

الصلابة الكيميائية الفراغية

STEREOCHEMICAL NON-RIGIDITY

مبدئياً يعتقد المرء أن البنية الهندسية التناسقية الملاحظة في الحالة الصلبة محافظ عليها في المحلول. ونعرف بعد ذلك من الكيمياء العضوية أن البنية رباعية الأوجه هي البنية العامة السائدة على الأرجح لكل ذرات الكربون المشبعة، ولكن، بينت القياسات الطيفية بأن في كثير من المركبات غير العضوية لا يكون عديد الأوجه التناسقي صلباً وتتغير بنية المعقد مع الزمن. سواءً كانت هذه التغيرات يمكن رصدها تقنية طيفية، تعتمد هذا على المقياس الزمني للتجربة مقارنة بالزمن اللازم ليعيد الجزيء تنظيم عديد وجوهه التناسقي.

تعتمد الطاقات المقترنة بإعادة تنظيم البنيات الهندسية التناسقية جزئياً على القدر الذي تتحرك فيه الذرات لكي تكمل التحول وكذلك تماثلات المدارات المستخدمة. مثلاً، مركبات الكربون رباعية الأوجه صلبة من ناحية التجسيم الكيميائي لأن التحول البيني يتطلب بنية هندسية مربعة مسطحة وسيطة التي تتطلب تكوين الهجين dsp^2 بدلاً من الهجين sp^3 المميز لرباعي الأوجه.

وبما أن مدارات d تقع في مستوى عالي فإن ذلك يلقي بمشاكل على الجزيئات المؤسسة على الكربون وعلى ذرات مجموعة رئيسة أخرى هناك، عكس ذلك، توجد عدة أمثلة من معقدات النيكل (II) رباعية الأوجه ومربعة مسطحة وكذلك في المحاليل تتبادل فيما بينها سريعاً بمعدل زمن الطنين النووي المغناطيسي. إن لأيونات Ni(II)

بنيتها الالكترونية $3d^8 4s^0 4p^0$ للحالة المستقرة مدارات تكافؤ متاحة بسهولة لتكوين بنيات هندسية رابطة لكل من رباعي الأوجه والمربع المسطح. إن كثيراً من المركبات خماسية وسباعية وثمانية وتسعية التناسق غير صلبة من ناحية الفراغ الكيميائي على المقياس الزمني للظنين النووي المغناطيسي (NMR) انظر الجدول أدناه.

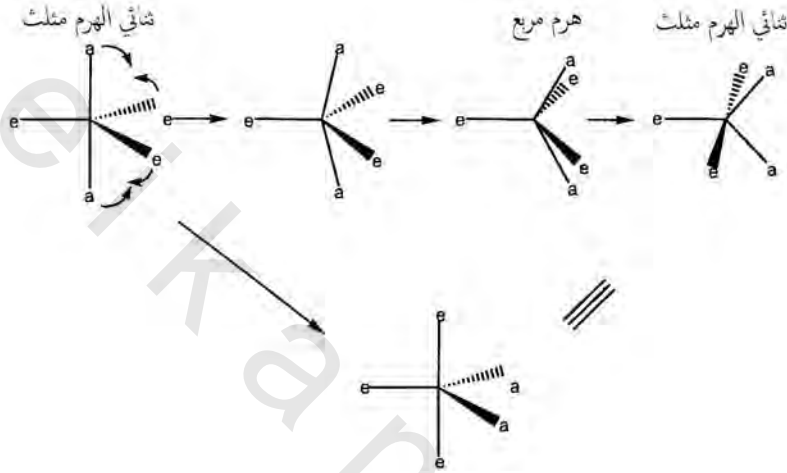
التقنية	زمن التداخل / ثانية
الأشعة السينية ، تشتت النيوترون، وإلكترون	10^{-18}
مطيافية الميكروويف	$\sim 10^{-10}$
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	10^{-13}
مطيافية الرامان	10^{-14}
الطيف الالكتروني	10^{-15}
مطيافية الظنين النووي المغناطيسي (NMR)	$10^{-1} - 10^{-9}$

بالنسبة لأعداد التناسق هذه فإن هناك بدائل عدة من عديد الأوجه التناسقي بطاقات شبيهة جداً وبالتالي فإن تغيرات زاوية طفيفة فقط لازمة لتغييرها تبادلياً. تأخذ كل التقنيات سابقاً لقياس الخواص الجزيئية (ما عدا مطيافية NMR) أزماناً قصيرة جداً لا يمكن معها رصد الحركات الجزيئية. من أجل نقاش أوفر انظر:

J. W. Fuller in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Ed., R. B. King, p. 3914, John Wiley and Sons, Chichester, 1994.

مثلاً، بالنسبة إلى جزيء مثلث ثنائي الهرم (D_{3h}) - هناك موقعان متباينان وغير متكافئين تماثلياً - هما محوري (a) واستوائي (e) بنسب تساوي 2(a) : 3(e). فإذا أزرنا واحدة من الذرات المحورية وأثنين من الذرات الاستوائية - كما هو موضح في الشكل رقم (١١،١) فإن الزاوية a-M-a تنخفض عن 180° والزاوية e-M-e ترتفع إلى أعلى من 120° . ونصل لنقطة حيث تتساوى كلاً من هاتين الزاويتين. عند هذه النقطة فإن البنية

التناسقية تقابل هرم مربع (C_{4v}) حيث تبقى الذرة e ثابتة وواقعة على محور التماثل رباعي الطيات.



الشكل رقم (١١, ١). آلية لتبادل الليجاندا في مركبات مثلث ثنائي الهرم.

بالرغم من أن الذرات a و e في المثلث ثنائي الهرم الأم متباينة تماثلياً إلا أن أربعة منهم متكافئة تماثلياً في الهرم المربع الوسيط. إذا استمرت حركات الذرات a و e، فبالتالي عند نهاية المطاف يتكون المثلث ثنائي الهرم مرة أخرى، ولكنه يكون قد أدير 90° بالنسبة إلى المثلث ثنائي الهرم الأصل. تكون في هذا المثلث ثنائي الهرم الذرات المحورية محتملة الآن المواقع الاستوائية واثنان من الذرات الاستوائية الابتدائية محتملة المواقع المحورية. إذن، فإن الحركات البسيطة الموضحة أعلاه تمدنا بآلية إيجاد متوسط البيئات الاستوائية والمحورية.

توصف هذه العملية باسم الدوران الكاذب لبيري (Berry) لأن R. S. Berry من جامعة شيكاغو كان أول من أقترح بأن الحركات الداخلية داخل الجزيء الموصوف سابقاً أنتجت دوراناً للجزيء بزاوية 90° في المحصلة العامة. هناك عدة أمثلة من

المعقدات خماسية التناسق غير صلبة من ناحية الفراغ الكيميائي بالذات في مركبات الفوسفور الخماسي ومعقدات الفلزات d^8 . في بعض الحالات، مثلاً PF_5 و $Fe(CO)_5$ ، فإن طاقة التنشيط لعملية إعادة التنظيم صغيرة للحد الذي لا يمكن معه إبطاء العملية بما يكفي عند درجات حرارية منخفضة لكي تلاحظ البيئات غير المتكافئة تماثلياً في تجارب الطنين النووي المغناطيسي. عندما تؤدي العوامل الالكترونية إلى فرق معتبر في الطاقة بين المثلث ثنائي الهرم وبنية الهرم المربع (مثلاً: بالنسبة لمعقدات الفلزات الانتقالية منخفضة المغزل d^6 ، انظر ص ٢٦) فإن طاقة التنشيط تكون أكبر بقدر معتبر وعند درجة حرارة الغرفة فإن المعقدات تبدو صلبة من ناحية الفراغ الكيميائي.

وخلاصة ذلك، فإن المعقدات خماسية التناسق عامة غير صلبة من الناحية الفراغية الكيميائية لأن هناك بيتان تناسقيتان بديلتان بطاقات متساوية. والتبادل الداخلي لعديدات الأوجه هذه تمدنا بألية لإعادة ترتيب الذرات غير المتكافئة تماثلياً. والعملية هي عملية داخل الجزيء ويمكن دراستها بدقة بالقياسات للطنين النووي المغناطيسي عند درجات حرارة مختلفة، إذا كان لتردد تبديل الأنوية غير المتكافئة نفس القدر من الرتبة كما للفرق في ترددات الطنين للأنوية غير المتكافئة تماثلياً.

بالنسبة إلى التناسق السباعي والثماني والتسعي فإن وجود بنيات تناسقية بديلة بطاقات متساوية يقود إلى عدة أمثلة من الجزيئات غير الصلبة من ناحية الفراغ الكيميائي. إن عديدات الأوجه التناسقية التالية عادة ما تتضمن:

7 ثماني الأوجه مغطى، منشور مثلث مغطى، خماسي الأوجه ثنائي الهرم

8 ذو الاثنا عشر وجه..، منشور معكوس مربع، منشور مثلث ثنائي الغطاء

9 منشور مثلث، ثلاثي الغطاء، منشور مربع معكوس مغطى.

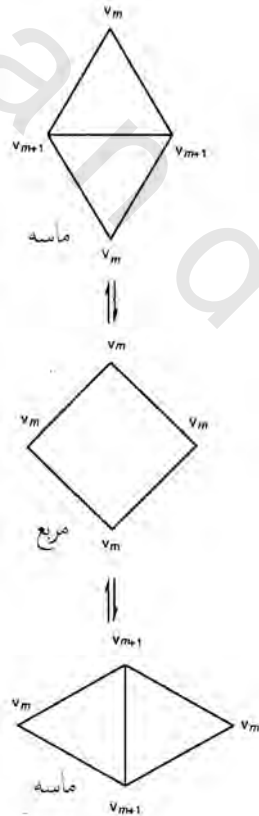
تكون المعقدات ثمانية الأوجه بلجنادات بسيطة في الأعم صلبة من الناحية الفراغية الكيميائية، لأن الفرق في الطاقة بين البيئات التناسقية ثمانية الأوجه والمنشورية

المثلثة كبير جداً. والتنافرات بين الليجانداات كبيرة جداً في الأول (بنية ثمانية الأوجه)، وهذا يساهم بقدر كبير في فرق الطاقة. ولكن، المعقدات المحتوية على ليجانداات ثنائية المخلب، حيث تجبر ذرات الليجاندا الداخلية في الربط على البقاء متباعدة بمسافات متساوية تقريباً، تعيد التنظيم بسهولة. والعملية الموضحة بالشكل رقم (١١،٢) توصف باسم (Bailor twist) وتجدر الملاحظة أنه بالنسبة للنظام الموضح بالشكل رقم (١١،٢)، فإن لولبة بيلر (Bailor twist) ينتج عنها تبادل داخلي للمركبات المنتقاة فراغياً، وبالتالي فإذا كان المعقد الابتدائي نقياً من حيث الانتقاء الفراغي ويتلولب في المحلول بطريقة بيلر فإن فقد نشاطه البصري يؤمن طريقة لبرهان معدل سرعة العملية.



الشكل رقم (١١،٢). تعرف الآلية باسم (Bailor twist).

إن كثيراً من هذه العمليات التنظيمية هي أمثلة لعملية طوبوغرافية توصف باسم إعادة التنظيم "diamond-square-diamond" (DSD) أي حاسة الماسة المربعة. وتوضح العملية بالشكل رقم (١١,٣) فبالنسبة إلى عديد أوجه بوجهين مثلثين متجاورين، فبالتالي، إذا كسر الطرف المشترك بين المثلثين وأعيد تكوينه باستخدام الرأسين الآخرين فإن العملية تغير شكل ماسة واحدة إلى أخرى أديرت بزواوية 90° مروراً بوسيط مربع. إن هذه العملية إما أن تغير عديد الأوجه الابتدائي إلى عديد أوجه مختلف أو إلى نفس عديد الأوجه برؤوس مستبدلة.



الشكل رقم (١١,٣). آلية DSD.

في هذه العملية فإن الروابط الاتصالية (V_m, V_{m+1}) للرؤوس هي التي تحدد تغير الماسة. فتلك التي متصلة أساساً تقلل من اتصالها بمعدل الوحدة والاثنان الآخران يزيدان من اتصالهما بوحدة واحدة. إذن، إذا كان لعديد الأوجه وجوه مثلثة حصرياً فيمكن له فقط إعادة تنظيمه إلى عديد أوجه شبيه من خلال عملية DSD واحدة. إذا كان هناك أزواج من الرؤوس تختلف في روابطها الاتصالية بمقدار واحد. (الشكل رقم ١١,٣).

يلخص الجدول رقم (١١,١) الروابط الاتصالية لعديد الأوجه المثلث، أي، عديد أوجه بوجوه مثلثة حصرياً، وهذا يؤمن أساساً لاختيار عديد أوجه قادر على أداء مثل هذا التنظيم. ويمدنا ثنائي الهرم المثلث بمثل هذا المثال طالما أن رؤوساً بروابط اتصال عددها ٣ أو ٤ يمكن اختيارها لتعريف الماسة كما هو موضح بالشكل رقم (١١,٤).

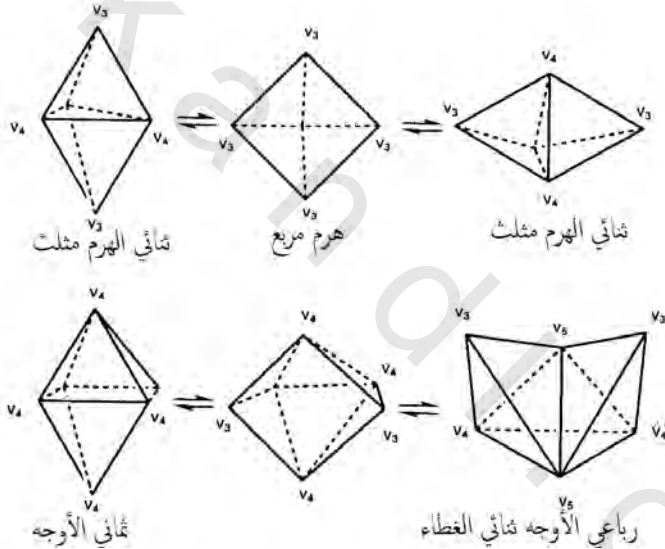
إن العملية DSD الموضحة بالشكل رقم (١١,٤) هي مطابقة لدوران بيرري الزائف الذي نوقش مسبقاً ولكن عرف على أساس عديد الأوجه التناسقي وليس على أساس التغيرات في زوايا الروابط بين الفلز والليجانند ومعين بديل لثنائي الهرم المثلث مبني على V_3 و $3V_4$ لن يقود إلى ثنائي الهرم المثلث المعاد تنظيمه، ولكن إلى عديد أوجه بديل صعب التحقيق لأن روابط الاتصال بعد إعادة التنظيم ستكون V_2 أو V_3 أو $2V_5$.

الجدول رقم (١١,١). روابط الاتصال V_m لمثلث الوجوه برؤوس ٤-١٢.

V_6	V_5	V_4	V_3	
			4	رباعي الأوجه
		3	2	ثنائي الهرم مثلث
		6		ثماني الأوجه
	2	5		ثنائي الهرم خماسي
	4	4		أثنا عشري الوجوه
	6	3		منشور مثلث مغطى ثلاثياً
	8	2		منشور معكوس مغطى ثنائياً
1	8	2		الثماني عشر وجه
	12			العشروني وجهاً

بالنسبة إلى ثماني الأوجه فإن الرؤوس كلها متصلة رباعياً ومن المستحيل استخدام عملية واحدة DSD لتوليد ثماني أوجه مكافئ.

إن عملية واحدة DSD ينتج عنها تحول ثماني الأوجه ($6 v_4$) إلى ثماني أوجه مختلف تماماً له $2v_4$ ، $2v_5$ ، و $2v_6$ وهو رباعي الأوجه مغطى ثنائياً (الشكل رقم ١١،٤).
ثماني الأوجه الأخرى القادرة على إعادة التنظيم من خلال العملية DSD الواحدة هي ذات ١٢ وجهاً والمنشور المثلث ثلاثي الغطاء و١٨ وجوه.



الشكل رقم (١١،٤). تطبيق العملية DSD على ثنائي الهرم المثلث وثماني الأوجه ذات الوجوه المثلثة.

إن عديدات الأوجه غير القادرة على إعادة التنظيم إلى عديد أوجه مطابق بعملية DSD الواحدة تحتاج مضاعفة أو ربما مزمنة العملية DSD لتفسير الخاصية غير الصلبة. مثلاً، فإن لولبة بيكر الموضحة بالشكل رقم (١١،٢) تقابل ثلاثة من العمليات DSD المتزامنة.

قد يكون النقاش قد ترك انطباعاً بأن كل المركبات التناسقية في حالتها الصلبة تتبنى بنيات عديدة الأوجه مثالية. ولكن، بالنسبة إلى تلك المركبات حيث سطح طاقة الوضع الذي يربط البنيات عديدة الأوجه المتبادلة لين فبالتالي قد تفضل آثار الترتيب الالكتروني تبني بنيات منتظمة. وغالباً ما يوضح اختبار دقيق لبنيات سلسلة من المعقدات ذات الصلة أن لها بنيات تقع قريبة من إحداثي التفاعل (المسار الأدنى في الطاقة) الذي يوصل داخلياً البنيات المثالية. إذن، تعطي هذه البنيات لقطات أو لمحات سريعة لعملية إعادة التنظيم وتوثق إجمالاً المسار المفضل لإعادة التنظيم.

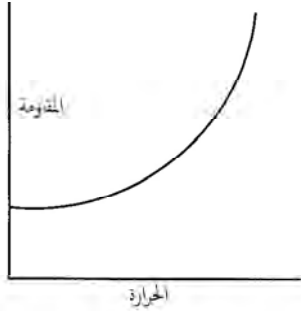
إن وجود سطح طاقة وضع لين قد يقود أيضاً إلى ملاحظة بنيات تناسقية بديلة لنفس الأيون داخل بلورة واحدة. مثلاً، قد لوحظ الأيون $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ في هيئات ثنائي الهرم المثلث والهرم المربع داخل بلورة واحدة.

المواد مفرطة التوصيل

Superconductors

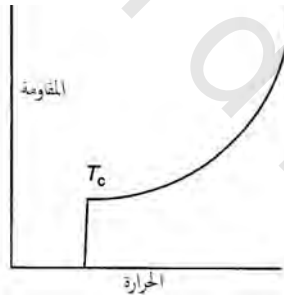
تنشأ المقاومة الكهربائية في المعادن (الفلزات) إما من الشوائب في الشبكية وإما من اهتزاز ذرات المعدن (الفلز) التي تنتج عدم نظامية لحظية لا توجد في الشبكية النظامية ثلاثية الأبعاد. كلا الأثران هذان يعوقان الحركة السهلة للالكترونات خلال الشبكية.

قد يقلل أثر الشوائب عن طريق تنقية الفلز وأثرها مستقل عن الحرارة. وتقل اهتزازات ذرات الفلز كلما انخفضت درجة الحرارة. وبالتالي فإن مقاومة المعدن في العموم تنخفض كما هو موضح بالشكل رقم (١١.٥).



الشكل رقم (١١,٥). سلوك المعدن.

بالنسبة لفلزات معينة تظهر المقاومة انخفاضاً دراماتيكياً ومفاجئاً عند درجات حرارة حرجة، T_c ، قريباً من الصفر المطلق. تسقط المقاومة فجأة إلى الصفر كما هو موضح بالشكل رقم (١١,٦). ويصبح الفلز مفرط التوصيلية. بعض قيم T_c النموذجية للفلزات والسبائك معطاة بالجدول رقم (١١,٢).



الشكل رقم (١١,٦). مفرط التوصيلية.

الجدول رقم (١١,٢). قيم T_c لبعض الفلزات والسبائك.

T_c (k)	الفلز / السبيكة
4.2	Hg
3.7	Sn
7.2	Pb
17	V/Si
18	Nb ₃ Sn
23.2	Nb ₃ Ge

عادة ما يفسر وجود فرط الموصلية في الفلزات والسبائك باستخدام النظرية BCS (نظرية : Bardeen , Cooper and Schieffers التي تنسب المقاومة الصفرية إلى الحركة التزاوجية للإلكترونات. توصف هذه الزوجات أو الأزواج الإلكترونية باسم أزواج كوبر (Coopers Pairs). قد تكون المقارنة التالية مفيدة.

في سباق السيارات الذي يجري في ممرات أو مسارات مكتوبة فبالإمكان تحقيق سرعات أعلى بكثير عندما يكون هناك شخصان في السيارة أحدهما السائق والآخر الملاح.... أعلى من السرعات التي تحققها السيارات بشخص واحد.

عند درجات الحرارة العادية تقاوم حركة الإلكترون من خلال الشبكية بالحركات الاهتزازية العالية للذرات ، ولكن كلما انخفضت درجة الحرارة ، يصبح اتساع هذه الحركات صغيراً مما يسهل مرور الإلكترون خلال التجمع الذري المنتظم في هذه الظروف وموقع الإلكترون يمكنه زعزعة الشبكية. فمثلاً ، إلكترون في منطقة الارتباط بين الذرات. يمكنه أن يجعل ذرات الفلز تتحرك متقاربة مع بعضها البعض. عندما يتحرك الإلكترون فإنه يترك فراغاً في شبكية الفلز وهذا وضع جاذب جداً للإلكترون آخر. إذن ، فإن الإلكترون الأول قد استحث تأثيراً ذاكري يسهل حركة الإلكترون الثاني. وعليه ، فإن الحركات التعاونية للإلكترونات والأنوية يمكنها تعجيل حركات الإلكترونات. ليست هناك مقاومة واقعة على الإلكترونات في حركتها خلال الشبكية ، إذا كان الاندماج مؤثراً فعلاً. تسهل الحركات النووية انسياب الإلكترونات بنفس الطريقة التي تحرك بها إبرة الخياطة خلال اسطوانة ضيقة من المادة وذلك عن طريق سلسلة متناغمة من الحركات العاصرة.

إن متوسط المسافات بين أزواج كوبر من الإلكترونات حسبت لتكون كبيرة في حدود 100,000 pm ، بمعنى أن التداخلات شبه ضعيفة. نتيجة لذلك أي أنها فقط مفيدة عندما تعتبر كزوج عند درجات حرارة متدنية عندما تكون طاقات الاهتزاز المقترنة بحركات الذرات لا تزيل الآثار.

بالرغم من الطبيعة الضعيفة للتداخل فمن المفيد اعتبار زوج كوبر (Coopers Pair) شبيهاً لجسيم بشحنة وكتلة ضعف شحنة وكتلة الإلكترون. تصنف الالكترونات المفردة كفيرميونات (Fermions)، وإذن يجب أن توافق مبدأ أوفباو ولا يمكن لإلكترونين أن يحتلا نفس المستوى الميكانيكي الكمي (مبدأ بولي للاستبعاد). في الجانب الآخر فإن الزوج الكوبري يصنف كبوسون (boson) والملاء الأوفباوي الطبيعي لمستويات الطاقة لا يصلح لأن الأزواج الكوبرية يمكنها احتلال مستوى أكثر طاقة مستقر. وهذا يؤمن آلية لتفسير التغير الدرامي في المقاومة عند T_c ، وعندما تصبح طاقات الحركات الاهتزازية للذرات أصغر من الطاقات المصاحبة لتكوين الأزواج الكوبرية فإنه بالتالي تغيير بنية شريط الفلز فجأة لأنه بدلاً من ملء كثير من مستويات الطاقة بأزواج الكترونية متعاكسة المغزل فإنه يتكون مستوى طاقة واحد ممتلئ تماماً بزواج كوبري. إن مستوى الطاقة منفصل تماماً عن ذلك الذي يليه، وبالتالي تتحرك الأزواج الكوبرية خلال الشبكية كحشد مسرع متجاهلة كل الأنوية المبعثرة التي يمكن أن تسبب مقاومة لحركتها.

إن المقاومة الصفريية المقترنة بإفراط الموصلية من الصعب جداً قياسها عملياً وبالتالي فإن حرارة T_c ، تحدد بقياسات مغناطيسية الوسيط للتيار المباشر. إن مفراط الموصلية هو مغناطيس ثنائي تام والتيارات المستمرة على سطح المادة تقذف بعيداً تدفق المغناطيس. أيضاً فإن الخواص الديامغناطيسية تظهر بعض الآثار الهستيرية المحددة.

يمكن أن تصنف الجسيمات النووية كفيرميونات أو بوسونات وينسب عزمها الزاوي لمغزلها النووي. إن الالكترونات والبروتونات والنيوترونات هي فيرميونات وهي عموماً

مقترنة بعزم زاوي قدره $n \frac{nh}{2\pi}$ (= عامل ضرب نصف عددي) وتوافق مبدأ بولي

للاستبعاد. للبوسونات، مثلاً الميسونات، عزم زاوي صفر أو $n \frac{nh}{2\pi}$ (= عامل ضرب

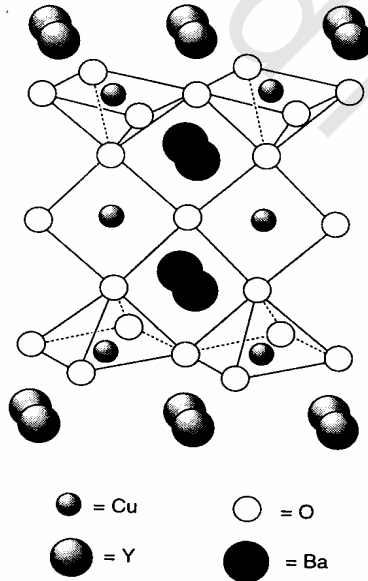
صحيح) ولا توافق مبدأ بولي للاستبعاد.

تبريد عينة مفرطة التوصيل في غياب مجال مغناطيس عند درجة حرارة أدنى من T_c ومن ثم قياس الديامغناطيسية بوجود المجال المغناطيسي مع التسخين يعرف بتجربة المجال الصفري (ZFC). يظهر مفرط المغناطيسية ديامغناطيسية تامة. فإذا قيست الديامغناطيسية أثناء التبريد مروراً بدرجة الحرارة T_c وتلي ذلك قياسات مع التدفئة فإن هذه العمليات توصف باسم قياسات مجال مبرد (FC). يحبس التدفق المغناطيسي الموجود داخل العينة عند درجة حرارة أعلى من T_c داخل التيارات الحاجزة على السطح عند درجة حرارة أدنى من T_c . تكون الاستجابة المغناطيسية FC بالتالي أصغر من الاستجابة ZFC. هذا الأثر الهستيرى يعرف باسم اثر ميسنر (Meissner effect) وهو البرهان القاطع لفراط التوصيل (الموصلية). اكتشفت العديد من المواد في السنين الأخيرة (ليست السبائك ولا الفلزات) ورغم ذلك تظهر T_c عالية القيم، وفي بعض الأحيان أعلى من تلك للنيتروجين السائل المغلي. بعض من هذه المركبات غير العضوية والعضوية ملخصة بالجدول رقم (١١,٣) إن العاملين الوحيدين المشتركين بينها أن لكل منهم بنيات غير متناهية في الحالة الصلبة وأن واحداً من الأيونات ليس حالة أكسدة بعدد صحيح.

الجدول رقم (١١,٣). درجات الحرارة الحرجة لبعض المواد مفرطة التوصيل.

المركب	T_c / K
PbMo ₆ S ₈	13
Ba ₆ C ₆₀	7
Rb ₃ C ₆₀	29
BEDT-TTF[Cu(NCS) ₂]	10
K ₃ C ₆₀	19
Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄	22
Ba _{0.6} K _{0.4} BiO ₃	30
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	40
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	133

لقد حقق هذا المجال قفزة كبيرة للأمام في سنة ١٩٨٦م عندما أعلن بدنورز (Bednorz) و مولر (Muller) (IBM Zurich) أن مادة سيراميكية أساسها أكسيد الألومنيوم والباريوم والنحاس (الشكل رقم ١١,٧) صارت مفرطة الموصلية عند 35 K. لقد أوضح هذا الاكتشاف للمركب أن مدى كاملاً من الكيمياء الاحلالية يمكن استخدامه لإدخال تغييرات في صيغة المركبات وبنيتها. وفعالاً، وفي سنة أعلن شو (Chu) (من جامعة تكساس بهيوستن) أن لأكسيد اليتريوم والباريوم والنحاس T_c أعلى من درجة حرارة النيتروجين السائل (77.4 K). إذن، فإن هذه المواد السيراميكية مفرطة الموصلية عند درجة حرارة عالية تبرز أثر ميزنر (Meisner) إبرازاً دراماتيكياً. فإذا وضعت كُريه من مفرط الموصلية على مغناطيس وتبع ذلك تبريد للعينة والمغناطيس بسكب نيتروجين سائل فوقهما فسنلاحظ أن الكريه قد ارتفعت فوق المغناطيس عندما تنخفض حرارتها تحت T_c .



الشكل رقم (١١,٧). بنية $YBa_2Cu_3O_7$.

إن النحاس مهم لملاحظة خواص الإفراط في الموصلية في هذه المواد ولإدخال الأيونات المبادلة البديلة آثار قليلة على المسافات بين النحاس والنحاس وعلى البنيات، ويبدو أن هذه مهمة جداً في التأثير على T_c . ويمكن التأثير على المسافات بين النحاس والنحاس بوضع كريات السيراميك تحت ضغط، وعمامة فإن أثر ذلك هو زيادة T_c . إن لنظرية (BCS) الموصوفة سابقاً التي تنتج تبعات من تداخلات أزواج كوبر عند درجات حرارة متدنية عندما تكون الاهتزازات الذرية في أدنى قيمة من الواضح ليست ملائمة لهذا السيراميك النحاسي مفرط الموصلية.

إن التداخلات المتضمنة أزواج كوبر من الواضح أنها أقوى وقد تأكد ذلك من متوسط المسافة بين زوج الإلكترونات الذي يقع في حدود 3000 pm. كان المظنون أن اندماج المضاد الفيرومغناطيسي بين أيونات كوبر مهم جداً لتكوين أزواج كوبر في هذه المنظومات. إن مستوى الأكسدة للنحاس أمر حاسم في تحديد إذا ما كانوا مفرطي الموصلية وكذلك قيم T_c لهم. ومن أجل أن يكون المركب إما أكبر من أو أقل من اثنين ولكن ليست متساوية لأثنين. مثلاً، فإن $LaCuO_4$ عازل مضاد الفيرومغناطيسية في حين $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ موصل فلزي ويصبح مفرط الموصلية عند 40 K.

أدخلت تعديلات كيميائية واسعة النطاق في هذه المنظومات ورفعت T_c إلى 133K في مشتق للزئبق (الجدول رقم ١١,٣ لقيم T_c) لبعض المركبات غير العضوية. يحتوي الجدول رقم (١١,٣) أيضاً على بعض المركبات مفرطة التوصيل الأخرى التي درست بتوسع في السنين الأخيرة. بعضها قد أسس على أيونات (Buckminster fullerene) ثبتت بكتيون الفلز قلوي أو فلز قلوي أرضي. T_c لهذه المركبات تتراوح قيمتها بين 7 و 29 K. من الواضح أن هذه المركبات ليست جاذبة من النظرة الاستكشافية، ولكن، ومع ذلك، فقد أمنت بعض التبصيرات لمحدودية النظرية BCS.

يعطي المرجع :

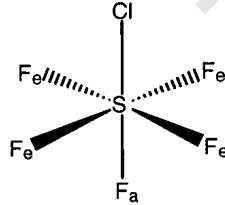
M. T. Weller. Inorganic Materials Chemistry, OUP. Oxford. 1994.

نقاشاً تفصيلياً لهذا الموضوع.

التمائل

Symmetry

يستخدم الكيميائي التماثل بدهاءة في عملية التعرف على أي الذرات متكافئة في الجزيء. مثلاً، في SF_5Cl (الشكل رقم ١١,٨) من السهل رؤية مجموعتين من ذرات الفلورين متكافئتين بنسبة 1 : 4. إن التعرف على عدد المواقع المتكافئة في الجزيء شيء مهم لغرض تحليل طيف nmr وتحديد عدد الأيسومرات الموجودة. يلعب التماثل بالذات دوراً مهماً في تحديد بنية الجزيئات بالطرق الطيفية. إن تفسير المعلومات من أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) و UV، والعزوم ثنائية القطبية، والأنشطة البصرية كلها تعتمد على التماثل الجزيئي.



الشكل رقم (١١,٨). بنية الجزيء SF_5Cl . ذرات الفلورين استوائية، و F_a ذرة فلورين محورية.

عناصر وعمليات التماثل

من الواضح أن التماثل يتعلق بفكرة التكافؤ ولكن تعريف التماثل وبطريقة أكثر دقة يجب أن يؤسس للعمليات الذهنية اللازمة لتبيان هذه التكافؤات. من المفيد وضع تمييز واضح بين عمليات التماثل وعناصر التماثل.

تعرف عملية التماثل كحركة للجزيء نحو موضع جديد تكون فيه كل نقطة في الجزيء متطابقة مع نقطة مكافئة (أو نفس النقطة) بالجزيء في موضعها الأصل.

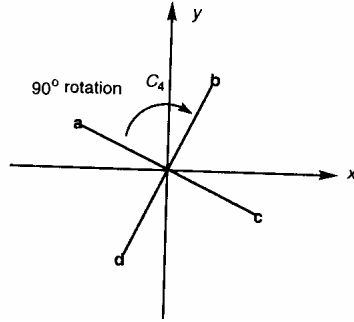
عنصر التماثل شيء هندسي مثل السطح، نقطة أو خط تجري عمليات التماثل مقرونة به عناصر وعمليات التماثل تعرف التماثل الجزيئي، وهي ملخصة بالجدول رقم (١١،٤).

الجدول رقم (١١،٤). عناصر التماثل وعملياتهم التماثلية المقترنة.

عنصر التماثل	عملية التماثل
١- مركز التماثل	انقلاب كل النقاط من خلال مركز التماثل (i)
٢- سطح	انعكاس على سطح (σ)
٣- محور تام	دوران بزاوية $\left(\frac{360^\circ}{n}\right)$ حول المحور C_n
٤- محور غير تام	دوران بزاوية $\left(\frac{360^\circ}{n}\right)$ يتبعها انعكاس على سطح متعامد مع محور الدوران (S_n).

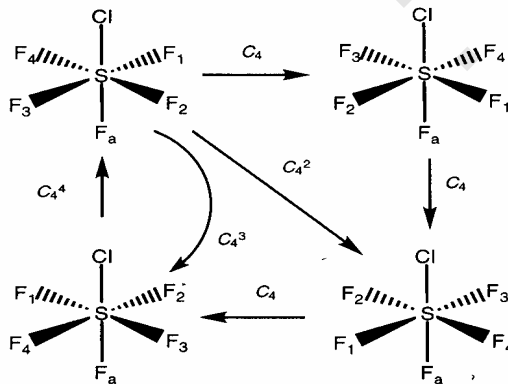
ويلفت النظر أن العمليات النهائية هي دمج لاثنتين من عمليات التماثل الأولي وبالرغم من ذلك تمثل عملية مستقلة. هذا بالتالي شبيه لحركة فارس على طاولة الشطرنج تتضمن دمج الحركات شمال- جنوب وشرق - غرب بطريقة فريدة.

يمكن أن توضح عمليات التماثل باستخدام بعض الأمثلة المحددة. يعرض الشكل رقم (١١،٩) أثر عمليات التماثل المتتابعة على نقطة عامة a. إن دوراناً بزاوية 90° في اتجاه عقارب الساعة حول المحور z الموجه داخل سطح الصفحة ومتعامد معه، ينشئ النقطة الجديدة b. دوران بزاوية 180° ينشئ النقطة c، ودوران بزاوية 270° ينشئ النقطة d. بناءً على التعريف، فإن هذه النقاط الأربعة يجب أن تقرن بعمليات التماثل C_4 (دوران بزاوية 90°)، C_2 (دوران بزاوية $180^\circ = 90^\circ \times 2$)، C_4^3 (دوران بزاوية 270°) حول محور z.



الشكل رقم (١١,٩). تبيان لأثر الدوران C_4 حول المحور z على النقطة a.

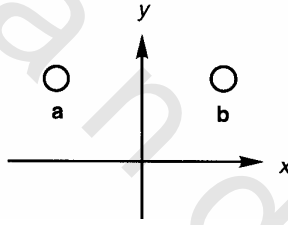
يجب أن تقرن ذرات الفلورين الأربعة الاستوائية في SF_5Cl (الشكل رقم ١١.٨).
 بمثل عمليات التماثل هذه ويقال بالتالي أن للجزيء محور دوران رباعي الطيات (C_4).
 إن دوران SF_5Cl بزاوية 90° حول محور التماثل (C_4) يبادل ذرات الفلورين الاستوائية
 معطياً هيئة لـ (SF_5Cl) متكافئة كلية كما هو موضح بالشكل رقم (١١,١٠) ولكن،
 دوران بزاوية 360° ، التي يمكن أن ترمز C_4^4 ، يعطي ترتيباً لذرات الفلورين مطابقة
 للهيئة الأصل. وبالتالي ترقى إلى عمل لا شيء للجزيء.



الشكل رقم (١١,١٠). آثار الدورانات C_4 حول المحور F_a-S-Cl للجزيء SF_5Cl . رقت ذرات الفلورين
 الاستوائية الأربعة لتمييزها عندما يدور الجزيء.

رياضياً، فإن عملية عمل لاشيء هي في حد ذاتها عملية تماثلية، وتسمى عملية الذاتية، E (من الكلمة الألمانية Einheit وتعني الوحدة). وأثر الدوران 360° يمكنه بالتالي أن يعبر عنه بحدود التكافؤ التالي: $C_4^4 \equiv E$. بطريقة عامة تماماً فإن $C_n^n \equiv E$. قد يكون للجزء أكثر من محور دوران واحد. وفي هذه الحالات، فإن المحور المقترن بعملية الدوران ذات الرتبة الأعلى يوصف بأنه المحور الرئيس.

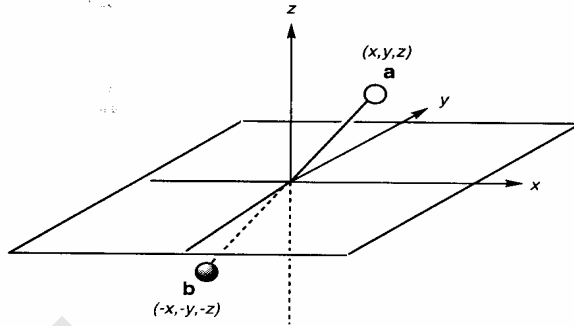
يوضح الشكل رقم (١١،١١) أنه عندما تعكس النقطة العامة a على السطح xy ، تنشأ النقطة b . من الواضح أن ذرات الأكسجين بجزيء ثاني أكسيد الكبريت مقترنة بمثل عملية الانعكاس σ هذه (على الكلمة الألمانية speigel التي تعني مرآة).



الشكل رقم (١١،١١). أثر انعكاس النقطة a على سطح انعكاس yz هو لإنتاج النقطة b .

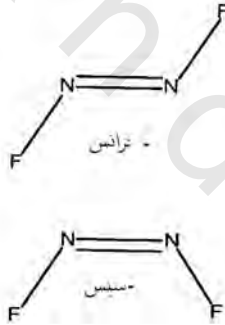
إذا كان سطح المرآة متعامداً على المحور الرئيس، فيوسم σ_h (horizontal = أفقي) أو إذا احتوى المحور الرئيس يوسم σ_v (vertical = رأسي). وإذا احتوى سطح المرآة المحور الرئيس ونصف الزاوية بين محورين ثنائيي الطيات متعامداً على المحور الرئيس، فيوسم σ_d (ثنائي الوجوه أو قطري). جدير بالملاحظة أن $\sigma^2 = E$ دائماً بمعنى أن أثر إجراء عملية الانعكاس مرتين يرجع الجزيء إلى وضع الأصل.

يبين الشكل رقم (١١،١٢) أثر عملية الانقلاب i على النقطة a ، موضوعة عند (x, y, z) . وللنقطة الجديدة b الناشئة عن عملية الانقلاب الإحداثيات $(-x, -y, -z)$. لقد استخدم في الشكل دوائر فارغة وممتلئة لتمييز النقاط ذات الإحداثيات $z, -z$ (يعني فوق وأسفل السطح المبين) بالترتيب. لاحظ أن $i^2 = E$.



الشكل رقم (١١، ١٢). تبيان لعملية الانقلاب على النقطة العامة a منتجة النقطة b.

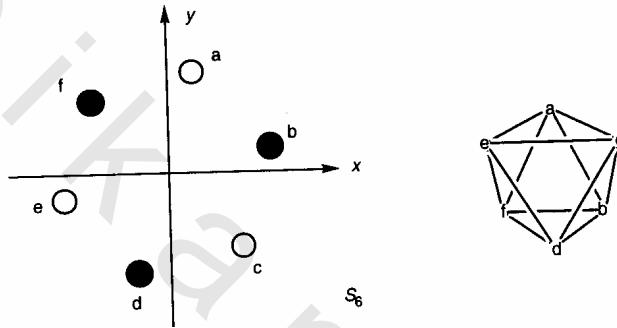
إن ذرات الفلورين في الديازين ثنائي الفلور - الترانس (N_2F_2) تقترن بمثل عملية التماثل هذه (الشكل رقم ١١، ١٣)، ولكن ليس تلك التي في السيس N_2F_2 .



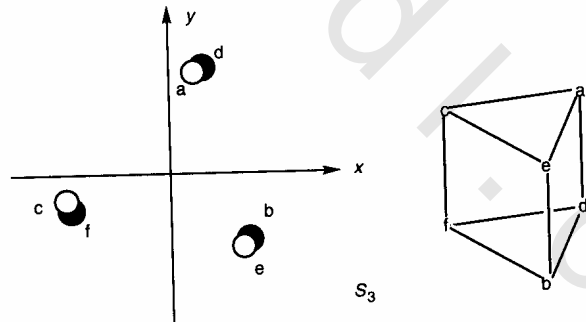
الشكل رقم (١١، ١٣). بنيت N_2F_2 الترانس والسيس.

تتضمن عملية الدوران غير التامة S_n دوراناً بزاوية $\left(\frac{360^\circ}{n}\right)$ متبوعاً بانعكاس على سطح مرآة متعامد على محور الدوران. إن عمليات الدوران غير التامة المتتابعة تعيد إنشاء النقطة الأصلية بعد دوران كلي بزاوية 360° إذا كان n عدد زوجي، ولكن إذا كان n عدد فردي فيتوجب دورانات مكتملات (بمعنى 720°). يبين الشكل رقم (١١، ١٤) النقاط المكافئة الناشئة بمجموعة من العمليات S_6 ، S_6^2 ، S_6^3 ، S_6^4 ، S_6^5 .

تنشئ المجموعة الأولى من العمليات ترتيباً مترنحاً ذا ستة نقاط، التي ستقابل، مثلاً، مواقع الليجانند في معقد ثماني الأوجه منتظم، مثلاً $[CrCl_6]^{3-}$ (الشكل رقم ١١،١٤)، وتقابل المجموعة الثانية ترتيباً كسوفياً (eclipsed) للنقاط. تقابل ليجانندات المعقد المثلث المشوري لمثل هذه المجموعة (الشكل رقم ١١،١٥).



الشكل رقم (١١،١٤). النقاط الناشئة بالعمليات S_6^m ($m=1-5$).



الشكل رقم (١١،١٥) النقاط الناشئة بالعمليات S_3^m ($m=1-6$).

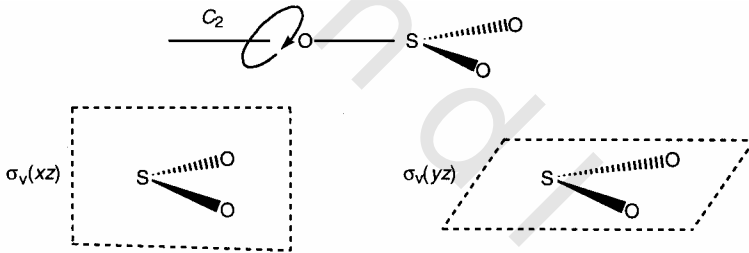
إذا كان للجزيء المحور C_n وسطح مرآة تماثلي متعامد معه، فإن المحور C_n هو المحور S_n كذلك. إن تطبيق C_n مرتين هو نفس تطبيق S_n مرتين، لأن أثر جزء الانعكاس في S_n يلغي ببساطة، بمعنى أن $S_n^2 = C_n^2$. في العموم، فإن تطبيقات $k \perp S_n$ مره سيعطي:

إذا كان k عدداً مفرداً: $S_n^k = \sigma_h \times C_n^k$ وإذا كان k عدداً زوجياً $S_n^k = C_n^k$.
 نتيجة لذلك، يمكن أن يفسر S_n^k كدوران C_n^k تبعه انعكاس على سطح أفقي للمرآة فقط إذا كان k عدداً مفرداً. والعكس كذلك صحيح، بمعنى أن دوراناً بزاوية $2 \times \frac{2\pi}{3}$ زائداً انعكاس إذا كتب S_3^5 وليس S_3^2 والذي سيكون ببساطة C_3^2 .

ويتبع من ذلك: $S_1 = \sigma$ وإذا كان k عدداً فردياً فإن $S_k^k = \sigma$ وإذا كان k عدداً زوجياً فإن $S_k^k = E$.

ضرب عمليات التماثل

يمكن تمثيل إجراء متتالي لعمليتي تماثل جبرياً بناتج العمليات المفردة بالنسبة إلى جزئ ثاني أكسيد الكبريت (الشكل رقم ١١،١٦) يمثل بدوران تام بزاوية 180° حول المحور z .



الشكل رقم (١١،١٦). عناصر التماثل للجزيء SO₂. الجزئيء موضع في حدود السطح yz .

تنتج العملية C_2 تبادل ذرتي الأكسجين ودورانين متتاليين بزاوية 180° يرجع الجزئيء إلى هيئته الأصلية. وهكذا يمكننا أن نصيغ العلاقة $C_2 \times C_2 = E$. كذلك، فإن عملية الانعكاس فوق سطح المرآة xz (أي $\sigma_v(xz)$) تبادل ذرتي الأكسجين في حين أن الانعكاس على سطح المرآة yz (بأي $\sigma_v(yz)$) يترك موقعي ذرتي الأكسجين غير متغيرتين. إن إجراء أي من عمليات الانعكاس مرتين يقابل عملية الذاتية.

$$\sigma_v(xz) \times \sigma_v(xz) = E$$

$$\sigma_v(yz) \times \sigma_v(yz) = E$$

إن الإجراء المتتالي لـ: $\sigma_v = (yz)$ و C_2 يبادل في أثره الكلي ذرتي الأكسجين، وهي نتيجة يمكن الحصول عليها ببديل آخر هو العملية $\sigma_v(xz)$ الواحدة. إذاً، فإن σ_v $(yz) \times C_2 = \sigma_v(xz)$.

بالنسبة لهذا الجزئيء بالذات، فلن يحدث اختلاف إذا كانت قد أجريت العمليتين بترتيب معكوس (يقال عن العمليتين أنهما تتبادلان)، ولكن ليس ذلك حقيقة دائماً. عامة، من المهم تعريف الترتيب لإجراء عمليات التماثل بدقة.

إن أثر إجراء عمليتي تماثل بالتتالي يمكن أن يمثل اصطلاحاً بجدول ضرب كما هو موضح أدناه:

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

من المهم ملاحظة أنه لم تنشأ عمليات تماثل جديدة جراء هذه الضربات، وبالتالي، فإن العمليات E، C_2 ، $\sigma_v(xz)$ ، $\sigma_v(yz)$ الأربعة تكون مجموعة مستقلة أو كاملة. إذاً، فإن المجموعة تكون زمرة تامة بالمعنى الرياضي كما هو موضح أدناه:

الزمرة الرياضية

تعرف الزمرة رياضياً بأنها مجموعة عناصر [P، Q، R، ... إلخ]. لها الخواص التالية:

١- هناك قاعدة "لدمج" عناصر الزمرة. عندما يدمج عنصران من الزمرة فيجب أن يكون الناتج أحد أعضاء الزمرة، مثلاً $PQ = R$.

٢- هناك العنصر E، بحيث يكون $EQ = QE = Q$ و $EP = PE = P$... إلخ. ويسمى E عنصر الذاتية.

٣- ينطبق الضرب الجمعي (وليس بالضرورة التبادلي)، أي:

$$P(QR) = (PQ)R$$

٤- يجب أن يكون لكل عنصر معكوس وهو كذلك عنصر في الزمرة. المعكوس

$$S=Q^{-1} \text{ يعرف بالطريقة التالية: } QS = SQ = E.$$

تحويلات الشبه وأصناف عناصر التماثل: يقابل تحول الشبه ناتج الضرب $P^{-1}QP=R$ والعملية R هي تحول الشبه للعملية Q بـ P. ويوصف Q و R بأنهما مقترنان. إذا كان تبعة إكمال تحويلات الشبه على Q مع كل عناصر الزمرة بما فيها E و Q نفسها ينتج عنها P و Q و R فقط فإنهم يوصفوا بأنهم صنف من عمليات التماثل. إذا كان لزمرة النقطة ماعدده n من العناصر فإن عدد العناصر في كل صنف هي n/m حيث m عدد صحيح ($m \leq n$). في زمرة النقطة C_{3v} (ستة عناصر في مجملها) فإن الأصناف هي E و C_3^1 و C_3^2 (عنصران، $m=3$)، و $\sigma_v(1)$ ، $\sigma_v(2)$ ، $\sigma_v(3)$ (ثلاثة عناصر، $m=2$).

زمرة النقطة

إن المجموعة الكاملة لعناصر التماثل للجزئ تكون زمرة رياضية، تسمى زمرة النقطة لأن كل عناصر التماثل تتقاطع عند نقطة داخل الجزيء لا تزيحها أي من عمليات التماثل. إن رمز نقطة الزمرة للجزيء SO_2 هو C_{2v} بناءً على ترميز سكوفيليز الذي يستخدم عامة. إن النقطة التي لم تحرك بأي عملية تماثل هي المركز وهو ذرة الكبريت.

باستخدام تعليل مشابه، يمكن اشتقاق عناصر وعمليات التماثل لزمرة نقطة أخرى، ويُحدد الجدول رقم (١١،٥) عناصر التماثل الأساسية لمختلف النقاط. إن

الكلمة "أساسية" استخدمت بسبب أن بعض عناصر التماثل القائمة تعنى بالضرورة وجود عمليات أخرى لم ترد في القائمة.

الجدول رقم (١١,٥). عمليات التماثل الأساسية المقترنة بالزمر العامة للنقطة.

نقطة الزمرة	عناصر التماثل الأساسية
C_s	سطح تماثل واحد
C_i	مركز تماثل
C_n	محور تماثل تام واحد عدد طياته n
D_n	محور واحد C_n و nC_2 من المحاور المتعامدة
C_{nv}	C_n وعدد n من سطوح المرآة متعامدة
C_{nh}	C_n وعدد n من سطوح المرآة أفقية
D_{nh}	نفس عناصر D_n زائداً سطح مرآة أفقي
D_{nd}	نفس عناصر D_n مع n من سطوح مرآة ثنائية الوجوه
S_n (n عدد زوجي)	محور دوران غير تام طياته n
T_d	عمليات التماثل المميزة لرباعي الأوجه.
O_h	عمليات التماثل لثمانية الأوجه أو المكعب
I_h	عناصر التماثل المميزة لـ ٢٠ الوجوه المنتظم أو ١٢ وجه الخماسي
K_h	تماثل كروي كامل

طريقة ترتيبية لتصنيف تماثل الجزئيات

تزدنا الخطوات التالية بمنهجية ترتيبية لتصنيف الجزئيات بناءً على زمر نقطتها.

١ - حدد إذا ما كان الجزئي ينتمي إلى وحدة من الزمر الخاصة (الجدول رقم ١١,٥). أي $C_{\infty v}$ أو $D_{\infty h}$ أو إلى واحدة من تلك بمحور عالي الرتبة. فقط الجزئيات الخطية يمكنها الانتماء إلى $C_{\infty v}$ أو $D_{\infty h}$. والتماثل العالي الخاص للأخريات ويكون واضحاً في العادة. كل الزمر المكعبة T ، T_h ، T_d ، O ، و O_h يلزمها أربعة من المحاور C_3 ، في حين أن الزمر عشرينية الأوجه، I و I_h يلزمها عشرة C_3 فقط وستة C_5 . هذه

المضاعفات من C_3 و C_5 هي الأشياء الرئيسة التي يبحث عنها. في الممارسة، فإنه فقط تتأهل الجزيئات المبنية على رباعي أوجه، وثمانية أوجه، وثمانية أوجه مكعب، ومكعب أو عشرياني الأوجه مركزيات، عديدة الأوجه هذه تكون عادة واضحة.

٢- إذا كان الجزيء لا ينتمي لواحد من الزمر الخاصة، أبحث عن محور دوران تام أو غير تام. فإذا لم يوجد أي محور من أيّاً من النوعين، أبحث عن سطح أو مركز تماثل. فإذا وجد سطح فقط، فإن الزمرة هي C_s . إذا وجد مركز فقط (هذا نادر جداً) فإن الزمرة هي C_i . إذا لم يثبت أي عنصر تماثل فإن الزمرة هي تلك النكرة المحتوية على عملية الذاتية فقط ترمز C_1 .



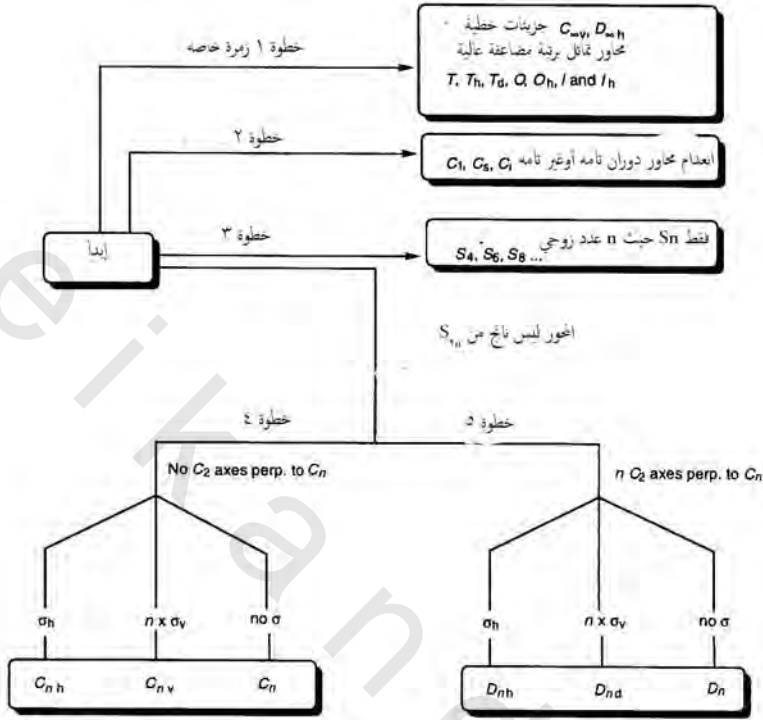
٣- إذا وجد محور غير تام برتبة n (عملياً فقط S_4 ، S_6 ، S_8 معهودة) ولكن لا توجد سطوح تماثل ولا أي محور تام ما عدا واحد متسامت (أو أكثر) الذي وجوده التلقائي يلزم المحور غير التام، فإن الزمرة هي S_4 ، S_6 ، S_8 .. يلزم المحور S_4 محور C_2 ، والمحور S_6 يلزم محور C_3 ، ويلزم المحور S_8 كلاً من المحورين C_4 و C_2 . النقطة المهمة هنا هي أن زمر النقطة S_n (n زوجي) تتكون حصرياً من العمليات المولدة بالمحور S_n . فإذا كان هناك أي عملية إضافية ممكنة، فإننا بذلك نتعامل مع زمرة من النوع D_n ، أو D_{nd}

أو D_{nh} . إن الجزيئات المنتمية إلى الزمر S_n نادرة نسبياً، ويجب التدقيق التام في الاستنتاج المتخذ بشأن انتساب جزيء إلى مثل هذه الزمرة.

٤ - بمجرد التأكد من أن الجزيء لا ينتمي لأي من الزمر التي ذكرت حتى الآن، أبحث عن المحور التام الأعلى رتبة. من الممكن أن لا يوجد محور ذو رتبة عالية استثنائياً لكن بدلاً عن ذلك ثلاثة محاور C_2 . في مثل هذه الحالة، فإننا نبحث لنرى ما إذا كان واحداً منهم فريداً بعض الشيء هندسياً، مثلاً، متسامت مع محور جزيئي فريد. يحدث هذا مع الجزيء P_4S_4 وهو واحد من الأمثلة التي تتناولها بالحل لاحقاً. إذا بدت كل المحاور شبيهة ببعضها البعض، فبالتالي يمكن اختيار أي واحد منها عشوائياً كمحور مرجعي لخاصية السطوح الرأسية أو الأفقية. أفترض أن C_n هو مرجعنا أو المحور الرئيس. فالسؤال الحاسم هو إذا كان هناك مجموعة من nC_2 من المحاور متعامدة على المحور C_n . إذا كان ذلك نتقدماً للخطوة الخامسة. وإذ لا، فإن الجزيء ينتمي إلى واحدة من الزمر C_n أو C_{nv} أو C_{nh} . إذا لم توجد عناصر تماثل عدا المحور C_n ، فإن الزمرة هي C_n . فإذا كان هناك n من السطوح المتعامدة، فالزمرة هي C_{nv} وإذا وجد سطح أفقي فالزمرة هي C_{nh} .

٥ - إذا، بالإضافة إلى المحور C_n الرئيس، كانت هناك محاور nC_2 واقعة على سطح متعامد على المحور C_n ، فإن الجزيء ينتمي إلى واحد من الزمر D_n ، أو D_{nh} أو D_{nd} . فإذا لم توجد عناصر تماثل بجانب C_n والمحاور nC_2 ، فإن الزمرة هي D_n . إذا استوجب وجود سطح أفقي للتماثل، فإن الزمرة هي D_{nh} وستحتوي أيضاً بالضرورة ما عدده n من السطوح الرأسية، وهذه السطوح تحتوي على المحور C_2 . فإذا لم يوجد σ_n ولكن توجد مجموعة من السطوح الرأسية عددها n التي تمر بين المحاور C_2 ، فإن الزمرة هي D_{nd} .

هذه الطريقة خماسية الخطوات ملخصة في الشكل رقم (١١،١٧).



الشكل رقم (١٧، ١١). صفحة ترتيبية لتعيين زمرة النقطة للجزيء.

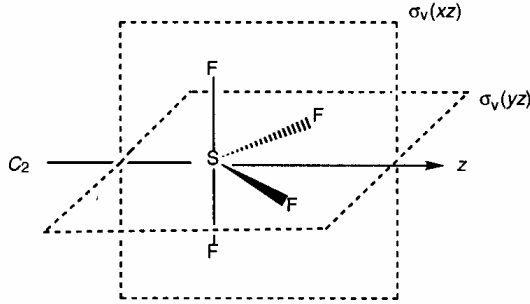
أمثلة توضيحية لتعيين زمرة النقطة

المخطط الذي عرضنا خطوطه العريضة للتو لإيجاد زمر النقطة للجزيئات سيعرض الآن.

سنتعامل على طول الخط مع جزيئات لا تنتمي لأي مجموعات وسوف نهمل الجزيئات التي تنتمي إلى C_1 ، و C_s و C_i ، وهكذا، كل عرض سيبدأ من عند الخطوة ٣، حيث البحث عن المحور S_n برتبة زوجية.

مثال ١

أسس الجزيء SF_4 كما هو موضح بوضع ذرات الفلورين المحورية على طول المحور x وذرات الفلورين الاستوائية في السطح yz .

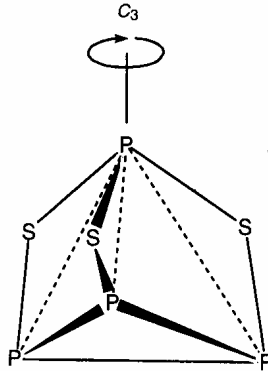


الخطوة ٣. لا يمتلك SF_4 محوراً غير تام.

الخطوة ٤. المحور التام الأعلى رتبة هو المحور C_2 المار خلال ذرة الكبريت ومنصفاً خطاً بين ذرات الفلورين الاستوائية. ليس هناك محاور C_2 أخرى. إذاً، فيجب أن ينتمي SF_4 إلى C_2 أو C_{2v} أو C_{2h} . وبما أنه له سطحان رأسيان، واحد منهما هو السطح الجزئي (yz) ، فإنه ينتمي إلى الزمرة C_{2v} .

مثال ٢

الجزء P_4S_3 موضع أسفل بمحور C_3 مار خلال ذرة الفوسفور الرأسية ومنصف مثلث ذرات الكبريت.

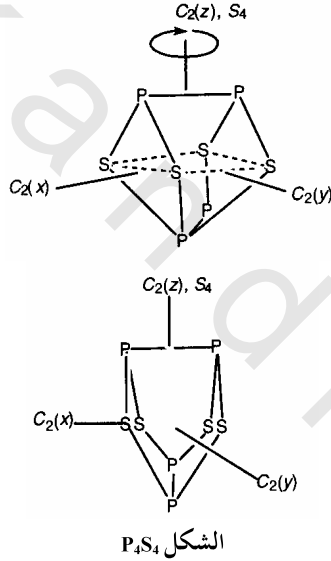


الخطوة ٣. لا يوجد محور غير تام.

الخطوة ٤. إن المحور التام الوحيد هو المحور C_3 ، ليس هناك محاور C_2 بالمرّة، وهكذا، يجب أن تكون الزمرة هي C_3 ، أو C_{3v} أو C_{3h} . هناك ثلاثة سطوح رأسية ، واحد يمر من خلال واحدة من المجموعات P-S-P. الزمرة ، إذن ، هي C_{3v} .

مثال ٣

صورتان للجزيء P_4S_4 موضحتان أسفله.

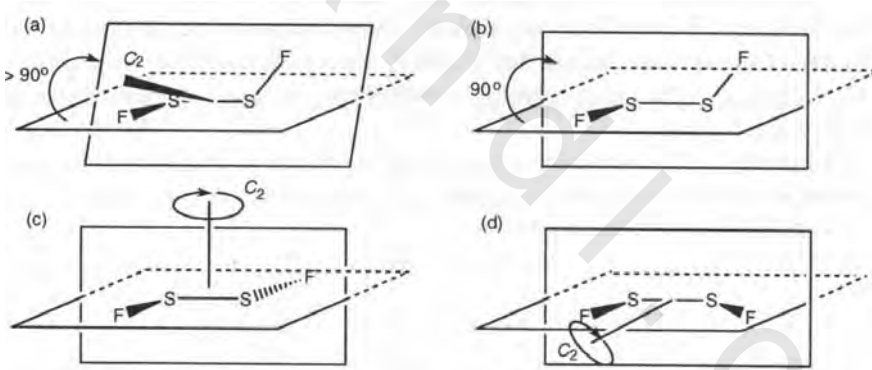


الخطوة ٣. يوجد محور S_4 متطابق مع المحور z . مع ذلك ، هناك عناصر تماثل أخرى أيضاً بجانب المحور C_2 ، وذلك تبعة ضرورية لمحور S_4 . ربما الأكثر وضوحاً هي سطوح التماثل المارة خلال أزواج ذرات p المتجاورة. وهكذا بالرغم من أن المحور S_4 موجود ، فإن التماثل الإضافي يستبعد زمرة النقطة S_4 .

الخطوة ٤. بالإضافة إلى المحور C_2 الواقع على طول المحور Z هناك محوران C_2 إضافيان متعامدان مع هذا كما هو موضح سابقاً وبالتالي، يجب أن تكون الزمرة من النوع D ، ونتقدم إلى الخطوة ٥.

الخطوة ٥. بأخذ المحور C_2 الواقع على طول المحور Z للجزيء كمحور مرجعي، نبحث عن σ_h . لا يوجد واحد، وبالتالي فإن الزمرة D_{2h} تستبعد. هناك، على كل، سطحان رأسيان يقعان بين المحاور C_2 ، وبالتالي فالزمرة هي D_{2d} .

المثال ٤. للجزيء S_2F_2 مدى من الأيسوميرات الدورانية اعتماداً على الزاوية ثنائية الأوجه بين السطحين $F-S-S$. الهياكل المتعددة للجزيء S_2F_2 ومحاورها C_2 (إذا كان هناك أي منها) موضحة بالشكل رقم (١١، ١٨).



الشكل رقم (١١، ١٨). (a) الاتزان غير المسطح، (b) غير مسطح بزاوية 90° ثنائية الأوجه، (c) مسطح - سيس، (d) مسطح ترانس لجزيء S_2F_2 .

(أ) الهيئة الاتزانية غير المسطحة ($\theta \neq 90^\circ$)، في الشكل رقم (١١، ١٨).

الخطوة ٣. لا يوجد محور غير تام.

الخطوة ٤. كما هو مبين في الشكل، هناك محور C_2 ولا محور آخر تام. ليس هناك سطوح تماثل. زمرة النقطة هي C_2 . لاحظ أن التماثل C_2 غير مرتبط، بأي طريقة مع الزاوية

θ ما عدا عندما تكون θ تساوي الصفر أو 90° ، في هذه الحالة فإن التماثل أعلى. ستمحص تالياً ترتيبى الاتزان غير الخطى للجزيء. تبقى زمرة النقطة نفسها إذا كانت الزاوية ثنائية الأوجه تساوي 90° ، بالتحديد (ب) في الشكل رقم (١١،١٨)، ولكن تنشأ زمرة نقطة بديلة عندما تقع كل الذرات على سطح واحد.

(ii) الترتيب السيس المسطح، (ج) في الشكل رقم (١١،١٨).

مرة أخرى. لا يوجد محور S_n برتبة زوجية.

الخطوة ٤. المحور C_2 ، بالطبع، يبقى. مازال هناك غياب لمحاور تامة. يقع الجزيء الآن على سطح وهو سطح تماثل وهناك سطح تماثل آخر ينصف السطح الجزيئي على طول المحور C_2 . الزمرة هي C_{2v} .

(iii) الترتيب الترانس المسطح، (د) في الشكل رقم (١١،١٨).

مرة أخرى لا يوجد محور S_n برتبة زوجية (معدا، $S_2 = i$).

الخطوة ٤. مازال هناك المحور C_2 موجوداً، وليس هناك محاور تامة أخرى. هناك الآن σ_h وهو السطح الجزيئي. الزمرة هي C_{2h} .

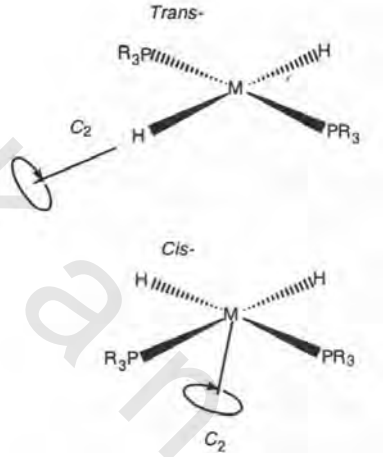
الذرات المتكافئة تماثلياً

تكون الذرات في الجزيء متكافئة تماثلياً إذا كان هناك تبادلاً كنتيجة لعملية التماثل. ومن تجربة الطنين النووي المغناطيسي فإن للذرات المتكافئة تماثلياً نفس الانزياح الكيميائي أي، هم متشابهون زمنياً.

الأنوية المتكافئة مغناطيسياً

تصبح نواتان في جزيء متكافئتين مغناطيسياً إذا كانتا متكافئتين تماثلياً بمقتضى أو استناداً إلى عملية تماثل لا تبدل أو تغير تزامنياً أي من الأنوية المندمجة معها مغزلياً. يوضح المثال بالشكل رقم (١١،١٩) للهيبتين ترانس وسيس للمعقد المربع المسطح، $[(R_3P)_2MH_2]$.

في الهيئة ترانس فإن أنوية ^{31}P متكافئة مغناطيسياً لأن العملية التي تغيرهم لا تغير أنوية الهيدروجين التي تندمج معها. في الهيئة سيس فإن أنوية ^{31}P ليست متكافئة مغناطيسياً لأن العملية التي تغيرهم تغير كذلك أنوية الهيدروجين.



الشكل رقم (١٩، ١١). الهيئات ترانس وسيس للمعقد $[\text{R}_3\text{P})_2\text{MH}_2]$.

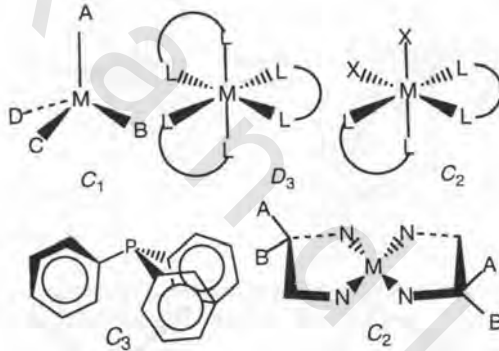
التماثل والنشاط البصري

كثير من المواد يمكنها تدوير سطح الاستقطاب لشعاع ضوء مستقطب. يقال عن هذه المواد أنها نشطة بصرياً. بلغة جزيئية، فإن الشرط الضروري والكافي بالنسبة لمادة لكي تظهر نشاطاً بصرياً هو أن تكون بنيتها الجزيئية غير متطابقة مع صورتها الناتجة من انعكاسها على مرآة.

فعندما يتحقق هذا الشرط فإن الجزيء يوجد في هيئتين تظهران خواص بصرية متساوية ولكن متعاكسة وتسمى الهيئتين (enantiomers).

إذا كان أو لم يكن الجزيء متطابقاً على صورته في المرآة هو مسألة تماثل. فالجزيء الذي يحتوي على محور دوران تماثلي غير تام S_n ورتبته n يكون دائماً متطابقاً

على صورته في المرآة. وهذا حقيقي لأن العملية S_n تحتوي على جزئين دوران C_n وانعكاس σ . وطالما أن الانعكاس ينشي صورة المرآة فإن العملية S_n تكافئ دوران في الفضاء للصورة في المرآة تعريفاً، وإن جزيئاً محتويًا المحور S_n يُؤال إلى التطابق مع نفسه بالعملية S_n وبالتالي فإن صورته في المرآة بعد الدوران متطابقة. وبما أن $S_1 = \sigma$ و $S_2 = i$ فإن جزيئاً له سطح أو مركز تماثل هو كذلك غير نشط بصرياً. على كل، فإن القاعدة الأكثر تعميماً واقتصادية هي أن الجزيء المحتوي على المحور S_n ليس نشطاً بصرياً. بعض الأمثلة لجزيئات غير عضوية نشطة بصرياً موضحة بالشكل رقم (١١،٢٠).



الشكل رقم (١١،٢٠). أمثلة لجزيئات نشطة بصرياً.

ذرات متكافئة كيميائياً

تكون ذرتان في جزيء متكافئتين كيميائياً إذا كان بإمكان واحدة أن تستبدل بالأخرى عند أداء عملية تماثل تامة. إن ذرتين متكافئتين بمقتضى عملية تماثل غير تامة تكونان متكافئتين كيميائياً فقط بالنسبة إلى مواد غير نشطة بصرياً (achiral).

التماكية (الأيسوميرية) الفراغية الثنائية

إن ليجانداً (أو بطريقة عامة شظية جزيئية) له مجموعتان مرتبطتان بسطح تماثل سيفقدان هذا التكافؤ إذا ارتبطا لمعقد فلزي ليس له سطح تماثل. هاتان المجموعتان

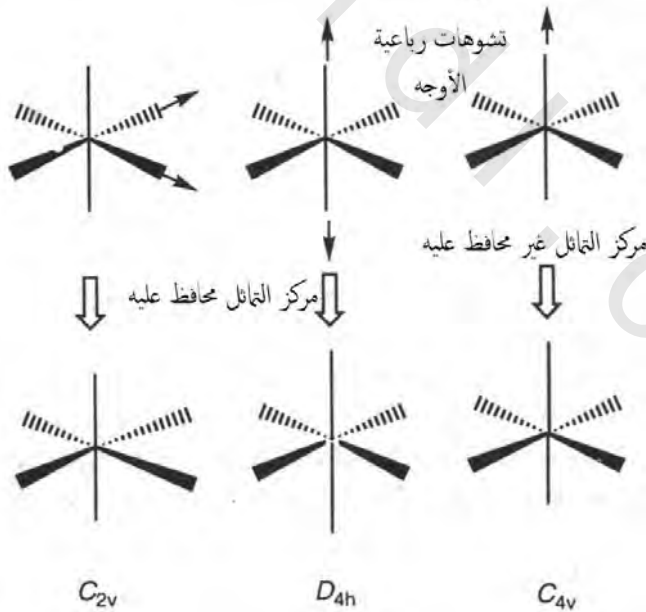
ايسوميرات مميزة متباينة. مثلاً ، مجموعتا الميثيل في PMe_2Ph يمكن تمييزهما عندما يرتبط الجزيء مع معقد ليس به سطح تماثل.

انخفاض التماثل

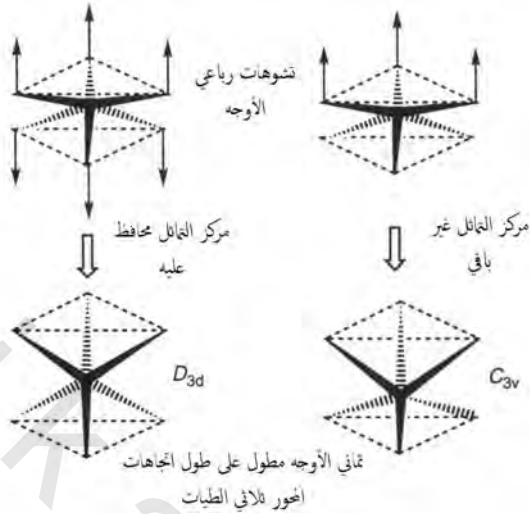
إن البنيات الهندسية المثالية التي وصفت سابقاً لا تلاحظ دائماً في الجزيئات الواقعية وبالتالي من المفيد النظر في أثر التشوهات على زمر النقطة للجزيئات التي نلتقيها عامة.

مثلاً ، يمكن لثمانية أوجه منتظم أن يشوه إما على طول محور تماثل رباعي الطيات أو محور ثلاثي الطيات. زيادة على ذلك فقد تنفذ التشوهات بطريقة ما بحيث يبقى أو يفقد مركز التماثل. زمر النقطة الناتجة مبينة في الشكلين رقمي (١١،٢٢ ، ١١،٢٣).

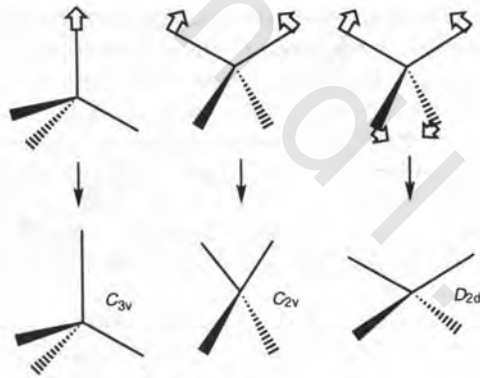
تشوهات رباعي الأوجه المقابلة مبينة في الشكل رقم (١١،٢٣).



الشكل رقم (١١،٢١). انخفاض التماثل لثمانية الأوجه (التشوهات على طول المحور رباعي الطيات).



الشكل رقم (١١, ٢٢). تشوهات على طول محور ثلاثي الطيات.



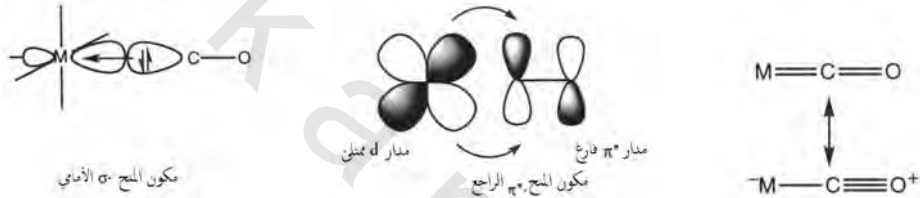
الشكل رقم (١١, ٢٣). تشوهات مقترنة برباعي الأوجه.

الارتباط التعاوني

Synergic bonding

إن ليجانداً مثل CO و N_2 تكون فقط معقدات ضعيفة جداً مع حمض لويس التقليدية مثل BF_3 لأن مداراتها المانحة للزوج الإلكتروني طاقات تأين عالية وليست فعالة في منح كثافة إلكترونية. وهما، مع ذلك، يكونون معقدات مستقرة مع عناصر

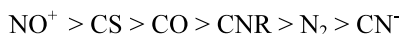
انتقالية ذات أعداد أكسدة منخفضة. ويتحقق هذا لأن المنح من σ يعوض بمنح راجع من مدارات d الفلزية الممتلئة إلى مدارات π^* النابذة للارتباط الواقعة أسفل نسبياً. إن المنح σ - للكثافة الالكترونية من الليجانند CO إلى الفلز، والمنح الراجع من مدارات d الممتلئة في الفلز إلى مدارات π^* الفارغة بالليجانند ولكليهما تماثل من نوع π بالنسبة للرابطة M-C موضحان بالشكل رقم (١١،٢٤)، كما أن تمثيل رابطة التكافؤ لإعادة توزيع الروابط المضاعفة موضح بجانبه.



تؤكد مكونات σ و π المتكاملتين على أن الفلز يبقى متعادلاً كهربائياً تقريباً. يوصف نموذج الارتباط بأنه تعاوني لأن المكونات كل على حده يعزز بعضها البعض ومثال المنح σ إلى الفلز يزيد من الشحنة السالبة على الفلز ويشجع منحاً راجعاً إضافياً. طالما أن المنح الراجع من مدارات d الفلزية الممتلئة إلى مدارات π^* الفارغة في CO فإن درجة المنح الراجع تزيد من الارتباط المضاعف بين الفلز والكربون على حساب الرابطة المضاعفة C-O. يمكن التأكد من هذه الآثار عملياً عن طريق دراسة طول الرابطة أو ثوابت القوة أو ترددات الشد في معقدات الكربونيل متساوية الالكترونيات. وترددات الشد $\nu(M-C)$ و $\nu(C-O)$ في سلسلة المركبات الكربونيلية المعطاة بالجدول رقم (١١،٦) مثال تعكس الطريقة التي تقوي بها الرابطة M-C والطريقة التي تضعف بها الرابطة C-O عندما تزداد الشحنة السالبة على المعقد.

بازدياد الشحنة السالبة يوظف الأثر الغالب مكون المنح الراجع الذي يزيد ويقوي الرابطة M-C على حساب الرابطة CO.

تحتوي الليجانندات الأخرى القادرة على تكوين روابط مضاعفة من هذا النوع على NO، CNR، CS، CR₂ (كاربينات) و CR (كارباينات) ومقدرتهم النسبية ليعملوا مستقبلات π هي:

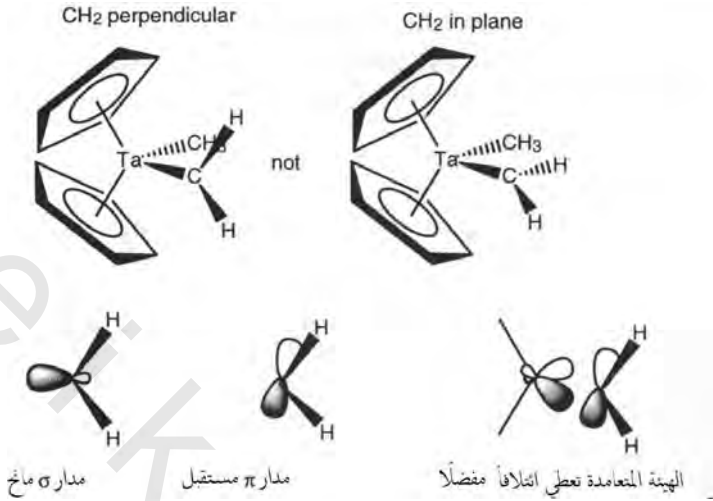


يعتمد مقدرتهم على المنح σ على الشحنة لليجانند وتوفر الالكترونات في مدار σ المانح. مثلاً، CN⁻ مانح σ جيد ومستقبل π ضعيف ويوجد عامة في معقدات بها حالات أكسدة وسيطة في حين ان الليجانندات الأخرى مفيدة بالأخص لتثبيت الفلزات الانتقالية عند أعداد أكسدة منخفضة.

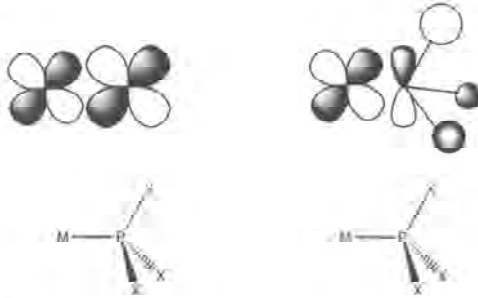
إذا كان لليجانند مستقبل π - مكون مستقبل واحد فقط، فإنه بالتالي يصطف في المعقد بشكل يجعل أثر الراجع في أعلى قيمة. تمثل الكاربينات هذه الليجانندات، والأسباب الالكترونية لتبني ترتيباً بعينه بالنسبة للمركب (η-C₅H₅)₂CH₃CH₂ Ta مبينة في الشكل رقم (١١،٢٥).

الجدول رقم (١١،٦). ترددات الشد (cm⁻¹) للروابط M-C و C-O لبعض الكاربونيلات الفلزية.

	v (M-C)	v(C-O)
CO		2143
[Mn(CO) ₆] ⁺	416	2101
[Cr(CO) ₆]	441	1981
[Mn(CO) ₆] ⁻	460	1859
[Ti(CO) ₆] ²⁻		1750
[Ni(CO) ₄]		2060
[Co(CO) ₄] ⁻		1890
[Fe(CO) ₄] ²⁻		1790



في الحالات حيث يكون CO غير قادر على الدخول في تداخلات الربط π لأن ليس له مدارات d ممتلئة، فإن تردد الشد لـ CO يكون أعلى من ذلك في CO الحر، مثلاً $(2185 \text{ cm}^{-1}) \text{ Me}_3\text{AlCO}$ ، $(2184) \text{ HCO}^+$ ، $(2158 \text{ cm}^{-1}) \text{ Ca}(\text{CO})$ ، $(\eta^5, \text{C}_5\text{H}_5)$ ، H. H. (Angew. Chem. Int. Ed. Brintzinger et al. 1995, 34, 791.) كذلك فإن الفوسفينات قادرة لتعمل كليجانادات مستقبلية π بالرغم من أن هناك بعض الجدل فيما يخص الآلية الحقيقية. لقد اقترح أساساً أن الفوسفينات قادرة على العمل مستقبلات π من خلال مداراتها 3d الفارغة كما هو موضح في الجهة اليسرى بالشكل رقم (١١،٢٦). ولكن، هذه المدارات تقع عند طاقات عالية جداً والتفسير الأكثر قبولاً حالياً هو أنهم يعملون مستقبلات π من خلال مدارات P-X الجزيئية النابذة للارتباط. كما هو موضح أسفل الشكل رقم (١١،٢٦).



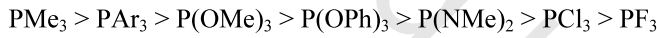
الشكل رقم (٢٦، ١١). قد يتضمن المانح الراجع من مدارات d الفلزية الممتلئة إما مدارات 3d على الفوسفور (يسار) وإما مدارات $\sigma^*(P-X)$ النابذة للارتباط (يمين).

وإن تماثلات المدارات المضمنة متشابهة وبالتالي هناك تجارب بسيطة قليلة يمكنها التمييز بين المساهمات النسبية للتداخلات البديلة.

مهما تكن الآلية الحقيقية والأكيدة فإن الترتيبات النسبية التالية لمقدرات المنح

والاستقبال يمكن أن تقترح:

المقدرة على المنح σ -



المقدرة على الاستقبال π :



أخذين الأثرين في كليهما فإن PF_3 يؤول إلى ليجاند بخواص شبيهة جداً بتلك

لـ: CO ويمكن اعتبارها ليجاند مستقبل π - جيد جداً الذي يمكنه تثبيت أعداد

الأكسدة المنخفضة في حين أن PMe_3 مستقبل π - ضعيف جداً ويجب أن ينظر إليه أساساً

ليجاند مانح σ جيد. وهكذا فإن PMe_3 يوجد في معقدات حيث يتراوح عدد أكسدة

الفلز من الصفر إلى ستة.