

دانشگاه پیام نور

کاربرد نظریه گروه‌ها در شیمی

(کارشناسی ارشد شیمی)

دکتر محمد حکیمی دکتر زهرا مردانی دکتر کیوان معینی‌ملکی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «إِقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار یازده

فصل اول. عناصر تقارنی، عمل‌های تقارنی و گروه‌های نقطه‌ای ۱

هدف کلی ۱

هدف‌های یادگیری ۱

مقدمه ۱

۱-۱ صفحه تقارن ۲

۲-۱ محور چرخش سَره ۲

۳-۱ عناصر و عمل‌های تقارن ۴

۴-۱ محورهای منطبق ۶

۵-۱ محور چرخش-انعکاس ۷

۶-۱ مرکز تقارن ۸

۷-۱ عنصر همانی ۹

۸-۱ ترکیب عناصر تقارنی، گروه‌های نقطه‌ای و نمادهای آن‌ها ۱۰

۹-۱ طبقه‌بندی سیستماتیک گروه‌های نقطه‌ای ۱۷

۱۰-۱ نگاهی مقدماتی به جدول کاراکترها ۱۹

۱۱-۱ گروه‌های نقطه‌ای و مولکول‌های کایرال ۲۸

۱۲-۱ تعیین تقارن چند مولکول ۲۹

خلاصه فصل اول ۳۵

تمرین‌ها ۳۵

پاسخ‌ها ۴۵

فصل دوم. ماتریس‌ها، جدول ضرب‌ها و نمایش‌ها ۵۳

هدف کلی ۵۳

۵۳	هدف‌های یادگیری.....
۵۳	مقدمه.....
۵۴	۱-۲ ماتریس‌ها و تعاریف مرتبط با آن‌ها.....
۵۵	۲-۲ ضرب ماتریس‌ها.....
۵۶	۳-۲ عمل‌های تقارنی و ماتریس‌ها.....
۶۲	۴-۲ مفهوم نمایش.....
۶۴	۵-۲ نمایش‌های کاهش‌ناپذیر: نگاهی دوباره به جدول کاراکترها.....
۶۵	۱-۵-۲ نمایش‌ها و جدول کاراکترهای C_{2v}
۶۸	۲-۵-۲ نمایش‌های کاهش‌ناپذیر در جدول کاراکترهای D_2
۶۹	۶-۲ فرمول کاهش و قضیه تعامد.....
۷۲	۷-۲ نمایش‌های کاهش‌پذیر.....
۷۵	۸-۲ استفاده از کاراکتر ماتریس در کاهش از طریق نگاه اجمالی.....
۷۶	۹-۲ کاهش نمایش‌ها با استفاده از فرمول کاهش.....
۷۸	۱۰-۲ وسعت بخشیدن به مجموعه پایه یک نمایش.....
۷۹	۱-۱۰-۲ اتم‌ها، پیوندها و اوربیتال‌ها در مولکول H_2O
۸۱	۲-۱۰-۲ مولکول C_2H_2 و پیوندهای آن.....
۸۲	۱۱-۲ نمایش‌های Γ_r و Γ_d
۸۳	خلاصه فصل دوم.....
۸۴	تمرین‌ها.....
۸۸	پاسخ‌ها.....
۹۲	توضیحات.....
۹۵	فصل سوم. نمایش‌های تبهگن و هیبریدی‌شدن اوربیتال‌های اتمی.....
۹۵	هدف کلی.....
۹۵	هدف‌های یادگیری.....
۹۵	مقدمه.....
۹۶	۱-۳ ماتریس‌های مربوط به چرخش C_2
۹۷	۲-۳ ماتریس‌های مربوط به چرخش به اندازه θ :.....
۹۹	۳-۳ نمایش‌ها در گروه‌های نقطه‌ای از مرتبه‌های بالاتر.....
۹۹	۴-۳ نمایش‌ها در گروه C_{2v}
۱۰۱	۵-۳ نمایش‌های مبتنی بر X, Y و Z در گروه نقطه‌ای C_{3v}
۱۰۳	۶-۳ نمایش‌های کاهش‌ناپذیر حاصل از ماتریس‌ها براساس X, Y و Z در گروه نقطه‌ای C_{3v}
۱۰۴	۷-۳ نمایش‌های تبهگن سه‌گانه: گروه نقطه‌ای T_d
۱۰۵	۸-۳ کاراکترهای مربوط به نمایش Γ_{xyz} برای اتم مرکزی.....
۱۰۶	۹-۳ نمایش Γ_ϕ در CH_4
۱۰۷	۱۰-۳ کاربرد نظریه گروه‌ها در مکانیک کوانتومی.....
۱۱۰	۱۱-۳ هیبریدی‌شدن اوربیتال‌های اتمی.....
۱۱۰	۳-۱۱-۱ الگوی هیبریدی‌شدن در تشکیل پیوند سیگما.....
۱۲۰	۳-۱۱-۲ الگوی هیبریدی‌شدن در تشکیل پیوند π

۱۲۸	۳-۱۲ روش به دست آوردن توابع اوربیتال های هیبریدی
۱۳۶	خلاصه فصل سوم
۱۳۶	تمرین ها
۱۴۱	پاسخ ها
۱۶۵	فصل چهارم. ارتعاشات مولکولی
۱۶۵	هدف کلی
۱۶۵	هدف های یادگیری
۱۶۵	مقدمه
۱۶۶	۴-۱ جابه جایی اتم ها و مولکول ها
۱۶۸	۴-۲ مختصات جابه جایی اتم ها به عنوان مجموعه پایه ای برای نمایش حرکت مولکول: مولکول آب
۱۶۸	۴-۳ نمایش های مربوط به حرکت اتم های H و O
۱۷۰	۴-۴ Γ_{mol} و اصول اولیه مربوط به H_2O : اهمیت اتم های جابه جانشده
۱۷۲	۴-۵ تقارن انتقالی، چرخشی و ارتعاشی در مولکول آب
۱۷۴	۴-۶ نمایش تصویری انتقال ها، چرخش ها و ارتعاش ها در مولکول H_2O
۱۷۶	۴-۷ سهم کاراکترهای ناشی از اتم های جابه جانشده: سایر عمل های تقارنی
۱۷۷	۴-۸ روال کلی برای تعیین تقارن ارتعاش های مولکولی
۱۷۸	۴-۹ مثال عملی: تعیین تقارن شیوه های ارتعاشی در مولکول SO_2F_2
۱۸۰	۴-۱۰ ارتعاش های مولکولی و مختصات درونی
۱۸۲	۴-۱۱ تقارن های ارتعاش های کششی
۱۸۶	۴-۱۲ دستور کلی برای به دست آوردن تقارن های مربوط به شیوه های ارتعاشی کششی
۱۸۷	۴-۱۳ طیف سنجی IR
۱۸۸	۴-۱۴ طیف سنجی رامان
۱۹۰	۴-۱۵ طرد متقابل میان ویژگی های طیف زیرقرمز و رامان
۱۹۱	۴-۱۶ ارتعاش های IR و رامان فعال در H_2O و SO_2F_2
۱۹۲	۴-۱۷ ارتعاش های مولکول هایی با تقارن بالاتر: شیوه های تبه گن
۱۹۳	۴-۱۸ ارتعاش های موجود در مولکول XeF_4 (گروه D_{4h})
۱۹۷	۴-۱۹ ارتعاش های موجود در XY_4 (T_d) و XY_6 (O_h)
۲۰۱	۴-۲۰ شیوه های ارتعاشی در مولکول های بزرگتر: گونه های فلز-کربونیل
۲۰۱	۴-۲۱ شیوه های ارتعاشی گروه کربونیل در $Mo(CO)_6$
۲۰۲	۴-۲۲ شیوه های کششی کربونیل در $Mo(CO)_4L_2$
۲۰۳	۴-۲۳ انتقالات الکترونی از دیدگاه تقارنی
۲۰۸	خلاصه فصل چهارم
۲۰۹	تمرین ها
۲۱۵	پاسخ ها
۲۳۱	فصل پنجم. نظریه اوربیتال مولکولی
۲۳۱	هدف کلی

۲۳۱	هدف‌های یادگیری.....
۲۳۱	مقدمه.....
۲۳۲	۱-۵ نظریه ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی.....
۲۳۵	۲-۵ عملگرهای تصویری و بناکردن SALC ها.....
۲۴۱	۳-۵ SALC های مربوط به اوربیتال‌های مولکولی π بنزن.....
۲۴۴	۳-۵-۱ تقریب هوکل برای محاسبه انرژی اوربیتال‌های مولکولی π بنزن.....
۲۴۸	۴-۵ محاسبه انرژی اوربیتال‌های مولکولی π برای بوتادی‌ان.....
۲۵۳	۵-۵ اوربیتال‌های مولکولی برای مولکول‌های هشت‌وجهی.....
۲۵۸	۶-۵ مولکول AB_4 چهاروجهی.....
۲۶۰	۷-۵ ترکیبات فلزی ساندویچی.....
۲۷۰	۸-۵ قواعد وودوارد- هوفمان.....
۲۷۶	خلاصه فصل پنجم.....
۲۷۶	تمرین‌ها.....
۲۸۷	پاسخ‌ها.....
۳۲۷	فصل ششم. کمپلکس‌های فلزات واسطه از دیدگاه تقارنی.....
۳۲۷	هدف کلی.....
۳۲۷	هدف‌های یادگیری.....
۳۲۷	مقدمه.....
۳۲۸	۱-۶ نمادهای ترمی.....
۳۳۷	۲-۶ نظریه میدان بلور.....
۳۴۵	۳-۶ نظریه اوربیتال مولکولی.....
۳۵۰	۳-۶-۱ کمپلکس‌های هشت‌وجهی با پیوند π
۳۵۲	۳-۶-۲ کمپلکس‌های چهاروجهی.....
۳۵۶	۴-۶ شکافتگی ترم‌ها.....
۳۵۷	۵-۶ نمودارهای همبستگی میدان‌های قوی و ضعیف.....
۳۶۱	۵-۶-۱ روش تنزل تقارن.....
۳۶۴	۶-۶ طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های فلزات واسطه.....
۳۶۵	۶-۶-۱ قواعد انتخاب.....
۳۶۸	۶-۶-۲ نمودارهای اورگل.....
۳۷۲	۶-۶-۳ نمودارهای تانابه- سوگانو.....
۳۷۴	خلاصه فصل ششم.....
۳۷۴	تمرین‌ها.....
۳۸۱	پاسخ‌ها.....
۴۰۷	فصل هفتم. تقارن در بلورها.....
۴۰۷	هدف کلی.....
۴۰۷	هدف‌های یادگیری.....

۴۰۷	 مقدمه
۴۰۸	 ۱-۷ عناصر و عمل‌های تقارنی
۴۰۸	 ۱-۱-۷ محور چرخش متعارف
۴۱۰	 ۲-۱-۷ صفحه‌آینهای
۴۱۱	 ۳-۱-۷ محور چرخش-وارونگی
۴۱۲	 ۲-۷ سیستم‌های بلوری
۴۱۲	 ۳-۷ سی و دو گروه نقطه‌ای در بلورشناسی
۴۱۳	 ۳-۳-۷ تصاویر فضانگاشتی
۴۲۰	 ۴-۷ شبکه‌های براوه
۴۲۲	 ۵-۷ گروه‌های فضایی
۴۲۳	 ۱-۵-۷ محورهای پیچشی
۴۲۵	 ۲-۵-۷ صفحه لغزشی
۴۲۶	 خلاصه فصل هفتم
۴۲۷	 تمرین‌ها
۴۲۹	 پیوست‌ها
۴۲۹	 پیوست ۱: جدول کاراکترها برای گروه‌های نقطه‌ای رایج در شیمی
۴۴۰	 پیوست ۲: جدول نمودار همبستگی برای گروه نقطه‌ای O_h
۴۴۱	 پیوست ۳: شیوه‌های ارتعاشی عادی برای ساختارهای رایج
۴۴۶	 پیوست ۴: نمودارهای تانابه-سوگانو
۴۴۸	 پیوست ۵: تصویرهای فضانگاشتی سی و دو گروه نقطه‌ای بلورشناسی
۴۵۱	 منابع

پیشگفتار

هدف از نگارش این کتاب آموزش روش به کارگیری علم تقارن و نظریه گروه‌ها به منظور بررسی ساختار و ارتعاش‌های مولکولی، تشکیل پیوند، ساختار الکترونی و سایر مباحث نظری مربوط به شیمی معدنی است. در بررسی مولکول‌ها از دیدگاه تقارن و نظریه گروه‌ها به این نتیجه می‌رسیم که تمام عنصرهای تقارن مربوط به یک مولکول در مجموع یک گروه ریاضی را تشکیل می‌دهند و چارچوبی را برای فرمول‌بندی و تبدیل هندسه مولکولی به زبان ریاضی فراهم می‌کنند. نظریه گروه‌ها برای دستیابی به توانایی کامل تقارن است و در علم شیمی تنها به عنوان ابزاری برای درک کاربردهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. به عبارت دیگر شناخت کامل تقارن به نظریه گروه نیازمند است ولی فراگیری آن به طور وسیع در شیمی ضرورتی ندارد.

بسیاری از مباحث نظری شیمی از نظریه تقارن سرچشمه می‌گیرند. نظریه هیبرید شدن، پیش‌بینی ساختار مولکولی، نظریه اربیتال مولکولی، نظریه واکنش‌های شیمیایی، نظریه کاتالیزورها، طیف‌بینی، ساده‌سازی معادلات مکانیک کوانتومی، پیدا کردن تابع‌های موج، قضیه یان - تلر، ... از جمله مباحثی هستند که می‌توان با استفاده از نظریه تقارن، آن‌ها را مطالعه و تجزیه تحلیل کرد.

با توجه به این که علم شیمی معدنی به صورت یک مجموعه دانش در حال رشد می‌باشد، به همین دلیل در نگارش این کتاب سعی شده است که یافته‌های جدید این علم در آن گنجانده شود. همچنین مطالب مختلفی که ارتباط موضوعی با این مبحث دارند نیز در نگارش این کتاب لحاظ شده‌اند. برای انتقال هرچه بهتر مفاهیم تقارنی

شکل‌های جدید با زوایایی از مولکول انتخاب شده‌اند که بتوان عمل‌های تقارنی را تا حد ممکن واضح نشان داد.

تمرین‌های انتهایی فصل‌ها بخش مکمل کتاب است. دانشجویان می‌توانند بسیاری از مطالب مهم و مفید مربوط به هر فصل را در این بخش یاد بگیرند. برخی از تمرین‌ها مروری عادی بر مطالب ارائه شده در آن فصل است. در برخی دیگر، دانشجو باید بحث‌های موجود در کتاب را اثبات کند. همچنین برخی از تمرین‌ها به صورت ترکیبی و شامل چند مبحث مختلف است که برای حل آن‌ها نیاز به تسلط هرچه بیشتر دانشجو بر موضوع‌های مختلف مطرح شده است. پاسخ تمرین‌های ستاره‌دار در انتهای همان فصل آورده شده است.

در انتهای این کتاب یعنی پیوست‌ها، جدول‌های کاراکتر برای گروه‌های نقطه‌ای رایج در شیمی، شیوه‌های ارتعاشی عادی برای ساختارهای رایج و نمودارهای تانابه-سوگانو گردآوری شده تا در صورت نیاز به این داده‌ها، برای حل تمرین‌ها به آسانی در دسترس باشند.

محمد حکیمی

زهره مردانی

کیوان معینی

فصل اول

عناصر تقارنی، عمل‌های تقارنی و گروه‌های نقطه‌ای

هدف کلی

آشنایی با عناصر تقارنی، عمل‌های تقارنی و گروه‌های نقطه‌ای ساختارها.

هدف‌های یادگیری

پس از پایان این فصل، دانشجو باید توانایی‌های زیر را به‌دست آورده باشد:

۱. عناصر تقارنی همانی، صفحه، مرکز تقارن و محورهای چرخشی سره و ناسره را بشناسد.
۲. گروه نقطه‌ای ساختارها را تعیین کند.
۳. تقارن ساختارها را براساس گروه نقطه‌ای توصیف کند.

مقدمه

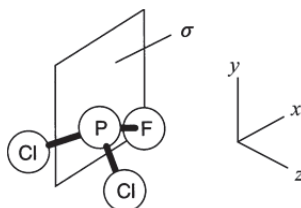
همه ما در زندگی روزمره با جنبه‌های تقارنی اشیا سروکار داریم. تقارن، یک ویژگی هندسی است که به کمک دو عنصر بنیادی یعنی صفحه تقارن و محور تقارن قابل توصیف است. تقارن مولکول‌های شیمیایی را نیز با همین عناصر می‌توان توصیف کرد. با این زمینه و دانشی که از شیمی داریم، می‌توان دریافت که چگونه تقارن در مورد اتم‌ها و مولکول‌ها کاربرد دارد. یک شکل هندسی در صورتی صفحه تقارن دارد که آن صفحه، شکل را به‌گونه‌ای به دو قسمت مساوی تقسیم کند که یک نیمه، تصویر آینه‌ای نیمه دیگر باشد. اگر شکل به اندازه زاویه‌ای معین، حول محوری بچرخد و شکل حاصل، با شکل اولیه تفاوت نداشته باشد، گفته می‌شود آن شکل محور تقارن دارد. به‌طور کلی جسمی متقارن است که

پس از انجام عمل یا عمل‌هایی بر روی آن، جسم غیرقابل تشخیص با حالت اولیه باشد.

۱-۱ صفحه تقارن

صفحه تقارن با نماد σ مشخص می‌شود. در بسیاری موارد، یک مولکول، بیش از یک صفحه تقارن دارد و از این‌رو برای متمایز کردن این صفحه‌ها از یکدیگر به جزئیات بیشتری در نمادگذاری نیاز خواهیم داشت. لذا برای این منظور از زیروندهایی نظیر h (افقی^۱)، v (عمودی^۲) و d (دووجهی^۳) استفاده خواهیم کرد. همچنین ممکن است نمادهایی نظیر xz (برگرفته از صفحه‌های دستگاه مختصات) برای مشخص کردن موقعیت صفحه در دستگاه مختصات استفاده شود.

موقعیت تنها صفحه تقارن مولکول هرمی PCl_3F در شکل ۱-۱ نشان داده شده‌است. اگر دستگاه مختصات انتخاب شده برای این مولکول به صورت نشان داده شده در شکل باشد، این صفحه را با نماد $\sigma(xy)$ نشان می‌دهیم.



شکل ۱-۱. صفحه تقارن مولکول هرمی PCl_3F .

۲-۱ محور چرخش سَره

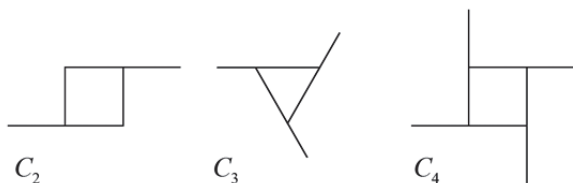
محور چرخش سَره (ساده، متعارف، یا محض) با نماد C_n نشان داده می‌شود که n را اصطلاحاً مرتبه چرخش یا مرتبه محور می‌گویند. این عنصر تقارنی هنگامی وجود دارد که از چرخش جسم حول محور به اندازه $360^\circ/n$ ، تغییری در آن ایجاد نشود.

در شکل ۲-۱ چند شکل هندسی ساده نشان داده شده که نشان‌گر وجود محورهای چرخش C_n ($n = 2-4$) هستند. محور C_n ، علاوه بر اهمیتی که به عنوان

1. Horizontal
2. Vertical
3. Dihedral

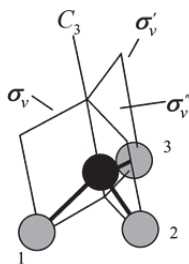
عناصر تقارنی، عمل‌های تقارنی و گروه‌های نقطه‌ای ۳

یک عنصر تقارنی دارد، در تعیین جهت‌گیری شکل هندسی مورد نظر نسبت به اصطلاحات روزمره‌ای از قبیل «عمودی» یا «افقی» ملاک قرار می‌گیرد. اساساً اگر شکلی حاوی تنها یک محور تقارن باشد، در آن صورت، جهت این محور، فارغ از شیوه ترسیم آن در کتاب، به‌عنوان جهت عمودی در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۲-۱. محورهای چرخش C_n ($n = ۲ - ۴$) برای چند شکل هندسی.

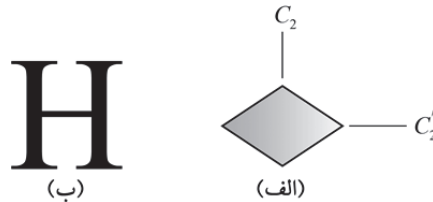
اگر شکلی حاوی محورهای تقارن با مرتبه‌های متفاوت باشد، در آن صورت محوری که از بالاترین مرتبه چرخش برخوردار است، به‌عنوان محور عمودی (اصلی) و یا محور z در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۳-۱. مولکول PCl_3 و عناصر تقارنی آن.

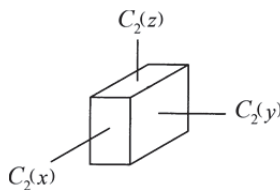
هنگامی که محور اصلی مشخص شد، از آن می‌توان برای تعیین ماهیت صفحه‌های تقارنی موجود استفاده کرد. این صفحه‌ها ممکن است دربرگیرنده محور اصلی باشند که در آن صورت به‌عنوان صفحه‌های عمودی شناخته می‌شوند و با نمادهای σ_v و σ_d نشان داده می‌شوند. درغیراین صورت، ممکن است صفحه تقارنی، عمود بر محور اصلی (عمودی) باشد که در آن حالت، صفحه تقارن افقی داریم و آن را با σ_h نشان می‌دهیم. درباره تفاوت میان σ_v و σ_d به زودی توضیح خواهیم داد. در

شکل ۳-۱ طرحی از مولکول PCl_3 نشان داده شده است. این مولکول، علاوه بر محور C_3 حاوی سه صفحه تقارن عمودی است که با σ_v ، σ'_v و σ''_v مشخص شده‌اند. گاهی پیش می‌آید که هیچ محور مرتبه بالایی یکتایی وجود ندارد تا بتوان نسبت به آن، عمودی و افقی بودن صفحه‌ها را تعیین کرد. در شکل ۴-۱ وجود سه محور چرخش مرتبه دوم نشان داده شده است. شکل ۴-۱ (الف) یک لوزی ساده را نشان می‌دهد و در شکل ۴-۱ (ب) حرف لاتین H را می‌بینید. دو محور C_2 بر صفحه کاغذ منطبق‌اند که آن‌ها را با C_2 و C'_2 نشان می‌دهیم. محور C_2 سوم بر صفحه کاغذ عمود است.



شکل ۴-۱. (الف) یک لوزی ساده. (ب) حرف لاتین H.

مکعب مستطیل نشان داده شده در شکل ۵-۱ نیز سه محور C_2 عمود بر هم دارد. برای این شکل‌ها، اصطلاحات «عمودی» یا «افقی» تا حدی اختیاری‌اند با انتخاب سه محور دکارتی x ، y ، z و مشخص کردن این سه محور به صورت $C_2(x)$ ، $C_2(y)$ و $C_2(z)$ ، این مشکل قابل حل است. در این صورت، صفحه‌های تقارن در این شکل‌ها با $\sigma(xy)$ ، $\sigma(yz)$ و $\sigma(xz)$ نشان داده خواهند شد.



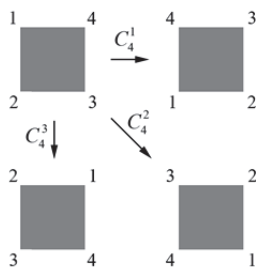
شکل ۵-۱. ساختاری با سه محور C_2 عمود بر هم.

۳-۱ عناصر و عمل‌های تقارن

حرکت دادن یک جسم به‌طوری که بعد از انجام آن حرکت، هر نقطه از جسم بر

نقطه‌ای معادل از آن در همان موقعیت اولیه منطبق گردد، عمل تقارنی نامیده می‌شود. یک عمل تقارنی فقط نسبت به عنصر تقارنی آن قابل تعریف است. عنصر تقارنی، واقعیتی هندسی است مانند نقطه، خط و صفحه که یک یا چند عمل تقارنی نسبت به آن انجام می‌شود. در یک لوزی (شکل ۱-۴ (الف)) وجود محور C_4 یا صفحه تقارن را به خوبی می‌توان با اثر عمل تقارنی حاصل از آن‌ها (چرخش یا انعکاس) تعیین کرد و ممکن است تمایز قائل شدن میان عنصر تقارنی و عمل تقارنی ضروری به نظر نرسد. ولی میان این دو اصطلاح یک تفاوت مهم وجود دارد که با در نظر گرفتن عناصر تقارنی و عمل‌های تقارنی ساختار PCl_3 (شکل ۱-۳) آن را شرح می‌دهیم. در این مورد، هر کدام از سه صفحه، متمایز است و هر یک عملی انجام می‌دهد که به راحتی قابل تشخیص است. صفحه‌ای که با σ_v مشخص شده است، جای دو اتم ۲ و ۳ را با هم عوض می‌کند درحالی‌که اتم ۱ تغییری نمی‌کند. دو صفحه دیگر نیز عمل‌هایی مشابه انجام می‌دهند. ولی محور تقارن C_3 که تنها یک عنصر تقارنی به شمار می‌رود، قادر به تولید دو عمل تقارنی متمایز است. هر کدام از این دو عمل به تولید شکلی هم‌ارز با شکل اولیه می‌انجامد: یکی چرخش پادساعتگرد به اندازه 120° (۱ به ۲) و دیگری، چرخش پادساعتگرد به اندازه 240° (۱ به ۳). این عمل‌های جداگانه و متمایز، به ترتیب با نمادهای C_3^1 و C_3^2 نشان داده می‌شوند، ولی عنصر تقارنی مربوط به آن‌ها تنها یک محور C_3 است.

به شیوه‌ای مشابه، می‌توان محوره‌های مرتبه بالاتر نظیر C_4 را تصور کرد. این محور به ایجاد سه عمل تقارنی متمایز منجر می‌شود. این عمل‌ها عبارت‌اند از C_4^1 ، C_4^2 و C_4^3 که به ترتیب متناظر با چرخش‌های 90° ، 180° و 270° هستند (شکل ۱-۶).



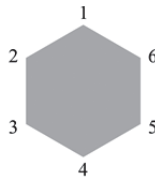
شکل ۱-۶. عمل‌های تقارنی متناظر با عنصر تقارنی C_4 .

واپسین مرحله در سری چرخش‌های پیاپی C_n ، چرخش 360° است که با C_n^n نشان داده می‌شود. از این چرخش 360° ، شکلی حاصل می‌شود که نه تنها با شکل اولیه هم‌ارز است بلکه با آن یکسان است. به همین دلیل، عمل C_n^n دیگر جزء مجموعه عمل‌های تقارنی عنصر C_n به‌شمار نمی‌رود و چنان‌که در بخش‌های بعدی شرح داده خواهد شد، یک عنصر تقارنی جداگانه به نام عنصر همانی یا یکسانی (E) است.

۴-۱ محورهاى منطبق

بررسی دقیق‌تر عمل C_2^1 در شکل ۱-۶، نشان می‌دهد که این عمل متناظر با چرخش 180° است و بنابراین نتیجه و اثر عمل C_2^1 برابر با نتیجه و اثر چرخش مرتبه دوم حول همان محور است. به عبارت دیگر $C_2^1 = C_2$. تأثیری که این واقعیت بر عمل‌های تقارنی محور C_2 دارد، این است که اساساً C_2^1 از مجموعه عمل‌های تقارنی محور C_2 حذف می‌شود و جداگانه به‌عنوان عمل C_2 در نظر گرفته می‌شود.

هنگام در نظر گرفتن سایر شکل‌ها با مرتبه‌های بالاتری از چرخش، وضعیت مشابهی وجود دارد، برای مثال در مورد شش‌گوش منتظم (شکل ۱-۷) پنج عمل تقارنی C_6^1 ، C_6^2 ، C_6^3 ، C_6^4 و C_6^5 اتمی در موقعیت ۱ را به‌ترتیب به موقعیت‌های ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ جابه‌جا می‌کند. ولی عمل C_6^3 هم‌ارز با چرخشی 180° است درحالی‌که دو عمل C_6^2 و C_6^4 به‌ترتیب هم‌ارز عمل‌های C_3^1 و C_3^2 هستند. پس می‌توان یک C_2 و یک C_3 منطبق بر C_6 نیز متصور شد. به‌طور مشابه، عمل C_6^6 هم‌ارز عمل همانی E است.

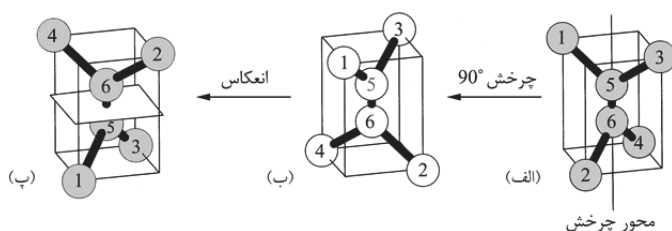


شکل ۱-۷. شش‌گوش منتظم.

نتیجه نهایی که از بحث فوق می‌توان گرفت، این است که چرخش‌های متعارف منطبق بر محور اصلی یک شش‌گوش به‌صورت C_6^1 ، C_6^2 ، C_6^3 ، C_6^4 ، C_6^5 و C_6^6 قابل طبقه‌بندی‌اند.

۱-۵ محور چرخش-انعکاس

برای نمایش هم‌ارزی چرخشی‌ای که برخی از شکل‌های هندسی از خود نشان می‌دهند، به معرفی نوع دومی از محور تقارن چرخشی نیاز داریم که محور چرخش ناسره (یا چرخش-انعکاس یا چرخش مرکب) نامیده می‌شود. به این محور، نماد کلی S_n اختصاص داده می‌شود. عمل‌های متناظر با این عنصر تقارنی را در پاراگراف بعدی شرح خواهیم داد.



شکل ۱-۸ (الف) موقعیت اتم‌های B و Cl در مولکول B_2Cl_4 ؛ (ب) اثر عمل C_4^1 ؛ (پ) اثر عمل σ_h .

در شکل ۱-۸ (الف) موقعیت اتم‌های B و Cl در مولکول B_2Cl_4 نشان داده شده‌است. این مولکول حاوی یک پیوند B-B (اتم‌های ۵ و ۶) و چهار پیوند هم‌ارز B-Cl است (اتم‌های Cl را در موقعیت‌های ۱ تا ۴ مشاهده می‌کنید). شاید بهترین راه برای تجسم این ساختار، در نظر گرفتن آن در یک منشور با قاعده مربع شکل باشد. این مولکول یک محور C_4 دارد که بر پیوند B-B منطبق است. اثر این عمل تقارنی جابه‌جایی اتم‌های ۱ و ۳ و اتم‌های ۲ و ۴ با یکدیگر است. با این وجود، در اثر عملی که هم‌اکنون شرح خواهیم داد، اتم‌های ۱-۲-۳-۴ جابه‌جا می‌شوند. عمل چرخش-انعکاس، چنان‌که از نامش پیداست، از دو مرحله تشکیل می‌شود. در این مورد خاص، مرحله نخست شامل چرخش به اندازه 90° حول محور می‌شود که همان عمل C_4^1 است. با انجام این عمل، شکل ۱-۸ (الف) به شکل ۱-۸ (ب) تبدیل می‌شود. توجه دارید که تا اینجا کار، مولکول در موقعیتی قرار گرفته است که بر مولکول اولیه قابل انطباق نیست. پس از چرخش مذکور نوبت به انعکاس در صفحه‌ای عمود بر محور C_4^1 می‌رسد. نتیجه و اثر این عمل دوم در شکل ۱-۸ (پ) نشان داده شده‌است.

مشاهده می‌کنید که اکنون مولکول حاصل به‌طور کامل بر مولکول نخست قابل انطباق است و اتم‌های کلر به موقعیت‌های جدیدی جابه‌جا شده‌اند. نتیجه خالص عمل C_4^1 و سپس σ_h ، عمل جدیدی است که آن را چرخش *ناسره* (چرخش-انعکاس) می‌نامیم و با S_4 نشان می‌دهیم. همان‌طور که مولکول فاقد عمل تقارنی C_4 بود، فاقد یک صفحه تقارنی عمودی نیز هست ولی ترکیب پیایی این دو عمل C_4^1 ، عمل سومی را نتیجه داد که در مولکول مشاهده می‌شود. به‌طور مشابه، عمل‌های S_4^2 و S_4^3 نیز اتم‌ها را به موقعیت‌های دیگری جابه‌جا می‌کنند، ولی مولکول حاصل با مولکول اولیه هم‌ارز است. البته لازم به ذکر است که هرگاه مولکولی محور S_4 داشته باشد، ضرورتاً یک محور C_2 خواهد داشت و محور S_4^2 هم‌ارز با C_2 در نظر گرفته می‌شود.

محورهای چرخش-انعکاس S_n با $n > 2$ همواره منطبق بر محور چرخش سره مولکول با همان مرتبه یا مرتبه‌ای کمتر مشاهده می‌شوند.

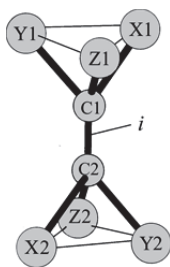
محور S_1 عملاً فقط شامل یک انعکاس می‌شود (چرخش مرتبه اول متناظر با چرخش 360° است) و از این‌رو هم‌ارز یک صفحه انعکاس است. این در حالی است که محور S_2 متناظر با یک عمل تقارنی خاص، یعنی مرکز تقارن است که در بخش بعد به آن خواهیم پرداخت.

۱-۶ مرکز تقارن

مرکز تقارن یک ساختار که گاهی از آن با عنوان مرکز وارونگی نیز یاد می‌شود، نقطه معینی است که تصویر هر نقطه‌ای از ساختار نسبت به آن در طرف دیگر این نقطه معین در ساختار وجود داشته باشد. به بیان ریاضی، اگر به‌ازای هر نقطه (x, y, z) ، نقطه $(-x, -y, -z)$ در یک شکل هندسی وجود داشته باشد، مبداء دستگاه مختصات، مرکز تقارن آن شکل هندسی خواهد بود. در فصل‌های آینده خواهیم دید وجود این عنصر تقارنی ملاک بسیار مهمی برای تعیین خواص طیفی یک مولکول است.

این عنصر تقارنی در بسیاری از ساختارهای بسیار متقارن نظیر مربع، مکعب، دایره و شش گوش منتظم وجود دارد. این عنصر تقارنی معمولاً همراه با محورها و صفحه‌های تقارنی وجود دارد، ولی به‌تنهایی نیز امکان وجود آن هست. در شکل ۱-۹ ساختاری شبیه ساختار اتان در حالت نپوشیده آن نشان داده شده‌است، که البته به جای

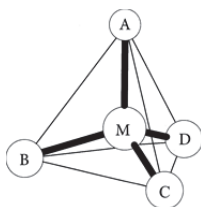
اتم‌های هیدروژن، اتم‌های X ، Y و Z را داریم. این مولکول هیچ محور تقارن یا صفحه تقارنی ندارد. با این حال، مرکز تقارن در آن وجود دارد به طوری که قرینه اتم‌های $X1$ ، $Y1$ و $Z1$ نسبت به مرکز تقارن را می‌توان در اتم‌های $X2$ ، $Y2$ ، $Z2$ و $C2$ دید. مرکز تقارن این مولکول درست در وسط پیوند $C-C$ قرار دارد.



شکل ۱-۹. مولکولی مشابه با اتان.

۷-۱ عنصر همانی

عنصر همانی آخرین نوع از عناصر تقارنی است که در تمامی شکل‌ها وجود دارد و عمل مرتبط با آن در واقع مثل این است که هیچ تغییری در شکل هندسی پدید نیاید و حاصل عمل درست با شکل اولیه یکسان باشد. ساده‌ترین راه برای انجام این عمل تقارنی این است که هیچ کاری انجام ندهیم ولی همان‌طور که گفته شد، این عمل هم‌ارز چرخش C_n نیز هست که آن را به صورت C_1 نیز می‌توان نشان داد. ممکن است از خود پرسید اگر این عمل تقارنی مثل آن است که هیچ کاری انجام ندهیم، اصولاً چه نیازی به ذکر آن است. چنان‌که در فصل ۲ خواهیم دید، لحاظ کردن این عنصر در فهرست عناصر تقارنی از الزاماتی است که نظریه گروه‌ها ایجاب می‌کند. در شکل ۱-۱۰ یک مولکول چهاروجهی MABCD را می‌بینید که تنها عنصر تقارنی موجود در آن، عنصر همانی E است.



شکل ۱-۱۰. یک مولکول چهاروجهی MABCD فاقد هرگونه عنصر تقارنی به جز E است.