الباب الثاني

تطبيق نظرية الزمر في الطيف الاهتزازي

Application of Group Theory to Vibrational Spectroscopy

الفصل الثالث

التمثيلات القابلة للاختزال
Reducible Representations

سوف ترى في هذا الفصل الافتتاحي من الباب٢ كيف تطبق الطرق من الباب١ في تحليل الأطياف الاهتزازية. لقد استخدمت انتقالات ودورانات الجزيء في الفصل الثاني كقاعدة لتحديد التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية. ليس ذلك هو الحد الكلي الذي يحكم حركات الذرات داخل الجزيء، حيث يجب أن تتقيّد الحركة الاهتزازية – تمدد الروابط ثنيها – بتماثل الزمرة النقطية.

المسألة التي سوف نعالجها في هذا الفصل هي التنبؤ بالطيف الاهتزازي لجزيء بسيط SO_2 (C_{2v}) باستخدام نظرية الزمر وما يتطلبه تماثل الزمرة النقطية لتحديد الأشكال الاهتزازية المسموحة. سوف يقدم ذلك لك الأدوات الأساسية لهذا النوع من التحليل، ولكننا سوف نعود إلى مثال أكثر تعقيدا في الفصل الخامس.

الإستراتيجية التي سوف نتبعها هي:

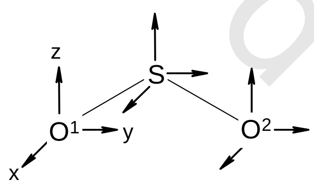
- استخدام ثلاثة متجهات على كل ذرة لتمكين الذرات من الحركة بشكل مستقل في الاتجاهات الثلاث x، y، z.
- توليد تمثيلات قابلة للاختزال للزمرة النقطية باستخدام المتجهات التسع.
- تحويل التمثيلات القابلة للاختزال إلى مجموعة من السلاسل غير القابلة للاختزال.

- تحديد التمثيلات غير القابلة للاختزال التي تصف الانتقالات والدورانات الجزيئية.
- ثم تحديد الرموز التماثلية التي تعود للاهتزازات الجزيئية.

سوف تتبيّن لنا هذه الإستراتيجية عندما نتطرّق لكل خطوة من هذه الخطوات.

(٣,١) التمثيلات القابلة للاختزال

سنبدأ بوضع ثلاثة متجهات على كل ذرة في الجزيء. تسمح هذه المتجهات لكل ذرة بالحركة بشكل مستقل – بحدود تماثل C_{2v} – وعلى امتداد المحاور الكارتيزية x، y، z. وباتباع نهج الفصل الثاني، سوف نستخدم هذه المتجهات التسع (بصفة عامة3 متجهات لكل N ذرة = 3N متجهة) كقاعدة تمثيل لتوليد تمثيل للزمرة النقطية. علمت من الفصل الثاني بأن التمثيلات تنشأ من مجموعات المميز لكل من مصفوفات التحويل التابعة لكل العمليات التماثلية للزمرة (C_{2v}) وهي [E, C_2, $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$] مطبقة على المتجهات التسع، لذا فإن أول شرط هو تحديد هذه المصفوفات.



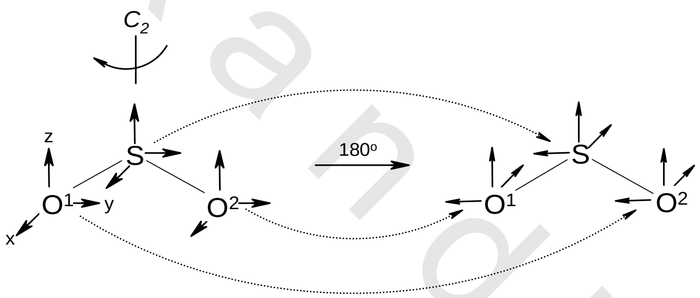
يتطلب الأمر مصفوفات 9x9 مما يُظهِر لنا تعقيد هذه المقاربة. مثال لذلك، لجزيء بسيط نسبياً مكون من 6 ذرات يتطلب الأمر مصفوفات 18x18. إلا أنه لحسن الحظ يمكن اختصار هذه العملية وهو ما سوف نكشف عنه بعد تحديد مصفوفات أربع 9x9 لـ SO_2.

إن المصفوفة التي تمثل العملية E مباشرة حيث لا تتحرك جميع المتجهات من مكانها تحت تأثير هذه العملية:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathrm{S_x} \\ \mathrm{S_y} \\ \mathrm{S_z} \\ \mathrm{O_x^1} \\ \mathrm{O_y^1} \\ \mathrm{O_z^1} \\ \mathrm{O_x^2} \\ \mathrm{O_y^2} \\ \mathrm{O_z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{S_x} \\ \mathrm{S_y} \\ \mathrm{S_z} \\ \mathrm{O_x^1} \\ \mathrm{O_y^1} \\ \mathrm{O_z^1} \\ \mathrm{O_x^2} \\ \mathrm{O_y^2} \\ \mathrm{O_z^2} \end{bmatrix}$$

يتّضح أثر العملية C_2 على ثلاثة من المتجهات التسع بالمخطط أدناه :

C_2 :



مصفوفة التحويل التي تصف حركة جميع المتجهات التسعة تحت تأثير هذه العملية هي :

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\mathrm{S_x} \\ -\mathrm{S_y} \\ \mathrm{S_z} \\ -\mathrm{O_x^2} \\ -\mathrm{O_y^2} \\ \mathrm{O_z^2} \\ -\mathrm{O_x^1} \\ -\mathrm{O_y^1} \\ \mathrm{O_z^1} \end{bmatrix}$$

بالمثل فإن انعكاس في المستوى xz، $\sigma(xz)$:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & \mathbf{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ O_x^1 \\ O_y^1 \\ O_z^1 \\ O_x^2 \\ O_y^2 \\ O_z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_x \\ -S_y \\ S_z \\ O_x^2 \\ -O_y^2 \\ O_z^2 \\ O_x^1 \\ -O_y^1 \\ O_z^1 \end{bmatrix}$$

سؤال تقييم ذاتي٣,١: ما هي مصفوفة التحويل لأثر العملية التماثلية $\sigma(yz)$ على كل من متجهات SO_2 التسعة؟

إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق٣

قيم المميز لكل من مصفوفات التحويل هي: (9 (E)، -1 (C_2)، 1 ($\sigma(xz)$) ؛ المظللة أعلاه) و3 (($\sigma(yz)$). لذا فإن تمثيل الزمرة النقطية هو:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_{3N}	9	-1	1	3

إن Γ_{3N} (تنطق "جاما 3N ") هي صيغة اختزالية "لتمثيل الزمرة النقطية المرتكز على المتجهة 3N كقاعدة للتمثيل".

ليس من الضروري تدوين مصفوفات التحويل كاملة لتوليد Γ_{3N} كما فعلنا أعلاه، إذ إن الأعداد الصحيحة فقط التي تقع على القطر الرئيسي للمصفوفة هي التي تساهم في مميزها. يؤدي تفحّص أي من مصفوفات التحويل الأربعة إلى القواعد الأساسية التالية:

- تساهم المتجهة التي لم تغير مكانها بمقدار 1 للميز χ، مثلاً جميع المتجهات تحت تأثير العملية E.
- إذا انتقلت أي متجهة إلى موقع جديد بتأثير عملية فإنها تساهم بمقدار 0 في χ، مثلاً $O_x^1 \longrightarrow O_x^2$ تحت تأثير C_2.
- إذا انعكست متجهة بتأثير أي عملية فإنها تساهم بمقدار -1 لـ χ مثلاً $S_y \longrightarrow -S_y$ تحت تأثير C_2.

بناء على ذلك، يساوي مميز مصفوفة التحويل لـ E ببساطة 1x9 (جميع المتجهات الستة لم تتحرك). أما بالنسبة لـ C_2، فإن المتجهات الممثلة لذرتي أكسجين تنتقل إلى مواقع جديدة (0x6)، والمتجهة z على S لم تتحرك (1x1) في حين تنعكس S_x و S_y (2x -1) منتجة $\chi = 0 + 1 - 2 = -1$.

سؤال تقييم ذاتي٣,٢: باستخدام الطريقة أعلاه، أثبت أن مميز مصفوفة التحويل لـ σ(yz) (سؤال تقييم ذاتي٣,١) يساوي3.

هذه المقاربة صحيحة تماماً، إلا أنها تصبح أكثر تعقيداً لكثير من الزمر النقطية. وسوف نعود إلى هذه المشكلة بمزيد من التفصيل في الحل في الجزء ٣,٤.

إن Γ_{3N} تمثيل للزمرة النقطية، إلا أنها إحدى التمثيلات المستنتجة في الفصل الثاني حيث كانت قاعدة التمثيل هي متجهات انتقال أو دوران بسيطة، وهي مجموعة من الأعداد الصحيحة الأكثر تعقيداً وتُعرف **بالتمثيلات القابلة للاختزال**. يعود ذلك إلى أنها فعلاً حاصل جمع التمثيلات غير القابلة الاختزال المستنتجة آنفاً.

الأعداد الصحيحة 9، −1، 1، 3 هي تمثيلات توصلنا إليها عن طريق جمع التمثيلات البسيطة غير القابلة للاختزال:

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

يمكن تأكيد ذلك ابتداء بجدول الصفات لـــ C_{2v} كما يلي:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	–1	–1
B_1	1	–1	1	–1
B_2	1	–1	–1	1

بضرب كل تمثيل غير قابل للاختزال بالمعامل المناسب ثم جمع كل عمود نحصل على:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$3A_1$	3	3	3	3
A_2	1	1	–1	–1
$2B_1$	2	–2	2	–2
$3B_2$	3	–3	–3	3
Γ_{3N}	9	–1	1	3

وقبل أن نناقش ماذا يعني هذا لطيف SO_2 الاهتزازي، من المهم أن نعرض طريقة منظَّمة لتحويل التمثيلات القابلة للاختزال مثل Γ_{3N} (9, -1, 1, 3) إلى حاصل جمع التمثيلات غير القابلة للاختزال المتنوعة ($3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$). تتطلب هذه الطريقة ما يعرف **بصيغة الاختزال.**

(٣,٢) صيغة الاختزال

صيغة الاختزال وسيلة لتحويل التمثيلات القابلة للاختزال إلى حاصل جمع التمثيلات غير القابلة للاختزال المرافقة لزمرة نقطية محددة. تبدو الصيغة مريعة، ولكنها في الواقع سهلة التطبيق بالممارسة ولا تتطلب سوى ضرب وجمع أعداد صحيحة.

$$a_i = 1/g\ \Sigma\ (n_R\ \chi_{(R)}\ \chi_{(IR)})$$ جمع كل طوائف العملية

a_i : عدد المرات التي تساهم بها التمثيلات غير القابلة للاختزال في التمثيل القابل للاختزال.

g : العدد الكلي لعمليات تماثل الزمرة النقطية.

n_R : عدد العمليات في طائفة معينة للعملية.

$\chi_{(R)}$: مميز التمثيل القابل للاختزال المناظر لطائفة العملية.

$\chi_{(IR)}$: المميز المقابل في التمثيل غير القابل للاختزال.

سيوضح المثال أن الأمر أقل صعوبة مما يبدو لنا. وفي حالة SO_2 لابد أن نطبق الصيغة أعلاه لنصل إلى عدد المرات التي تساهم فيها التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة C_{2v} (A_1, A_2, B_1, B_2) في Γ_{3N}. العدد الكلي لعمليات الزمرة النقطية (g) يساوي 4 ($E, C_2, \sigma(xz), \sigma(yz)$) وكل طائفة للعملية تتألف من عملية واحدة فقط (n_R).

سؤال تقييم ذاتي ٣,٣ : ما العدد الكلي للعمليات في الزمرة النقطية C_{3v} ؟ ما عدد العمليات في كل طائفة؟ انظر جدول صفات C_{3v} في الملحق ٥.

لابد من تطبيق كلٍّ من التمثيلات القابلة للاختزال بدورها ، وهي بالنسبة لـ A_1 :

$$\begin{array}{lcccc} & E & C_2 & \sigma(xz) & \sigma(yz) \\ A_1 = \tfrac{1}{4} & (1x9x1) + & (1x\text{-}1x1) + & (1x1x1) + & (1x3x1) = 12/4 = 3 \end{array}$$

$\chi_{(IR)}$ ميز العملية E في التمثيل غير القابل للاختزال A_1

$\chi_{(R)}$ مميز العملية القابلة للاختزال

n_R عدد عمليات E

والصيغة المتولدة للتمثيلات غير القابلة للاختزال المتبقية :

$$A_2 = \tfrac{1}{4}\,(1x9x1) + (1x\text{-}1x1) + (1x1x\text{-}1) + (1x3x\text{-}1) = 4/4 = 1$$
$$B_1 = \tfrac{1}{4}\,(1x9x1) + (1x\text{-}1x\text{-}1) + (1x1x1) + (1x3x\text{-}1) = 8/4 = 2$$
$$B_2 = \tfrac{1}{4}\,(1x9x1) + (1x\text{-}1x\text{-}1) + (1x1x\text{-}1) + (1x3x1) = 12/4 = 3$$

لذا فإن :

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

لابد من الحذر عند تطبيق هذه الصيغة إذ إنه من السهولة ارتكاب الأخطاء. لاحظ أن الرقمين الأولين من في كل مجموعة من ثلاث ($\chi_{(R)}$ و n_R) دائما نفسها لكل التمثيلات غير القابلة للاختزال ولا يتغير سوى رقم واحد فقط $\chi_{(IR)}$ يُقرأ من جدول الصفات. كمراجعة نهائية، لا بد أن تكون قيمة كل تمثيل غير قابل للاختزال عدداً صحيحاً، فإذا حصلت على كسر، لا بد أن تكون قد ارتكبت خطأً.

(٣,٣) طيف SO_2 الاهتزازي

ماذا يعني أنه باستخدام متجهات Γ_{3N} كقاعدة للتمثيل، يصبح تمثيل الزمرة النقطية C_{2v} هو $3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$ ؟ تجيز متجهات Γ_{3N} لذرات SO_2 الثلاث حركة مستقلة في أي من الاتجاهات x، y، z. إلا أن تماثل الزمرة النقطية C_{2v} يملي قيوداً على هذه الحركة بأن يسمح بحركات محددة دون أخرى، أي تلك التي تتوافق مع العمليات التماثلية للزمرة النقطية. في المجمل، يُسمح بتسع حركات ذرية متوافقة، تعود لكل من الذرات الثلاث وهي تتحرك في أي من الاتجاهات الثلاث (عدد 3N حركة عامة). تُصف هذه الحركات التسع المتوافقة بتسعة رموز تماثلية:

$$3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

سبق وعلمت أن بعض هذه الحركات التسع المتوافقة يعود إلى انتقالات ودورانات بسيطة للجزيء. بتفحص جدول الصفات للزمرة النقطية يُظهر الآتي:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	T_x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	T_y, R_x

لقد تم وصف ثلاثة انتقالات (ينتقل الجزيء كاملاً على امتداد x ، y أو z) وثلاثة دورانات (يدور الجزيء كاملاً حول *x* ، *y* أو *z*) برموز التماثل A_1 (**T_z**)، A_2 (**R_z**)، $2B_1$ (**T_x, R_y**) و$2B_2$ (**T_y, R_x**). يؤكّد عدّ هذه الرموز أن الانتقالات+ الدورانات تساوي ستة. الخلاصة أن:

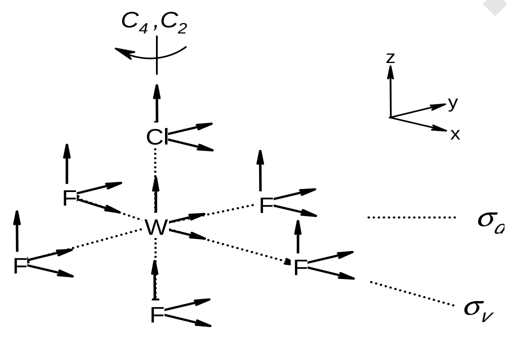
$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (\text{أي أن } 3N = 9 \text{ لـ } SO_2)$$
$$\Gamma_{\text{انتقال+دوران}} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (=6)$$

بعد استبعاد رموز التماثل التي تصف انتقالات ودورانات الجزيء من القائمة التي تصف الحركات التوافقية للذرات (Γ_{3N})، تتبقى الرموز التي تصف اهتزازات الجزيء:

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 2A_1 + B_2 \ (= (3N\text{-}6) \text{ ، أي 3 لـ } SO_2)$$

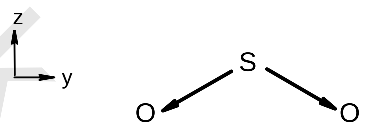
تُظهِر الجزيئات غير الطولية أشكالاً اهتزازية تساوي 3N-6 وهو ما يجب استخدامه لمراجعة صحة تطبيق صيغة الاختزال. دوران الجزيء الطولي حول محوره الجزيئي لا يزيحه من مكانه، لذا فإن طيفه الاهتزازي يتميز بعدد 3N-5 من الأشكال المختلفة.

سؤال تقييم ذاتي ٣،٤: باستخدام ثلاث متجهات لكل ذرة والمساهمة بـ 1، 0، −1 لكل متجهة لم تنزاح، انزاحت وانعكست على التوالي، استنتج Γ_{3N} ثم $\Gamma_{\text{اهتزاز}}$ للجزيء WF_5Cl (C_{4v}).



انظر جدول الصفات للزمرة C_{4v} في الملحق ٥.

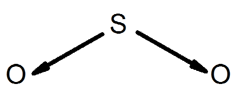
لقد أثبتنا أن الطيف الاهتزازي لـ SO_2 يمكن وصفه بالرموز التماثلية $2A_1$ و B_2– ماذا يعني ذلك؟ في المقام الأول يخبرنا أن هناك ثلاثة أشكال اهتزازية، ولكن كيف تبدو هذه الاهتزازات؟ لابد أن يتضمن بعضها على الأقل شد الروابط S-O، لذا سنبدأ بمحاولة تحديد الاحتمالات هنا. سوف نستخدم أسهم أحادية الرؤوس على امتداد الرابطة S-O "كمتجهات شد"، مما يسمح لكل رابطة بالشد بشكل مستقل؛ وسوف يحدد تماثل الزمرة النقطية كيف تزدوج أشكال شد كل رابطة معا.



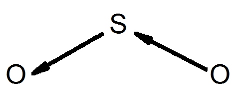
وباستخدام متجهتي الشد هذه كقاعدة للتمثيل سوف نجد تمثيلاً للزمرة النقطية:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{\text{S-O}}$ شد	2	0	0	2

الأعداد الصحيحة 2، 0، 0، 2 هي قيم المميز لمصفوفات التحويل المناسبة، والتي أمكن توليدها دون كتابة المصفوفات 2x2 وذلك ببساطة بوضع القيم 1، 0 أو–1 حسب المتجهة؛ لم تنزاح، انزاحت أو انعكست تحت تأثير كل عملية تماثلية. التمثيل $\Gamma_{\text{S-O}}$ عملية قابلة للاختزال يمكن بسهولة اختزالها إلى $A_1 + B_2$ باستخدام صيغة الاختزال. تصف هذه الرموز التماثلية طريقتين لاتحاد شد كل من الروابط S-O، وتعود للشد المتماثل وعكس المتماثل:



متماثل



عكس متماثل

يصف كل زوج من المتجهات شكلاً اهتزازيًّا خاصًّا، لذا يجب معاملة كل زوج من المتجهات كوحدة كاملة. وباستخدام كل من الشكلين الاهتزازيين بدوره كقاعدة للتمثيل، يمكننا أن ننسب إليه الرمز التماثلي المناسب:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{S\text{-}O}$ متماثل	1	1	1	1

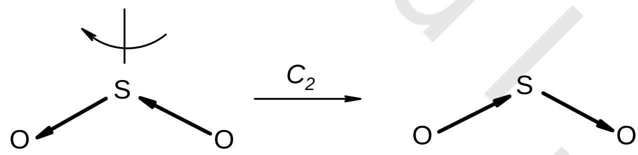
$= A_1$

رغم أن الأسهم أحادية الرأس تتبادل المواقع تحت تأثير العملية C_2 ، *يبقى زوج المتجهات وحدة واحدة لا يمكن تمييزها من الأصل* وبالتالي تساوي القيمة العددية 1؛ ينطبق الشي ذاته على تأثير $\sigma(xz)$.

	E	***C₂***	***σ(xz)***	***σ(yz)***
$\Gamma_{S\text{-}O}$ عكس متماثل	1	−1	−1	1

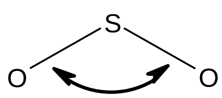
$= B_2$

هنا يؤدي تأثير C_2 (يظهر أدناه) و $\sigma(xz)$ إلى تبادل مواقع المتجهات:



ينعكس زوج المتجهات كوحدة واحدة الآن عن الأصل ويساوي القيمة −1.

لا تعود أشكال الاهتزاز المتبقية إلى شد الروابط – لقد أخذنا في الاعتبار جميع الاحتمالات أعلاه – ولكنها تعود لأشكال الثني التي تتمدد فيها الزاوية O-S-O أو تنكمش. سوف يصوَّر ذلك باستخدام سهم ثنائي الرؤوس لتمثيل متجهة الثني:



باستخدام السهم ثنائي الرؤوس كقاعدة، يمكننا إيجاد التمثيل $\Gamma_{\text{ثني}}$:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{\text{ثني}}$	1	1	1	1

$= A_1$

وعلى غرار تأثير C_2 على زوج متجهتي الشد لوصف الشد المتماثل كوحدة، فإن أثر C_2 على السهم ثنائي الرؤوس يتبادل أطرافه *ويبقى السهم الثنائي الرؤوس كينونة متكاملة لا يمكن تمييزها من الأصل*.

خلاصة القول إن نظرية الزمر تبيّن لنا أن تماثل C_{2v} يسمح بثلاثة أشكال اهتزازية لـ SO_2، تماثلي شد هما A_1 و B_2 وتماثل ثني A_1.

(٣,٤) كاي Chi لكل ذرة غير متزاحة

لابد أننا قد استفدنا درساً من سؤال تقييم ذاتي٣,٤ هو أن المتجهات الملحقة بالذرات التي لم تنزاح فقط تحت تأثير العمليات التماثلية سوف تساهم في مميز مصفوفة التحويل ذات العلاقة بقيمة غير الصفر. وبعبارة أخرى، إذا غيّرت أي ذرة موقعها تحت تأثير عملية تماثلية فإن المتجهات الثلاث *x*، *y*، *z* تغير مواقعها تبعاً لذلك إلى مواقع جديدة وتساهم بصفر في مميز المصفوفة. توفر هذه الملاحظة طريقة بسيطة لاستنتاج Γ_{3N} لا تتطلب اعتبار المتجهات مباشرة، بل تمنح طريقة سهلة للتعامل مع الزمر النقطية التي تملك دورانات غير 90° أو 180°.

أي ذرة لا تتحرك تحت تأثير عملية الذاتية *E* لديها ثلاث متجهات لا تنزاح أيضاً. مصفوفة التحويل التي تمثل ذرة واحدة فقط هي 3X3 وذات الشكل :

$$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}\quad \chi_{\text{غير المنزاحة}}=3$$

مميز هذه المصفوفة يسمى "كاي لكل ذرة غير منزاحة".

تكوّن مصفوفات 3x3 جزء من مصفوفة التحويل الكلية للعملية E، عن طريق تحت – مصفوفة 3x3 لكل ذرة لم تنزاح. مثلاً، بالنظر إلى SO_2 :

$$\begin{bmatrix}1&0&0&&&&&&\\0&1&0&&&&&&\\0&0&1&&&&&&\\&&&1&0&0&&&\\&&&0&1&0&&&\\&&&0&0&1&&&\\&&&&&&1&0&0\\&&&&&&0&1&0\\&&&&&&0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}S_x\\S_y\\S_z\\O_x^1\\O_y^1\\O_z^1\\O_x^2\\O_y^2\\O_z^2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}S_x\\S_y\\S_z\\O_x^1\\O_y^1\\O_z^1\\O_x^2\\O_y^2\\O_z^2\end{bmatrix}\quad \chi=9$$

يمكن إهمال جميع القيود الأخرى في المصفوفة بصرف النظر عن قيمها (تصادف أن جميعها ٠ في الحالة أعلاه) حيث إنها لا تؤثر في قيمة القطر الرئيسي. يمكننا على هذا الأساس إيجاد قيمة المميز من مصفوفة التحويل 9x9 أعلاه، أي مميز التمثيل القابل للاختزال لـ E، أولاً بإيجاد عدد الذرات التي لم تنزاح تحت تأثير العملية E (وفي حالة SO_2 تساوي3)، ثم ضرب هذا الرقم بمساهمة $\chi_{\text{ذرات غير منزاحة}}$ أي 3 x 3 =9. هذا مثال قد يبدو تافهًا لهذه المقاربة لأنه من الواضح أن المتجهات التسعة لم تنزاح تحت تأثير عملية الذاتية، ولكن قيمة هذا المثال سوف تتضح عند النظر إلى العمليات التماثلية الأخرى.

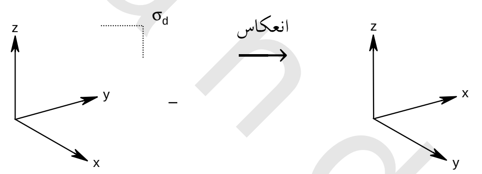
تنعكس كل المتجهات الثلاث على أي ذرة لا تتحرك في حالة الانقلاب (لا يمكن أن توجد سوى ذرة واحدة على هذا الشكل)، والمصفوفة 3 x 3 التي تصف ذلك هي :

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \quad \chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = -3$$

تقع متجهتان في مستوى المرآة لأي ذرة تقع في مستوى مرآة σ_h أو σ_v، وبالتالي لا تتحرك، وبالتالي لا تتأثران بالعملية؛ أما المتجهة الثالثة الواقعة بزاوية قائمة مع مستوى المرآة، فإنها تنعكس. باستخدام $\sigma(xz)$ كمثال:

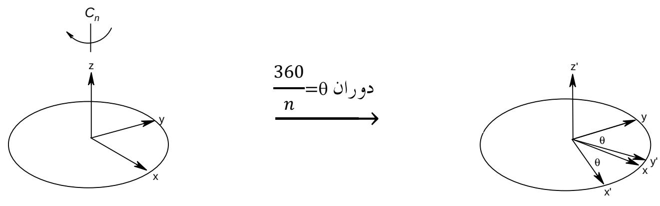
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = 1$$

تبدو المستويات ثنائية الوجوه مختلفة في الوهلة الأولى، ولكن χ ذرة غير منزاحة يساوي 1 كذلك:



$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ x \\ z \end{bmatrix} \quad \chi_{\text{ذرة غير منزاحة}} = 1$$

يرتبط التطبيق الأكثر فائدة لهذه المقاربة بمميز مصفوفة التحويل للدوران. في مثال SO_2 البسيط (C_{2v}) أخذنا القيمة 1 للمتجهة التي لم تتحرك بتأثير الدوران، -1 إذا انعكست المتجهة و 0 إذا انزاحت إلى موقع جديد. تلك حالة خاصة، والتحليل عامة أكثر تعقيداً. لقد رأيت في الجزء ٣,٢ كيف سلكت بعض المتجهات سلوكاً جماعياً تحت تأثير دورانات محددة، مثل تحول زوج المتجهات متحدين مع بعضهما.



وكما أسلفنا في الجزء٢,٣ :

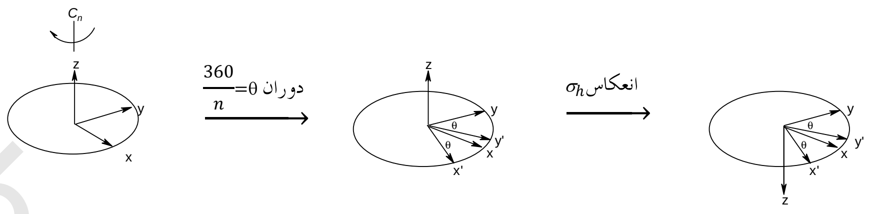
$$x' = cos\theta(x) - sin\theta(y)$$
$$y' = \sin\theta(x) + \cos\theta(y)$$
$$z' = z$$

لا تتحرك المتجهة الواقعة على امتداد z والمتوافقة مع محور الدوران. مصفوفة التحويل لكل ذرة لم تنزاح بتأثير C_n هي :

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad \chi_{\text{ذرة غير منزاحة.}} = 1 + 2\cos\theta$$

عندما تدور متجهة بزاوية 180° بتأثير C_2 (أي تنعكس) فإن مساهمتها في مميز مصفوفة التحويل يساوي -1 وهي قيمة $\cos 180^\circ$ وهي نفس القيمة التي توصلنا إليها في مثال SO_2 السابق.

يتبع الدوران غير الصحيح نمطاً مشابهاً في المكوّن الدوراني ، ولكن الانعكاس الإضافي في مستوى σ_h (مستوى xy) يعكس المتجهة على امتداد z :



إن مصفوفة التحويل لأي ذرة لم تنزاح تحت تأثير دوران S_n هي :

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad \chi_{\text{ذرة غير متزاحة}} = -1 + 2\cos\theta$$

سؤال تقييم ذاتي٣,٥ : ما مقدار $\chi_{\text{ذرة غير متزاحة}}$ لمحور S_4 ؟

خلاصة القول أن :

الجدول رقم (٣,١). مساهمة ذرة غير متزاحة χ لكل العمليات التماثلية.

$\chi_{\text{ذرة غير متزاحة}}$	العملية
3	E
−3	I
1	σ
1 + 2cos(360 / n)	C_n
−1 + 2cos(360 / n)	S_n

يبيّن مثال SO_2 كيف طبقت هذه المقاربة :

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ذرات غير منزاحة	3	1	1	3
χ × ذرات غير منزاحة	3	−1	1	1
Γ_{3N}	9	−1	1	3

من السهل تصوّر حركة عدد N من الذرات أكثر من تصور 3N من المتجهات، لذا كان من السهل استخدام χ ذرة غير منزاحة، تحت تأثير عملية تماثلية ما، كمسلك أكثر سهولة لتوليد Γ_{3N}. لاحظ أنه يمكن استخدام هذه المنهجية فقط لتوليد Γ_{3N}، وهي غير صالحة للتطبيق في حالة التمثيل باستخدام متجهات الشد والثني كقواعد للتمثيل.

سؤال تقييم ذاتي٣,٦ : استخدم طريقة "كاي لكل ذرة غير منزاحة" لتوليد التمثيل Γ_{3N} للجزيء WF_5Cl (C_{4v}). (انظر سؤال التقييم الذاتي٣,٤).

(٣,٥) الخلاصة

- يمكن استخدام المتجهات 3N للذرات N في جزيء لتوليد التمثيل Γ_{3N} للزمرة النقطية.
- من السهل توليد Γ_{3N} بتحديد عدد الذرات غير المنزاحة تحت تأثير عملية تماثلية ما ثم ضرب هذا الرقم بـ χذرة غير منزاحة.
- إن Γ_{3N} تمثيل قابل للاختزال يتكون من اتحاد التمثيلات غير القابلة للاختزال المعطاة في جدول الصفات الخاص بالزمرة النقطية.
- يتم تحويل التمثيلات القابلة للاختزال إلى حاصل جمع تلك غير القابلة للاختزال باستخدام صيغة الاختزال :

$$a_i = 1/g \, \Sigma \, (n_R \, \chi_{(R)} \, \chi_{(IR)})$$

- تستنتج الرموز التماثلية للأشكال الاهتزازية للجزيء بطرح الرموز التي تعود للاهتزازات والدورانات (تقرأ من جدول الصفات) من Γ_{3N} أي $\Gamma_{\text{اهتزاز}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{انتقال +دوران}}$.
- تتولّد التمثيلات غير القابلة للاختزال (رموز التماثل) لشد الروابط بتحليل تأثير عمليات تماثل الزمرة النقطية على أسهم أحادية الرؤوس تقع على امتداد الروابط.
- بالمثل، يمكن استخدام أسهم ثنائية الرؤوس لاستنتاج عدد رموز التماثل لأشكال الثني.

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١- اختزل التمثيلات التالية إلى حاصل جمع سلسلة من التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية المعنية:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	6	4	–2	0

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	9	3	1	3	3

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	15	0	3

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	–2	4	–2	2

٢- استنتج Γ_{3N} ثم $\Gamma_{\text{اهتزاز}}$ لكل من الآتي :

* NH_3 * cis-N_2H_2 trans-N_2H_2 * SO_3 MoF_5

(للجزيء سيس - N_2H_2 خذ المستوى الجزيئي على أنه yz)

* استنتج Γ_{3N} ثم $\Gamma_{\text{اهتزاز}}$ لأيون الفيومارات الثنائي المستوي (C_{2h}) :