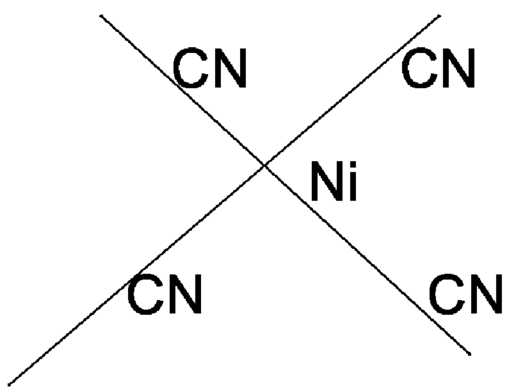
الباب الثالث عشر

عمليات التماثل

Symmetry operation

مقدمة :

من أهمية دراسة التماثل: لأن الدوال الموجية الجزيئية Molecular wave functions الدوال الخاضعة بتوزيع الإلكترونات وأيضا المرتبطة بالتذبذب electron distribution function، "vibration function" وكذلك أطياف spectra NMR nuclear magnetic resonance وكلها تعتمد علي التماثلية فمثلا لو أخذنا مركب وليكن رباعي سيانيد كلوريد النيكل .



أولا : هذا المركب مستوي .

ثانيا : المجموعات Ni-CN خطية .

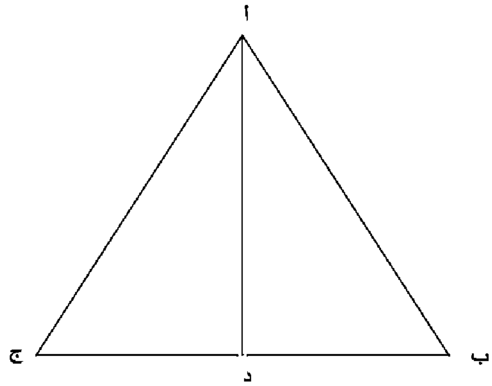
ثالثا : الزوايا CN-Ni-CN متساوية وبزاوية 90^{o} .

رابعا : المجاميع متساوية ومتكافئة (4CN) مع ارتباطها بالنيكل (السالبيه) .

فالرموز المستخدمة لوصف التماثل إنما تحمل كم كبير من المعرفة وعلي المشتغلون بالكيمياء الإلمام بتلك الرموز وتفسيراتها :

فما هي عمليات وعناصر التماثل لنأخذ المثال التجريدي التالي "Summetry and the element operations" المثلث المتساوي الأضلاع.

ثم أخذ خط من رأس المثلث الثلاثة لنسقطها علي القاعدة المقابلة نلاحظ أن كل خط يقسم المثلث إلي قسمين كل منهما متشابه ومتطابق مع الأخر. وبالتالي نلاحظ أن الجزء أ ب د متماثل مع الجزء أجـ د ناحية رياضية لحساب المثلثات .



ويمكن وجود تماثل أخر من الرؤوس الثابتة. وبناءا علي ذلك أن جزيئا ما به تماثل فهذا يعني أن اجزاءا أخري معينه منه يمكن أن تتغير داخليا وبأجزاء أخري دون تغيير في تحديد الجزء أو اتجاهه identity and orientation ولنا أن نلاحظ الأجزاء المتغيرة داخليا هي أجزاء متساوية ومتكافئة كل منها مع الآخر بواسطة التماثل .

ولنأخذ الأمثلة الآتية :

المركب BCl_3 ثلاث ذرات كلور متكافئة أي (3Cl) والمركب خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 – هرمي- هرمي معكوس (Trigonal – bipyramid) ثلاث ذرات كلور متكافئة equatorial atom . بينما توجد ذرتان اخريتان كلور غير متكافئة محورية.

عمليات التماثل :

يعني التغيير الداخلي للأجزاء المتكافئة في الجزئ ومنها أربعة أنواع مختلفة وهي :

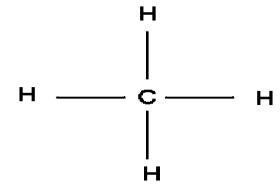
١- الدوران حول المحور (Cn). ويلاحظ في هذه الحالة أن الجزئ يدور بزاوية $\frac{2\pi}{n}$ حول المحور الذي يمر خلال الجزئ $360/n$ ويطلق علي هذه العملية بالدوران المحتمل .

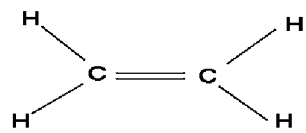
وناتج الدوران هو :

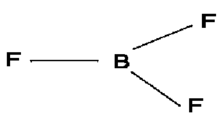
أ- غير مرتبط بالحالة الأولية .

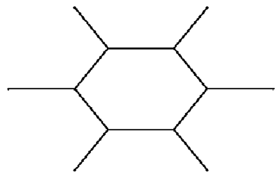
ب- تطابق الإتجاهي Superimopsable .

لنأخذ الأمثلة الآتية وهي مستوية ولها دوران محتمل لمحور محتمل :









هل يمكن توضيح المحور المحتمل لكل جزئ من المركبات السابقة

فمثلا لو دار الجزئ حول المحور وليكن (Z) 360^{o} درجة يحدث التالي:

(I)- يكرر مرتين وبالتالي نرمزه بالرمز C_2

(II)- يكرر ثلاث مرات متساوية وله الرمز C_3

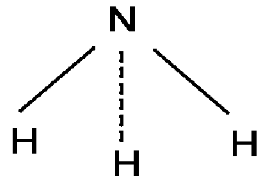
(III)- يكرر نفسه أربع مرات متساوية وله الرمز C_4

(IV)- يكرر نفسه ست مرات متساوية وله الرمز C_6

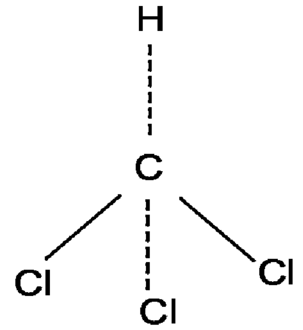
أما إذا حول نفسه بزاوية غير محددة فاننا نكتب (n) كعدد

وتكون حينئذ زاوية الدوران $360/n$.

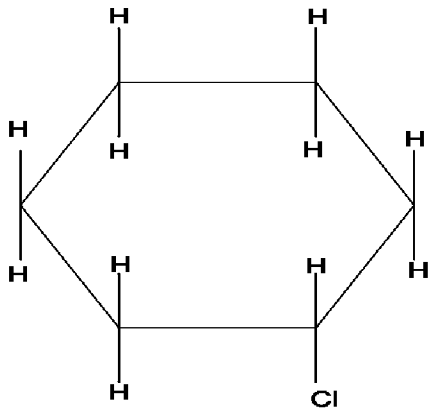
أما إذا كانت الجزيئات غير خطية أو أن الزوايا غير متساوية فيما بينهم بان يكون احد الذرات مختلفا عنهم، مثلما في مركب الأمونيا أو الكلوروفورم وبالتالي يكون لها أكثر من مستوي تماثل انظر الشكل الفراغي :



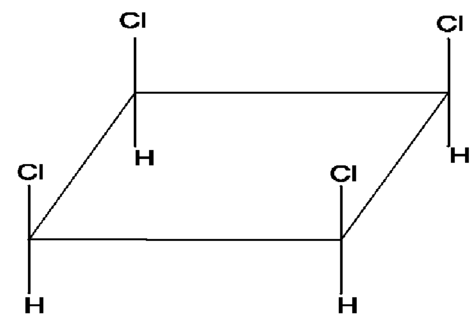
(C_3)



(C_3)



Chloro cyclohexane



1.2.3.4 tetrachlore cyclo butane

من الأشكال السابقة للجزيئات الامونيا الكلوروفورم كل منهما له محور C_3 يمر بين قمة الهرم ومراكز القاعدة الثلاثية والمركب 4, 3, 2, 1 – رباعي كلوروبيوتان الحلقي يأخذ الرمز C_4.

هل المركب – كلوروهكسان يأخذ محور دوراني D_nh ولماذا ؟

سؤال آخر: ارسم الشكل الفراغي لجزئ الماء من سياق الشرح السابق .

الجزيئات الخطية والجزيئات الثنائية الذرية تأخذ $(C\infty)$ أي تأخذ عدد لانهائي من محاور الدوران لان الدوران حول محور الجزئ يعطي كلها اتجاهات مطابقة للأصل $^{360}/_{360}$ وحيث لا توجد زاوية محددة، حتى يمكن التعرف عليها في الجزئ $(C\infty)$.

ومن أمثلة هذا النوع ثاني أكسيد الكربون – جزئ خطي $O = C = O$ منها الجزيئات الثنائية الذرة Br_2, Cl_2, O_2 ← أو $NaCl$.

$[O=O, Cl-Cl$ ......

العملية المتطابقة :

العمليات التي تؤدي إلي وضع متطابق مع الجزئ ذاته وليس مكافئا له فقط أي العودة إلي نقطة الأصل مثلما كان، فإنها تعرف بالعملية المتطابقة. فالجزيئات الخطية أو الثنائية الذرة تعود مرة أخري إلي أصلها مهما حدث لها من دوران .

ويرمز له بالرمز E فمثلا إذا حدث التطابق بعد مرتين فإننا نقول أن التطابق حدث بعد مرتين أي C_2^2 أو ثلاث C_3^3 وهكذا مثل ما هو في الماء، الامونيا .

$$E = C_2 \times C_2 = C_2^2 \qquad Wate$$

$$E = C_3 \times C_3 \times C_3 = C_3^3 \qquad Ammoni$$

عمليات من نوع واحد Operation of one type

لو أخذنا جزئ الكلوروفورم أو الماء أو الامونيا وتم الدوران في أي اتجاه وليكن مع إتجاه عقرب الساعة ليأخذ الدوران $C_3^3 = C_3 \times C_3$ ثم اخذ الاتجاه الآخر من عقرب الساعة لتعطي العلاقة التالية $C_3 \times C_3 = C_3^{-1}$ وعليه في C_3^{-1}, C_3 تعطي تكافؤ ولا تعطي تطابق لحالة الجزئ .

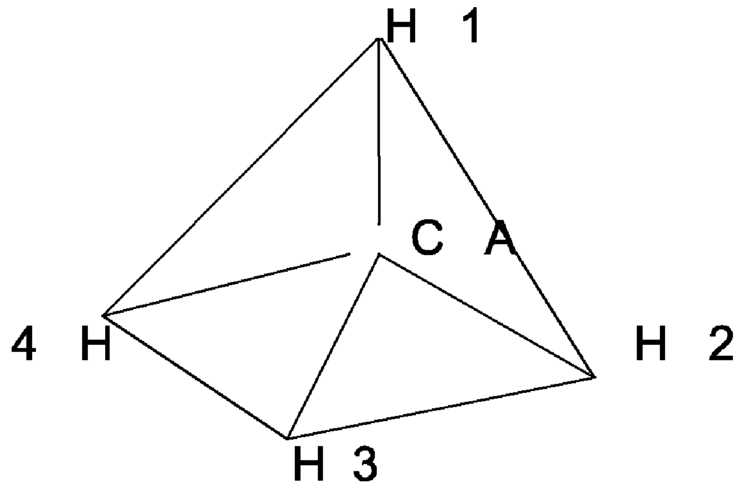
وتعرف هاتين العمليتين بأنهما ينتمان لنوع واحد. ويمكن القول بان الكلوروفورم له $2C_3$، حيث (2) –عدد الدورانات سواء أكان الدوران في اتجاه أو عكس الاتجاه. وعموما الأوضاع الناتجة عن الدوران متطابقة.

سؤال: وضح هل يمكن تطابق الأوضاع لجزئ 2,1 ثنائي كلوروايثيلين ؟

جـزئ الميثـان: CH_4 أو ربـاعي كلوروميثـان لابـد مـن رسـم الـشكل لرباعي الـكربون أولا حتى نتمكن من الإجابة .

الحل

يوجـد محـور C_3 الـذي يمـر خـلال H-4 هـو محـور C_3 والاتجـاه في دوران هـو اتجـاه عقـرب الـساعة للوجـه A الـذي سـوف يجعل اتجـاه H-3 إلي H-1 ، H-1 إلي H-2 ، H-2 إلي H-2 شكل (27) .



شكل (٢٧)

وهـو نفـس المحـور هـو أيـضا C_3^{-1} وعنـدما يـتم إنجـاز الـدوران حـول C_3^{-1} في عكـس إتجـاه عقـرب الـساعة لـنفس الوجـه (A) فـان H-1 تنقـل للوضع H-3 ، H-3 تنقل للوضع H-2 ، H-2 تنقل للوضع H-1

أي أن كـل وجـه لـه حينئذ C_3 ، C_3^{-1} وبالتـالي هـذا الـشكل لـه أربـع أوجه، فانه يـكون لدينا $8C_3$ تنتمي لنفس النوع .

ماذا لو أخذنا وجها أخر غير (A) فماذا تـكون النتيجة ؟

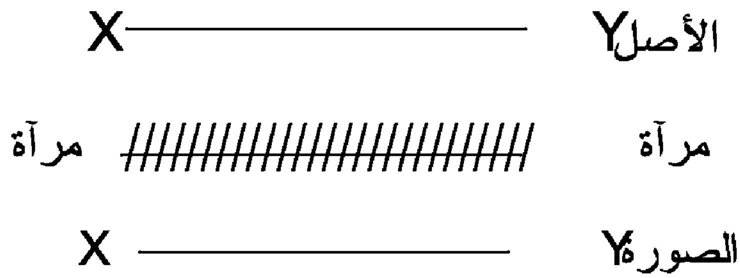
وكحالة عامة $A^{1} A = E \quad or \; A A^{-1} = E$

الانعكاس علي سطح مستوي مرآة σ :

The mirror plane σ Reflection at a plane

لنفترض جزئ مـكون من ذرتين في مستوي معين وعلـي بعـد معـين مـن مرآة فالصورة علي المرآة ستـكون علي نفس المسافة للمـرآة. لـذا نقـول أن

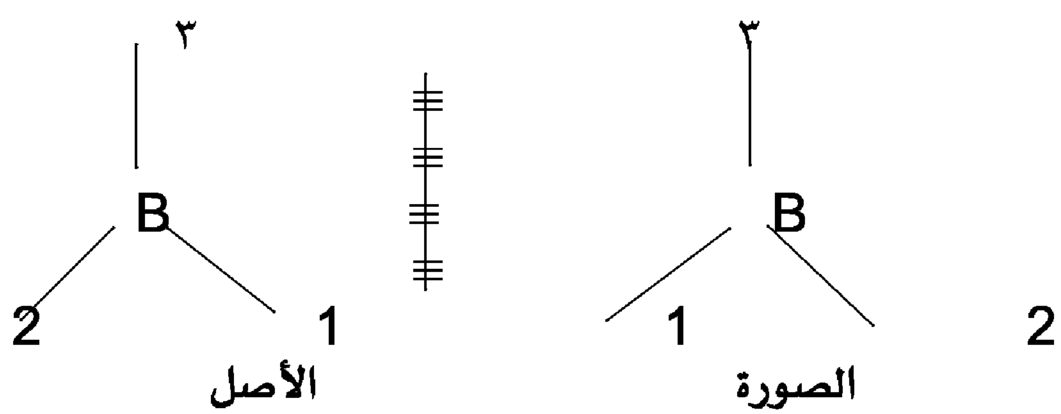
الجزئ له مستوي مرآة (عنصر مماثل Symmetry element) ويرمز له بالرمز σ أي له تماثل مرايا واحد يعرف بالمستوي الجزيئي شكل (28).



شكل (28)

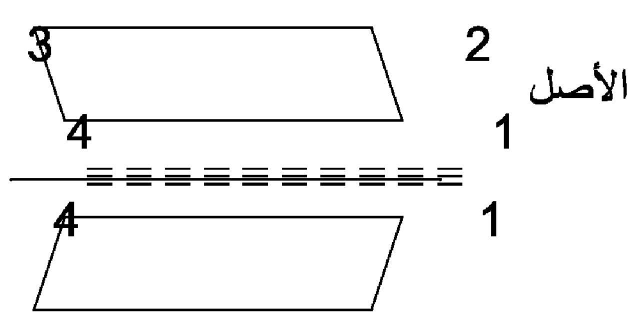
مثال : جزئ BCl_3

له مستوي أفقي واحد في اتجاه المستوي xy له ثلاثة مستويات مرايا عمودية علي المستوي xy لكل مستوي يحتوي علي رابط بين البورون والكلور ويكون الرسم علي النحو التالي: شكل (٢٩) .



مثال : الجزئ $PtCl_4$

له أربع مستويات رأسية اثنان علي طول المحور X ، y وهما yz, xz (مستويان رأسيان) المستويان الآخران هما مستويان محوريان كل منهما عمودي علي الآخر. شكل (٣٠) .

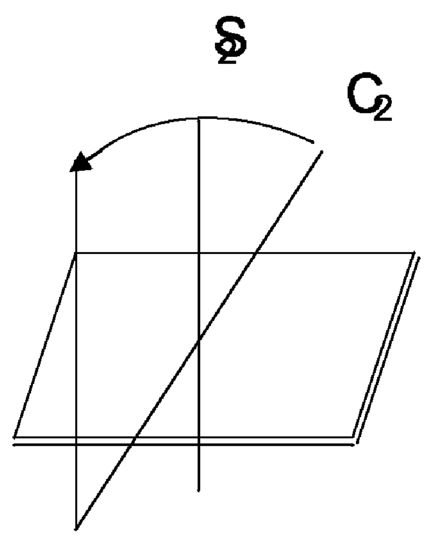


3 2 الصورة

خواص وتمثيل المجموعات :

أساسيات عامة : المجموعات التي تنتمي إلي المجموعة General foundation C_nh- كلها تحتوي علي S_n لوجود $\sigma n, Cn$. فإذا كان واحد من S_n موجود في الجزئي، فإن الجزئ يمكن أن ينطبق علي الشكل منه في المرايا Supermposed . وإذا كانت S_n غير محتوية فان التطابق غير موجود ويكون مستحيلاً .

والمجموعات التي تحتوي علي عنصر انعكاسي فإنها تحتوي علي العنصر S علي الأقل لان الإنعكاس يتم بالدوران (π) يتبعه انعكاس من المستوي σn انظر الشكل (31) .

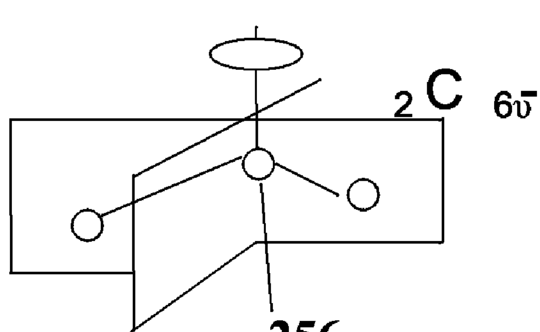


6h Inversion

مركز التماثل

عملية الدوران في اتجاه عقرب الساعة وفي عكس اتجاه عقرب الساعة: وقد ورد سابقا ولنأخذ المثال التالي، لجزئ الماء. .

مثال: جزئ الماء



شكل (٣٢)　　　　6υ

عناصر التماثل لجزئ الماء هي : $E, C_2, \sigma v, \sigma v^-$

$E, C_2, 2\sigma v$

وهذا التحديد المذكور ليس كافيا لأننا حصلنا عليه في اتجاه عقرب الساعة فقط ولنأخذ عملية الدوران حول المحور لجزئ الماء مع اتجاه عقرب الساعة بالرمز C_3^+ ، وعكس الاتجاه $C_2^-(\frac{2\pi}{2})$.

وعند عملية الدوران للماء سواء في الإتجاه أو عكس الإتجاه يتبعه دوران الجزئ 180^o حيث يكون التطابق (E) أي أن $C_2^- = C_2^+$ لذا فإن :

$$E = C_2^- C_2^+ = C_2^2$$

وبما أن عدد العمليات أربعة سيصبح الجدول المتعدد للمجموعات C_2 (the group multiplication system 4×4 حيث يتصدر كل صف وعمود عملية تماثل والمربع الموجود لتقاطع كل صنف وعمود تمثل عملية متتالية .

الجدول المتعدد المجموعة C_2v

	العملية	4	3	2	1
	C_2	E	C_2	σv	σv^-
1	E	E	C_2	σv	σv^-
2	C_2	C_2	E	σv^-	σv
3	σv	σv	σv^-	E	C_2

4	$\sigma \bar{v}$	σv^2	σv	C_2	E

عملية الإبدال علي النحو التالي :

العنصر المحايد في هذه الحالة هو (E) لهذه المجموعة (diagonal) لكل عملية معكوس وهو نفس العملية $C_2^- C_2 = E$ وبالمثل للعمليات الاخري E– تمثل القطر مما يؤدي إلي نوع التماثل حول القطر (ab) مما يلاحظ أن العناصر أعلي القطر ما هي إلا معكوس عناصره أسفل القطر والعكس. وكذلك خاصية التوزيع لذلك يمكننا أن نقول أن العناصر $E, C_2, \sigma v, \sigma \bar{v}$ مجموعة متماثلة وتعرف $\sigma_2 v$.

مثال آخر: جزئ الامونيا NH_3

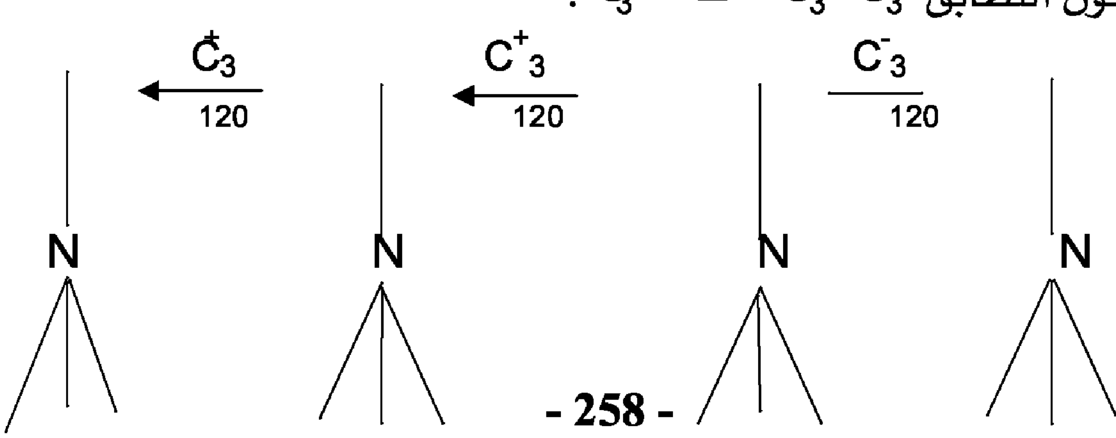
عناصر التماثل لهذا الجزئ هو :

$$E, C_2, \sigma v, \sigma \bar{v}, \sigma v'' = E, C_3, 3\sigma v$$

كما ذكرنا هذا التحديد ليس كافيا لأننا حصلنا عليه من عناصر التماثل في حركة الجزئ في اتجاه واحد فقط من اتجاه عقرب الساعة.

سوف ترمز لدوران جزئ الامونيا حول محاور التماثل الثلاثة $(\frac{360}{3})$ في عكس اتجاه عقرب الساعة بالرمز C_3^- وفي اتجاه عقرب الساعة C_3^+ .

نلاحظ أن الجزئ يعود لأصله بإجراء العملية C_3^+ تتبعها العملية C_3^- وذلك يدور الجزئ حول محور الدوران الرئيسي C_3 بزاوية 120^0 ويكون التطابق $C_3^+ C_3^- = E = C_3^0$.



2 1 3 1 3 2 2 3 1 3 1 2

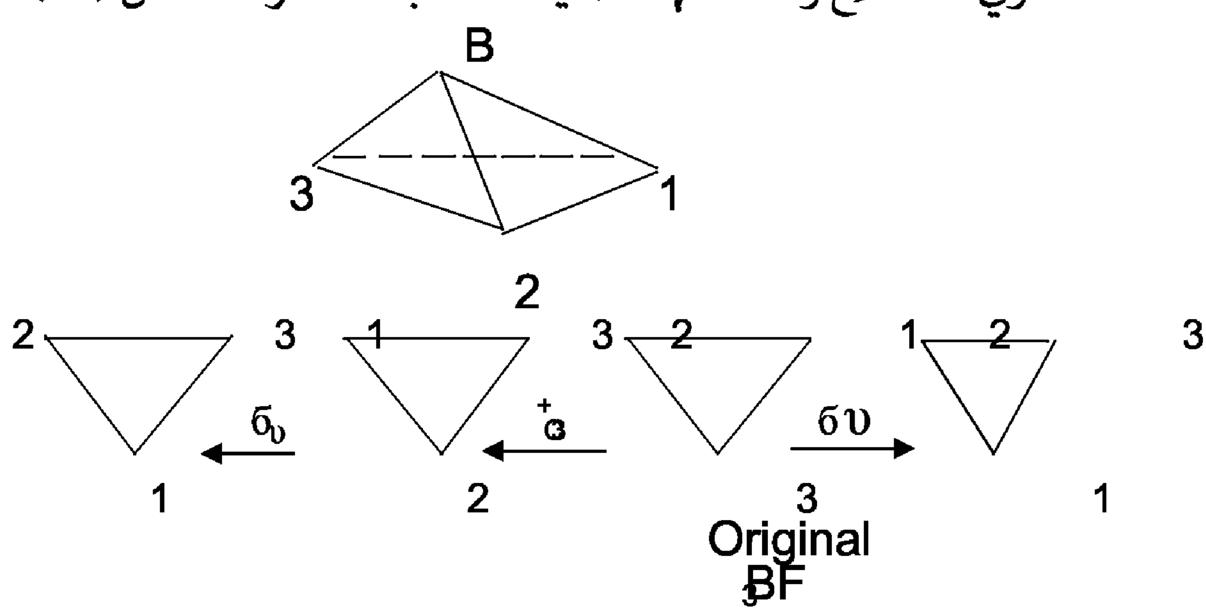
شكل (٣٣)

وهـذا يعـني مـثلا لـو دار الجـزئ مـرتين ليأخـذ زاويـة في اتجـاه معـين 240° كل واحدة منهما 120° فانه يمكننا الوصول إلـي وضعه يكـون مطابقا له لو دار الجـزئ عكـس الأول لمسافة واحـدة. ليأخـذ فقـط زاويـة 120° . فمن الشكل (٣٣) يتبين أن $C_3^- = C_3^+ C_3^-$.

لـنفترض أن C_3^+ تبعهـا σv(عكـس الاتجـاه) فـان العمليـتين يمكـن الحصول عليها بعملية واحدة وهي إجراء العمليـة σv (في الاتجـاه الآخـر) وبالتالي تكون قد عدنا إلـي الحالـة الأولـي. وبـذلك يكـون لـدينا العلاقـة التالية :

$$\sigma \bar{v} = \sigma v\, C_3^+$$

ولـدينا مثـال أخـر ثالـث فلوريـد البـورون والـذي يقـع في مـستوي تماثـل واحد σ وينتمي لهذه المجموعة C_3 فلو فرضنا أن الـذرات F هـي رؤوس مثلث متساوي الأضلاع وحدث لها العمليات السابقة. انظر الشكل (٣٤)

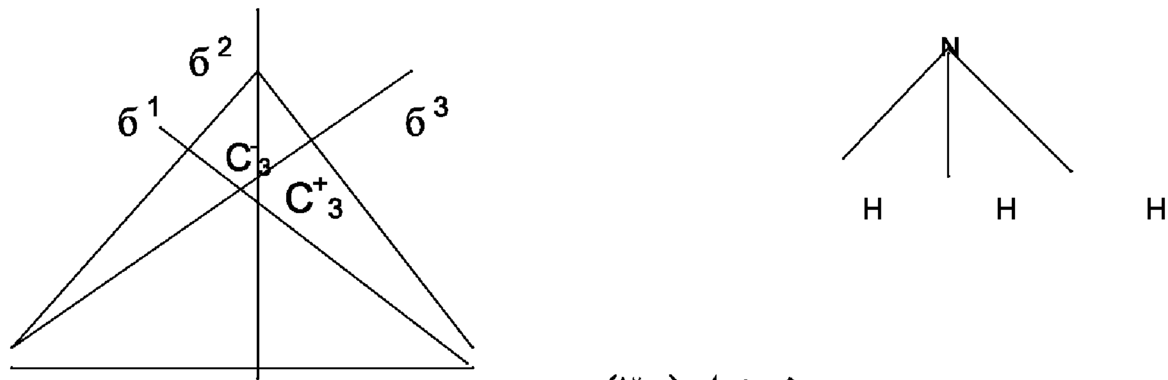


شكل (٣٤)

الجدول المتعدد للمجموعة (The group multiplication table (C3

خواص المجموعة الواحدة :

مثال: المجموعة $C_3\sigma$ مجموعة النشادر كمثال (NH_3) شكل (٣٥)



شكل (٣٥)

ومن هنا نجد أن عمليات التماثل لجزئ NH_3 هي :

$2C_3$ عمليـة الـدوران حـول المحـور Z بزاويـة 120^0 . ويمكــن أن تــتم عمليـة الـدوران C_3^+, C_3^- في اتجـاه عقـارب الـساعة أو في اتجـاه معـاكس. وبذلك يجب أن نميز بين عنصري التماثل C_3^-, C_3^+ كعنصرين مختلفين. حيث أن كل نتيجة عملية متطابقة مع الوضع الأصلي إلا إنها مختلفـة في طريقة الوصول إلي هذا الوضع .

3σ– انعكـاس في مستوي التماثل الرأسـي المار بذرة النتروجين واحـد ذرات الهيدروجين N-H .

E- عمليــة التطــابق أي أن عناصــر هــذه المجموعــة هـــي 6 ويمكـــن اشتقاق جدول حاصل ضرب التماثل التالي :

		عناصر المجموعة					
		E	C_3^+	C_3^-	σv	$\sigma v'$	$\sigma v''$
E	1	E	C_3^+	C_3^-	σv	$\sigma v'$	$\sigma v''$
C_3^+	2	C_3^+	C_3^-	E	$\sigma v'$	$\sigma v''$	$\sigma v'$
C_3^-	3	C_3^-	E	C_3^+	$\sigma v''$	σv	σv

σv	4	σv	$\sigma v''$	$\sigma v'$	E	C_3^-	C_3^-
$\sigma v'$	5	$\sigma v'$	σv	$\sigma v''$	C_3^+	E	C_3^+
$\sigma v''$	6	$\sigma v''$	$\sigma v'$	σv	C_3^-	C_3^+	E

تفصيل الجدول :

يلاحظ من الجدول أن عناصر التماثل C_{3v} مكتوبة في السطر الأفقي الاعلي وكذلك العمود الأخير أقصي اليسار، كذلك العناصر مكتوبة في أقصي اليمين العمود مقلوب أقصي اليسار وأسفل سطر معكوس السطر الأول .

القيم في الإطار تعبر عن عملية تماثل واحدة تساوي عدة عمليات تماثل تؤخذ من الإتجاه الأعلي أولا مضروبة في العملية المقابلة في العمود الرأسي أقصي اليسار .

مثال (1) : $E = C_3^- \; C_3^+$

وهذا يعني أن التطابق E في العمود (4) يساوي C_3^- الموجودة في الإتجاه الرأسي لنفس العمود (إلي اعلي) مضروبة في C_3^+ في العمود (7) في الاتجاه الأفقي للتطابق E الموجودة في رقم 4 .

مثال (2) : $E = C_3^+ \; C_3^-$

وهذا يعني أن التطابق في العمود رقم (5) يساوي C_3^+ الموجودة في الإتجاه الرأسي لنفس العمود إلي اعلي مضروبا في C_3^- في العمود رقم 7 في الاتجاه الأفقي للتطابق E الموجودة في العمود (4) انظر شكل السهم.

يتضح أن من (2,1) في الأمثلة أن $E = C_3^- \; C_3^+$ هي أيضا $E = C_3^+ \; C_3^-$ أي أن الترتيب ليس مهما :

مثال (3) : $C_3^- = C_3^+ \; C_3^-$

C_3^- في العمود (5) = C_3^+ في الامتداد الأفقي للحد C_3^- حتى الصف الثاني (2) حيث C_3^+ .

مثال(4) اوجد العمليات المساوية للعملية σV ؟

نبحث في الجدول عن σV نلاحظ أن :

العمود الثالث – الصف الثاني $\sigma V = \sigma V C_3^+$

العمود الأول – الصف الثالث $= \sigma V'' C_3^+$

العمود الرابع – الصف الرابع $= C_3^- \sigma V$

العمود السادس – الصف الخامس $= E \sigma V$

العمود الخامس – الصف السادس $= C_3^+ \sigma V''$

خواص المجموعة :

المجموعة هي قائمة من العناصر مثل :

١- العملية $G = g_1, g_2, g_3 \cdots\cdots g_4$ ومرتبطة بقاعدة الربط لذا فالرمز g_i, g_j تعني أن العملية (i) بدأت أولا تعقبها العملية (j) .

٢- القائمة (list) تحتوي علي عنصر التطابق الذي يرمز إليه (E) كما $Eg = g_i E = g_i$.

٣- القائمة التي تحتوي علي التعاكس لكل عنصر من القائمة كما في g_i هي g_1^{-1} بحيث أن $E = g_1 g_1^{-1}$.

٤- قاعدة الربط هي قاعدة مشتركة (جماعية associate) بحيث أن $(g_i g_j) g_k = g_i (g_j g_k)$ وقد تعرضنا له سابقا :

٥- أن أي إرتباط لأي عنصرين في القائمة يجب أن يكون الناتج نفسه عنصرا بالقائمة مثل $g_i g_j = g_k$ وتسمي هذه بخصائص المجموعة والعلاقة $g_i g_j = g_j g_i$ تعرف بالمجموعة التبادلية Commutation group .

مجموعات نقاط التماثل Symmetry point group

التطابق والتكافؤ :

علينا أولا توضيح معني عناصر التطابق والتكافؤ :

١- عنصر التماثل: يعرف بأنه العملية الفراغية التي تأخذ الجزئ إلي ترتيب متكافئ .

٢- عملية التماثل المتطابق identical symmetry operation تعرف بالعملية التي تأخذ الجزئ إلي وضعه الأصلي .

تحديد نوع المجموعة التي ينتمي إليها الجزئ: لتحديد نوع المجموعة يوجد عدد معين من عمليات التماثل التي يجب توافرها في الجزئ وهي :

١- معرفة محور الدوران (C_n) , n- عدد الأوضاع التي تؤدي إلي الشكل الفراغي المتكافئ .

٢- إذا فرض وجود أكثر من عدد من الأوضاع فيؤخذ المحور الذي له أكثر من وضع وعموما توجد بعض الإستثناءات كما في الشكل الرباعي مثلا الذي به محور رئيسي واحد .

البحث عن مستويات التماثل في الجزئ وهم :

١- مستوي عمودي علي المحور الرئيسي ويرمز له بالرمز σh

٢- مستوي افقي σv

- محاور أخري غير المحور الرئيسي فيرمز لها بالرمز (n) وهي التي تحدد العملية وتأخذ الرمز (C_n) إن وجدت في الجزئ .
- مستويات التماثل الرأسية التي تنصف الزاوية بين محورين من المحاور (n) ويرمز لها بالرمز σd.

البحث عن مركز التماثل (i) :

يمكن أن يدخل مستوي التماثل الأفقي σh من خلال إرتباطه مع الدوران حول المحور الرئيسي بمعني حدوث عملية دوران يتبعها عملية انعكاس .

كما يجب أن نضع في الإعتبار تتبع عملية التماثل بالرموز فمثلا إذا كان لدينا عنصر ينتمي للمجموعة C_4 فان المحور C_4 يأخذ الرموز التالية في حالة دوران الجزئ حوله وهي :

أ- في حالة دوران $\frac{1}{4}$ تكتب C_4^1.

ب- في حالة دوران $\frac{1}{2}$ تكتب C_4^2 (كما في C_2^1 أو C_2) .

ج- في حالة دوران $\frac{3}{4}$ تكتب C_4^3.

وبالنسبة للحركة الدورانية والتي يتبعها انعكاس من المستوي σh

أ- في حالة دوران وانعكاس S_4^1

ب- في حالة دوران نصف وانعكاس S_4^2

ج- في حالة دوران $\frac{3}{4}$ وانعكاس S_4^3

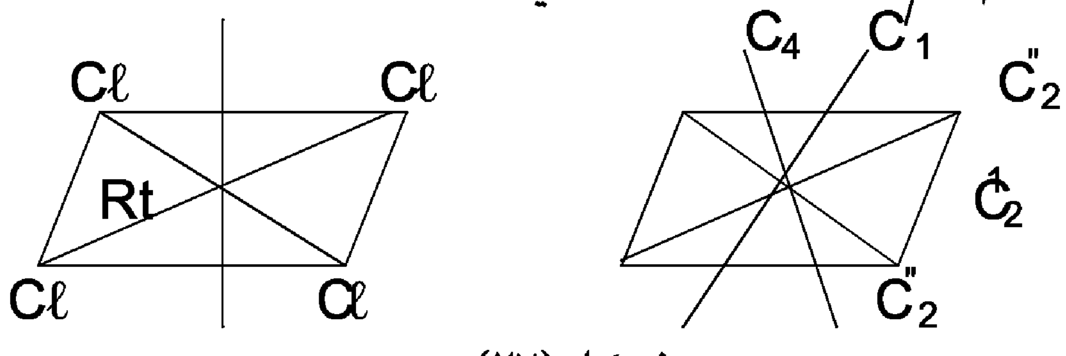
أمثلة :

حدد المجموعة التي ينتمي إليها الايون $[PtCl_4]^{2}$ وعناصر التماثل المتواجد :

الحل

علينا إتباع الآتي :

١- رسم الايون في الشكل الفراغي له (٢٧) .



شكل (٢٧)

٢- نبحث عن المحور الرئيسي فنجد C_4 (لدوران 90^0 - لأربع مرات حول المحور $\frac{360}{90}=4$) .

٣- البحث عن المحاور الاخري الجانبية (الثانوية) نجدها C_2 كما يلي :

أ- محوران يمران بذرات الكلور C_2 .

ب- محوران يمران بجوانب المربعات في المنتصف C_2 وهذان المحوران عمودان مع المحور C_4 الرئيسي .

٤- البحث عن مستويات التماثل وهما نوعان :

أ- مستوي افقي وعمودي علي المحور الرئيسي C_4 (σh) .

ب- مستوي رأسي يحتوي محور الدوران الرئيسي C_4 ، σh هذا في عدم وجود محاور جانبية .

٥- البحث عن مستويات رأسية أخري :

أ- مستويان رأسيان يحتويان علي المحورين الجانبين اللذان ينصفان الزاوية $2\sigma h$.

ب- مستويان رئيسيان يحتويان علي المحورين اللذان يمران بمنتصف جوانب المربعات $2\sigma v$ وعليه نلاحظ أن الايون المذكور يحتوي علي $\sigma h, 2\sigma v, 2\sigma d$.

٦- البحث عن مركز التماثل (i)

نلاحظ الدوران يتبعه عملية إنعكاس ويتم بواسطة σh وفي هذه الحالة نلاحظ أن الدوران يأخذ ربع دائرة (90^0) ثم يتبعه إنعكاس ليعطي وضع مكافئ أو تركيب مكافئ (equivalent configuration) يعطي العملية Sn حيث n = 4 عند اكتمال الدورة .

ومن الأهمية بمكان تعيين العمليات المحددة التماثلية علي النحو الأتي :

المحور C_4 - يعطي ثلاث حالات :

I- C_4 - ربع دورة .

II- C_4^2 - نصف دورة (C_2^1 أو C_2) هي نفسها .

III- C_4^3 - ثلاث أرباع الدورة .

كذلك بالنسبة للمحاور S_4 ليعطي :

I- S_4^1 - ربع دورة .

II- S_4^2 - نصف دورة كما سبق .

III- S_4^3 - ثلاث أرباع الدورة .

وبالتالي تحتوي قائمة عمليات التماثل علي النحو التالي :

$2\sigma v$ تحتوى على $2C_2$	$2\sigma v$ تحتوى على $2C_2$	σh
$2\ S_4$ دوران انعكاس	(i)	$2\ C''_2$ محاور تتصف الزوايا

$2\ C'_2$ محاور تمر بمنتصف جوانب المربعات	C_2	$2\ S_4$ بسبب الدوران تجاه عقرب الساعة	E

جدول (١) بعض مجموعات نقاط التماثل الهامة وعناصر تماثلها

رمز المجموعة	عناصر التماثل	رمز المجموعة	عناصر التماثل
C_i	E , i	C_5h	$E, C_3, C^2_3, бh, S_3, S^5_3$
C_2	E , C_2	D_2h	$E, C_2(z), C_2(4), C_2(x), I, б_{xy}$
$C_{2\upsilon}$	$E, C_2, \sigma v,$ $б'\upsilon$		$б_{x2}, б_{y2}$
$C_{3\upsilon}$	$E, 2C_3,$ $3\sigma v$	D_5h	$E, 2C_5, 2^2_5, 5C_2,$ $б_h, 2S_5, 2S^3_5, 5\ б\ \upsilon$

		E, $2C_4$, C_2, $2\sigma v$, 2 бd	$C_{4υ}$
E, $2C_6$, $2C_3$, C_2, $3C'_2$, $3C''_2$, i, $2S_3$, $2S_6$, $б_h$, 3бd, 3бυ	D_6h	E, $2C_\infty$, $\infty\sigma v$	$C_{\infty υ}$
		E, C_2, i, бh	C_{2h}
E, $8C_3$, $3C_2$, $6S_4$, 6бd	D_2d	E, $8C_3$, $6C_2$, $6S_4$, 6 $б_d$	T_j
E, $8C_3$, $6C_2$, $6C_4$, $3C'_2 \neq 3C^2_4$, $6S_4$, $8S_6$, 3бh, 65_d			Oh

لنأخذ مثال توزيع لمجموعة C_{4v} ونري كم يكون الجدول العام حيث تلاحظ أن الجدول يحتوي علي 64 مجموعة تماثل

C_{4v}	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	σv	$\sigma v'$	σd	$\sigma d'$
E	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	σv	$\sigma v'$	σd	$\sigma d'$
C_4^1	C_4^1	C_4^2	C_4^3	E	σd	σv	σd	σd
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1	$\sigma v'$	$\sigma d'$	$\sigma v'$	$\sigma v'$
C_4^3	C_4^3	E	C_4^1	C_4^2	$\sigma d'$	σd	$\sigma v'$	σv
σv	σv	$\sigma d'$	σv	$\sigma v'$	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3
$\sigma v'$	$\sigma v'$	σv	$\sigma d'$	σd	C_4^1	E	C_4^3	C_4^2
σd	σd	$\sigma d'$	σd	$\sigma d'$	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1
σd	σd	σd	$\sigma v'$	σv	C_4^3	C_4^2	C_4^1	E

لاحظ: لو أتينا بعمل ارتباط العمليات المثالية في جزئ ما نلاحظ أن ناتج أي عمليتين منها يعطي عملية تماثلية تالية في نفس القائمة كما لوحظ في المجموعات C_{2v}, C_{4v}, C_{3v} ، وليس محلية جديدة علي الإطلاق. وبذلك يكون جدول التعددية لأي مجموعة هو الذي يعطي جميع الاحتمالات للترابط بين عنصرين في هذه المجموعة .

كما في حالة جزئ الأمونيا مثلا NH_3 والتي تأخذ الشكل الهرمي Pyramidal والمحدد الرئيسي في هذه المجموعة هو C_3 .

١- المحاور يأخذ المحاور الآتية :

- دوران $\frac{1}{3} - 120^\circ$ في اتجاه عقرب الساعة وبالتالي C_3^1
- دوران $\frac{2}{3} - 240^\circ$ في اتجاه عقرب الساعة وبالتالي C_3^2

لا توجد محاور جانبية :

٢- المستويات :

- يوجد مستوي متماثل في المحور الرئيسي σv - رأسي
- لا يوجد مستوي تماثل أفقي σh

٧- المجموعات الهامة في التماثل :

المجموعات التي لها تماثل كثيرة ومن أمثلتها :

أ- الجزيئات الثنائية الذرة: $C\infty h,\ C\infty v$

ب- الجزيئات الرباعية الأوجه: TetrahedralTd

ج- الجزيئات الثمانية المنتظمة الأوجه Qctahedral Oh.

٨- الجزيئات التي لها محور تماثلي رئيسي :

أ- Cn- الجزئ الذي يحتوي علي محور تماثل واحد فقط.

ب- - C_nv الجزئ الذي يحتوي علي عدد (n) من مستويات التماثلية الرئيسية $(n\sigma v)$

ج- Cnh -الجزئ الذي يحتوي علي مستوي أفقي واحد (σhv) إذا كان الجزئ يحتوي علي محور أو محاور ثانوية (جانبية) فانه ينتمي إلي المجموعة D :

أ- Dn- لا يوجد محور تماثل أفقي σn.

ب- Dnh- يوجد محور تماثل أفقي σh.

ج- Dn- لا يوجد محور تماثل أفقي ولكن يوجد محور تماثل σd

د- S_{2n}- وجود S_n, C_n ولا يوجد عناصر تماثل أخري .

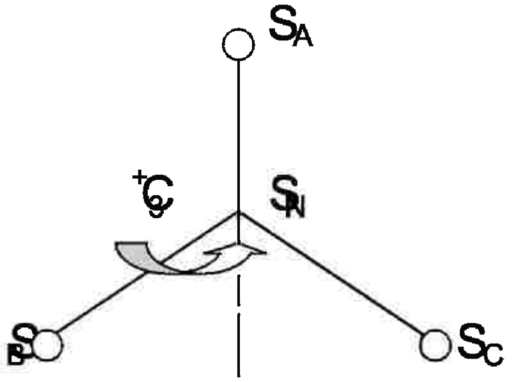
هـ- C_2- وجود مستوي تماثل فقط ولا يوجد عناصر تماثل أخري كانت المجموعة C_1 .

٩- التحرك الفراغي للجزيئات –لنأخذ مثال (NH_3) :

التغيرات تشبه المعادلات الجبرية (المصفوفات) ولكن في الحقيقة هي طرق لكتابة ما يحدث عندما تجري العمليات التماثلية المتتابعة مثل $E=CC^+$.

ولنفرض أن C_{3v} لجزئ يحتوي علي مدارات S مرتبطة بالذرة كالأتي S_A, S_B, S_C انظر الشكل (٢٨).

شكل (٢٨)



والآن نتتبع ماذا يحدث لهذه الدوال عندما تطبق عمليات التماثل علي الجزئ :

تأثير عملية التماثل σv علي المدارات S^1

$$S_N\ S_A\ S_C\ S_B \leftarrow S_N, S_A, S_B, S_C$$

هذا التغير يمكن التعبير عنه بالمصفوفة $D_{(\sigma v)}$.

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad S_N \; S_A \; S_C \; S_B \rightarrow \; S_N ,\; S_A ,\; S_B ,\; S_C$$

أي أن المدارات قبل الانتقال × المصفوف = المصفوفة لإحداث الانتقال .

المدارات بعد الانتقال :

هذه المصفوفة يرمز لها بـالرمز $D_{(\sigma v)}$ وتـسمي مثـل هـذه العمليـة σv وبنفس الطريقة عمل مصفوفات تمثل العملية التماثلية .

فمثلا عملية C_3^- يـكون لها التأثير التالي علي المدارات S كما يلي :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad S_N \; S_A \; S_B \; S_C \rightarrow \; S_N ,\; S_C ,\; S_A ,\; S_B$$

وكـذلك العمليـة C_3^+ التي تعيد العمليـة إلـي حالتهـا الأولـي بعـد التـغير في C_3^- :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad S_N \; S_A \; S_B \; S_C \rightarrow \; S_N ,\; S_B ,\; S_C ,\; S_A$$

ويرمــز لهـذه العمليــة بالمـصفوفة DC_3^+ ، لـذلك نكتـب المـصفوفة هكـذا :

$$D(E)=\begin{vmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{vmatrix}$$

والخاصية المهمة لتلك المصفوفات يمكن حدوثها وذلك باستخدام قواعد خاصة بضرب تلك المصفوفات (جبرية) لحساب $D(\sigma v)\times D(C_3^+)$.

مثلاً :

$$D(\sigma v)\times D(C_3^+)=\begin{vmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&0&1\\0&0&1&0\end{vmatrix}\begin{vmatrix}1&0&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\\0&1&0&0\end{vmatrix}$$

أي أن : $\sigma v' = \sigma v\, C_3^+$

خواص عمليات التماثل :

- عملية دوران C_3^-, C_3^+ للمجموعة C_{3v} لها نفس الخواص ويختلفا فقط في الاتجاه .
- الثلاث انعكاسات لهم نفس الخواص ويختلفا في الدوران .
- وباستخدام المدارات S في الجزئ المنتمي للمجموعة C_{3v} يمكن لنا معالجة تلك الملاحظات بعمل الآتي :

تجمع العناصر القطرية Diagonal في كل مصفوفة لنحصل علي :

X =	$D(E)$	DC_3^+	DC_3^-	$D\sigma v$	$D\sigma v'$	$D\sigma v''$
(ch-i)	4	1	1	2	2	2

- المصفوفة الممثلة للعمليات من نفس النوع تتميز بتساوي مجموع العناصر القطرية وهذه خاصية هامة .

- سوف نطلق علي مجموع العناصر القطرية الخاصة بالمصفوفة المرتبطة بعملية تماثل واحدة " خواص العملية ويرمز لها بالرمز (X) .

وعمليات التماثل التي لها نفس الخواص نقول إن لها نفس التصنيف .

٩- التمثيل غير المختزل :

المدار المركزي S_N يختلف عن المدارات الثلاثة الاخري S_A, S_B, S_C وبذلك يمكن اختزال المصفوفات 4X4 إلي الحالة التالية:

$$\underset{\text{(4) اتجاهات}}{(S_N, S_A, S_B, S_C)D^4} = \underset{\text{اتجاه واحد}}{D^1(S_N)} + \underset{\text{3 اتجاهات}}{D^3(S_A, S_B, S_C)}$$

وبذلك يكون تمثيل المصفوفات ذات 3 اتجاهات للعملية C_3 كالأتي :

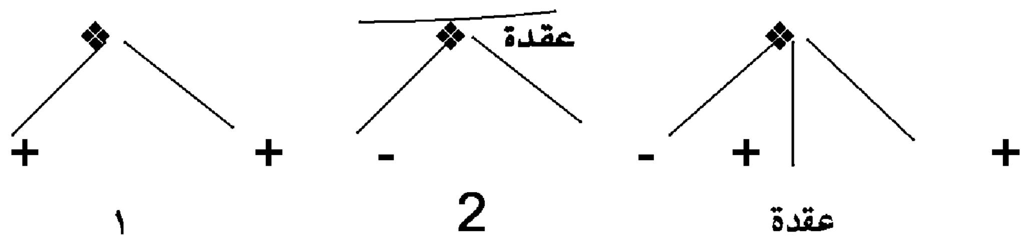
$$D^3 = \underbrace{\underbrace{\overset{D(E)}{\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}}}_{3}}_{E} \underbrace{\underbrace{\overset{D(C_3^+)}{\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}}}_{0} \underbrace{\overset{D(C_3^-)}{\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}}}_{0}}_{C_3} \underbrace{\underbrace{\overset{D\sigma_v}{\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}}}_{1} \underbrace{\overset{D\sigma_v'}{\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}}}_{1} \underbrace{\overset{D\sigma_v''}{\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}}}_{1}}_{\sigma_v}$$

ملاحظة مهمة: عملية الاختزال للمصفوفات مطلوبة للوصول بالحسابات إلي ابسط صورة لها فالمصفوفات D^3 يمكن اختزالها إلي مصفوفات 1×1 $D^1 = 1\times 1$, $D^2 = 2\times 2$. لإمكانية حل المدارات S_A, S_B, S_C إلي ثلاث حالات ولكل حالة لها علاقة خاصة كما يلي:

$$S_1 = S_A + S_B + S_C$$
$$S_2 = 2\,S_A - S_B + S_C$$
$$S_3 = S_B - S_C$$

والأشكال التالية يبين حالات الانتقالات: شكل (٢٩)

+ + +



شكل (٢٩)

ثلاثـة نمـاذج لتمـاثلات مختلفـة توضـح العلاقـات الخطيـة للمـدارات المذكورة ويلاحظ ما يلي :

- وجود عقدة في الارتباط الثاني والثالث لذا فان لهما تماثل مختلف عن الأول .
- بناءا علي ذلك يمكننا وضع المصفوفات 3×3 إلـي الوضـع التـالي $D^3 = D^1 + D^2$.

D^2- هي مصفوفة من 2×2 علي النحو التالي $\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 2 \end{vmatrix}$

وأما D^1- هي مصفوفة من $(1)\times(1)$ $[X]$

ويمكن اختصار المصفوفة D^2 علي النحو التالي :

$$D^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1/2 & -1/2 \\ 3/2 & -1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 \\ -3/2 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{vmatrix}$$

	DE	DC	$D\sigma v$	$D\sigma v'$	$D\sigma v''$
X	1	-1	0	0	0

وأخـيرا المـصفوفة D^1, D^2 لا يمكـن إختزالهـا لـذا يطلـق عليهـا مصفوفات جامدة .

وعمومـا يمكـن وضـع قائمـة خـواص محتملـة للمجموعـة C_{3v} والـتي يمكن تمثيلها كما يلي :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_1	1	1	-1

E	2	-1	0

لاحظ العدد $(2) \leftarrow (2C_3)$ يدل علي وجود اثنين من C_3 لمحور دوران في المجموعة ومن الجدول يمكن توضيح بعض الحيثيات :

- الأعمدة ذات الأرقام الثلاثة توضح عمليات التماثل $E, 2C_3$ ، $3\sigma_v$ والأعمدة تشير إلي تصنيف العملية .
- الحروف علي أقصي اليسار هي أسماء العمليات غير المختزلة D^1 – تمثيل أحادي الإتجاه ويمثل الحرف A وأما A_1 A_2– يمثلان لإثنين من المصفوفات أحادي الاتجاه .
- المصفوف ثنائي الإتجاه غير المختزل يمثله (E) ولنا أن يتبادر إلي وجود رمز آخر وهو E– الممثل في التطابق لذا يجب أن نفرق بينه وبين السابق .

ومن الاستنتاجات الهامة لنظرية المجموعات العلاقة الآتية :

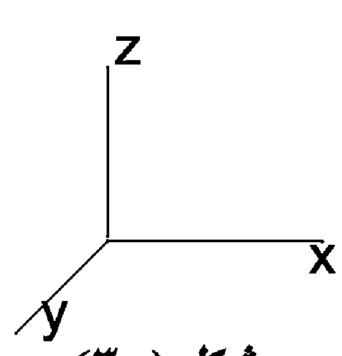
عدد التمثيل غير المختزل = عدد الأنظمة

في المجموعة C_{3v} بها ثلاث تنظيمات وثلاثة تمثيلات غير مختزلة وهي $E, A_2, 2_1$.

١٠- انتقال أساس أخر :

لاحظ أن S_1, S_N يختلفان عن S_3, S_2 وبدلا من استخدام تلك الرموز سوف نستخدم المحاور الكارتيزية (X, Y, Z) بحيث تكون الذرة عند نقطة التلاقي. شكل (٣٠) .

تأثير σv– عملية التماثل الانعكاس علي المحاور C_{3v} في اتجاه عقرب الساعة .



شكل (٣٠)

$$Z\ \ Y, -X \leftarrow Z\ \ Y,\ X$$

ولكي تتساوي الحالتين ادخل المصفوفة كالتالي :

$$-X\ \ Y, Z = X,\ Y,\ Z\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

الدوران حول المحور C_3^+ :

ولنفترض أن الدوران حول المحور C_3^+ (في عكس اتجاه عقرب الساعة) 120^0 فانه يحدث للمحاور التأثيرات التالية :

$$X \rightarrow \frac{1}{2}X + \frac{1}{2}\sqrt{3}\,y$$

$$Y \rightarrow (\frac{1}{2}\sqrt{3}) - \frac{1}{2}\,y$$

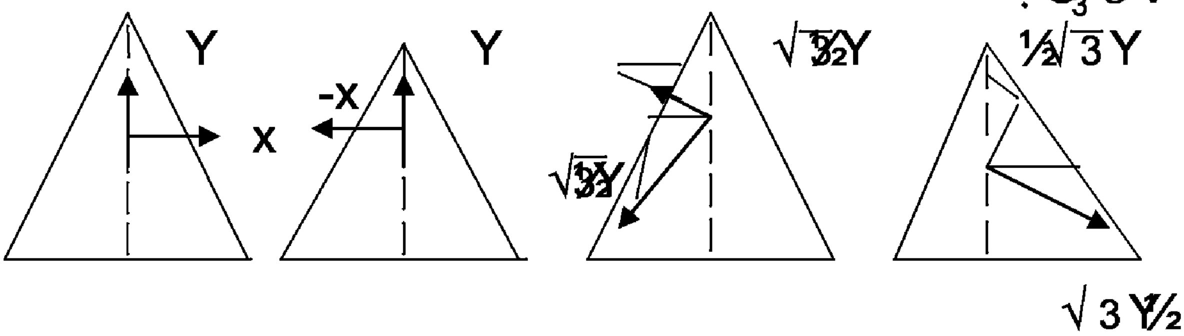
$$Z \rightarrow Z \text{ (بدون تغيير)}$$

لنحصل علي العلاقات التالية :

$$X\ \ (\tfrac{1}{2}X\ \ \frac{1}{2}\sqrt{3})(-\tfrac{1}{2}\sqrt{3}\ \ X - \frac{1}{2}\ Y)Z, X,Y,Z\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{5} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$-\tfrac{1}{2}\sqrt{3}\ \ X - \frac{1}{2}\ YZ = X,Y,Z$$

انظر الشكل (٣١) التالي الذي يوضح بالرسم هذه الانتقالات بتأثير $C_3^1\ \sigma v$:



شكل (٣١)

وباستنتاج كل عمليات التماثل للجزئ C_3v بنفس الطريقة نحصل علي الخواص في ثلاث اتجاهات واتجاهين لتمثيل الجزئ بالمصفوفات وهي :

	DE	DC_3^+	DC_3^-	$D\sigma v$	$D\sigma v'$	$D\sigma v''$
X=	3	0	0	1	1	1
3 اتجاهات						
X=	2	-1	-1	0	0	0
اتجاهين		C_3 تصنيف		σv تصنيف		

وباستخدام التصنيف فان Class (الفصل)

X=	2	-1	0

وبمقارنة الخواص تلك بالخواص في جدول الخواص، نجدها هي نفسها للتطابق E (لاحظ E تستخدم في الصفوف 2×2 بينما A_1 , A_2 يستخدم فيها المصفوف (1×1) .

يتضح أن X_{17} أن الأساس للتمثيل غير المختزل E ، المحور Z يبقي بدون تأثير .

مثال : اوجد كم من المحاور x, y, z تنتقل في المجموعة C_2v خواص تلك المجموعة ؟

الحل

- نضع عناصر التماثل للمجموعة 2v وهي :
- المجموعة C_2v لها عناصر التماثل التالية $E, C_3, \sigma v, \sigma v'$.
- نبحث عن تأثير كل عملية من هذه العمليات علي المحاور الثلاثة.
- ونمثل حالات التغير باستخدام المصفوفات لكل حالة .
- تحديد الخواص وذلك بمجموع الأرقام في المصفوفة من المحور الذي يمر من اليسار لليمين .

العملية $E,\ X, Y, Z \rightarrow X, Y, Z$

العملية $C_2,\ X, Y, Z \rightarrow -X, -Y, Z$

العملية $\sigma v,\ X, Y, Z \rightarrow -X, -Y, Z$

العملية $\sigma' v,\ X, Y, Z \rightarrow X, -Y, Z$

تمثيل المصفوفات :

$$XYZ\begin{vmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{vmatrix}\ XYZ\begin{vmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{vmatrix}\ \begin{vmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{vmatrix}\ \begin{vmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{vmatrix}$$

←تدل علي الإختزال من 3×3 إلي 2×2

ملاحظات علي كتابة المصفوفة:

- المصفوفة في (E) يجب أن يكون محورة من اليسار ويحتوي علي1 والباقي أصفار .
- المصفوفات الاخري التالية ما هي إلا تغيير للإشارات في حالة E تبعا لتغيير إشارة المحور. فمثلا C_2 غيرت $x \leftarrow -x, y \leftarrow -y$ فتم وضع الإشارات بالسالب في المصفوفة الخاصة بالحد C_2 .

تحديد الخواص :

	E	C_2	σv	$\sigma v'$
X=	3	-1	1	1

3 اتجاهات

2 اتجاه 2 -2 0 0

وبالتالي يمكن أن نخلص علي خواص المواد الأصلية Z,Y,X بجمع الأرقام في الصف الأفقي نحصل علي خواص X وفي الصف الأفقي الثاني نحصل علي خواص y ونجمع الأرقام في الصف الأفقي الثالث لنحصل علي Z وهي :

$$\begin{aligned} x &= 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \\ y &= 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \\ z &= 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \end{aligned}$$

يلاحظ من المصفوفة أن المصفوفة كلها (1×1) وبذلك تكون الأعداد هي الخواص نفسها لهذه المجموعة. ولذلك فان التمثيل غير المختزل للمحاور z, y, x يعبر عنه بالرموز B_2, B_1, A_1 .

ولماذا لم تستخدم E في التعبير عن أي من المحاور z, y, x الإجابة: لأن E تعبر عن علاقة بها مصفوفه 2×2 وهو لا يوجد في الحالة C_2V .

مثال: اوجد الخواص x للمجموعة C_3V إذا كانت عناصر عمليات التماثل الآتية: $E, 2C_2, 3\sigma V$ ثم اوجد خواص مجموعة عملية الاختزال من 3×3 إلي 2×2 .

نكتب عناصر التماثل في المجموعة C_3V وهي $E, C_3^+, C_3^-, \sigma V, \sigma V', \sigma V''$:

$$DE = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \qquad DC_3^+ = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ +\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \qquad DC_3^- = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

تمثل حالات التغير باستخدام المصفوفات :

المصفوفات موجودة في المثال :

$$
\begin{array}{ccc}
D(\sigma v) & D(\sigma v') & D(\sigma v'') \\
\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} &
\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} &
\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}
\end{array}
$$

نحدد خواص كل حالة بجمع كل حالة، بجمع الأعداد في محور كل مصفوفه من اليسار لليمين :

$$
\begin{array}{lcccccc}
 & D(E) & D(C_3) & D(C_3^2) & D(\sigma v) & D(\sigma v') & D(\sigma v'') \\
 & X = 3 & \underbrace{0 \qquad\qquad 0}_{\text{تصنيف واحد}} & & \underbrace{1 \qquad\qquad 1}_{\text{تصنيف واحد}} & & 1
\end{array}
$$

تختزل هذه المصفوفة إلي مصفوفات 2×2 بحذف العمود الأخير والصف الأخير في كل مصفوف وتوجد الخواص في المصفوفات غير المختزلة.

$$
x_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}
\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}
\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}
\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}
\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}
\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}
$$

$$
\begin{array}{lcccccc}
 & D(E) & D(C_3) & D(C_3^2) & D(\sigma v) & D(\sigma v') & D(\sigma v'') \\
x=2 & & -1 & -1 & 0 & 0 & 0
\end{array}
$$

وبتصنيفها نحصل علي الخواص : X=2-1-1

وهي تمثل عملية التطابق E حيث المصفوفات 2×2 .

جدول خواص ا لمجموعة الكاملة :

جدول خواص المجموعة الكاملة C_3V :

- التمثيل غير مختزل والمعبر عنه بالمحاور z, y, x في غاية الأهمية لأنه يحتوي علي قائمة جداول الخواص .

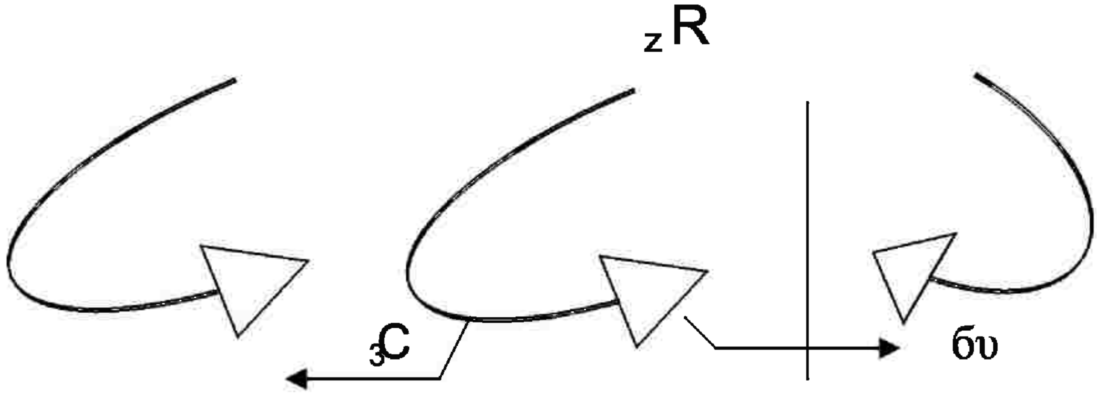
- وبنفس الطريقة يمكن استخدامها علي دوال أخري z^2 , xz, x^2 وملاحظة إنتقالها وتكتب في جدول الخواص أيضا .

- لذا فان الجدول الكامل للمجموعة C_3v نراه في الجدول التالي:

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

يلاحظ من الجدول وجود رموز جديدة مثل R_x, R_y, R_z, وهذه الرموز ترمز إلي الدوران وتبين كم من الانتقالات التي أجريت بعمليات التماثل للمجموعة .

مثال: انظر الشكل (٣٣) التالي نلاحظ أن R_Z هي الحركة الدورانية حول المحور Z :



Transformation of rotation in C_{3v} molecules .

شكل (٣٧)

والدوران حول المحور (Z) بمصفوف غير مختزل (X). يلاحظ أن الدوران حول المحور Z في اتجاهين (مع وعكس عقرب الساعة) .

وهذا الدوران يعطي الجزئ فرصة للانتقال من $Rz \rightarrow Rz$. وهذا يعني أن $Rz = Rz$ وتكون الخاصة $x(C_3) = 1$.

أما الانعكاس بالعملية σv فإنها تعكس الدوران وفي هذه الحالة تنتقل Rz إلي Rz وهذا يعني أن Rz إلي Rz– وتكتب $R=R(-1)$ – وكذلك الرقم (1-). وخواص الجزئ حول المحور (Z) يمثل بالصفوف غير مختزله بالرمز Az في جدول الخواص .

استخدام جدوال الخواص الكامل :

ما نطلبه في الكيمياء هو الخواص المحسوبة من محاور المصفوفات الممثلة للمجموعة. وكذلك فان جدول الخواص يجعلنا نقول أن التكامل هو صفر بدون الدخول في حساب التكامل بالتفصيل. وهذا يجعلنا نوفر الكثير من الوقت ويعطينا فهم كيفي عن خواص الجزيئات .

التكاملات المتلاشية واللامتلاشية :

Vanishing and nonvanishing integral

لنفترض التكامل التالي : $I=\int f_1(r)\, f_2(r)\, dr$

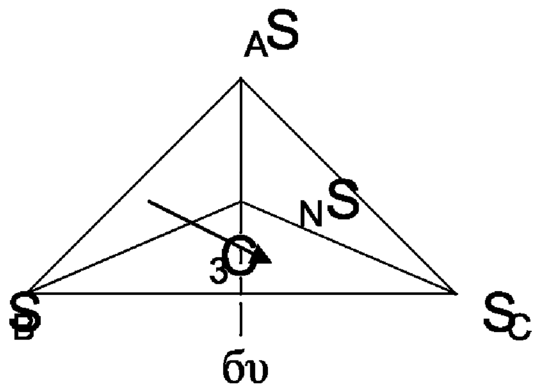
حيث f_1 ,f_2 احدي المدارات في مدارات المختلفة في الذرة. ولا يحدث تداخل بين المدارين وفي هذه الحالة فان التكامل I يعبر عن مدي التداخل بينهما حيث (I) هو "مقدار التداخل overlap integral" ومن الأهمية معرفة ما إذا كان S=0 أو أن له قيمة مقدرة فإذا كانت S=0 فإننا نفهم أن المدارات الذرية f_1 ,f_2 لا حدوث تداخل لتساهم في عملية الربط في الجزئي. ومن خلال نظرية المجموعات يمكن القول بان I لا تتغير بأي عملية تماثل للجزئ أي أن $I \leftarrow I$ لكل عملية تماثل .

ولنفترض أن f_1 تنتمي إلي قاعدة التمثيل D_1 في f_2 تنتمي إلي قاعدة التمثيل D_2. والآن كيف تحدد إذا ناتج حاصل الضرب بين f_1 ,f_2 ينتميان إلي قاعدة التمثيل A_1 فان التكامل (I) من الممكن أن يقدر بقيمة وإذا حدث عدم الانتماء إلي A_1. فانه في هذه الحالة I=0 وتتلاشي لان I هي احدي مكونات A_1 .

تداخل المدارات في جزئ الامونيا NH_3 :

وطريقة تعيين قاعدة التمثيل غير المختزل التي تنتمي إليها حاصل $f_2,$ على النحو التالي : f_1

- حدد قاعدة التمثيل غير المختزل لكل من f_1 $f_2,$ ثم نكتبها في صفين بترتيب العمليات .
- اكتب القيم المميزة المقابلة لحاصل ضرب f_1 $f_2,$ وذلك بضرب السطرين (المحددين في 2) في بعضها البعض .
- نجعل f_1 - المدار S، S_N في جزئ NH_3 ، f_2 هي الترابط S_3 كما في الشكل(٣٤) .



شكل (٣٤)

في المجموعة C_3v الأولي f_1 بالحد A_1 والثانية f_2 من مكونات E لذا فانه من خواص C_3v أي أن :

$$f_1: 1 \quad 1 \quad 1$$
$$f_2: 2 \quad -1 \quad 0$$

بضرب الأرقام في كل عمود $1\times 2 = 2,\ 1\times -1 = -1,\ 1\times 1 = 1$

$1\times$ صفر = صفر ، وبترتيب حاصل الضرب في نفس الترتيب :

$$f_2 f_1 \ :2 \quad -1 \quad 0$$

افحص حاصل الضرب كما يلي :

إذا كان المجموع لا يحتوي علي A كما ذكرنا سابقا فالتكامل يساوي صفر وهذا هو التلاشي في المجموعة C_3v : نأخذ الشكل التالي :

$$C_1\times(A_1) + C_2\times(A_2) + C_3\times(A_3)$$

وإذا كان صفر = C_1 فان التكامل يساوي صفر وفي المثال الذي نحن بصدده الخواص هي0 ,1- ,2 وهي للرمز E فقط. وبالتالي فان C = صفر والتكامل سيكون بصفر أيضا .

وبفحص الشكل السابق لتلك الدوال يوضح لماذا اخذ هذا الشكل هكذا فإننا نقول حيث أن (S_3) لها عقدة تمر خلال المدار S_N وإذا كانت F_2 هي الرابط S_1 ,f_1 احدي مكونات S_N وكما أن A_1 لها الخواص المجموعة1 ,1 ,1 والناتج هو1 ,1 ,1 فعلي ذلك S_N ,S حدث التداخل لا يختفي ولا يتلاشي. وتسفر النتيجة في تحديد وضع المدارات في جداول الخواص بفرض اختفاء التكامل ليعطي الخواص الفيزيائية المطلوبة للمدارات. وهذا يحدث بأن نجعل هذا التكامل لا يتغير بتغير في عناصر تماثل الجزئ وذلك لحصول Al في جداول الخواص حيث أن f_3, f_2, f_1 يجب أن تحتوي قيم Al . في الجزيئات التي تنتمي إليها مجموعة التماثل Td هي يتلاشي التكامل الذي له الصورة $S = \int d_x^{\,2} \times d_y^{\,2} d\tau$ في الجزئ رباعي الأوجه .

الحل

نعود إلي خواص Td في الجدول :

نستخلص الخواص التي تعطي بواسطة $d_x^{\,2} \times d_y^{\,2} d\tau$ تكون xd_{xy} ثم ($d_x^{\,2} \times d_{yz}$) ونلاحظ أما إذا كان $d_x^{\,2} \times dx_{yz}$ تحتوي علي A_1.

من الجدول نلاحظ أن :

x, d_{xy} من مكونات .

ومن الجدول d_{x^2} من مكونات E الذي يميز العلاقة .

* * *