

الباب الثاني

تطبيق نظرية الزمر في الطيف الاهتزازي

Application of Group Theory to Vibrational
Spectroscopy

التمثيلات القابلة للاختزال

Reducible Representations

سوف ترى في هذا الفصل الافتتاحي من الباب ٢ كيف تطبق الطرق من الباب ١ في تحليل الأطياف الاهتزازية. لقد استخدمت انتقالات ودورانات الجزيء في الفصل الثاني كقاعدة لتحديد التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية. ليس ذلك هو الحد الكلي الذي يحكم حركات الذرات داخل الجزيء، حيث يجب أن تتفقد الحركة الاهتزازية - تمدد الروابط ثنيها - بتماثل الزمرة النقطية.

المسألة التي سوف نعالجها في هذا الفصل هي التنبؤ بالطيف الاهتزازي لجزيء بسيط SO_2 (C_{2v}) باستخدام نظرية الزمر وما يتطلبه تماثل الزمرة النقطية لتحديد الأشكال الاهتزازية المسموحة. سوف يقدم ذلك لك الأدوات الأساسية لهذا النوع من التحليل، ولكننا سوف نعود إلى مثال أكثر تعقيدا في الفصل الخامس.

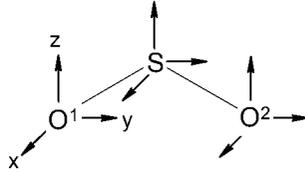
الإستراتيجية التي سوف نتبعها هي:

- استخدام ثلاثة متجهات على كل ذرة لتمكين الذرات من الحركة بشكل مستقل في الاتجاهات الثلاث x, y, z .
- توليد تمثيلات قابلة للاختزال للزمرة النقطية باستخدام المتجهات التسع.
- تحويل التمثيلات القابلة للاختزال إلى مجموعة من السلاسل غير القابلة للاختزال.

- تحديد التمثيلات غير القابلة للاختزال التي تصف الانتقالات والدورانات الجزيئية.
 - ثم تحديد الرموز التماثلية التي تعود للاهتزازات الجزيئية.
- سوف تتبين لنا هذه الإستراتيجية عندما نتطرق لكل خطوة من هذه الخطوات.

(٣، ١) التمثيلات القابلة للاختزال

سنبدأ بوضع ثلاثة متجهات على كل ذرة في الجزيء. تسمح هذه المتجهات لكل ذرة بالحركة بشكل مستقل - بحدود تماثل C_{2v} - وعلى امتداد المحاور الكارتيزية x, y, z . وباتباع نهج الفصل الثاني، سوف نستخدم هذه المتجهات التسع (بصفة عامة 3N متجهات لكل N ذرة = 3N متجهة) كقاعدة تمثيل لتوليد تمثيل للزمرة النقطية. علمت من الفصل الثاني بأن التمثيلات تنشأ من مجموعات المميز لكل من مصفوفات التحويل التابعة لكل العمليات التماثلية للزمرة (C_{2v}) وهي $[E, C_2, \sigma(xz), \sigma(yz)]$ مطبقة على المتجهات التسع، لذا فإن أول شرط هو تحديد هذه المصفوفات.



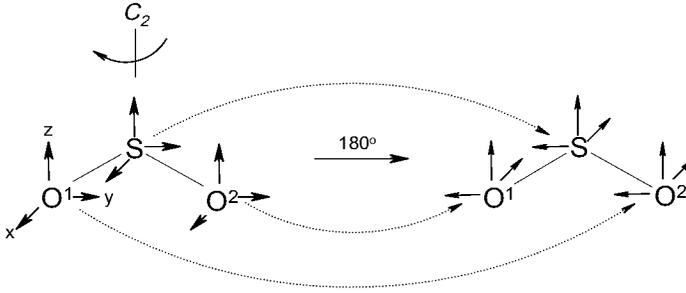
يتطلب الأمر مصفوفات 9×9 مما يُظهر لنا تعقيد هذه المقاربة. مثال لذلك، لجزيء بسيط نسبياً مكون من 6 ذرات يتطلب الأمر مصفوفات 18×18 . إلا أنه لحسن الحظ يمكن اختصار هذه العملية وهو ما سوف نكشف عنه بعد تحديد مصفوفات أربع 9×9 لـ SO_2 .

إن المصفوفة التي تمثل العملية E مباشرة حيث لا تتحرك جميع المتجهات من مكانها تحت تأثير هذه العملية:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix}$$

يتضح أثر العملية C_2 على ثلاثة من المتجهات التسع بالمخطط أدناه:

: C_2



مصفوفة التحويل التي تصف حركة جميع المتجهات التسعة تحت تأثير هذه العملية هي:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -S_x \\ -S_y \\ S_z \\ -O_x^2 \\ -O_y^2 \\ O_z^2 \\ -O_x^1 \\ -O_y^1 \\ O_z^1 \end{bmatrix}$$

بالمثل فإن انعكاس في المستوى xz ، $\sigma(xz)$:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_x \\ -S_y \\ S_z \\ O_x^2 \\ -O_y^2 \\ O_z^2 \\ O_x^1 \\ -O_y^1 \\ O_z^1 \end{bmatrix}$$

سؤال تقييم ذاتي ٣, ١: ما هي مصفوفة التحويل لأثر العملية التماثلية $\sigma(yz)$ على كل من متجهات SO_2 التسعة؟

إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣

قيم المميز لكل من مصفوفات التحويل هي: (9 E)، (1- C_2)، (1 $\sigma(xz)$)؛ المظلمة أعلاه) و (3 $\sigma(yz)$). لذا فإن تمثيل الزمرة النقطية هو:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_{3N}	9	-1	1	3

إن Γ_{3N} (تنطق "جاما 3N") هي صيغة اختزالية "لتمثيل الزمرة النقطية المرتكز على المتجهة 3N كقاعدة للتمثيل".

ليس من الضروري تدوين مصفوفات التحويل كاملة لتوليد Γ_{3N} كما فعلنا أعلاه، إذ إن الأعداد الصحيحة فقط التي تقع على القطر الرئيسي للمصفوفة هي التي تساهم في مميزها. يؤدي تفحص أي من مصفوفات التحويل الأربعة إلى القواعد الأساسية التالية:

- تساهم المتجهة التي لم تغير مكانها بمقدار 1 للميز χ ، مثلاً جميع المتجهات تحت تأثير العملية E .
- إذا انتقلت أي متجهة إلى موقع جديد بتأثير عملية فإنها تساهم بمقدار 0 في χ ، مثلاً $O_x^1 \leftarrow O_x^2$ تحت تأثير C_2 .
- إذا انعكست متجهة بتأثير أي عملية فإنها تساهم بمقدار -1 لـ χ مثلاً $S_y \leftarrow$ تحت تأثير C_2 .

بناء على ذلك، يساوي مميز مصفوفة التحويل لـ E ببساطة 1×9 (جميع المتجهات الستة لم تتحرك). أما بالنسبة لـ C_2 ، فإن المتجهات المثلثة لذرتي أكسجين تنتقل إلى مواقع جديدة (0×6)، والمتجهة z على S لم تتحرك (1×1) في حين تنعكس S_x و S_y ($1 - x2$) منتجة $\chi = 2 - 1 + 0 = -1$.

سؤال تقييم ذاتي ٣،٢: باستخدام الطريقة أعلاه، أثبت أن مميز مصفوفة التحويل لـ $\sigma(yz)$ (سؤال تقييم ذاتي ٣،١) يساوي 3.

هذه المقاربة صحيحة تماماً، إلا أنها تصبح أكثر تعقيداً لكثير من الزمر النقطية. وسوف نعود إلى هذه المشكلة بمزيد من التفصيل في الحل في الجزء ٣،٤.

إن Γ_{3N} تمثيل للزمرة النقطية، إلا أنها إحدى التمثيلات المستنتجة في الفصل الثاني حيث كانت قاعدة التمثيل هي متجهات انتقال أو دوران بسيطة، وهي مجموعة من الأعداد الصحيحة الأكثر تعقيداً وتُعرف بالتمثيلات القابلة للاختزال. يعود ذلك إلى أنها فعلاً حاصل جمع التمثيلات غير القابلة للاختزال المستنتجة آنفاً.

الأعداد الصحيحة 9، -1، 1، 3 هي تمثيلات توصلنا إليها عن طريق جمع التمثيلات البسيطة غير القابلة للاختزال:

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

يمكن تأكيد ذلك ابتداءً بجدول الصفات لـ C_{2v} كما يلي:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

بضرب كل تمثيل غير قابل للاختزال بالمعامل المناسب ثم جمع كل عمود نحصل على:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$3A_1$	3	3	3	3
A_2	1	1	-1	-1
$2B_1$	2	-2	2	-2
$3B_2$	3	-3	-3	3
Γ_{3N}	9	-1	1	3

وقبل أن نناقش ماذا يعني هذا لطيف SO_2 الاهتزازي، من المهم أن نعرض طريقة منظّمة لتحويل التمثيلات القابلة للاختزال مثل Γ_{3N} (9, -1, 1, 3) إلى حاصل جمع التمثيلات غير القابلة للاختزال المتنوعة ($3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$). تتطلب هذه الطريقة ما يعرف بصيغة الاختزال.

(٣، ٢) صيغة الاختزال

صيغة الاختزال وسيلة لتحويل التمثيلات القابلة للاختزال إلى حاصل جمع التمثيلات غير القابلة للاختزال المرافقة لزمرة نقطية محددة. تبدو الصيغة مربعة، ولكنها في الواقع سهلة التطبيق بالممارسة ولا تتطلب سوى ضرب وجمع أعداد صحيحة.

$$a_i = 1/g \sum (n_R \chi_{(R)} \chi_{(iR)})$$

a_i : عدد المرات التي تساهم بها التمثيلات غير القابلة للاختزال في التمثيل القابل للاختزال.

g : العدد الكلي لعمليات تماثل الزمرة النقطية.

n_R : عدد العمليات في طائفة معينة للعملية.

$\chi_{(R)}$: مميز التمثيل القابل للاختزال المناظر لطائفة العملية.

$\chi_{(IR)}$: المميز المقابل في التمثيل غير القابل للاختزال.

سيوضح المثال أن الأمر أقل صعوبة مما يبدو لنا. وفي حالة SO_2 لا بد أن نطبق الصيغة أعلاه لنصل إلى عدد المرات التي تساهم فيها التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة C_{2v} (A_1, A_2, B_1, B_2) في Γ_{3N} . العدد الكلي لعمليات الزمرة النقطية (g) يساوي 4 للزمرة C_{2v} وكل طائفة للعملية تتألف من عملية واحدة فقط (n_R).

سؤال تقييم ذاتي ٣,٣: ما العدد الكلي للعمليات في الزمرة النقطية C_{3v} ؟ ما عدد العمليات في كل طائفة؟ انظر جدول صفات C_{3v} في الملحق ٥.

لا بد من تطبيق كل من التمثيلات القابلة للاختزال بدورها، وهي بالنسبة لـ A_1 :

$$A_1 = \frac{1}{4} (1 \times 9 \times 1) + (1 \times -1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + (1 \times 3 \times 1) = 12/4 = 3$$

$\xrightarrow{\text{E}} \chi_{(IR)}$ ميز العملية E في التمثيل غير القابل للاختزال A_1
 $\xrightarrow{\text{C}_2}$ ميز العملية القابلة للاختزال $\chi_{(R)}$
 $\xrightarrow{\sigma(xz)}$ عدد عمليات E n_R
 $\xrightarrow{\sigma(yz)}$

والصيغة المتولدة للتمثيلات غير القابلة للاختزال المتبقية:

$$A_2 = \frac{1}{4} (1 \times 9 \times 1) + (1 \times -1 \times 1) + (1 \times 1 \times -1) + (1 \times 3 \times -1) = 4/4 = 1$$

$$B_1 = \frac{1}{4} (1 \times 9 \times 1) + (1 \times -1 \times -1) + (1 \times 1 \times 1) + (1 \times 3 \times -1) = 8/4 = 2$$

$$B_2 = \frac{1}{4} (1 \times 9 \times 1) + (1 \times -1 \times -1) + (1 \times 1 \times -1) + (1 \times 3 \times 1) = 12/4 = 3$$

لذا فإن:

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

لا بد من الحذر عند تطبيق هذه الصيغة إذ إنه من السهولة ارتكاب الأخطاء. لاحظ أن الرقمين الأولين من في كل مجموعة من ثلاث ($\chi_{(R)}$ و π_R) دائما نفسها لكل التمثيلات غير القابلة للاختزال ولا يتغير سوى رقم واحد فقط $\chi_{(IR)}$ يُقرأ من جدول الصفات. كمراجعة نهائية، لا بد أن تكون قيمة كل تمثيل غير قابل للاختزال عدداً صحيحاً، فإذا حصلت على كسر، لا بد أن تكون قد ارتكبت خطأً.

(٣,٣) طيف SO_2 الاهتزازي

ماذا يعني أنه باستخدام متجهات Γ_{3N} كقاعدة للتمثيل، يصبح تمثيل الزمرة النقطية C_{2v} هو $3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$ ؟ تجيز متجهات Γ_{3N} لذرات SO_2 الثلاث حركة مستقلة في أي من الاتجاهات x, y, z . إلا أن تماثل الزمرة النقطية C_{2v} يملّي قيوداً على هذه الحركة بأن يسمح بحركات محددة دون أخرى، أي تلك التي تتوافق مع العمليات التماثلية للزمرة النقطية. في الجمل، يُسمح بتسع حركات ذرية متوافقة، تعود لكل من الذرات الثلاث وهي تتحرك في أي من الاتجاهات الثلاث (عدد $3N$ حركة عامة). تُصّف هذه الحركات التسع المتوافقة بتسعة رموز تماثلية:

$$3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

سبق وعلمت أن بعض هذه الحركات التسع المتوافقة يعود إلى انتقالات ودورانات بسيطة للجزيء. بتفحص جدول الصفات للزمرة النقطية يُظهر الآتي:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x

لقد تم وصف ثلاثة انتقالات (ينتقل الجزيء كاملاً على امتداد x ، y أو z) وثلاثة دورانات (يدور الجزيء كاملاً حول x ، y أو z) برموز التماثل A_1 (T_z)، A_2 (R_z)، $2B_1$ (T_x, R_y) و $2B_2$ (T_y, R_x). يؤكد عدده الرموز أن الانتقالات + الدورانات تساوي ستة. الخلاصة أن:

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (\text{أي أن } 3N = 9 \text{ لـ } \text{SO}_2)$$

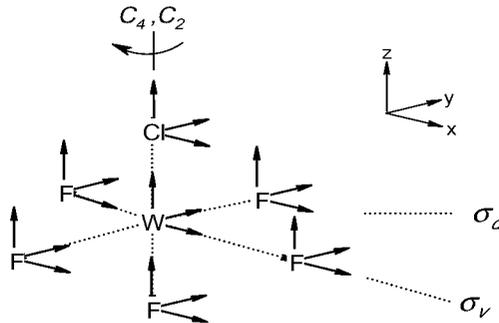
$$\Gamma_{\text{انتقال+دوران}} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (6 =)$$

بعد استبعاد رموز التماثل التي تصف انتقالات ودورانات الجزيء من القائمة التي تصف الحركات التوافقية للذرات (Γ_{3N})، تبقى الرموز التي تصف اهتزازات الجزيء:

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 2A_1 + B_2 \quad (\text{أي } 3 \text{ لـ } \text{SO}_2, (3N-6) =)$$

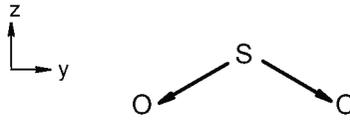
تُظهر الجزيئات غير الطولية أشكالاً اهتزازية تساوي $3N-6$ وهو ما يجب استخدامه لمراجعة صحة تطبيق صيغة الاختزال. دوران الجزيء الطولي حول محوره الجزيئي لا يزيجه من مكانه، لذا فإن طيفه الاهتزازي يتميز بعدد $3N-5$ من الأشكال المختلفة.

سؤال تقييم ذاتي ٣.٤: باستخدام ثلاث متجهات لكل ذرة والمساهمة بـ 1، 0، -1 لكل متجهة لم تنزاح، انزاحت وانعكست على التوالي، استنتج Γ_{3N} ثم اهتزاز $\Gamma_{\text{اهتزاز}}$ للجزيء $(C_{4v}) \text{WF}_3\text{Cl}$.



انظر جدول الصفات للزمرة C_{4v} في الملحق ٥.

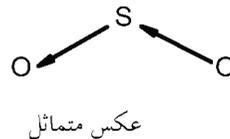
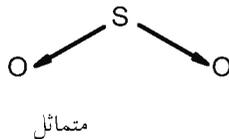
لقد أثبتنا أن الطيف الاهتزازي لـ SO_2 يمكن وصفه بالرموز التماثلية $2A_1$ و B_2 - ماذا يعني ذلك؟ في المقام الأول يجبرنا أن هناك ثلاثة أشكال اهتزازية، ولكن كيف تبدو هذه الاهتزازات؟ لا بد أن يتضمن بعضها على الأقل شد الروابط S-O، لذا سنبدأ بمحاولة تحديد الاحتمالات هنا. سوف نستخدم أسهم أحادية الرؤوس على امتداد الرابطة S-O "كمتجهات شد"، مما يسمح لكل رابطة بالشد بشكل مستقل؛ وسوف يحدد تماثل الزمرة النقطية كيف تزوج أشكال شد كل رابطة معا.



وباستخدام متجهتي الشد هذه كقاعدة للتمثيل سوف نجد تمثيلاً للزمرة النقطية:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{\text{شد S-O}}$	2	0	0	2

الأعداد الصحيحة 2، 0، 0، 2 هي قيم المميز لمصفوفات التحويل المناسبة، والتي يمكن توليدها دون كتابة المصفوفات 2×2 وذلك ببساطة بوضع القيم 1، 0 أو -1 حسب المتجهة؛ لم تنزاح، انزاحت أو انعكست تحت تأثير كل عملية تماثلية. التمثيل $\Gamma_{\text{S-O}}$ عملية قابلة للاختزال يمكن بسهولة اختزالها إلى $A_1 + B_2$ باستخدام صيغة الاختزال. تصف هذه الرموز التماثلية طريقتين لاتحاد شد كل من الروابط S-O، وتعود للشد المتماثل وعكس المتماثل:



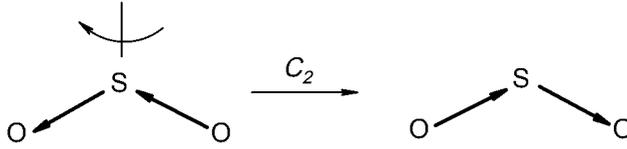
يصف كل زوج من المتجهات شكلاً اهتزازياً خاصاً، لذا يجب معاملة كل زوج من المتجهات كوحدة كاملة. وباستخدام كل من الشكلين الاهتزازيين بدوره كقاعدة للتمثيل، يمكننا أن ننسب إليه الرمز التماثلي المناسب:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
Γ_{S-O} متماثل	1	1	1	1	$= A_1$

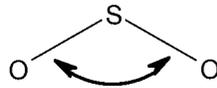
رغم أن الأسهم أحادية الرأس تتبادل المواقع تحت تأثير العملية C_2 ، يبقى زوج المتجهات وحدة واحدة لا يمكن تمييزها من الأصل وبالتالي تساوي القيمة العددية 1؛ ينطبق الشيء ذاته على تأثير $\sigma(xz)$.

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
Γ_{S-O} عكس متماثل	1	-1	-1	1	$= B_2$

هنا يؤدي تأثير C_2 (يظهر أدناه) و $\sigma(xz)$ إلى تبادل مواقع المتجهات:



ينعكس زوج المتجهات كوحدة واحدة الآن عن الأصل ويساوي القيمة -1. لا تعود أشكال الاهتزاز المتبقية إلى شد الروابط - لقد أخذنا في الاعتبار جميع الاحتمالات أعلاه - ولكنها تعود لأشكال الشبي التي تتمدد فيها الزاوية O-S-O أو تنكمش. سوف يصور ذلك باستخدام سهم ثنائي الرؤوس لتمثيل متجهة الشبي:



باستخدام السهم ثنائي الرؤوس كقاعدة، يمكننا إيجاد التمثيل $\Gamma_{\text{ثنائي}}$:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$\Gamma_{\text{ثنائي}}$	1	1	1	1	$= A_1$

وعلى غرار تأثير C_2 على زوج متجهتي الشد لوصف الشد المتماثل كوحدة، فإن أثر C_2 على السهم ثنائي الرؤوس يتبادل أطرافه ويبقى السهم الثنائي الرؤوس كينونة متكاملة لا يمكن تمييزها من الأصل.

خلاصة القول إن نظرية الزمر تبين لنا أن تماثل C_{2v} يسمح بثلاثة أشكال اهتزازية لـ SO_2 ، تماثلي شدة هما A_1 و B_2 وتماثل ثنائي A_1 .

(٣، ٤) كاي Chi لكل ذرة غير متزاخة

لابد أننا قد استفدنا درساً من سؤال تقييم ذاتي ٣.٤ هو أن المتجهات الملحقة بالذرات التي لم تنزاح فقط تحت تأثير العمليات التماثلية سوف تساهم في مميز مصفوفة التحويل ذات العلاقة بقيمة غير الصفر. وبعبارة أخرى، إذا غيرت أي ذرة موقعها تحت تأثير عملية تماثلية فإن المتجهات الثلاث x, y, z تغير مواقعها تبعاً لذلك إلى مواقع جديدة وتساهم بصفر في مميز المصفوفة. توفر هذه الملاحظة طريقة بسيطة لاستنتاج Γ_{3N} لا تتطلب اعتبار المتجهات مباشرة، بل تمنح طريقة سهلة للتعامل مع الزمر النقطية التي تملك دورانات غير 90° أو 180° .

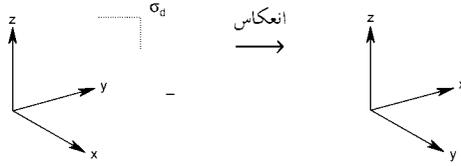
أي ذرة لا تتحرك تحت تأثير عملية الذاتية E لديها ثلاث متجهات لا تنزاح أيضاً. مصفوفة التحويل التي تمثل ذرة واحدة فقط هي 3×3 وذات الشكل:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \quad \text{ذرة غير متزاخرة } \chi = -3$$

تقع متجهتان في مستوى المرآة لأي ذرة تقع في مستوى مرآة σ_v أو σ_h ، وبالتالي لا تتحرك، وبالتالي لا تتأثران بالعملية؛ أما المتجهة الثالثة الواقعة بزواوية قائمة مع مستوى المرآة، فإنها تنعكس. باستخدام $\sigma(xz)$ كمثال:

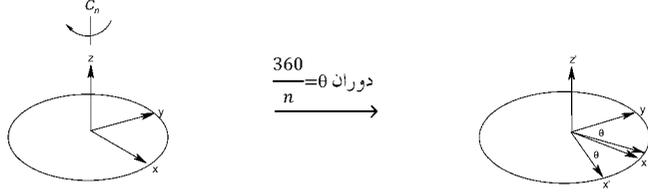
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{ذرة غير متزاخرة } \chi = 1$$

تبدو المستويات ثنائية الوجوه مختلفة في الوهلة الأولى، ولكن ذرة غير متزاخرة χ يساوي 1 كذلك:



$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ x \\ z \end{bmatrix} \quad \text{ذرة غير متزاخرة } \chi = 1$$

يرتبط التطبيق الأكثر فائدة لهذه المقاربة بـمميز مصفوفة التحويل للدوران. في مثال SO_2 البسيط (C_{2v}) أخذنا القيمة 1 للمتجهة التي لم تتحرك بتأثير الدوران، -1 إذا انعكست المتجهة و 0 إذا انزاحت إلى موقع جديد. تلك حالة خاصة، والتحليل عامة أكثر تعقيداً. لقد رأيت في الجزء ٣,٢ كيف سلكت بعض المتجهات سلوكاً جماعياً تحت تأثير دورانات محددة، مثل تحول زوج المتجهات متحدين مع بعضهما.



وكما أسلفنا في الجزء ٢,٣ :

$$\begin{aligned}x' &= \cos\theta(x) - \sin\theta(y) \\y' &= \sin\theta(x) + \cos\theta(y) \\z' &= z\end{aligned}$$

لا تتحرك المتجهة الواقعة على امتداد z والمتوافقة مع محور الدوران. مصفوفة

التحويل لكل ذرة لم تنزاح بتأثير C_n هي :

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad \text{ذرة غير منزاحة} = 1 + 2\cos\theta$$

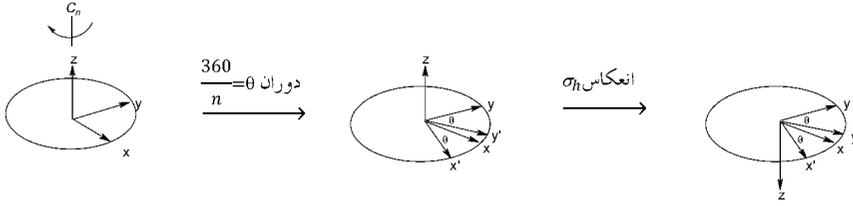
عندما تدور متجهة بزاوية 180° بتأثير C_2 (أي تنعكس) فإن مساهمتها في مميز

مصفوفة التحويل يساوي -1 وهي قيمة $\cos 180^\circ$ وهي نفس القيمة التي توصلنا إليها

في مثال SO_2 السابق.

يتبع الدوران غير الصحيح نمطاً مشابهاً في المكوّن الدوراني، ولكن الانعكاس

الإضافي في مستوى σ_h (مستوى xy) يعكس المتجهة على امتداد z :



إن مصفوفة التحويل لأي ذرة لم تنزاح تحت تأثير دوران S_n هي :

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad \chi \text{ ذرة غير منزاحة} = -1 + 2\cos\theta$$

سؤال تقييم ذاتي ٣,٥ : ما مقدار ذرة غير منزاحة χ لمحور S_4 ؟

خلاصة القول أن :

الجدول رقم (٣,١). مساهمة ذرة غير منزاحة χ لكل العمليات التماثلية.

ذرة غير منزاحة χ	العملية
3	E
-3	I
1	σ
$1 + 2\cos(360/n)$	C_n
$-1 + 2\cos(360/n)$	S_n

يبيّن مثال SO_2 كيف طبقت هذه المقاربة :

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ذرات غير منزاحة	3	1	1	3
χ ذرات غير منزاحة	3	-1	1	1
Γ_{3N}	9	-1	1	3

من السهل تصوّر حركة عدد N من الذرات أكثر من تصور $3N$ من المتجهات ، لذا كان من السهل استخدام ذرة غير منزاحة χ ، تحت تأثير عملية تماثلية ما ، كمسلك أكثر سهولة لتوليد Γ_{3N} . لاحظ أنه يمكن استخدام هذه المنهجية فقط لتوليد Γ_{3N} ، وهي غير صالحة للتطبيق في حالة التمثيل باستخدام متجهات الشد والثني كقواعد للتمثيل .

سؤال تقييم ذاتي ٣,٦ : استخدم طريقة "كاي لكل ذرة غير منزاحة" لتوليد التمثيل Γ_{3N} للجزيء WF_3Cl (C_{4v}). (انظر سؤال التقييم الذاتي ٣,٤).

(٣,٥) الخلاصة

- يمكن استخدام المتجهات $3N$ للذرات N في جزيء لتوليد التمثيل Γ_{3N} للزمرة النقطية.
- من السهل توليد Γ_{3N} بتحديد عدد الذرات غير المنزاحة تحت تأثير عملية تماثلية ما ثم ضرب هذا الرقم بـ ذرة غير منزاحة χ .
- إن Γ_{3N} تمثيل قابل للاختزال يتكون من اتحاد التمثيلات غير القابلة للاختزال المعطاة في جدول الصفات الخاص بالزمرة النقطية.
- يتم تحويل التمثيلات القابلة للاختزال إلى حاصل جمع تلك غير القابلة للاختزال باستخدام صيغة الاختزال :

$$a_i = 1/g \sum (n_R \chi_{(R)} \chi_{(iR)})$$

- تستنتج الرموز التماثلية للأشكال الاهتزازية للجزيء بطرح الرموز التي تعود للاهتزازات والدورانات (تقرأ من جدول الصفات) من Γ_{3N} أي اهتزاز $\Gamma_{3N} = \text{انتقال} + \text{دوران} \cdot \Gamma$.
- تتولد التمثيلات غير القابلة للاختزال (رموز التماثل) لشدة الروابط بتحليل تأثير عمليات تماثل الزمرة النقطية على أسهم أحادية الرؤوس تقع على امتداد الروابط.
- بالمثل، يمكن استخدام أسهم ثنائية الرؤوس لاستنتاج عدد رموز التماثل لأشكال الشبي.

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

- ١- اختزل التمثيلات التالية إلى حاصل جمع سلسلة من التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية المعنية:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	6	4	-2	0

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	9	3	1	3	3

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	15	0	3

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	-2	4	-2	2

٢- استنتج Γ_{3N} ثم اهتزاز Γ لكل من الآتي :

* NH_3 * $\text{cis-N}_2\text{H}_2$ * $\text{trans-N}_2\text{H}_2$ * SO_3 * MoF_5

(للجزيء سيس - N_2H_2 خذ المستوى الجزيئي على أنه yz)

* استنتج Γ_{3N} ثم اهتزاز Γ لأيون الفيومارات الثنائي المستوي (C_{2h}):

