الباب الأول

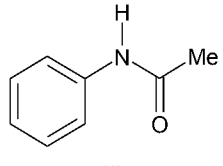
التماثل والمجموعات

Symmetry and Groups

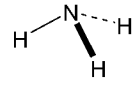
الفصل الأول

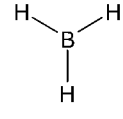
التماثل
Symmetry

يلاحظ المرء التماثل في الأشياء، إلا أنه ليس من الواضح كيف يمكن تصنيف ذلك. فالأميد (1) أقل تماثلاً من كل من الأمونيا أو البوران – من الواضح أن الجزيئين كل منهما متماثل – ولكن أيهما أكثر تماثلاً؟ فالرابطة الأحادية N-H لا يوجد مثيل آخر لها في (1)، ولكن ما سلوك روابط N-H الثلاث في الأمونيا؟ سواء كل منها على انفراد أو كمجموعة؟ وإذا كانت مجموعة كيف تسلك؟ وهل يعني اختلاف التماثل في البوران أن روابط B-H الثلاث سوف تسلك سلوكاً مختلفاً عن روابط N-H الثلاث في الأمونيا؟ يمكننا أن نجيب بنعم بداهة، ولكن هل يمكن التنبؤ بهذه الاختلافات؟



(1)

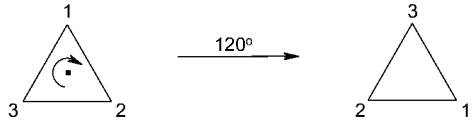




يصف هذا الفصل الافتتاحي الطرق التي يمكن بواسطتها تصنيف تماثل جزيء (**عناصر التماثل وعمليات التماثل**)، كما يعرِّف بالعلامات الرمزية التي تشمل كل التماثل الأساسي للجزيء (**رمز الزمرة النقطية**).

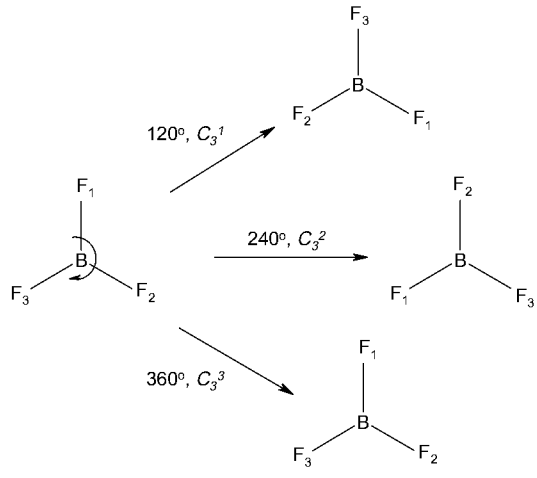
(١,١) التماثل

تخيّل دوران مثلث متساوي الأضلاع حول محور يمر عبر مركزه بزاوية 120° (أدناه)، المثلث الناتج سيكون مختلفاً عن الأصل، ولكن ما لم نسم زوايا هذا المثلث حتى نتمكن من متابعة حركتها فإننا لا يمكن أن نميزه عن المثلث الأصل.



(١,١,١) الدوران ومحاور الدوران

حتى نتمكن من تطبيق مفهوم التماثل على عالم الجزيئات، يمكننا استبدال المثلث بجزيء BF_3 والذي تتنبأ نظرية تنافر أزواج إلكترونات (VSEPR) غلاف التكافؤ بشكل دقيق بأن له شكل المثلث المستوي؛ لقد تم وسم ذرات الفلور فقط حتى يمكننا تتبع حركتها. إذا أدرنا الجزيء بزاوية 120° حول محور عمودي على مستوى الجزيء يمر بذرة البورون، ورغم تحرك ذرات الفلور، فإن الجزيء الناتج لا يمكن تمييزه من الأصل. بالمثل يمكننا إدارته 240°، أما إدارته بزاوية 360° فإنها تعيد الجزيء إلى موقعه الأصل. كل هذه الدورانات عمليات تماثلية وعنصر التماثل هو محور الدوران الذي يمر بذرة البورون.

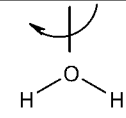
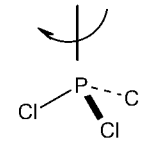
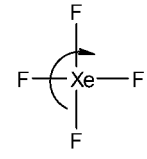
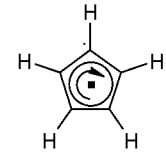
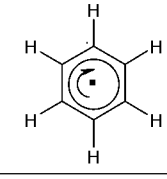


الشكل رقم (١,١). الدوران كعملية تماثلية.

تذكر بأن جميع العمليات التماثلية يجب أن تتم حول عنصر تماثل، عنصر التماثل في هذه الحالة هو محور دوران يسمى **محور ثلاثي – الطيات** ويرمز له بالرمز C_3. ويسند للعمليات الثلاث التي تمثل دوراناً حول 120°، 240° أو 360° الرموز C_3^1، C_3^2، وC_3^3 على التوالي. تؤدي العمليات C_3^1 وC_3^2 إلى جزيء لا يمكن تمييزه من الأصل، في حين فقط C_3^3 تؤدي به إلى شكل مطابق. على أي حال، يعامل هذان الوصفان بشكل مُتساوٍ عند تعريف التماثل.

بالعموم، يولِّد محور له n من الطيات عدد n من العمليات التماثلية، تعود لدورانات متعددة من (360°/n)، تنتج كل منها جزيئاً لا يمكن تمييزه من الأصل. يسند للدوران m x $\left(\frac{360}{n}\right)^\circ$ الرمز C_n^m. يظهر في الجدول رقم (١) قائمة بمحاور الدوران الشائعة مع الأمثلة.

الجدول رقم (١,١). أمثلة لمحاور الدوران الشائعة.

زاوية الدوران، °	C_n		
180	C_2		H_2O
120	C_3		PCl_3
90	C_4		XeF_4
72	C_5		$[C_5H_5]^-$
60	C_6		C_6H_6

في حالة وجود أكثر من محور دوران في الجزيء، يسمى ذو **الأعلى رتبة** (أقصى n) **المحور الأساسي (أو الرئيسي)**. مثال لذلك، في حين يملك $[C_5H_5]^-$ خمسة محاور C_2 (على امتداد كل رابطة C-H)، فإن محور C_5 هو الأعلى رتبة. بل وأبعد من ذلك، يمكن تصنيف بعض الدورانات بأكثر من طريقة. نجد في البنزين أن C_6^3 يماثل C_2^1 حول محور C_2 المتطابق مع C_6^3. بالمثل يمكن تصنيف C_6^2 وC_6^4 على أنها العمليات C_3^1 وC_3^2 وقد تمت حول المحور C_3 المتطابق كذلك مع المحور C_6.

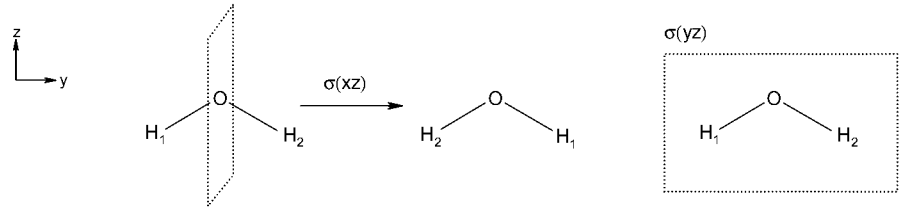
تمثل العملية C_n^n، مثلاً C_2^2، دوراناً بزاوية 360° دائماً وتكافئ عدم فعل أي شيء بالجزيء. تسمى هذه العملية الذاتية ويسند لها الرمز E (من الألمانية Einheit وتعني الوحدة).

سؤال تقييم ذاتي (١,١): عرِّف محاور الدوران الموجودة في جزيء C_4H_4 الحلقي (افرض انتشاراً تامًّا لروابط π). أيها المحور الرئيسي؟

إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

(١,١,٢) الانعكاسات وسطوح التماثل

العملية التماثلية الثانية الهامة هي **الانعكاس** والتي تتم حول **مستوى مرآة** ويرمز لكليهما بالرمز σ. توصف مستويات المرايا عادة بالرجوع إلى المحاور الكارتيزية x وy وz. مستوى المرآة xz بالنسبة للماء هو:



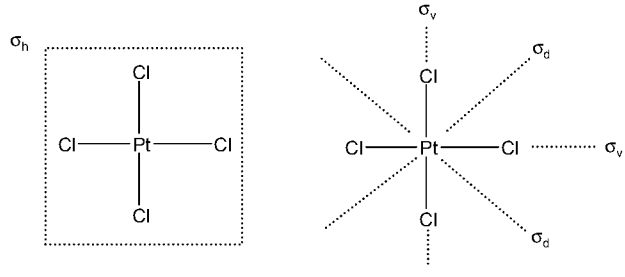
الشكل رقم (١,٢). الانعكاس كعملية تماثلية.

للماء مستوى مرآة ثانٍ، $\sigma(yz)$، تقع فيه الذرات الثلاث في مستوى المرآة. هنا، يُبقِي الانعكاس على الجزيء مطابقاً للأصل.

بخلاف محاور الانعكاس، ترتبط بمستويات المرايا عملية تماثلية واحدة، حيث يكافيء أداء انعكاسين حول نفس مستوى المرآة عمل لا شيء، أي عملية الذاتية E. وعلى أي حال هناك ثلاثة أنواع من من مستويات المرايا يجب تمييزها، **مستوى المرآة**

الأفقي σ_h هو ذاك العمودي على مستوى محور الدوران الرئيسي. أما إذا ضمَّ مستوى المرآة محور الدوران الرئيسي فإنه يسمى **المستوى الرأسي** ويرمز له σ_v. وتسمى المستويات الرأسية التي تنصف زوايا الروابط **مستويات ثنائية الأوجه منصّفة** ويرمز لها σ_d، إلا أنه من الناحية العملية يمكن اعتبار σ_v وσ_d نفس الشيء عند تحديد الزمر النقطية (الجزء ١,٢,١).

يضم أنيون $[PtCl_4]^{2-}$ المربع المستوي أمثلة للأنواع الثلاث من مستويات المرايا (الشكل رقم ١,٣)؛ يضم σ_h مستوى الجزيء ويتعامد مع محور الدوران الرئيسي C_4، في حين يتعامد كل من σ_v و σ_d مع مستوى الجزيء.



الشكل رقم (١,٣). أمثلة لثلاث أنواع مختلفة من مستويات المرايا.

سؤال تقييم ذاتي (١,٢): عيّن أمثلة لكل نوع من أنواع مستويات المرايا في ترانس–$MoCl_2(CO)_4$

(١,١,٣) الانقلاب ومركز الانقلاب

تتم عملية **الانقلاب** حول **مركز الانقلاب** (يشار إليها على أنها **مركز التماثل** كذلك) وتتضمن تحريك كل نقطة (*x*، *y*، *z*) إلى الموقع المقابل (*-x*، *-y*، *-z*). يرمز لكل من عنصر التماثل والعملية التماثلية بالرمز i. توصف الجزيئات التي تحوي مركز انقلاب بأنها **متماثلة مركزياً**.

تتضح هذه العملية بواسطة جزيء SF_6 حيث ترتبط F_1 بـ F_1' بالانقلاب حول مركز انقلاب يتطابق مع ذرة الكبريت الشكل رقم (١,٤ أ)؛ كما ترتبط كل من F_2 مع F_2' وF_3 مع F_3' بنفس الطريقة. تبقى ذرة الكبريت الواقعة على مركز الانقلاب ثابتة تحت تأثير العملية. ليس من الضروري أن تقع مراكز الانقلاب على ذرة، فالبنزين مثلاً، لديه مركز انقلاب في وسط الحلقة العطرية.

(ب) (أ)

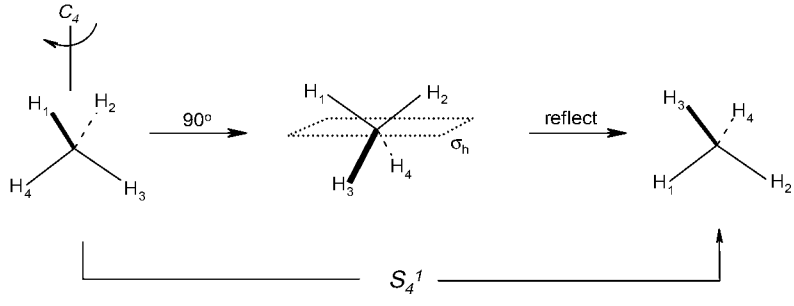
الشكل رقم (١,٤). أمثلة للانقلاب حيث يقع مركز الانقلاب (أ) على مركز ذري (ب) خارجه.

رغم أن الانقلاب عملية مميزة بمفردها، إلا أنه يمكننا أن نقسّمها إلى اتحاد عمليتين منفصلتين، بالتحديد دوران C_2 وانعكاس σ_h. يأخذ الدوران بزاوية 180° حول محور يقع على امتداد z أي نقطة (x, y, z) إلى $(-x, -y, z)$. وإذا تبع ذلك انعكاس في المستوى xy (σ_h لأنه عمودي على محور z)، تتحرك النقطة $(-x, -y, z)$ إلى $(-x, -y, -z)$.

إن أي جزيء يحوي كلا من محور C_n وσ_h كعناصر تماثل، لابد وأن يحوي مركز انقلاب. إلا أن العكس غير صحيح، حيث من الممكن أن يحوي جزيء *تماثل i دون أن يكون أي من عنصري التماثل الآخرين موجودَين*. التشكيل الفراغي المتعاقب للهالوإيثان في الشكل رقم (١,٤ب) يمثل هذه الحاله؛ هنا يقع مركز الانقلاب على نقطة في وسط الرابطة C-C.

(١,١,٤) الدوران غير الصحيح ومحاور الدوران غير الصحيح

يمكن تقسيم آخر زوج من عملية تماثل/عنصر تماثل إلى اتحاد عمليات، مثل الانقلاب. يتضمن **الدوران غير الصحيح** (مقابل الدوران الصحيح، C_n) دوران حول محور C_n يتبعه انعكاس حول مستوى مرآة عمودي على هذا المحور الشكل رقم (١,٥). هذه هي العملية التماثلية الأكثر تعقيداً ويمكن فهمها بشكل أفضل باستخدام مثال. إذا أدرنا الميثان 90° حول محور C_4 ثم عكسناه حول مستوى مرآة عمودي على هذا المحور (σ_h)، والنتيجة لا يمكن تمييزها من الأصل:



الشكل رقم (١,٥). دوران غير صحيح مؤلف من دوران متبوع بانعكاس.

تسمى هذه العملية كاملة، كما في الشكل رقم (١,٥)، **دوران غير صحيح** والتي تتم بالنسبة **لمحور دوران غير صحيح** (يشار إليه في بعض الأحيان على **أنه محور دوران–انعكاس أو محور متعاقب**). يرمز لهذا المحور بالرمز S_n (S_4 في حالة الميثان)، حيث يتم كل دوران بزاوية (360/n) (90° للميثان). وكما هو الحال لمحور الدوران الصحيح، فإن محور الدوران غير الصحيح يولّد عدداً من العمليات التماثلية تأخذ كل منها العلامة الرمزية S_n^m. عندما تكون n عددا زوجياً فإن S_n^m تكافيء E، مثلاً في حالة الميثان العمليات التماثلية المرتبطة بـ S_4 هي S_4^1 ، S_4^2 ، S_4^3 ، وS_4^4 ، حيث $S_4^4 \equiv E$. من المهم

أن نتذكر أن، مثلاً S_4^2 لا تعني "دوراناً بزاوية 180° ثم انعكاساً حول مستوى مرآة عمودي"، إنما S_4^2 تعني "دوراناً بـ 90° وانعكاساً" مرتين متتاليتين.

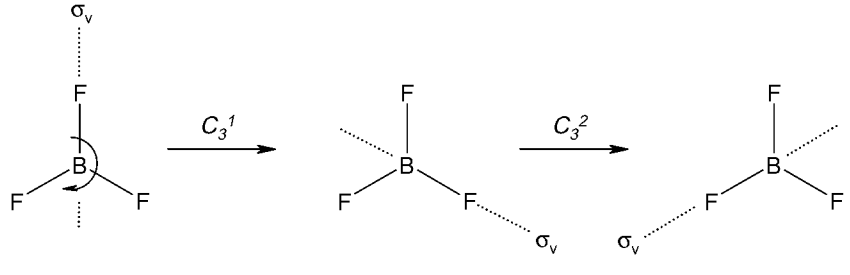
لاحظ أن الدوران غير الصحيح عملية مميزة رغم أنه يمكن النظر إليها على أنها اتحاد عمليتين: فالميثان لا يحوي محور C_4 ولا مستوى مرآة σ_h كعناصر تماثل منفردة ولكنه يملك المحور S_4. إلا أن الجزيء الذي *يملك كلاً* من C_n وσ_h لا بد أن يحتوي على محور S_n وعلى هذا الأساس، فإن الدورانات غير الصحيحة تشبه الانقلاب.

سؤال تقييم ذاتي (١,٣): باستخدام IF_7 مثالاً، ما قيمة *m* التي تجعل S_5^m مكافئاً لـ E ؟

سؤال تقييم ذاتي(١,٤): ما هي العملية التماثلية التي تكافيء S_5^3؟

(١,٢) الزمر النقطية

يمكننا أن نصف تماثل جزيء بتعداد جميع عناصر التماثل التي يحويها، إلا أن ذلك أمر مرهق. من المهم أن نعلم أن تحديد جميع عناصر التماثل غير ضروري، حيث وجود عناصر معينة يتطلب تلقائياً وجود أخرى. لابد وأنك قد لاحظت (الفقرة ١,١,٣) أنه إذا أمكن تعيين محور C_2 وσ_h فإن مركز انقلاب لا بد وأن يكون موجوداً أيضاً. مثال آخر؛ المحور الرئيسي (C_3) في BF_3 بالإضافة إلى σ_v الواقع على امتداد الرابطة B-F يقضي بوجود مستويين آخرين σ_v يتولدان بدوران أحد σ_v إما بـ 120° أو 240° حول المحور الرئيسي (الشكل رقم ١,٦).

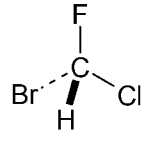


الشكل رقم (١,٦). اتحاد C_3 وσ_v لتوليد مستويين σ_v إضافيين.

(١,٢,١) تصنيف الزمر النقطية

تمر جميع عناصر التماثل لجزيء عبر نقطة واحدة على الأقل لا تتحرك بتأثير هذه العمليات. وعليه نعرِّف **الزمرة النقطية** على أنها مجموعة من عناصر التماثل (عمليات) و **رمز الزمرة النقطية** هي علامة رمزية مختزلة تعرِّف الزمرة النقطية. من الضروري بداية أن نصف الزمر النقطية المحتملة التي تبرز من اتحادات مختلف عناصر التماثل، ابتداء بالأدنى تماثلاً. وعند الانتهاء من ذلك، سوف ترى كيف يمكنك استنتاج الزمرة النقطية لجزيء دون أن يكون لزاماً علينا تذكر جميع الاحتمالات.

- الزمرة النقطية الأدنى تماثلاً لا تملك تماثلاً غير محور C_1. أي E، ويمكن تمثيلها بالميثان غير المتماثل المستبدل C(H)(F)(Cl)(Br). هذه هي الزمرة النقطية C_1 .

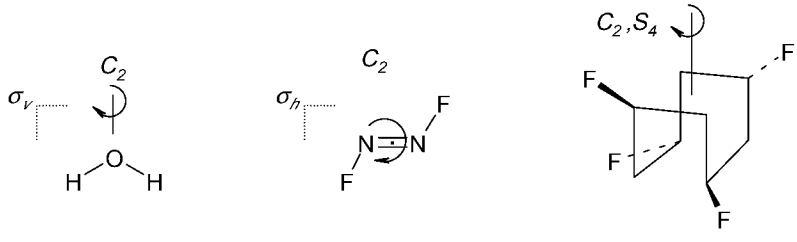


- الجزيئات التي تحتوي فقط على مستوى مرآة أو فقط مركز انقلاب تنتمي للزمر النقطية C_s مثال: **$SO_2(F)Br$** ، الشكل رقم (١,٧)، أو C_i الهالوإيثان، الشكل رقم (١,٤ب)، على التوالي.

الشكل رقم (١,٧). أمثلة لجزيئات تنتمي للزمر النقطية C_s (إلى اليسار) وC_2 (إلى اليمين).

تظهر الزمرة تماثلاً أعلى عندما يحوي الجزيء محور C_n واحد على الأقل متحداً مع عناصر تماثل أخرى. الشكل رقم (١,٨).

- يؤدي اتحاد محور C_n مع n من مستويات المرايا σ_v إلى تكوين مجموعة الزمر النقطية C_{nv}. H_2O ($C_2+2\sigma_v$) مثال ينتمي للزمرة النقطية C_{2v}.
- عند وجود محور C_n مع مستوى σ_h فالزمرة النقطية تصبح C_{nh}، مثال: ترانس N_2F_2 (C_{2h}).
- الجزيئات التي يكون فيها محور C_n منطبقاً مع محور S_{2n} غير الصحيح تنتمي للزمرة النقطية S_{2n}، مثلاً ١، ٣، ٥، ٧ - F_4 ثماني الرباعي الحلقي cyclooctateraene.

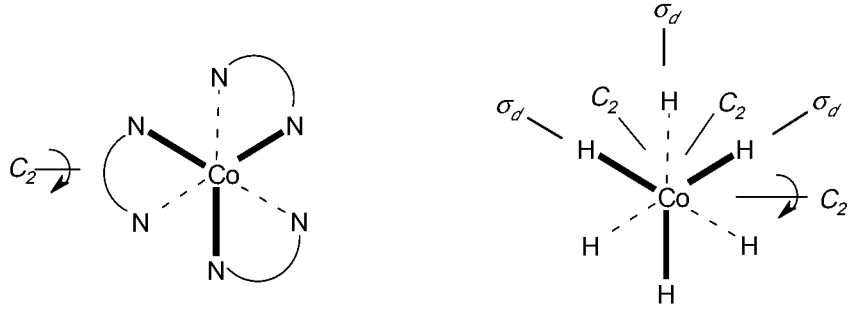


الشكل رقم (١,٨). أمثلة لجزيئات للزمر النقطية C_{2v} (إلى اليسار)، C_{2h} (الوسط) و S_4 (إلى اليمين). لم تظهر الروابط المضاعفة في $C_8H_4F_4$ بغرض الوضوح.

سؤال تقييم ذاتي ١,٥ : ما العملية المكافئة لـ S_2؟ ما الزمرة النقطية المكافئة للزمرة النقطية S_2؟

تنتمي الجزيئات التي يتجسد فيها أكثر من محور دوران إلى مجموعات من الزمر النقطية يشار إليها بالمجموعات D (كما تسمى **الزمر النقطية ثنائية الأوجه**). يملك الجزيء في هذه الحالات، بالإضافة إلى المحور الرئيسي C_n، عدد n من محاور C_2 عند زوايا قائمة بالنسبة لهذا المحور الشكل رقم (١,٩). إن وجود n من محاور C_2 هو نتيجة لأثر العمليات C_n على أحد محاور C_2، بنفس الطريقة التي نجد فيها دائماً أن المحور C_n يوجد مترافقاً مع عدد n من مستويات σ_v الشكل رقم (١,٦) وليس واحدًا فقط.

- عندما لا نجد أي عناصر تماثل إضافية فإن الزمرة النقطية تكون D_n. مثالنا هنا هو $[Co(en)_3]^{3+}$ ثلاثي المخلب ($en=H_2NCH_2CH_2NH_2$) المبين كمخطط في الشكل رقم (١,٩أ)، والذي يملك محورًا رئيسيًّا C_3 (باتجاه المشاهد) وثلاثة محاور C_2 عمودية (فقط أحدها مبين بالشكل).

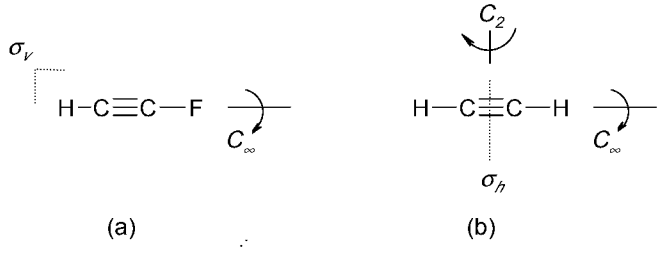


الشكل رقم (١,٩). أمثلة لجزيئات تنتمي إلى الزمر النقطية D_3 و D_{3d}.

- عندما يترافق C_n وعدد n من C_2 مع n من مستويات المرايا الرأسية فإن الزمرة النقطية تكون D_{nd}. الرمز السفلي d يبرز لأن المستويات الرأسية (والتي بالتعريف تحتوي على محور C_n) تنصف أزواج محاور C_2 ويرمز لها σ_d. يمكن تمثيل هذه الزمرة النقطية بواسطة التشكيل الفراغي للإيثان المتعاقب، والذي يظهر في إسقاط نيومان في الشكل رقم (١,٩ب) بالنظر إليه على امتداد الرابطة C-C .
- الزمر النقطية D_{nh} شائعة وموجودة عندما يتحد C_n وعدد n من C_2 مع مستوى مرآة أفقي σ_h ؛ $[PtCl_4]^{2-}$ الشكل رقم (١,٣) مثال (C_4 ، $4C_2$ ، σ_h).

وأخيراً، هناك عدد من الزمر النقطية ذات تماثل عالٍ جداً تتطلب أن نميزها. أول اثنين تنطبق على الجزيئات الطولية وهي النسخ عالية التماثل من زمرتين نقطيتين سبق وأشير إليها. الشكل رقم (١,١٠).

- $C_{\infty v}$ هي الزمرة النقطية التي ينتمي إليها الألكاين المستبدل $HC \equiv CF$، وتحتوي على محور C_∞ على امتداد الجزيء نفسه (الدوران حول أي زاوية يبقي الجزيء بلا تغيير)، متحداً مع عدد ∞ من مستويات المرآة σ_v أحدها يظهر في الشكل أدناه.
- أما الإيثاين الأكثر تماثلاً $HC{\equiv}CH$ فإنه ينتمي للزمرة النقطية $D_{\infty h}$.وبالإضافة إلى C_∞ وعدد لامتناه من محاور C_2 المتعامدة معه (واحد منها فقط يظهر في الشكل)، يملك هذا الجزيء σ_h.



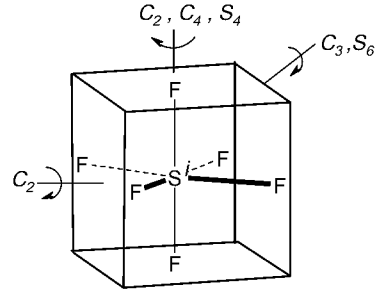
الشكل رقم (١,١٠). أمثلة من الزمر النقطية (أ) $C_{\infty v}$ و (ب) $D_{\infty h}$.

تنتمي الجزيئات الطولية المتماثلة مركزياً عامة إلى $D_{\infty h}$ في حين تلك غير المتماثلة مركزياً تنتمي لـ $C_{\infty v}$.

بالإضافة لهذه الزمر النقطية التي يمكن تسميتها بالطريقة السابقة، هناك ما يعرف **بالزمر النقطية المكعبية** وأهم اثنتين منها الجزيئات رباعية الأوجه (مثال: CH_4) وثمانية الأوجه (مثال: SF_6) التامة. الزمرتان النقطيتان اللتان تصفان هذه

الحالات هما T_d وO_h على التوالي. ويأتي المصطلح "مكعبي" من أن عناصر التماثل المتعلقة بكل من الشكلين ترتبط بتماثل المكعب. بل إن رؤية هذه العناصر تصبح أفضل إذا وُضِعَ الجزيء داخل بناء مكعب (*انظر المسألة 1، أدناه*). تتضمن عناصر التماثل الـ ٣١ المتعلقة بتماثل O_h كل من C_4، C_3، C_2، S_4، S_2، σ_h، عددًا كبيرًا من المستويات الرأسية و i ، يظهر بعض منها في الشكل رقم (١,١١) لجزيء SF_6. إن كل أوجه المكعب متطابقة، وبالمثل فإن المحاور C_2، C_4 وS_4 تقع على امتداد كل وحدة من وحدات F-S-F، والمحاور C_3 وS_6 تمر عبر مراكز كل من أزواج الأوجه المثلثية ومحاور C_2 تمر بمراكز الثلاثة أزواج من الأوجه المربعة المتقابلة. هناك نظام آخر عالي التماثل، عشريني الأوجه المثالي، وإن كان أقل شيوعاً فإنه مهم في كيمياء البورون مثل، $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ الذي يملك 120 عنصر تماثل وأعطي الرمز I_h.

جدير بالتأكيد هنا أن رمز الزمرة النقطية I_h يخص التماثل وليس الشكل. فالجزيء $CHCl_3$ ذو شكل رباعي الأوجه ولكن تماثله ليس T_d (هو C_{3v}). بالمثل، يعود O_h لتماثل ثماني الأوجه وليس ببساطة شكل ثماني الأوجه.



الشكل رقم (١,١١). بيان بعناصر التماثل للزمرة النقطية O_h.

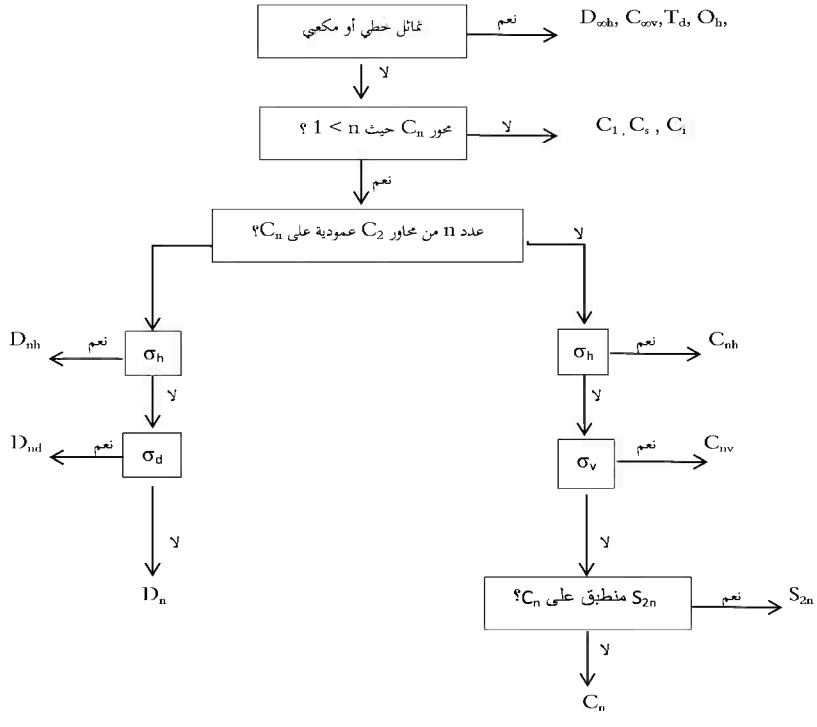
(١,٢,٢) تحديد الزمر النقطية

أصبح من الواضح من تصنيف الزمر النقطية كما تم أعلاه، أنه (أ) ليس من الضروري إيجاد جميع عناصر التماثل حتى نتمكن من تحديد الزمرة النقطية، وأن (ب) بعض عناصر التماثل لها الصدارة على الأخرى. مثلاً، لدى $[PtCl_4]^{2-}$ المحور C_4 (وC_2 منطبق عليه)، أربعة محاور C_2 عمودية على C_4، σ_h، اثنان σ_v، اثنان σ_d، S_4 و i رغم أن فقط C_4 وأربعة محاور C_2 عمودية على C_4 و σ_h ضرورية لتصنيف الأيون على أنه D_{4h}. يظهر التدرج الهيكلي لعناصر التماثل إذ كما سبق ولاحظت فإن اتحادات معينة من عناصر التماثل تؤدي آلياً لأخرى. وفي هذا السياق تأخذ σ_h الصدارة على σ_v و$[PtCl_4]^{2-}$ يصبح D_{4h} وليس D_{4d}.

سيلقي المخطط الانسيابي الذي يظهر في الشكل رقم (١,١٢)، مع الأمثلة التالية، الضوء على الخطوات الأساسية في إلحاق الجزيء بزمرته النقطية.

إن تتابع الأسئلة التي يجب أن تُسأل، وبالترتيب، هي:

- هل ينتمي الجزيء لأحد الزمر النقطية عالية التماثل (خطي، مكعبي)؟
- هل يملك الجزيء محور دوران رئيسي C_n؟
- هل يملك الجزيء عدد *n* من محاور C_2 العمودية على المحور الرئيسي C_n؟
- هل يملك الجزيء σ_h؟
- هل يملك الجزيء σ_v؟

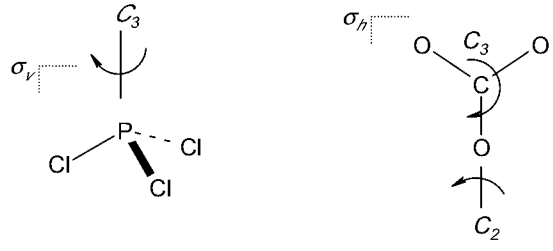


الشكل رقم (١,١٢). مخطط انسيابي يُظهر القرارات اللازمة في تحديد الزمرة النقطية.

مثال (١,١): لأي زمرة نقطية ينتمي PCl_3 ؟

أولاً، لا بد من إيجاد الشكل الصحيح لـ PCl_3 (ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه)، في هذه الحالة باستخدام نظرية تنافر الأزواج الإلكترونية لغلاف التكافؤ VSEPR. من الواضح أن الجزيء لا ينتمي لأي من الزمر عالية التماثل ولكن لديه محور تماثل رئيسي C_3 الشكل رقم (١,١٣). وبما أنه لا يوجد أي محاور C_2 تقع بزوايا قائمة بالنسبة لـ C_3، فإن الجزيء ينتمي لزمرة نقطية معتمدة على C_3 وليس D_3. وحيث لا يوجد أي σ_h،

وهناك ثلاث σ_v (رغم أنه يكفي تحديد واحد منها فقط)، إذن PCl_3 ينتمي للزمرة النقطية C_{3v}.



الشكل رقم (١,١٣). بيان بعناصر التماثل في PCl_3 و $[CO_3]^{2-}$.

مثال (١, ٢): لأي زمرة نقطية ينتمي $[CO_3]^{2-}$ ؟

لأنيون الكربونات شكل مثلث مستوي. ليس خطي ولا عالي التماثل ولكنه يملك محورًا رئيسيًّا C_3. هناك ثلاثة محاور C_2 عمودية على هذا المحور، لذا فإن هذه الزمرة النقطية مشتقة من D_3 (وليس C_3). وجود σ_h يجعل الزمرة النقطية D_{3h}.

سؤال تقييم ذاتي (١,٦): لأي زمرة نقطية ينتمي PF_5 ؟

مثال (١, ٣): لأي زمرة نقطية ينتمي $S(O)Cl_2$؟

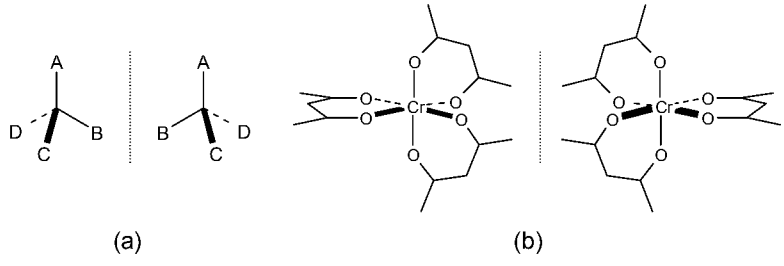
يرتكز $S(O)Cl_2$ على شكل رباعي الأوجه، ولكن أحد المواقع مشغول بزوج حرّ؛ لذا فالجزيء ذا شكل ثلاثي الأوجه ثنائي الهرم. الجزيء ليس ذو تماثل عالٍ وليس له محور تماثل أعلى من C_1. هناك مستوى مرآة (يحتوي على S = O تنصف Cl-S-Cl)، فالزمرة النقطية هي C_s.

مثال (١, ٤): لأي زمرة نقطية ينتمي $[AsF_6]^-$؟

يملك $[AsF_6]^-$ شكلاً ثماني الأوجه، وكل رأس في ثماني الأوجه مشغول بنفس النوع من الذرات (F)، فالجزيء له تماثل O_h.

(١,٣) اللاانطباقية والقطبية

الجزيء اللاانطباقي هو ذاك الذي لا يمكن أن ينطبق على صورته في المرآة، وتسمى كل صورة منهما **متماكب – صوري**. تظهر أكثر الأمثلة شيوعاً للاانطباقية في الجزيء الذي يحتوي على ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات (مجموعات) مختلفة الشكل رقم (١,١٤أ)؛ يصبح الأمر أقل سهولة في التعرف عليه في حالة اللاانطباقية بالنسبة لشكل الجزيئات الكلي، مثل "المراوح الجزيئية" التي ترتبط فيها ثلاث متصلات مخلبية ثنائية السن بالمركز المعدني في ثماني الأوجه، مثل $Cr(acac)_3$ الشكل رقم (١,١٤ب).



الشكل رقم (١,١٤). جزيئات لاانطباقية (أ) ذات ذرة لاانطباقية (ب) بدون ذرة لاانطباقية؛ استبعدت الروابط المضاعفة المنشرة في متصلات acac للإيضاح.

هناك تعريف آخر للاانطباقية باستخدام عناصر التماثل، وهو:

- يكون الجزيء لاانطباقي إذا لم يكن يملك محور دوران غير صحيح S_n.

لاحظ أن تعريف المحور S_n يتضمن كلا من مستوى مرآة ($\sigma \equiv S_1$) ونقطة انقلاب ($i \equiv S_2$)، فعليه تتحدد الزمر النقطية اللاانطباقية بالمجموعات C_n وD_n والتي تتطلب فقط وجود محاور دوران. يمكن لهذا التعريف للاانطباقية بمعلومية عناصر التماثل أن يكون ذا فائدة كبيرة خاصة في الجزيئات التي يغيب فيها مركز لاانطباقي واضح، كما في الشكل رقم (١,١٤ب).

من المهم أن نلاحظ أن الجزيئات اللاانطباقية ليس بالضرورة **غير متماثلة**، إذ إن ذلك يقتضي أن لا يحوي أي تماثل بالمرة، إلا أن الجزيئات اللاانطباقية تكون **ناقصة التماثل**، لأنها قد تحوي بعض التماثل ولكنها تفتقر لمحور S_n. الجزيئات غير المتماثلة هي لاانطباقية، ولكن فقط لأنها ناقصة التماثل تفتقر لأي تماثل! يحوي المثال في الشكل رقم (١,١٤أ) تماثل C_1 وهو غير متماثل، في حين مركب الكروم المخلبي الشكل رقم (١,١٤ب) قطبي ولكن ناقص التماثل لأنه يحوي كلا من C_2 وC_3 (انظر الشكل رقم (١,٩أ).

إن غياب أو وجود ثنائي قطب دائم ضمن جزيء هو صفة أساسية ذات تأثير على خواصه، مثل الخواص الطيفية. يوجد ثنائي القطب عندما يفتقر التوزيع الإلكتروني في الجزيء إلى التماثل. وكما هو الحال في اللاانطباقية، يمكن تعريفه على أساس عناصر التماثل والزمر النقطية. إن أكثر الأمثلة وضوحاً هو الآتي:

- لا يمكن لأي جزيء يحوي مركز انقلاب أن يكون لديه ثنائي قطب كهربي دائم.

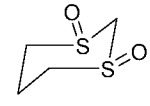
السبب في ذلك أن الكثافة الإلكترونية في منطقة يكافئها نفس المقدار من الكثافة الإلكترونية في منطقة معاكسة تماماً من الجزيء، لذا لا يوجد ثنائي قطب. ولأسباب مشابهة، نجد أن عناصر تماثل أخرى تفرض قيوداً على اتجاه ثنائي القطب، ولكنها بذاتها لا تنفي وجوده:

- لا يمكن أن يوجد ثنائي قطب عمودياً على مستوى مرآة، σ.
- لا يمكن أن يوجد ثنائي قطب عمودياً على محور دوران، C_n.

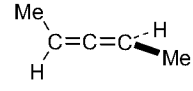
يتلو ذلك أن اتحادات معينة من عناصر التماثل تنفي تماماً وجود ثنائي قطب أيضاً. مثلاً، أي جزيء يملك محور C_n وأي من C_2 أو مستوى مرآة عمودي على هذا المحور، أي σ_h لا يمكن أن يحتوي على ثنائي قطب. هذا يعني أن الجزيئات التي تنتمي إلى الزمر النقطية التالية غير قطبية:

- أي زمرة نقطية تحتوي على مركز انقلاب، i.
- أي زمرة نقطية D (D_n ، D_{nh} ، D_{nd}).
- أي زمرة نقطية مكعبية (T_d ، O_h ، I_h).

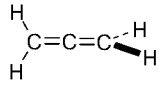
سؤال تقييم ذاتي ١,٧: حدد الزمر النقطية للأصناف التالية ومن ثم عَيِّن ما إذا كانت (1) لاانطباقية و/أو (2) قطبية؟



(أ)



(ب)



(ج)

(١,٤) الخلاصة

- يمكن تصنيف التماثل الجزيئي باستخدام العمليات التماثلية، وهي تحرك الذرات الذي يُبقي على الجزيء بشكل لا يمكن تمييزه من الأصل.
- هناك أربع عمليات تماثلية: دوران (C_n)، انعكاس (σ)، انقلاب (i) ودوران غير صحيح (S_n).
- تتم كل عملية تماثلية بالنسبة لعنصر تماثل، وهو إما محور(دوران)، مستوى (انعكاس)، نقطة (انقلاب)، وإما اتحاد لمحور ومستوى عمودي على هذا المحور (محور دوران غير صحيح).
- يسمى المحور الأعلى رتبة بالمحور الرئيسي أو الأساسي، ويملك أعلى قيمة لـ n بين محاور C_n الموجودة.

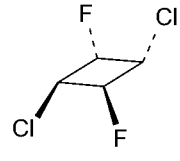
- يمكن تمييز مستويات المرايا إلى σ_h (عمودي على المحور الرئيسي)، σ_v (يحتوي المحور الرئيسي) أو σ_d (يحتوي المحور الرئيسي وينصف زوايا الروابط)، إلا أننا يمكن أن نضم σ_v و σ_d في مجموعة واحدة.
- يمكن أن تولِّد محاور الدوران والدوران غير الصحيح عدة عمليات (C_n^m، S_n^m) في حين ترتبط عملية واحدة فقط بـ كل من σ و i .
- الزمرة النقطية مجموعة من عناصر التماثل (عمليات) وتعرَّف برمز للزمرة النقطية.
- يمكن إيجاد الزمرة النقطية دون تعريف كل عنصر تماثل موجود، وذلك باستخدام مخطط التسلسل في الشكل رقم (١,١٢).
- الجزيئات التي لا تحوي S_n تكون لاانطباقية.
- الجزيئات التي تحوي مركز انقلاب أو تنتمي للزمر النقطية D أو المكعبية غير قطبية.

مسائل

إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١*- حدد عناصر التماثل الموجودة في كل من الجزيئات التالية:

NH_3، AsH_5، (البورازين الحلقي) $B_3N_3H_6$، $B(H)(F)(Br)$، SiH_4



(تلميح: في SiH_4، ضع رباعي الأوجه داخل مكعب بحيث تشغل ذرات الهيدروجين الأركان بالتناوب؛ جميع أوجه المكعب متكافئة).

٢*- حدد الزمر النقطية لكل زوج من الجزيئات التالية :

CO_2 و SO_2

الفيرّوسين (المتعاقب) والروثينوسين (الظلي)

سيس وترانس $Mo(CO)_4Cl_2$

$[IF_6]^-$ و $[IF_6]^+$

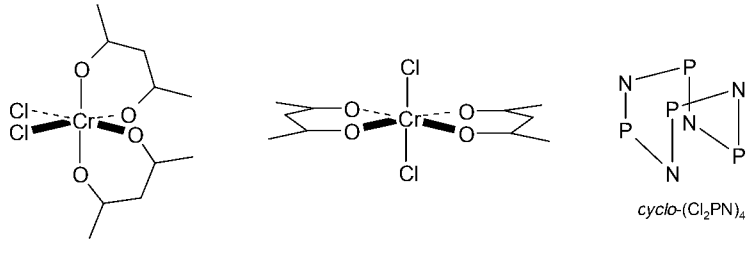
SnCl(F) و XeCl(F)

المتعامد mer والسطحي fac WCl_3F_3

٣- إربط الأصناف التالية بالزمر الصحيحة :

$B(OH)_3$	$Ni(CO)_4$	$[ClF_2]^-$	SO_3	BrF_5	$[ClF_2]^+$	$[AuCl_4]^-$
D_{4h}	C_{4v}	C_{3h}	$D_{\infty h}$	D_{3h}	T_d	C_{2v}

٤- أي من الأصناف التالية لاانطباقي؟ وأيها قطبي؟



cyclo-$(Cl_2PN)_4$

في المخطط التمثيلي لـ $Cr(acac)_2Cl_2$ أزيلت الروابط المضاعفة المنتشرة في متصلات acac للتوضيح. بالمثل أزيلت ذرات الكلور وروابط P = N في $(Cl_2PN)_4$ الحلقي.