الفصل الثاني

الزمر والتمثيلات
Groups and Representations

بينما مهّد الفصل الأول لمفهوم التماثل بطريقة وصفية، يهدف هذا الفصل إلى وضع مفهوم التماثل على أساس كمي. سوف يُطرح وصف رقمي لعمليات تماثلية منفردة– مصفوفات التحويل – وأيضاً التمثيل الرقمي للعمليات التماثلية للزمر النقطية. سيسمح ذلك بتطبيق نظرية الزمر بأسلوب كمي أفضل وذلك لتحليل الأطياف الاهتزازية ونظرية المدارات الجزيئية (الجزء ٢ و٣).

(٢,١) الزمر

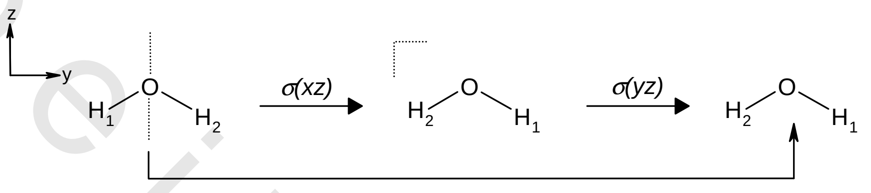
يمكن النظر إلى "الزمرة" على أنها نادٍ يقتصر على عدد من الأعضاء المنتمين إليه. يجب على هؤلاء الأعضاء بالمقابل التقيّد بقواعد معينة. تكوّن عمليات التماثل التي تتألف منها الزمرة هذه المجموعة. مثلاً في C_{2v}، أعضاء الزمرة هم :

E ($\equiv C_2^2$)، C_2 (أي C_2^1) ومستويان رأسيان $\sigma_v(yz)$ ، $\sigma_v(xy)$.

تتكوّن المجموعات بطرق عديدة مختلفة، مجموعة العمليات التماثلية هي واحدة منها فحسب. لا بد أن تمتثل أي مجموعة لأربع قواعد رياضية هي :

• لابد أن تكون المجموعة مغلقة، بحيث أي اتحاد لاثنين أو أكثر من أعضاء المجموعة لابد وأن يكافيء عضواً آخر فيها.

مثال على ذلك:



$$\sigma(xz) \times \sigma(yz) = C_2$$

وفي هذا السياق تُقرأ إشارة الضرب (x) "متبوعاً بـ".

سؤال تقييم ذاتي (٢,١): أكمل الجدول التالي ومن ثم أثبت أن جميع العمليات في الزمرة النقطية C_{2v} تكوّن مجموعة مغلقة.

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
E				
C_2				
$\sigma(xz)$				C_2
$\sigma(yz)$				

تعود القيود في الجدول إلى العملية 1 (العمود) x العملية 2 (الصف). لاحظ أن بعض العمليات التماثلية متكافيء بحيث إن كل صندوق قد يأخذ أكثر من قيد.

(إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣).

• لا بد أن تحتوي أي مجموعة على عضو واحد يتحد مع أي عضو آخر وتبقيه بلا تغيير.

هذا هو عنصر الذاتية E، أي:

$$C_2 \times E = C_2$$

• لا بد أن يكون لكل عنصر نقيض، يتحد معه ليولّد E.

للماء H_2O فإن C_2 هو نقيض نفسه، أي $C_2 \times C_2 = E$.

سؤال تقييم ذاتي ٢,٢ : ما العملية نقيضة C_3^1 ؟ و S_5^3 ؟

• لا بد وأن يكون ضرب الأعضاء عملية تجميعية، أي :

$$A \times (B \times C) = (A \times B) \times C$$

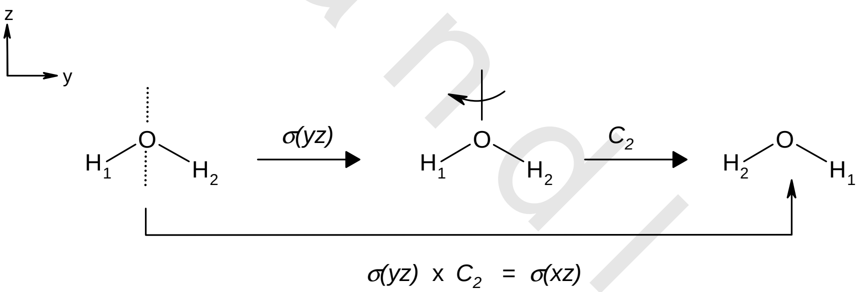
مثلاً، لا بد وأن يعطي $[\sigma(xz) \times \sigma(yz)] \times C_2$ نفس حاصل :

$$\sigma(xz)\,[\sigma(yz) \times C_2]$$

حيث $[\sigma(xz) \times \sigma(yz)] = C_2$ (انظر أعلاه) إذاً :

$$[\sigma(xz) \times \sigma(yz)] \times C_2 = C_2 \times C_2 = E$$

بالمثل، فإن : $[\sigma(yz) \times C_2] = \sigma(xz)$



لذا فإن :

$$\sigma(xz)\,[\sigma(yz) \times C_2] = \sigma(xz) \times \sigma(xz) = E$$

(٢,٢) مصفوفات التحويل

مصفوفة التحويل هي الأداة الرياضية لوصف تأثير عملية تماثلية. وقبل أن نوضح كيف تعمل هذه المصفوفات لابد من وصف مختصر لضرب المصفوفات.

المصفوفة هي شبكة من الصفوف x والأعمدة y يُعرَّف فيها موقع أي رقم بصفه وعموده. يمكن أن تكون المصفوفات مربعة $(x = y)$ أو مستطيلة $(x \neq y)$. تعود الرموز السفلية في المصفوفة التالية 2x2 "اثنان ضرب اثنان" عند كل رقم إلى الصفوف والأعمدة.

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}$$

x_{11} = صف1 و عمود1 ؛ x_{12} = صف1 وعمود2 وهكذا.

يتضمن "ضرب" المصفوفات اتحاد صف من المصفوفة1 مع عمود من المصفوفة2 لينتج قيدًا واحدًا في المصفوفة الحاصلة3. إذن لا بد أن يكون عدد أعمدة المصفوفة1 مساوياً لعدد الصفوف في المصفوفة2. عندما يتحد الصف الأول مع العمود الأول يكون الحاصل z_{11}. يوضح المثال التالي كيف توصلنا إلى القيود z_{11} و z_{12} وz_{13}.

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \\ x_{31} & x_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & y_{13} \\ y_{21} & y_{22} & y_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_{11} & z_{12} & z_{13} \\ z_{21} & z_{22} & z_{23} \\ z_{31} & z_{32} & z_{33} \end{bmatrix}$$

$$z_{11} = x_{11}\, y_{11} + x_{12}y_{21}$$
$$z_{12} = x_{11}\, y_{12} + x_{12}y_{22}$$
$$z_{13} = x_{11}\, y_{13} + x_{12}y_{23}$$

مثال (١.٢) : ما هو حاصل ضرب المصفوفات التالية؟

$$\begin{bmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & -2 & 0 \\ 1 & 1 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 & 2 & 12 \\ 8 & -4 & 6 \\ -2 & 2 & 0 \end{bmatrix}$$

لقد تم التوصل إلى قيود z_{12} في مصفوفة الحاصل (الصف1 والعمود2)بضرب الصف الأول بالعمود الثاني :

$$(1 \text{ x } -2) + (4 \text{ x } 1) = 2$$

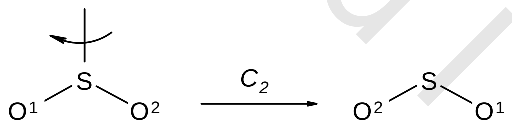
تحتوي مصفوفة الحاصل (3x3) على نفس عدد صفوف المصفوفة1 (3) ونفس عدد أعمدة المصفوفة2 (3).

سؤال تقييم ذاتي (٢,٣): ما حاصل ضرب المصفوفات التالية؟

$$\begin{bmatrix} 2 & 4 & -1 \\ 3 & 5 & 0 \\ -2 & 7 & 3 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ -2 \end{bmatrix} =$$

يمكن استخدام ضرب المصفوفات كدلالة رقمية على على التحول الحاصل في جزيء نتيجة إجراء عملية تماثلية عليه. أول خطوة هي تعيين الموقع الذي سوف تنتقل إليه كل ذرة تحت تأثير عملية تماثلية ما، ثم إنشاء مصفوفة تأتي بهذه الحركة. المثال (٢,٢) يوضح ذلك.

مثال (٢,٢): أنشئ مصفوفة تحويل تصف تأثير عملية C_2 على مواقع الذرات في SO_2 (C_{2v}).



$$\begin{array}{c} S \rightarrow S \\ O^1 \rightarrow O^2 \\ O^2 \rightarrow O^1 \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} S \\ O^1 \\ O^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S \\ O^2 \\ O^1 \end{bmatrix}$$

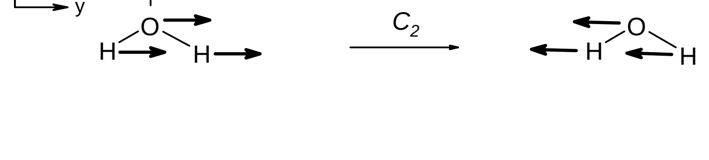
سؤال تقييم ذاتي (٢,٤): ما هي المصفوفة 5X5 التي تصف حركة الذرات في CH_4 تحت تأثير العملية S_4^1 الشكل رقم (١,٥)؟

(٢,٣) تمثيل الزمر

لقد قطعنا شوطاً نحو جعل التحولات التماثلية أسهل وأدق وصفاً، وذلك عن طريق مخططات وصفية ومعادلات مبنية على مصفوفات كما في المثال (٢.٢) أعلاه. ولكننا لا نزال نستخدم رموز التماثل مثل C_3^1 وσ_h لوصف الأعضاء في الزمرة النقطية. فالخطوة الثانية إذن سوف تكون استبدال هذه الرموز الوصفية بأرقام تعمل **كتمثيل** للزمرة النقطية. الأرقام التي تم اختيارها لتمثيل العمليات التماثلية للزمرة لا بد أن تشكِّل هي بذاتها مجموعة مقابلة، أي يتطلب ضرب عمليتين تماثليتين لتوليد عملية ثالثة أن يكون حاصل ضرب الرقمين الممثلين لهذه العمليات رقماً يمثل العملية الناتجة. كما يجب التقيّد بالقواعد الثلاث الأخرى التي تلزم هذه الأرقام لتكون مجموعة، أي الحاجة للذاتية (1)، وأن لا بد لكل رقم أن يكون له نقيض يتحد معه ليولّد الذاتية، وكذلك قاعدة التجميع لا بد أن تتّبع.

إحدى الطرق لتوليد تمثيل لزمرة نقطية هي بالنظر إلى تأثير عمليات الزمرة النقطية على سلسلة من المتجهات التي تصف الحركات الانتقالية والدورانية للذرات حول المحاور الكارتيزية الثلاث. يطلق على هذه المتجهات الانتقالية والدورانية **قواعد تمثيل** لأنها أساس تُشتق منه التمثيلات. كما يمكن للمدارات الذرية أن تخدم كقاعدة للتمثيل ويصورها المثال الأخير. ولكن كبداية سوف نركّز على استخدام المتجهات.

لتوضيح صورة استنتاج التمثيلات الرقمية للعمليات التماثلية، تأمَّل أثر العمليات التماثلية للزمرة النقطية C_{2v} على انتقال H_2O على امتداد y ودورانه حول z.



تصف الأسهم الثلاث الداكنة (المتجهات) معاً انتقال جزيء H_2O كاملاً على امتدادات المحور y ($\mathbf{T_y}$). بعد العملية C_2، تصف المتجهات الانتقال في الاتجاه – ($-\mathbf{T_y}$) فيمكننا كتابة المعادلة التالية لوصف تأثير العملية C_2:

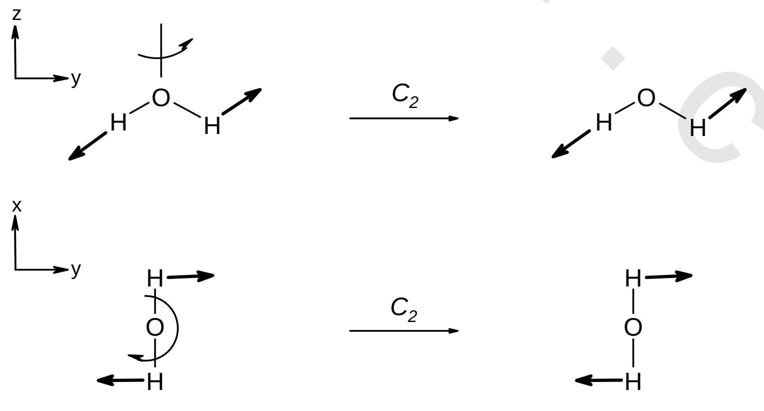
$$(C_2)\ \mathbf{T_y} = (-1)\ (\mathbf{T_y})$$

وبنفس المنطق فإن:

$$(E)\ \mathbf{T_y} = (1)\ (\mathbf{T_y})$$
$$(\sigma(xz))\ \mathbf{T_y} = (-1)\ (\mathbf{T_y})$$
$$(\sigma(yz))\ \mathbf{T_y} = (1)\ (\mathbf{T_y})$$

وبناء على ذلك، فالأعداد الصحيحة 1، 1- 1- و1 هي تمثيل للعمليات التماثلية E ، C_2، $\sigma(xz)$ ، و$\sigma(yz)$ التي تكوّن الزمرة النقطية C_{2v}.

هذه المجموعة من الأرقام ليست هي الوحيدة، بل هناك تمثيلات أخرى ممكنة ويمكن إيجادها باستخدام متجهات تصف $\mathbf{T_x}$، $\mathbf{T_z}$، $\mathbf{R_x}$، أو $\mathbf{R_z}$ كقواعد للتمثيل. مثال لذلك، يمكننا وصف $\mathbf{R_z}$ بواسطة المتجهين التاليين حيث "يشدّان" إحدى ذرتي الهيدروجين و"يدفعان" الأخرى لتوليد دوران حول المحور z:

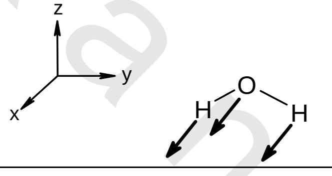


وبذلك يمكن أن ندوّن :

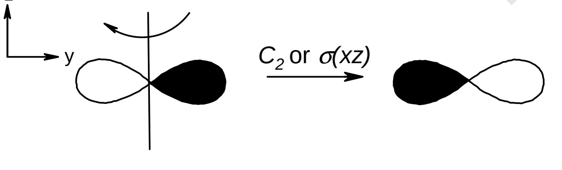
$$(E)\ \mathbf{R_z} = (1)\ (\mathbf{R_z})$$
$$(C_2)\ \mathbf{R_z} = (1)\ (\mathbf{R_z})$$
$$(\sigma(xz))\ \mathbf{R_z} = (-1)\ (\mathbf{R_z})$$
$$(\sigma(yz)\ \mathbf{R_z} = (-1)\ (\mathbf{R_z})$$

فيتولد لدينا بناء عليه الأعداد الصحيحة 1، 1، −1، و−1 لتمثيل العمليات التماثلية.

سؤال تقييم ذاتي٢,٥ : بيّن أن متجهات قاعدة التمثيل التي تصف $\mathbf{T_x}$ تولّد تمثيلاً مختلفاً لعمليات الزمرة النقطية C_{2v} عن التمثيلات الناتجة عن $\mathbf{T_y}$ و $\mathbf{R_z}$ المبينة أعلاه.



متجهات الانتقال والدوران ليست هي فقط التي يمكن استخدامها كأساس لتوليد تمثيلٍ للزمرة النقطية – بل إن المدارات الذرية يمكن أن تستخدم كذلك. مثال : استخدام مدار p_y كقاعدة :



تمثل الفصوص مختلفة التظليل للمدار p الحالتين الموجبة والسالبة لنطاق الموجة الإلكترونية. سوف نستخدم 1- تمثيلاً عندما تنعكس الحالة في أي جزء من المدار تحت

تأثير العملية التماثلية و1 عندما لا تتغير. وباستخدام هذه المعايير وتطبيقها على العمليات التماثلية الأربعة لـ C_{2v} ينتج الآتي :

E	$\boldsymbol{C_2}$	$\boldsymbol{\sigma(xz)}$	$\boldsymbol{\sigma(yz)}$	
1	−1	−1	1	p_y

إن التمثيل الذي توصلنا إليه بهذه الطريقة هو نفسه الذي تولّد باستخدام $\mathbf{T_y}$ (أو $\mathbf{R_z}$) كقاعدة تمثيل.

في الواقع، هناك أربعة تمثيلات مستقلة للزمرة النقطية C_{2v} يمكن توليدها باستخدام المتجهات أو المدارات كقواعد تمثيل، ولقد تم تلخيصها في الجدول رقم (٢,١).

الجدول رقم (٢,١) تمثيلات الزمرة النقطية $\mathbf{C_{2v}}$.

E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
1	1	1	1	T_z
1	1	−1	−1	R_z
1	−1	1	−1	T_x, R_y
1	−1	−1	1	T_y, R_x

لاحظ أن كلا من التمثيلات الأربعة تكوّن مجموعة. رأينا مثلاً، أن :

$$\sigma(xz) \times \sigma(yz) = C_2$$

وأن ذلك يمكن تصويره بواسطة قيود في الجدول - اضرب أي زوج من الأرقام في أي صف في الجدول ببعضهما الذين يمثلان أيًّا من الانعكاسين وسوف ينتج الرقم الذي يمثل C_2 في ذلك الصف. يضم كل صف عملية الذاتية ($E \equiv 1$) وكل تمثيل يملك معكوسه، مثلاً :

$C_2 \times C_2 = E$ ، كما يمكن تكرار ذلك لجميع القيود تحت C_2 في الجدول.

سؤال تقييم ذاتي (٢,٦) : باستخدام تمثيلات الزمرة النقطية C_{2v} المتولدة عن $\mathbf{T_x}$ كقاعدة للتمثيل، أثبت أن :

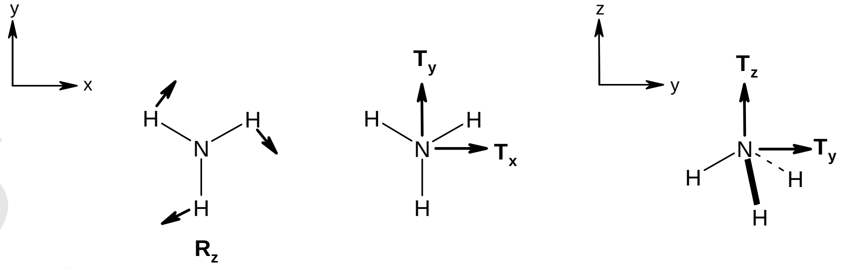
$$[\sigma(xz) \times \sigma(yz)] \times C_2 = \sigma(xz) \times [\sigma(yz) \times C_2]$$

إن التمثيلات الأربع للزمرة النقطية C_{2v} المتولدة من الانتقالات والدورانات حول المحاور الكارتيزية هي المجموعات الوحيدة ذات الأعداد الصحيحة البسيطة التي تسير على هذا النحو، باستثناء التمثيل 0، 0، 0، 0، الذي يفتقد لجميع المعلومات عن الطريقة التي تتحد فيها العمليات التماثلية.

سؤال تقييم ذاتي ٢,٧ : أثبت أن الأعداد الصحيحة 1، 1-، 1-، 1 لا تمثل تمثيلاً للزمرة النقطية C_{2v}.

تمثيلات الزمرة النقطية C_{2v} المبينة في الجدول رقم (٢,١) هي أبسط مجموعات من الأرقام الصحيحة التي تعمل كتمثيلات، لذا يطلق عليها **التمثيلات غير القابلة للاختزال**. عموماً، لا تكفي متجهات الانتقال والدوران لتوليد جميع التمثيلات غير القابلة للاختزال لزمرة ما. ولكن على أي حال لقد تم استنتاج جميع التمثيلات غير القابلة للاختزال لكل الزمر النقطية وأصبحت هذه المعلومات متوفرة في جداول تعرف **بجداول الصفات**. سوف يتم التعريف ببعض جداول الصفات أدناه، كما سوف توضح الجداول شائعة الاستعمال في الملحق٣.

قد تكون الأعداد الصحيحة كافية لتوليد التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية C_{2v}، إلا أن الحال ليس كذلك لكل الزمر. ففي حالة C_{2v} متجهات الانتقال/الدوران إما أن تتحول إلى نفسها أو تنعكس أيٌّ من العمليات التماثلية ؛ هذا غير صحيح دائماً بالعموم. تأمل حالة NH_3 (C_{3v}) :

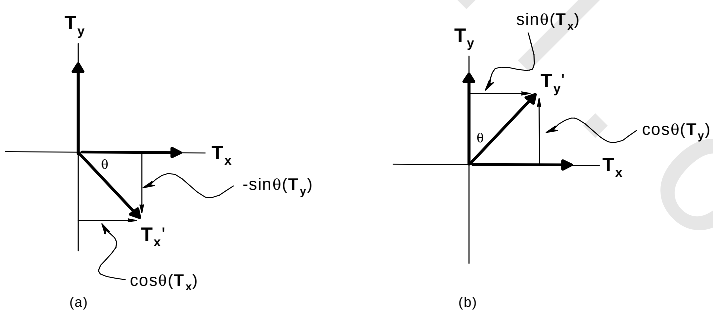


الشكل رقم (٢,١). المتجهات التي تمثل R_z ، T_x، T_y، و T_z للزمرة النقطية C_{3v}. للإيضاح، أزيلت متجهات الانتقال عن ذرات الهيدروجين.

يولّد الانتقال والدوران حول z (T_z ، R_z) التمثيل غير القابل للاختزال كما يلي :

E	C_3^{1}	C_3^{2}	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	
1	1	1	1	1	1	T_z
1	1	1	–1	–1	–1	R_z

إلا أن المتجهات T_x وT_y الشكل رقم (٢,١) يركز فقط على المتجهات على النيتروجين للسهولة) تنتقل إلى مواقع جديدة، تحت تأثير C_3^{1} مثلاً. في هذه الحالة، يلزم التعامل مع T_x وT_y كزوج لا يتولد عنه عدد صحيح بسيط بل مصفوفة.



الشكل رقم (٢,٢). دوران T_x أو T_y حول z يولد متجهات جديدة T_x' وT_y' والتي يمكن اعتبارها اتحادًا لمكونات المتجهات الأصلية T_x وT_y.

تنتقل المتجهة T_x بدورانها بزاوية θ° (120° في حالة C_3) إلى موقع جديد يمكن وصفه باتحاد مكونات المتجهات الأصلية T_x ، T_y الشكل رقم (٢,٢أ).

$$\mathbf{T_x}' = \cos\theta(\mathbf{T_x}) - \sin\theta(\mathbf{T_y})$$

تعود الإشـارة "السالبة" في الحـد $-\sin\theta(\mathbf{T_y})$ إلـى أن المتجهة في الاتجـاه المعاكس لـ T_y. بالمثل فإن دوران المتجهة $\mathbf{T_y}$ بزاوية θ° حول z يولد T_y' ، والذي يمكن اعتباره أنه ناتج عن مكونات من $\mathbf{T_x}$ و $\mathbf{T_y}$ الشكل رقم (٢,٢ب).

$$\mathbf{T_y}' = \cos\theta(\mathbf{T_x}) + \sin\theta(\mathbf{T_y})$$

يمكن تدوين حركة T_x و T_y نحو T_x' و T_y' كمصفوفة تحويل :

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T_x} \\ \mathbf{T_y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{T_x}' \\ \mathbf{T_y}' \end{bmatrix}$$

وفي حالة NH_3 و الدوران C_3 تصبح مصفوفة التحويل :

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T_x} \\ \mathbf{T_y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{T_x}' \\ \mathbf{T_y}' \end{bmatrix}$$

($\cos 120 = -1/2;\ \sin 120 = \sqrt{3}/2 = 0.866$ إلخ.)

يمكن استنتاج مصفوفات تحويل مماثلة لزوج المتجهات ($\mathbf{T_x}$ ، $\mathbf{T_y}$) لجميع العمليات الأخرى للزمرة النقطية C_{3v} ، كذلك مصفوفات لزوج الدورانات ($\mathbf{R_x}$ ، $\mathbf{R_y}$). الجدول الكامل للتمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية C_{3v} هو :

الجدول رقم (٢,٢). تمثيلات الزمرة النقطية C_{3v}.

E	C_3^{1}	C_3^{2}	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	
1	1	1	1	1	1	T_z
1	1	1	−1	−1	−1	R_z
$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	(T_x, T_y), (R_x, R_y)

في الواقع، جميع القيود في الجدولين رقمي (٢,١ و٢,٢) هي مصفوفات تحويل، الأعداد الصحيحة فيها هي مصفوفات 1x1 وكما في جدول التمثيلات لـ C_{2v} الجدول رقم (٢,١)، فإن كل صف في الجدول رقم (٢,٢) كذلك يمثل مجموعة.

سؤال تقييم ذاتي ٢,٨ : لكل من التمثيلات الثلاث، أثبت أن ضرب المصفوفات التي تمثل C_3^{1} وC_3^{2} يولد المصفوفات الناتجة الصحيحة.

(٢,٤) جداول الصفات

لقد رأينا في الجزء ٢,٣ أنه يمكن استبدال عمليات التماثل لزمرة نقطية بسلسلة من التمثيلات لدى كل منها مصفوفة تحويل تقوم بعمل العملية الماثلية المقابلة. مثلاً الجدول رقم (٢,٢). يمكن أن تكون هذه المصفوفات معقدة جداً، ولكن لحسن الحظ، ولأسباب خارجة عن مجال هذا الكتاب، فإن جميع المعلومات المتطلبة من المصفوفة موجودة في القطر الذي يمر من أعلى اليسار إلى أقصى اليمين.

- يسمى مجموع الأعداد الواقعة على هذا "القطر الرئيسي" **مميّز** المصفوفة ويعطى الرمز χ ("كاي chi ").

وحسب المصطلحات الرياضية ، يكتب :

$$\chi = \Sigma_{1}^{n}{}_{z_{nn}} = z_{11} + z_{22} + z_{33} \ldots\ldots{}..+z_{nn}$$

ولكن يمكن توضيح الفكرة بشكل أكثر سهولة بمثال.

مثال٢,٣ : ما مميز المصفوفة التالية :

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 6 \\ 0 & -5 & 4 \\ 3 & 2 & 8 \end{bmatrix} \quad \chi = 1 + (-5) + 8 = 4$$

سؤال تقييم ذاتي (٢,٩): استنتج مميز مصفوفات التحويل التي تمثل العمليات التماثلية الناتجة من استخدام $(\mathbf{T_x}, \mathbf{T_y})$ ، $(\mathbf{R_x}, \mathbf{R_y})$ للزمرة النقطية C_{3v}.

على هذا الأساس يمكن إعادة تدوين التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة C_{3v} كالآتي :

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v	σ_v	
	1	1	1	1	1	1	$\mathbf{T_z}$
	1	1	1	–1	–1	–1	$\mathbf{R_z}$
	2	–1	–1	0	0	0	$(\mathbf{T_x},\mathbf{T_y})$ $(\mathbf{R_x}, \mathbf{R_y})$

لاحظ أن التمثيلات C_3^1 وC_3^2 هي نفسها لنفس متجهة التمثيل ، وكذلك بالنسبة لكل من المستويات الرأسية. يمكن تبسيط الجدول أكثر على أنه :

الجدول رقم (٢,٣). جدول صفات C_{3v}.

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

تسمى هذه الصورة النهائية لجدول التمثيلات غير القابلة للاختزال **جدول الصفات**، حيث كل قيد رقمي في الجدول هو مميز مصفوفة التحويل الممثلة للعملية التماثلية. يظهر في الصف الأول رمز الزمرة النقطية والعمليات التماثلية التابعة لها. يجب أن ندرك أن هذه *عمليات* تماثلية وليست *عناصر*. فالزمرة النقطية C_{3v} لا تملك محورين C_3، إلا أن لديها عمليتين تماثليتين ناشئتين عن محور C_3 واحد موجود فعلاً (بالإضافة إلى $C_3^3 = E$، والموجود في الجدول أساساً). وعلى الجانب الآخر، وبما أن كل مستوى مرآة يولّد فقط عملية واحدة، فإن "$3\sigma_v$" تعني ثلاث عمليات انعكاس تحدث بالنسبة لثلاث مستويات مرايا. يظهر هيكل الجدول المميزات لمصفوفات التحويل وقواعد التمثيل التي استنتجت على أساسها. كل صف من الأعداد الصحيحة هو تمثيلات غير قابلة للاختزال للزمرة النقطية.

لقد أضيف عمودان أيضاً، يحتوي العمود الأيسر **رموز موليكان**، وهي صيغة اختزالية **لرموز التماثل** (A_1, A_2, E) لصف المميزات التي تمثلها. سوف يتم تفسير هذه الرموز الماثلية بشكل أتمّ في الجزء التالي، ولكن عند هذه المرحلة لاحظ أن "E" رمز التماثل مختلف عن "E" الذاتية وهي عملية تماثلية! يبيّن العمود الأيمن ما يُعرف "بالاتحادات المزدوجة" أو "الدوال المزدوجة" وهي ذات أهمية في تحليل أطياف الرامان ومدارات d والتي سوف يتم شرح صلتها بالموضوع في أجزاء لاحقة من هذا الكتاب (الفصل الرابع والتاسع).

رغم أنه من المهم أن تعرف جيداً كيف تستنتج التمثيلات غير القابلة للاختزال باستخدام المتجهات أو المدارات الذرية (الجزء ٢,٣)، إلا أن العملية العكسية أكثر أهمية. لذا سوف تبيّن الفصول التالية لهذا الكتاب كيف يمكن استخدام التمثيلات غير القابلة للاختزال، عبر رموز تماثلها، لوصف الاهتزازات الجزيئية أو المدارات الذرية/الجزيئية.

(٢,٥) رموز التماثل

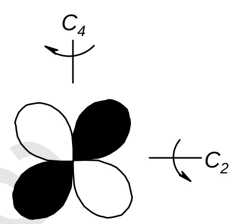
توفر **رموز موليكان (رموز التماثل)** صيغة اختزالية تصف التمثيلات غير القابلة للاختزال. ويتم الوصول إليها بتأمل تمثيل ما إذا كان متماثلاً (1) أو عكس متماثل (-1) بالنسبة لسلسة من العمليات التماثلية. في الجدول رقم (٢,٤) نعرض لقائمة من الرموز ومنشأ كل منها.

الجدول رقم (٢,٤). رموز موليكان ومنشأ كل منها.

الرمز	المنشأ
A أو B	أحادي التساوي (يكافيء مصفوفة 1x1 في جدول الصفات)
E	ثنائي التساوي (مصفوفة 2x2)
T	ثلاثي التساوي (مصفوفة 3x3)
A	متماثل حول محور الدوران الرئيسي C_n (1 في جدول الصفات)
B	عكس متماثل حول محور الدوران الرئيسي C_n (2 في جدول الصفات)
الرمز السفلي 1	متماثل حول C_2 العمودي على C_n أو σ_v، إذا لم يوجد C_2
الرمز السفلي 2	عكس متماثل حول C_2 العمودي على C_n أو σ_v، إذا لم يوجد C_2
G	متماثل حول نقطة الانقلاب
U	عكس متماثل حول نقطة الانقلاب
'	متماثل حول σ_h
"	عكس متماثل حول σ_h

مثال لذلك، يشير الرمز A_1 انظر الجدول رقم (٢,٣) إلى وحدة مميزة (تظهر كمصفوفة 1x1، أي مميزها 1، تحت تأثير عملية الذاتية E) متماثلة حول كل من محور الدوران الرئيسي (A مميزها 1 في الجدول) والانعكاس (الرمز السفلي 1، المميز 1 في الجدول). مثال آخر سيكون مألوفاً من منظور الكيمياء غير العضوية، هو دلالة "t_{2g}" للمدارات الذرية d_{xy}، d_{xz} و d_{yz} عندما توضع في مجال بلوري ثماني الأوجه (انظر

جدول الصفات لتماثل O_h في الملحق ٣). إن استخدام الحروف الصغيرة بدلاً عن الكبيرة (في الإنجليزية) في الجدول رقم (٢،٤) عُرف لوصف المدارات الذرية/الجزيئية وخلاف ذلك يبقى المعنى نفسه. يشير الرمز t_{2g} إلى أن مدارات d الثلاث تكوّن مجموعة من ثلاث تسلك كجماعة ثلاثية (تظهر كمصفوفة تحويل 3x3 مميزها 3 تحت E في الجدول)، وهي عكس متماثلة حول C_2 (الرمز السفلي 2)، ومتماثلة حول نقطة الانقلاب (g) الشكل رقم (٢،٣).



الشكل رقم (٢،٣). المدارات d_{xy}، d_{xz} وd_{yz} عكس متماثلة حول C_2 الذي يشكّل زاوية قائمة مع المحور الرئيسي للزمرة النقطية O_h (C_4) ولكنها متماثلة حول نقطة الانقلاب i (لاحظ: مدارات d بذاتها لا تملك تماثل C_4).

تصبح الرموز g وu ذات دلالة عندما توجد نقطة انقلاب فقط، لذا فإن لدى المدارات d_{xy}، d_{xz} وd_{yz} في المجال البلوري رباعي الأوجه الرمز t_2 إذ إنه لا توجد نقطة انقلاب مرتبطة بالزمرة النقطية T_d.

بشكل عام، يمكن الأخذ بالقيمة الظاهرة لرموز موليكان، أي فقط كرموز وصفية منشأها ذو أهمية ثانوية. إلا أن ما يُعنى به هذا الكتاب هو تحليل الأطياف الاهتزازية والربط، وما يلزمك إدراك أصله إلى هذا الحد هو أهم الرموز:

- A، B، E، T تعود **للتساوي**.
- g، u تعود للتماثل بالنسبة للانقلاب.

(٢,٦) الخلاصة

• الزمرة مجموعة من الأشياء، مثلاً العمليات التماثلية، والتي تتقيّد بقواعد محددة.

• مصفوفة التحويل طريقة رياضية لوصف تأثير القيام بعملية تماثلية.

• تمثيل زمرة نقطية هو مجموعة من مصفوفات التحويل تكرر سلوك عمليات الزمرة التماثلية.

• يمكن تبسيط التمثيل بأخذ مميز كل مصفوفة تحويل.

• مميز المصفوفة هو مجموع عناصرها القطرية.

• تسمى أبسط مجموعة من الأعداد الصحيحة (المميز) والتي تعمل كتمثيلات غير قابلة للاختزال.

• يمكن استنتاج ذلك (جزئيا) بالنظر إلى أثر عمليات التماثل على متجهات الانتقال والدوران ($\mathbf{T}_{x,y,z}$, $\mathbf{R}_{x,y,z}$) المسماة قواعد التمثيل.

• يمكن وصف التمثيلات غير القابلة للاختزال برموز التماثل.

• يضم جدول الصفات عمليات التماثل للزمرة النقطية مع التمثيلات غير القابلة للاختزال ورموزها التماثلية وقواعد التمثيل التي بنيت عليها التمثيلات غير القابلة للاختزال.

مسائل

إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١ *- استنتج مميز كل من المصفوفات A ، B وC حيث C = AB.

$$B = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 1 & -2 & 1 \\ 0 & 3 & 3 \end{bmatrix} \qquad A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

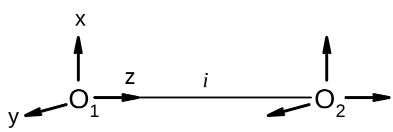
٢* - ما المصفوفة ٥x٥ التي تصف تحويل مدارات d الخمس تحت تأثير العملية C_4^1 ؟ خذ محور الدوران بحيث يقع على امتداد z .

٣- باعتبار مدارات d الخمسة كقاعدة تمثيل واحدة، دوّن أربع مصفوفات 5x5 تمثل العمليات التماثلية للزمرة النقطية C_{2v} بتطبيقها على قاعدة التمثيل هذه (يقع C_2 على امتداد z).

$$\begin{bmatrix} & & \\ & 5 \quad x \quad 5 & \\ & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{bmatrix} =$$

ما مميز كل من مصفوفات التحويل؟

٤- دوّن مصفوفة لتحويل ستة متجهات كارتيزية على O_2 (ثلاثة لكل ذرة أكسجين) تحت تأثير الانقلاب.



ما مميز هذه المصفوفة؟