الباب السابع

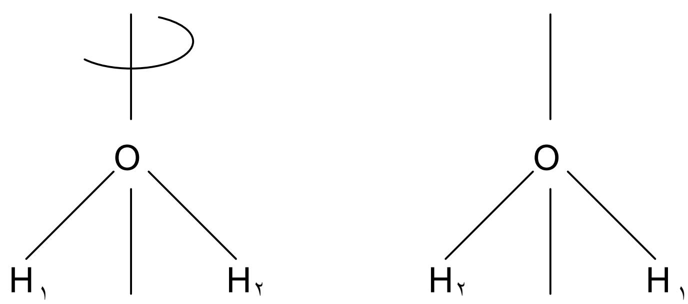
التماثل الجزيئي

Molecular Symmetry

■ عمليات وعناصر التماثل ■ عمليات التماثل المتتالية ■ مجموعات نقاط التماثل ■ تمثيل مجموعات نقاط التماثل ■ بعض التطبيقات المباشرة للتماثل الجزئي ■ تمارين

٧-١ مقدمة

إن المعالجة الكمة للجزيئات عديدة الذرات من الأمور الصعبة والمستهلكة للجهد والوقت بصورة تكاد تحد من قدرتنا علـى معالجـة الجزيئـات ذات الأهميـة الكيميائية. وتعتبر تطبيقات نظرية الكم لتعيين الخواص الجزيئية نتيجة مباشـرة لقدرتنا على تبسيط هذه الحسابات المعقدة. وهذا التبسيط يتم إمـا عـن طريـق مجموعة من الفروض التقريبية أو باسـتنباط علاقـات تـؤدي إلـى اختـزال الحسابات. ويعتبر التماثل الجزيئي من أهم الطرق التـي تـؤدي إلـى تبـسيط الحسابات وتحويل المعضلة التي قد تبدو مستحيلة الحل إلى صورة يمكن حلهـا بسهولة ويسر. وفي بعض الأحوال قد لا نحتاج حتى إلى الحل الرياضي حيـث يقدم لنا التماثل إجابات فورية بمجرد التعرف على العلاقات الأساسية الموجودة بين أجزاء الجزيء الواحد.



شكل (٧ - ١): دوران جزيء الماء حول محور تماثل.

وكلمة **تماثل** Symmetry تعني في مفهومنا التماثـل الفراغـي Spatial Symmetry للجزيء حيث تشغل الأنوية إحداثيات ثابتة في الفـراغ تمثـل وضع الاتزان بالنسبة لها. وتعبير" **عملية تماثل** " تعني عملية تغيير فراغي تتم على الجزيء بحيث لا يمكن تمييز الوضع النهائي فيزيائيا عن الوضع الأصلي

وبدون أن تتأثر المسافات البينية والزوايـا (الإحـداثيات الداخليـة internal coordinate) في الجزيء. وكمثال على ذلك افترض جـزيء المـاء H_2O الموضح بالشكل (٧ -١) وافترض عملية التماثل التي تؤدي إلى دوران الجزيء بمقدار °١٨٠ حول المحور المنصف للزاوية HOH . وكما هو واضح فإننا لا يمكن أن نميز الوضع النهائي عن الوضع الأصلي للجزيء . والمحور الذي تم حوله الدوران هو مثال لما يسمى **عنـصر التماثـل** Symmetry element . لاحظ أن عملية التماثل وعنصر التماثل شيئان مختلفان رغم انهمـا مرتبطـان ارتباطا وثيقا. فعنصر التماثل هو وحدة هندسية (نقطة - خـط - مـستوى) وتتم عملية التماثل بالنسبة لهذه الوحدة الهندسية .

لو دققنا النظر في الشكل (٧ -١) نلاحظ أن الوضعين قبل وبعد الدوران لا يمكن التمييز بينهما فيزيائيا إلا عن طريق الترقيم. وحيث إن الخواص الفيزيائية للجزيئات لا يمكن أن تعتمد على طريقة الترقيم التي نستخدمها، فإننا يجـب أن نفترض أن الجهد المؤثر على الإلكترونات في أي من الوضـعين الموضـحين بالشكل (٧ -١) متساو تماما. وبالتالي فإن مؤثر الطاقة لجزيء الماء لا يتـأثر نتيجة لعملية الدوران وهو ثابت تماما بغض النظر عن أي وضع من الوضعين بالشكل (٧ - ١) يمثل جزيء الماء. ولإثبات ذلك ، دعنا نفترض عملية تماثـل $\hat{R}$ تؤثر على معادلة شرودنجر لجزيء ما بالصورة

$$\hat{R}\hat{H}\Psi = \hat{R}E\Psi \qquad (٧ - ١)$$

وحيث أن مؤثر الطاقة لا يتأثر بأي عملية تماثل فإن (١ - ٧) يمكن أن تكتـب بالصورة :

$$\hat{H}\hat{R}\Psi = E\hat{R}\Psi \qquad (٧ - ٢)$$

وهذا يعني أن $\hat{R}\Psi$ هي داله مميزة لمؤثر الطاقة للجزيء ولها نفـس القيمـة المميزة E تماما كالدالة Ψ . ولكي يتحقق ذلك فإن كل الذي يمكن أن تفعله $\hat{R}$ للدالة Ψ هو ضربها بمقدار ثابت c أي أن :

$$\hat{R}\,\Psi = c\,\Psi \qquad (٣ - ٧)$$

حيث c هو مقدار ثابت حقيقي أو تخيلي. ولكن شرط المعايرة يؤكد أن :

$$\left\langle c^{*}\Psi \middle| c\Psi \right\rangle = ١$$

$$cc^{*}\left\langle \Psi \middle| \Psi \right\rangle = ١ \qquad (٤ - ٧)$$

وحيث أن Ψ معايرة للواحد الصحيحة فإن $cc^{*} = ١$. أي أن $|c|$ لا يمكـن أن تأخذ إلا قيمة واحدة فقط وهي الوحدة. أي أن دالـه الموجـة Ψ إمـا متماثلـة ($c = ١$) أو غير متماثلة ($c = -١$) بالنسبة لأي عملية تماثل. ولكنها وفي جميع الأحوال لابد وان تكون داله مميزة لمؤثر عملية التماثل (تحقق المعادلة ٣ - ٧).

٧-٢ عمليات وعناصر التماثل

Symmetry Elements and Operation

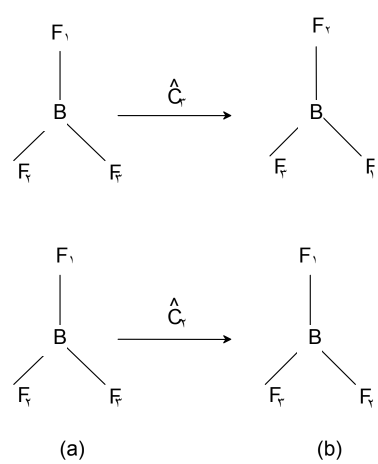
هناك خمسة أنواع من عمليات التماثل ويقابل كل عملية منها عنصر من عناصر التماثل، وتتميز كل عملية تماثل والعنصر المقابل لها بنفس الرمـز. وسـنفرق بينهما بوضع علامة ∧ (مؤثر) على رمز عملية التماثل. فمثلا عملية الدوران حول محور سنرمز لها بالرمز $\hat{C}$ ومحور الدوران ذاته (عنـصر التماثـل) سنرمز له بالرمز C.

١- عملية التطابق $\hat{E}$ Identity

وهي العملية التي تؤدي إلى ترك النظام بدون أدنى تغير أو بمعنى أكثر وضوحا هي العملية التي تؤدي إلى عمل اللاشئ و وجود $\hat{E}$ له سبب رياضي بحت كما سوف يتضح لنا في الفصول القادمة.

٢- عملية الدوران حول محور $\hat{C}_n$ **n-Fold axis of symmetry**

وفي هذه العملية يتم دوران النظام حول محور تماثل C_n بزاوية قدرها $360^o / n$ على أن يكون الوضع النهائي للنظام لا يمكن تمييزه عن الوضع الابتدائي له. وفي هذه الحالة يقال أن للنظام محور دوران من الرتبة n . فمثلا تخيل جزيء BF_3 الموضح بالشكل (٧ - ٢) فإن عملية الدوران حول المحور العمودي على مستوى الجزيء والمار خلال ذرة البورون هي عملية تماثل إذا ما تمت بزاوية قدرها $120^o = \frac{360^o}{3}$. فالدوران حول هذا المحور بزاوية 120° ينقل الجزيء من الوضع (a) إلى الوضع (b) المشابه له تماما. وعلى ذلك فإن محور الدوران يسمى C_3 أو محور دوران من الرتبة ٣. كما أن الجزيء BF_3 له عناصر دوران أخرى. فتخيل مثلا

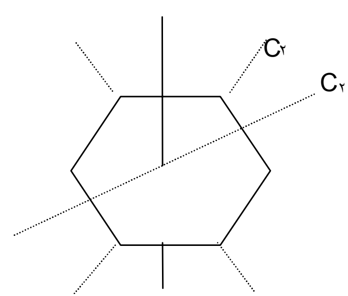


شكل (٧ - ٢): عملية دوران جزيء BF_3 حول محور C_3 و محور C_2

عملية الدوران حول أي من روابط F - B فإذا تمت هذه العملية بزاوية دوران قدرها ١٨٠° = ٢ / ٣٦٠° فإننا ننتهي إلى وضع متماثل تماما مع الوضع الأصلي. وبذلك فإن هناك ثلاثة محاور تماثل من النوع C_2 وكل منها يمر بأحد الروابط F - B.

افترض جزيء سداسي الشكل كالبنزين مثلا فإن المحور العمودي على مستوى الجزيء والمار بمركز ثقله هو محور دوران متعدد الرتب فهو C_6 , C_3 , C_2.

كما يوضح الشكل (٧ - ٣) أن للبنزين العديد من محاور الدوران ذات الرتبة ٢ أي C_2. وفي مثل هذه الحالة - أي تعدد محاور الدوران واختلاف رتبها - فإن المحور المتمتع بأعلى رتبه (C_6 في حالتنا هذه) يسمى محور الدوران الرئيسي principle axis



شكل (٧ - ٣): محاور الدوران المتعددة للشكل السداسي

٣- مستوى تماثل σ Plane of Symmetry

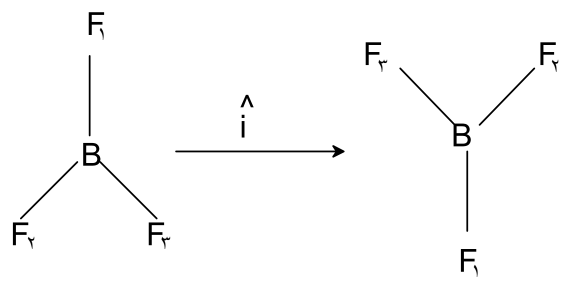
يعتبر مستوى ما كمستوى تماثل فيما لو أن انعكاس كل الأنوية خلال هذا المستوى يؤدي إلى وضع لا يمكن تمييزه عن الوضع الأصلي للجزيء. وإذا ما وقع محور الدوران الرئيسي في مستوى تماثل فإن هذا المستوى

يسمى مستوى رأسي vertical ويرمز له بالرمز σ_v . ومثال علـى ذلـك المستوى المنصف للزاوية HOH في جزيء الماء. أما إذا كـان مـستوى التماثل عمودي على محور الدوران الرئيسي فإن مستوى التماثـل يـسمى مستوى أفقي horizontal ويرمز له بالرمز σ_h . ومثال على ذلك مستوى الجزيء BF_3 (وهو المستوى المحتوي على جميع الذرات وعمودي علـى المحور C_3). وعلى ذلك فإن جزيء BF_3 يحتوي على مستوى واحد σ_h وثلاث مستويات σ_v (العمودية على مستوى الجزيء والمارة بأحد الروابط B - F).

٤- **الانعكاس خلال مركز التماثل**

Inversions through the center of symmetry

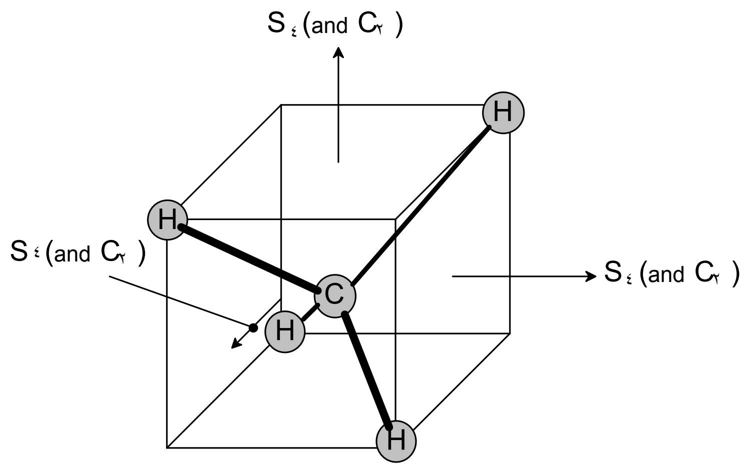
يقال إن جزيء ما له مركز تماثل فيما لو أن كل نقطة من نقاط الجـزيء عند إحداثيات(x ,y , z) مقاسة من هذا المركز لها نقطة مشابه تماما عنـد (- x , -y , -z). وعملية الانعكاس خلال مركز التماثل هي عملية التبديل بين هذه النقاط المتشابهة خلال المركز. افترض مثلا جزيء BF_3 لو كـان مركز التماثل عند ذرة البورون فإن انعكاس الأنوية خـلال هـذا المركـز يؤدي إلى الشكل (٧ - ٤ ب) وهو مميز طبعـا عـن الـشكل (٧ - ٤ أ) وعلى ذلك فإن هذه العملية ليست عملية تماثل، وجـزيء BF_3 لـيس لـه مركز تماثل. ومن جهة أخرى فإن جزيء SF_6 له مركز تماثـل تـنعكس خلاله كل نواة إلى وضع مشابه تماما ولا يمكـن تمييـزه عـن الوضـع الأصلي.



شكل (٧ - ٤): تأثير عملية الانعكاس خلال المركز على جزيء $BF_٣$

٥- عملية الدوران والانعكاس Ŝ Rotation - Reflection axis

وهذه العملية عملية مركبه تتم على مرحلتين، الأولى عمليـة دوران حـول محور بزاوية $٣٦٠^\circ/n$ يعقبها عملية انعكاس في مستوى عمودي على محور الدوران. ويرمز لعنصر التماثل في هذه الحالة بالرمز S_n. ومن الواضح أنه لو أن نظاما ما له محور تماثل C_n ومستوى تماثل عمـودي علـى هـذا المحور σ_h فإن محور التماثل هو أيضا محور دوران وانعكاس S_n . ومثال على ذلك محور الدوران $C_٣$ في جزيء $BF_٣$ حيث إن هذا المحـور هـو أيضا $S_٣$. ولكن هذا ليس شرطا حيث إن هناك مركبات يكون فيها محـور الدوران والانعكاس S ليس بمحور تماثل. ومثال على ذلك جزيء الميثـان $CH_٤$ فهذا الجزيء به ثلاثة محاور دوران انعكاسية $S_٤$. ويوضح الـشكل (٧ - ٥) هذه العملية حول أحد هذه المحاور.



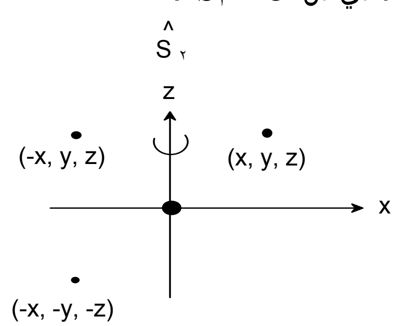
شكل(٧ - ٥): بعض عناصر التماثل في جزيء الميثان

مثـــــال ٧ -١:

إذا كانت عمليتا تماثل مختلفتان تؤديان إلى نفس النتيجة النهائية فإنـه يقـال أن هاتين العمليتين متكافئتان. اثبت أن : أولا: $\hat{S}_١ = \hat{\sigma}$ ثانيا: $\hat{S}_٢ = \hat{i}$

الحـــــل :

إن عملية $\hat{S}_١$ تعني دوران حول محور بزاوية ٣٦٠° يعقبها انعكاس في مستوى عمودي على محور الدوران. وحيث إن الدوران بزاوية ٣٦٠° يعني الوصـول بالنظام إلى وضعه الأصلي فإن $\hat{S}_١$ تعني في الحقيقة عمليـة الانعكـاس فـي المستوى العمودي فقط . أي أن $\hat{S}_١ = \hat{\sigma}$.



افترض نظام الإحداثيات الموضح بالشكل حيث المحور S_2 هو المحور z فـإن عمليـة الـدوران بزاويـة 180° تنقـل النقطـة (x , y , z) إلـى النقطـة (-x , y , z) . أما عملية الانعكاس في المستوى (xy) العمودي فإنها تنقـل النقطة إلى الإحداثيات (-x , -y , -z) أي أن نتيجـة عمليـة $\hat{S}_2$ هـي نقـل الإحداثيات من (x , y , z) إلى (-x , -y , -z) وهي نفس النتيجة لو أجرينـا عملية انعكاس خلال مركز التماثل i أي أن :

$$\hat{S}_2 = \hat{i}$$

إن إجراء عملية تماثل ما على جزيء لابد وأن تؤدي في النهاية إلى وضـع لا يمكن تمييزه عن الوضع الأصلي للجزيء، ولا يمكن أن تـؤدي إلـى انتقـال الجزيء من مكان إلى آخر. أي أن مركز الثقل center of mass لابـد وان يكون له نفس المكان (الإحداثيات) قبل وبعد إجراء عملية التماثل. وعند إجـراء عملية $\hat{C}_n$ فإن النقاط الواقعة على المحور C_n هي فقط التي لا تتـأثر بعمليـة الدوران. إذا فإننا نستنتج أن مركز الثقل يقع على محور الدوران C_n . وبالمثل عند إجراء عملية انعكاس خلال مركز التماثل فإن النقطة الوحيدة التي لا تنعكس هي نقطة المركز ذاتها. أي أن مركز الثقل لابد وان ينطبق على مركز التماثل. وبالمثل فإن مستوى التماثل لابد وان يحتوي على مركز الثقل. ومحور الدوران S_n لابد وان يحتوي أيضا على مركز الثقل. ومما سبق يتضح أن هناك نقطـة واحدة، وواحدة فقط تعتبر عاملا مشتركا بين جميع عمليات التماثل لجزيء ما. هذه النقطة هي مركز الثقل وهي نقطة تقاطع جميع عناصر التماثل في الجزيء (ومن هنا اشتق الاسم مجموعة النقطة point group).

٣-٧ عمليات التماثل المتتالية

Successive Symmetry Operations

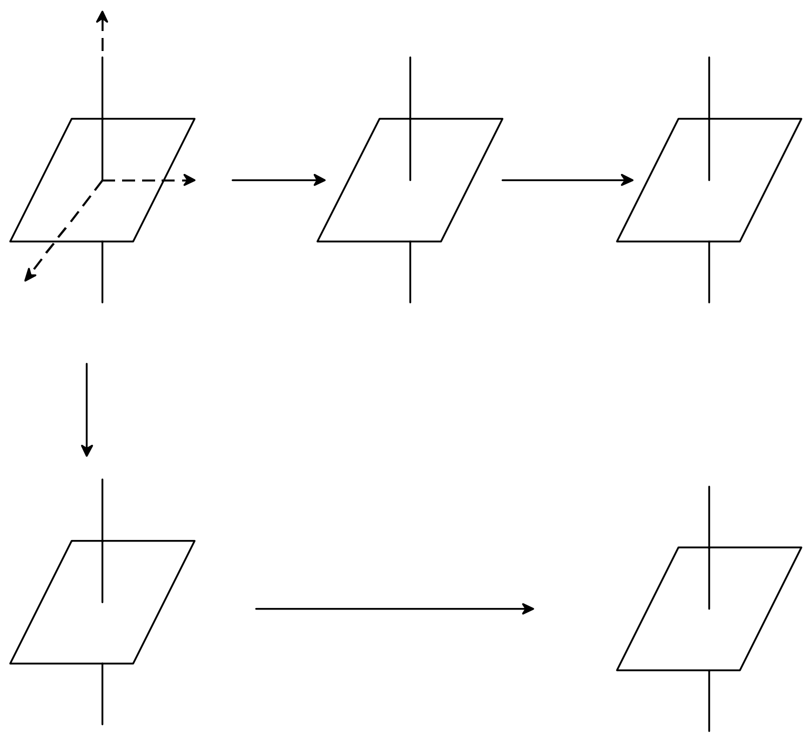
يمكن النظر إلى عمليات التماثل على أنها مؤثرات تؤدي إلى تغير وضع نقطة ما في الفراغ. ويمكن تعريف حاصل ضرب مؤثرين من هذه المؤثرات على انه التأثير المتتالي لهذين المؤثرين على نظام ما. وبذلك فإن جميع قواعد أسس استخدام المؤثرات تصبح فعالة في هذه الحالة ويجب اتباعها.

ولتفهم هذا المعنى بصورة أعمق دعنا نرجع إلى الجزيء $BF_٣$ فإن حاصل الضرب $\hat{C}_٣\hat{C}_٣ = \hat{C}_٣^٢$ يمثل عملية تماثل تؤدي إلى دوران الجزيء بزاوية ٢٤٠° . أما العملية $\hat{C}_٣\hat{C}_٣\hat{C}_٣ = \hat{C}_٣^٣$ فهي تؤدي إلى دوران الجزيء بمقدار ٣٦٠° أي رجوعه إلى وضعه الأصلي وبذلك نقول أن $\hat{C}_٣^٣$ يكافئ عملية التطابق فيما لو أجريت على الجزيء أي أن $\hat{C}_٣^٣ = \hat{E}$.

والآن دعنا ندرس معنى العمليات المتتالية $\hat{\sigma}\hat{\sigma} = \hat{\sigma}^٢$ فإن الانعكاس خلال مستوى مرتين متتاليتين يرجع جميع النقط إلى وضعها الأصلي. وكأن العملية التي أجريت هي عملية التطابق أي أن $\hat{\sigma}^٢ = \hat{E}$. ونفس الشيء يمكن أيضا إثباته للانعكاس المتتالي خلال مركز التماثل $\hat{i}^٢ = \hat{E}$. وعموما فإننا يمكن أن نكتب العلاقات التالية

$\hat{\sigma}^n = \hat{E} \;,\; \hat{i}^n = \hat{E}$ عندما تكون n زوجي

$\hat{\sigma}^m = \hat{\sigma} \;,\; \hat{i}^m = \hat{i}$ عندما تكون m فردي



شكل (٧ - ٦) : عمليات تماثل متتالية على جزيء SF_6

ويجرنا ما سبق إلى السؤال الهام المرتبط أساسا بخواص المؤثرات ألا وهو: هل عمليات التماثل تتبادل commute مع بعضها البعض دائما ؟ أي أنه لـو أن $\hat{S}, \hat{R}$ هما عمليتا تماثل فالسؤال هو هل $\hat{R}\hat{S} = \hat{S}\hat{R}$ ؟ وللإجابـة علـى هـذا السؤال دعنا ندرس العملية المتتالية الموضحة فـي الـشكل (٧ - ٦) لجـزيء SF_6. فكما هو واضح فإن: $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x) \neq \hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$ أي أن عمليـات التماثل ليس من الشرط أن تتبادل مع بعضها البعض.

ونخلص من هذا الفصل بان حاصل ضرب أي عمليتي تماثل هـو عمليـة تماثل أيضا لنفس النظام. وحاصل الضرب هذا يتبع قواعـد أسـس المـؤثرات

والمجموعات الرياضية. وتكون عمليات التماثل التي يمكن تعريفها لنظـام مـا مجموعة كاملة تسمى **مجموعة التماثل**. وتتكون مجموعة التماثـل مـن عـدة عناصر $\hat{E}, \hat{S}, \hat{\sigma}, \hat{C}$.... كل منها يمثل عملية تماثل وتحقق فيما بينها الـشروط التالية:

١ - حاصل ضرب أي عنصرين من عناصر المجموعة هو أيضا عنصر مـن عناصر نفس المجموعة أي أن $\hat{A}\hat{B} = \hat{C}$ حيث $\hat{C}$ هو أيضا عنـصر من عناصر المجموعة.

٢ - تتبع عناصر المجموعة الواحدة قانون التوافق الحسابي :

$$\hat{A}\hat{B}\hat{C} = \hat{A}\left(\hat{B}\hat{C}\right) = \left(\hat{A}\hat{B}\right)\hat{C}$$

٣ - تعتبر E أحد عناصر المجموعة حيث $\hat{A}\hat{E} = \hat{E}\hat{A}$ لأي عنصر مـن عناصر المجموعة $\hat{A}$.

٤ - يمكن تعريف مقلوب لكل عنصر من عناصر المجموعة بحيث إن :

$$\hat{A}\hat{A}^{-١} = \hat{A}^{-١}\hat{A} = \hat{E}$$

٥ - لا يشترط أن تتبادل عناصر المجموعة الواحدة مع بعضها البعض أي أن $\hat{A}\hat{B}$ ليس من الضرورة أن يساوي $\hat{B}\hat{A}$.

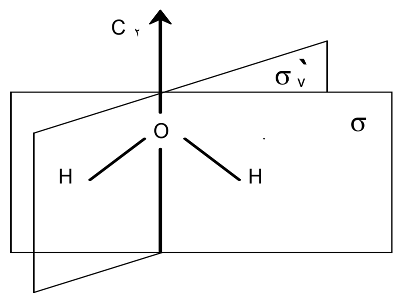
مثـــــال ٧ - ٢:

أثبت أن عمليات التماثل التالية: $\hat{C}_٢ , \sigma_v , \sigma_v^\backslash , E$ تكون مجموعة تماثل.

الحـــــل :

لنأخذ جزيء $H_٢O$ كمجال لتطبيق عمليـات التماثـل ولنفتـرض أن مـستوى الجزيء هو المستوى σ_V أما المستوى $\sigma_V^\backslash$ فهو المستوى المنـصف للزاويـة HOH ولنبدأ في اشتقاق ما يسمى بجدول الضرب حيث يكون لهـذا الجـدول أعمده عددها = عدد الأسطر = عدد عناصر المجموعة.

وفي حالتنا هذه فإن الجدول يكون 4 × ٤ ، يتصدر كل سطر وكل عمود اسم عملية التماثل والخانة المناسبة من تقاطع كل سطر مع عمود تمثل عملية متتالية نتيجتها تكتب في هذه الخانة:



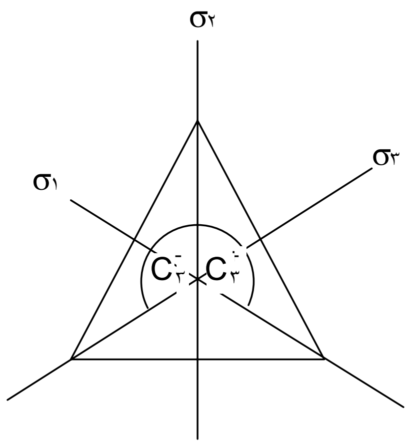
	العملية الثانية			
العملية الأولى	$\hat{E}$	$\hat{C}_٢$	σ_v	$\sigma_v^\backslash$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_٢$	σ_v	$\sigma_v^\backslash$
$\hat{C}_٢$	$\hat{C}_٢$	$\hat{E}$	$\sigma_v^\backslash$	σ_v
σ_v	σ_v	$\sigma_v^\backslash$	$\hat{E}$	$\hat{C}_٢$
$\sigma_v^\backslash$	$\sigma_v^\backslash$	σ_v	$\hat{C}_٢$	$\hat{E}$

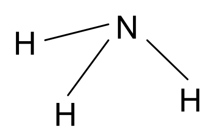
نلاحظ أولا أن حاصل ضرب $\hat{E}\hat{A} = \hat{A}\hat{E}$ لأي عملية تماثل $\hat{A}$. ثم إن جميع العناصر القطرية في الجدول ($a_{١١} = a_{٢٢} = a_{٣٣} = E$) تساوي **اللاشئ E**. أي أن حاصل ضرب أي عنصر تماثل في نفسه يساوي عملية اللاشئ. ونلاحظ أيضا أن هذا الجدول متماثل حول المحور القطري. وحيث إن جميع الشروط الخمسة اللازمة لتعريف مجموعة رياضية قد تحققت فان العناصر $C_٢$, σ_v , E , $\sigma_v^\backslash$ تكون مجموعة تماثل.

يتضح من المثال السابق أن مجموعة عمليات التماثل التي تنقل النظام مـن حالة إلى حالة مطابقة تمامـا لحالتـه الأصـلية تكـون " **مجموعـة تماثـل** " **symmetry group** حيث تستخدم كلمة "مجموعة " بمعناها الرياضي الكامل. والتي يجب أن تحقق عناصرها فيما بينها الشروط الخمسة سالفة الـذكر. هـذه المجموعة المكونة من عدد n من العناصر تسمى مجموعـة مـن الرتبـة n. وتتحقق الشروط الرياضية الخمسة كلها لمجموعة ما باشتقاقنا لـ " **جدول ضرب التماثل** " **Symmetry multiplication table**. ومن أهم فوائد مثـل هـذا الجدول أنه يساعد على اكتشاف أي عنصر تماثل غائب عن المجموعة الأصلية. ففي المركبات عالية التماثل يكون التعرف على جميع عناصـر التماثـل -فـي الغالب- غاية في الصعوبة. ومن هنا فإن اشتقاق جدول حاصل ضرب التماثل يكون ذو فائدة عظيمة لاستكمال التعرف على عناصر التماثل. فمـثلا بالنـسبة لجزيء الميثان الموضح بالشكل (٧ - ٥) فإنه من السهل التعرف على وجـود عناصر التماثل $٢C_٣$, $٣C_٢$, σ_h , $٣\sigma_v$. ولكن ليس من الواضح وبنفس الدرجة أن هذا الجزيء يحتوي على محاور $٢S_٣$ ويمكن اكتشاف وجود هذه المحـاور بعد اشتقاق جدول حاصل ضرب التماثل.

مثـــــال ٧ - ٣:

تعرف على جميع عناصر التماثل الموجودة في جزيء النشادر الموضح بالرسم واشتق جدول حاصل ضرب التماثل لهذه المجموعة .





الحـــــــل :

عمليات التماثل لجزيء $NH_٣$ هي :

٢$C_٣$ عملية الدوران حول المحور z بزاويـة ١٢٠° ويمكـن أن تـتم عملية الدوران هذه

($C_٣^+$, $C_٣^-$) في اتجاه عقارب الساعة أو في اتجاه معاكس وبذلك يجب أن نميز بين عنصري التماثل $C_٣^-$, $C_٣^+$ كعنصرين مختلفين حيث إن نتيجة كل عملية مع أنها متطابقة مع الوضع الأصلي إلا أنها مختلفة في طريقة الوصول إلى هذا الوضع .

٣σ_v انعكاس في مستوى التماثل الرأسي المار بذرة النيتروجين و أحد ذرات الهيدروجين N - H

E عملية التطابق .

أي أن عناصر هذه المجموعة هي ٦ ويمكن اشتقاق جدول حاصـل ضـرب التماثل التالي:

	E	$C_٣^+$	$C_٣^-$	$\sigma_١$	$\sigma_٢$	$\sigma_٣$
E	E	$C_٣^+$	$C_٣^-$	$\sigma_١$	$\sigma_٢$	$\sigma_٣$
$C_٣^+$	$C_٣^+$	$C_٣^-$	E	$\sigma_٢$	$\sigma_٣$	$\sigma_١$
$C_٣^-$	$C_٣^-$	E	$C_٣^+$	$\sigma_٣$	$\sigma_١$	$\sigma_٢$
$\sigma_١$	$\sigma_١$	$\sigma_٢$	$\sigma_٣$	E	$C_٣^-$	$C_٣^+$
$\sigma_٢$	$\sigma_٢$	$\sigma_٣$	$\sigma_١$	$C_٣^+$	E	$C_٣^-$
$\sigma_٣$	$\sigma_٣$	$\sigma_١$	$\sigma_٢$	$C_٣^-$	$C_٣^+$	E

٧-٤ مجموعات نقاط التماثل

Symmetry Point Groups

أوضحنا في الفصل السابق أن مجموعة عمليات التماثل التي يمكن تنفيذها في نظام ما و تؤدي إلى وضع نهائي متطابق مع الوضع الأصلي تسمى مجموعة تماثل. وتقسم وتصنف الجزيئات (حسب عمليات التماثل المتاحة لكل منها) تبعا لمجموعات نقاط التماثل التابعة لها. ويوضح الجدول (٧ - ١) بعض هذه المجموعات مع عناصر تماثلها. ولمجرد التبسيط فإن هذه المجموعات يمكن تقسيمها إلى أربع شعب رئيسية هي:

أولا : مجموعات لا تحتوي على محاور دوران C_n وهي : $C_١$, C_S , C_i

ثانيا : مجموعات بها محور دوران واحد فقط C_n وهي: C_n ,$C_{n\,v}$,$C_{n\,h}$, $C_{٢n}$

ثالثا : مجموعات لها محور دوران واحد C_n وعدد n من محاور $C_٢$ وهي:
D_n , $D_{n\,h}$, $D_{n\,d}$

رابعا : مجموعات بها اكثر من محور دوران رئيسي C_n ($n > ٢$) وهي :
T_d, T, T_h , O_h , O

وننتقل الآن إلى السؤال الهام وهو كيف نتعرف على مجموعة نقطة التماثل التي يتبعها جزيء ما ؟ والإجابة المباشرة على هذا السؤال هي أنه يجب علينا التعرف على جميع عناصر التماثل في هذا الجزيء ثم مضاهاتها بالجدول

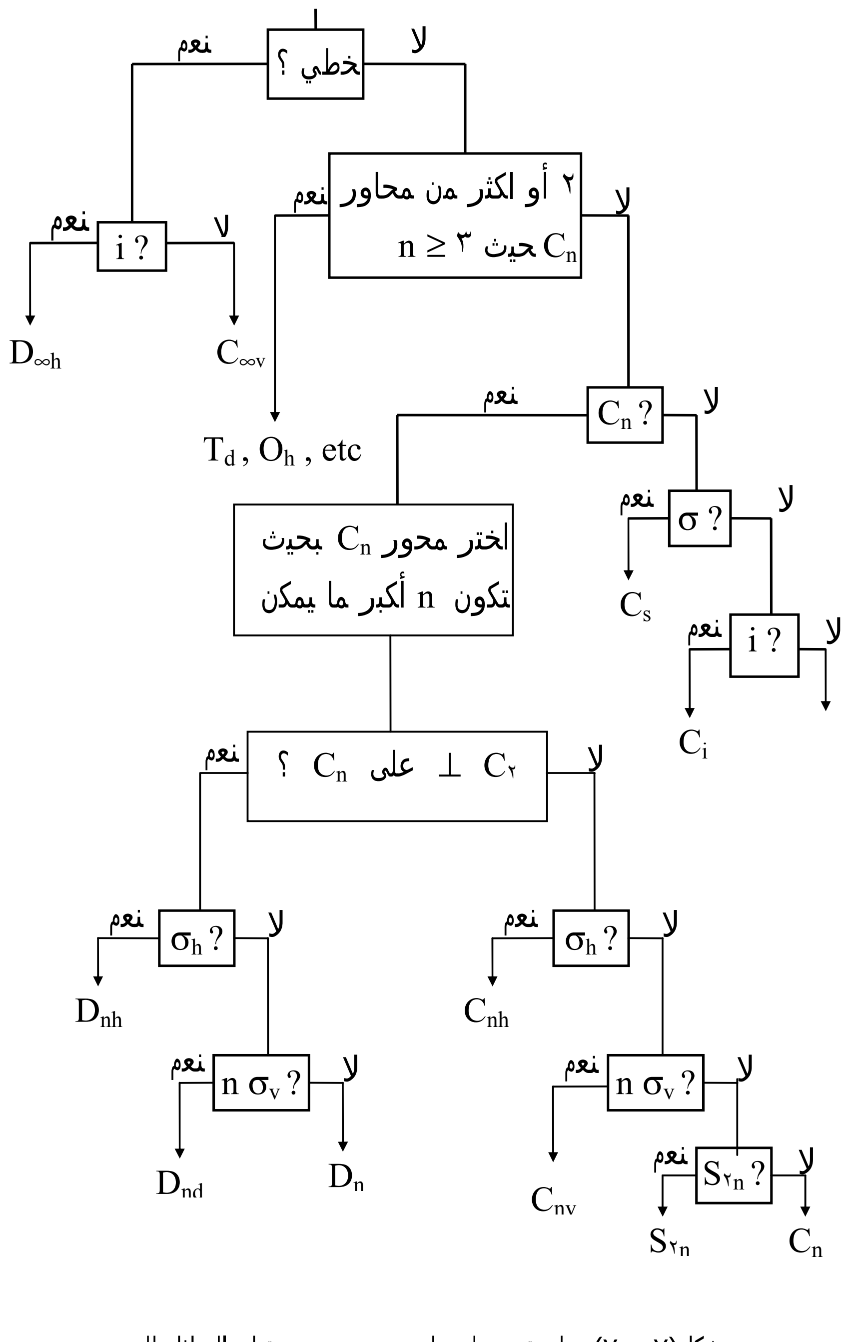
(٧ - ١) لمعرفة المجموعة التابعة لها. ولكن هذه العملية في أغلب الأحيان في غاية الصعوبة، ومن الجائز السهو عن عنصر أو أكثر من عناصر المجموعة.

جدول(٧ - ١): بعض مجموعات نقاط التماثل الهامة و عناصر تماثلها.

رمز المجموعة	عناصر التماثل	رمز المجموعة	عناصر التماثل
C_i	E, i	$C_{٣h}$	$E, C_٣, C_٣^٢, \sigma_h, S_٣, S_٣^٥$
$C_٢$	$E, C_٢$	$D_{٢h}$	$E, C_٢(z), C_٢(y), C_٢(x), i, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$
$C_{٢v}$	$E, C_٢, \sigma_v (xy), \sigma`_v (yz)$	$D_{٥h}$	$E, ٢C_٥, ٢C_٥^٢, ٥C_٢, \sigma_h, ٢S_٥, ٢S_٥^٣, ٥\sigma_v$
$C_{٣v}$	$E, ٢C_٣, ٣\sigma v$	$D_{٦h}$	$E, ٢C_٦, ٢C_٣, C_٢, ٣C`_٢, ٣C``_٢, i, ٢S_٣, ٢S_٦, \sigma_h, ٣\sigma_d, ٣\sigma_v$
$C_{٤v}$	$E, ٢C_٤, C_٢, ٢\sigma_v, ٢\sigma_d$	$D_{٢d}$	$E, ٢S_٤, C_٢, ٢C`_٢, ٢\sigma_d$
$C_{\infty v}$	$E, ٢C_\infty, \infty\sigma_v$	T_d	$E, ٨C_٣, ٣C_٢, ٦S_٤, ٦\sigma_d$
$C_{٢h}$	$E, C_٢, i, \sigma_h$	O_h	$E, ٨C_٣, ٦C_٢, ٦C_٤, ٣C`_٢ \neq ٣C_٤^٢, i, ٦S_٤, ٨S_٦, ٣\sigma_h, ٦\sigma_d$

ولهذا السبب قدم العلماء عدة طرق منظمة لتعيين مجموعة نقطـة التماثـل لأي جزيء. وسوف نقدم هنا أحد هذه الطرق* وهي الموضـحة فـي الـشكل (٧ - ٧) . تبدأ هذه الطريقة أولا باستبعاد الجزيئات الخطية فإذا كان الجـزيء خطيا فهو يحتوي على محور دوران من الرتبة ∞ أي C_∞ فإذا كـان هنـاك مركز تماثل (مثل $H_٢$, $N_٢$..... , $C_٢$) فالجزيء يتبع مجموعة $D_{\infty h}$. أمـا إذا كان لا يوجد مركز تماثل (مثل HCN , CO ...) فالجزيء يتبع مجموعة $C_{\infty v}$ إذا كان الجزيء غير خطي فنبدأ بالبحث عن محـاور دوران C_n ($n \geq ٣$) إذا وجدت فإن الجزيء يتبع مجموعات الشعبة الرابعة أما إذا لم توجد هذه المحاور

*J. B. Calvert, Am. J. Phys., ٣١, ٥٦٩, (١٩٦٣)



شكل(٧ - ٧): طريقه منظمه لتعيين مجموعة نقطة التماثل للجزيء.

فنبحث عن أي محور C_n فإن لم يوجد فإن الجزيء يتبع أحد مجموعات الشعبة الأولى.

أما إذا وجد على الأقل أحد محاور C_n فإننا ننتقي المحور C_n بـأعلى رتبـة ونعتبره محور التماثل الرئيسي. ثم نبحث بعد ذلك عن عدد n من محـاور $C_٢$ المتعامدة مع محور الدوران الرئيسي. فإن وجدوا، فان الجـزيء يتبـع أحـد مجموعات الشعبة الثانية. و إن لم يوجدوا فإن الجزيء تابع لإحدى مجموعـات الشعبة الثالثة.

قد تبدو هذه الطريقة لأول وهله صعبة ولكنها في الحقيقة منظمة لدرجة يصعب معها الخطأ. فهي لا تلزم بالبحث عن كل عناصر المجموعة بل تبحث فقط عن العنصر (العناصر) الذي يؤدي إلى اكتشاف المجموعة التابع لها الجزيء.

٧-٥ تمثيل مجموعات نقاط التماثل

Representations of Symmetry Point Groups

إذا افترضنا كل الدوال (f_i) والتي تحتوي على عناصر التماثل المختلفـة المكونة لمجموعة ما، فإننا قد أوضحنا في الفصل الأول من هذا الباب أن هـذه الدوال هي دوال مميزة لجميع مؤثرات التماثل المعنية بقيم مميزه تعطى بالتعبير (راجع التعبير (٣ - ٧)) :

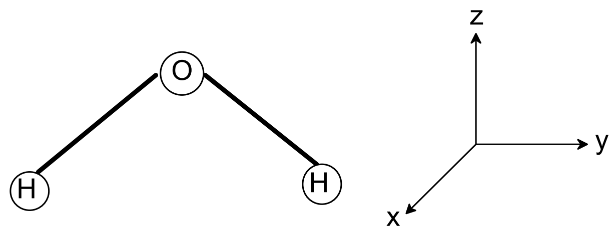
$$\hat{R}\, f_i = \pm f_i$$

وفي هذه الحالة فإننا نقول أن الدوال تكون " **قاعدة تمثيل لا يمكن اختزالها** " في اتجاه واحد One - dimensional irreducible representation ولكن هذا ليس السلوك الوحيد للدوال. فبعض الدوال لا يمكنها تحقيق ذلـك وإنمـا تمثـل تجميعا خطيا لبعض الحلول وبالتالي تعتبر تمثيلا في أكثر من اتجـاه. وحتـى نتفهم أهمية هذه التعريفات دعنا نفترض جزيء الماء الموضح بالشكل (٧ - ٨) ولنأخذ مجموعة الأفلاك الذرية $٢p_z$, $٢p_y$, $٢p_x$, $٢s$, $١s$ على ذرة الأكسجين

والأفلاك الذرية $1s_1$, $1s_2$ على ذرتي الهيدروجين. ويتبع جزيء الماء مجموعة نقطة التماثل C_{2v} حيث العناصر E , C_2 , σ_{yz} , σ_{xz} ويمكن بسهولة التأكد من أنه لأية عملية تماثل $\hat{R}$ فان:

$\hat{R}f_i = f_i$ تتحقق إذا كانت $f_i = 1s$, $2s$, $2p_z$

أي أن هذه الدوال الثالث هي دوال مميزة لمؤثرات التماثل ولها قيم مميزة تساوي ١+ .



شكل (٧ - ٨): نظام إحداثيات عمليات التماثل المختلفة على جزيء الماء.

وعلى ذلك فإننا نقول أن أي واحدة من هذه الدوال الثلاث تكون قاعدة تمثيل لا يمكن اختزالها في اتجاه واحد ولنرمز لهذه القاعدة بالرمز "A_1" . والآن وإذا ما انتقلنا إلى الدالة $2p_x$ فإننا سنجد سلوكها كالآتي :

$$\hat{E}(2p_x) = (2p_x) \quad ; \quad \hat{C}_2(2p_x) = -(2p_x)$$
$$\hat{\sigma}_{yz}(2p_x) = -(2p_x) \quad ; \quad \hat{\sigma}_{zx}(2p_x) = (2p_x)$$

سنلاحظ هنا أن الدالة ($2p_x$) لها قيم مميزة (١-) في حالتين وقيم مميزة (١+) في الحالتين الأخريين. هذه المجموعة من القيم المميزة , (١-) , (١+) (١+) , (١-) تقدم لنا قاعدة تمثيل جديدة سنرمز لها بالرمز B_1. أما بالنسبة للدالة $2p_y$ فإنها تقدم مجموعة القيم المميزة (١+) , (١-) , (١+) , (١-) لمؤثرات التماثل. وكما هو واضح فإن هذه المجموعة مختلفة عن المجموعتين السابقتين. وبذلك نستطيع أن نعرف قاعدة تمثيل جديدة ولنرمز لها بالرمز B_2 .

ويمكن تعريف مجموعة أخرى من مجموعات القيم المميزة إذا ما درسنا سلوك الدالة $٣d_{xy}$ (على ذرة الأكسجين) تحت تأثير عمليات التماثل المختلفة. ويمكـن إثبات أن :

$$\hat{E}(٣d_{xy}) = (٣d_{xy}) \quad ; \quad \hat{C}_٢(٣d_{xy}) = (٣d_{xy})$$
$$\hat{\sigma}_{yz}(٣d_{xy}) = -(٣d_{xy}) \quad ; \quad \hat{\sigma}_{xz}(٣d_{xy}) = -(٣d_{xy})$$

وهذه المجموعة مختلفة تماما عن سابقتها ويمكن الرمز لها بالرمز $A_٢$. ومهمـا أضفنا من دوال فإننا لن نجد أي سلوك مختلف عن الأربع نوعيات التي ميزناها بالرموز $A_١$, $A_٢$, $B_١$, $B_٢$ أي أن مجموعة نقطة التماثل $C_{٢v}$ والتـابع لهـا جزيء الماء لها عدد أربعة " قواعد تمثيل لا يمكن اختزالها ". وعمومـا فـإن العدد الكلي لقواعد التمثيل في أي مجموعة تماثل يساوي عدد عناصر التماثـل في هذه المجموعة. ولفظ عنصر التماثل هنا يعني عنصر مميز و مميز عن بقية العناصر الأخرى في المجموعة.

والآن إذا ما انتقلنا لدراسة سلوك $١s_١$, $١s_٢$ فإننا سنجد مثلا :

$$\hat{C}_٢(١s_١) = (١s_٢) \; ; \; \hat{C}_٢(١s_٢) = (١s_١)$$
$$\hat{\sigma}_{xz}(١s_١) = (١s_٢) \; ; \; \hat{\sigma}_{xz}(١s_٢) = (١s_١)$$

أي أن الدوال $١s_١$, $١s_٢$ ليست بدوال مميزة لمؤثرات التماثل $\hat{\sigma}_{xz}, \hat{C}_٢$ وبالتالي فإن الدوال $١s_١$, $١s_٢$ لا تنتمي لأي من قواعد التمثيل الأربعة سـالفة الـذكر. وللتغلب على هذه المشكلة دعنا ننشئ دالتي تجميع خطي جديدتين من الـدالتين المتطابقتين $١s_١$, $١s_٢$ أي :

$$G_١ = \frac{١}{٢}(١s_١ + ١s_٢) \; ; \; G_٢ = \frac{١}{٢}(١s_١ - ١s_٢) \qquad (٥ - ٧)$$

ويمكن إيجاد تأثير مؤثرات التماثل المختلفة على $G_٢$ كالآتي :

$$\hat{E}G_{٢} = G_{٢} \quad , \quad \hat{C}_{٢}G_{٢} = -G_{٢}$$
$$\hat{\sigma}_{yz}G_{٢} = G_{٢} \quad , \quad \hat{\sigma}_{xz}G_{٢} = -G_{٢}$$

أي أن $G_{٢}$ تنتمي إلى قاعدة التمثيل $B_{٢}$ في حين أن $G_{١}$ متماثلة تمامـا بالنـسبة لجميع مؤثرات التماثل وتنتمي إلى قاعدة التمثيل $A_{١}$.

ومن المعادلة (٥ - ٧) فإننا يمكن أن نشتق العلاقات التالية :

$$١s_{١} = G_{١} + G_{٢} \quad ; \quad ١s_{٢} = G_{١} - G_{٢}$$

وبذلك نقول إن $١s_{١}$, $١s_{٢}$ تكون " قاعدة تمثيل يمكن اختزالها " أي قاعدة تمثيل يمكن اختزالها إلى تجميع خطي لمجموعة من قواعد التمثيـل التـي لا يمكـن اختزالها $A_{١}$, $B_{٢}$.

إن جميع المعلومات التي استخلصناها عن مجموعة التماثل $C_{٢v}$ تجمع فـي العادة في صورة جدول يسمى **جـدول التميـز** character table . ويوضـح الجدول (٧ - ٢) السمات الرئيسية لجدول التميز لأي مجموعة تماثل. فالـسطر الأول في أي جدول يوضح عمليات التماثل المختلفة التابعة لمجموعة التماثل في حين يبين العمود الأول في جدول التميز رموز قواعد التمثيل. أما قلب الجـدول فيحتوي على القيم المميزة التابعة لكل قاعدة تمثيل. أما العمود الأخيـر (فـي أقصى يمين الجدول) فيحتوي على بعض الدوال التي تتبع قاعدة التمثيل المقابلة لها. ويقال إن هذه الدالة تتمدد span في قاعدة التمثيل المقابلة (التابعة لهـا) . فمثلا فإن كل الأفلاك الذرية ns تتمدد span في قاعدة التمثيل $A_{١}$.

جدول (٧ - ٢): المعالم الرئيسية لجدول التمييز لمجموعة تماثل

	عمليات التماثل المختلفة	رمز مجموعة التماثل
دوال ممثلة دورانية أو انتقالية	القيم المميزة	رموز قواعد التمثيل

إن الرموز المستخدمة لتمييز قواعد التمثيل قد وضعت بناء على نظـام محـدد يمكن توضيحه كالآتي :

أولا : الرمز A أو B يستخدم لتمييز قواعد التمثيل ذات البعد الواحد.

الرمز E أو T يستخدم لتمييز قواعد التمثيل في بعدين أو ثلاثة أبعاد على الترتيب.

يستخدم الرمز A إذا كانت القيمة المميزة لمحور الدوران الرئيسي C_n هي +١ أما إذا كانت هذه القيمة تساوي ١- فيستخدم الرمز B. أما العلاقـات الإضـافية المصاحبة للرمز A أو B فتتبع النظام التالي :

١ متماثل بالنسبة للانعكاس في المستوى σ_v .

٢ غير متماثل بالنسبة للانعكاس في المستوى σ_v .

g متماثل بالنسبة لعملية الانعكاس خلال مركز التماثل i .

u غير متماثل بالنسبة لعملية الانعكاس خلال مركز التماثل i

/ متماثل بالنسبة للعملية $\hat{\sigma}_h$.

// غير متماثل بالنسبة للعملية $\hat{\sigma}_h$.

وجداول التميز لمجموعات التماثل المختلفة موضحة تفصيلا في ملحق (٣).

جدول (٧ - ٣) : أهم الجزيئات التابعة لمجموعات التماثل الأكثر شيوعا.

رمز مجموعة التماثل	الأمثلة
$D_{\infty h}$	جميع الجزيئات الخطية المتميزة بمركز تماثل
$C_{\infty v}$	جميع الجزيئات الخطية بدون مركز تماثل
C_{nv}	n = ٢ : H_2O ، البيريدين ، البيرول ، هاليدات البنزين
	n = ٣ : النشادر ، CH_3Cl , PCl_3
D_{nh}	n = ٢ : الايثان ، النفثالين
	n = ٤ : البيوتاديين الحلقي
	n = ٦ : البنزين
D_{nd}	n = ٢ : ألين
	n = ٣ : سيكلو هكسان
C_2	H_2O_2 (غير مستو)
C_s	ستيرين
T_d	الميثان
O_h	SF_6

٧-٦ بعض التطبيقات المباشرة للتماثل الجزيئي

Some Immediate Applications of Molecular Symmetry

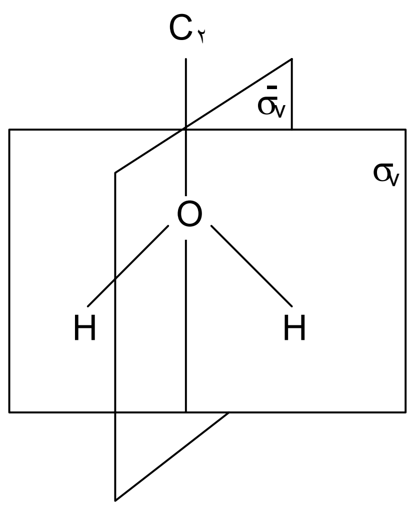
إن تطبيقات نظرية المجموعات في مجال الكيمياء وخاصة في كيمياء الكم عديدة ولها أهمية كبيرة جدا في تبسيط العمليات الرياضية المعقدة وتعليـل الظـواهر المختلفة. وسوف نحاول في هذا الفصل أن نقدم بعض التطبيقات السريعة للتماثل الجزيئي في مجال التركيب والخواص الإلكترونية للجزيئات.

٧-٦-١ عزم ثنائي القطب

Dipole moment

حيث إن عملية التماثل لابد وأن تترك الجزيء في وضع لا يمكن تمييزه عـن الوضع الأصلي فإننا يجب أن نفترض أن أي عملية تماثل يجب ألا تغير اتجـاه عزم ثنائي القطب للجزيء. وعلى ذلك فإذا كان الجزيء يحتوي علـى محـور

دوران C_n فلابد وأن يقع عزم ثنائي القطب على هذا المحور. أما إذا وجد أكثر من محور للدوران فإننا نستنتج مباشرة أن الجزيء ليس له عزم ثنـائي قطـب دائم، حيث إن عزم ثنائي القطب لا يمكن أن يقع على أكثر من محور واحد. أما إذا اظهر الجزيء مستوى تماثل فإن عزم ثنائي القطب لابد وأن يقع فـي هـذا المستوى. وفي حالة ظهور أكثر من مستوى واحد فإن اتجاه عزم ثنائي القطـب هو اتجاه محور تقاطع جميع مستويات التماثل. ومثال على ذلك جزيء المـاء حيث يقع عزم ثنائي القطب على محور التماثل $C_٢$ وهذا المحور هـو محـور تقاطع مستوى التماثل σ_v و σ'_v ويوضح الشكل (٧ - ٩) هذا المحـور. أمـا الجزيئات المتميزة بمركز تماثل فهي ليس لها عزم ثنائي قطب دائـم حيـث إن الانعكاس خلال المركز سوف يعكس اتجاه عزم ثنائي القطب إن وجد.



شكل (٧ - ٩): عناصر التماثل في جزيء الماء.

ومما سبق يتضح أن التماثل الجزيئي يدل دلالة قاطعة علـى وجـود أو عـدم وجود عزم ثنائي قطب دائم للجزيء وفي أغلب الأحوال يمكننا التعرف علـى اتجاه هذا العزم إن وجد.

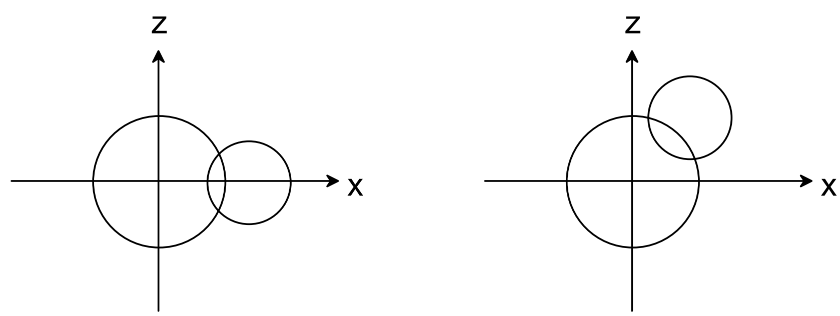
٧-٦-٢ التكاملات المتلاشية وغير المتلاشية

Vanishing and Non-vanishing Integrals

افترض أنه من المطلوب تعيين قيمة التكامل :

$$S = \int f_1(r) f_2(r) dr$$

حيث f_1 و f_2 هي دوال موجه تابعة للجزيء ككل. فمثلا f_1 و f_2 من الممكن أن يمثلا أفلاكا ذرية وفي هذه الحالة فإن التكامل S يعبر عن مقدار التداخل بينهما أي تكامل التداخل overlap integral . ومن الأهمية بمكان معرفة ما إذا كان $S = 0$ أو إن له قيمة. ففي حالة $S = 0$ فإننا نستطيع أن نستنتج أن الأفلاك الذرية f_1 و f_2 لا تتداخل لتساهم في الربط في الجزيء.



شكل (٧ - ١٠) : قيمة تكامل التداخل S (مقدار مساحة التداخل) لا تعتمد على نظام الإحداثيات المستخدم.

ويلعب التماثل دورا حيويا في هذا الموضوع، فمعروف أن قيمة أي تكامل لا تعتمد إطلاقا على الاتجاه الفراغي للجزيء (لاحظ الشكل ٧ - ١٠). أي أن التكامل S لا تتأثر قيمته بأي عملية تماثل تتم على الجزيء. مما يعني أن أي (أو كل) عملية تماثل تؤدي إلى $\hat{R}S = S$. أي أن القيمة المميزة لأي مؤثر تماثل هي ١+ وبالتالي فإن S ينتمي إلى **قاعدة التمثيل** المتماثلة كليا totally symmetric representation group, A_1.

والآن ولنفترض أن f_1 تنتمي إلى قاعدة التمثيل D_1 في حين تنتمـي f_2 إلـى قاعدة التمثيل D_2. فما هي الطريقة التي نتبعها لنعرف قاعدة التمثيل التي ينتمي إليها حاصل الضرب $f_1\ f_2$ ؟ وأهمية هذا السؤال تكمن في أنه إذا ثبت أن $f_1\ f_2$ ينتميان إلى قاعدة التمثيل A_1 فإن التكامل S من الممكن أن تكون له قيمة. أمـا إذا كان حاصل الضرب $f_1\ f_2$ لا ينتمي إلى A_1 فمن المؤكد أن التكامل S سوف يتلاشى (S = ٠). وطريقة تعيين قاعدة التمثيل التـي ينتمـي إليهـا حاصـل الضرب $f_1\ f_2$ هي كالآتي :

١ - حدد قاعدة التمثيل التي ينتمي إليها كل من f_1 و f_2 .

٢ - اكتب مجموعة القيم المميزة التابعة لكل قاعدة تمثيل في صورة سـطرين متعاقبين.

٣ - اكتب مجموعة القيم المميزة المقابلة لحاصل الضرب $f_1\ f_2$ وذلك بـضرب السطرين (المحددين في ٢) في بعضهما البعض.

٤ - باستخدام جدول التميز التابع لمجموعة نقطة التماثل حدد قاعـدة التماثـل المقابلة لمجموعة القيم المميزة المستخلصة في البند ٣ أعلاه.

ولنأخذ مثالا على هذه الطريقة ونفترض أن f_1 يمثل فلـك ذرة الأكـسجين S_O في جزيء الماء في حين يمثل f_2 التجميع الخطي G_2 . ولنبدأ اتباع الخطـوات التي ذكرناها سالفا بتحديد قاعدة تمثيل كل فلك ذري :

١ - فلك $2s$ على ذرة الأكسجين ينتمي إلى A_1 في حين ينتمـي G_2 إلـى B_2 ولنكتب القيم المميزة لكل قاعدة تمثيل .

١	١	١	١		$S_O \equiv A_1$
١	-١	-١	١		$({}^1s_1 - {}^1s_2) = G_2 \equiv B_2$
$\equiv B_2$	١	-١	-١	١	$A_1\ B_2$

أي أن حاصل الضرب $f_۲ \ f_۱$ ينتمي إلى قاعدة التمثيـل $B_۲$ (ولـيس $A_۱$) وبالتالي فإن التكامل S لابد وأن يتلاشى. أما لو افترضنا أن $f_۲$ هي دالة التجميع الخطي $G_۱$ والتي تنتمي إلى قاعدة التمثيل $A_۱$ فإن حاصل الضرب $f_۲ \ f_۱$ في هذه الحالة ينتمي إلى قاعدة التمثيل $A_۱$. وبذلك يمكننا التأكد أن الفلكين الذريين $G_۱$ و S من الممكن أن يتداخلا ليساهما في الربط الكلي للجزيء.

ونفس الطريقة يمكن اتباعها في حالات التكاملات الثلاثية :

$$I = \int f_۱(r) f_۲(r) f_۳(r) dJ$$

وهذه التكاملات لابد وأن تنتمي إلى قاعدة التمثيل $A_۱$ (المتماثلة كليا) حتى لا تتلاشى تماما. ويوضح المثال التالي تطبيق التماثل الجزيئـي فـي مثـل هـذه الحالات.

مثـــال ٧ - ٤ :

في الجزيئات التي تنتمي إلى مجموعة التماثل T_d . هل يتلاشى التكامل الذي له الصورة : $I = \int d_{z^۲} . x . d_{yz} \, d\tau$

الحـــل :

باستخدام جدول تميز مجموعة التماثل T_d فإن قاعدة التمثيل ومجموعـة القـيم المميزة لكل من الدوال الثلاث هي :

الدالة	قاعدة التمثيل	القيم المميزة				
d_{yz}	$T_۲$	٣	٠	-١	-١	١
x	$T_۲$	٣	٠	-١	-١	١
$d_{yz} . x$	$T_۲.T_۲$	٩	٠	١	١	١
$d_{Z^۲}$	E	٢	-١	٢	٠	٠
$d_{Z^۲} . x . d_{yz}$	$E.T_۲^{۲}$	١٨	٠	٢	٠	٠

والآن فان مجموعة القيم المميزة التي حصلنا عليها لا تنتمي إلى أي مجموعـة في جدول الرموز للمجموعة T_d أي أنها قاعدة تمثيل يمكـن اختزالهـا إلـى مجموعة لقواعد تمثيل غير مختزلة. وفي حالتنا هذه فإنها تعبر عن المجمـوع $A_١ + A_٢ + ٢E + ٢T_١ + ٢T_٢$ وحيث إن $A_١$ هي إحدى قواعد التمثيل التـي تكون حاصل الضرب $f_١ f_٢ f_٣$ فإن من الممكن أن التكامل I لا يتلاشى.

والسؤال الذي طرح نفسه في المثال السابق هو كيف نختزل قواعد التمثيل المركبة إلى مكوناتها البسيطة ؟ والإجابة على هذا السؤال تستلزم دراسـة مـا يسمى حاصل الضرب المباشر direct product . والأسس التي تبنى عليهـا هذه العملية خارج نطاق دراستنا في هذا الكتاب. وكل ما يهمنا هنا هو أن نعرف هل قاعدة التمثيل المركبة تحتوي على $A_١$ كمكون لها أم لا ؟ والإجابة على هذا السؤال في غاية السهولة ويمكن اتباع الطريقة التالية للإجابة على هذا الـسؤال. أولا اضرب كل رمز من رموز قاعدة التمثيل المركبـة فـي عـدد العناصـر الموضحة في أعلى جدول الرموز (وفي حالتنا هذه (T_d))

T_d	E	$٨C_٣$	$٣C_٢$	$٦S_٤$	$٦\sigma_d$	٢٤ = ١+٨+٣+٦+٦
قاعدة التمثيل المركبة	١٨	٠	٢	٠	٠	
حاصل الضرب	١٨ × ١	٠ × ٨	٣ × ٢	٠ × ٦	٠ × ٦	٢٤ =

ثم اجمع نتيجة هذا الضرب لكل العناصر واقسمها على العدد الكلي للعناصر في المجموعة أي $\frac{٢٤}{٢٤} = ١$ وهذا يعطي عدد المرات التي تظهر فيها قاعدة التمثيـل $A_١$ في القاعدة المركبة.

مثـــــال ٧ - ٥ :

بالرجوع إلى جدول التميز لمجموعة التماثل C_{2v} وضح ما إذا كـان التكامـل التالي يتلاشى بالضرورة : $I = \int x.\,y.\,z\ d\tau$

الحـــــل :

أولا نعين قاعدة التمثيل البسيطة التابع لها كل داله من الدوال الثلاث :

$x \ni B_1$	١	١-	١-	١
$y \ni B_2$	١	١-	١	١-
$z \ni A_1$	١	١	١	١
$xyz \equiv A_1B_1B_2$	١	١	١-	١-

ومجموعة القيم المميزة (الرموز) الناتجة تنتمي إلى A_2 وبالتالي فإن التكامـل I لابد وأن يتلاشى.

مثـــــال ٧ - ٦ :

إذا كان التكامل في المثال السابق ينتمي إلى مجموعة نقطة التماثـل C_{3v} فهـل تتلاشى قيمته ؟

الحـــــل :

من جدول رموز مجموعة C_{3v} فإن :

$x \supset E$	٢	١-	٠
$y \supset E$	٢	١-	٠
$z \supset A_1$	١	١	١
$xyz \equiv A_1E.E$	٤	١	٠

وقاعدة التمثيل الناتجة مركبه (ليس لها نظير مباشر في جدول تميز المجموعة) وبالتالي سنبحث فيما لو أنها تحتوي على قاعدة التمثيل A_1. ونكتب السطر الأول من جدول الرموز كالآتي :

C_{3V}	E	$2C_3$	3σ	عدد العناصر = ٦
المجموعة المركبة	٤	١	٠	
حاصل الضرب المباشر	١ × ٤	٢ × ١	٣ × ٠	المجموع = ٦

عدد المرات التي تظهر فيها A_1 في قاعدة التمثيل المركبة =

$$\frac{\text{مجموع حاصل الضرب المباشر}}{\text{عدد عناصر المجموعة}} = \frac{6}{6} = 1$$

ونستنتج من ذلك أن التكامل I من الممكن أن تكون له قيمة غير الصفر فيما لو انتمى إلى مجموعة نقطة التماثل C_{3V} .

٣-٦-٧ الدوال المبنية على التماثل

Symmetry Adapted Functions

من أهم المشاكل التي تحاول كيمياء الكم إيجاد الحلول لها هي البحث عن الدوال المميزة لمؤثر الطاقة. والطريقة العملية التي قدمناها في الأبواب السابقة تعتمد على إيجاد معاملات التمدد :

$$\Psi_j = \sum_i C_{ij}\phi_i$$

حيث يوصف الفلك الجزيئي Ψ_j كتجميع خطي موزون للأفلاك الذرية ϕ_i . وكلما ازداد عدد الأفلاك الذرية ϕ_i في الفلك الجزيئي Ψ_j كلما تحسنت قدرته على الوصف الصحيح واقتربت الطاقة من حد الهارتري - فوك. وهذا النوع من الحسابات يمكن تبسيطه لدرجة كبيرة جدا إذا ما أخذنا تماثل الجزيء في

الحسبان. وحتى نتفهم ذلك بصورة عملية دعنا نحاول تفهم كيفية تكوين الأفلاك الجزيئية من النوع π في الجزيئات ثنائية الذرات المتجانسة. افترض الجـزيء $A_٢$ حيث تساهم كل ذرة بفلك ذري واحد p_x وهـذا الجـزيء الخطـي يتبـع مجموعة التماثل $D_{\infty h}$ ولكن يمكن وصفه بمجموعة نقطة تماثل أبسط منها والتي تعتبر إحدى المجموعات الفرعية للمجموعة الرئيسية $D_{\infty h}$. وبالنسبة للمجموعة C_i فإن هناك عمليتي التماثل $\hat{E}$ و $\hat{i}$ فقط وبتطبيق هاتين العملتـين علـى $P_{x١}$ و $P_{x٢}$ فإن:

$$\hat{E}\,P_{x١} = ١\,P_{x١} \quad ; \ \hat{E}P_{x٢} = ١P_{x٢}$$

$$\hat{i}\,P_{x١} = -١\,P_{x٢} \quad ; \hat{i}P_{x٢} = -P_{x١}$$

أي أن $P_{x١}$ و $P_{x٢}$ ليست دوال مميزة لمؤثر التماثل $\hat{i}$. ولكـن إذا أخـذنا دوال التجميع الخطي التالية:

$$\pi_+ = \hat{E}P_{x١} + \hat{i}P_{x١} = P_{x١} - P_{x٢}$$

$$\pi_- = \hat{E}P_{x١} - \hat{i}P_{x١} = P_{x١} + P_{x٢}$$

وهاتان الدالتان الجديدتان متطابقتان في الطاقة مع $P_{x١}$, $P_{x٢}$ وتتميـز عليهمـا بكونهما دوال مميزة لمؤثرات التماثل $\hat{i}\,,\hat{E}$. حيث تتبـع الدالـة π_+ قاعـدة التمثيل A_u في حين تتبع الدالة π_- قاعدة التمثيل A_g.

وكما رأينا فإننا استطعنا توليد دوال مميزة لمؤثرات التماثل باتباع الخطوات التالية :

١ - التأثير بمؤثرات التماثل على أحد الدوال في المجموعة.

٢ - جمع (طرح) الدوال الناتجة.

هذه الطريقة يطلق عليها **نظرية مؤثرات الإسقاط** **projection operator theorem** . فإذا كانت ϕ_i هي دالة في مجموعة فإن المجموع :

$$\Psi_j = \sum_R x_i \hat{R}\phi_i \qquad (٧ - ٥)$$

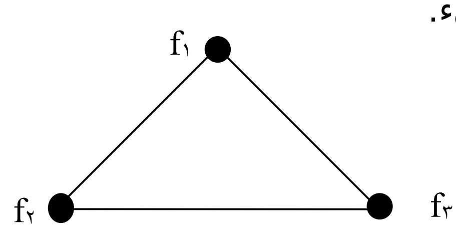
هو دالة مميزة لجميع مؤثرات التماثل التابعة لمجموعة نقطة التماثل. وفي هـذه المعادلة $\hat{R}$ تمثل مؤثرات التماثل المختلفة في حين x_i هي القيمة المميزة للمؤثر في قاعدة التمثيل i . والجمع في هذه المعادلة يتم على جميـع المـؤثرات فـي مجموعة التماثل. والدوال الناتجة من عملية الإسقاط هذه تـسمى " **دوال مبنيـة على التماثل** " **Symmetry Adapted Function** ويرمز لها بالرمز **SAF** ويمكن كتابة مؤثر الإسقاط ذاته projection operator في الصورة :

$$\hat{P}_j = \sum_R x_j(\hat{R})\hat{R} \qquad (٧ - ٦)$$

مثـال ٧ - ٧:

افترض الجزيء التخيلي $A_٣$ الموضح بالشكل الفراغي فـي الرسـم كمثلـث متساوي الأضلاع. وافترض وجود دالة واحدة متمركزة على كـل ذرة. اشـتق الدوال SAF لهذا الجزيء.

الحـــل :



هذا الجزيء ينتمي إلى مجموعة نقطة التماثل $C_٣$ وجدول رموزها هو :

$C_٣$	E	$\hat{C}_٣$	$\hat{C}_٣^٢$
A	١	١	١
E	٢	-١	-١

ولنبدأ بإسقاط الدوال SAF من دوال المجموعة f_1 , f_2 , f_3 باستخدام المعادلة (٥ - ٧) فإن :

$$\Psi_a = 1\hat{E}f_1 + 1\hat{C}_3 f_2 + 1\hat{C}_3^2 f_3$$
$$= f_1 + f_2 + f_3 \qquad (E_1)$$

لاحظ أن قاعدة التمثيل E ثنائية التطابق. والدوال التابعة لها هي :

$$\Psi_e = 2\hat{E}f_1 - 1\hat{C}_3 f_2 - 1\hat{C}_3^2 f_3$$
$$= 2f_1 - f_2 - f_3 \qquad (E_2)$$

أما إذا ابتدأنا بالدالة f_2 فإن :

$$\Psi_{e^\backslash} = 2\hat{E}f_2 - \hat{C}_3 f_3 - \hat{C}_3^2 f_1$$
$$= 2f_2 - f_3 - f_1 \qquad (E_3)$$

أما إذا ابتدأنا بالدالة f_3 فإن :

$$\Psi_1 = 2f_3 - f_1 - f_2$$

ولكن هذه الدالة ليست دالة مستقلة حيث تعتبر تجميع خطي للدالتين $(E_3) , (E_2)$

$$\Psi_1 = \Psi_e + \Psi_{e^\backslash}$$

ويمكن اشتقاق العديد من دوال التجميع الخطي مثل :

$$\Psi_2 = \Psi_e - \Psi_{e^\backslash}$$

وجميع هذه الدوال دوال مميزة لمؤثرات التماثل.

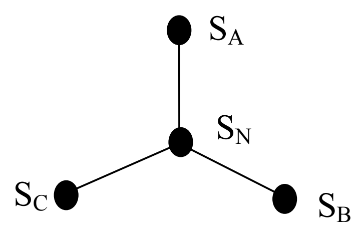
ومن الملاحظ أنه كلما ازداد عدد الدوال في قاعدة المجموعة الأساسية f_i وكلما ارتفعت رتبة مجموعة التماثل فإن البدائل تصبح عديدة واشتقاق دوال SAF يصبح عسيرا بالطريقة المباشرة التي قدمناها. وحيث إن اشتقاق دوال SAF يلعب دورا رئيسيا في كيمياء الكم ويبسط الحسابات بدرجة كبيرة فإن

هناك طريقة رائعة ومنظمة لاشتقاق دوال SAF مهما ازدادت رتبة مجموعة التكامل والمثال التالي يوضح هذه الطريقة.

مثـــال ٧ - ٨ :

افترض جزيء له الشكل الموضح بالرسم المرافق. وقاعدة مجموعة الدوال هي S_C, S_B, S_A, S_N كما هو موضح بالرسم اشتق دوال SAF في هذه الحالة.

الحـــــل :



يتبع هذا الجزيء مجموعة نقطة التماثل $C_{٣V}$ حيث جدول الرموز :

$C_{٣V}$	E	$٢C_٣$	$٣\sigma_V$
$A_١$	١	١	١
$A_٢$	١	١	-١
E	٢	-١	٠

ويمكننا اشتقاق دوال SAF باستخدام معادلة (٥ - ٧) لمؤثرات الإسقاط وافضل طريقة لذلك هو اتباع الخطوات التالية :

١ - اشتق جدول يكون كل عمود فيه يمثل أحد دوال قاعدة المجموعة الأساسية (f_i) وكل سطر يميز إحدى عمليات التماثل المختلفة $(\hat{R})$ المنتميـة لمجموعـة التماثل.

٢ - المداخل في هذا الجدول (سطر-عمود) تعبر عن $\hat{R}f_i$

٣ - ابدأ بأحد الأعمدة واضرب كل عنصر من عناصر هذا العمود فـي رمـز العملية المقابلة $x_i \times (\hat{R}f_i)$.

٤- اجمع كل نواتج الضرب في البند (٣) لكل عمود لتصل إلى المعادلة (٥ -٧)

٥ - اضرب الناتج في $\frac{\text{عدد الأبعاد}}{\text{رتبة المجموعة}}$ لتحصل على دوال SAF التابعة لقاعدة التمثيل المعنية.

لتطبيق هذه الطريقة على حالتنا هذه:

١) نشتق جدول عمليات التماثل كالآتي:

المجموعة الأصلية تحت تأثير	S_N	S_A	S_B	S_C
E	S_N	S_A	S_B	S_C
$C_٣^+$	S_N	S_B	S_C	S_A
$C_٣^-$	S_N	S_C	S_A	S_B
σ_V	S_N	S_A	S_C	S_B
$\sigma_V^{\backslash}$	S_N	S_B	S_A	S_C
$\sigma_V^{\backslash\backslash}$	S_N	S_C	S_B	S_A

٢) بالنسبة لقاعدة التمثيل $A_١$ فإن رموزها هي ١+ في كل الحالات وبالنسبة للعمود الأول فإن ناتج الضرب هو :

$$(١ \times S_N + ١ \times S_N + ١ \times S_N + ١ \times S_N + ١ \times S_N + ١ \times S_N)$$

٣) عدد أبعاد قاعدة التمثيل $A_١$ = ١ ورتبة المجموعة هي ٦ وبالتالي :

$$(SAF)_{A_١} = \frac{١}{٦}(٦S_N) = S_N \qquad (E١)$$

وتكرر نفس هذه العملية للعمود الثاني :

$$\frac{١}{٦}(٢S_A + ٢S_B + ٢S_C) = \frac{١}{٣}(S_A + S_B + S_C) \qquad (E٢)$$

وبالنسبة للعمودين الآخرين فإننا نحصل على نفس الشيء (لا توجد SAF جديدة) وبالتالي فإن قاعدة المجموعة الرئيسية يمكن اشتقاق دالتـين SAF منها تابعتين لقاعدة التمثيل $A_١$.

ولننتقل الآن إلى قاعدة التمثيل A_2 حيث الرمـوز ١- ,١- , ١- , ١ , ١ , ١

وبالنسبة للعمود الأول :

$$\frac{1}{6}\left(1\times S_N + 1\times S_N + 1\times S_N - 1\times S_N - S_N - S_N\right) = 0$$

وبالنسبة للعمود الثاني :

$$\frac{1}{6}\left(S_A + S_B + S_C - S_A - S_B - S_C\right) = 0$$

و يمكن الحصول على نفس النتائج بالنسبة للعمودين الثالث والرابع. ومن ذلـك نستنتج أن قاعدة مجموعة الدوال الأساسـية لا تحتـوي علـى أي دوال SAF منتمية لقاعدة التمثيل A_2 .

ولننتقل الآن إلى قاعدة التمثيل E (عدد الأبعاد = ٢)

وبالنسبة للعمود الأول :

$$\frac{2}{6}\left(2\times S_N - S_N - S_N - 0 - 0 - 0\right) = 0$$

وبالنسبة للعمود الثاني :

$$\frac{2}{6}\left(2\times S_A - S_B - S_C\right) = \frac{1}{3}\left(2S_A - S_B - S_C\right) \qquad (E3)$$

وبالنسبة للعمود الثالث :

$$\frac{2}{6}\left(2S_B - S_C - S_A\right) = \frac{1}{3}\left(2S_B - S_C - S_A\right) \qquad (E4)$$

وبالنسبة للعمود الرابع :

$$\frac{2}{6}\left(2S_C - S_A - S_B\right) = \frac{1}{3}\left(2S_C - S_A - S_B\right) \qquad (E5)$$

والدالة (E٥) ما هي إلا تجميع خطي للدالتين (E٣) , (E٤) .

تماريـــــن

١) حدد عناصر التماثل المختلفة واسم مجموعة نقطة التماثل لكل مما يلي :
H_2S , NH_3 , CHF_3 , $HOCl$

٢) اشتق جداول حاصل ضرب عمليات التماثل المختلفة لمجموعـات التماثـل التالية: C_i , C_S , C_{2V} , C_{3V}

٣) صنف الجزيئات التالية حسب مجموعة نقاط التماثل المنتمية إليها :
H_2O , CO_2 , C_2H_4 , cis Cl HC = CH Cl ,
naphthalene , benzene , trans Cl HC = CH Cl

٤) أي من الجزيئات المبينة في التمرين (٣) يمكن أن يكون لها عزم ثنـائي قطب دائم ؟

٥) بالنسبة لمجموعة التماثل C_I أوجد قواعد التمثيل غير المختزلـة الممكنـة. استخدم كقاعدة مجموعة دوال أفلاك التكافؤ الذرية في جزيء N_2 .

٦) وضح أي من عمليات الضرب المباشـر التاليـة تحتـوي علـى قاعـدة التمثيل A_1

أ) C_{2V} ; $A_2 \times B_1 \times B_2$ ب) C_{3V} ; $A_1 \times A_2 \times E$

ج) C_{6V} ; $B_2 \times E_1$ د) $C_{\infty V}$; E_1^2

٧) بالنسبة لمجموعة التماثل C_{2V} أوجد قاعدة التمثيل غير المختزلة لكل من:

أ) x^2y ب) xyz

٨) هل العناصر التالية تكون مجموعة تماثل (١- , ١ , I, -I) ؟

٩) المجموعة D_2 تتكون من عملية التطابق E وعملية الدوران C_2 حول كـل محور من المحاور السينية . استخدم قالب طوب كنموذج واشـتق جـدول حاصل الضرب لهذه المجموعة.

١٠) بالنسبة لقاعدة التمثيل B_{1g} ما هي مجموعة الرموز (القيم المميزة) المقابلة لهذه القاعدة ؟

١١) ما هي مجموعة القيم المميـزة (الرمـوز) المقابلـة لقواعـد التمثيـل غير المختزلة A_{1u} , E ؟

١٢) اشتق دوال SAF لجزيء البيوتادين متخذا فلك ذري p_x علـى كـل ذرة كربون كقاعدة مجموعة دوال.

١٣) اشتق دوال SAF لجزيء NH_3 متخذا أفلاك التكـافؤ , $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ على ذرة النيتروجين وفلك $1s$ على كـل ذرة هيـدروجين كقاعـدة مجموعة دوال.

١٤) أثبت أن ($3x^2 y - y^3$) تحتوي على قاعدة التمثيل A_1 فـي مجموعـة التماثل C_{3V} .

١٥) افترض جزيء النفثالين المنتمية لمجموعة التماثل C_{2V} وافترض أفـلاك p_x على كل ذرة كربون كقاعدة مجموعة دوال. ما هي قاعدة التمثيل التي ينتمي إليها كل فلك ذري p_x ؟ اشتق دوال SAF من هذه الأفلاك الذرية.