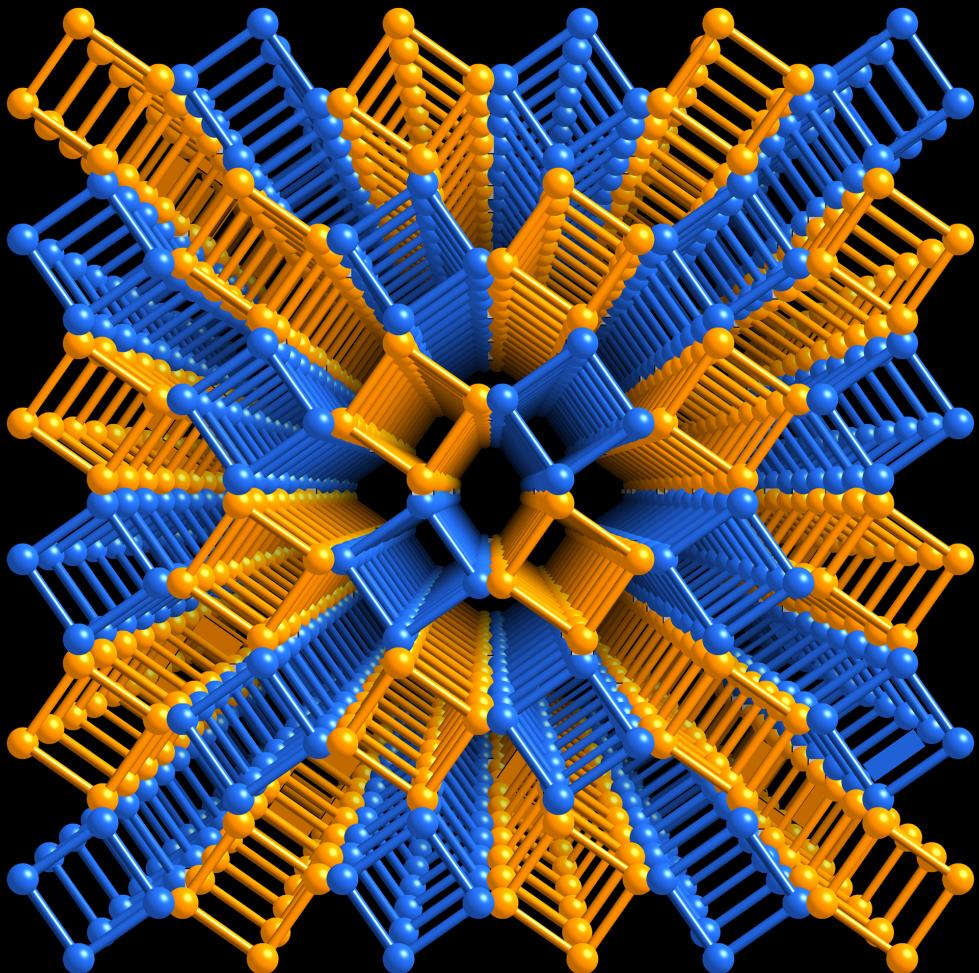


# روعۃ التماثل في الكيمياء

مقدمة مختصرة

محمد صبری احمد عبد المطلب



# روعه التماثل في الكيمياء



# روعة التماثل في الكيمياء

مقدمة مختصرة

تأليف

أ. د. محمد صبري أحمد عبد المطلب



## روعة التماثل في الكيمياء

محمد صبري أحمد عبد المطلب

الطبعة الأولى ٢٠١٥

رقم إيداع ٢٠١٥/٥٤٦٦

جميع الحقوق محفوظة للناشر مؤسسة هنداوي للتعليم والثقافة  
المشارة برقم ٨٨٦٢ بتاريخ ٢٦/٨/٢٠١٢

### مؤسسة هنداوي للتعليم والثقافة

إن مؤسسة هنداوي للتعليم والثقافة غير مسؤولة عن آراء المؤلف وأفكاره

وإنما يعبر الكتاب عن آراء مؤلفه

٤٤ عمارات الفتح، حي السفارات، مدينة نصر ١١٤٧١، القاهرة

جمهورية مصر العربية

تلفون: +٢٠٢ ٢٢٧٠٦٣٥٢ فاكس: +٢٠٢ ٣٥٣٦٥٨٥٣

البريد الإلكتروني: hindawi@hindawi.org

الموقع الإلكتروني: <http://www.hindawi.org>

عبد المطلب، محمد صبري أحمد.

روعة التماثل في الكيمياء: مقدمة مختصرة/تأليف أ. د. محمد صبري أحمد عبد المطلب.

تدمك: ٩٧٨ ٩٧٧ ٧٦٨ ٢٧٥

- الكيمياء

- العنوان

٥٤٠

تصميم الغلاف: إيهاب سالم.

يمنع نسخ أو استعمال أي جزء من هذا الكتاب بأية وسيلة تصويرية أو إلكترونية أو ميكانيكية،  
ويشمل ذلك التصوير الفوتوغرافي والتسجيل على أشرطة أو أقراص مضغوطة أو استخدام أية وسيلة  
نشر أخرى، بما في ذلك حفظ المعلومات واسترجاعها، دون إذن خطى من الناشر.

Cover Artwork and Design Copyright © 2015 Hindawi Foundation for Education and Culture.

Copyright © Prof. Dr. M. S. A. Abdel-Mottaleb 2015.

All rights reserved.

# المحتويات

٧	إهداء
٩	مقدمة
١٣	- التماثل في الأشكال الهندسية
١٣	- الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية
١٥	- عناصر التماثل وعمليات التماثل
٤٣	- التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجداول سمات المجموعات
٤٣	- لماذا؟
٤٤	- التمثيل الرقمي لعمليات التماثل
٥٣	- تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء
٥٣	- مقدمة
٥٣	- الأوربيتالات الذرية
٥٨	- بناء الأوربيتالات المهجنة
٦٩	- طيف الأشعة تحت الحمراء، وإزاحة رaman
٧٩	قائمة بعض جداول السمة للمجموعات ذات النقطة
٨٥	معجم المصطلحات وفهرس
٨٩	بعض المراجع العلمية



## **إهداع**

**إلى أفراد أسرتي:**

أ. د. إنتصارات محمد حسن الشبكي، د. نجوى عبد المطلب،  
د. يسرا عبد المطلب، د. محمد عبد المطلب، د. أحمد هنداوي.

**وإلى حفيقاتي:**

ياسمين، ومي، وليلي، ونور.

**وإلى جميع أفراد مدرستي العلمية.**



## مقدمة

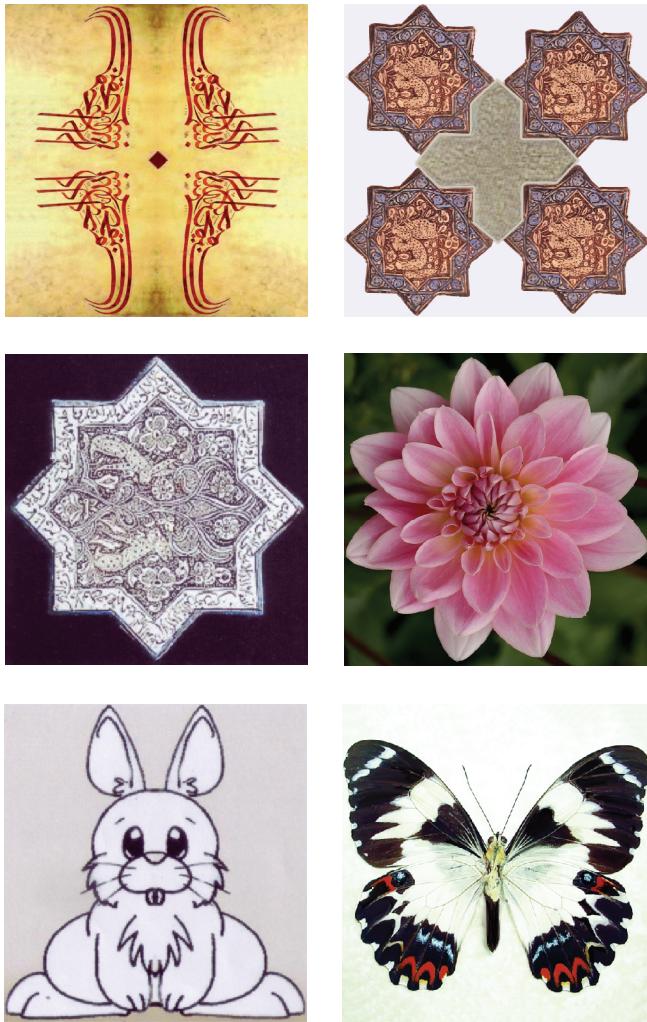
ينتاب الفضول كثيراً من المهتمين بالعلم عندما يشاهدون رموزاً وأشكالاً مثل:

$a_{1g}$ ,  $t_{2u}$ ,  $C_s$ ,  $D_{3h}$ ,  $C_{2v}$ , ...

ولا يعرفون لها معنىًّا. والكثير من دارسي علوم الكيمياء والفيزياء فاتتهم معرفة أهمية التماثل بالنسبة إلى الجزيئات الكيميائية، وما تمثله من قيمة للروابط والأشكال الهندسية والخصائص الطيفية.

وهذا الكتاب موجّه إلى كل من يعيش جمال التماثل بصفة عامة؛ فالجمال من حولنا نراه في إبداع الفنان القديم؛ في العمارة والفن الإسلامي، في النبات والحيوان والحشرات، والإنسان (بعض الأمثلة موضحة في الصورة (انظر صفة ١٠)). فلا يحتاج القارئ إلى معرفة مسابقة بعلوم الكيمياء أو الفيزياء أو حتى الرياضيات. والكتاب موجّه بصفة خاصة إلى كل مهتمًّ بالعلوم الحديثة على كل المستويات، وبالخصوص إلى الكيميائيين والفيزيائيين والرياضيين. فنحن هنا معنيون بالأشكال الهندسية للمركبات الكيميائية قبل أي شيء؛ فالتماثل في الجزيئات الكيميائية ومعالجته بنظرية المجموعات الرياضية هو من مفاتيح العلوم، وهو من أهم الأسس والمتطلبات الأولى لفهم كل ما يتعلق بالتركيب الكيميائي Chemical Structure، والأوربيتالات Orbitals، سواء الذرية Atomic، أو الجزيئية Molecular، وعلوم الأطياف Spectroscopy.

يتعرّض هذا الكتاب بصورة مختصرة، لكنها وافية، للتماثل في الكيمياء، بُنيت على خبرتي لسنوات عديدة في إلقاء المحاضرات في هذا الموضوع الشائق في محاولة لشرح أهميته الكبيرة وتطبيقاته؛ خاصة فيما يتعلق بلغة هذا العلم ورموزه المتداولة عالمياً،



بعض الأمثلة لروعه التماثل وإبداع الفنان القدير.

وتصنيف الآلاف من الجزيئات الكيميائية إلى عدد محدود من المجموعات بناءً على خواص تماثل هذه الجزيئات، ثم تمثيل هذه المجموعات كمياً باستخدام الأرقام المعبرة عن تماثلها.

## مقدمة

باختصار، سنرى روعة النظام في الجزيئات الكيميائية، وكيفية معالجة مشكلات الروابط والأطياف بصورة سهلة تزيد من فهمنا، ونُعمّق من معارفنا، تمشيًّا مع الحديث في العلم، وتزيد من قدراتنا في متابعة لغة العلوم المعاصرة. كما أن هذا الكتاب يصلح مرجعاً للدارسين في الجامعات المصرية والعربية.

وقد راعيت البساطة في التعبير، و اختيار الأمثلة السهلة الداللة على المعاني المقصودة،  
والله الموفق.

محمد صبري أحمد عبد المطلب  
القاهرة، في مارس ٢٠١٥



## الفصل الأول

# التماثل في الأشكال الهندسية

سنتعرف في هذا الفصل على الآتي:

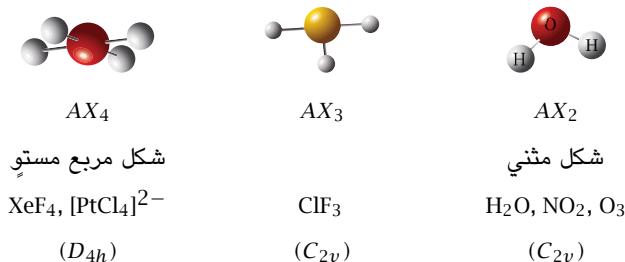
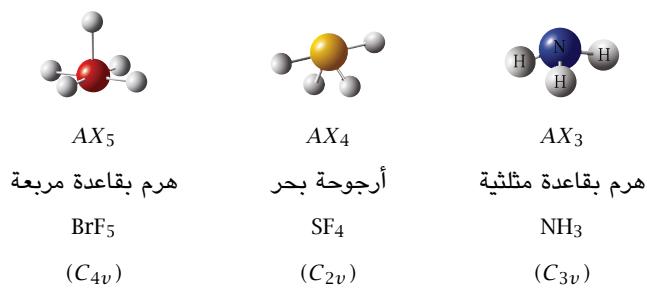
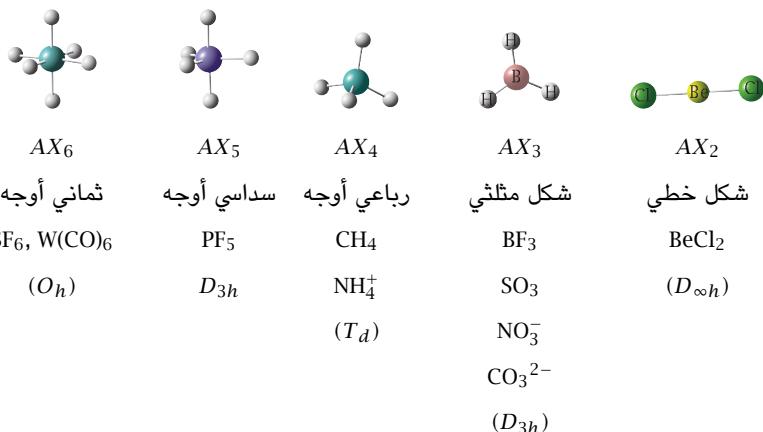
- (١) الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية.
- (٢) عناصر التماثل وعمليات التماثل.
- (٣) استخدام عمليات التماثل في بناء المجموعات بالمعنى الرياضي.
- (٤) تصنيف الجزيئات الكيميائية إلى مجموعات.

## (١) الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية

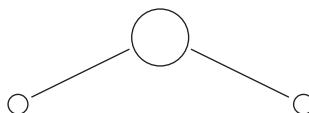
بنيت القياسات بأشعة إكس أن الجزيئات الكيميائية ذات أشكال هندسية جميلة، وذرات هذه الجزيئات مرتبة في الفراغ بصورة منتظمة. كما أن الروابط بين هذه الذرات موجّهة في اتجاهات محددة؛ ذلك أن الترتيب ينبع عنه استقرار هذه الجزيئات، فالترتيب يؤدي إلى زيادة قوى التجاذب بين الإلكترونات والأنيونية، ويقلل من قوى التناحر بين الإلكترونات بعضها وبعض وبين الأنيونية بعضها وبعض أيضًا. وبفحص جدول ١-١ نجد عدًّا من الجزيئات الكيميائية البسيطة ذات الأشكال الهندسية المختلفة. وتحوي هذه الجزيئات ذرةً مركزية (A) وذرات طرفية (X)، رُتّبت في صورة جمالية لتحقيق استقراراً لهذه الجزيئات.

## روعه التماثل في الكيمياء

**جدول ١-١: بعض الأشكال الهندسية الشائعة للجزيئات الكيميائية.**



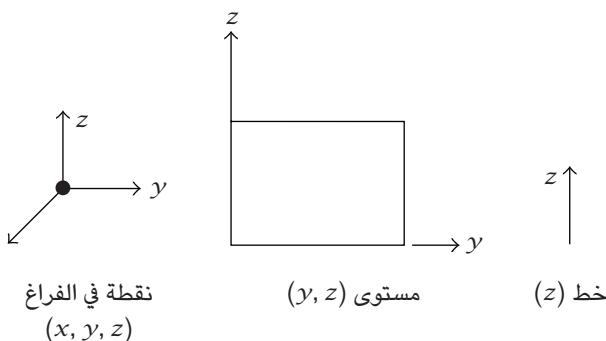
ومن الملاحظ أننا مثلنا الذرات بشكل كرات حجمها يختلف باختلاف نوع الذرة؛ فجزيء الماء مثلاً – الذي يحتوي على كرة كبيرة تمثل حجم ذرة الأكسجين الكبيرة، وكرتين صغيرتين متساويتين كلُّ منها تمثل ذرةً من ذرَّات الهيدروجين حسب شكل ١-١:



شكل ١-١: تمثيل جزء الماء. مُمثل الذرات كدوائر للتبسيط. انظر صفحة ٨٤ لبعض الأشكال المحسنة لجزيئات كيميائية.

## (٢) عناصر التماثل وعمليات التماثل

تحتوي هذه الجزيئات على ما يُعرف بعناصر التماثل، ومن الممكن أن يكون عنصر التماثل إما خطًّا (محورًا موجَّهاً إلى اتجاه محدَّد مثل محور  $x$  أو  $y$  أو  $z$  في الهندسة الإقليدية)، أو يكون مستوىً (مثل مستوى  $(x, y)$ ، ويسمى بمستوى  $(x, y, z)$ )، أو نقطةً في الفراغ ذات أبعاد ثلاثة  $(x, y, z)$  وتسمى مركز التماثل (شكل ٢-١):



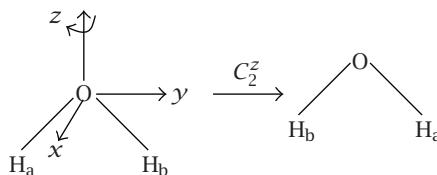
شكل ٢-١: عناصر التماثل.

فعناصر التماثل ثلاثة؛ هي: الخط (ذو بعد واحد)، والمستوى (ذو بعدين)، والنقطة في الفراغ (ذات ثلاثة أبعاد)، وتصاحب كل عنصر من عناصر التماثل عملية تماثل يطلق عليها اسم ورمز محدداً.

### (١-٢) عمليات التماثل

#### (١-١-٢) محور التماثل وعملية الدوران

ف حول الخط (الذي يُسمى محوراً للتماثل) يمكن إجراء عملية دوران بزاوية محددة معلومة؛ بحيث يَنْتَجُ من عملية الدوران حول هذا المحور اتجاهً جديداً لجزيء لا يمكن تمييزه من الاتجاه الأصلي الذي بدأنا به، والمثال التالي يوضح ذلك:



شكل ٣-١: محور الدوران الثنائي الرتبة وأثره على جزيء الماء.

ومثال يوضّح أن الدوران حول محور  $z$ ، ويُسمى  $C^z$ ، بزاوية مقدارها  $180^\circ$ ، جعل ذرّتي الهيدروجين تتبادلان مكانيهما؛ ولذلك تُسمى العملية  $C_2^z$ ; حيث إن 2 هي رتبة محور الدوران ( $p$ ) وتُعرف:

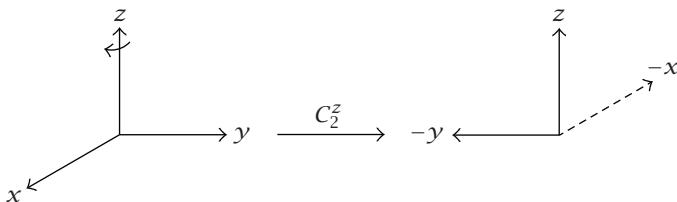
$$p = \frac{360}{\theta},$$

حيث  $\theta$  هي زاوية الدوران.

والواضح من هذا المثال أن شكل الجزيء لم يتغيّر بعد أو قبل إجراء العملية  $C_2^z$  (أي الدوران حول محور  $z$  بزاوية قدرها  $180^\circ$ ). والذي يوضّح هذه العملية بيانياً هو تسمية ذرّتي الهيدروجين بذرة  $H_a$  وذرّة  $H_b$ .

ويمكن التعبير عن هذه العملية بصورتين مختلفتين:

(أ) اعتبار رسم إحداثيات مركز ثقل جزء الماء:



(ب) اعتبار رمزي في شكل معادلة:

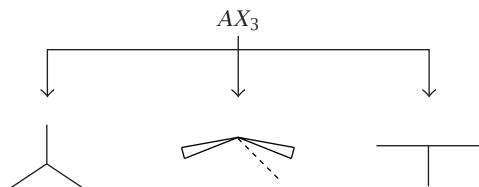
$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}.$$

فالأمر  $C_2^z$  أمر الإحداثيات بالدوران حول محور  $z$  بزاوية  $180^\circ$ ، فنقل  $x$  إلى  $-x$  ونقل  $y$  إلى  $-y$ . وبديهيًّا يظل محور  $z$  دون تغيير؛ فالإحداثيات انتقلت إلى نفسها. ومن الملاحظ أن هذه ليست معادلة رياضية، بل طريقة للتعبير عن أثر عملية الدوران ( $C_2^z$ ) على إحداثيات مركز ثقل الجزء، الذي يقع على ذرة الأكسجين التي لا تنتقل من مكانها بديهيًّا؛ حيث إن محور الدوران يمر فيها. والجدير بالذكر أن نفس المعالجة تسري في

حالة جزيئات مثل الفورمالدهيد ( $\text{CH}_2\text{O}$ )، ثاني أكسيد النيتروجين ( $\text{NO}_2$ )، والأوزون ( $\text{O}_3$ )، ومثيلاتها ستذكر فيما بعد.

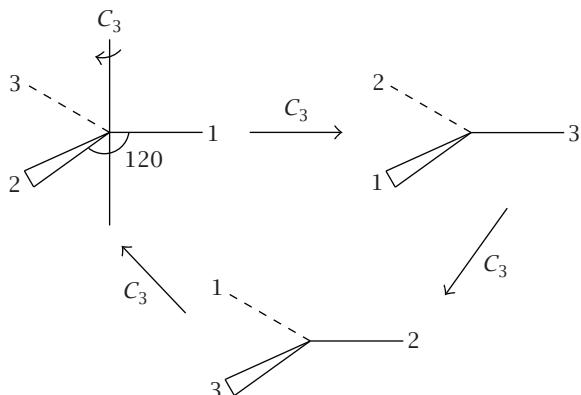
### ١-١-٢) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة $AX_3$

يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الثلاثة التالية (شكل ٤-١):



شكل ٤-١: الأشكال المحتملة للمركبات  $.AX_3$ .

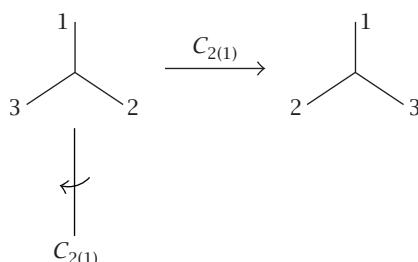
(أ) ذو الشكل الهندسي المثلثي المستوي،  
 $NO_3^-$  و  $BF_3$  أو الشق الأيوني



ومن هذه العمليات يتضح أن إجراء عملية الدوران حول محور الدوران الثلاثي الرتبة (زاوية  $120^\circ = \theta$ ) ثلاث مرات يعيد الجزيء إلى نفسه؛ حيث يمكن تمثيل هذه العمليات بالصورة:

$$C_3 * C_3 * C_3 = C_3^3 = E,$$

فعلامة الضرب هنا تشير إلى إجراء العملية  $C_3$  على الشكل الجديد الذي نشأ من إجراء  $C_3$ ، وأن إجراء العملية  $C_3^3$  يشير إلى إجراء العملية  $C_3$  ثلاث مرات، وهي تكافئ عنصر الوحدة  $E$ ؛ أي الحصول على الشكل المطابق بعد إجراء  $C_3^3$ ، وكأننا لم نُجر أي تغيير على الاتجاه الأصلي. ومفهوم الضرب هنا هو تتابع إجراء عمليات التماثل.  
ويُلاحظ أن رسم الجزيء في الصورة التالية بين ثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة:



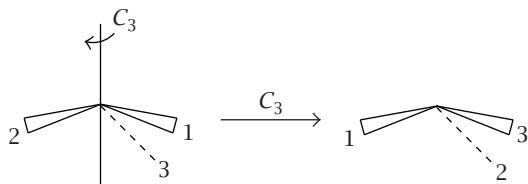
واحد منها هو  $C_{2(1)}$ ؛ أي  $C_2$  الذي يمر في الذرة المركزية والذرة الطرفية (1). وهناك أيضاً  $C_{2(2)}$ ، وأثره هو ترك الذرة (2) في مكانها بينما تتبادل الذرتان (1) و(3) مكانهما. وهناك أيضاً  $C_{2(3)}$ ، وحوله تتبادل الذرتان (1) و(2) مكانهما.

وخلال القول أن  $AX_3$  المثلثي المستوى يحوي محوراً رئيسياً ثلاثي الرتبة  $C_3$ ، يمر فقط في الذرة المركزية وينقل الذرات الطرفية بعضها إلى أماكن بعض، بجانب ثلاثة محاور ثنائية الرتبة كما بيناً أعلاه.  
ومن الجدير بالذكر أن العلاقة:

$$C_3, 3C_2$$

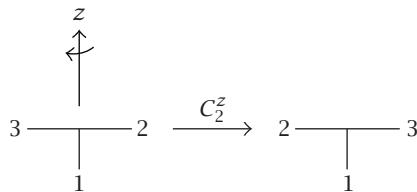
تسمى علاقه بينية أو داي هيدرال Dihedral، ويُرمز لها بالرمز  $D_3$  في هذه الحاله.

(ب) ذو الشكل الهرمي، وتمثله الجزيئات  $\text{NH}_3$  و  $\text{PCl}_3$



وفي هذه الحاله لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة فقط  $C_3$  كالمبين في الشكل.

(ج) على شكل حرف T  $AX_3$

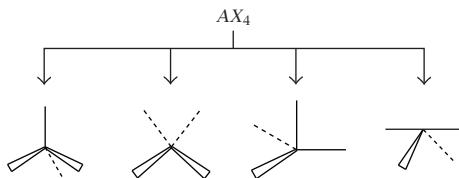


وجزيء  $\text{ClF}_3$  له هذا الشكل الهندسي.

٢-١-٢) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة  $AX_4$

يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الأربعه في شكل ٥-١.

## التماثل في الأشكال الهندسية



--- خلف مستوى الصفحة

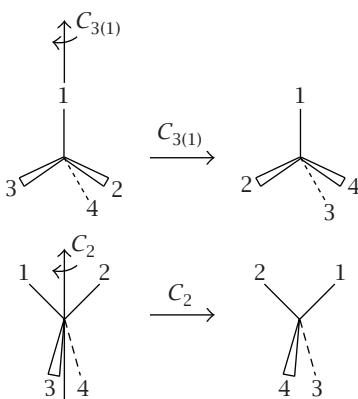
← أمام مستوى الصفحة

— في مستوى الصفحة

شكل ٥-١: احتمالات الأشكال الهندسية للجزيئات  $.AX_4$

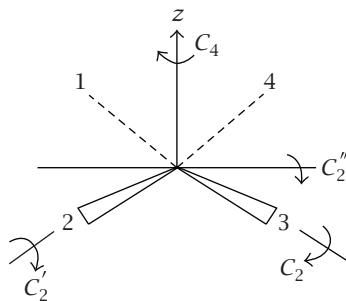
## أ) رباعي الأوجه المثلثية $AX_4$

هذا الشكل الهندسي نجده في جزيئات عدّة؛ منها الميثان ( $CH_4$ )، وكاتيون الأمونيوم  $(NH_4^+)$ ، ومتراكب كربونيل النيكل  $Ni(CO)_4$ ، وغيرها. ويتميز هذا الشكل الهندسي بوجود أربعة محاور دوران ثلاثية الرتبة، وثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة، يوضحها الشكل ٦-١:



شكل ٦-١: جزيء رباعي أوجه يبيّن تعدد محاور الدوران الثلاثية ومحاور الدوران الثنائية.

(ب) مربع مستوٰ  $AX_4$

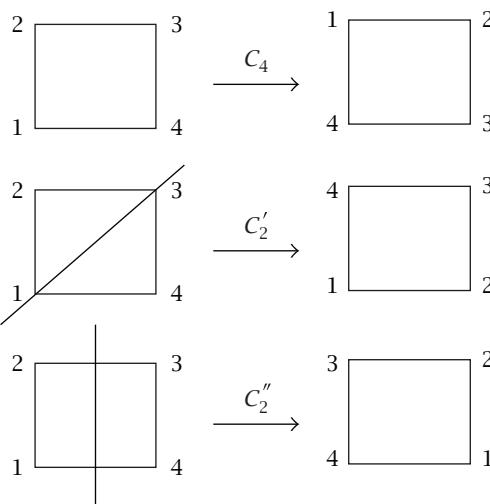


--- خلف مستوى الصفة

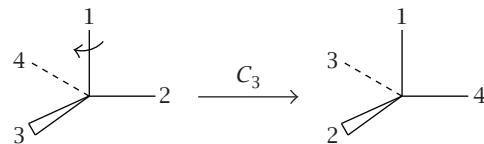
⇒ أمام مستوى الصفة

— في مستوى الصفة

يحتوي  $C_4$ ، وهو المحور العمودي على مستوى الجزيء الأفقي، ويمر في الذرة المركزية فقط، ويحتوي أيضاً أربعة محاور  $C_2$ . ومرة أخرى تتضح هنا العلاقة  $4C_2$  و  $C_4$  التي تعطي الرمز  $D_4$  (أي محور دوران رئيسيًّا  $C_4$  تتعامد عليه أربعة محاور  $C_2$ ، واكتفينا بتوضيح اثنين منها كما في الشكل التالي):

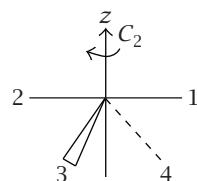


(ج) هرم ثلاثي القاعدة المستوية  $AX_4$



مع ملاحظة أن الرابطة بين الذرة (1) والذرة المركزية أطول من باقي الروابط الثلاث المتساوية، التي تكون القاعدة المثلثية للشكل الهرمي. وهنا لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة.

(د) شكل أرجوحة البحر  $AX_4$  Seesaw

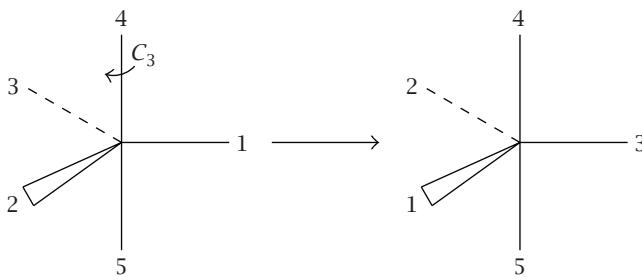


وهذا الشكل الهندسي ذو محور دوران واحد فقط ثنائي الرتبة، مثل جزيء الماء، ويمثله  $.SF_4$ .

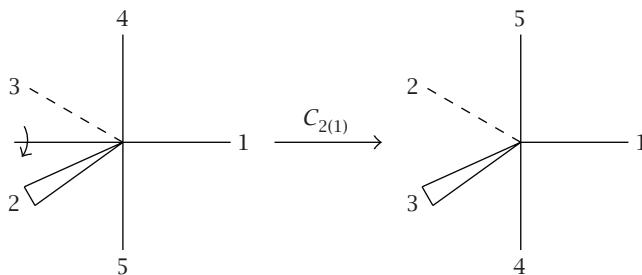
(٣-١-١-٢) جزيئات لها الصيغة العامة  $AX_5$

وهنا سندرس حالتين فقط؛ هما:

(أ) حالة هرمين مشتركين في قاعدة ثلاثية Trigonal bipyramidal

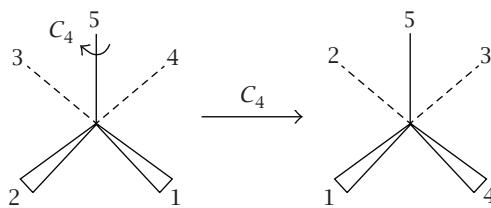


وهذان الهرمان مشتركان في القاعدة المثلثية 1، 2، 3 في الشكل أعلاه، وقمة الهرم العلوي هي الذرة رقم 4، وقمة الهرم السفلي هي الذرة رقم 5. ومن الممكن ملاحظة وجود ثلاثة محاور ثنائية الرتبة تمر في قاعدة الهرمين هي:  $C_2(1)$ ،  $C_{2(2)}$ ،  $C_{2(3)}$ ، كما حدث في حالة الجزيء  $AX_3$  المثلثي المستوي. ونكتفي بإجراء عملية  $C_{2(1)}$  على هذا الشكل كمثل لعمليات الدوران الثنائية.



وهنا يتضح أثر هذه العملية على نقل الذرتين الطرفيتين (2) و(3)، تحل كلُّ منها مكان الأخرى، وكذلك (4) و(5).  $Fe(CO)_5$  و  $PF_5$  هما مثالان لجزيئات لها هذا الشكل الهندسي.

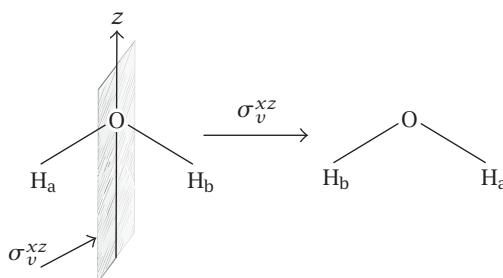
(ب) حالة هرم رباعي القاعدة  $\text{BrF}_5$



وهذا الشكل لا يحتوي إلا على محور دوران رباعي الرتبة يمر في الذرة المركزية وفي الذرة رقم (5) المثلثة لقمة هذا الهرم. وأهرامات الجizza خير مثال على هذا الشكل الهندسي الجميل؛ فقد بناها قدماء المصريين على قواعد رباعية الشكل منتظمة.

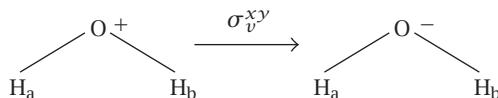
(٢-١-٢) عملية الانعكاس على مستوى التماثل ( $\sigma$ )

يمكن ملاحظة أن المستوى  $xz$  الذي ينصف ذرة الأكسجين جزء الماء هو مستوى للتماثل؛ فصورة ذرة الهيدروجين (a) تتنعك في المرأة مكان ذرة الهيدروجين (b)، كما أن نصف ذرة الأكسجين الأيمن له صورة في مستوى المرأة  $xz$  مكان النصف الآخر الأيسر. ويلاحظ أيضاً أن هذه المرأة ( $xz$ ) هي مرآة ذات وجهين: وجه يقابل محور  $z$  الموجب، والوجه الآخر يقابل سالب محور  $z$ ؛ فيمكن النظر فيها من كلا الاتجاهين.

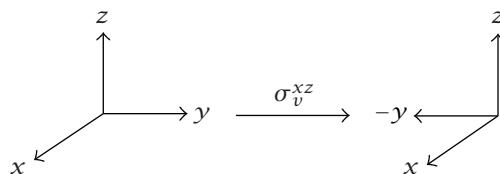


شكل ٧-١: مستوى التماثل  $\sigma_vxz$ .

وتسمى هذه العملية  $\sigma_v^{xz}$ ; حيث تمثل الوضع الرأسي، فجزيء الماء إذا ما عُلق من مركز ثقله فإنه يأخذ الوضع الرأسي، والمستوى ( $xz$ ) هو مستوى رأسي، وكذلك المستوى ( $yz$ ) الذي ينصف كل ذرات جزء الماء لأنه يمر فيها، إلى نصفين أمامي وخلفي، وأثره هو ترك ذرات جزء الماء في أماكنها؛ حيث إنه ينقل صورة نصف كل ذرة إلى مكان صورة النصف الآخر. فالمستوى  $\sigma_v^{yz}$  ينقل النصف الأمامي لكل ذرة إلى مكان النصف الخلفي، والنصف الخلفي مكان النصف الأمامي، كالصورة الآتية:



حيث تشير علامة (+) إلى النصف الأمامي أو الواجهة الأمامية، وإشارة (-) إلى الواجهة الخلفية للجزيء. وقد يكون من المفيد الآن تمثيل هذه العمليات بالصورتين:  
(أ)

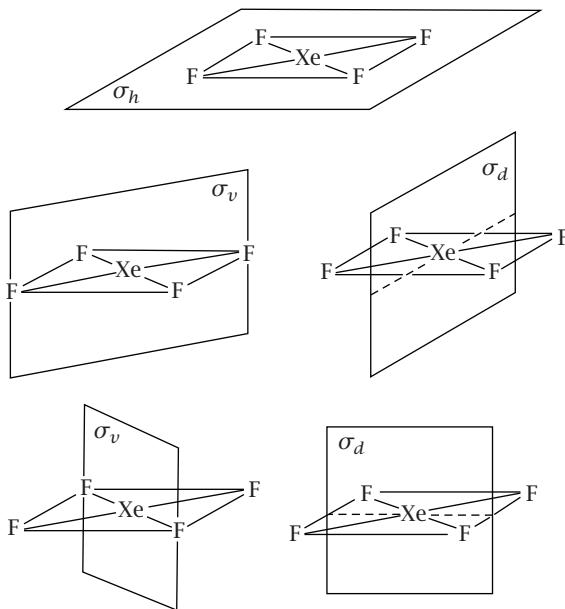


(ب)

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

وهذه الصورة التعبيرية عن عملية  $\sigma_v^{xz}$  توضح الفرق بينها وبين عمليات الدوران المذكورة سابقاً.

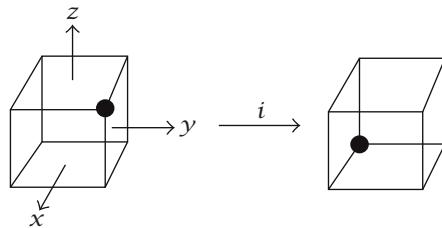
وأنواع مستوى التماثل أو مستوى المراة ثلاثة، درسنا منها المستوى الرأسي، أما المستوى الآخران فهما المستوى الأفقي  $\sigma_h^{xy}$  والمستوى البيني  $\sigma_d$ ، وهما موضحان في حالة الجزيء  $\text{XeF}_4$  ذي الشكل الهندسي الرباعي المستوى.



شكل ١-٨: مستويات التماثل المختلفة.

### (٣-١-٢) الانقلاب حول نقطة (مركز التماثل)

العملية الثالثة تستلزم وجود مركز للتماثل حوله نجد نقطتين متتشابهتين على أبعاد متساوية، لواحدة منهما الإحداثيات  $(z, y, z)$ ، وللآخرى  $(-x, -y, -z)$ ، وهي موضحة في الشكل ١-٩.



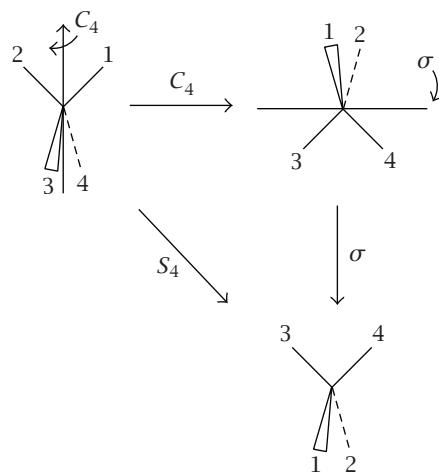
شكل ٩-١: عملية الانقلاب  $i$ .

#### (٤-١-٢) عملية الدوران العليل ( $S_p$ )

آخر عمليات التماثل هي ما يسمى بالدوران العليل، وتأخذ الرمز  $S_p$ . هذه العملية هي عملية مركبة من عنصرين؛ هما محور دوران لا يشترط أن يكون محور دوران تماثلياً، ثم انعكاس على مستوى عمودي على هذا المحور. وخير مثال على هذه العملية نوضحه كما يلي:

$$C_4 * \sigma = S_p$$

أي إجراء عملية الدوران بزاوية  $90^\circ$ ، تتبعها عملية انعكاس، وذلك في شكل هندسي رباعي الأوجه:



## الخلاصة

رأينا أن فئة عمليات التماثل تحوي أربعة عناصر عامة؛ هي:  $C_p$ ,  $S_p$ ,  $i$ ,  $\sigma$ , بجانب عنصر الوحدة  $E$ .

وفيما يلي سنعرف المجموعة أو الزمرة ذات النقطة، ونلاحظ أن مركز ثقل أي جزء – وهو يمثل بنقطة في الفراغ – هو نقطة تقاطع جميع عناصر التماثل وبالتالي عمليات التماثل في الجزيء؛ لذا سنسمّي المجموعات في الجزيئات الكيميائية بالمجموعات ذات النقطة .point groups

### (٢-٢) المدخل الرياضي للأشكال الهندسية (نظرية المجموعات في الكيمياء)

لأن هدفنا هو التحدث ووصف خواص للجزيئات الكيميائية بصورة كمية، وكذلك تصنيفها إلى مجموعات يسهل التعامل معها وإطلاق أسماء على هذه التصنيفات، تطلب الأمر النظر إلى الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية من منظور نظرية المجموعات الرياضية.

وفي حالتنا هذه سنعرف المجموعة في أبسط صورها التي تخص الكيمياء.

### (١-٢-٢) المجموعة ذات النقطة في الكيمياء

هي فئة تضم عمليات التماثل بجانب عملية ثنائية هي الضرب بالمفهوم الذي تعاملنا به سابقاً.

إذن، المجموعة (مج) هي فئة {عمليات التماثل}، وعملية ضرب ثنائية يرمز لها بالرمز \* بشرط أن تتحقق أربعة شروط:

(١) حاصل ضرب أي عنصرين في الفئة هو عنصر في الفئة:

$$أ * ب = ج$$

حيث {أ، ب، ج} ⊂ مج

(٢) الضرب انداجي:

$$أ * (ب * ج) = (أ * ب) * ج$$

(٣) وجود عنصر الوحدة  $E$  بحيث:

$$\mathbf{A} * E$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B} * E$$

وهكذا.

(٤) حاصل ضرب العنصر \* معكوسه يساوي عنصر الوحدة:

$$E = \mathbf{A}^{-1}$$

ومثلاً على ذلك اعتبر جزيء الماء وعملياته هي:  $(E, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz})$ . سوف نجد أنها تكون مجموعه بالشكل الرياضي كما يلي:

(١)

$$C_2^z * \sigma_v^{xz} = \sigma_v^{yz},$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

هذه النتيجة  $\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  نحصل عليها بالعملية  $\sigma_v^{yz}$  إذا أجريناها مباشرة على  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  لهذا فإن:

$$C_2^z * \sigma_v^{xz} = \sigma_v^{yz}.$$

التماثل في الأشكال الهندسية

وكلها من عناصر فئة عمليات التماثل في جزء الماء.

(٢) الشرط الثاني:

$$(C_2^z * \sigma_v^{xz}) * \sigma_v^{yz} = C_2^z * (\sigma_v^{xz} * \sigma_v^{yz})$$

$$\sigma_v^{yz} * \sigma_v^{yz} = C_2^z * C_2^z$$

$$E = E.$$

يتحقق أيضًا.

(٣)

$$E * C_2^z = C_2^z.$$

الشرط الثالث أيضًا يتحقق.

(٤)

$$C_2^z * C_2^z = E$$

$$C_2^z * C_2^{-1(z)} = E.$$

وهنا نلاحظ أن العنصر قد يكون معكوس نفسه.

وفي العادة نعبر عن كل العمليات بما يسمى جدول الضرب كما يلي:

جدول ٢-١: جدول الضرب.

	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$E$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$C_2^z$	$C_2^z$	$E$	$\sigma_v^{yz}$	$\sigma_v^{xz}$
$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	$E$	$C_2^z$
$\sigma_v^{yz}$	$\sigma_v^{yz}$	$\sigma_v^{xz}$	$C_2^z$	$E$

ويلاحظ التمايز حول المحور القطري في هذا الجدول، الذي تشغله عمليات الوحدة

$E$

## تمارين

(١) باستخدام أسلوب الإحداثيات الديكارتية أثبت صحة جدول ضرب عمليات تمايز  
 $\text{N}_2\text{O}_2$  الجزء.

	$E$	$C_2^z$	$\sigma_h^{xy}$	$i$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma$	$i$
$C_2^z$	$C_2$	$E$	$i$	$\sigma$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$i$	$E$	$C_2$
$i$	$i$	$\sigma$	$C_2$	$E$

تلخيص: ابدأ بالعمليات في الصورة.

$$\hat{O}_1 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & \\ & & \\ 1 & \text{الناتج} & \end{pmatrix},$$

$$\hat{O}_2 \begin{pmatrix} & \\ & 1 \text{ الناتج} \\ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & \\ & 2 \text{ الناتج} \\ \end{pmatrix}.$$

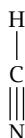
(٢) اختبر أن عمليات التمايز المذكورة أعلاه تكون مجموعة نقطية من النوع  $C_{2h}$ .

**تلخيص:** طبق الشروط الأربع ل تكون فئة عمليات التماثل وعملية الضرب محققة للشروط الأربع للمجموعة.

### (٣-٢) تصنیف الجزيئات الكيميائیة إلى المجموعات النقطیة

هنا سنضع الأساس للنظام في الجزيئات الكيميائية؛ حيث ستبني أسلوبًا منطقيًّا للتصنیف باتباع خريطة سير العمليات كما يحدث عند اتخاذ قرار بناءً على أسئلة مميزة ومحدة تختص بوجود عمليات تماثل معينة في الجزيئات الكيميائية، وسنستثنى بعض الجزيئات الخاصة ونطلق عليها أ��واً تمثل مجموعاتها النقطية. فإذا كان الجزيء شكله الهندسي رباعي أو же يُطلق على مجموعته الكود  $T_d$ ، وإذا كان ثماني أو же يُطلق عليه اسم  $O_h$ . ويلاحظ أن الاستثناء في محله؛ حيث تحوي هذه الأشكال عدًّا من محاور الدوران عالية الرتبة.

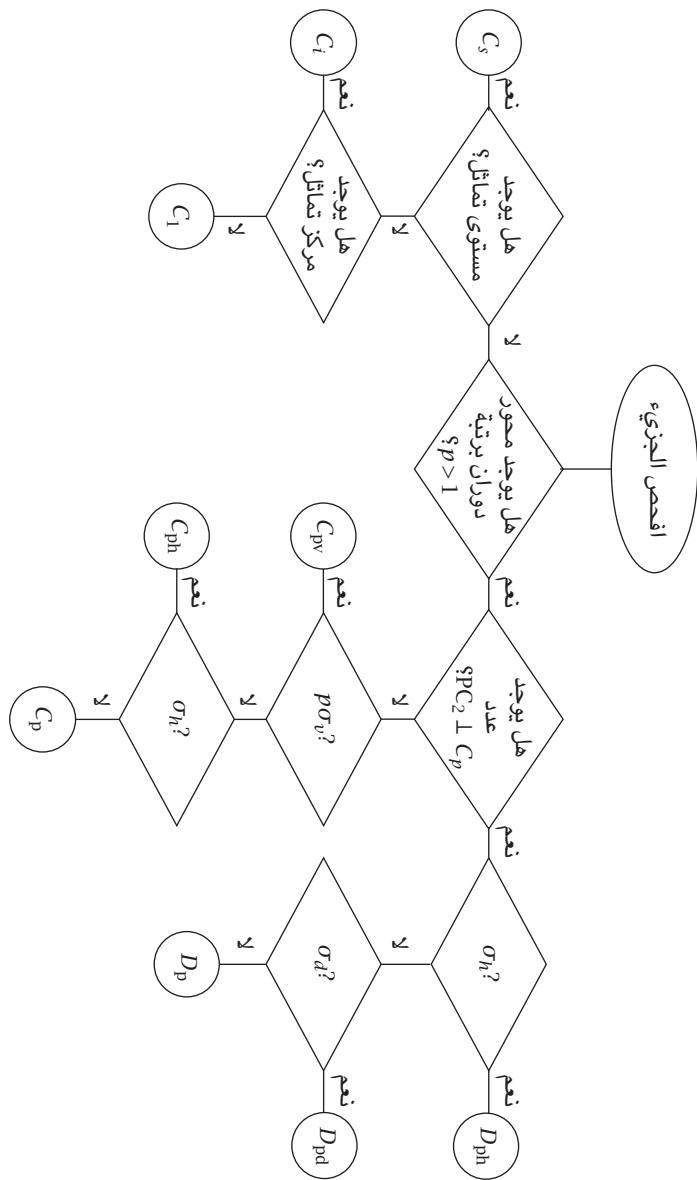
أما الجزيئات الخطية الأفقية فيطلق عليها الرمز  $D_{\infty h}$ ؛ لوجود محور دوران  $C_{\infty}$  رتبته لا يمكن تحديدها؛ فالدوران حول المحور  $C$  يمكن أن يكون بزاوية بأي قدر حتى تكون عملية تماثل دورانية. وبالمثل فالجزيئات الخطية الرئيسية يُطلق عليها الكود  $C_{\infty v}$  كما الحال في جزيء



أو جزيء



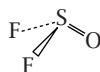
وبعد هذا الاستثناء يمكننا تتبع خريطة سير العمليات كما في الشكل ١٠-١.



شكل ١٠-١: خريطة سير العمليات لتصنيف الجزيئات.

من فحص خريطة سير العمليات نلاحظ الآتي:

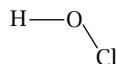
$C_s$ : تعني مجموعة نقطية تحتوي على مستوىً للتماثل فقط مثل:



أو:

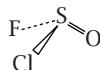


أو:



$C_i$ : تعني مجموعة نقطية ذات مركز للتماثل فقط وهي غير شائعة.

$C_1$ : تعني مجموعة نقطية لجزيء غير متماثل (متذني التماثل) يحوي فقط محور دوران أحادي الرتبة، مثل جزيء

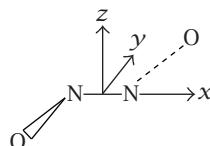


$C_{2v}$ : مجموعة دورانية تحوي محور دوران ثنائي الرتبة واثنين من مستويات التماثل الرأسية  $2\sigma_v$  كما في حالة الماء.

$C_{3v}$ : مجموعة دورانية تحوي محور دوران ثلاثي الرتبة وثلاثة مستويات تماثل رأسية، ويمثل هذه المجموعة جزيء النشارد الهرمي.

$C_{4v}$ : رمز لمجموعة تحوي محور دوران رباعي الرتبة وأربعة مستويات رأسية.

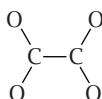
$C_{2h}$ : ترمز لمجموعة تحوي محور دوران ثنائي الرتبة ومستوىً أفقياً للتماثل  $\sigma_h^{xy}$  مثل جزيء:



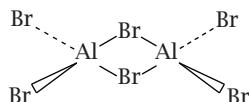
$C_2$ : ترمز لمجموعة تحوي فقط محور دوران ثنائي الرتبة، ويمثله جزيء:



$D_{2h}$ : ترمز لمجموعة داي هيدرال تظهر فيها العلاقة  $C_2, 2C_2$  وتحوي محور دوران رئيسيًّا ثنائي الرتبة ومحورين ثنائيِّي الرتبة متعامدين على محور الدوران الرئيسي بجانب مستوى تماثل أفقى، ويمثله شق أو جزيء له شكل مستطيل مثل:



(أوكسالات) أو  $N_2O_4$  أو نفثالين أو:



$D_{3h}$ : محور الدوران الرئيسي الثلاثي الرتبة بجانب ثلاثة محاور ثنائية الرتبة متعامدة على المحور الرئيسي، ويمثله أي جزيء مثلي الشكل أو سداسي الأوجه الهرمي:



.(انظر جدول ١-١)

$D_{3d}$ : تختلف عن  $D_{3h}$  في وجود مستوى تماثل داي هيدرال (بين الأوجه) مثال ستاجارد إيثان:



## التماثل في الأشكال الهندسية

**والجدول ١-١ يشمل أمثلة لجزيئات وللأشكال الهندسية وتصنيفها للمجموعات النقطية الشائعة (أعيد وضعه هنا لسهولة المتابعة).**

**جدول ١-١: الأشكال الهندسية.**

 $AX_6$ ثمانى أوجه $SF_6, W(CO)_6$ $(O_h)$	 $AX_5$ سداسى أوجه $PF_5$ $D_{3h}$	 $AX_4$ رباعي أوجه $CH_4$ $NH_4^+$ $(T_d)$	 $AX_3$ شكل مثلثي $BF_3$ $SO_3$ $NO_3^-$ $CO_3^{2-}$ $(D_{3h})$	 $AX_2$ شكل خطى $BeCl_2$ $(D_{\infty h})$
 $AX_5$ هرم بقاعدة مربعة $BrF_5$ $(C_{4v})$	 $AX_4$ أرجوحة بحر $SF_4$ $(C_{2v})$	 $AX_3$ هرم بقاعدة مثلثية $NH_3$ $(C_{3v})$		
 $AX_4$ شكل مربع مستوٍ $XeF_4, [PtCl_4]^{2-}$ $(D_{4h})$	 $AX_3$ $ClF_3$ $(C_{2v})$	 $AX_2$ شكل مثنى $H_2O, NO_2, O_3$ $(C_{2v})$		

ومن الجميل والمفيد أننا قد صنفنا الجزيئات الكيميائية الأكثر شيوعاً إلى ثلاث عشرة مجموعة نقطية عامة يسهل التعامل معها.  
ومزيد من الأمثلة قد جُمع في جدول ٣-١:

جدول ٣-١: تماثل بعض الجزيئات والأيونات والمتراكبات الكيميائية البسيطة.

$[ScF_6]^{3-}$	$O_h$	$ZrCl_4$	$T_d$
$TiCl_4$	$T_d$	$NbCl_5, TaCl_5$	$D_{3h}$
$Ti(H_2O)_6^{3+}$	$O_h$	$TaF_8^{3-}$	$D_{4d}$
$VCl_4$	$T_d$	$W(CO)_6$	$O_h$
$VO(H_2O)_5^{2+}$	$C_{4v}$		
$SO_4^{2-}$	$T_d$	$ReF_8^-$	$D_{4d}$
		$ReO_4^-$	$T_d$
$Cr(CO)_6$	$O_h$	$OsO_4, RuO_4$	$T_d$
$MnO_4^-$	$T_d$		
$Fe(CO)_5$	$D_{3h}$		
$FeCl_4^-$	$T_d$		
$Fe(H_2O)_6^{2+}$	$O_h$		
$Co(H_2O)_6^{3+}$	$O_h$	$IrCl_6^{3-}$	$O_h$
$CoCl_4^{2-}$	$T_d$	$PtCl_4^{2-}, Pd(NH_3)_4^{2+}$	$D_{4h}$
$NiCl_4^{2-}, Ni(CO)_4$	$T_d$	$PtF_6, PtF_6^-$	$O_h$
$Ni(CN)_5^{3-}$	$D_{3h}$ and $C_{4v}$	$Ag(SCN)_4^{3-}$	$T_d$
		$Ag(CN)_2^-, Ag(NH_3)_2^+$	$D_{\infty h}$
		$Hg_2Cl_2, Hg_2I_2$	$D_{\infty h}$

## الخلاصة

درستنا بعض الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية الأكثر انتشاراً، وعرفنا عناصر التماثل الثلاثة وعمليات التماثل الأربع الملزمة لهذه العناصر، وهي عمليات الدوران ( $C_p$ ) والانعكاس على سطح مرآة ( $\sigma$ ) بأنواعها الثلاثة، والانقلاب حول مركز التماثل ( $i$ )، ثم العملية المركبة ( $S_p$ ) [تساوي دورانًا ويتبعها انعكاس] وهي مدخل لتعريف العملية الثنائية وهي الضرب. ثم عرفنا المجموعة رياضيًّا، وكيف أن فئة عمليات التماثل وعملية الضرب تكون مجموعة إذا تحققَت أربعة شروط بسيطة؛ وهي: (١) حاصل ضرب أي عنصرين في الفئة هو عنصر في الفئة، (٢) الضرب اندماجي، (٣) وجود عنصر الوحدة  $E$ ، (٤) حاصل ضرب العنصر  $*$  معكوسه يساوي عنصر الوحدة. ثم قمنا بتصنيف الجزيئات.

## تمارين

(١) وُضِّح كيف تصنف الجزيئات والأيونات التالية إلى المجموعة النقطية المذكور قرير كل منها:

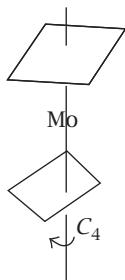
- (1)  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  ( $C_{2v}$ )
- (2)  $\text{POCl}_3$  ( $C_{3v}$ )
- (3)  $\text{Mo}(\text{CO})_8$ 
  - (a)  $D_{4h}$
  - (b)  $D_{4d}$
- (4)  $\text{Cr}(\text{CO})_5-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ( $C_{4v}$ )
- (5)  $\text{HOCl}$  ( $C_s$ )
- (6)  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $D_{2h}$ )
- (7)  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $D_{2d}$ )
- (8)  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ 
  - (a) Cis ( $C_{2v}$ )
  - (b) trans ( $C_{2h}$ )
- (9)  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C_2$  or  $C_{2v}$  or  $C_{2h}$ )
- (10)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $D_{4h}$ )

## روعه التمايز في الكيمياء

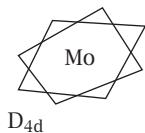
ويمكن الأخذ في الاعتبار بالتلخيص الآتي:  
بالنسبة إلى بعض المسائل التدريبية كما في حالة (3):

(a)

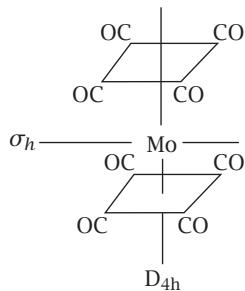
شكل من منظور أفقي هو:



وشكل من منظور رأسي هو:



(b)

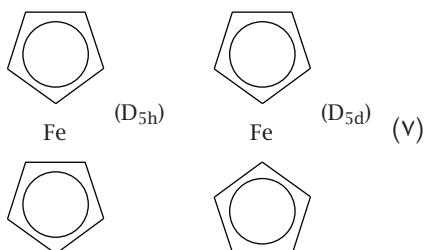
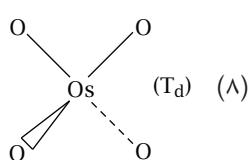
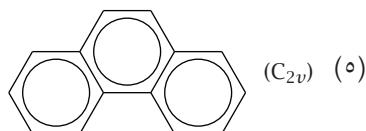
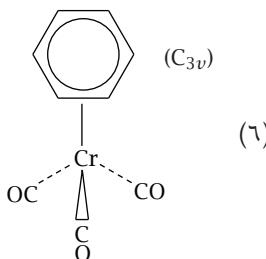
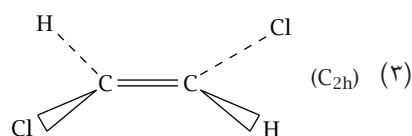
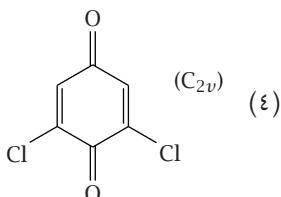
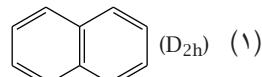
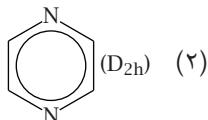


## التماثل في الأشكال الهندسية

وفي الحالة رقم (4) اعتبر ثلاثي الفينيل فوسفين  $P(C_6H_5)_3$  عبارة عن كرة، فتكون تامة التماثل ولا تؤثر في التماثل الموضعي للمجموعة  $Cr(CO)_5$ ، وبالتالي في حالة المسألة رقم (8)، اعتبر مجموعة  $(CH_3)_3$  كرة.

(٢) تمرين آخر:

أثبت صحة انتفاء الجزيئات التالية إلى المجموعات المذكور قرین كلًّ منها:





## الفصل الثاني

# التمثيل الرقمي لعمليات التماثل و جداول سمات المجموعات

يهتم هذا الفصل بالنقاط الآتية:

- (١) التمثيل الرقمي لعمليات التماثل Numerical Representation of Symmetry Operations؛ وذلك باستخدام المصفوفات.
  - (٢) معرفة تكوين التمثيل المزيد للمتجهات المختلفة مثل الإحداثيات الديكارتية  $(x, y, z)$ .
  - (٣) بناء جداول السمات وما تحتويه من معلومات. وسنأخذ حالة  $C_{2v}$  البسيطة كمثال.
- (٤) لماذا؟

سنَبْين في هذا الفصل كيفية التعبير عن تأثيرات عمليات التماثل على مركز ثقل أي جزيء كيميائي، وذلك بلغة الأرقام؛ أي بأسلوب كمّي؛ مما سيساعدنا في فهم خواص التماثل للأوربيتالات الذرية، وفي بناء الأوربيتالات المهجّنة واستنتاج نوعها لأي جزيء كيميائي، وكذلك في بناء الأوربيتالات الجزيئية ومستوياتها، بالإضافة إلى استنتاج أطيفات الأشعة تحت الحمراء ورامان لهذه الجزيئات. وسنعالج ونوضح هذه التطبيقات في الفصل الثالث.

## (٢) التمثيل الرقمي لعمليات التمايز

استعملنا في الفصل الأول أسلوب الإحداثيات الديكارتية في التعبير الرمزي عن عمليات التمايز، مثل:

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

كما في حال جزء الماء الذي ينتمي إلى المجموعة النقاطية  $C_{2v}$ .  
والآن سنوضح كيفية تمثيل العملية  $C_2^z$  بصورة رياضية باستخدام المصفوفات كالتالي:

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}. \quad (2-1)$$

وهنا اعتبرنا المصفوفة  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  تمثل تأثير  $C_2^z$  على الإحداثيات  $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ .  
هذه المعادلة (2-1) هي عملية ضرب بسيطة للمصفوفتين  $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$   
كالتالي:

الصف الأول في عناصر العمود :  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$

$$(-1 * x) + (0 * y) + (0 * z) = -x,$$

والصف الثاني في عناصر العمود :

$$(0 * x) + (-1 * y) + (0 * z) = -y,$$

التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجداول سمات المجموعات

والصف الثالث في عناصر العمود :

$$(0 * x) + (0 * y) + (1 * z) = z.$$

والمصفوفات التالية تمثل العمليات لجزيء الماء:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{yz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

## روعه التماثل في الكيمياء

وفئة المصفوفات المجدولة كالتالي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_{(x,y,z)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

تسمى مصفوفات التحويل المزيدة (أي القابلة للاختصار أو الاختزال)، وكل مصفوفة سمة أو طابع رقمي هو مجموع عناصرها القطرية. وفئة السمات تسمى تمثيلة قابلة للاختزال كما في الجدول التالي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_{(x,y,z)}$	3	-1	1	1

وهذه الفئة تسمى تمثيلة مزيدة (أي قابلة للاختزال); أما التمثيلة  $\Gamma_x$  التي تمثل سلوك تماثل المتجه ( $x$ ) فنُعْبَر عنها كالتالي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_x$	1	-1	+1	-1

والقيمة  $\pm 1$  هي طابع مجرد لمصفوفة التحويل يمكن فهمها أكثر باعتبار المعادلات:

$$E(x) = (1)(x) = (x),$$

$$C_2^z(x) = (-1)(x) = (-x),$$

$$\sigma_v^{xz}(x) = (+1)(x) = (+x),$$

$$\sigma_v^{yz}(x) = (-1)(x) = (-x).$$

فنظرًا لأن عمليات التماثل تؤثر على متجه واحد، فإن مصفوفة التحويل تكون ذات بُعد واحد، وقيمة طابعها هي نفس عنصرها الوحديد.

إن الفئة  $(x)\Gamma$  تمثل سلوك المتجه  $x$ , فنقول إن المتجه  $x$  متماثل بالنسبة لكلٌ من  $E$  و  $C_{2v}$  و  $\sigma_v^{yz}$  و  $\sigma_v^{xz}$ ; حيث ينعكس اتجاهه بتأثير هاتين العمليتين.

هذا المتجه يمكن اعتباره ممثلاً للأوربيتال  $p_x$  الموجود على ذرة الأكسجين في جزيء الماء. وكذلك يمثل متجه الحركة الانتقالية في اتجاه  $x$ , بالإضافة إلى أنه يعني أيضاً متجه عزم الازدوج في هذا الاتجاه؛ أي يمثل متجهاً ساكناً (أو متجهاً متذبذباً أو متربداً في هذا الاتجاه).

ويحوي الجدول الآتي سلوك تماثل المتجهات  $x, y, z$  بالنسبة لعمليات التماثل في المجموعة النقطية  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_z$	1	1	1	1
$\Gamma_y$	1	-1	-1	1
$\Gamma_x$	1	-1	1	-1

وكما اعتبرنا  $x$  يمثل أوربيتال  $p_x$ , يمكن اعتبار  $y$  يمثل أوربيتال  $p_y$ , و  $z$  يمثل أوربيتال  $p_z$ .

أما أوربيتالات  $z$ , ولأنها تشبه الكرة في شكلها, فتكون تامة التماثل؛ أي إن  $\Gamma_z$  هي نفسها  $\Gamma_z$  في هذه الحالة.

ويلاحظ من الجدول السابق أن العمليتين  $C_2^z$  و  $\sigma_v^{xz}$  هما عمليتان مستقلتان حاصل ضرب سماتهما  $(\pm 1)$  ينتج عنه سمة  $\sigma_v^{yz}$ , كما أن سمة  $E$  دائمًا  $(+1)$ ; لذا يمكن اعتبار توزيع السمات  $(\pm 1)$  على العمليتين المستقلتين كالتالي:

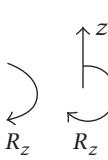
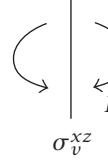
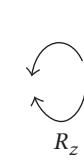
$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$
+1	+1
+1	-1
-1	+1
-1	-1

وعليه، نستطيع كتابة جدول سمات المجموعة النقطية  $C_{2v}$  كالتالي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_z$	1	1	1	1
		1	-1	-1
$\Gamma_x$	1	-1	1	-1
$\Gamma_y$	1	-1	-1	1

ونلاحظ هنا أن السطر الثاني يمثل عملية الدوران حول محور  $z$ ، كما سيتضح فيما يلي.

ففي حالة الحركة الدورانية لجزيء الماء حول محور  $z$  بصورة مستمرة، يمكن استنتاج سلوك تماثل هذه الحركة الدورانية باعتبار الأشكال التالية كما يوضحه الجدول:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_{R_z}$	1	1	-1	-1
				

فالدوران حول  $z$  لن يؤثر على الحركة الدورانية المستمرة  $R_z$ ، ولكنها ستتأثر بعمليّي الانعكاس. فصورة متجه الحركة الدورانية  $R_z$  في المستوى  $\sigma_v^{xz}$  ستكون في اتجاه  $-R_z$ ، وبالمثل بالنسبة للمستوى  $\sigma_v^{yz}$ .

ويمكن استنتاج سلوك تماثل  $R_x$ ،  $R_y$  بالمثل كما هو موجود في جدول السمة للمجموعة  $C_{2v}$  (جدول ١-٢) ووجد أنه من الأفضل وضع أكواود لكل سطر في هذا الجدول كالتالي.

بما أن كل السمات تحت عملية الوحدة  $E$  هي (1) فيسمى السطر إما  $a$  أو  $b$  على حسب إشارة السمة تحت  $C_2^z$ . فالسمة الموجبة في سطر ما تسمى  $a$ ، والسلبية تسمى  $b$ . وبما أن السطرين الأولين في الجدول لهما السمة الموجبة لعملية  $C_2^z$ ، فيسمى السطر الأول  $a_1$ ، والسطر الثاني  $a_2$ ، بناءً على العملية الثالثة  $\sigma_v^{xz}$ . فالسمة الموجبة تسبق السالبة، وكذلك بالنسبة للسطرين الثالث والرابع؛ فالثالث يرمز له  $b_1$ ، والسطر الرابع يعبر عنه الرمز  $b_2$  (افحص الجدول ١-٢).

جدول ١-٢: جدول السمة للمجموعة النقطية  $C_{2v}$

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$		
$a_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$a_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$b_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$b_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

ومن السهل رؤية نتائج الضرب المباشر لكل من أسطر  $x, y, z$  في نفسها أو بعضها في بعض.  
مثال  $y$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	
$x$	1	-1	1	-1	
$y$	1	-1	-1	1	
$xy$	1	1	-1	-1	$= a_2$

كل سطر يُرمز له بالكود الخاص به الذي يعبّر باختصار عن سلوك تماثل المتجهات والكميات على يمين المساحة الملوءة بالعدد  $(\pm 1)$ .

فيكتب  $z$  وبجواره  $(a_1)$ ,

ويكتب  $x$  وبجواره  $(b_1)$ ,

ويكتب  $y$  وبجواره  $(b_2)$ .

وبالمثل للحركات الدورانية حول المحاور الثلاثة  $(R_x), (R_y), (R_z)$ ؛ فسلوك تماثلها هو  $b_2, b_1, a_2$  على الترتيب من اليمين إلى اليسار.

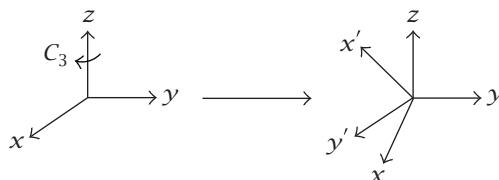
وتجادل السمات ذات قيمة عظمى كأدوات نستعملها باستمرار حال أردنا التعرف على خواص التماثل. انظر قائمة جداول السمات في نهاية الكتاب.  
وبفحص أهم جداول السمات نلاحظ الآتي:

(١) في حالة السمة تحت عملية  $E$ :

- إذا كانت السمة ١، فجنس التماثل  $a$  أو  $b$ .
- وإذا كانت السمة ٢، فجنس التماثل  $E$  (وكافة المراجع العالمية اتخذت أيضًا نفس الحرف  $E$  (ويمكن أن يكتب بحرف  $e$  صغير) للتعبير عن جنس التماثل الثنائي التعددية، وننوه حتى لا يحدث أي ليس)، وهذا يعني أن مصفوفة التحويل المجردة في هذه الحالة ذات بعدين:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

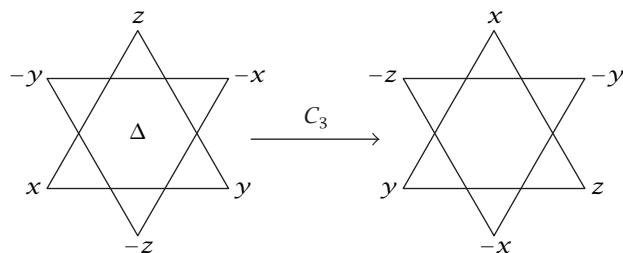
أي لا يمكن فصل محوري  $x$  ولا أحدهما عن الآخر فنكتبهما  $(x, y)$  عند إجراء الدوران حول محور  $z$  بزاوية قدرها  $120^\circ$  مثلاً كما في حالة  $C_{3v}$  التي يمثلها جزيء النشارد الهرمي الشكل هندسياً، طبقاً للشكل ١-٢:



شكل ١-٢

- أو يكون جنس التماثل  $T$  في حال أن  $(x, y, z)$  لا يمكن فصل بعضها عن بعض كما في حالة المجموعات المكعبة  $O_h$  أو  $T_d$ ; وبالتالي تكون سمة المصفوفة المجردة تساوي ٣. وخير مثال هو عملية  $C_3$  في حالة  $O_h$

## التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجداول سمات المجموعات



حيث يمر محور  $C_3$  في منتصف وجهين متقابلين.  
ويمثل الرمز  $T$  ثلاثة متجهات متساوية في التماثل (جنس تماثل ثلاثي التعددية).  
والخلاصة أن:

- $a$  جنس تماثل غير متعدد،
- $e$  جنس تماثل ثنائي التعددية،
- $t$  جنس تماثل ثلاثي التعددية.

وفي العادة يمكن استخدام حروف كبيرة أو صغيرة دون تفريق طالما نتحدث عن الأوربيتالات أو الحركات الاهتزازية.

والمجموعات النقطية إما أن تكون مفردة nondegenerate؛ أي غير متعددة، وهي التي تشمل  $a, b$  فقط، أو تكون متعددة degenerate، وهي التي تشمل  $E$  أو  $t$ .  
واللحظة الجديرة بالذكر هي فيما يتعلق بعدد عمليات التماثل في الصنف class؛ فبملاحظة رأس جدول السمة للمجموعة  $:C_{3v}$

$$\begin{array}{cccc} \hline C_{3v} & (E) & (2C_3) & (3\sigma_v) \\ \hline \end{array}$$

نجد أن صنف  $E$  يحوي عملية واحدة، أما  $C_3$  فإن الصنف يحوي عمليتين؛ هما في الحقيقة عملية  $C_3^{-1}$  وعملية  $C_3$ ؛ فكلتا هما معكوس الأخرى، ويَتَّجُّ عندهما اتجاهان. إلا أن سمة مصفوفات التحويل لها متساوية؛ لذا يدرجان في صنف واحد عدد عملياته يساوي 2. وهذا ما يسري أيضًا على عمليات  $\sigma$  التي تدرج في صنف واحد يشتمل على ثلاثة عمليات، هي  $3\sigma_v$ .

كما يلاحظ وجود جنس تماثل مثل  $t_{1u}$  أو  $t_{2g}$ ، وهنا يرجع الرمز  $g$  أو  $u$  إلى أن عملية الانقلاب حول مركز التمايز إما موجبة (فهي متزامنة أو دالة زوجية تسمى بالألمانية *gerade*) أو سالبة ( فهي معكوسة التمايز أو دالة فردية تسمى بالألمانية *ungerade*). وقد تكون أجناس التمايز  $E'$  أو  $E''$ ، وهذا نراه في المجموعات النقطية مثل  $D_{3h}$ . فجنس التمايز  $E'$  للقيمة الموجبة للسمة تحت  $\sigma_h$ ، و  $E''$  للقيمة السالبة للسمة تحت  $\sigma_h$ . وفي الفصل الثالث سنرى كيف يمكننا استعمال جداول السمات في استنتاج خواص هامة جداً في الكيمياء، وتسميتها بالأگوارد الملائمة بلغة العصر باستخدام أجناس التمايز المختصرة والمعبرة عن سلوك التمايز للمتجهات المختلفة.

### الفصل الثالث

## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

يهتم هذا الفصل بالأتي:

- (١) خواص التماثل للأوربيتالات الذرية.
- (٢) معرفة طريقة اختيار أنساب الأوربيتالات الذرية على الذرة المركزية لتكوين الأوربيتالات المهجنة التي تعطي الجزيء شكله الهندسي المعروف.
- (٣) إيجاد طريقة مبسطة واستخدامها لاستنتاج طيف الاهتزاز للجزيئات إما بامتصاص الأشعة تحت الحمراء أو من إزاحة رaman.

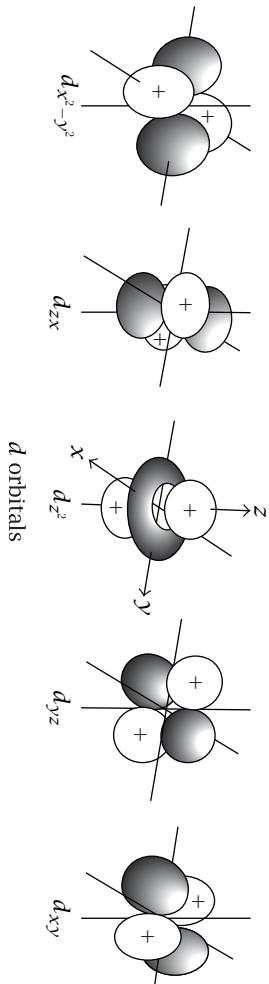
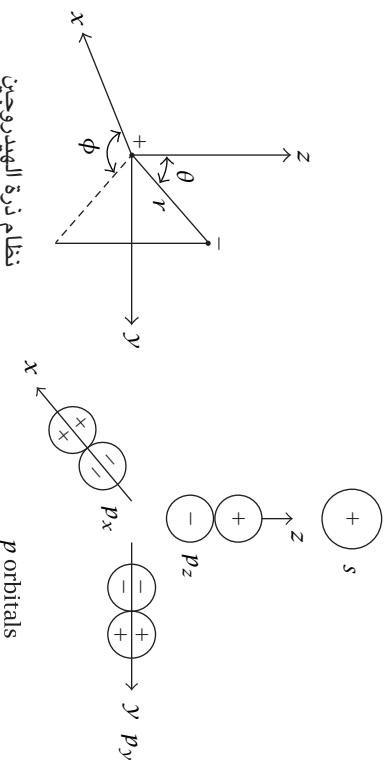
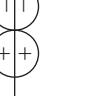
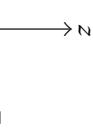
### (١) مقدمة

زُودنا الفصلين السابقين بأدوات قيمة سنستخدمها في جولتنا في هذا الفصل لاستعراض القيمة العلمية لتطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء. وستشمل جولتنا بعض الموضوعات الأساسية والهامة في هذا العلم الرائع؛ منها خواص التماثل وجنس التماثل للأوربيتالات الذرية والمهجنة والجزئية، وكذلك استنباط أطيفات الأشعة تحت الحمراء وأثر رaman للجزيئات الكيميائية.

### (٢) الأوربيتالات الذرية Atomic Orbitals

الأوربيتالات الذرية A.O.s هي اللبنات الأساسية لبناء ذرات العناصر الكيميائية المختلفة، وبها تُبني الجزيئات.

وببساطة، نُعرّف الأوربيتال الذري بأنه الدالة الموجية التي تعبّر عن السلوك الموجي لـلكترون واحد في نظام ذرة الهيدروجين. وهو حل لمعادلة شرودنجر العامة كأساس في



شكل ١-٣: الأوربيتالات الذرية وملوّرها (الجزء المخلل في أوربيتالات *d* ذو طور سالب). ويوضح الشكل نظام ذرة الهيدروجين؛ حيث يبعد الإلكترون (-) عن النواة (+) بمسافة  $r$ ، ويحدد مكانه في نظام الإحداثيات الفضائية بزاویتين هما  $\theta$  و  $\phi$  وبعد .<sup>٢</sup>

علوم الكيمياء والفيزياء. والقارئ قد يرى أهمية الاستزادة في المعرفة بالرجوع إلى أحد المراجع في هذا الموضوع، والمذيل بها هذا الكتاب.

وأهم ما يميز الأوربيتالات المختلفة هو ما يُعرف بالطور phase، وهو موضح بالإشارات الموجبة والسالبة على أشكال الأوربيتالات كالمبينة بالشكل ١-٣.

جدول ١-٣: الجزء الزاوي للأوربيتالات.

<i>s</i>	مقدار ثابت		
	<i>z</i>		$\cos \theta$
<i>p</i>	<i>x</i>		$\sin \theta \cos \phi$
	<i>y</i>		$\sin \theta \sin \phi$
	$2z^2 - x^2 - y^2$	$z^2$	$(3 \cos^2 \theta - 1)$
	<i>xz</i>		$\sin \theta \cos \theta \cos \phi$
<i>d</i>	<i>yz</i>		$\sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	$x^2 - y^2$		$\sin^2 \theta \cos 2\phi$
	<i>xy</i>		$\sin^2 \theta \sin^2 \phi$

فالأوربيتالات الذرية تعتبر متجهات يمكن تصنيف أجناس تماثلها على الذرة المركزية لأي بيئه تماثل. فمثلاً في حالة جزيء الماء، يمكن معرفة أجناس الأوربيتالات الذرية على ذرة الأكسجين في البيئه  $C_{2v}$  كما يلي:

لا تتغير إشارة أوربيتال ذي الطور الموجب بفعل عمليات تماثل المجموعة  $C_{2v}$ ، والجدول التالي يوضح هذا الأثر على باقي الأوربيتالات:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	
$s, p_z, d_z^2, d_{x^2-y^2}$	1	1	1	1	$a_1$
$d_{xy}$	1	1	-1	-1	$a_2$
$p_x, d_{xz}$	1	-1	1	-1	$b_1$
$p_y, d_{yz}$	1	-1	-1	1	$b_2$

إذا ما فحصنا جدول السمات في حالة المجموعة النقطية  $C_{3v}$  المعبرة عن شكل جزيء النشادر الهرمي  $\text{NH}_3$ ، يمكننا بمجرد النظر معرفة أجناس تماثل الأوربيتالات الذرية على ذرة النيتروجين في بيئة التماطل  $C_{3v}$ .

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$a_1$	1	1	1	$z$	$z^2, x^2 + y^2$
$a_2$	1	1	-1	$R_z$	
$e$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

- كل أوربيتال على حدة  $s, p_z, d_{z^2} \rightarrow a_1$
- الاثنان معًا بين قوسين  $(p_x, p_y) \rightarrow e$
- الاثنان معًا بين قوسين  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \rightarrow e$
- الاثنان معًا بين قوسين  $(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow e$

وأهمية معرفة جنس التماطل لهذه الأوربيتالات ذات قيمة في بناء الأوربيتالات الجزيئية؛ حيث تتفاعل الأوربيتالات الذرية على ذرتين مختلفتين لتكوين الأوربيتالات الجزيئية فقط إذا كانت الأوربيتالات الذرية لها نفس أجناس التماطل. والجدول التالي يشمل خواص التحويل Transformation Properties للأوربيتالات المختلفة في حالة التماطلات المختلفة بمراجعة جدول السمة الخاص بكل تماثل:

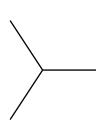
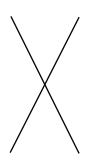
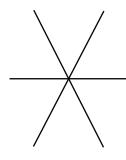
---

$O_h$

$C_{4v}$

$D_{4h}$

$D_{3h}$



من المساحة الثالثية في جداول السمات

$s$

$a_{1g}$

$t_{1u}$

$a_1$

$a_{1g}$

$b_{1g}$

$x^2 - y^2$

$e'$

$e''$

$p_x$

$p_y$

$p_z$

$t_{1u}$

$a_1$

$a_{2u}$

$a''_z$

$d_{z^2}$

$e_g$

$a_1$

$b_1$

$a_{1g}$

$b_{1g}$

$x^2 - y^2$

$e_g$

$xz$

$d_{x^2-y^2}$

$d_{xy}$

$d_{xz}$

$d_{yz}$

$t_{2g}$

$b_2$

$e_g$

$yz$

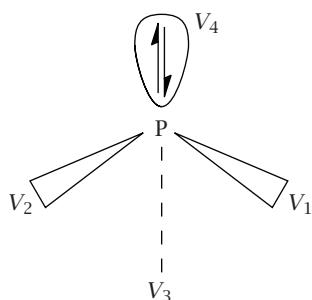
من المساحة الرابعة في جداول السمات

### (٣) بناء الأوربيتالات المهجنة (H.O.'s)

الذرة المركزية في أي جزيء كيميائي تتهجّن أوربيتالاتها الذرية فيما بينها لتوليد أوربيتالات مهجنة تكون أكثر تحديداً وتوجيهها في الفراغ، ونوع الهجين المولد هو الذي يحدد الشكل الهندسي للجزيء؛ فالأوربيتالات الذرية الخارجية في ذرة الفسفور (P) في جزء ثلاثي كلوري드 الفسفور  $\text{PCl}_3$  الهرمي الشكل المنتمي إلى المجموعة النقاطية  $C_{3v}$  هي  $s, p, d$ . فأي منها يتهمّن ليعطينا هذا الشكل الهرمي حول ذرة الفسفور؟

سندرس الآن طريقة الإجابة عن هذا السؤال.

(أ) مثال جزء ثلاثي كلوري드 الفسفور:  
أولاً: اعتبر المتجهات  $V_1, V_2, V_3, V_4$  حول ذرة الفسفور:



وطبقاً لعدد الإلكترونات الخمسة الخارجية في ذرة الفسفور، فإن أوربيتال منها  $V_4$  سيمثل إلكتروني متزاوجين، وكل من  $V_1, V_2, V_3$  يشغل إلكترون واحد قابل للتفاعل مع ثلاثة إلكترونات من ثلات ذرات من الكلور.

## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

**ثانيًا:** نكُون تمثيلًا مزيدًا للمتجهات الأربع حول ذرة (P) كما يلي:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix}$	$E$ 4 أثر عملية	$2C_3$ 1 أثر	$3\sigma_v$ 2 أثر مرور

$$E \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_E = 4,$$

$$C_3 \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_3 \\ V_1 \\ V_2 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_{C_3} = 1,$$

$$\sigma_{v(1)} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_3 \\ V_2 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_{\sigma_{v(1)}} = 2.$$

فتتأثير عمليات التمايز على المتجهات الأربع توّضّحه مصفوفات التحويل كالتالي:

تأثير  $E$  = يترك كل المتجهات في مكانها وعدها 4.

تأثير  $C_3$  = يترك فقط المتجه  $V_4$  في مكانه؛ وبالتالي فالسمة هي 1.

تأثير  $\sigma_{v(1)}$  = يمر في  $V_1, V_4$  فيتركهما في مكانهما؛ وبالتالي فالسمة هي 2.

وعليه، ففّئه السمات في هذه الحالة هي:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{(v_1, v_2, v_3, v_4)}$	4	1	2

هذه السمات غير موجودة في جدول السمات للبيئة  $C_{3v}$ ; لذا وجب تحليلها لمعرفة مشتملاتها من أجناس التمايز في المجموعة  $C_{3v}$ .

ثالثًا: تحليل التمثيلية إلى مكوناتها:

من خواص السمات أمكن استنتاج معادلة التحليل الآتية:

$$W_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{classes}} (n * \chi_{\text{red}} * \chi_{\text{irr}}),$$

حيث:

$W_i$  هي عدد مرات وجود جنس التمايز في هذه التمثيلية.

$h$  هي رتبة المجموعة النقطية، وهي مجموع عمليات التمايز.

$\sum_{\text{classes}}$  هي مجموع أصناف التمايز، وهي في هذه الحالة ثلاثة أصناف؛ هي:  $E, C_3$  و  $3\sigma_v$ .

$n$  هي عدد العمليات في كل صنف، وهي 1، 2، 3 للأصناف الثلاثة على الترتيب:  $E$  و  $C_3$  و  $3\sigma_v$ .

$\chi_{\text{irr}}$  هي السمة الخاصة بالصنف بالنسبة لكل جنس تمايز.

## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

$\chi_{\text{red}}$  هي القيم المستنيرة في «ثانياً».

وعليه:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$a_1$	$\frac{1}{6}[(1 * 4 * 1) + (2 * 1 * 1) + (3 * 2 * 1)]$			$= \frac{12}{6}$
$a_2$	$\frac{1}{6}[(1 * 4 * 1) + (2 * 1 * 1) + (3 * 2 * -1)]$			= zero
$e$	$\frac{1}{6}[(2 * 4 * 1) + (2 * 1 * -1) + (3 * 2 * 0)]$			$= \frac{6}{6} = 1$

$$\therefore \Gamma_{(v_1, v_2, v_3, v_4)} = 2a_1 + e.$$

أي وجب أن نحل  $[2 \ 1 \ 4]$  بالاستعانة بجدول السمة  $C_{3v}$

$$[2 \ 2 \ 2] \quad 2a_1 \quad \text{إلى عدد}$$

$$[2 \ -1 \ 0] \quad e \quad \text{وإلى عدد}$$

ومجموعهما يعطينا  $[4 \ 1 \ 2]$ .

هذا التحليل يخبرنا بأنه إذا كنا نريد أن تكون هجيننا على ذرة الفسفور لتكوين الشكل الهرمي، فعلينا اختيار أوربيتالين ذريين لهما التماثل  $a_1$ ، بالإضافة إلى أوربيتال واحد له جنس التماثل  $e$ .

وبنظرة فاحصة لجدول سمات المجموعة النقاطية  $C_{3v}$  يمكننا تلخيص النتائج كما

يلي:

$C_{3v}$	
$2a_1$	$s, p_z, d_{z^2}$
$e$	$(x, y) (d_{x^2-y^2}, d_{xy}) (d_{xz}, d_{yz})$

فعلينا اختيار  $2a_1$ ,  $e$  من الأوربيتالات المتاحة، وهي عديدة.  
والخيارات هي:

$$sp_z(p_x, p_y) = sp^3,$$

$$sp_z(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) = spd^2,$$

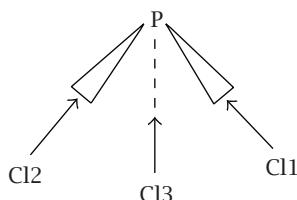
$$sp_z(d_{xz}, d_{yz}) = spd^2,$$

$$sd_{z^2}(p_x, p_y) = sp^2d,$$

$$sd_{z^2}(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) = sd^3,$$

$$sd_{z^2}(d_{xz}, d_{yz}) = sd^3.$$

فكل هذه الاحتمالات موجودة، وتمكننا من الحصول على الشكل الهرمي المطلوب.  
إن الأوربيتالات الثلاثة المكونة للشكل الهندسي الهرمي حول ذرة الفسفور تحتاج  
أن تتشبع بثلاثة إلكترونات من ثلاثة ذرات كلور، كل منها يقترب من الأوربيتالات الثلاثة  
المتاحة بحيث يحقق أكبر قدر من التفاعل.



وهذه الذرات الثلاث سيكون لها مجتمعةً نوع التماثل  $e$ ، فإذا ما  
عولجت بنفس الطريقة السابقة باعتبار متجهات الرابطة على الفسفور، وعددها ثلاثة،

## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

فسنحصل على:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{3Cl}$	3	0	1

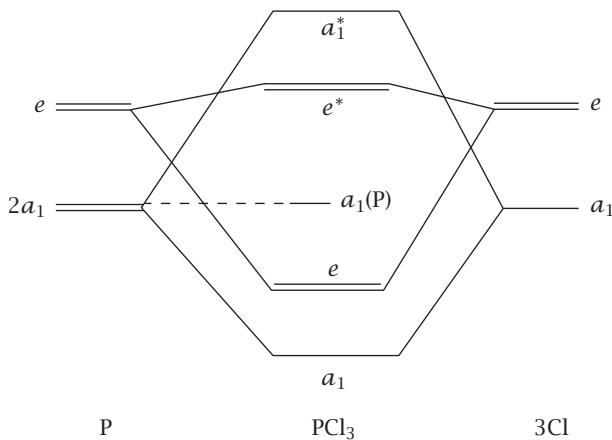
وبتحليلها سنحصل على:

$$a_1 + e,$$

$$a_1 \ 1 \ 1 \ 1,$$

$$e \ 2 \ -1 \ 0.$$

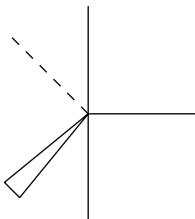
هذه الأوربيتالات الثلاثة على كلٍ من P, 3Cl تتفاعل فيما بينها لتكوين مخططات التركيب لجزيء  $PCl_3$  كما يوضحها المخطط الآتي:



مخطط أوربيتالات جزيء  $PCl_3$ .

وتسمى في هذه الحالة أوربيتالات ذرات الكلور الموجه للتفاعل مع ذرة الفسفور بأوربيتالات المجموعة Group Orbitals، ويلاحظ في المخطط أعلاه وجود أوربيتال

غير رابط على الجزيء، تماثله ( $a_1$ )، بجانب أوربيتال رابط  $a_1$ ، وأوربيتال مفكك  $a_1^*$  antibonding، وكذلك أوربيتال رابط تماثله  $e$ ، وعكسه  $e^*$ .  
وبنفس الطريقة يمكن معالجة الأوربيتالات الجزيئية لمعرفة مخططاتها، التي تسمى مستويات الطاقة، إذا ما اعتربنا الترتيب حسب طاقة الأوربيتالات المختلفة.  
(ب) حالة جزيء  $\text{PF}_5$ :



$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\sigma$	5	2	1	3	0	3

وتختصر بالتحليل المماثل للحالة (أ) إلى:

$$\Gamma_\sigma = 2a'_1 + a''_2 + e'.$$

الفسفور يمكنه استخدام  $d, p, s$ .

$2a'_1$	$s, d_{z^2}$
$a''_2$	$p_z$
$e'$	$(p_x, p_y), (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

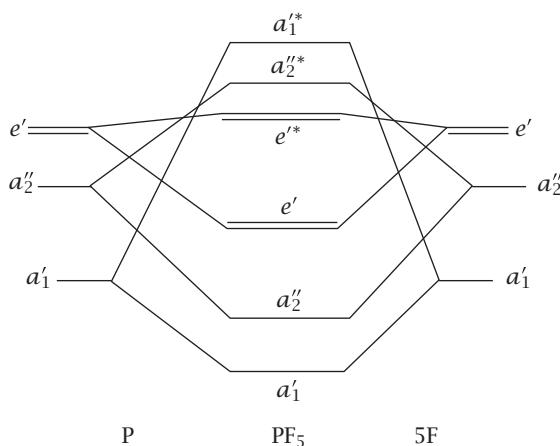
## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

$spd^3$  أو  $sdp^3$

و

$$\Gamma_{\text{bond}} = 4a'_1 + 2a''_2 + 2e'.$$

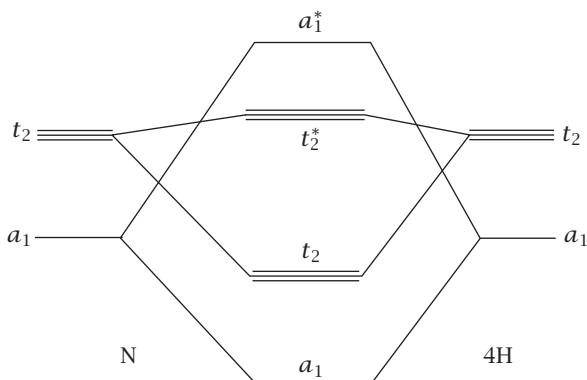
ويكون مخطط مستويات الجزيء كالتالي:



- (أ) جزيء  $\text{NH}_3$  يعالج بنفس طريقة  $\text{PCl}_3$ .  
 (ب) الكاتيون  $\text{NH}_4^+$

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\Gamma_\sigma$	4	1	0	0	2	$= a_1 + t_2$
$\Gamma_{\text{bond}}$	8	2	0	0	4	$= 2a_1 + 2t_2$

لذا:



### تمارين

أوجد أنساب الأوربيتالات الذرية التي يمكن للذرة المركزية في الجزيئات التالية أن تستخدمها في تكوين أوربيتالات مهمنة، ثم ارسم مخطط المستويات في هذه الجزيئات:

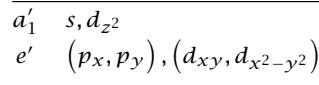
- (أ) جزيء  $\text{BF}_3$  المثلثي المستوى.
- (ب) جزيء خامس فلوريد الفسفور  $\text{PF}_5$  ذو الهرمين المعكوسين المشتركين في قاعدة مثلثية.
- (ج) جزيء الأمونيا  $\text{NH}_3$  الهرمي الشكل.  
وأخيرًا:
- (د) شق الأمونيوم الكاتيوني ذو شكل الهرم الرباعي الأوجه.

حل مختصر: (أ)  $\text{BF}_3$  له التماثل  $D_{3h}$ ، وبالرجوع إلى جدول السمات  $D_{3h}$  نوجد التمثيلية المزيدة للمتجهات الثلاثة:

	$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\sigma$	3	0	1	3	0	1	

وبتحليلها:

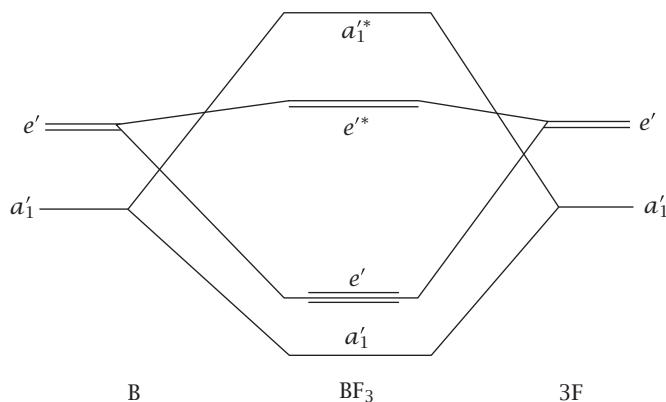
$$\Gamma_{\text{vectors}} = A'_1 + E',$$



وبالتالي تكون أنساب الأوربيتالات  $d, sp^2, sd^2, dp^2, d^3$ ، ولعدم وجود أوربيتالات متاحة على B، يكون أنساب الاحتمالات هو تهجين النوع  $.sp^2$ . والروابط حول ذرة البورون تتكون من متوجهين؛ واحد  $sp^2$  من B، وواحد موجه من ذرة الفلورين. ويكون وبالتالي عدد متوجهات الروابط الثلاثة هو 6؛ أي ضعف ما أوجدناه على ذرة البورون؛ لذا:

$$\Gamma_{\text{bond}} = 2a'_1 + 2e'.$$

ثلاثة  $e'$  من البورون، وثلاثة  $a'_1 + e'$  من ثلاثة ذرات F، ومنهما نوجد المخطط:



## الخلاصة

تعلمنا أن عمليات التماثل لمجموعة نقطية ما يمكن تمثيلها بفئة من الأرقام العددية تسمى تمثيلاً مجردة أو تمثيلاً مزيدة، والتي تمثل تأثيرات عمليات التماثل على بعض الخواص الاتجاهية مثل المحاور الكارتيزية  $x, y, z$  أو  $xz$  أو  $R_x \dots$  إلخ. كما أن استخدام نظرية المجموعات غالباً ما يتضمن تكوين تمثيلاً مزيدة، وهي مجموع عدد من التمثيلات المجردة في جدول السمات؛ لذا وجب تحليل هذه التمثيلات المزددة إلى مكوناتها من تمثيلات مجردة، إما بمجرد النظر في بعض الحالات البسيطة أو باستخدام صيغة التحليل:

$$w_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{classes}} (n x_R x_{\text{irr}}).$$

والتي عرفت مكوناتها من قبل في ص (٦٠).

## (٤) طيف الأشعة تحت الحمراء IR، وإزاحة رaman Raman Shift

عندما تتفاعل الجزيئات الكيميائية مع الأشعة تحت الحمراء (الحرارة المستشعرة بالposure لضوء الشمس كمثال) تنتج حركات اهتزازية هي عبارة عن متجهات يمكن استنتاج تماثيلها؛ ومن ثم يمكن معرفة ما إذا كانت هذه الاهتزازات ستظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء لها. وسنأخذ مثالاً بسيطاً لتوضيح الفكرة وأسلوب الاستنتاج.

الجزيئات الكيميائية يمكنها عمل ثلاثة أنواع من الحركات:

(أ) حركات انتقالية في اتجاهات  $x, y, z$  الممثلة في جداول السمات، وتماثيلها بالتالي نعرفه من فحص هذه الجداول.

(ب) ثلاث حركات دورانية  $R$  حول المحاور، وأيضاً تماثيلها معروفة، ومجموع الحركات الانتقالية والدورانية في الجزيئات المتشعبة (غير الخطية) عددها 6. أما في حالة الجزيئات الخطية فهي خمس (ثلاث انتقالية واثنتان فقط دورانيتان حول المحاور المتعامدة على الخط الواصل بين الذرات).

(ج) حركات اهتزازية تعتمد على عدد ذرات الجزيء نستنتجها بالمعادلة:

$$V_{ib} = 3N - 6,$$

$$= 3N - 5.$$

حسب شكل الجزيء. و  $N$  هي عدد الذرات، أما العدد 3 فهو يدل على إحداثيات كل ذرة ( $x, y, z$ ). وفي حالة جزيء الماء فإن عدد الحركات الاهتزازية سيكون:

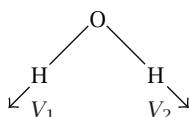
$$V_{ib} = 3 \times 3 - 6,$$

أي ثلاثة حركات اهتزازية.

لكن هل هذه الاهتزازات، التي تسمى طريقة الاهتزاز mode of vibration، ستكون إيجابية في تفاعلها مع الأشعة تحت الحمراء فيظهر لها طيف يسمى طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء؟

هذا ما سنراه فيما يلي بصورة مبسطة يمكن تعميمها على أي جزيء فيما بعد. وهنا سنتوقع الطيف نظرياً بناءً على شكل هندسي متوقع للجزيء. ثم نناظر هذا الطيف بما هو مقياس عمليًّا. فإذا تطابق النظري مع العملي، فإن التركيب يكون كما توقعنا. والكيمياء التحليلية في مشمولها الأعم هي علم لا يهتم بقياس تركيزات المواد فحسب، بل أيضًا بمعرفة تكوينها الشكلي الهندسي.

#### (٤) الشد في روابط جزيء الماء



يمثله المتجهات  $V_1, V_2$ .

ونجري عليها عمليات التماثل للمجموعة النقطية  $C_{2v}$  التي ينتمي إليها جزء الماء؛ وذلك لتكوين تمثيله. وكما حدث سابقاً:

$$E \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_E = 2,$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{C_2^z} = 0,$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{\sigma_v^{xz}} = 0,$$

$$\sigma_v^{yz} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{\sigma_v^{yz}} = 2,$$

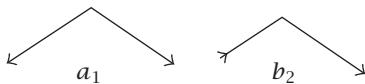
$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	
$\Gamma_{\text{vib}}$	2	0	0	2	$= a_1 + b_2$

بالنظر إلى جدول سمات  $C_{2v}$  سنجد أن اهتزازات الشد هي:

$$a_1 = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1,$$

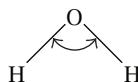
$$b_2 = 1 - 1 - 1 \quad 1.$$

الأولى تامة التماثل، والثانية لها جنس التماثل  $b_2$ .  
يمكن تمثيلهما بالصورة:



#### (٣-٤) الاهتزاز بين الروابط Deformation modes

هو حركة اهتزازية تقلل وتزيد من الزاوية بين الرابطتين، ويمثلها متوجه ذو رأسين.



هذا المتوجه لن ينتقل من مكانه بفعل عمليات التماثل الأربع (عملية  $\sigma_v^{xz}$  أو  $C_2^z$  ستنقل النصف الأيمن مكان الأيسر وهكذا)؛ وبالتالي فإن هذا المتوجه سيكون تام التماثل  $a_1$ . وعليه، توجد طريقة واحدة للاهتزاز المشوه للزاوية بين الروابط.

#### (٣-٤) تطبيق قواعد الاختيار Selection Rules

هذه القواعد تعتمد على تكامل لثلاث كميات نعبر عنها بتماثلها:

$$\Psi_g = a_1 \quad (أ)$$

الحالة الاهتزازية للجزيء قبل تفاعله مع الأشعة تحت الحمراء، وهي دائمًا تامة التماثل.

$$\Psi_E = 2a_1 + b_2 \quad (ب)$$

وهي طرق الاهتزازات المختلفة في جزيء الماء، والتي تم إيجاد تماثلها أعلاه.

(ج) مؤثر operator بنقل الحركة من  $\Psi_g$  إلى  $\Psi_E$ , ويسمى العزم المتردد بين القطبين Oscillating dipole moment:  $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu}_x \text{ و } \vec{\mu}_y \text{ و } \vec{\mu}_z$$

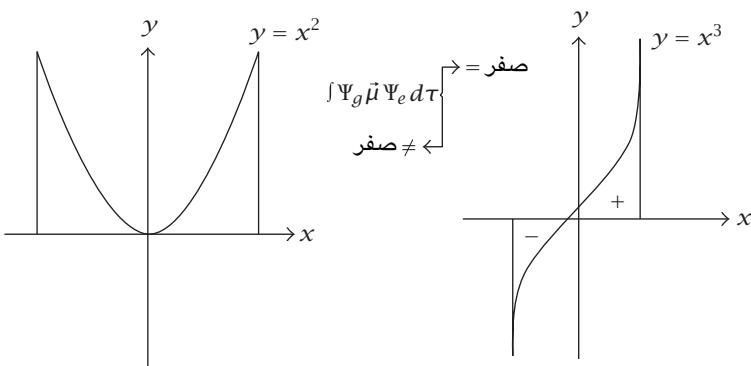
وتماثلها يشبه تماثل المحاور  $x$  و  $y$  و  $z$ .

وقد اعتمدت الاختيار تقول لنا متى سيكون حاصل الضرب  $\Psi_g \mu \Psi_E$  دالة تامة التماثل ( $a_1$ ), أو غير تامة التماثل (أي جنس تماثل آخر غير  $a_1$ ). فإذا كان حاصل الضرب تام التماثل، فسيكون لتكاملها مساحة تحت المنحنى (انظر شكل ٢-٣)، ويظهر بطريقة الاهتزاز مساحة تحت منحنى الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء مثل:

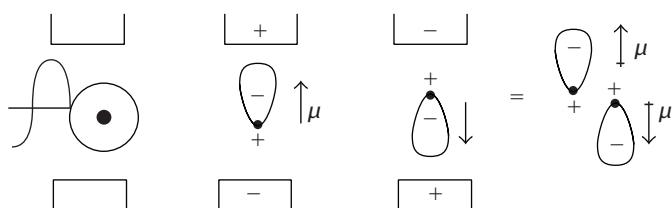
$$\begin{array}{rccccc} \Psi_g & = a_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \mu_z & = a_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \Psi_E & = a_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \hline \Psi_g \mu_z \Psi_E & = a_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

وعليه ستكون الاهتزازات من جنس  $a_1$  نشطة في الطيف، أما الاهتزازات من النوع  $b_1$  فستكون أيضاً نشطة؛ نظراً لأنه توجد مركبة حركة متعددة  $\vec{\mu}_y$  لها نفس نوع التماثل للحركة الاهتزازية  $.b_1$ .

$$\begin{array}{rccccc} \Psi_g(a_1) & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \mu_y(b_2) & 1 & -1 & -1 & 1 \\ \Psi_E(b_2) & 1 & -1 & -1 & 1 \\ \hline (\Psi_g \mu_y \Psi_E) & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$



شكل ٢-٣: تكامل الدالة الفردية وتكامل الدالة الزوجية.  
 يمكن تشبيه  $\vec{\mu}$  بالصورة الآتية، وهي تفاعل الضوء المتردد وكأنه مكثف متعدد الإشارة ( $\pm$ )، مع توزيع متماثل للشحنة الإلكترونية:



لذلك يسمى  $\vec{\mu}$  بالعزم المتردد بين القطبين.

## (٤-٤) إزاحة رaman

وهي نوع من القياسات يعبر عن تشتت الضوء المرئي عندما يتفاعل مع الجزيء ليزاح الضوء المتشتت عن الضوء الساقط على الجزيء بمقدار يساوي قدر الطاقة الضوئية اللازمة لعمل الحركة الاهتزازية.

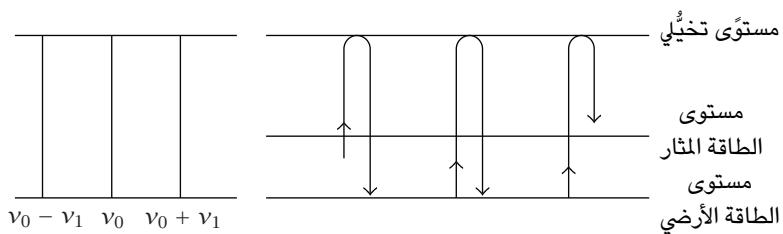
وبنفس طريقة الأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة نشاط أثر رaman على جزيء الماء، وذلك بأن يحل المؤثر  $\alpha_{ij}$  محل  $\bar{\mu}$ .

و $\alpha_{ij}$  لها ست مركبات، هي:  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{zx}$ . وتعبر عن مدى سهولة تتبع حركة الإلكترونات على الجزيء نتيجة تأثير المركبة الكهربائية للأشعة الضوئية. وتسمى مؤثر الاستقطابية، وجنس تماثلها هو نفسه جنس تماثل  $xz$ ,  $xy$ ,  $yz$ ,  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$ , وأي مركبة أخرى في جداول السمة مثل  $y^2 \pm x^2$ ; وعليه، فإن الحركات الثلاث الاهتزازية لجزيء الماء، وهي  $2a_1 + b_2$ , ستكون أيضاً نشطة، وتظهر في أطياف رaman لجزيء الماء كما في الجدول:

	IR, cm <sup>-1</sup>	Raman, cm <sup>-1</sup> <sup>*</sup>	
$b_2$ (str)	3756	3756	(غير مستقطبة)
$a_1$ (str)	3657	3657	(مستقطبة)
$a_1$ (bending)	1595	1595	(مستقطبة)

\* طريقة الاهتزاز ( $a_1$ ) لا تغير من استقطاب الضوء.

وبالرغم من ظهور كل الاهتزازات في كل من طيف الأشعة تحت الحمراء وإزاحة رaman، فإن رaman تقدم معلومة مفيدة عن نوع الاهتزازة؛ وهي خاصية الاستقطاب للضوء. فكل الحركات الاهتزازية ذات جنس التماثل التام لا تغير من استقطابية الضوء الساقط على الجزيء، ويطلق على هذه الحركات الاهتزازية خاصية مستقطبة، وكل ما عدتها يكون غير مستقطب. وللاستزادة في المعلومات المتخصصة يمكن للقارئ الرجوع إلى المراجع في هذا الموضوع، والمذيل بها هذا الكتاب.



شكل ٣-٣: إزاحة الضوء في أطيااف رامان.

تفاعل الضوء المرئي مع الجزيئات:

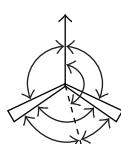
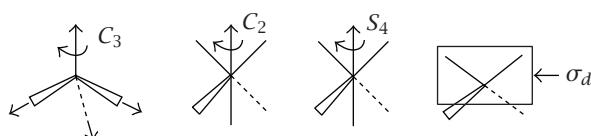
(أ) تفاعل مرن: الطول الموجي للضوء الساقط = الطول الموجي للضوء المشتت

(ب) تفاعل غير مرن:

(١) الطول الموجي المشتت (يحمل طاقة أقل) أطول من الساقط، ويسمى إزاحة ستوك Stokes Shift.

(٢) الطول الموجي المشتت (ذو الطاقة الأكبر) أقصر، ويسمى إزاحة معكوس ستوك Anti-Stokes.

تمرين محلول: أثبت النتائج التالية لطيف الاهتزاز لشد مجموعات CO لمركب رباعي كربون النيكل  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، وله شكل رباعي أوجه:



## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\Gamma_{\text{str}}$	4	1	0	0	2	$= a_1 + t_2$
$\Gamma_{\text{ben}}$	6	0	2	0	2	$= a_1 + E + t_2$

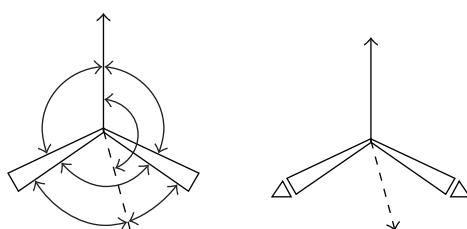
تماثل أو طريقة الاهتزاز	IR	R	
$a_1$	—	+	(مستقطبة)
$e$	—	+	(غير مستقطبة)
$t_2$	+	+	(غير مستقطبة)

ويلاحظ من هذه النتائج أهمية قياسات رaman المكملة لقياسات طيف الأشعة تحت الحمراء؛ حيث يظهر طيف IR حزمة امتصاص واحدة بينما رaman ثلاثة حزم، إحداها مستقطبة للضوء ( $a_1$ ).

**الحل المختصر:** نبدأ بإثبات النتائج المعطاة؛ وذلك بتحليلها باستخدام المعادلة:

$$w_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{classes}} (n x_{\text{red}} x_{\text{irr}})$$

.24 =  $h$  حيث



شكل ٣-٤: التقوس في الروابط يمثل بأسمهم ذات رأسين وعددتها 6، والشد في الروابط وعددتها 4.

ثم نطبق قواعد الاختيار:

$$IR(\Psi_i \mu \Psi_g),$$

$$R(\Psi_1 \alpha \Psi_g).$$

ولتطبيق قواعد الاختيار يلاحظ أنه في حالة ضرب

$$\Psi_{a_1} * \mu_{(x,y,z)} * \Psi_{t_2}$$

نجد أن  $t_2 * t_2$  ينتج عنها التمثيلية:

	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$t_2 * t_2$	9	0	1	1	1

والتي يجب تحليلها باستخدام المعادلة لعرفة ما إذا كانت تحتوي على  $a_1$ ، وفي هذه الحالة تكون نشطة إذا احتوت على  $a_1$ . ونلاحظ أن  $\mu_{(x,y,z)}$  لها التماثل  $t_2$  أيضًا.

# قائمة لبعض جداول السمة للمجموعات ذات النقطة

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$yz, zx$
$A_u$	1	1	-1	-1	$x$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$	

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$zx$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, zx)$

### روعة التماثل في الكيمياء

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2, y^2, z^2$	
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$zx$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_{1'}$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2'}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(xy)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1''}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2''}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2\Sigma_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$ $(yz, zx)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	$z$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

## روعة التماثل في الكيمياء

$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_{2'}$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

$D_{3d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (yz, zx)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x, y)$	

$D_{4d}$	$E$	$2S_8$	$2C_4$	$2S_{83}$	$C_2$	$4C_{2'}$	$4\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	$z$	
$E_1$	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x, y)$	
$E_2$	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	$(R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, yz, zx)$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1		1	1	1	1	1	
$A_{2g}$	1	1	-1	-1		1	1	-1	1	1	-1
$E_g$	2	-1	0	0		2	2	0	-1	2	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1		-1	3	1	0	-1	
$T_{2g}$	3	0	1	-1		-1	3	-1	0	-1	1
$A_{1u}$	1	1	1	1		1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1		1	-1	1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	0		2	-2	0	1	-2	0
$T_{1u}$	3	0	-1	1		-1	-3	-1	0	1	
$T_{2u}$	3	0	1	-1		-1	-3	1	0	1	-1

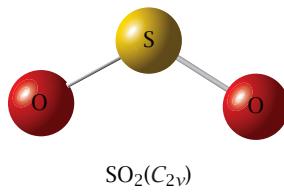
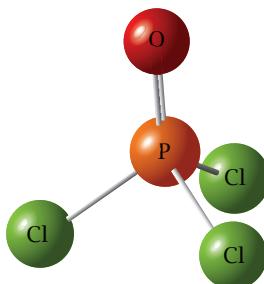
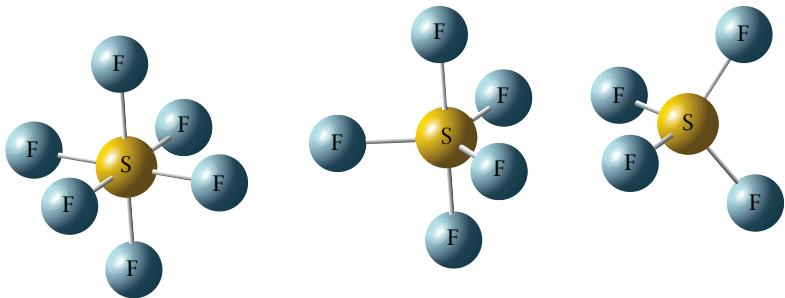
$$x^2 + y^2 + z^2$$

$$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$$

$$(R_x, R_y, R_z)$$

$$(xy, yz, zx)$$

## بعض الأشكال الهندسية المُجسّمة لبعض الجزيئات الكيميائية



# معجم المصطلحات وفهرس

Active	نشط
Antibonding	مفكك
Anti-Stokes Shift	إزاحة للطاقة الأعلى
Antisymmetric	معكوس التماثل (يغير إشارة المتجه من موجب مثلاً إلى سالب)
Bending	تقوس (بين الروابط)
Bent	مثني
Bonding	رابط
Bonds	الروابط
Cartesian coordinates	الإحداثيات الديكارتية وهي الأبعاد ( $x, y, z$ )
Center of gravity	مركز الثقل
Center	مركز
Character Tables	جدائل السمات
Character	سمة أو طابع
Cyclic	دوراني
Deformation modes	اهتزاز بين الروابط (تغيير الزاوية)
Depolarized	غير مستقطبة
Dihedral	علاقة بينية أو بين الأصلع
Distorted	مشوه
Geometry	شكل هندسي
Group	مجموعة أو زمرة
Hexagon	سداسي
Horizontal	أفقي

## روعه التماثل في الكيمياء

Hybrid orbital	أوريبيتال مهجن ٤٣
hybrid	مهجن ٤٣
Hybridization	التهجين ٦٨
Inversion	انقلاب حول نقطة ٢٧
Irreducible Representation	تمثيلة مجردة (غير قابلة للاختزال) ٦٩
Linear	خطي ١٤
Matrix	مصفوفة ٤٤
Mode of Vibration	طريقة الامتاز ٧٠
Molecular orbital	أوريبيتال جزيئي ٤٣
Molecular	جزيئي ؟؟
Octahedral shape	شكل ثماني أوجه ١٤
Octahedron	ثماني أوجه ٣٣
Operator	أمر أو معامل ١٧
Planar	مستوٍ ١٤
Point group	مجموعة ذات النقطة ٢٩
Point	نقطة ١٥
Polarized	مستقطبة ٧٥
Raman effect	أثر رaman ٥٣
Raman shift	إزاحة رaman ٥٣
Reducible Representation	تمثيلة مزيدة (قابلة للاختزال) ٤٦
Reflection	انعكاس على سطح مرآة (مستوٍ) ٢٩
Representation	تمثيل ١٠
Rotation	دوران ١٦
Rotational motion	حركة دورانية ٤٨
Seesaw shape	شكل أرجوحة البحر ١٤
Selection Rules	قواعد الاختيار ٧٢
Spectroscopy	علم الطيف ٩
Spectroscopy Infrared	طيف الأشعة تحت الحمراء ٥٣
Spectroscopy Raman	طيف رaman ٧٥
Square	مربع ١٤
Stokes Shift	إزاحة ستوك للطاقة الأقل ٧٦
Stretching	شد في «الروابط» ٧٠
Symmetric	متماض ٤٧
Symmetry Class	صنف التماثل ٥٠
Symmetry elements	عناصر التماثل ١٣

## معجم المصطلحات وفهرس

Symmetry Operations	عمليات التماثل ١٣
Symmetry Species	جنس التماثل ٥٠
Symmetry	تماثل ٩
Tetragonal pyramid	هرم رباعي القاعدة ٢٥
Tetrahedral shape	شكل رباعي أوجه ١٤
Tetrahedron	هرم رباعي أوجه ٦٦ نظيرية ٩
Theory	تام التماثل ٤١
Totally symmetric	مصفوفة التحويل ٤٦
Transformation Matrix	حركة انتقالية ٤٧
Translational motion	مثلي ١٤
Triangular	هرمان معكوسان مشتركان في قاعدة مثلثية ٦٦
Trigonal bipyramid	هرم ثلاثي القاعدة ٢٣
Trigonal pyramid	شكل على حرف T ٢٠
T-shape	رأسي ٢٦
Vertical	اهتزاز ٥٣
Vibration	



## بعض المراجع العلمية

- (1) F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Interscience, N.Y., 3rd Ed., 1990.
- (2) D. S. Schonland, *Molecular Symmetry*, Van Nostrand, London, 1965.
- (3) L. H. Hall, *Group Theory and Symmetry in Chemistry*, Mc Graw-Hill, N.Y., 1969.
- (4) P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips, *Tables for Group Theory*, Oxford Press, 1970.
- (5) G. Davidson, *Introductory Group Theory for Chem*, Applied Science, London, 1971.
- (6) H. H. Jaffe, and M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, John Wiley, N.Y., 1965.
- (7) M. Orchin, and H. H. Jaffe, *Symmetry, Orbitals, and Spectra*, Wiley Interscience, N.Y., 1971.
- (8) K. F. Purcell, and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Holt-Saunders International Edition, 1977.
- (9) D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University Press, N. Y., 1989.
- (10) Many outside Links on the Internet, 2014.



الأستاذ الدكتور محمد صبري أحمد عبد المطلب: أستاذ الكيمياء المتفرغ بكلية العلوم جامعة عين شمس. حاصل على جائزة الدولة التقديرية في العلوم الأساسية عام ٢٠١٣، ووسام العلوم والفنون من الطبقة الأولى (مرتين) عامي ٢٠١٤ و١٩٨٥، وجائزة الدولة التشجيعية في الكيمياء عام ١٩٨٤؛ وذلك تقديرًا لإسهاماته العلمية المتميزة في مجالات الكيمياء الضوئية وعلوم الأطيف والنانوتقنولوجيا والكيمياء الشمسية والبيئة، ولبناء مدرسة علمية منتشرة في العديد من الجامعات والمؤسسات البحثية الوطنية، وتأسيس مركز الطاقة الضوئية ومعامل النانوتقنولوجيا الضوئية والشمسية بجامعة عين شمس، ولدوره في تعزيز أواصر العلاقات الدولية بتنظيم ورئاسة مؤتمرات عديدة منذ عام ١٩٩١ في مجال الكيمياء الضوئية والطاقة الشمسية والبيئة، ولمشاركته في العديد من المشروعات البحثية التطبيقية بتمويل من السوق الأوروبية المشتركة وأكاديمية البحث العلمي المصرية وصندوق الشراكة المصرية-الأمريكية.

تخرج في كلية العلوم جامعة عين شمس عام ١٩٦٦ بتقدير ممتاز مع مرتبة الشرف الأولى، وحصل على الدكتوراه في الكيمياء الطيفية عام ١٩٧٣ من جامعة فريديريش شيلر بألمانيا.