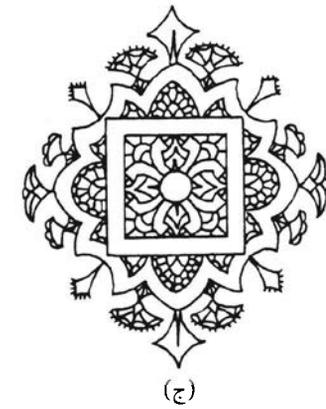
في الفصول اللاحقة، سنستخدم التماثل كأداة قيمة في بناء المدارات الجزيئية (فصل 5 و 10)، وعند تفسير الأطياف الإلكترونية للمركبات التناسقية (فصل 11) وأطياف الاهتزاز للمركبات العضو معدنية (فصل 13). تجدر الإشارة هنا إلى أن استخدام نماذج من المجسمات الجزيئية يساهم في دراسة هذا الفصل، حتى للذين يمكنهم التخيل في الأبعاد الثلاثة بسهولة. بناءً عليه نشجعك بقوة على استخدام هذه النماذج كأداة مكملة لهذا الفصل.

يمكن وصف الجزيئات جميعها من خلال تماثلها، حتى الجزيئات التي نعتقد أنها لا تحوي أي تماثل، يمكن أن تحتوي الجزيئات وغيرها من الأجسام على عناصر تماثل (Symmetry elements) مثل سطح انعكاس (mirror plane) ومحور دوران (axis of rotation) و مركز انقلاب (inversion center). يطلق على الانعكاس الفعلي، والدوران، والانقلاب، عمليات تماثل (Symmetry operations). كي نقول: إن الجزيء يحوي عنصر تماثل، لا بد أن يكون له المظهر نفسه قبل القيام بالعملية وبعده. أي بعبارة أخرى، يجب أن نستطيع التمييز بين صورة الجزيء (إذا أمكننا أن نصوره) المأخوذة من زاوية الجزيء نفسها قبل إجراء عملية التماثل وبعدها.

بمعنى آخر، إذا أنتجت عملية التماثل جزيئًا يمكن تمييزه عن الجزيء الأصلي (أي قبل إجراء العملية) بأي

1-4

عناصر التماثل وعملياتها



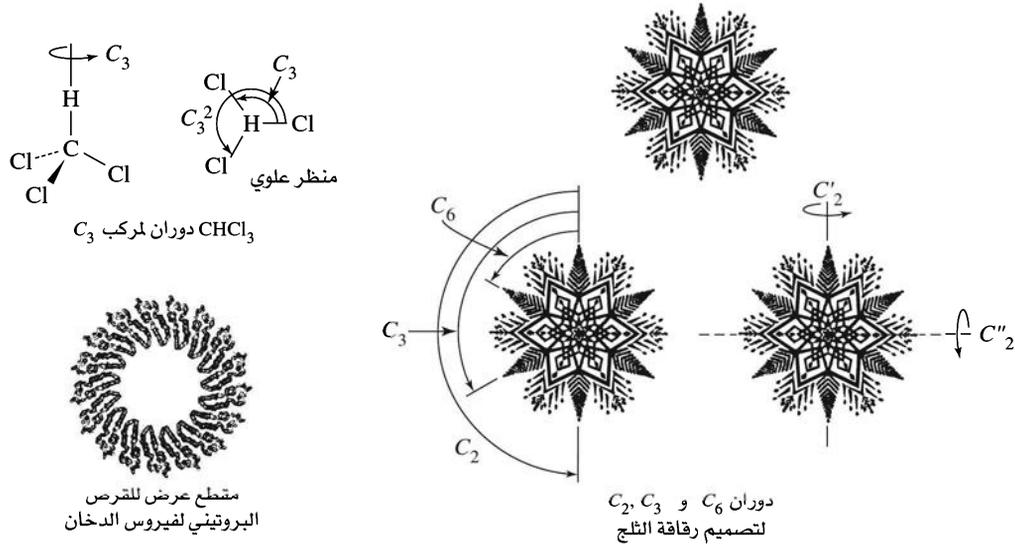
الشكل 1-4 التماثل في الطبيعة، الفن، والعمارة

طريقة ما، فإن هذه العملية ليست عملية تماثل للجزيء. الأمثلة المذكورة في الأشكال من 2-4 إلى 6-4، توضح الأنواع المحتملة لعمليات التماثل الجزيئية وعناصرها.

عملية الذاتية: (**Identity operation, E**)، لا تؤدي إلى تغيير في الجزيء، بل توضع هنا لأسباب رياضية. هذه العملية خاصة بكل جزيء، حتى ولو لم يكن هناك تماثل غيرها.

عملية الدوران: (**Rotational operation, C_n**)، يطلق عليها أيضًا دوران مكتمل (**proper rotation**)، حيث تكون بالدوران حول محور بزواوية $360^\circ/n$. سنصطلح هنا على استخدام الدوران بعكس اتجاه عقارب الساعة على أنه دوران موجب. نذكر هنا مثالاً على هذه العملية من خلال جزيء CHCl_3 الذي يحتوي على محور ثلاثي (C_3) يكون متقاطعاً مع المحاور التي عليها روابط $\text{C}-\text{H}$ ، وتكون زاوية الدوران $360^\circ/3 = 120^\circ$. يمكن إجراء عمليتين متتاليتين لإعطاء زاوية دوران مقدارها 240° .

والعملية الأخيرة يمكن التعبير عنها بالرمز C_3^2 ، وتعدّ أيضًا عملية تماثلية للجزيء. إذا تابعنا وأجرينا ثلاث



الشكل 2-4 الدوران. الرسمة الموجودة على غلاف مجلة Nature 1979, 259 لمقطع عرضي لفيروس الدخان. حقوق الطبع © 1976, Macmillan Journals Ltd. أعيدت الطباعة بموافقة Aaron Klug.

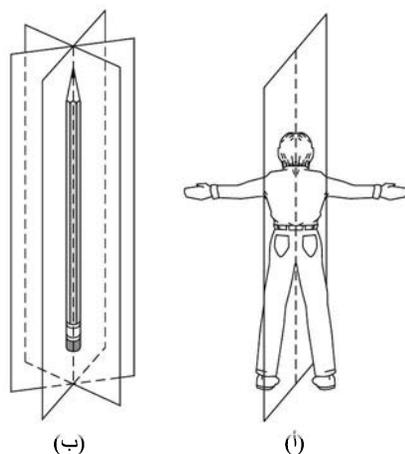
عمليات متتالية على المحور C_3 نفسه، سوف تنتهي إلى عملية مكافئة لعملية الذاتية ($C_3^3 \equiv E$) إن عملية الذاتية موجودة في الجزيئات جميعها، وهناك العديد من الجزيئات والأجسام لها محاور دوران متعددة. لنأخذ هنا الرقاقت الثلجية كحالة للدراسة، حيث يكون شكلها معقدًا، ويمكن أن نصفه بالشكل السداسي المستوي تقريبًا. يحتوي الخط النافذ في منتصف الرقاقة والعمودي على سطح الرقاقة على محور ثنائي (C_2)، ومحور ثلاثي (C_3) ومحور سداسي (C_6). يعد الدوران بزوايا 240° (C_3^2) و 300° (C_6^5) عمليات تماثل لرقاقة الثلج.

| عملية التماثل | زاوية الدوران |
|----------------------------|---------------|
| C_6 | 60° |
| C_3 ($\equiv C_6^2$) | 120° |
| C_2 ($\equiv C_6^3$) | 180° |
| C_3^2 ($\equiv C_6^4$) | 240° |
| C_6^5 | 300° |
| E ($\equiv C_6^6$) | 360° |

أضف للسابق زميرتين من ثلاثة محاور C_2 في سطح رقاقة الثلج: الأولى: خلال النقاط المقابلة، والأخرى خلال مناطق قطع النقاط. أحد هذه المحاور موضح في الشكل 2-4. في الجزيئات التي لها أكثر من محور دوران، يطلق على المحور C_n الذي له أعلى قيمة لـ n بالمحور الدوراني الأعلى مرتبة أو المحور الرئيسي (**Highest order rotation axis or principal axis**). ويكون المحور C_6 في رقاقة الثلج هو محور الدوران الأعلى مرتبة. (عند تعيين الأبعاد الثلاثية عادة نعين المحور الأعلى مرتبة C_n بمحور إحداثيات z). توسم المحاور C_2 العمودية على المحور الرئيسي عند الضرورة بشرطة واحدة (C_2') لتدل على محور يمر خلال العديد من ذرات الجزيء، أو شرطتين (C_2'') للدلالة على مرور المحور من بين الذرات الطرفية للجزيء.

يكون العثور على محاور الدوران لبعض الأشكال الثلاثية الأبعاد أكثر صعوبة، ولكن القاعدة واحدة. تذكر أن الطبيعة ليست دائمًا بسيطة عندما تتوقف عند التماثل - لاحظ هنا أن قرص بروتين فيروس الدخان له محور دوران ذو السبعة عشر!

يحتوي الجزيء في عملية الانعكاس (σ) (**reflection operation**) على سطح انعكاس. يمكن اعتبار أن جسم الإنسان



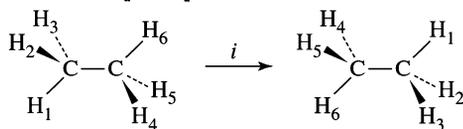
الشكل 3-4 الانعكاسات.

فيه سطح انعكاس يمين-يسار، بإهمال تفاصيل الجسم كتسريحة الشعر، وأعضاء الجسم الباطنية، كما يوضح الشكل 3-4. كثير من الجزيئات لها مستويات مرآة، ولكن ليس بالضرورة أن تكون واضحة مباشرة. تبدل عملية الانعكاس اليسار واليمين، وتبدو كما لو أن نقطة تحركت عمودياً خلال المستوى إلى مكان مقابل بالبعد نفسه تماماً عن المستوى في الطرف المقابل للطرف الذي بدأت منه. الأجسام الخطية مثل قلم الرصاص الخشبي الدائري، أو الجزيئات مثل الأسيثيلين، أو ثاني أكسيد الكربون لها عدد لانتهائي من مستويات المرآة تشترك في الخط المركزي المار خلال الجسم.

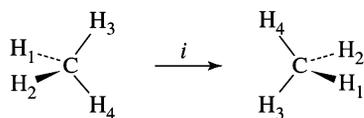
نطلق على المستوى بمرآة الأفقي σ_h إذا كان متعامداً على المحور الرئيس. وتصنف الأنواع الأخرى التي يكون محور الدوران فيها σ_v ، أو σ_p .

يُعدُّ الانقلاب (i) عملية أكثر تعقيداً. تتحرك فيه كل نقطة خلال مركز الجزيء لموقع مقابل للموقع الأصلي وبالبعد نفسه تماماً عن النقطة المركزية¹. يعدُّ الإيثان في الهيئة المتبادلة (Staggered) مثالاً على جزيء فيه مركز انقلاب. وصف هذه العملية موضح في الشكل 4-4.

تبدو العديد من الجزيئات للوهلة الأولى أن لها مركز انقلاب، ولكن في الحقيقة هذا المركز غير موجود فيها. على سبيل المثال؛ الميثان وغيره من الجزيئات ذوات الهرم الرباعي الأوجه تفتقر إلى تماثل الانقلاب. ملاحظة هذا، امسك نموذج الميثان بذرتي هيدروجين في المستوى العمودي على اليمين، وذرتي هيدروجين الأخرين في المستوى الأفقي على اليسار كما في الشكل 4-4. يعطي الانقلاب ذرتي هيدروجين في المستوى الأفقي على اليمين، وذرتي هيدروجين في المستوى العمودي على اليسار. نتيجة لذلك لا يمكننا اعتبار الانقلاب عملية تماثل في جزيء الميثان؛ وهذا لأن توجيه الجزيء الناتج عن استخدام عملية i يختلف عن التوجيه الأصلي للجزيء.



يوجد مركز انقلاب

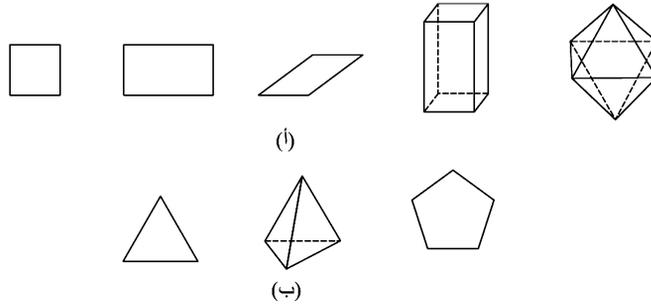


لا يوجد مركز انقلاب

الشكل 4-4 الانقلاب

للمربعات، والمستطيلات، ومتوازيات الأضلاع، ومتوازيات المستطيلات، والأشكال ذوات الهرم الثماني الأوجه، ورفاقات الثلج - مركز انقلاب. أما الأشكال ذوات الهرم رباعي الأوجه، والمثلثات، والخماسيات فلا يوجد فيها مركز انقلاب (الشكل 5-4).

¹ يجب أن تفرق بين هذه العملية وتفاعلات الانقلاب الثنائية للكربون ذي الهرم الرباعي، والذي عادة ما يوصف هناك بالمظلة عندما تهب عليها رياح قوية.



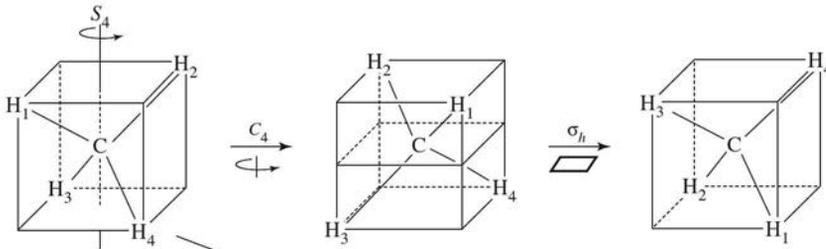
الشكل 5-4 الأشكال (أ) لها و (ب) دون مراكز الانقلاب.

إن عملية دوران-انعكاس (S_n , rotation-reflection operation) (أحياناً يطلق عليها دوران غير مكتمل Improper rotation) تتطلب الدوران بزواوية $360^\circ/n$ ، ملحقة بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران. في الميثان مثلاً، يكون الخط الذي يمر من خلال الكربون، وينصف الزاوية بين ذرتي الهيدروجين على الجانبين مثلاً على محور S_4 ، يحتوي جزيء الميثان على ثلاثة من هذه المحاور. تتطلب هذه العملية الدوران بزواوية 90° للجزيء ملحقة بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران. لاحظ أن عمليتي S_n تنتجان عملية $C_{n/2}$ واحدة. يمكن أن ترى عمليتين من S_4 تولدان عملية C_2 في الميثان. هذه العمليات موضحة في الشكل 6-4 بالإضافة للجدول الذي يبين حالات التكافؤ بين محوري C و S في جزيء الميثان.

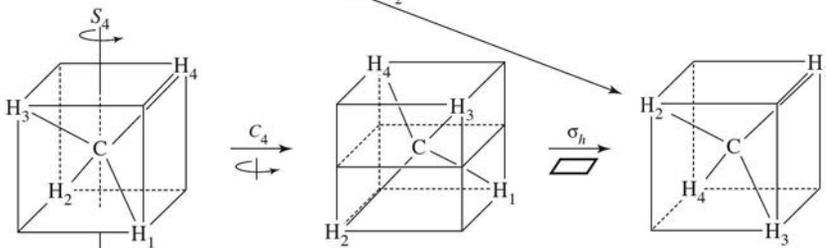
تحتوي الجزيئات أحياناً محور S_n متوافقاً مع محور C_n . خذ مثلاً رقاقة الثلج، إضافة لمحور الدوران الموصوف سابقاً في الرقاقة، يوجد أيضاً محاور S_6 ، S_3 ، و S_2 (≡ i) مترادفة مع محور C_6 . يمكن لبعض الجزيئات أن تشمل على محاور S_{2n} تتوافق مع C_n كما هو الحال في جزيء الميثان، حيث يكون محور S_4 متوافق لمحاور C_2 ، كما هو مبين في الشكل 6-4.

| عملية التماثل | زاوية الدوران |
|--------------------|---------------|
| S_4 | 90° |
| C_2 (≡ S_4^2) | 180° |
| S_4^3 | 270° |
| E (≡ S_4^4) | 360° |

S_4 الأولى:



S_4 الثانية:

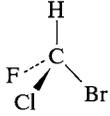
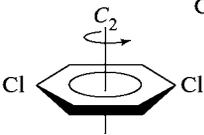
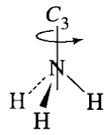
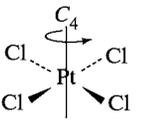
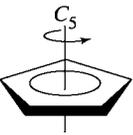
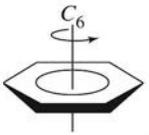
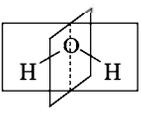
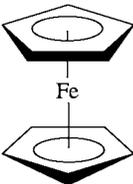
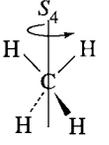
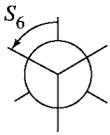
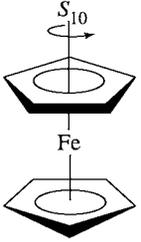


الشكل 6-4 الدوران غير الاعتيادي أو دوران-انعكاس.

لاحظ أن عملية S_2 هي عملية الانقلاب نفسها؛ وأن عملية S_1 هي سطح الانعكاس نفسه. في هاتين العمليتين يفضل الترميز ب i و σ . يلخص الجدول 1-4 عناصر التماثل وعملياته.

الجدول 1-4

جدول التماثل لعناصر التماثل وعملياتها

| أمثلة | العملية | عناصر التماثل | عملية التماثل |
|---|--|--------------------------------------|---------------------|
|  | الذرات جميعها تبقى دون تغيير | لا يوجد | التطابق، E |
|  | دوران بزواية $360^\circ/n$ | محور دوران | الدوران، C_2 |
|  | | | C_3 |
|  | | | C_4 |
|  | زمرة سايكلوبنتادايينيل | | C_5 |
|  | البنزين | | C_6 |
|  | انعكاس خلال سطح انعكاس | سطح انعكاس | الانعكاس، σ |
|  | فروسين (هيئة التبادل) | مركز انقلاب (نقطة) | الانقلاب، i |
|  | دوران بزواية $360^\circ/n$ ، ملحق بانعكاس خلال سطح متعامد على محور الدوران | محور دوران-انعكاس (محور غير اعتيادي) | دوران-انعكاس، S_4 |
|  | الإيثان (هيئة التبادل) | | S_6 |
|  | فروسين (هيئة التبادل) | | S_{10} |

أمثلة

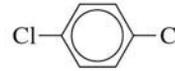
أوجد عناصر التماثل جميعها في الجزيئات التالية، اهتم فقط بالذرات عند تعيين التماثل. تؤثر الأزواج الحرة (lone pairs) في الأشكال، ولكن التماثل الجزيئي يعتمد على الشكل الهندسي للذرات في الجزيء.

H_2O يحوي جزيء الماء مستوي تماثل؛ الأول: سطح الجزيء نفسه والثاني: متعامد على سطح الجزيء، كما هو موضح في الجدول 1-4. يحوي الجزيء أيضاً محور C_2 متسامت (collinear) مع تقاطع مستويي المرآة. لا يوجد في جزيء الماء مركز انقلاب.



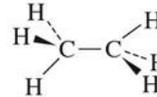
p-دايكلوروبنزين

هذا الجزيء له ثلاثة مستويات مرآة: أ- سطح الجزيء ب- سطح متعامد على سطح الجزيء (ويمر خلال ذرات الكلور)، ج- المستوى الأخير متعامد على المستويين السابقين وينصف الجزيء بين ذرات الكلور. للجزيء أيضاً ثلاثة محاور C_2 ؛ الأول: متعامد على سطح الجزيء (انظر الجدول 1-4). والآخران: يمران خلال سطح الجزيء؛ أحدهما يمر خلال ذرتي الكلور، والآخر متعامد على المحور المار خلال ذرتي الكلور. أخيراً يوجد في الجزيء مركز انقلاب.



الإيثان (هيئة التبادل)

للإيثان ثلاثة مستويات مرآة كل منها يحوي محور الرابطة C—C ويمر من خلال ذرتي الهيدروجين على نهاية الطرف المقابل من الجزيء. للجزيء محور C_3 متسامت مع رابطة كربون-كربون، ثلاثة محاور C_2 تنصف الزوايا بين مستويات المرآة. (استخدام النماذج سوف يساعد كثيراً على رؤية محاور C_2). للإيثان أيضاً مركز انقلاب إضافة لمحور S_6 متسامت مع محور C_3 (انظر الجدول 1-4).

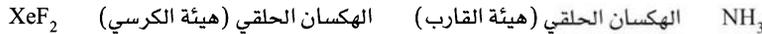


تمرين 1-4

استخدم المخططات كما دعت الحاجة لإثبات أن $S_1 \equiv \sigma$ و $S_2 \equiv i$.

تمرين 2-4

أوجد عناصر التماثل جميعها في الجزيئات التالية:

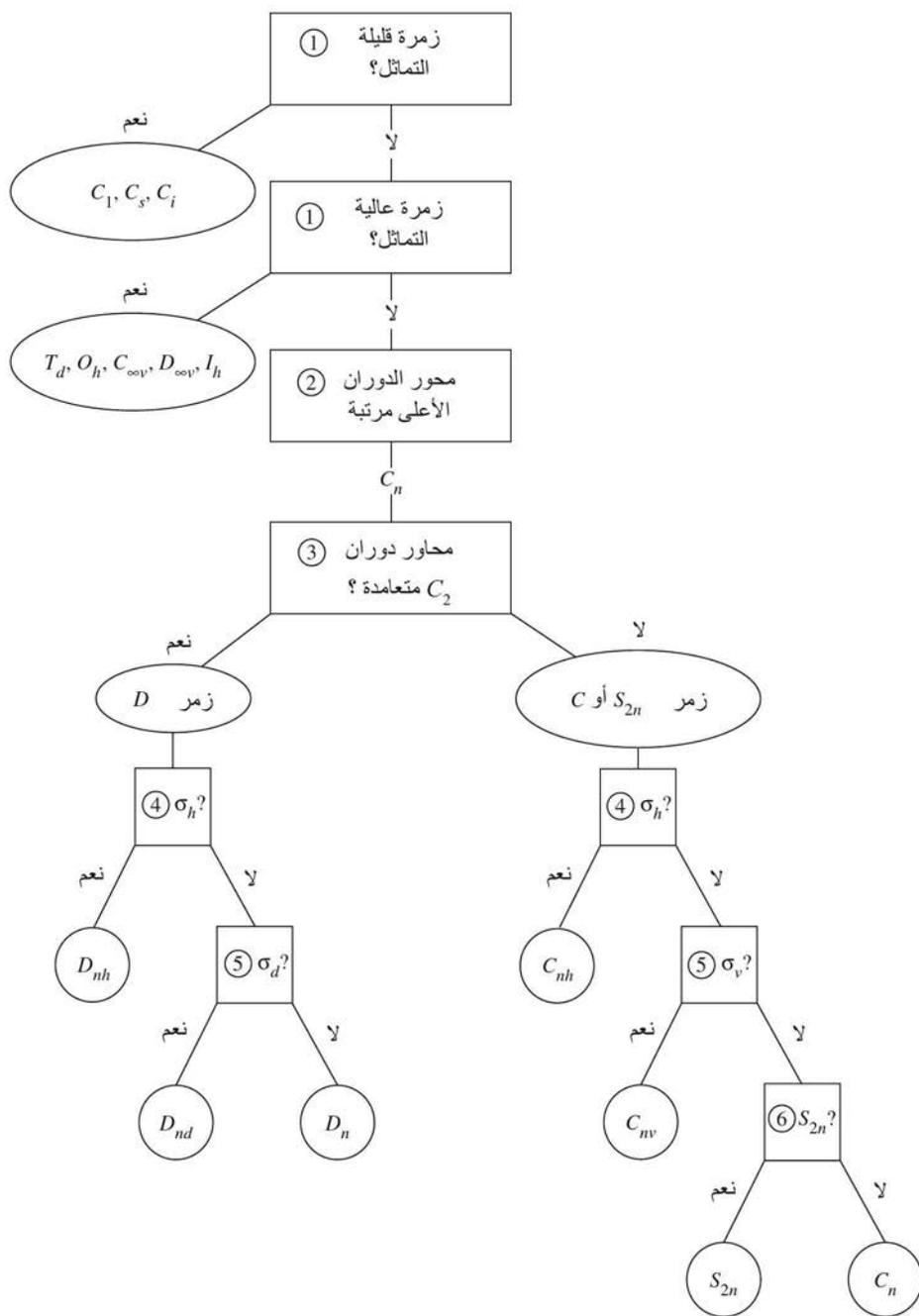


كل جزيء له زمرة من عمليات التماثل التي تصف مجمل تماثل الجزيء. هذه الزمرة من عمليات التماثل يطلق عليها الزمرة النقطية (point group) للجزيء. نظرية الزمر (Group theory) هي المعالجة الرياضية لخصائص الزمر التي يمكن استخدامها لتحديد المدارات الجزيئية، والاهتزازات، وخصائص أخرى للجزيئات. إن قواعد تعيين الجزيء لأي زمرة نقطية بسيطة وسهلة، باستثناء القليل من الحالات الخاصة فقط. ونحتاج فقط إلى اتباع الخطوات التالية بالتتابع لحين الوصول إلى تصنيف نهائي للجزيء. مخطط لهذه الخطوات موضح في الشكل 4-7.

1. حدّد ما إذا كان الجزيء يتبع أي حالة من حالات التماثل المنخفض (C_1, C_s, C_i) أو التماثل العالي ($I_h, D_{\infty h}, C_{\infty v}, O_h, T_d$) والموضحة في الجدول 2-4 و3-4.
2. أوجد محور الدوران الذي له أعلى قيمة n ، والمحور الأعلى مرتبة للجزيء (C_n) للجزيئات الأخرى جميعها.
3. هل يحوي الجزيء على محور C_2 متعامد على محور C_n ؟ إذا كان الجواب نعم، فسوف يكون هناك n من محاور C_2 ، وبالتالي يكون الجزيء تابعاً لزمرة D . أما إذا لم تكن هذه المحاور موجودة، فيكون الجزيء تابعاً لزمرة C أو S .
4. هل يحوي الجزيء على سطح انعكاس (σ_h) متعامد على المحور الرئيس C_n ؟ إذا كان كذلك، فإن الجزيء يصنف على أنه من زمرة C_{nh} ، أو D_{nh} . أما إذا لم يكن كذلك، فأكمل إلى الخطوة الخامسة.
5. هل يحوي الجزيء أي سطح انعكاس يشمل محور C_n الرئيس (يعني σ_v أو σ_d)؟ فإذا كان كذلك، فإن الجزيء يصنف ضمن زمرة C_{nv} ، أو D_{nd} . أما إذا لم يكن كذلك، ولكنه ضمن زمرة D ، فيصنف على أنه تابع لزمرة D_n ، أما إذا كان الجزيء في زمرة C ، أو S فأكمل إلى الخطوة رقم 6.

2-4

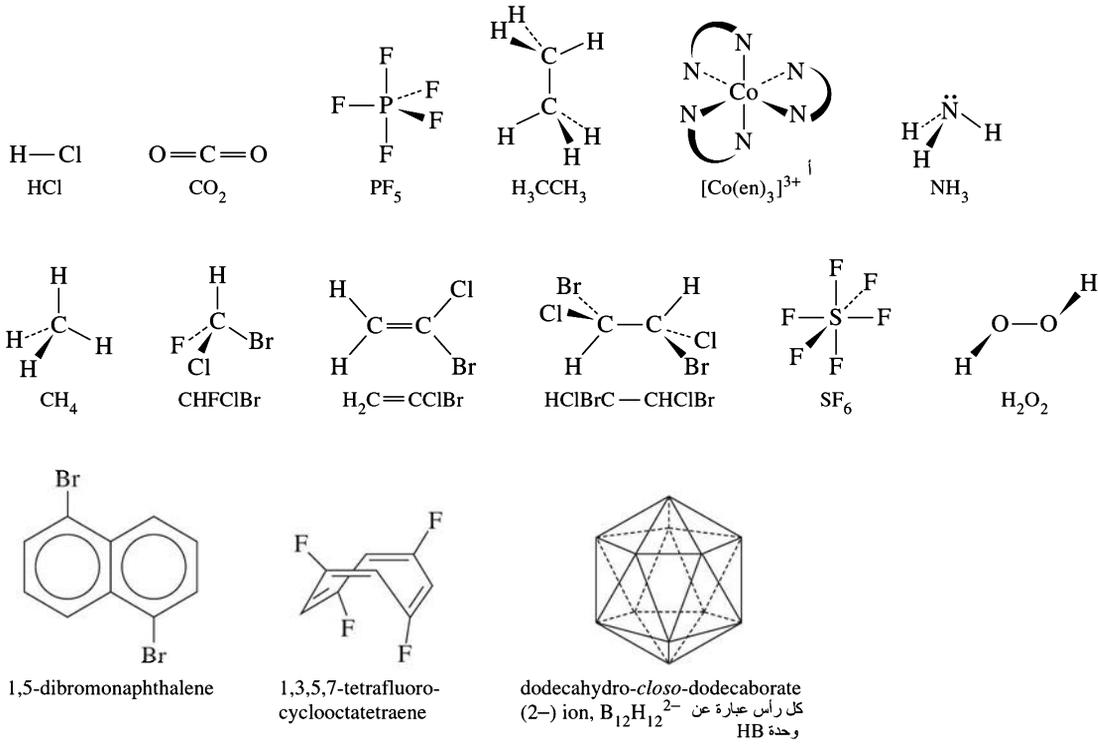
الزمر النقطية



الشكل 7-4 مخطط لطريقة تحديد الزمرة النقطية.

6. هل يوجد في الجزيء محور S_{2n} متسامت مع المحور الرئيس C_n ؟ إذا كان المحور موجوداً، فيصنف الجزيء على أنه S_{2n} ، ولكن إذا كان غير ذلك فيصنف الجزيء على أنه C_n .

ستوضح كل خطوة من الخطوات السابقة في التالي عند تعيين الزمرة النقطية للجزيئات في الشكل 8-4. سوف نُعالج حالات كل من التماثل المنخفض، والتماثل العالي بطريقة مختلفة؛ وذلك بسبب طبيعتها الخاصة. ويمكن تعيين الزمرة النقطية للجزيئات التي لا تتبع لأي من هذه الزمر (التماثل المنخفض والتماثل العالي) باتباع الخطوات من 2 إلى 6.



الشكل 8-4 الجزيئات التي سنحدد لها الزمر النقطية.

en = إيثيلين داياأمين = NH₂CH₂CH₂NH₂، وتمثل بـ N

4-2-1 الزمر المنخفضة التماثل والعالية التماثل.

1. حدّد ما إذا كان تماثل الجزيء منخفضاً أم عالياً.

أولاً: فحص الجزيء يمكن أن يحدد ما إذا كان الجزيء يناسب واحدة من الحالات قليلة التماثل. توجد في هذه الزمر عمليات تماثل قليلة أو لا توجد مثل هذه العمليات. وهي ملخصة في الجدول 4-2.

الجدول 2-4

زمر قليلة التماثل

| أمثلة | التماثل | الزمرة النقطية |
|-------|--|----------------|
| | لا يوجد تماثل | C ₁ |
| | سطح انعكاس واحد فقط | C _s |
| | مركز انقلاب فقط. أمثلة جزيئية قليلة | C _i |

قليلة التماثل

الجزء CHFClBr ليس له تماثل غير عملية الذاتية، وتماثله هو C_1 . جزيء $\text{H}_2\text{C} = \text{CClBr}$ له سطح انعكاس واحد فقط، وتماثله هو C_s ، أخيراً جزيء $\text{HClBrC} - \text{CHClBr}$ في الهيئة الموضحة لها مركز انقلاب. وبالتالي فإن تماثله C_2 .

عالية التماثل

يمكن أن تناسب الجزيئات ذات عمليات التماثل المتعددة واحدة من حالات التماثل العالي وهي: خطية، رباعية الأوجه (tetrahedral)، ثمانية الأوجه (octahedral)، ذات عشرين وجهاً (icosahedral)، مع ملاحظة الخصائص الموصوفة في الجدول 3-4. تقسم الجزيئات ذات التماثل العالي جداً إلى نوعين: خطية، ومتعددة الأوجه (polyhedral). تماثل الجزيئات الخطية التي فيها مركز انقلاب هو $D_{\infty h}$ ، أما الجزيئات التي تفتقر لمركز الانقلاب فإن تماثلها هو $C_{\infty v}$. الزمر النقطية عالية التماثل T_d ، O_h ، I_h موصوفة في الجدول 3-4. من المفيد ملاحظة محور C_n الرئيس لهذه الجزيئات. إن الجزيئات التي لها تماثل T_d لها محورا C_3 و C_2 فقط. أما الجزيئات التي تماثلها O_h فلها محور C_4 رئيس بالإضافة إلى محوري C_3 و C_2 ، وأخيراً فإن الجزيئات ذات التماثل I_h لها محور C_5 رئيس، بالإضافة إلى محوري C_3 و C_2 .

الجدول 3-4

الزمر النقطية العالية التماثل

| أمثلة | الوصف | الزمرة النقطية |
|-------|--|----------------|
| | هذه الجزيئات خطية، ولها عدد لانهاثي من الدوران، وعدد لانهاثي من مستويات الانعكاس تحوي محور الدوران. وهذه الزمرة ليس لها مركز انقلاب. | $C_{\infty v}$ |
| | هذه الجزيئات خطية، ولها عدد لانهاثي من الدوران، وعدد لانهاثي من مستويات الانعكاس تحوي محور الدوران. ولها كذلك محور C_2 متعامد على المحور اللانهاثي، ومستوى انعكاس، ومركز انقلاب. | $D_{\infty h}$ |
| | معظم الجزيئات في هذه الزمرة لها شكل الهرم الرباعي وليس جميعها. لها أربعة محاور C_3 ، وثلاثة محاور C_2 ، وثلاثة محاور S_4 ، وستة مستويات σ_d . هذه الزمرة لا يوجد فيها محاور C_4 . | T_d |
| | هذه الجزيئات تشتمل على شكل الهرم الثماني الأوجه على الرغم من أن بعض التكوينات الهندسية، المكعب على سبيل المثال، تشترك في زمرة التماثل نفسها. ويوجد في هذه الزمرة 48 عملية تماثل منها: أربعة محاور دوران C_3 ، وثلاثة محاور دوران C_4 ، ومركز انقلاب. | O_h |
| | يمكن تمييز هذه الأشكال ذوات الهرم ذي العشرين وجهاً من خلال وجود ستة محاور دوران C_5 (بالإضافة للعديد من عمليات التماثل، يصل عددها في المجموع إلى 120 عملية تماثل). | I_h |

يوجد BH على كل رأس من الهرم ذي العشرين وجهاً.

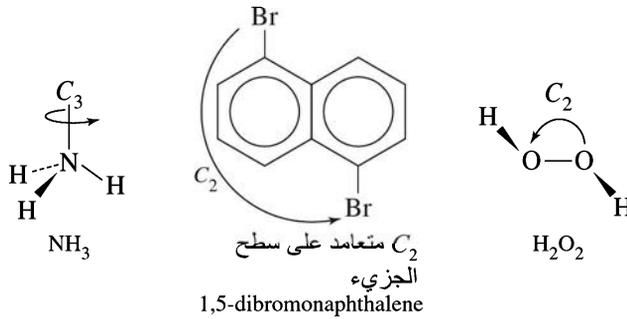
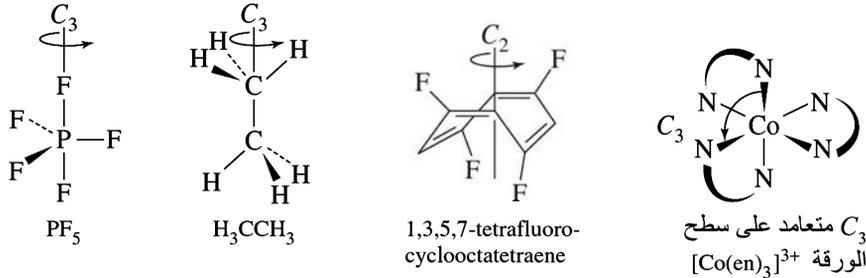
تماثل جزيء HCl هو $C_{\infty v}$ ، أما جزيء CO_2 فإن تماثله $D_{\infty h}$. في حين أن تماثل جزيء الميثان CH_4 فهو إضافة إلى ما سبق، توجد أربع زمر نقطية أخرى وهي: T ، و T_h ، و O ، و I ، والتي نادراً ما تلاحظ في الطبيعة. سنناقش هذه الزمر في نهاية هذا القسم.

الهرم الرباعي الأوجه (T_d)، وتماثل جزيء SF_6 هو الهرم الثماني الأوجه (O_h)، أما تماثل الأيون $B_{12}H_{12}^{2-}$ فهو الهرم ذو العشرين وجهًا (I_h).
يتبقى لنا الآن سبعة جزيئات يتعين علينا تحديد الزمرة النقطية لها من أصل خمسة عشر جزيئًا بدأنا بهم.

2-2-4 زمرة أخرى

2. أوجد محور الدوران الذي له أعلى قيمة n ، أي المحور الأعلى مرتبة للجزيء (C_n). يُعدّ هذا المحور المحورَ الرئيس للجزيء.

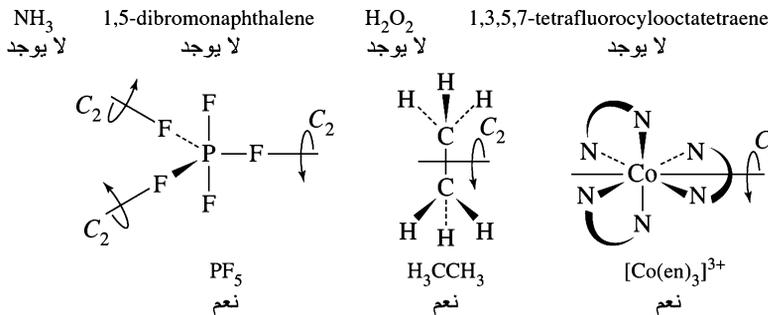
توضيح محاور الدوران للأمتثلة مبين في الشكل 9-4. إذا كانت المحاور جميعها متطابقة، فبإمكانك اختيار أحدها كمحور رئيس.



الشكل 9-4 محاور الدوران.

3. هل يحوي الجزيء على محور C_2 متعامدًا على محور C_n ؟

محاور C_2 موضحة في الشكل 10-4.



الشكل 10-4 محاور C_2 المتعامدة.

لا زمر C أو S

NH_3 , 1,5-Dibromonaphthalene, H_2O_2 ,
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

نعم زمر D

PF_5 , H_3CCH_3 , $[Co(en)_3]^{3+}$

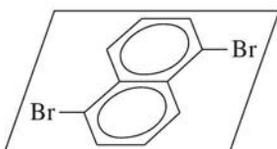
الجزيئات التي لها محاور C_2 متعامدة على المحور الرئيسي تقع في واحدة من الزمر النقطية المرّمزة بحرف D ، أي؛ يوجد فيها n من محاور C_2 . المرّمزة بالحرفين C ، أو S .
الجزيئات التي لها محاور C_2 متعامدة على المحور الرئيسي تقع في واحدة من الزمر النقطية المرّمزة بحرف D ، أي؛ يوجد فيها n من محاور C_2 . المرّمزة بالحرفين C ، أو S .

لم تُحدّد الزمرة النقطية النهائية للجزيئات هنا، ولكننا قسمنا الجزيئات إلى صنفين رئيسين، زمر D وزمر C ، أو S .

4. هل يحوي الجزيء على سطح انعكاس (سطح أفقي σ_h) متعامداً على المحور الرئيسي C_n ؟

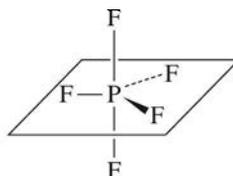
مستويات المرآة الأفقية موضحة في الشكل 11-4.

| زمر C و S | | زمر D | | |
|--------------------------------------|----------|---------|-------------------|------------|
| 1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene | H_2O_2 | NH_3 | $[Co(en)_3]^{3+}$ | H_3CCH_3 |
| لا يوجد | لا يوجد | لا يوجد | لا يوجد | لا يوجد |



1,5-dibromonaphthalene C_{2h}

نعم
 C_{nh}



PF_5

نعم
 D_{3h}

الشكل 11-4 مستويات المرآة الأفقية.

زمر S و C

نعم C_{nh}

1,5-dibromonaphthalene C_{2h}

زمر D

نعم D_{nh}

PF_5 هي D_{3h}

إلى هنا نكون قد عيّنا الزمرة النقطية لهذين الجزيئين، ولا نحتاج إلى متابعة النقاش. كلا الجزيئين فيه سطح انعكاس أفقي.

الجواب لا C_n ، C_{nv} ، أو S_{2n}

NH_3 , H_2O_2 ,

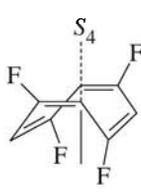
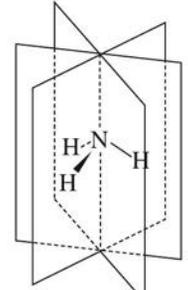
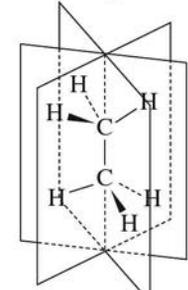
1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

الجواب لا D_n أو D_{nd}

H_3CCH_3 , $[Co(en)_3]^{3+}$

لا يوجد في أي من هذه الجزيئات سطح انعكاس أفقي. وبالتالي يجب أن نتابع عملية التعرف إلى زمرها النقطية.

5. هل يحوي الجزيء أي سطح انعكاس يشمل المحور الرئيسي C_n ؟

| S_{2n} ? | زمر S و C σ_v ? | زمر D σ_d ? |
|---|---|--|
| H_2O_2 | 1,3,5,7,-tetrafluoro-cyclooctatetraene | H_2O_2 |
| لا C_2 | لا | لا |
|  |  |  |
| 1,3,5,7,-tetrafluoro-cyclooctatetraene نعم S_4 | NH_3 نعم C_{3v} | H_3CCH_3 نعم D_{3d} |

الشكل 12-4 مستويات المرآة الأفقية العمودية (Vertical) أو ثنائية الوجه (Dihedral) أو محور S_{2n} .

توضيح هذه الأصناف من مستويات المرآة مبين في الشكل 12-4.

زمر C ، و S

زمر D

الجواب نعم C_{nv}

الجواب نعم D_{nd}

NH_3 تماثله C_{3v}

H_3CCH_3 (هيئة التبادل) تماثله D_{3d}

هذان الجزئان لهما مستويات مرآة تحوي محور الدوران الرئيس C_n ، ولكن لا يوجد فيها سطح انعكاس أفقي، وبالتالي نعين لكل منهما مجموعته النقطية. لاحظ وجود عدد n من مستويات المرآة المذكورة.

الجواب لا C_n أو S_{2n} .

الجواب لا D_n

H_2O_2 ، 1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene

$[Co(en)_3]^{3+}$ تماثله D_3

هذه الجزئيات تقع ضمن زمر الدوران الأبسط D_n ، C_n ، و S_{2n} ؛ وذلك لأن أيًا منها لا يحتوي على أي سطح انعكاس. الزمر النقطية D_n ، و C_n لها محاور C_n فقط، ولكن زمر S_{2n} لها محاور C_n ، و S_{2n} ، ويمكن أن تشمل أيضًا على مركز انقلاب.

6. هل يوجد في الجزيء محور S_{2n} متسامت مع المحور الرئيس C_n ؟

زمر C ، و S

زمر D

الجواب نعم S_{2n}

أي من الجزئيات في هذا التصنيف لها محور S_{2n} قد تم ذكرها سابقاً، وحدد لها الزمرة النقطية التابعة لها. ومن ثم، لا توجد زمر نقطية إضافية يمكن ذكرها هنا.

1,3,5,7-tetrafluorocyclooctatetraene تماثله S_4

الجواب لا C_n

H_2O_2 تماثله C_2

ذكرنا هنا مثلاً واحداً فقط على زمر S_{2n} ، كما هو ملاحظ في الشكل 12-4.

يلخص المخطط المتشعب المذكور في الشكل 4-7 هذه الطريقة التي اتبعناها في تحديد الزمر النقطية،

ونضيف إليها أمثلة أكثر تعقيداً في الجدول 4-4.

الجدول 4-4

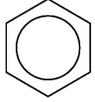
أمثلة إضافية على الزمر النقطية

| الرمز العام | الزمرة النقطية و مثال | |
|----------------|--|--|
| C_{nh} | دايفلورودايزين $F-N=N-F$ | |
| C_{3h} | $B(OH)_3$ مستوي | |
| C_{nv} | H_2O | |
| C_{3v} | PCl_3 | |
| C_{4v} | BrF_5 (هرم رباعي القاعدة) | |
| $C_{\infty v}$ | HF, CO, HCN | |
| C_2 | N_2H_4 (هيئة غير المستوي) | |
| C_3 | $P(C_6H_5)_3$ الذي له شكل الرقاص ثلاثي الريش مشوه عن الشكل المستوي؛ بسبب الزوج الحر على ذرة الفسفور. | |
| D_{nh} | BF_3 | |
| D_{4h} | $PtCl_4^{2-}$ | |
| D_{5h} | $Os(C_5H_5)_2$ (الهيئة المنكسفة) | |

تابع الجدول 4-4

أمثلة إضافية على الزمر النقطية

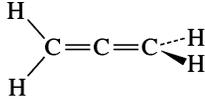
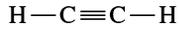
الرمز العام الزمرة النقطية و مثال



البنزين D_{6h}



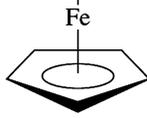
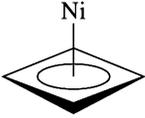
أسيتيلين F_2, N_2 $D_{\infty h}$



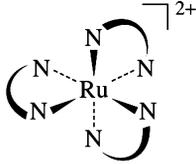
ألثين $H_2C=C=CH_2$ D_{2d} D_{nd}



$Ni(cyclobutadiene)_2$ D_{4d}
(هيئة التبادل)

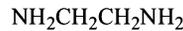


$Fe(C_5H_5)_2$ D_{5d}
(هيئة التبادل)



$[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$ D_3

(معالجة زمرة)



(كحلقة مسطحة)

D_n

أمثلة

حدد الزمر النقطية لكل من الجزيئات والأيونات الموجودة في الشكلين 3-13، و 3-16:

- XeF_4 1. لا ينتمي الجزيء لأي من الزمر القليلة أو العالية التماثل.
2. محور الدوران الأعلى مرتبة هو C_4 .
3. يوجد في الجزيء أربعة محاور C_2 متعامدة على المحور الرئيس C_4 وبالتالي ينتمي الجزيء لزمرة D .
4. يحوي الجزيء سطح انعكاس أفقي متعامد على المحور الرئيس C_4 . وبالتالي تكون الزمرة النقطية للجزيء D_{4h} .
- SF_4 1. لا ينتمي لأي من الزمر القليلة أو العالية التماثل.
2. محور الدوران الأعلى مرتبة (الحر) هو محور C_2 يخترق خلال الزوج الحر.
3. ليس له محاور أخرى غير محور C_2 . وبالتالي ينتمي الأيون لزمرة C ، أو S .
4. لا يوجد في الأيون سطح انعكاس متعامد على محور.
5. يوجد في الأيون مستويان مرآة يحويان محور C_2 . وبالتالي تكون الزمرة النقطية للأيون C_{2v} .
- IOF_3 1. لا يحتوي الجزيء على أي تماثل (عدا عن E)، وبالتالي تكون الزمرة النقطية للجزيء C_1 .

تمارين 3-4

استخدم الخطوات المشروحة في الأعلى لإثبات الزمر النقطية للجزيئات المذكورة في الجدول 4-4.

تصنيفات الزمر النقطية C مقابل D.

يجب أن تشمل الجزئيات جميعها ضمن هذه التصنيفات على محور C_n . إذا وجد أكثر من محور C_n في الجزئيات، استعمل المحور الأعلى مرتبة (أعلى قيمة لـ n) كمحور مرجعي. بشكل عام من المفيد جعل هذا المحور عمودياً.

| تصنيفات C | تصنيفات D | |
|-----------|-----------|---|
| C_n | nC_2 | حالة عامة: ابحث عن محاور C_2 متعامدة على المحور الأعلى مرتبة C_n . |
| C_{nh} | D_{nh} | فئات فرعية: إذا وجد سطح تماثل أفقي |
| C_{nv} | D_{nd} | إذا وجدت n من المستويات العمودية |
| C_n | D_n | إذا لم يوجد أي سطح تماثل |

ملاحظات:

- المستويات العمودية تحتوي على المحور C_n الأعلى مرتبة. يطلق على هذه المستويات في حالة D_{nd} بثنائية الزاوية (dihedral)؛ لأنها موجودة بين محاور C_2 . وبالتالي يوضع الرمز السفلي الدليل d .
- وجود محور C_n فقط لا يعني أن الجزيء في تصنيفات C ، أو D . تذكر أيضاً أن الزمر النقطية العالية التماثل I_h, O_h, T_d وملحقاتها لها عدد كبير من محاور C_n .
- في حالة الشك يمكنك دائماً التأكد من جداول الصفة (Character Tables) (ملحق C) للحصول على القائمة الكاملة لعناصر التماثل لأي زمرة نقطية.

زمر ملحقة بالزمر النقطية O_h, I_h و T_d .

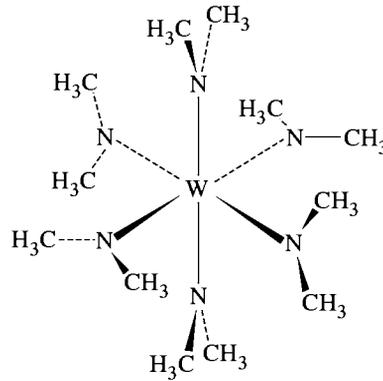
الزمر العالية التماثل I_h, O_h, T_d معروفة جيداً في الكيمياء ويمكن أن تتمثل من خلال جزيئات تقليدية مثل CH_4 و SF_6 و C_{60} . توجد أيضاً لكل من هذه الزمر النقطية زمرة فرعية نقية الدوران (I, O, T على الترتيب) حيث يكون فيها - بالإضافة لعملية الذاتية - محاور دوران عادية فقط. عمليات التماثل في هذه الزمر النقطية موضحة في الجدول 5-4.

لم نتطرق إلى الزمر العالية التماثل جميعها، حيث توجد زمرة إضافية هي T_h . ومشتقة بإضافة مركز انقلاب للزمرة النقطية T ، وإضافة i تولد عمليات إضافية هي: S_6^5, S_6 ، و σ_h .
الزمرة النقطية T_h نادرة، ولكنها معروفة لعدد قليل من الجزيئات. المركب الموضح في الشكل 4-13 مثال على هذه الزمرة النقطية. أما تماثلات I, O, T فهي نادرة، إذا صدقناهم أصلاً في الكيمياء.

الجدول 5-4

عمليات التماثل للزمر النقطية العالية التماثل وفروعها الدورانية

| | | | | | | عمليات التماثل | | الزمرة النقطية | | |
|--------------|--------------|---------------|-------------|-----|----------------------------|----------------|------------|-------------------|-----|-------|
| 15 σ | 20 S_6 | 12 S_{10}^3 | 12 S_{10} | i | 15 C_2 | 20 C_3 | 12 C_5^2 | 12 C_5 | E | I_h |
| | | | | | 15 C_2 | 20 C_3 | 12 C_5^2 | 12 C_5 | E | I |
| 6 σ_d | 3 σ_h | 8 S_6 | 6 S_4 | i | 3 C_2 ($\equiv C_4^2$) | 6 C_4 | 6 C_2 | 8 C_3 | E | O_h |
| | | | | | 3 C_2 ($\equiv C_4^2$) | 6 C_4 | 6 C_2 | 8 C_3 | E | O |
| | | | | | 6 σ_d | 6 S_4 | 3 C_2 | 8 C_3 | E | T_d |
| | | | | | | | 3 C_2 | 4 C_3 4 C_3^2 | E | T |
| | 3 σ_h | 4 S_6^5 | 4 S_6 | i | | | 3 C_2 | 4 C_3 4 C_3^2 | E | T_h |

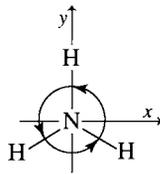


الشكل 13-4 الجزيء $W[N(CH_3)_2]_6$ صاحب التماثل T_h .

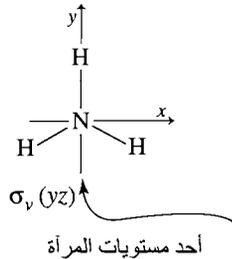
هذا كل ما يتعلق بهذه الزمر النقطية. حتى تتعلم الزمر النقطية جيداً، سوف يتطلب منك أن تتمرن جيداً، ويفضل استخدام نماذج جزيئية، وإذا تعرفت إلى هذه الزمر، فهذا مفيد إلى أقصى حد. ستظهر العديد من التطبيقات العملية على الزمر النقطية في هذا الفصل، بالإضافة لتطبيقات أخرى متضمنة في فصول أخرى لاحقة.

تحتوي الزمر الرياضية جميعها (والتي منها الزمر النقطية أيضاً كأنواع خاصة) على خصائص خاصة. هذه الخصائص المذكورة وموضحة في الجدول 4-6، وذلك باستخدام عمليات التماثل لجزيء NH_3 كمثال، والموضح في الشكل 4-14.

3-4 خصائص الزمر وتمثيلاتهما

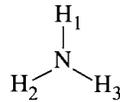


دوران C_3 على محور z

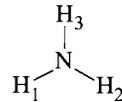


أحد مستويات المرآة $\sigma_v(yz)$

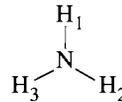
الشكل 14-4 عمليات التماثل لجزيء الأمونيا. (المشهد العلوي) تماثل NH_3 هو C_{3v} الذي يحتوي على عمليات التماثل، C_3 ، E ، C_3^2 ، σ_v ، σ_v'' ، σ_v' وعادة ما تختصر كالتالي: $3\sigma_v$ ، E ، $2C_3$ (لاحظ أن $C_3^3 = E$).



NH_3 بعد عملية E



NH_3 بعد عملية C_3



NH_3 بعد عملية $\sigma_v(yz)$

1-3-4 المصفوفات MATRICES

المعلومات المهمة بخصوص مبادئ التماثل للزمر النقطية ملخصة في جداول الصفة، والتي ستشرح لاحقاً في هذا الفصل. لفهم بناء جداول الصفة واستخدامها، نحتاج إلى الأخذ بعين الاعتبار خصائص المصفوفات التي هي الأساس لهذه الجداول.²

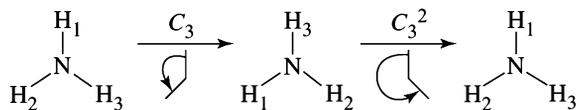
²توجد تفاصيل إضافية عن المصفوفات ومعالجاتها في ملحق 1 من كتاب F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990، بالإضافة إلى كتب الجبر الخطي والرياضيات الحقيقية.

الجدول 6-4
خصائص الزمر

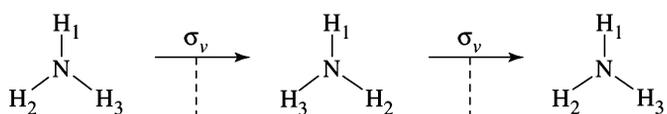
أمثلة عليها من الزمرة النقطية C_{3v}

خاصية الزمرة

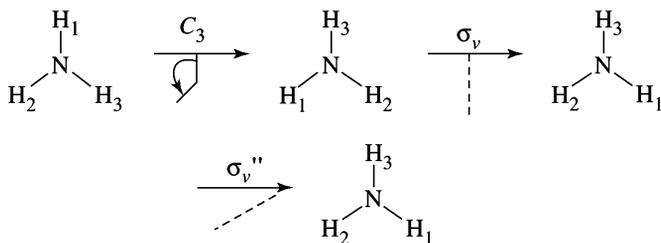
1. كل زمرة يجب أن تحتوي على عملية الذاتية (identity) متبادلة (commute) (بعبارة أخرى، $EA = AE$) على أعضاء الزمرة الأخرى كلها، وتتركهم دون تغيير ($EA = AE = A$).



2. كل عملية يجب أن يكون لها معكوس (inverse) عندما يشترك مع العملية، نحصل على عملية الذاتية (هناك حالات تكون العملية هي معكوس نفسها). ملاحظة: يكون إشراف عمليات التماثل من اليمين إلى اليسار كما هي مكتوبة.



$\sigma_v \sigma_v = E$ (مستويات المرآة الموضحة بخط مقطوع، σ_v ، معكوس نفسها)



3. يجب أن يكون ناتج أي عمليتين داخل الزمرة موجوداً أيضاً في الزمرة نفسها. هذا يشمل أيضاً ناتج أي عملية مع نفسها.

$\sigma_v C_3 = \sigma_v''$ وبالتالي يمكن كتابة $\sigma_v C_3 = \sigma_v''$ لها تأثير نهائي هو تأثير σ_v'' نفسه.

يمكن أيضاً إثبات أن تأثير أي عملية مع نفسها في زمرة C_{3v} موجود في الزمرة عينها C_{3v} .

4. يجب أن تتحقق الخاصية الترابطية (associative) $C_3(\sigma_v \sigma_v') = (C_3 \sigma_v) \sigma_v'$ (property) أيضاً، يعني ذلك أن $A(BC) = (AB)C$

نقصد بالمصفوفة (matrix) زمرة مرتبة من الأرقام المنظمة مثل:

$$\begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 7 & 1 \end{bmatrix} \text{ أو } [2 \ 0 \ 1 \ 3 \ 5]$$

لإيجاد حاصل ضرب مصفوفتين، يجب أولاً أن يكون عدد الأعمدة للمصفوفة الأولى مساوياً لعدد الصفوف الأفقية للمصفوفة الثانية. ويكون الناتج لحاصل الضرب هو مجموع نواتج ضرب (كل حد بحد) كل صف من المصفوفة الأولى في كل عمود من المصفوفة الثانية (كل حد في الصف يجب أن يضرب في الحد المقابل له في العمود من المصفوفة الثانية). ضع ناتج الجمع في المصفوفة الناتجة في صف محدد من خلال صفوف المصفوفة الأولى، وفي عمود محدد من أعمدة المصفوفة الثانية:

$$C_{ij} = \sum A_{ik} \times B_{kj}$$

حيث إن

C_{ij} = المصفوفة الناتجة عن عدد i من الصفوف، وعدد j من الأعمدة.

A_{ik} = المصفوفة الناتجة عن عدد i من الصفوف، وعدد k من الأعمدة.

B_{kj} = المصفوفة الناتجة عن عدد k من الصفوف، وعدد j من الأعمدة.

أمثلة

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 6 \end{bmatrix} \end{matrix} \times \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 7 & 3 \\ 4 & 8 \end{bmatrix} \end{matrix} k = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(7) + (5)(4) & (1)(3) + (5)(8) \\ (2)(7) + (6)(4) & (2)(3) + (6)(8) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 27 & 43 \\ 38 & 54 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

يوجد في هذا المثال صفان وعمودان في كل مصفوفة ابتدائية. وبالتالي تكون المصفوفة الناتجة عن ضربهما مكونة من صفين وعمودين؛ أي أن $i = j = k = 2$.

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} k =$$

$$j \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(1) + (2)(0) + (3)(0) & (1)(0) + (2)(-1) + (3)(0) & (1)(0) + (2)(0) + (3)(1) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 & -2 & 3 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

هذا المثال فيه $i = 1, j = 3, k = 3$. وبالتالي الناتج مصفوفة من صف واحد (i)، وثلاثة أعمدة (j).

$$i \begin{matrix} k & j \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix} k = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} (1)(1) + (0)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (-1)(2) + (0)(3) \\ (0)(1) + (0)(2) + (1)(3) \end{bmatrix} \end{matrix} i = \begin{matrix} j \\ \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{matrix} i$$

في هذا المثال $i = 3, j = 1, k = 3$. وبالتالي المصفوفة الناتجة مكونة من ثلاثة صفوف (i) وعمود واحد (j).

تمرين 4-4

نفذ عمليات الضرب التالية:

أ. $\begin{bmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 4 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \\ 5 & 4 & 3 \end{bmatrix}$

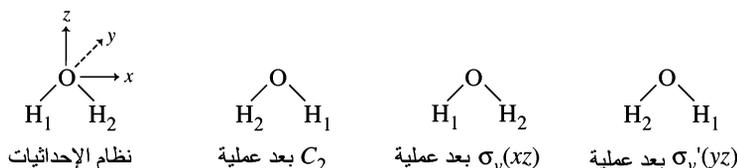
ب. $\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}$

ج. $\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 2 & 1 & -1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$

4-3-2 تمثيلات الزمر النقطية

عمليات التماثل: تمثيلات المصفوفة

تأمل تأثيرات عمليات التماثل في الزمرة النقطية C_{2v} على زمرة الإحداثيات x, y, z . [تتصرف زمرة مدارات $p (p_x, p_y, p_z)$ بالطريقة نفسها. وبالتالي سيكون هذا المثال مفيداً في فهم التأثيرات]. يعدّ جزيء الماء مثلاً معبراً عن كل جزيء تماثله C_{2v} . يحوي الجزيء محور C_2 يمر من خلال ذرة الأكسجين، وفي سطح الجزيء، ولا يوجد فيه محور C_2 عمودي، ولا سطح انعكاس أفقي أيضاً، ولكن يوجد فيه مستويان عموديان كما هو موضح



الشكل 15-4 عمليات التماثل لجزيء الماء.

في الجدول 1-4 والشكل 15-4. يُختار محور الإحداثيات z في العادة ليبدل على محور الدوران الأعلى مرتبة، حيث يكون هذا المحور في الماء هو محور الدوران الحر. تُعين محاور الإحداثيات الأخرى عشوائياً. هنا سوف نستخدم سطح xz ليكون سطح الجزيء.³ لقد تم اختيار هذه الزمرة من المحاور لتحقيق قاعدة اليد اليمنى (الابهام والأصبعين الأولين في اليد اليمنى- أي السبابة والوسطى- بحيث يكونون متعامدين على بعضهم بعضاً، وترمز على التوالي بـ x ، و y و z .

يمكن شرح كل عملية تماثلية على أنها مصفوفة تحويلية (Transformation matrix) كالتالي:

$$[\text{إحداثيات جديدة}] = [\text{مصفوفة تحويلية}] [\text{إحداثيات قديمة}]$$

على سبيل المثال، تأمل كيف تستخدم المصفوفات التحويلية لتمثل عمليات التماثل في الزمرة النقطية C_{2v} :
 C_2 : تدور كل نقطة لها إحداثيات (x, y, z) حول محور $C_2(z)$ ، وتكون الإحداثيات الجديدة:

$$C_2 \text{ المصفوفة التحويلية لعملية } \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} x' &= \text{الجديدة } x = -x \\ y' &= \text{الجديدة } y = -y \\ z' &= \text{الجديدة } z = z \end{aligned}$$

وفي ترميز المصفوفات:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{أو} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

$$[\text{الإحداثيات الجديدة بدلالة القديمة}] = [\text{إحداثيات قديمة}] [\text{مصفوفة تحويلية}] = [\text{الإحداثيات الجديدة}]$$

$\sigma_v(xz)$: تعكس نقطة لها الإحداثيات (x, y, z) خلال سطح xz .

$$\sigma_v(xz) \text{ المصفوفة التحويلية لعملية } \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} x' &= \text{الجديدة } x = x \\ y' &= \text{الجديدة } y = -y \\ z' &= \text{الجديدة } z = z \end{aligned}$$

وفي معادلة المصفوفة:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{أو} \quad \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

³ نستخدم بعض المصادر سطح yz كمستوى للجزيء. تعيينات B_1 ، و B_2 في قسم 3-3-4 معاكسة لهذا الاختيار.

نلخص هنا المصفوفات التحويلية للعمليات التماثلية للزمرة النقطية C_{2v} جميعها:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

تمرين 5-4

أثبت أن المصفوفات التحويلية لعمليات E و $\sigma_v'(yz)$ صحيحة للزمرة النقطية C_{2v} .

تحقق هذه الزمرة من المصفوفات خصائص الزمرة (Group) الرياضية، ونطلق عليها تمثيلات المصفوفة (matrix representation) للزمرة النقطية C_{2v} . هذا التمثيل عبارة عن زمرة من المصفوفات، كل منها تابعة لعملية داخل الزمرة، تجمع هذه المصفوفات بالطريقة نفسها التي تتم فيها العمليات. مثلاً: ضرب مصفوفتين يطابق تنفيذ العمليتين المقابلتين لهاتين المصفوفتين، وحاصل الضرب هو مصفوفة تقابل العملية الناتجة (العمليات تنفذ من اليمين إلى اليسار. وبالتالي $\sigma_v \times C_2$ تعني تنفيذ σ_v ثم C_2):

$$C_2 \times \sigma_v(xz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma_v'(yz)$$

توصف المصفوفات في تمثيل المصفوفات للزمرة النقطية C_{2v} بعمليات الزمرة. وهي موضحة في الشكل 4-15. العمليتان C_2 ، و $\sigma_v'(yz)$ تبادل مواقع H_1 ، و H_2 ، أما عمليتا E ، و $\sigma_v(xz)$ فتبقيهما غير متغيرتين.

الرموز

يعرف الرمز (character)، فقط للمصفوفة المربعة (square matrix) بأثر (trace) المصفوفة، أو مجموع الأرقام في القطر من الجزء الأيسر العلوي حتى الجزء الأيمن السفلي. يمكن الحصول على الرموز للزمرة النقطية C_{2v} التالية من المصفوفات التي ذكرناها سابقاً:

| E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v'(yz)$ |
|-----|-------|----------------|-----------------|
| 3 | -1 | 1 | 1 |

يمكننا القول بأن زمرة الرموز هذه تكون تمثيلاً (representation)، وهي أيضاً شكل مختصر لتمثيل المصفوفة. يطلق على هذا التمثيل سواءً بالمصفوفات أو بالرموز تمثيل مختزل (reducible representation)، والذي هو عبارة عن جمع التمثيلات غير المختزلة (irreducible representations) الأساسية كما سيتم توضيحه في القسم التالي. يصمم عادة رمز جاما كبيراً (Γ) (capital gamma) ليدل على التمثيلات المختزلة.

التمثيلات المختزلة وغير المختزلة

تعد المصفوفات التحويلية المذكورة في الزمرة النقطية C_{2v} في الأعلى قطرية القطع (block diagonalized)، وهذا يعني أنه يمكن تقسيمها إلى مصفوفات أصغر عند القطر، واعتبار عناصر المصفوفة (matrix elements) المتبقية تساوي صفراً:

$$E: \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v(xz): \begin{bmatrix} [1] & 0 & 0 \\ 0 & [-1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_v'(yz): \begin{bmatrix} [-1] & 0 & 0 \\ 0 & [1] & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix}$$

تصبح العناصر اللاصفرية جميعها مصفوفات 1×1 عند القطر الرئيس.

إذا كانت المصفوفات قطرية القطع بهذه الطريقة، فإن الإحداثيات x, y, z تكون أيضاً قطرية القطع. ونتيجة لذلك تكون الإحداثيات x, y, z غير معتمدة على بعضها بعضاً. تصف عناصر المصفوفة في المواقع 1,1 (مركمة على أساس عمود، صف) نتائج العمليات التماثلية على إحداثيات x ، في حين تصف عناصر المصفوفة التي في مواقع 2,2. نتائج العمليات على إحداثيات y ، وأخيراً فإن عناصر المصفوفة التي في المواقع 3,3 تصف نتائج العمليات على إحداثيات z . الجدول التالي يوضح العناصر الأربعة للمصفوفة في إحداثيات x والتي تكون تمثيلاً لهذه الزمرة، وفي إحداثيات y تكون التمثيل الثاني، وفي إحداثيات z تكون التمثيل الثالث:

| التمثيلات غير المختزلة | الإحداثيات المستخدمة | $\sigma_v'(yz)$ | $\sigma_v(xz)$ | C_2 | E | |
|--|----------------------|-----------------|----------------|-------|-----|----------|
| الزمرة النقطية C_{2v} التي تجمع لتكون تمثيلاً مختزلاً Γ . | x | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| | y | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| | z | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | | 1 | 1 | -1 | 3 | Γ |

يمثل كل صف تمثيلاً غير مختزل (يعني أنه لا يمكن تبسيطه أكثر من ذلك)، ويمكن جمع رموز هذه التمثيلات غير المختزلة الثلاث مع بعض تحت كل عملية (عمود) لتنتج رموز التمثيل المختزل Γ ، تماماً مثل جمع المصفوفات جميعها للإحداثيات x, y, z وتنتج مصفوفات التمثيل المختزل. مثلاً: جمع الرموز الثلاث للإحداثيات x, y, z تحت عملية C_2 يساوي -1، وهو رمز Γ نفسه عند العملية نفسها.

يطلق على زمرة المصفوفة 3×3 المحصلة لجزيء الماء تمثيل مختزل؛ لأنها مجموع تمثيلات غير مختزلة (المصفوفة ذات القطع القطري 1×1) والذي لا يمكن اختزالها لأجزاء مكونة أصغر. تكون زمرة الرموز لهذه المصفوفات أيضاً تمثيلاً مختزلاً Γ ، وللسبب نفسه.

3-3-4 جداول الصفة

توسم ثلاثة من التمثيلات لزمرة C_{2v} بالرموز A_1, B_1 ، و B_2 التي حددها سابقاً. ويمكن إيجاد التمثيل الرابع الذي يطلق عليه A_2 باستخدام خصائص الزمرة الموصوفة في الجدول 7-4. يطلق على الزمرة الكاملة للتمثيلات غير المختزلة للزمرة النقطية جداول الصفة (character table). ويكون هذا الجدول فريداً لكل زمرة نقطية. جداول الصفة للزمر النقطية المشهورة مذكورة في ملحق ج.

يكون الشكل الكامل لجداول الصفة لزمرة C_{2v} والذي فيه التمثيلات غير المختزلة مرتبة بطريقة اعتيادية كالتالي:

| | | $\sigma_v'(yz)$ | $\sigma_v(xz)$ | C_2 | E | C_{2v} |
|-----------------|----------|-----------------|----------------|-------|-----|----------|
| x^2, y^2, z^2 | z | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| xy | R_z | -1 | -1 | 1 | 1 | A_2 |
| xz | x, R_y | -1 | 1 | -1 | 1 | B_1 |
| yz | y, R_x | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 |

تعني الوسوم المستخدمة في جداول الصفة ما يلي:

| | |
|--|-----------------|
| تحويلات الإحداثيات x, y, z و z أو التجميع بينها | x, y, z |
| التدوير حول x, y, z . | R_x, R_y, R_z |
| أي عملية تماثل [مثل C_2 ، أو $\sigma_v(xz)$] | R |
| رمز عملية ما | x |
| تصميمات لتمثيلات مختلفة (مثل A_1 ، أو A_2) | i و j |
| درجة الزمرة (order) (العدد الكلي لعمليات التماثل في داخل الزمرة النقطية) | h |

سوف نشرح الوسوم (التي تصف التمثيلات) الموجودة في العمود الأول من اليسار من جداول الصفة لاحقاً خلال هذا القسم.

الجدول 4-7

خصائص الرموز للتمثيلات غير المختزلة في الزمر النقطية

| الخاصية | مثال: C_{2v} |
|---|--|
| 1. يطلق على العدد الكلي للعمليات التماثلية درجة (h) (order). لمعرفة الدرجة؛ اجمع - بكل بساطة - عدد عمليات التماثل المذكورة في الصف العلوي من جداول الصفة. | الدرجة = 4 [أربع عمليات تماثل وهي $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$] |
| 2. ترتب عمليات التماثل لأصناف (Classes). كل صنف من العمليات له رموز متطابقة من مصفوفات التحويل، وتوضع في زمر في العمود نفسه من جداول الصفة. | تشكل كل عملية لوحدها صنفاً، وبالتالي يوجد 4 أعمدة في جداول الصفة. |
| 3. عدد الزمر غير المختزلة تساوي عدد الأصناف. وعليه، يكون عدد كل من الأعمدة والصفوف متساوٍ لكل الجدول (يعني أنه مربع) | يجب أن يكون هناك 4 تمثيلات غير مختزلة، بسبب وجود 4 أصناف - وهو الموجود. |
| 4. مجموع مربعات الأبعاد (dimensions) (أي الرموز تحت E) للتمثيلات غير المختزلة جميعها يساوي درجة الزمرة. | $h = \sum_i [\chi_i(E)]^2$ ، $1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4 = h$ درجة الزمر. |
| 5. لأي تمثيل غير مختزل، مجموع مربعات الرموز ضرب عدد العمليات في الصنف (انظر جدول 4-8 كمثال) يساوي درجة الزمرة. | لرمز التمثيل A_2 ، $h = \sum_R [\chi_i(R)]^2$ ، $1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 4 = h$ تعد كل عملية صنفاً لوحدها في هذه الزمرة. |
| 6. التمثيلات غير المختزلة متعامدة (orthogonal) بعضها على بعض. يعني أن مجموع نواتج ضرب الرموز (ضربها في بعض لكل صنف) لأي زوج من التمثيلات غير المختزلة يساوي صفرًا | التمثيلان B_1 و B_2 متعامدان، أي أن: $(1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) + (-1)(1) = 0$ |
| بأخذ أي زوج من التمثيلات غير المختزلة، وضرب الرموز في بعضهم لكل صنف، وضرب الناتج في عدد العمليات في الصنف نفسه (انظر الجدول 4-8 كمثال)، ثم جمع نواتج العمليات السابقة يعطي صفرًا. | لأي زوج من التمثيلات غير المختزلة يساوي صفرًا $\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$, when $i \neq j$ |
| 7. تمثيل التماثل الكلي (totally symmetric representation) موجودة في الزمر النقطية جميعها، ورموزها دائماً تساوي 1 للعمليات جميعها في جداول الصفة. | زمرة C_{2v} فيها التمثيل A_1 ، والتي رموزها كلها = 1. |

يمكننا الآن أن نبدأ بشرح التمثيل A_2 للزمرة النقطية C_{2v} . جداول الصفة له أربعة أعمدة، وله بالتالي أربعة أصناف من عمليات التماثل (الخاصية 2 في الجدول 4-7). نتيجة لذلك يجب أن توجد أربعة تمثيلات غير مختزلة (خاصية 3). إن مجموع حاصل ضرب الرموز لأي تمثيلين يجب أن يساوي صفرًا (التعامد، خاصية 6)، ولذلك يجب أن يكون حاصل ضرب التمثيل A_1 في أي تمثيل آخر مجهولاً $1 = 1$ لرمزين، ويساوي -1 لرمزين آخرين. رمز عملية الذاتية للتمثيل الجديد المجهول يجب أن يساوي $1 [\chi(E) = 1]$ وذلك ليساوي مجموع مربعات

هذه الرموز 4 (مطلوب في خاصية 4). ولأنه لا يمكن أن يكون هناك تمثيلان متطابقان، فإن A_2 يجب أن تكون $\chi(E) = \chi(C_2) = 1$ و $\chi(\sigma_{xz}) = \chi(\sigma_{yz}) = -1$. هذا التمثيل متعامد أيضًا على B_1 ، و B_2 كما هو مطلوب.

مثال آخر $C_{3v} (NH_3)$:

لن نذكر هنا التفاصيل الكاملة لمصفوفات العمليات في هذه الزمرة، ولكن يمكن أن تجد الرموز باستخدام خصائص الزمرة. تأمل دوران C_3 الموضح في الشكل 4-16. الدوران بزواوية 120° ينتج x' ، و y' الجديدتين كما هو موضح، والتي يمكن أن توصف باستخدام مجموع المتجهات على إحداثيات x ، و y ، وذلك باستخدام اقتراحات المثلث:

$$x' = x \cos \frac{2\pi}{3} - y \sin \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$$

$$y' = x \sin \frac{2\pi}{3} + y \cos \frac{2\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$$

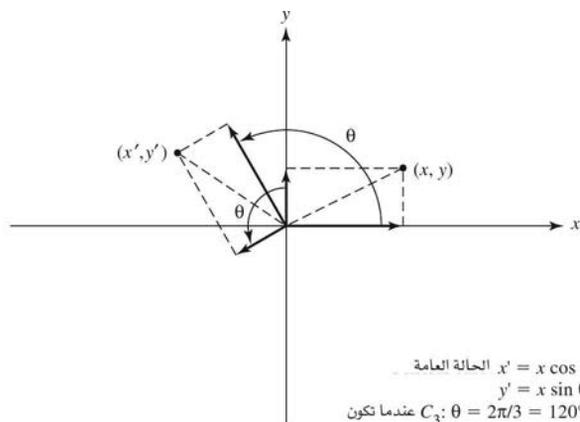
المصفوفات التحويلية لعمليات التماثل موضحة كالتالي:

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_{v(xz)}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

تعدّ $(C_3^2) = x(C_3)$ في الزمرة النقطية C_{3v} ، وهذا يعني أنهما من الصنف نفسه، ويمكن وصفهما على أنهما $2C_3$ في جداول الصفة. يضاف إلى ذلك ثلاثة انعكاسات لها رموز متطابقة، وبالتالي من الصنف نفسه، ونكتبهم في الجدول $3\sigma_v$.

المصفوفات التحويلية للمحورين C_3 ، و C_3^2 لا يمكن أن تكونا قطريتي القطع لمصفوفة 1×1 ؛ وذلك لأن مصفوفة C_3 لها مدخلات خارج القطر. وعلى الرغم من هذا، يمكن أن تكون المصفوفات قطرية القطع لمصفوفات 2×2 و 1×1 ، وتكون بقية عناصر المصفوفة الأخرى تساوي صفرًا:

$$E: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix} \quad C_3: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix} \quad \sigma_{v(xz)}: \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & [1] \end{bmatrix}$$



الشكل 4-16 تأثير الدوران في إحداثيات نقطة.

يجب أن نقطع مصفوفة C_3 بهذه الطريقة؛ لأن جمع (x, y) مطلوب للإحداثيات الجديدة x' ، و y' . يجب أن تتبع المصفوفات الأخرى النموذج نفسه في التناغم خلال التمثيل. لا تكون x ، و y في هذه الحالة غير معتمدين على بعضهما بعضاً.

رموز المصفوفات تساوي مجموع الأرقام على القطر الرئيس (من اليسار الأعلى إلى اليمين الأسفل). زمرة المصفوفات 2×2 لها رموز متعلقة بتمثيل E في الجدول التالي. زمرة مصفوفات 1×1 تناسب تمثيل A_1 . يمكن إيجاد التمثيل غير المختزل الثالث، A_2 باستخدام تعريفات خصائص الزمرة الرياضية، كما تم تفصيله في مثال C_{2v} السابق. جدول 8-4 يعطي خصائص الرموز للزمرة النقطية C_{3v} .

| | | $3\sigma_v$ | $2C_3$ | E | C_{3v} |
|-----------------------------|----------------------|-------------|--------|-----|----------|
| $x^2 + y^2, z^2$ | z | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| | R_z | -1 | 1 | 1 | A_2 |
| $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$ | $(x, y), (R_x, R_y)$ | 0 | -1 | 2 | E |

الجدول 8-4

خصائص الرموز للتمثيلات غير المختزلة في الزمرة النقطية C_{3v} .

| الخاصية | مثال: C_{3v} | | | | | | | | | | | | |
|--|--|-------------|--------|-------------|---------------------|------------|-------|---------------------|-------------|-------|--------------------|------------|-------|
| 1. الدرجة | 6 (6 عمليات تماثل) | | | | | | | | | | | | |
| 2. الأصناف | 3 أصناف E $2C_3 (= C_3, C_3^2)$ $3\sigma_v (= \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'')$ | | | | | | | | | | | | |
| 3. عدد الزمر غير المختزلة. | 3 (A_1, A_2, E) | | | | | | | | | | | | |
| 4. مجموع مربعات الأبعاد يساوي درجة الزمرة. | $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$ | | | | | | | | | | | | |
| 5. مجموع حاصل ضرب مربعات الرموز في عدد العمليات في كل صنف يساوي درجة الزمرة. | <table border="1"> <thead> <tr> <th>E</th> <th>$2C_3$</th> <th>$3\sigma_v$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$A_1: 1^2 + 2(1)^2$</td> <td>$+ 3(1)^2$</td> <td>$= 6$</td> </tr> <tr> <td>$A_2: 1^2 + 2(1)^2$</td> <td>$+ 3(-1)^2$</td> <td>$= 6$</td> </tr> <tr> <td>$E: 2^2 + 2(-1)^2$</td> <td>$+ 3(0)^2$</td> <td>$= 6$</td> </tr> </tbody> </table> <p>(اضرب المربع في عدد عمليات التماثل في كل صنف)</p> | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | $A_1: 1^2 + 2(1)^2$ | $+ 3(1)^2$ | $= 6$ | $A_2: 1^2 + 2(1)^2$ | $+ 3(-1)^2$ | $= 6$ | $E: 2^2 + 2(-1)^2$ | $+ 3(0)^2$ | $= 6$ |
| E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | | | | | | | | | | | |
| $A_1: 1^2 + 2(1)^2$ | $+ 3(1)^2$ | $= 6$ | | | | | | | | | | | |
| $A_2: 1^2 + 2(1)^2$ | $+ 3(-1)^2$ | $= 6$ | | | | | | | | | | | |
| $E: 2^2 + 2(-1)^2$ | $+ 3(0)^2$ | $= 6$ | | | | | | | | | | | |
| 6. التمثيلات متعامدة | مجموع حاصل ضرب أي تمثيلين في عدد العمليات في كل صنف يساوي صفراً. مثال $A_2 \times E$ $(1)(2) + 2(1)(-1) + 3(-1)(0) = 0$ | | | | | | | | | | | | |
| 7. تمثيل التماثل الكلي | A_1 ، والتي كل رموزه = 1. | | | | | | | | | | | | |

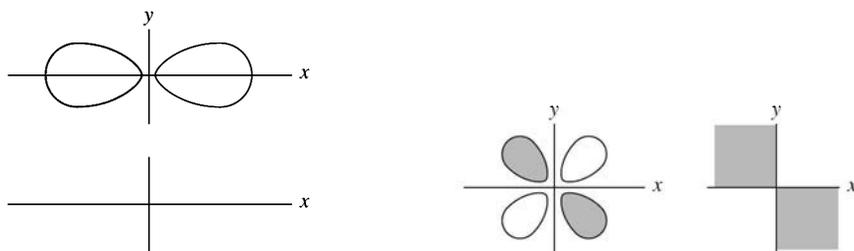
معالم إضافية لجداول الصفة

1. عندما توصف العمليات مثل C_3 في الصنف نفسه (تدون في جداول الصفة بـ $2C_3$) يعني هذا أن النتيجة سوف تكون متساوية سواء تم الدوران في اتجاه عقارب الساعة أو عكسها (أو بمعنى آخر، C_3 و C_3^2 تعطي التأثير نفسه). في كلتا الحالتين فإن هذا يعني عمودين متطابقين في جداول الصفة موصوفين في عمود واحد. الملحوظة نفسها يمكن استخدامها في الانعكاسات المتعددة.

2. توضع شرطة (prime, ') عند اللزوم على محاور C_2 المتعامدة على المحور الرئيس، (في حالة زمر D). تدل الشرطة الواحدة على أن المحور يمر خلال عدد من الذرات في الجزيء، وتدل الشرطتان على أن المحور يمر بين ذرات الجزيء.

3. يطلق على سطح المرآة المتعامد على المحور الرئيس، أو الأفقي، بانعكاس σ_h . توسم المستويات الأخرى بالرمز σ_v أو σ_d ؛ انظر جداول الصفة في ملحق C.

4. التعبيرات المذكورة على يمين الرموز تظهر التماثل للاقتران الرياضي للإحداثيات x, y, z والدوران حول الإحداثيات (R_x, R_y, R_z) . يمكن استخدام هذه التعبيرات لإيجاد مدارات تلائم التمثيل. مثلاً: x في اتجاه الموجب والسالب تلائم مدار p_x بفلقتيه الموجبة والسالبة في أرباع المستوى xy ، وأيضاً ناتج xy بتبادل الإشارات على أرباع تلائم أفلاق مدار d_{xy} كما هو مبين في الشكل 4-17. في الأحوال جميعها، يلائم المدار التماثل الكلي s التمثيل الأول في الزمرة أحد زمر A . تستخدم اقترانات الدوران لشرح حركات الدوران للجزيء. الدوران وغيره من حركات جزيء الماء مبين في قسم 2-4-4.



الشكل 4-17 المدارات والتمثيلات.

مدارات p_x لها التماثل نفسه مثل x (موجبة في نصف الأرباع وسالبة في نصف الأرباع الآخر).

مدارات d_{xy} لها التماثل نفسه مثل اقتران xy (إشارة الاقتران في الأرباع).

تظهر إحداثيات x, y في مثال C_{3v} السابق مع بعضها في التمثيل غير المختزل E . ويُرمز إليهما من خلال وضمهما في زمرة واحدة (x, y) في ذلك القسم من الجدول. هذا يعني أن x, y معاً لهما خصائص التماثل نفسها لتمثيل E غير المختزل. ونتيجة لذلك يكون لمداري p_x, p_y معاً التماثل ذاته كتمثيل E غير المختزل في هذه الزمرة النقطية.

5. توليف عمليات التماثل للجزيء مع الجزئيات الموجودة أعلى قمة الصفوف لجدول الصفة سوف يثبت تعيين أي زمرة نقطية.

6. ترمز التمثيلات غير المختزلة تبعاً للقواعد التالية، بحيث يعني التماثل أن الرمز هو 1، ومضاد التماثل (antisymmetric) يعني أن الرمز هو -1 (كأمثلة، انظر جداول الصفة في ملحق ج).

أ. تعيين الحروف تبعاً لأبعاد التمثيل غير المختزلة (رمز عملية الذاتية).

| الرمز التماثل | البعد |
|--|-------|
| إذا كان التمثيل متماثلاً على محور الدوران الرئيس ($\chi(C_n) = 1$) | A 1 |
| إذا كان مضاد التماثل ($\chi(C_n) = -1$) | B 2 |
| | E 3 |
| | T 3 |

- ب. يعين الرمز السفلي الدليل 1 للتمثيل المتماثل لمحور الدوران C_2 المتعامد على المحور الرئيس، ويعين رمز الدليل السفلي 2 للتمثيل مضاد التماثل لمحور الدوران C_2 . إذا لم يكن محور C_2 متعامداً، تعين 1 للتمثيل المتماثل لمستوى عمودي، و2 للتمثيل مضاد التماثل للمستوى العمودي.
- ج. يعين الرمز السفلي الدليل (gerade) g للتمثيل المتماثل عند الانقلاب، والرمز السفلي الدليل (ungerade) u للتمثيل مضاد التماثل عند الانقلاب.
- د. تدل الشرطة الواحدة على التماثل عند σ_h ، والشرطتان لمضاد التماثل عند σ_h عندما يكون التمييز مطلوباً بين التمثيلات (C_{3h} , C_{5h} , D_{3h} , D_{5h}) فقط.

4-4-1 الكيرالية Chairality

أمثلة وتطبيقات على التماثل

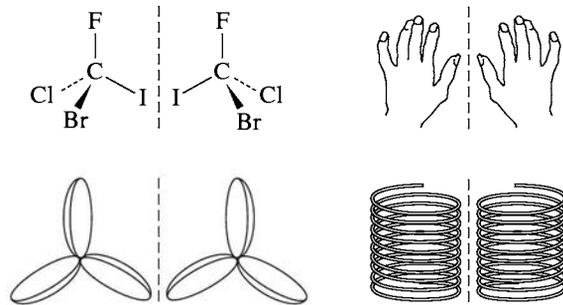
بعض الجزيئات لا تطبق (not superimposable) فوق صورتها في المرآة. هذه الجزيئات (التي توسم بالكايرل Chairal أو غير متماثلة dissymmetric) لها خصائص كيميائية مهمة نتيجة لخاصية عدم الانطباق. نذكر هنا جزيء CBrClFI مثلاً على جزيء عضوي كايرلي، والعديد من الأجسام الكيرالية التي يمكن إيجادها في المقاييس الكبيرة مثل الموجودة في الشكل 4-18.

يستخدم على الأجسام الكيرالية بغير المتماثلة. ولكن هذا لا يعني بالضرورة أن هذه الأجسام لا يوجد فيها تماثل. فعلى سبيل المثال، لاحظ المروحتين الموضحتين في الشكل 4-18؛ كل منهما لها محور C_3 ، ولكن لا ينطبق أي منهما على الآخر (يمكنك أن تتخيل حركة كل منهما في اتجاه دوران عقارب الساعة (clockwise)، فإن المروحتين ستتحركان في اتجاه معاكس لكل!). بالعموم، يمكننا أن نقول: إن الجزيء أو الأجسام الأخرى كايرالية إذا لم يكن فيها أي عمليات تماثل (غير عملية الذاتية E) أو إذا كانت تحوي محور دوران فقط.

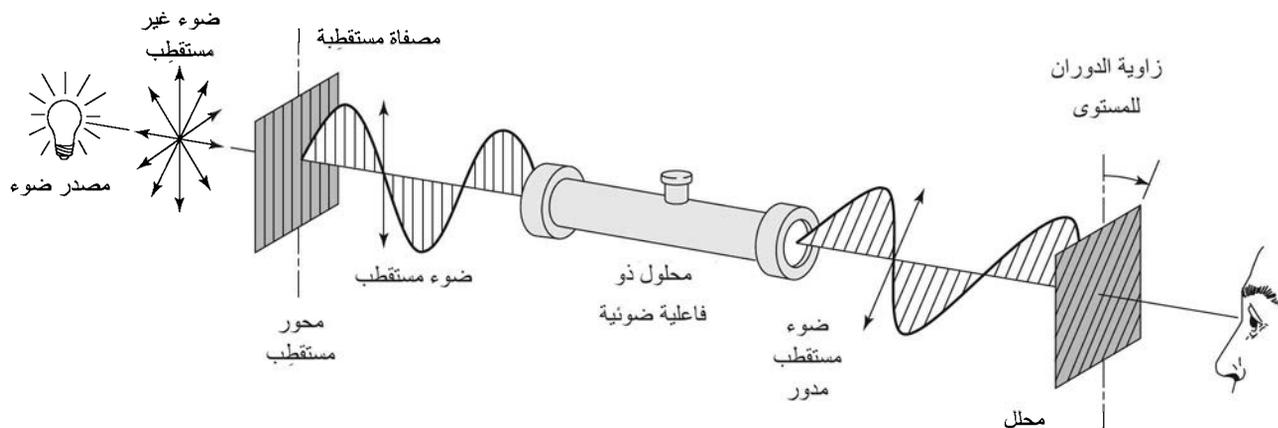
تمرين 6-4

أي من الزمر النقطية يمكن أن تناسب الجزيئات الكيرالية؟ (مساعدة: ارجع، كلما دعت الضرورة، لجداول الصفة في ملحق C.)

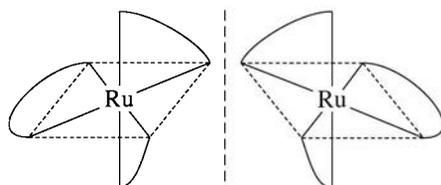
إذا عدنا إلى المروحتين المبينتين في الشكل 4-18 ومررنا عليهما الهواء، فإن كل مروحة سوف تتحرك في اتجاه إما مع اتجاه دوران عقارب الساعة (clockwise) أو عكس اتجاه دوران عقارب الساعة (counterclockwise). وباعتبار المبدأ نفسه، إذا مررنا ضوءاً مستقطب المستوى (plane-polarized light) على جزيء كايرلي (الشكل 4-19) فإن ذلك الضوء سيدور مع اتجاه دوران عقارب الساعة ويكون **يميني الدوران (dextrorotatory)**، وإذا دُور عكس اتجاه دوران عقارب الساعة يكون **يساري الدوران (levorotatory)**. ويطلق عادة على قابلية التدوير لضوء ذي سطح مستقطب بالفاعلية الضوئية (optical activity) التي يمكن قياسها عملياً.



الشكل 4-18 جزيء كايرلي، وأجسام كايرالية أخرى.



الشكل 19-4 دوران الضوء ذو المستوى المستقطب.

الشكل 20-4 المتشكلتان الكايرل للمعدن $[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$

يوجد العديد من المركبات المعقدة تكون كايرلية، وبالتالي تظهر فاعلية ضوئية وذلك فقط إذا تمكنا من فصلهم إلى متشكلتين (isomers). نذكر إحداهما وهي: $[Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$ والذي تماثله D_3 (الشكل 4-20). تبين صورة المرآة لهذا الجزيء كأنه مروحة ثلاثية الريش يساري أو يميني اليد. سنشرح أمثلة أخرى في الفصل التاسع.

4-4-2 الاهتزازات الجزيئية Molecular Vibrations

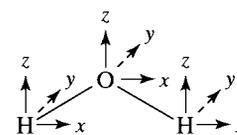
يعدّ التماثل من الأدوات المهمة في معرفة أنماط الاهتزاز في الجزيئات. ويمكننا أن نستخدم أنماط الاهتزاز في جزيء الماء وأنماط الشد في CO الموجودة في المعقدات الكربونيلية بطريقة سهلة نسبياً، كما سنبين ذلك لاحقاً في الصفحات القادمة. كما يمكن دراسة العديد من الجزيئات باستخدام الطرق نفسها.

الماء (تماثل C_{2v})

يجب علينا أولاً تعيين الإحداثيات x ، y ، و z على كل ذرة؛ وذلك لأن دراسة الاهتزازات تعني دراسة حركة الذرات المكونة للجزيء. كما هو متعارف عليه، سنضع محاور إحداثيات z متعامدة مع محور C_2 الموجود في الجزيء، ومحاور إحداثيات x في سطح الجزيء، ومحاور إحداثيات y متعامدة على سطح الجزيء (الشكل 4-21). يمكن لكل ذرة أن تتحرك في الاتجاهات الثلاثة جميعها. وبالتالي يمكننا أن نأخذ بعين الاعتبار تسع حركات تحويلية (تحرك كل ذرة في اتجاهات الإحداثيات x ، y ، و z). لكل N من الذرات يوجد $3N$ من الحركات التي يطلق عليها **درجات الحرية (degrees of freedom)**. يلخص الجدول 4-9 درجات الحرية لعدد من الأشكال الهندسية، ولأن جزيء الماء مكون من ثلاث ذرات، فيجب أن يتحرك الجزيء تسع حركات مختلفة.

سنستخدم المصفوفات التحويلية لتحديد تماثل الحركات التسع جميعها، ثم نعين كل حركة على أنها واحدة من أصناف الحركات التالية: انتقال (translation)، أو دوران (rotation)، أو اهتزاز (vibration). لحسن الحظ نحتاج فقط إلى تحديد رموز المصفوفات التحويلية، ولا نحتاج إلى ذكر عناصر المصفوفة المكونة كلها.

في هذه الحالة تعمل المحاور الابتدائية مصفوفة عمودية مكونة من تسعة عناصر، وكل مصفوفة تحويلية مكونة من مصفوفة 9×9 . لا تساوي المدخلات على قطر المصفوفة صفراً فقط للذرة التي لا تغير موقعها. ولكن، عند



الشكل 21-4 زمرة محاور الإحداثيات لجزيء الماء.

الجدول 4-9
درجات الحرية

| عدد الذرات | درجات الحرية الكلية | أنماط التحويل | أنماط الدوران | أنماط الاهتزاز |
|--------------|---------------------|---------------|---------------|----------------|
| N (خطي) | $3N$ | 3 | 2 | $3N - 5$ |
| 3 (HCN) | 9 | 3 | 2 | 4 |
| N (لاخطي) | $3N$ | 3 | 3 | $3N - 6$ |
| 3 (H_2O) | 9 | 3 | 3 | 3 |

تطبيق عملية التماثل، إذا تغير موقع الذرة ندخل صفراً. وإذا حافظت الذرة على موقعها الأصلي إضافة إلى اتجاه المتجهة التي عليها أيضاً غير متغير ندخل قيمة 1. أما إذا حافظت الذرة على موقعها الأصلي، ولكن اتجاه المتجهة التي عليها معكوس ندخل قيمة -1. (هذه فقط هي الاحتمالات المسموحة؛ لأن العمليات في الزمرة النقطية C_{2v} جميعها سوف تغير اتجاه المتجهة إما بزاوية 0° أو 180°). عند جمع هذه المتجهات جميعها، نحصل على رمز التمثيل المختزل Γ . ونوضح كمثال هنا كامل المصفوفة 9×9 لمحور C_2 . لاحظ أن مدخلات القطر تستخدم فقط لإيجاد الرمز.

$$O \left\{ \begin{matrix} x' \\ y' \\ z' \end{matrix} \right\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \left\{ \begin{matrix} x \\ y \\ z \\ x \\ y \\ z \\ x \\ y \\ z \end{matrix} \right\}$$

لاحظ أن مدخلات H_a ، H_b ليست على القطر الرئيس؛ وذلك لأن H_a ، H_b تتبادلان مع بعضهما بعضاً عند دوران محور C_2 ، وبالتالي $x'(H_a) = -x(H_b)$ ، $y'(H_a) = -y(H_b)$ ، و $z'(H_a) = z(H_b)$. نتيجة لذلك تساهم ذرة الأكسجين فقط في رمز هذه العملية، بمجموع يساوي -1.

يمكن إيجاد بقية مدخلات Γ دون كتابة المصفوفات كالتالي:

E : تبقى المتجهات جميعها غير متغيرة في عملية الذاتية. وبالتالي الرمز هو 9.

C_2 : تغير ذرات الهيدروجين مواقعها في دوران محور C_2 . وبالتالي تساهم المتجهات جميعها بصفر في الرمز.

تغير متجهات ذرة الأكسجين في اتجاهي الإحداثيات x و y . وبالتالي المساهمة لكل منهما -1، أما في اتجاه إحداثيات z ، فإن المتجهة تبقى كما هي أي تساهم بـ 1، فيكون المجموع هو -1.

$$\chi(C_2) = [(-1) + (-1) + (1)] = -1$$

$\sigma_v(xz)$: يغير الانعكاس في سطح الجزيء اتجاهات المتجهات في إحداثيات y كلها، ويدع بقية المتجهات في إحداثيات x ، و z دون تغيير. أي أن المجموع $3 - 3 + 3 = 3$.

$\sigma_v'(yz)$: يغير الانعكاس في المستوى المتعامد على سطح الجزيء موقع ذرتي الهيدروجين. وبالتالي تكون مساهمتهم في الرمز صفراً؛ المتجهة x على ذرة الأكسجين تنعكس، وتبقى المتجهات على الإحداثيات y و z كما هي، ويكون المجموع = 1.

يتضمن هذا التمثيل حركات الجزيء جميعها؛ ثلاث حركات انتقالية، وثلاث حركات دورانية، و (بالفرق) ثلاث حركات اهتزازية؛ وذلك لأن المتجهات التسعة مدخلة في هذا التمثيل. الرموز الخاصة بالتمثيل المختزل مبينة بأخر صف أسفل التمثيلات غير المختزلة في جداول الصفة للزمرة النقطية C_{2v} .

| | | $\sigma_v'(yz)$ | $\sigma_v(xz)$ | C_2 | E | C_{2v} |
|-----------------|----------|-----------------|----------------|-------|-----|----------|
| x^2, y^2, z^2 | z | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| xy | R_z | -1 | -1 | 1 | 1 | A_2 |
| xz | x, R_y | -1 | 1 | -1 | 1 | B_1 |
| yz | y, R_x | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 |
| | | 1 | 3 | -1 | 9 | Γ |

اختزال التمثيلات لتمثيلات غير مختزلة

الخطوة الثانية هي فصل التمثيل لمكوناته من التمثيلات غير المختزلة. يتطلب هذا خاصية أخرى من خصائص الزمرة. يساوي عدد مرات تكرار أي تمثيل غير مختزل في التمثيل المختزل مجموع نواتج حاصل ضرب الرموز للتمثيلات المختزلة وغير المختزلة لكل عملية على حدة، ومقسوماً على درجة الزمرة. يمكن أن نعبر عن هذا بمعادلة، مع أخذ المجموع لعمليات التماثل للزمرة⁴ جميعها.

$$\left(\begin{array}{c} \text{عدد التمثيلات غير} \\ \text{المختزلة لكل نوع} \end{array} \right) = \frac{1}{R} \sum \left[\left(\begin{array}{c} \text{عدد العمليات} \\ \text{في الصف} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{رمز التمثيل} \\ \text{المختزل} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{رمز التمثيل} \\ \text{غير المختزل} \end{array} \right) \right]$$

في مثال الماء، درجة الزمرة النقطية C_{2v} هي 4، مع وجود عملية واحدة لكل صنف ($E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$). وبالتالي تكون النتائج كما يلي:

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(1) + (3)(1) + (1)(1)] = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(1) + (3)(-1) + (1)(-1)] = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(1) + (1)(-1)] = 3$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4} [(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(-1) + (1)(1)] = 2$$

هذا يعني أن التمثيل المختزل لحركات جزيء الماء جميعها يمكن اختزالها إلى $3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$. يظهر تفحص الأعمدة الأخيرة على يمين جداول الصفة أن الانتقال على اتجاهات الإحداثيات x ، و y ، و z هو $A_1 + B_1 + B_2$ (حركة انتقالية في اتجاه الإحداثيات x ، و y ، و z أي تتحول بالطريقة نفسها للمحاور الثلاث) وحركة دورانية في ثلاثة اتجاهات (R_x, R_y, R_z) هي $A_2 + B_1 + B_2$. وبطرح هذه الحركات من مجموع الحركات المذكورة في السابق يبقى ثلاثة أنماط من الاهتزازات وهي $2A_1 + B_1$ كما هو مبين في الجدول 4-10. وبالتالي نحصل على عدد أنماط اهتزاز يساوي $3N - 6$ كما بيئنا سابقاً. يكون نمطان من الاهتزازات متماثلين تماماً (A_1) أي أن الاهتزاز لا يغير تماثل الجزيء، ويكون نمط آخر غير متماثل لدوران محور C_2 ولا انعكاس متعامد على سطح الجزيء (B_1). توصف هذه الأنماط على أنها شد متماثل (symmetric stretch)، وثني متماثل (symmetric bend)، وشد غير متماثل (antisymmetric stretch) في الجدول 4-11.

⁴ يجب أن نتج هذه الخطوات عدداً صحيحاً من مرات تكرار التمثيلات غير المختزلة لكل نوع، حصولك على كسر في هذه الخطوة يعني وجود خطأ في الحسابات.

الجدول 10-4

تماثل الحركات الجزيئية للماء

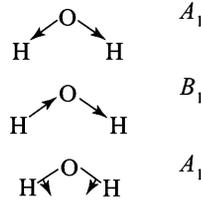
| الاهتزازية (بقية الأنماط) | الدورانية (R_x, R_y, R_z) | الانتقالية (z, y, x) | الحركات كلها |
|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------|
| $2 A_1$ | | A_1 | $3 A_1$ |
| | A_2 | | A_2 |
| B_1 | B_1 | B_1 | $3 B_1$ |
| | B_2 | B_2 | $2 B_2$ |

الجدول 11-4

أنماط الحركات الاهتزازية للماء

شد تماثلي: تغير في عزم القطب (dipole moment). مسافة أطول بين ذرتي الهيدروجين الموجبتين وذرة الأكسجين السالبة، نشطة في ال IR (IR active). شد غير تماثلي: تغير في عزم القطب، تتغير المسافات بين ذرتي الهيدروجين الموجبتين وذرة الأكسجين السالبة، نشطة في ال IR.

ثني تماثل: تغير في عزم القطب، الزاوية بين متجهات H—O تتغير، نشطة في ال IR.



يمكن للاهتزازات الجزيئية أن تكون نشطة في الأشعة تحت الحمراء (IR) (أي أن لها امتصاصاً في طيف الأشعة تحت الحمراء) فقط عندما يحدث تغير في عزم القطب للجزيء. تحلل الاهتزازات الثلاثة للماء بهذه الطريقة لتحديد تصرفها في الأشعة تحت الحمراء. وفي الحقيقة فإن ذرة الأكسجين تتحرك أيضاً، إلا أن حركتها قليلة جداً ومعاكسة لذرتي الهيدروجين؛ لأن كتلة ذرة الأكسجين أكثر بكثير من ذرتي الهيدروجين. نتيجة لذلك لا يوجد تحريك على مركز كتلة الجزيء في الاهتزازات.

ويمكن لنظرية الزمر أن تعطي المعلومات نفسها (بالإمكان تفسير حالات أكثر تعقيداً أيضاً؛ في حقيقة الأمر يمكن لنظرية الزمر أن تفسر أنماط الاهتزاز للجزيء). بمصطلحات نظرية الزمر، يكون نمط الاهتزاز نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء إذا كان تابعاً لتمثيل غير مختزل له التماثل (أو التحويل) نفسه مثل إحداثيات الأبعاد x, y أو z ؛ وذلك لأن الحركات الاهتزازية التي تغير موقع مركز الشحنة (center of charge) في الجزيء في أي من الإحداثيات x, y أو z تُنتج تغييراً في عزم القطب. غير ذلك، لا يعد النمط الاهتزازي نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء.

أمثلة

اختزل التمثيلات التالية إلى تمثيلات غير مختزلة في الزمرة النقطية المذكورة (ارجع إلى جداول الصفة في ملحق C):

| C_{2h} | E | C_2 | i | σ_h |
|----------|-----|-------|-----|------------|
| Γ | 4 | 0 | 2 | 2 |

الحل:

$$n_{A_g} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(1) + (2)(1) + (2)(1)] = 2$$

$$n_{B_g} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(-1) + (2)(1) + (2)(-1)] = 1$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(1) + (2)(-1) + (2)(-1)] = 0$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4} [(4)(1) + (0)(-1) + (2)(-1) + (2)(1)] = 1$$

$$\Gamma = 2 A_g + B_g + B_u \text{ وبالتالي}$$

| | | | |
|----------|-----|--------|-------------|
| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |
| Γ | 6 | 3 | -2 |

الحل:

$$n_{A_1} = \frac{1}{6} [(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(1)] = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6} [(6)(1) + (2)(3)(1) + (3)(-2)(-1)] = 3$$

$$n_E = \frac{1}{6} [(6)(2) + (2)(3)(-1) + (3)(-2)(0)] = 1$$

$$\Gamma = A_1 + 3 A_2 + E \text{ وبالتالي}$$

تأكد من إدخال عدد عمليات التماثل في الصنف (العمود) في جداول الصفة. هذا يعني أن الحد الثاني في حسابات C_{3v} يجب أن يضرب في 2 ($2C_3$ ، توجد عمليتان في هذا الصنف)، أما الحد الثالث فيجب أن يضرب في 3 كما هو مبين.

تمرين 7-4

اختر التمثيلات التالية لتمثيلاتها غير المختزلة في الزمرة النقطية المذكورة:

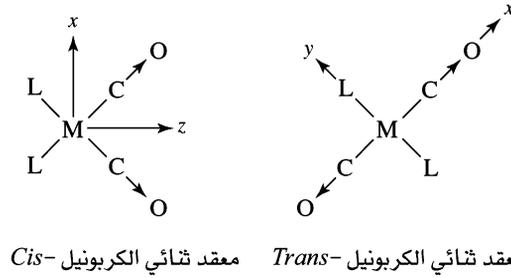
| | | | | | |
|------------|-----|--------|--------|-------------|-------------|
| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
| Γ_1 | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 |
| D_{2d} | E | $2S_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2\sigma_d$ |
| Γ_2 | 4 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| C_{4v} | E | $2C_4$ | C_2 | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
| Γ_3 | 7 | -1 | -1 | -1 | -1 |

تمرين 8-4

تحليل الإحداثيات x, y, z ، و لكل ذرة في جزيء NH_3 يعطي التمثيل التالي:

| | | | |
|----------|-----|--------|-------------|
| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |
| Γ | 12 | 0 | 2 |

- اختر Γ لتمثيلاتها غير المختزلة.
- صنف التمثيلات غير المختزلة لأنماطها: انتقالية، أو دورانية، أو اهتزازية.
- أثبت أن عدد درجات الحرية يساوي $3N$.
- أي من أنماط الاهتزاز يكون نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؟

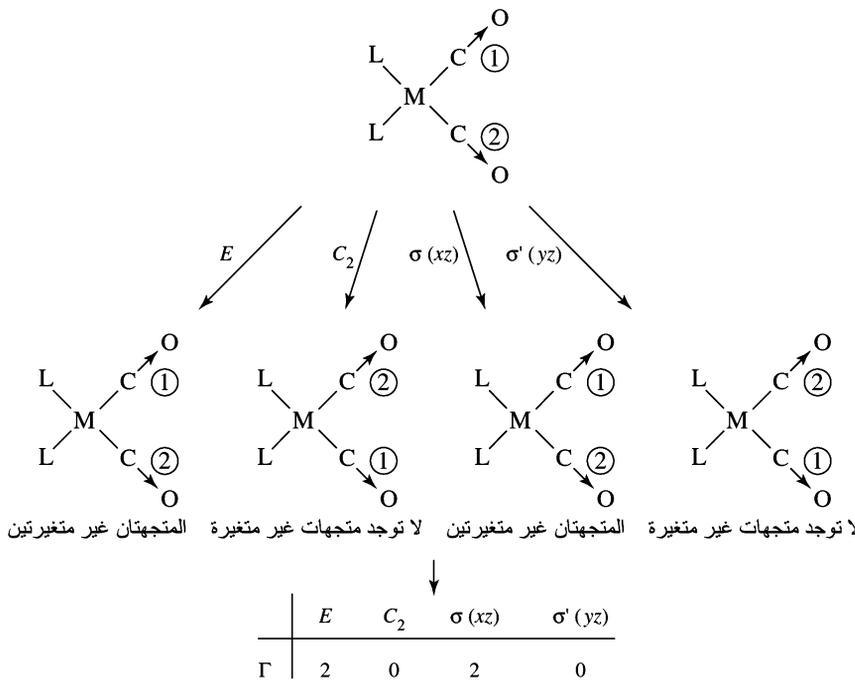


الشكل 4-22 اهتزازات الشد في زمرة الكربونيل الموجودة في معقدات المربع المستوي ثنائية الكربونيل.

أنماط اهتزازية مختارة

يكون اعتبار نوع محدد من أنماط الاهتزاز في العادة مهماً لمركب ما. على سبيل المثال، المعلومة التي عادة ما نحصل عليها من حزمة الشد لرابطة C-O في الأشعة تحت الحمراء لمعقدات معدنية فيها ليجاند الكربونيل (CO). المثال التالي لمعقد مربع مستوي ثنائي الكربونيل *cis*- و *trans*- يوضح هذه الطريقة. لهذه المعقدات⁵ يمكن لطيف الأشعة تحت الحمراء البسيط أن يميز ما إذا كانت العينة عبارة عن *cis*- أو *trans*-ML₂(CO)₂؛ يحدد عدد حزم الشد لرابطة C-O من خلال الشكل الهندسي للمعقد (الشكل 4-22).

cis-ML₂(CO)₂، الزمرة النقطية هي C_{2v}. المحور (C₂) الرئيس هو محور الإحداثيات z، ومستوى xy نعينه على أنه سطح الجزيء. يبين الشكل 4-23 بالأسهم حركات شد C—O الممكنة جميعها؛ احتمال زيادة مسافة C—O أو نقصانها وارد. تستخدم هذه المتجهات لإنشاء تمثيل مختزل كما هو موضح لاحقاً باستخدام عمليات التماثل للزمرة النقطية C_{2v}. ستحول رابطة C—O بالرمز 1 إذا بقيت مكانها دون تغير في عمليات التماثل، وبالرمز صفر إذا تغيرت. توضيح هذه العمليات ورموزها مبين في الشكل 4-23. لا تغيير على حزمة الشد في عملية



الشكل 4-23 عمليات التماثل ورموزها للمعقد *cis*-ML₂(CO)₂.

⁵تدل M على أي فلز، و L على أي ليجاند غير CO في هذه الصيغة.

الذاتية ولا في عملية الانعكاس خلال سطح الجزيء. وبالتالي تساهم كل منهما بـ 1 في الرمز، ومنه يكون المجموع مساوياً 2 لكلا العمليتين. تنتقل كلتا المتجهتين لموقع جديد في عمليتي الدوران أو الانعكاس خلال المستوى المتعامد على سطح الجزيء. وبالتالي فإن مساهمة كل منهما في الرمز هي صفر.

يختزل التمثيل المختزل Γ إلى $A_1 + B_1$:

| | | $\sigma_v'(yz)$ | $\sigma_v(xz)$ | C_2 | E | C_{2v} |
|-----------------|----------|-----------------|----------------|-------|-----|----------|
| | | 0 | 2 | 0 | 2 | Γ |
| x^2, y^2, z^2 | z | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| xz | x, R_y | -1 | 1 | -1 | 1 | B_1 |

تعد A_1 ملائمة كتمثيل غير مختزل لحزمة الأشعة تحت الحمراء النشطة؛ وذلك لأنها تتحول (لها تماثل نفسه) كالبعد z ، إضافة لذلك يجب أن يكون نمط الاهتزاز المنسجم مع B_1 نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ وذلك لأنه يتحول كالبعد x .

تلخيص:

يوجد نمطا اهتزاز للشد في رابطة C—O: الأول: تماثله A_1 ، والآخر له تماثل B_1 ، وكلا النمطين نشط في الأشعة تحت الحمراء. أي سنتوقع ملاحظة كلا الشدّين في طيف الأشعة تحت الحمراء. هنا نفترض أن كلا الشدّين في C—O ليسا متشابهين كفاية في الطاقة ليحدث بينهما ائتلاف في طيف الأشعة تحت الحمراء.

بدوره يغير سطح الجزيء إلى سطح xy . باستخدام عمليات التماثل للزمرة النقطية D_{2h} . نختار هنا أيضاً المحور الرئيس، C_2 ، كمحور إحداثيات z ، والذي مختزل للشد في رابطة C—O الذي يختزل إلى $A_g + B_{3u}$:

| | $\sigma(yz)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(xy)$ | i | $C_2(x)$ | $C_2(y)$ | $C_2(z)$ | E | D_{2h} |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|-----|----------|----------|----------|-----|----------|
| | 0 | 2 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 2 | Γ |
| x^2, y^2, z^2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_g |
| x | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | B_{3u} |

لا يعدّ النمط الاهتزازي نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ وذلك لعدم وجود تماثل كأى من الإحداثيات x ، y أو z (هذا الشد تماثلي، غير نشط في الأشعة تحت الحمراء). ولكن من جهة أخرى يعدّ نمط التماثل B_{3u} نشطاً في الأشعة تحت الحمراء؛ لأن له تماثل x .

تلخيص:

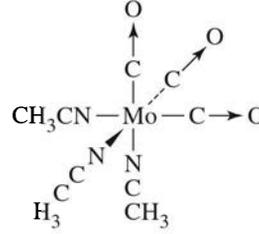
يوجد نمطا اهتزاز للشد في رابطة C—O: الأول، تماثله A_g ، والآخر له تماثل B_{3u} . يكون نمط A_g غير نشط في الأشعة تحت الحمراء (ليس له تماثل x ، y أو z)؛ ويكون نمط B_{3u} نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء (له تماثل x). وبالتالي يكون استنتاجنا هنا أننا سنرى حزمة شد C—O واحدة، فقط في طيف الأشعة تحت الحمراء.

إذن يمكننا أن نميز بين cis - و $trans$ - $ML_2(CO)_2$ ؛ بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء. أي إذا ظهرت حزمة شد C—O واحدة، فإن الجزيء سيكون $trans$ ، أما إذا ظهرت حزمتان، فإن الجزيء سيكون cis . ويمكن التمييز بوضوح بين الطيفين للجزيئين باستخدام تجربة بسيطة.

أمثلة:

حدد عدد أنماط الشد لرابطة CO النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيء $fac-Mo(CO)_3(NCCH_3)_3$ كما هو موضح في المخطط.

تماثل هذا الجزيء C_{3v} . العمليات التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار هي: E ، C_3 ، و σ_v . عملية E تُبقي متجهة الرابطة غير متغيرة، وبالتالي تُعطي الرمز 3. عملية C_3 تحرك المتجهات جميعها، وبالتالي تُعطي الرمز 0. كل سطح σ_v يمر خلال إحدى زمر CO تاركاً إياها غير متغيرة، وفي الوقت نفسه يبادل الأخرين. مما يعطي الرمز 1.



| E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | إذن التمثيل الذي يجب أن يختزل هو: |
|-----|--------|-------------|-----------------------------------|
| 3 | 0 | 1 | |

يختزل إلى $A_1 + E$. للتمثيل A_1 تماثل مثل بُعد z . وبالتالي يكون نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء. للتمثيل E تماثل مثل أبعاد x و y معاً. ومن هنا يكون أيضاً نشطاً في طيف الأشعة تحت الحمراء. هذا النوع يمثل زوجاً من الاهتزازات المتساوية في الطاقة التي تظهر كحزمة امتصاص واحدة.

تمرين 9-4

حدد عدد أنماط شد الرابطة C—O النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيء $Mn(CO)_5Cl$.

مراجع عامة

يوجد العديد من الكتب المفيدة في هذا الموضوع. مثل:

E A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990; S. F. A. Kettle, Symmetry and Structure (Readable Group Theory for Chemists), 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1995; and I. Hargittai and M. Hargittai, Symmetry Through the Eyes of a Chemist, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1995.

الكتابان الأخيران يقدمان معلومات عن الزمر الفضائية المستخدمة في تماثل الحالة الصلبة، والكتب السابقة جميعها تتضمن مقدمات سهلة نسبياً لرياضيات هذا الموضوع.

المسائل

1-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

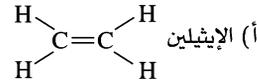
(أ) الإيثان (هيئة التبادل)

(ب) الإيثان (هيئة الكسف)

(ج) كلوروايثان (هيئة التبادل)

(د) 1,2-دايكلوروايثان (هيئة مضاد التبادل)

2-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



(ب) كلوروايثيلين

(ج) المتشكلات المحتملة لدايكلوروايثيلين

3-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

(أ) أسيتيلين

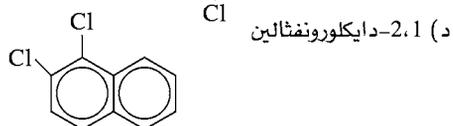
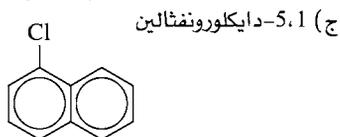
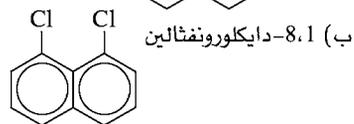
(ب) $H-C\equiv C-F$

(ج) $H-C\equiv C-CH_3$

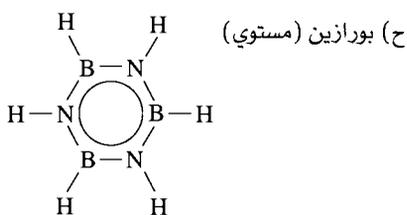
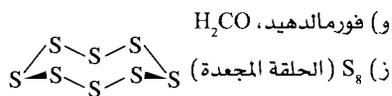
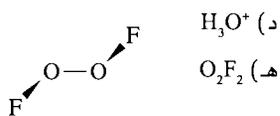
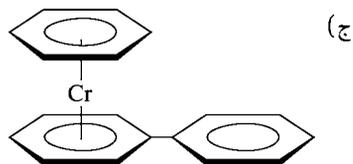
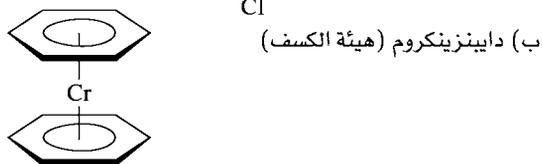
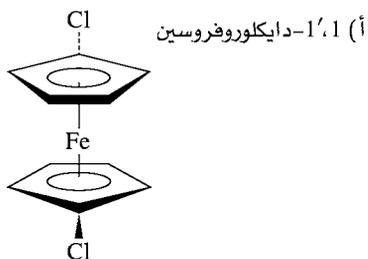
(د) $H-C\equiv C-CH_2Cl$

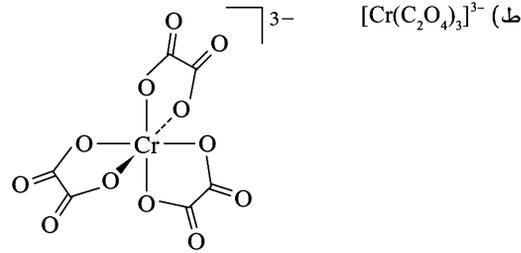
(هـ) $H-C\equiv C-Ph$ (Ph = phenyl)

4-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



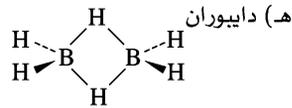
5-4 حدد الزمر النقطية لكل من:



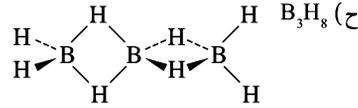


(ي) كرة تنس (بإهمال الرمز. ولكن خذ بعين الاعتبار الرسم على السطح)
6-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

- (أ) الهكسان الحلقي (هيئة الكرسي)
(ب) تتراكلورواللين $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$
(ج) SO_4^{2-}
(د) رقاقة الثلج



(و) المتشكلات المحتملة لترايبروموبنزين
(ز) رباعي الأوجه محاط بمكعب (تكون الرؤوس المتبادلة من المكعب رؤوس الشكل رباعي الأوجه).



7-4 حدد الزمر النقطية لكل من:

- (أ) ورقة الطباعة
(ب) دورق مخروطي (دون الرسومات)
(ج) برغي
(د) الرقم 96
(هـ) خمسة أمثلة من الأجسام التي تتعامل معها يومياً، اختر خمسة أمثلة مختلفة من الزمر النقطية
(و) زوج من العدسات البصرية (افتراض أن العدسات لها الدرجة من القوة نفسها)
(ز) نجم خماسي الرؤوس
(ح) شوكة (افتراض عدم وجود زخارف)
(ط) الكابتن أهاب الذي فقد رجلاً عندما حاول اصطياد موبي ديك.
(ي) مغسلة معدنية

8-4 حدد الزمر النقطية للجزيئات الموجودة في مسائل نهاية الفصل الثالث:

(أ) مسألة 3-12

(ب) مسألة 3-16

9-4 حدد الزمر النقطية للجزيئات والأيونات الموجودة في:

(أ) شكل 3-8

(ب) شكل 3-15

10-4 حدد الزمر النقطية للمدارات الذرية التالية، بإدخال الإشارات على فصوص المدارات:

(أ) p_x

(ب) d_{xy}

(د) d_{z^2}

(ج) $d_{x^2-y^2}$

11-4 أثبت أن المكعب له عناصر تماثل الهرم ثماني الأوجه نفسها.

12-4 للجزيء 2,1-trans-دايكوروايثيلين الذي تماثله C_{2h} :

(أ) ما عدد عمليات التماثل لهذا الجزيء جميعها؟

(ب) اكتب زمرة المصفوفات التحويلية التي تصف تأثير كل عملية تماثل في زمرة C_{2h} على الأبعاد x ، y ، z لنقطة. (يجب أن يتألف جوابك من أربع مصفوفات تحويلية 3×3).

(ج) حدد باستخدام الحدود على القطر- التمثيلات غير المختزلة الممكنة جميعها لهذه المصفوفات التحويلية. (يجب أن تتمكن من الحصول على ثلاثة تمثيلات غير مختزلة بهذه الطريقة، ولكن ستكون اثنتان منهما

مكررتين). يمكنك التأكد من نتائجك بالعودة إلى جدول رموز الزمرة C_{2h} .

(د) أثبت- باستخدام جداول الصفة لزمرة C_{2h} - أن التمثيلات غير المختزلة مشتركة التعامد.

13-4 لجزيء الإيثيلين الذي تماثله D_{2h} .

(أ) ما عدد عمليات التماثل للإيثيلين جميعها؟

(ب) اكتب مصفوفة تحويلية لكل عملية تماثل تصف تأثير هذه العملية في زمرة الأبعاد x ، y ، z لنقطة.

(ج) أوجد باستخدام الرموز للمصفوفات التحويلية التمثيل المختزل.

(د) أوجد باستخدام عناصر القطر للمصفوفات التي أوجدتها ثلاثة تمثيلات غير مختزلة من زمرة D_{2h} .

(هـ) برهن على أن التمثيلات التي حصلت عليها مشتركة التعامد.

14-4 باستخدام جداول الصفة لزمرة D_{2d} :

(أ) حدد درجة الزمرة.

(ب) أثبت أن التمثيل غير المختزل، E ، متعامد على كل من التمثيلات غير المختزلة الأخرى.

(ج) أثبت- لكل التمثيلات غير المختزلة- أن مجموع مربعات الرموز يساوي درجة الزمرة.

(د) اختزل التمثيلين التاليين لمكوناتهما من التمثيلات غير المختزلة.

15-4 اختزل التمثيلات التالية لتمثيلات غير المختزلة.

| $2\sigma_d$ | $2C_2'$ | C_2 | $2S_4$ | E | D_{2d} |
|-------------|---------|-------|--------|-----|------------|
| 2 | 2 | 2 | 0 | 6 | Γ_1 |
| 0 | 2 | 6 | 4 | 6 | Γ_2 |

| $3\sigma_v$ | $2C_3$ | E | C_{3v} |
|-------------|--------|-----|------------|
| 2 | 3 | 6 | Γ_1 |
| -1 | -1 | 5 | Γ_2 |

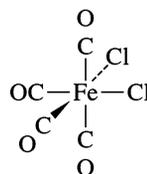
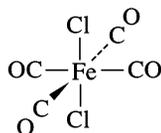
| $6\sigma_d$ | $3\sigma_h$ | $8S_6$ | $6S_4$ | i | $3C_2$ | $6C_4$ | $6C_2$ | $8C_3$ | E | O_h |
|-------------|-------------|--------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|-----|----------|
| 2 | 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 6 | Γ |

16-4 برهن لتماثل D_{4h} ، وباستخدام رسم تخطيطي، أن مدارات d_{xy} لها تماثل B_{2g} ، ومدارات $d_{x^2-y^2}$ تماثلها B_{1g} .

(مساعدة: يمكنك استخدام جزيء له تماثل D_{4h} كمرجع للعمليات في الزمرة النقطية (D_{4h}) .)

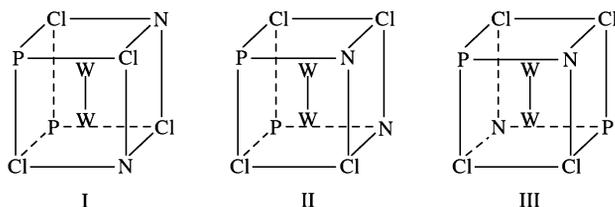
17-4 أي من البنود في المسائل 5، 6، و7 كايبرلي؟ اذكر ثلاثة بنود كايبرلية غير مذكورة في هذا الفصل.

18-4 حدد عدد اهتزازات شد $C-O$ النشطة في الأشعة تحت الحمراء للجزيئات التالية:



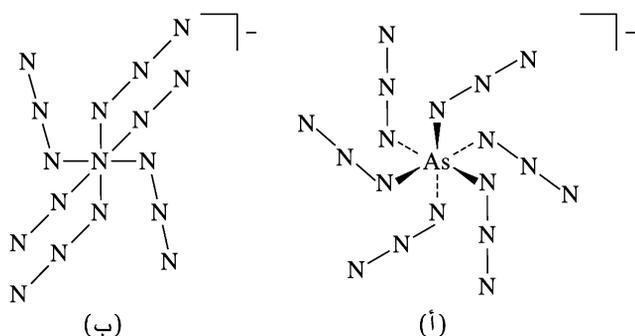
19-4 باستخدام إحداثيات x, y, z جميعها لكل ذرة في جزيء SF_6 ، حدد التمثيل المختزل، اختزله، صنف التمثيلات غير المختزلة لأنماط الانتقال، والدوران، والاهتزاز، ثم قرر أيًا من أنماط الاهتزاز نشطة في الأشعة تحت الحمراء.

20-4 تم اكتشاف متشكلات ثلاث للجزيء $W_2Cl_4(NHET)_2(PMe_3)_2$ تشترك هذه المتشكلات في شكل لبي موضح في الأسفل. حدد الزمرة النقطية لكل من هذه المتشكلات (المرجع: F. A. Cotton, E. V. Dikarev, and W.-Y. Wong, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 2670).



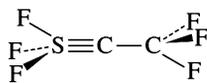
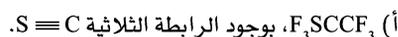
21-4 هناك أدلة مهمة لوجود ميثان متأيّن يحتوي على بروتون CH_5^+ . دلت الحسابات على أن تماثل الشكل الأقل طاقة لهذا الأيون هو C_5 . ارسم شكلاً منطقيًا لهذا الأيون. الشكل غير عادي، ويوجد فيه نوع من الروابط مشروح فقط في الفصول السابقة. (المرجع: G. A. Olah and G. Rasul, *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 245).

22-4 الشكل (أ) يبين مظهر لهذا الصنف؛ حيث تم كتابة تقرير عن تحضير أيون هكسا أزيدوأرسنيت (V) وعدّ كأول مثال مثبت من حيث الشكل الكيميائي على صنف مكون من الأرسين (V) والأزيد فقط. مظهران موضحان لهذا الشكل في الأسفل. الشكل (أ) يبين تكون ثلاثة روابط $As-N$ فوق الورقة، وتكون الروابط الثلاثة الأخرى أسفل الورقة (تبادليًا). أما الشكل (ب) ففيه منظر آخر تكون فيه محاور من $N-As-N$ ما الزمرة النقطية؟ (المرجع: T. M. Klapiitke, H. Noth, T. Schiitt, and M. Warchhold, *Angew Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 2108).

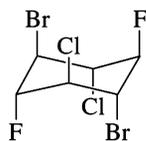


23-4 يمكن الحصول على مشتقات الميثان بتبديل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين بذرات أخرى مثل F, Cl, Br . تخيل أن لديك مصدرًا من الميثان، والكيمويات والأجهزة اللازمة لعمل مشتقات الميثان التي لها التجميعات جميعها من العناصر H, F, Cl, Br . ما الزمر النقطية للجزيئات التي يمكنك صنعها؟ يجب أن تجد 35 جزيئيًا محتملاً، ولكن يمكن توزيعها على خمس زمر من تعيينات الزمر النقطية.

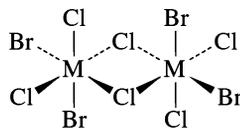
24-4 حدد الزمر النقطية لكل من الجزيئات التالية:



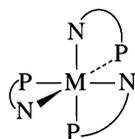
ب) $C_6H_6F_2Cl_2Br_2$ ، مشتقة من الهكسان الحلقي على هيئة الكرسي.



ج) $M_2Cl_6Br_4$ ، حيث M ذرة معدنية.



د) $M(NH_2C_2H_4PH_2)_3$ ، باعتبار أن $NH_2C_2H_4PH_2$ حلقة مستوية.



25-4 استخدم الإنترنت للبحث عن جزيئات لها التماثلات التالية:

أ) الزمرة النقطية S_6 .

ب) الزمرة النقطية T .

ج) الزمرة النقطية I_h .

دوّن الجزيئات ورابط الموقع الإلكتروني (URL) الذي توجد فيه، والإستراتيجية التي استخدمتها في البحث.