

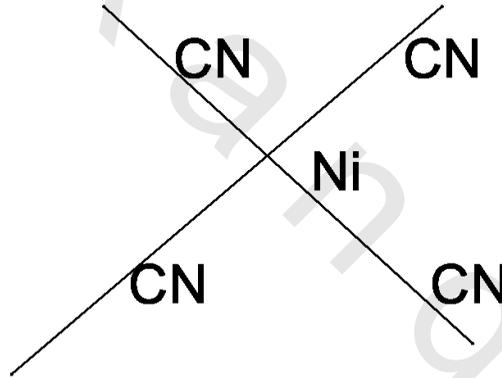
الباب الثالث عشر

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 NMR nuclear magnetic resonance spectra 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° .

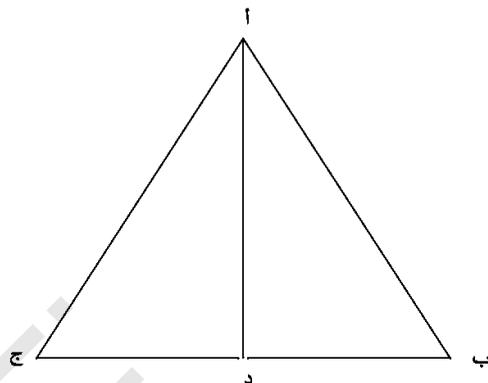
رابعا: المجاميع متساوية ومتكافئة (4CN) مع ارتباطها بالنيكل (السالييه) .

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

فما هي عمليات وعناصر التماثل لناخذ المثال التجريدي التالي

"Symmetry 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 الآخر. وبالتالي نلاحظ أن الجزء أ ب د متماثل مع الجزء أ ج د ناحية رياضية لحساب المثلثات .



ويمكن وجود تماثل آخر من الرؤوس الثابتة. وبناءا علي ذلك أن جزيئا ما به تماثل فهذا يعني أن اجزاءا أخرى معينه منه يمكن أن تتغير داخليا وبأجزاء أخرى 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 - bipyramidal) 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 (C_n) . ويلاحظ في هذه الحالة أن الجزئ

يدور بزاوية $\frac{2\pi}{n}$ حول المحور الذي يمر خلال الجزئ $\frac{360}{n}$

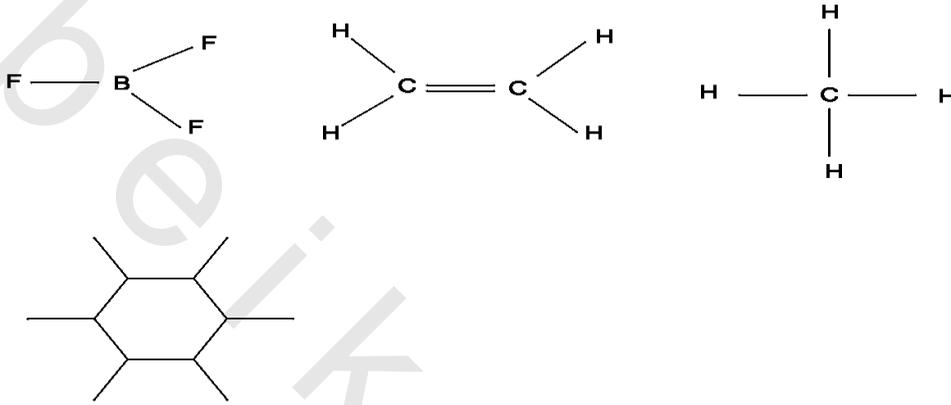
ويطلق علي هذه العملية بالدوران المحتمل .

وناتج الدوران هو :

أ- غير مرتبط بالحالة الأولية .

ب- تطابق الإتجاهية Superimposable .

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° 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 فإنا نكتب (n) كعدد

$$\frac{360^\circ}{n}$$

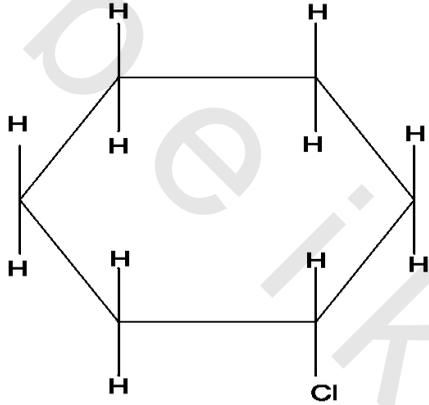
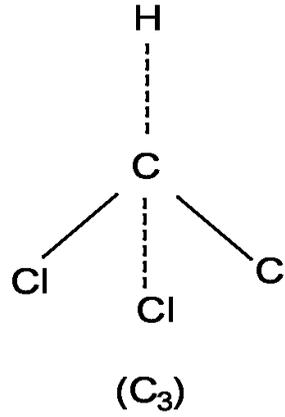
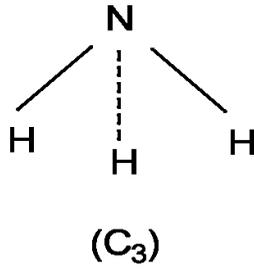
وتكون حينئذ زاوية الدوران .

أما إذا كانت الجزيئات غير خطية أو أن الزوايا غير متساوية فيما

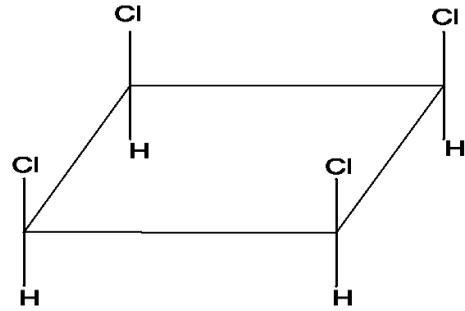
بينهم بان يكون احد الذرات مختلفا عنهم، مثلما في مركب الأمونيا أو

الكلوروفورم وبالتالي يكون لها أكثر من مستوي تماثل انظر الشكل

الفراغي :



Chloro cyclohexane



1.2.3.4 tetrachlore cyclo butane

من الأشكال السابقة للجزيئات الامونيا الكلوروفورم كل منهما له محور C₃ يمر بين قمة الهرم ومراكز القاعدة الثلاثية والمركب 3, 4, 1, 2 - رباعي كلوروبيوتان الحلقي يأخذ الرمز C₄.

هل المركب - كلوروهكسان يأخذ محور دوراني D_{nh} ولماذا ؟ سؤال آخر: ارسم الشكل الفراغي لجزيئ الماء من سياق الشرح

السابق .

الجزيئات الخطية والجزيئات الثنائية الذرية تأخذ (C_∞) أي تأخذ عدد لانهائي من محاور الدوران لان الدوران حول محور الجزيئ يعطي كلها اتجاهات مطابقة للأصل $\frac{360}{360}$ وحيث لا توجد زاوية محددة، حتى يمكن التعرف عليها في الجزيئ (C_∞).

ومن أمثلة هذا النوع ثاني أكسيد الكربون - جزيئ خطي O = C = O منها الجزيئات الثنائية الذرة O₂, Cl₂, Br₂ ← أو NaCl .
[O=O, Cl-Cl]

العملية المتطابقة :

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

ويرمز له بالرمز E فمثلاً 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 .

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

Water

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

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, C_3^{-1} تعطي تكافؤ ولا تعطي تطابق لحالة الجزئ .

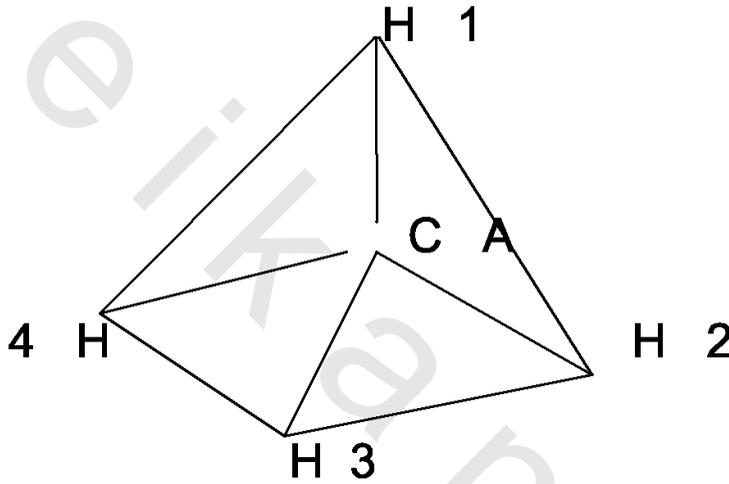
وتعرف هاتين العمليتين بأنهما ينتمان لنوع واحد. ويمكن القول بان الكلوروفورم له $2C_3$ ، حيث (2) - عدد الدورانات سواء أكان الدوران في اتجاه أو عكس الاتجاه. وعموما الأوضاع الناتجة عن الدوران متطابقة.

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

جزئ الميثان: CH_4 أو رباعي كلوروميثان لابد من رسم الشكل لرباعي الكربون أولا حتى نتمكن من الإجابة .

العل

يوجد محور C_3 الذي يمر خلال H-4 هو محور C_3 والاتجاه في دوران هو اتجاه عقرب الساعة للوجه A الذي سوف يجعل اتجاه H-3 إلى H-1 ، H-1 إلى H-2 ، H-2 إلى H-3 شكل (27) .



شكل (٢٧)

وهو نفس المحور هو أيضا C_3^{-1} وعندما يتم إنجاز الدوران حول C_3^{-1} في عكس اتجاه عقرب الساعة لنفس الوجه (A) فان H-1 تتقل للوضع H-3 ، H-3 تتقل للوضع H-2 ، H-2 تتقل للوضع H-1 أي أن كل وجه له حينئذ C_3 ، C_3^{-1} وبالتالي هذا الشكل له أربع أوجه، فانه يكون لدينا $8C_3$ تنتمي لنفس النوع .

ماذا لو أخذنا وجهها آخر غير (A) فماذا تكون النتيجة ؟

$$A^1 A = E \quad \text{or} \quad AA^1 = E \quad \text{وكحالة عامة}$$

الانعكاس علي سطح مستوي مرآة σ :

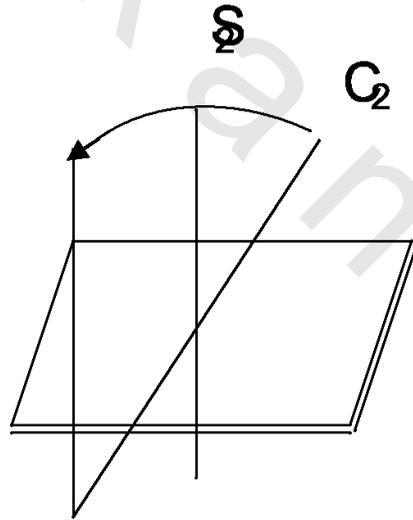
The mirror plane σ Reflection at a plane

لنفترض جزئ مكون من ذرتين في مستوي معين وعلي بعد معين من مرآة فالصورة علي المرآة ستكون علي نفس المسافة للمرآة. لذا نقول أن

خواص وتمثيل المجموعات :

أساسيات عامة : المجموعات التي تنتمي إلى المجموعة General C_n foundation - كلها تحتوي على S_n لوجود $C_n, \sigma n$. فإذا كان واحد من S_n موجود في الجزئي، فإن الجزئي يمكن أن ينطبق على الشكل منه في المرآة $Superimposed$. وإذا كانت S_n غير محتوية فإن التطابق غير موجود ويكون مستحيلاً.

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



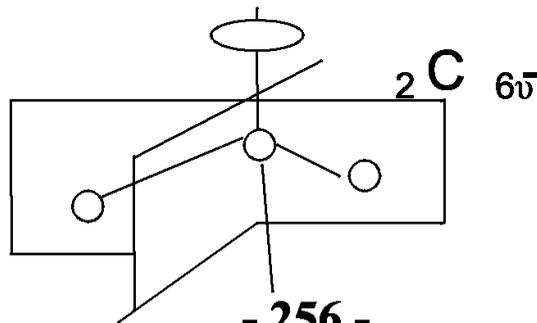
6h

Inversion

مركز التماثل

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

مثال: جزئ الماء



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 ولناخذ عملية الدوران حول المحور لجزئ الماء مع

اتجاه عقرب الساعة بالرمز C_3^+ ، وعكس الاتجاه C_3^- .

وعند عملية الدوران للماء سواء في الإتجاه أو عكس الإتجاه يتبعه

دوران الجزئ 180° 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

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	σ_V	σ_V^-
1	E	E	C_2	σ_V	σ_V^-
2	C_2	C_2	E	σ_V^-	σ_V
3	σ_V	σ_V	σ_V^-	E	C_2

4	σV	σV^2	σV	C_2	E
---	------------	--------------	------------	-------	---

عملية الإبدال علي النحو التالي :

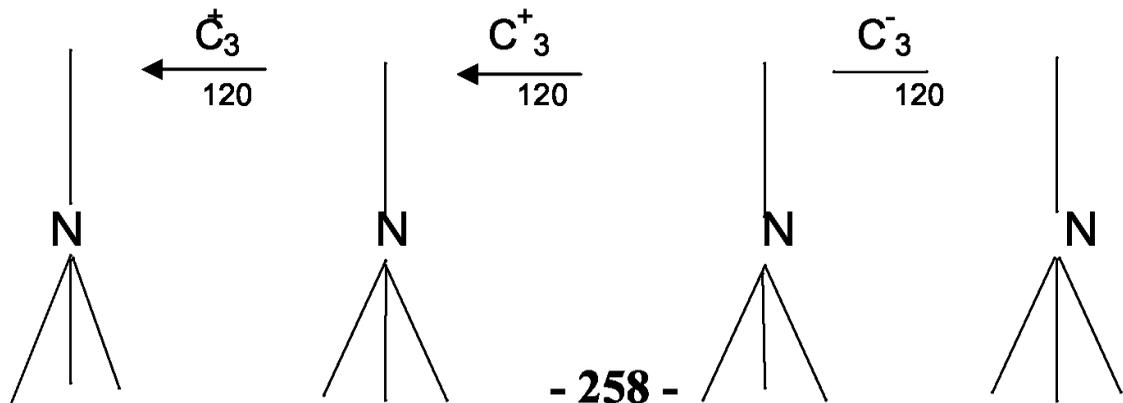
العنصر المحايد في هذه الحالة هو (E) لهذه المجموعة (diagonal) لكل عملية معكوس وهو نفس العملية $C_2 C_2 = E$ وبالمثل للعمليات الاخري -E تمثل القطر مما يؤدي إلي نوع التماثل حول القطر (ab) مما يلاحظ أن العناصر أعلي القطر ما هي إلا معكوس عناصره أسفل القطر والعكس. وكذلك خاصية التوزيع لذلك يمكننا أن نقول أن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

مثال آخر: جزئ الامونيا NH_3

عناصر التماثل لهذا الجزئ هو :

$$E, C_3, \sigma, \sigma V, \sigma V = E, C_3, 3\sigma V$$

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° ويكون التطابق $C_3^+ C_3^- = E = C_3^- C_3^+$.



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

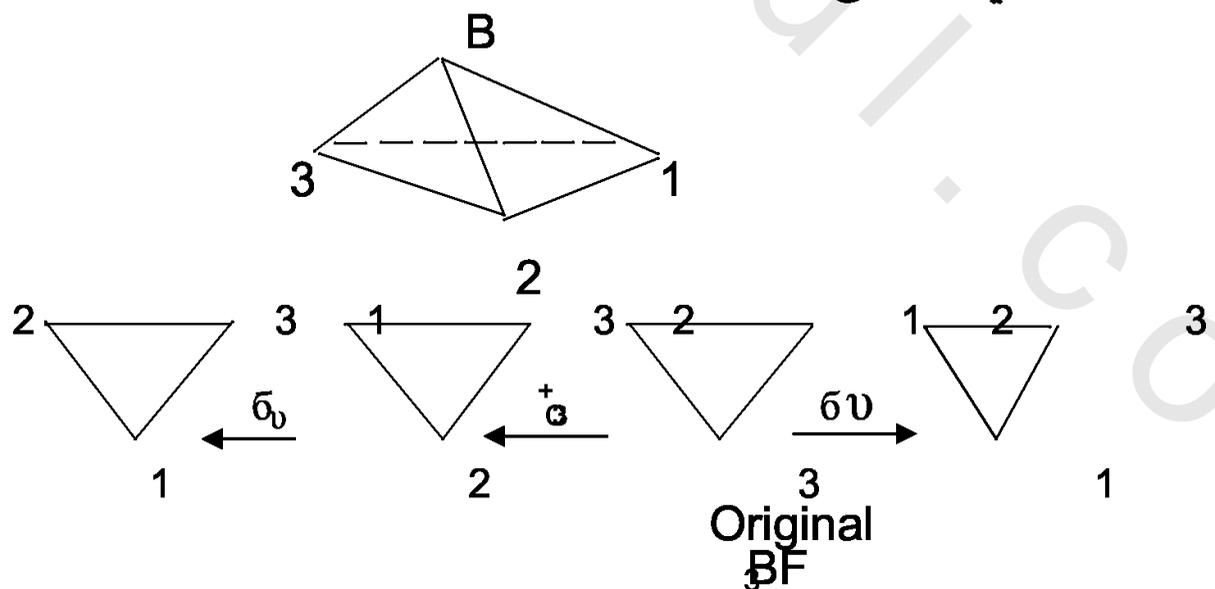
شكل (٣٣)

وهذا يعني مثلا لو دار الجزئ مرتين ليأخذ زاوية في اتجاه معين 240° كل واحدة منهما 120° فانه يمكننا الوصول إلي وضعه يكون مطابقا له لو دار الجزئ عكس الأول لمسافة واحدة. ليأخذ فقط زاوية 120° . فمن الشكل (٣٣) يتبين أن $C_3^- = C_3^+$.

لنفترض أن C_3^+ تبعها σ_v (عكس الاتجاه) فان العمليتين يمكن الحصول عليها بعملية واحدة وهي إجراء العملية σ_v (في الاتجاه الآخر) وبالتالي تكون قد عدنا إلي الحالة الأولي. وبذلك يكون لدينا العلاقة التالية :

$$\sigma_v^- = \sigma_v C_3^+$$

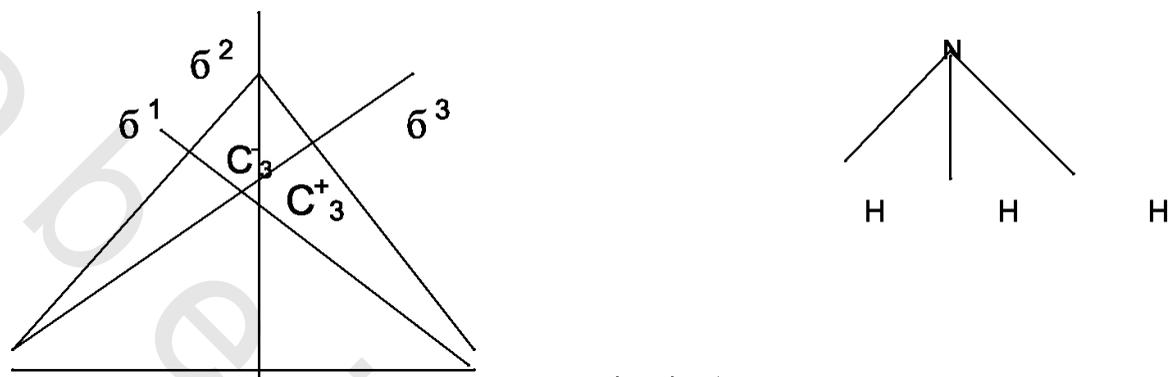
ولدينا مثال آخر ثالث فلوريد البورون والذي يقع في مستوي تماثل واحد σ وينتمي لهذه المجموعة C_3 فلو فرضنا أن الذرات F هي رؤوس مثلث متساوي الأضلاع وحدث لها العمليات السابقة. انظر الشكل (٣٤)



شكل (٣٤)

الجدول المتعدد للمجموعة (C3) The group multiplication table
 خواص المجموعة الواحدة :

مثال: المجموعة $C_{3\sigma}$ مجموعة النشادر كمثال (NH₃) شكل (٣٥)



شكل (٣٥)

ومن هنا نجد أن عمليات التماثل لجزئ NH₃ هي :
 عملية الدوران حول المحور Z بزاوية 120°. ويمكن أن تتم
 عملية الدوران C_3^+ , C_3^- في اتجاه عقارب الساعة أو في اتجاه معاكس.
 وبذلك يجب أن نميز بين عنصري التماثل C_3^+ , C_3^- كعنصرين مختلفين.
 حيث أن كل نتيجة عملية متطابقة مع الوضع الأصلي إلا إنها مختلفة في
 طريقة الوصول إلي هذا الوضع .

3σ - انعكاس في مستوي التماثل الرأسي المار بذرة النتروجين واحد
 ذرات الهيدروجين N-H .

E - عملية التطابق أي أن عناصر هذه المجموعة هي 6 ويمكن

اشتقاق جدول حاصل ضرب التماثل التالي :

		عناصر المجموعة					
		E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	1	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	2	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	3	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'

σ_v	4	σ_v	σ_v'	σ_v'	E	C_3^-	C_3^-
σ_v'	5	σ_v'	σ_v	σ_v'	C_3^+	E	C_3^+
σ_v'	6	σ_v'	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

تفصيل الجدول :

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

القيم في الإطار تعبر عن عملية تماثل واحدة تساوي عدة عمليات تماثل تؤخذ من الإتجاه الأعلى أولاً مضروبة في العملية المقابلة في العمود الرأسي أقصى اليسار .

$$\text{مثال (1) : } E = C_3^- C_3^+$$

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

$$\text{مثال (2) : } E = C_3^+ C_3^-$$

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

يتضح أن من (1, 2) في الأمثلة أن $E = C_3^- C_3^+$ هي أيضاً

$$E = C_3^+ C_3^- \text{ أي أن الترتيب ليس مهماً :}$$

$$\text{مثال (3) : } C_3^- = C_3^+ C_3^-$$

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 :

$$\begin{aligned} \sigma V &= \sigma V C_3^+ && \text{العمود الثالث - الصف الثاني} \\ &= \sigma V' C_3^+ && \text{العمود الأول - الصف الثالث} \\ &= C_3^- \sigma V && \text{العمود الرابع - الصف الرابع} \\ &= E \sigma V && \text{العمود السادس - الصف الخامس} \\ &= C_3^+ \sigma V' && \text{العمود الخامس - الصف السادس} \end{aligned}$$

خواص المجموعة :

المجموعة هي قائمة من العناصر مثل :

١- العملية $G = g_1, g_2, g_3, \dots, g_n$ 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)

$$Eg = gE = g_i$$

٣- القائمة التي تحتوي علي التعاكس لكل عنصر من القائمة

$$E = g_i g_i^{-1}$$

٤- قاعدة الربط هي قاعدة مشتركة (جماعية) associative بحيث

$$(g_i g_j) g_k = g_i (g_j g_k)$$

٥- أن أي إرتباط لأي عنصرين في القائمة يجب أن يكون الناتج

نفسه عنصرا بالقائمة مثل $g_i g_j = g_k$ وتسمى 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 أولاً توضيح معني عناصر التطابق والتكافؤ :

١ - عنصر التماثل: يعرف بأنه العملية الفراغية التي تأخذ الجزئ

إلى ترتيب متكافئ .

٢ - عملية التماثل المتطابق $identical\ symmetry\ operation$ تعرف

بالعملية التي تأخذ الجزئ إلى 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 إلى

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 σ_h

٢ - مستوي افقي σ_v

- محاور أخرى غير المحور الرئيسي فيرمز لها بالرمز (n) وهي

التي تحدد العملية وتأخذ الرمز (C_n) إن وجدت في الجزئ .

- مستويات التماثل الرأسية التي تتصف الزاوية بين محورين من

المحاور (n) ويرمز لها بالرمز σ_d .

البحث عن مركز التماثل (i) :

يمكن أن يدخل مستوي التماثل الأفقي σ_h من خلال إرتباطه مع

الدوران حول المحور الرئيسي بمعنى حدوث عملية دوران يتبعها عملية

انعكاس .

كما يجب أن نضع في الاعتبار 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 $1/4$ تكتب C_4^1 .
- ب- في حالة دوران $1/2$ تكتب C_4^2 (كما في C_2^1 أو C_2).
- ج- في حالة دوران $3/4$ تكتب C_4^3 .

وبالنسبة للحركة الدورانية والتي يتبعها انعكاس من المستوي σ_h

- أ- في حالة دوران وانعكاس S_4^1
- ب- في حالة دوران نصف وانعكاس S_4^2
- ج- في حالة دوران $3/4$ وانعكاس S_4^3

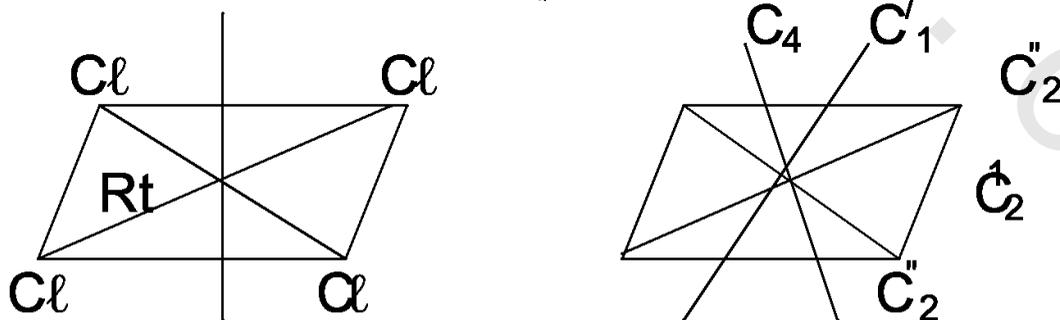
أمثلة :

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° - لأربع مرات حول المحور $90/360=4$).

٣- البحث عن المحاور الاخرى 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 (σ_h) .

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

٥- البحث عن مستويات رأسية أخرى :

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

ب- مستويان رأسيان 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 σ_h وفي هذه الحالة نلاحظ أن الدوران يأخذ ربع دائرة (90°) 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

الآتي :

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_4^4 - 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 :

σh	$2\sigma v$ تحتوي على $2C_2$	$2\sigma v$ تحتوي على $2C_2$
$2 C_2''$ محاور تتصف الزوايا	(i)	$2 S_4$ دوران انعكاس
E	$2 S_4$ بسبب الدوران تجاه عقرب الساعة	$2 C_2'$ محاور تمر بمنتصف جوانب المربعات

جدول (1) بعض مجموعات نقاط التماثل الهامة وعناصر تماثلها

عناصر التماثل	رمز المجموعة	عناصر التماثل	رمز المجموعة
$E, C_3, C_3^2, 6h, S_6, S_6^5$	C_{3h}	E, i	C_i
$E, C_2(z), C_2(4), C_2(x), I, \sigma_{xy}$	D_{2h}	E, C_2	C_2
σ_{x2}, σ_{y2}		$E, C_2, \sigma v, \sigma v'$	C_{2v}
$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, \sigma_h, 2S_5, 2S_5^3, 5\sigma v$	D_{5h}	$E, 2C_5, 3\sigma v$	C_{3v}

		$E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	C_{4v}
$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_6, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$	D_{6h}	$E, 2C_6, \infty\sigma_v$	$C_{\infty v}$
		E, C_2, i, σ_h	C_{2h}
$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	D_{2d}	$E, 8C_3, 6C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	T_d
$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2', 3C_2'', 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$			O_h

لنأخذ مثال توزيع لمجموعة C_{4v} ونرى 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	σ_v	σ_v'	σ_d	σ_d'
E	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	σ_v	σ_v'	σ_d	σ_d'
C_4^1	C_4^1	C_4^2	C_4^3	E	σ_d	σ_v	σ_d	σ_d'
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1	σ_v'	σ_d'	σ_v'	σ_v'
C_4^3	C_4^3	E	C_4^1	C_4^2	σ_d	σ_d	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_d	σ_v	σ_v'	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_d	σ_d	C_4^1	E	C_4^3	C_4^2
σ_d	σ_d	σ_d	σ_d	σ_d	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1
σ_d'	σ_d'	σ_d	σ_v'	σ_v	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 $120^\circ - \frac{1}{3}$ في اتجاه عقرب الساعة وبالتالي C_3^1

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

لا توجد محاور جانبية :

٢- المستويات :

- يوجد مستوي تماثل في المحور الرئيسي σ_v - رأسي

- لا يوجد مستوي تماثل أفقي σ_h

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 Octahedral Oh.

٨- الجزيئات التي لها محور تماثلي رئيسي :

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

ب- C_{nv} - الجزئ الذي يحتوي علي عدد (n) من مستويات

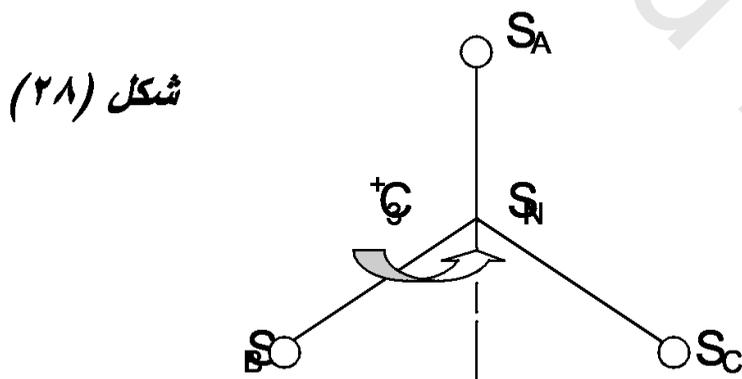
التماثلية الرئيسية ($n\sigma_v$)

- ج- C_{nh} - الجزئ الذي يحتوي علي مستوي أفقي واحد (σ_{hv}) إذا كان الجزئ يحتوي علي محور أو محاور ثانوية (جانبية) فإنه ينتمي إلي المجموعة D :
- أ- D_n - لا يوجد محور تماثل أفقي σ_n .
- ب- D_{nh} - يوجد محور تماثل أفقي σ_h .
- ج- D_n - لا يوجد محور تماثل أفقي ولكن يوجد محور تماثل σ_d
- د- S_{2n} - وجود C_n , S_n ولا يوجد عناصر تماثل أخرى .
- هـ- C_2 - وجود مستوي تماثل فقط ولا يوجد عناصر تماثل أخرى 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 كالاتي S_A, S_B, S_C انظر الشكل (٢٨).



والآن نتبع ماذا يحدث لهذه الدوال عندما تطبق عمليات التماثل علي

الجزئ :

تأثير عملية التماثل σ_v علي المدارات S^1



هذا التغيير يمكن التعبير عنه بالمصفوفة $D_{(\sigma_v)}$.

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad N\mathcal{S} \quad A\mathcal{S} \quad C\mathcal{S} \quad B\mathcal{S} \rightarrow \mathcal{S}_N, \mathcal{S}_A, \mathcal{S}_B, \mathcal{S}_C$$

أي أن المدارات قبل الانتقال \times المصفوف = المصفوفة لإحداث الانتقال .
المدارات بعد الانتقال :

هذه المصفوفة يرمز لها بالرمز $D_{(\sigma V)}$ وتسمى مثل هذه العملية σV
وبنفس الطريقة عمل مصفوفات تمثل العملية التماثلية .

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

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad N\mathcal{S} \quad A\mathcal{S} \quad B\mathcal{S} \quad C\mathcal{S} \rightarrow \mathcal{S}_N, \mathcal{S}_C, \mathcal{S}_A, \mathcal{S}_B$$

وكذلك العملية C_3^+ التي تعيد العملية إلي حالتها الأولى بعد التغير
في C_3^- :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \quad N\mathcal{S} \quad A\mathcal{S} \quad B\mathcal{S} \quad C\mathcal{S} \rightarrow \mathcal{S}_N, \mathcal{S}_B, \mathcal{S}_C, \mathcal{S}_A$$

ويرمز لهذه العملية بالمصفوفة DC_3^+ ، لذلك نكتب المصفوفة

هكذا :

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

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 :

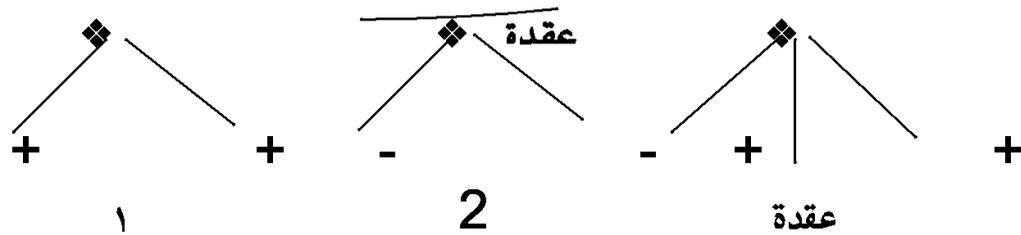
- عملية دوران C_3, C_3^+ للمجموعة C_{3v} لها نفس الخواص ويختلفا فقط في الاتجاه .
- الثلاث انعكاسات لهم نفس الخواص ويختلفا في الدوران .
- وباستخدام المدارات S في الجزئ المنتمي للمجموعة C_{3v} يمكن لنا معالجة تلك الملاحظات بعمل الآتي :

تجمع العناصر القطرية Diagonal في كل مصفوفة لنحصل علي :

$$X = \begin{matrix} D(E) & DC_3^+ & DC_3^- & D\sigma V & D\sigma V' & D\sigma V'' \end{matrix}$$

(ch-i) 4 1 1 2 2 2

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



شكل (٢٩)

ثلاثة نماذج لتمائلات مختلفة توضح العلاقات الخطية للمدارات 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 إلي الوضع التالي $D^3 = D^1 + D^2$.

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 $D \sigma$ $D \sigma'$ $D \sigma V''$

X 1 -1 0 0 0

وأخيرا المصفوفة D^1, D^2 لا يمكن إختزالها لذا يطلق عليها مصفوفات جامدة .

وعموما يمكن وضع قائمة خواص محتملة للمجموعة C_{3v} والتي 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) ← (2C₃) يدل علي وجود اثنين من C₃ لمحور دوران في المجموعة ومن الجدول يمكن توضيح بعض الحثيات :

- الأعمدة ذات الأرقام الثلاثة توضح عمليات التماثل E, 2C₃, 3σ_v والأعمدة تشير إلي تصنيف العملية .
- الحروف علي أقصى اليسار هي أسماء العمليات غير المختزلة D¹ - تمثيل أحادي الإتجاه ويمثل الحرف A وأما A₁, A₂ - 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 :

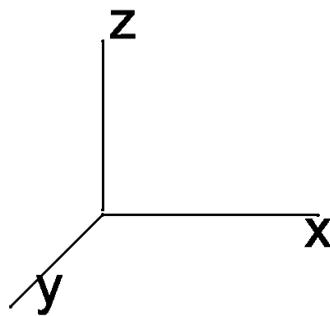
$$\text{عدد التمثيل غير المختزل} = \text{عدد الأنظمة}$$

في المجموعة C_{3v} بها ثلاث تنظيمات وثلاثة تمثيلات غير مختزلة وهي E, A₂, 2A₁.

١٠- انتقال أساس آخر :

لاحظ أن S₁, S_N يختلفان عن S₂, S₃ وبدلا من استخدام تلك الرموز سوف نستخدم المحاور الكارتيزية (X, Y, Z) بحيث تكون الذرة عند نقطة التلاقي. شكل (٣٠) .

تأثير σ_v - 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° فانه يحدث للمحاور التأثيرات التالية :

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

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

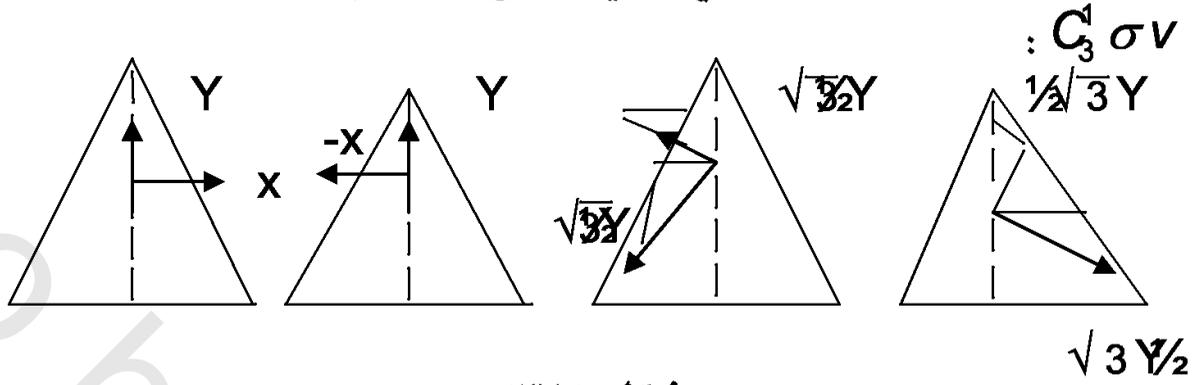
$$Z \rightarrow Z \text{ (بدون تغيير)}$$

لنحصل علي العلاقات التالية :

$$X \rightarrow \left(\frac{1}{2}X + \frac{1}{2}\sqrt{3}y\right) \left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}X - \frac{1}{2}y\right) Z, X, Y, Z \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

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

انظر الشكل (٣١) التالي الذي يوضح بالرسم هذه الانتقالات بتأثير



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 اتجاهات	3	0	0	1	1	1
X= 2 اتجاهين	2	-1	-1	0	0	0
		C_3	تصنيف	σ_v		تصنيف

وباستخدام التصنيف فان Class (الفصل)

$$X = \begin{matrix} 2 & -1 & 0 \end{matrix}$$

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 يبقى 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 $E, C_2, \sigma V, \sigma V'$.
- 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 :

$$\begin{array}{c|ccc} X & 1 & 0 & 0 \\ Y & 0 & 1 & 0 \\ Z & 0 & 0 & 1 \end{array} \quad \begin{array}{c|ccc} X & -1 & 0 & 0 \\ Y & 0 & -1 & 0 \\ Z & 0 & 0 & 1 \end{array} \quad \begin{array}{c|ccc} X & -1 & 0 & 0 \\ Y & 0 & 1 & 0 \\ Z & 0 & 0 & 1 \end{array} \quad \begin{array}{c|ccc} X & 1 & 0 & 0 \\ Y & 0 & -1 & 0 \\ Z & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

← تدل علي الإختزال من 3×3 إلي 2×2

ملاحظات علي كتابة المصفوفة:

- المصفوفة في (E) يجب أن يكون محورة من اليسار ويحتوي علي 1 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 :

$$\begin{array}{l} x = 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \\ y = 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \\ z = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \end{array}$$

يلاحظ من المصفوفة أن المصفوفة كلها (1×1) وبذلك تكون الأعداد هي الخواص نفسها لهذه المجموعة. ولذلك فإن التمثيل غير المختزل للمحاور Z, Y, X يعبر عنه بالرموز B_2, B_1, A .

ولماذا لم تستخدم E في التعبير عن أي من المحاور Z, Y, X الإجابة: لأن E تعبر عن علاقة بها مصفوفة 2×2 وهو لا يوجد في الحالة $C_2 V$.

مثال: اوجد الخواص X للمجموعة $C_3 V$ 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 $C_3 V$ وهي $E, C_3^+, C_3, \sigma, \sigma V, \sigma V'$

$$\begin{array}{ccc} DE & DC_3^+ & DC_3^- \\ \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| & \left| \begin{array}{ccc} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| & \left| \begin{array}{ccc} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| \end{array}$$

تمثل حالات التغير باستخدام المصفوفات :

المصفوفات موجودة في المثال :

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

نحدد خواص كل حالة بجمع كل حالة، بجمع الأعداد في محور

كل مصفوفة من اليسار لليمين :

$$\begin{array}{cccccc}
 D(E) & D(C_3) & D(C_3) & D(\sigma v) & D(\sigma v) & D(\sigma v) \\
 X=3 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\
 \underbrace{\hspace{10em}} & \text{تصنيف واحد} & & \underbrace{\hspace{10em}} & \text{تصنيف واحد} &
 \end{array}$$

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

$$\begin{array}{cccccc}
 x_2 = \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right| & \left| \begin{array}{cc} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{array} \right| & \left| \begin{array}{cc} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{array} \right| & \left| \begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right| & \left| \begin{array}{cc} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{array} \right| & \left| \begin{array}{cc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{array} \right| \\
 D(E) & D(C_3) & D(C_3) & D(\sigma v) & D(\sigma v) & D(\sigma v) \\
 x=2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0
 \end{array}$$

وبتصنيفها نحصل على الخواص: $X=2-1-1$

وهي تمثل عملية التطابق E حيث المصفوفات 2×2 .

جدول خواص المجموعة الكاملة :

جدول خواص المجموعة الكاملة $C_3 v$:

- التمثيل غير مختزل والمعبر عنه بالمحاور X, Y, Z في غاية الأهمية

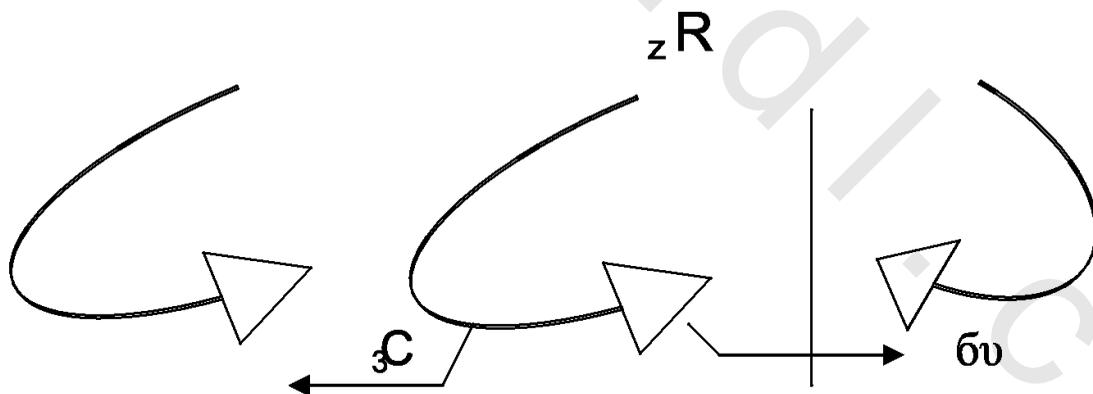
لأنه يحتوي على قائمة جداول الخواص.

- وبنفس الطريقة يمكن استخدامها علي دوال أخرى X^2 , XZ , Z^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 $Rz - Rz$. وهذا يعني أن $Rz = Rz$ وتكون الخاصة $x(C_3) = 1$.

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

استخدام جدول 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 كافي عن خواص الجزيئات .

التكاملات المتلاشية واللامتلاشية :

Vanishing and nonvanishing integral

$$I = \int f_1(r) f_2(r) dr \quad \text{: لنفترض التكامل التالي}$$

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

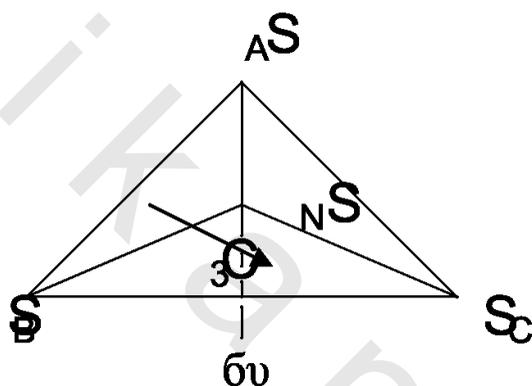
تداخل المدارات في جزئ الامونيا NH_3 :

وطريقة تعيين قاعدة التمثيل غير المختزل التي تنتمي إليها حاصل f_2 f_1 علي النحو التالي :

- حدد قاعدة التمثيل غير المختزل لكل من f_2 ، f_1 ثم نكتبها في صفين بترتيب العمليات .

- اكتب القيم المميزة المقابلة لحاصل ضرب f_2 ، f_1 وذلك بضرب السطرين (المحدد 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 الأولى f_1 بالحد A_1 والثانية f_2 من مكونات E لذا فانه من خواص C_3V أي أن :

$$\begin{array}{ccc} f_1: & 1 & 1 & 1 \\ f_2: & 2 & -1 & 0 \end{array}$$

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

$\times 1$ 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 :

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

وإذا كان صفر = C_1 فان التكامل يساوي صفر وفي المثال الذي نحن بصده الخواص هي 0, -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 المجموعة 1, 1, 1 والناتج هو 1, 1, 1 فعلي ذلك S, S_N 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 A_1 في جداول الخواص حيث أن f_3, f_2, f_1 يجب أن تحتوي قيم A_1 . في الجزئيات 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 .

العل

نعود إلي خواص Td في الجدول :

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

من الجدول نلاحظ أن :

x, d_{xy} من مكونات .

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