تحلیل و بررسی طبقه‌بندی مالیکول‌ها بر اساس تناظر

پوهاند ریحانه پوپلزی[۲۲]
تقریظ‌دهنده: پوهاند محمدیوسف جویان

مجله‌ی علمی-تحقیقی حوزه‌ی علوم
طبیعی پوهنتون کابل، ۲ (٤) ۱٤۰۰

چکیده

در این مقاله مفهوم شکل را در قالب یک تعریف دقیق با روشنی بیشتری ارایه و نشان می‌دهیم که می‌توان در باره‌ی آن به شیوه‌ی سیستماتیک به بحث پرداخت. دیده شد که به چه نحو مالیکول بر اساس تناظری که دارد طبقه‌بندی گردید و سپس چگونه از این طبقه‌بندی برای توضیح خواص مالیکول استفاده کردیم، بدون آن‌که ضرورت به محاسبه مفصل داشته باشیم. بحث مشرح تناظر را تیوری گروپ می‌نامند. بخش عمده‌ی از تیوری گروپ چیزی جز یک خلاصه‌ی اصولی از معلومات عام راجع به تناظر اشیا نیست. اکثر اوقات این تیوری روشی ساده و مستقیم برای رسیدن به نتایجی مفید با کم‌ترین محاسبات است و در این جا بر همین نکته تأکید خواهیم کرد. ناگفته نباید گذاشت که در این مقاله از منابع معتبر خارجی با اعتبار استفاده گردیده است.

اصطلاحات کلیدی: تناظر؛ علامه‌گذاری؛ گروپ‌های C_1، C_s, C_i؛ محور n گانه؛ محور دوگانه؛ گروپ S_n

Analysis and Classification of Molecules Based on Symmetry

Professor. Raihana Popalzai

Abstract

In this paper we sharpen the concept of ‘shape’ into a precise definition of ‘symmetry’, and show that symmetry may be discussed systematically. We see how to classify any molecule according to its symmetry and how to use this classification to discuss molecular properties. The systematic discussion of symmetry is group theory and called group theory. In most cases the theory gives a simple, direct method for arriving at useful conclusions with the minimum of calculation, and this is the aspect we stress here. In some cases, though, it leads to unexpected results. That is to say that in this article, valid foreign sources have been used.

Keywords: Symmetry; Labelling; C_s, C_i, C_1 group; N-axis; Binary axis; S_n group

ارجاع

پوپلزی، ریحانه. (۱٤۰۰). تحلیل و بررسی طبقه‌بندی مالیکول‌ها بر اساس تناظر. مجله‌ی علمی- تحقیقی حوزه‌ی علوم طبیعی پوهنتون کابل، شماره ۲ (٤)، صص ۲۶۹ – ۲۸۰.

---

[۲۲] استاد پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل

مقدمه

چون مالیکول‌ها از نظر تناظر دارای انواع متنوع اند بناءً، لازم است تا طبقه‌بندی گردیده و به سهولت در مورد شناخت مالیکول‌ها و خصوصیات شان معلومات حاصل نمائیم. در این مقاله برای طبقه‌بندی مالیکول‌ها بر اساس تناظری که دارند، عناصر تناظر آن‌ها را فهرست کرده و آن‌هایی را که فهرست یک‌سانی دارند در یک گروپ قرار می‌دهیم.

با این کار به طور مثال در مرکبات مانند CH_4 و CCl_4 که تناظر هر دو با چهار وجهی منظم یک‌سان است، در یک گروپ قرار می‌گیرند و مالیکول مانند H_2O در یک گروپ دیگر.

نام گروپی که مالیکول به آن متعلق است، از روی عناصر تناظر آن معلوم می‌شود. دو سیستم علامه‌گذاری مرسوم است: سیستم شونفلیس (Schoenflies system) در بحث مربوط به مالیکول‌های منفرد متداول‌تر است، در صورتی‌که سیستم هرمان - ماوگین یا سیستم بین‌المللی (Hermann–Mauguin system or International system) تقریباً منحصر به بحث در باره‌ی تناظر کرستل‌ها است که ما در این جا به آن پرداخته ایم.

علامه‌گذاری گروپ‌های نقطه‌یی

در عملیه‌ی انعکاس از طریق مراکز تناظر i (عنصر)، فرض می‌کنیم که هر نقطه‌ی مالیکول را به مرکز مالیکول منتقل کنیم، و بعداً آن را به همان فاصله به آن طرف مرکز مالیکول حرکت دهیم. مالیکول آب و امونیا هیچ‌کدام مرکز انعکاس ندارند، ولی کره و مکعب هردو این عنصر تناظر را دارند. در حالی‌که چهار وجهی منتظم و مالیکول میتان آن را ندارند.

در سیستم بین‌المللی برای گروپ‌های نقطه‌یی که سیستم هرمان - ماوگین نیز نام دارد، عدد n نشاندهنده‌ی موجودیت یک محور n گانه، و حرف m نشاندهنده‌ی صفحه آئینه‌یی است (۸).

خط قطری، نشاندهنده‌ی این است که صفحه آئینه‌یی بر محور تناظر عمود است. تفاوت عناصر تناظر از یک نوع ولی در طبقات مختلف از یک‌دیگر مهم است، مانند 4/mmm که در آن سه طبقه انعکاس $\sigma_d, \sigma_v, \sigma_h$ وجود دارد.

خط تیره بالای یک علامه نشاندهنده‌ی این است که آن عنصر تناظر با عنصر انعکاس ترکیب شده است. جدول ذیل سیستم شونفلیس را به سیستم بین المللی بر می‌گرداند. در این جدول صرف گروپ‌های نقطه‌یی کرستل‌شناسی فهرست شده اند.

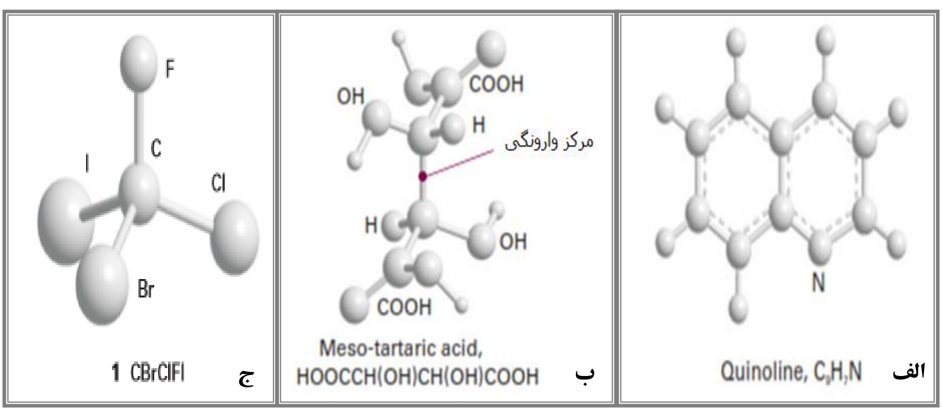
جدول ۱: گروپ‌های نقطه‌ی کرستل‌شناسی

C_i	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{27}	$2mm$	C_{37}	$3m$	C_{47}	$4mm$	C_{67}	$6mm$
		C_{2h}	$2/m$	C_{3h}	$\bar{6}$	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	$4/mm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	S_2	$\bar{4}$	S_6	$\bar{3}$
T	23	T_d	$\bar{4}3m$	T_h	$m3$				
O	432	O_h	$m3m$						

گروپ D_2 (۲۲۲) را گاهی با V نشان می‌دهند و گروپ V ("گروپ چهار") می‌نامند (۳).

گروپ‌های C_s, C_i, C_1

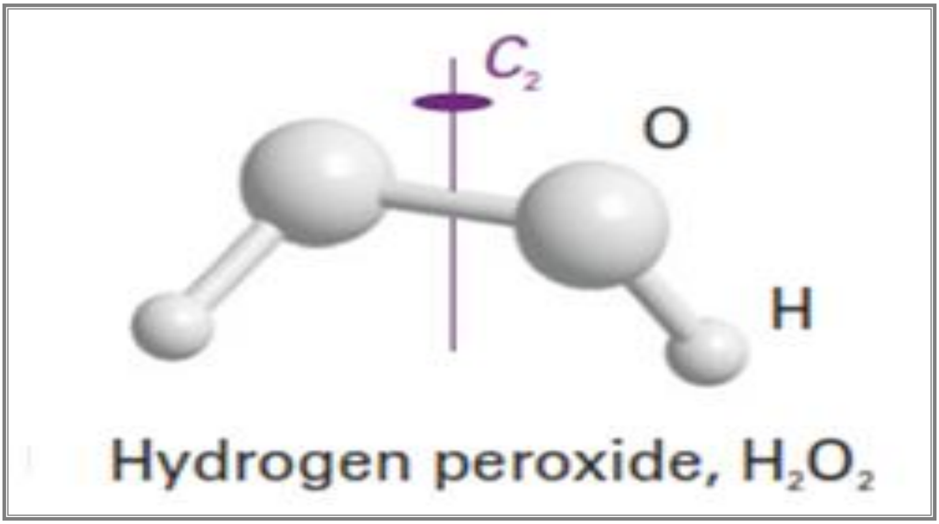
مالیکولی مربوط به گروپ C_1 است که هیچ عنصر تناظر غیر از مشابه نداشته باشد (مانند CB_rClFI شکل ۱ الف، و زمانی به گروپ C_i تعلق می‌گیرد که دارای مشابهت و انعکاس باشد، (مانند میزو تارتاریک اسید شکل ۱ ب، و وقتی متعلق به C_s است که دارای مشابهت و صفحه انعکاس باشد، (مانند مالیکول کینولین، شکل ۱ ج).



شکل ۱: نمونه‌های از مالیکول‌های متعلق به گروپ‌های C_s, C_i, C_1 را نشان می‌دهد (۱).

گروپ‌های C_{nh}, C_{nv}, C_n

مالیکول‌های متعلق به گروپ C_n اســت که دارای یک محور n گانه باشــد، (متوجه باشــید که اکنون C_n سـه نقش بازی می‌کند: نشـانه‌ی عنصـر تناظر، عملیه تناظر، و گروپ) مالیکول H_2O_2 شـکل ۲ دارای عناصر E و C_2 است و بنابراین، به گروپ C_2 تعلق دارد.

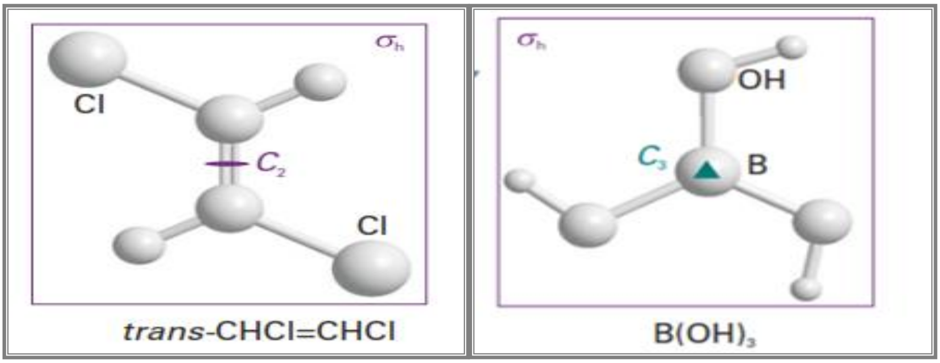


شکل ۲: مالیکول H_2O_2 زمانی به گروپ C_2 تعلق می‌گیرد که مطابق به شکل فوق قرار داشته باشد (٦).

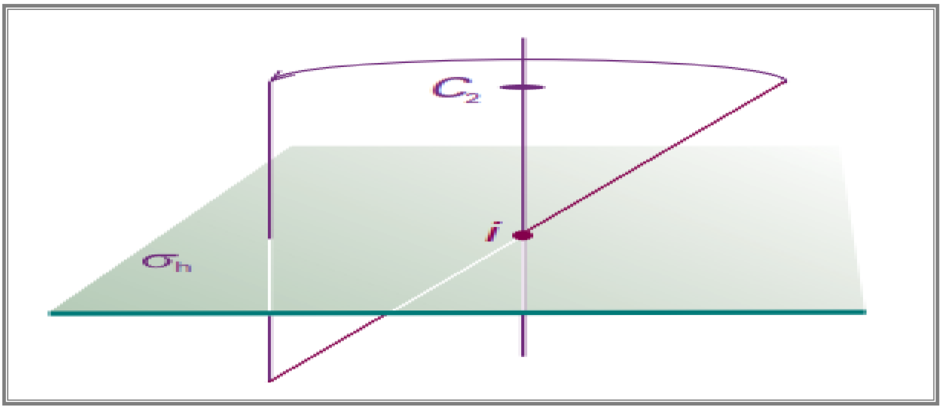
اگر علاوه بر مشابهت و محور C_n، مالیکول دارای n صفحه آئینه‌ی عمودی σ_v نیز باشد، به گروپ C_{nv} تعلق دارد (۱). مثلاً؛ مالیکول H_2O دارای عناصر تناظر E، C_2 و $2\sigma_v$ اســت، و لذا به گروپ C_{2v} متعلق می‌باشد.

مالیکول NH_3 دارای عناصر E، C_3 و $3\sigma_v$ اســـت و در نتیجه متعلق به گروپ C_{3v} می‌باشـــد. مالیکول‌های دو اتمی مانند HCl به گروپ $C_{\infty v}$ تعلق دارند، زیرا تمام دوران‌های به دور این محور و انعکاسـات از آن عملیه‌های تناظر محسـوب می‌گردند. $C_{\infty v}$ گروپ مالیکول خطی OCS و گروپ مخروط نیز می‌باشند.

اشـیای که علاوه بر تشـابه و محور اصـلی n گانه دارای یک صـفحه آئینه‌یی افقی σ_h نیز باشـند، به گروپ C_{nh} تعلق دارند. یک مثال در این مورد ترانس مالیکول CHCl=CHCl اسـت (شـکل ۳) که دارای عناصر E، C_2 و σ_h، و بنابراین، متعلق به گروپ C_{2h} اســـت. گاهی اوقات موجودیت یک عنصر تناظر از وجود عناصر دیگر نتیجه می‌شود: در این مثال وجود توأم C_2 و σ_h، موجودیت مرکز انعکاس را ایجاب می‌کنند (شکل ٤).



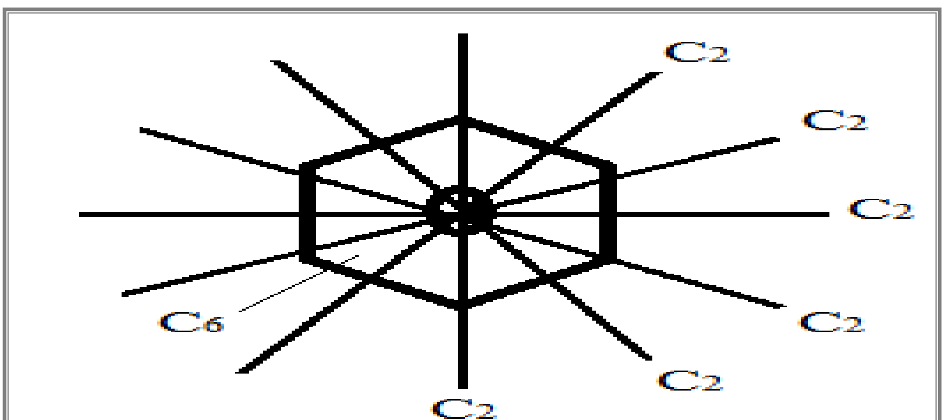
شکل ۳: ترانس دای‌کلورو ایتان به گروپ C_{2h} و $B(OH)_3$ به گروپ C_{2h} تعلق دارد (۲).



شکل ٤: موجودیت محور دوگانه همراه با صفحه‌ی آئینه‌ی افقی نشان‌دهنده‌ی موجودیت یک مرکز انعکاس در مالیکول است (۵).

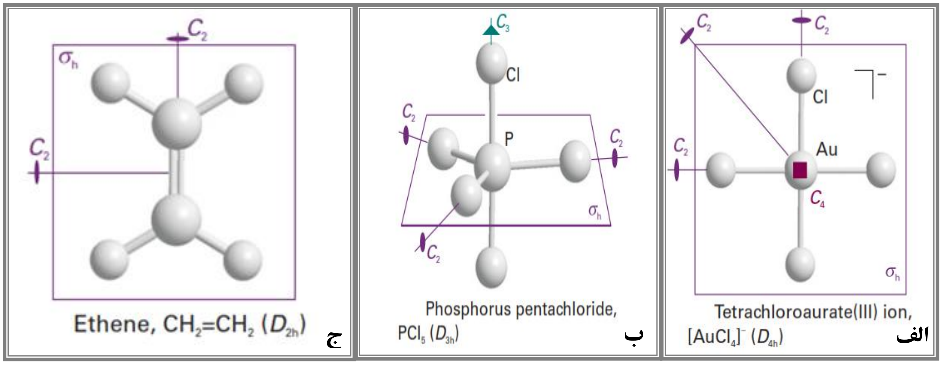
گروپ‌های D_{nd}، D_{nh}، D_n

مالیکول‌های متعلق به D_n دارای یک محور اصلی n گانه و n محور دوگانه عمود بر C_n است (شکل ۵).



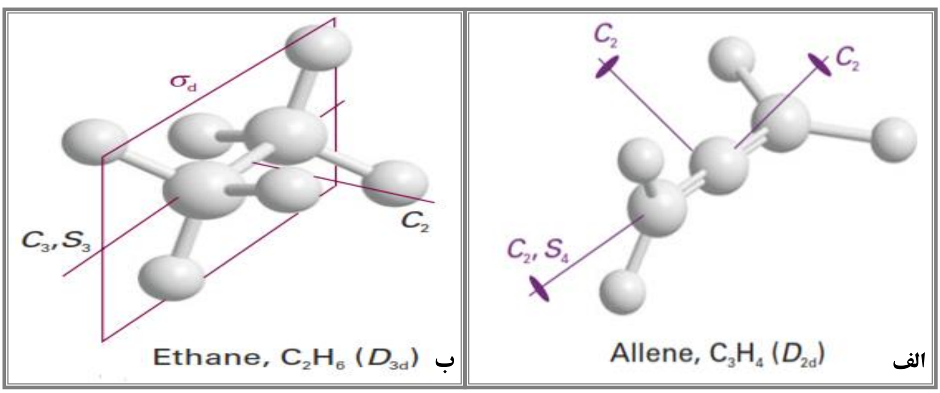
شکل ۵: مالیکول با n محور دوران دوگانه و عمود بر محور دورانی n گانه به گروپ D_n تعلق دارد(۸).

مالیکول‌های متعلق به گروپ D_{nh} یک صـفحه آئینه افقی نیز دارند (شـکل ٦) مالیکول‌های تخت مثلثی BF_3 دارای عناصر $3C_2, C_3, E$ و σ_n (یک محور C_2 در امتداد هر رابطه B-F) و از این رو متعلق به گروپ D_{3h} اســت. مالیکول C_6H_6 دارای عناصر $6C_2, C_6, E$ و σ_h همراه با تعدادی عناصر دیگر اســت که این عناصر متضــمن موجودیت آن‌ها اســت، و بنابراین به گروپ D_{6h} تعلق دارد. تمام مالیکول‌های دو اتمی‌مانند N_2 به گروپ $D_{\infty h}$ متعلق اند زیرا تمام چرخش‌ها به دور محور عملیه تناظر محسوب می‌شود، مانند دوران یک انجام به انجام دیگر $D_{\infty h}$ نیز گروپ نقطه‌ی مالیکول‌های خطیOCO و $HC \equiv CH$ و هم‌چنین استوانه یک نواخت است.



شکل ٦: سه نمونه از مالیکول‌های متعلق به گروپ D_{nh} الف- C_2H_4متعلق به D_{2h}، ب- PCl_5 که طول رابطه‌های محوری و استوایی آن متفاوت است، به گروپ D_{3h}، و ج- $[AuCl_4]^-$ به گروپ D_{4h} تعلق دارد (۷).

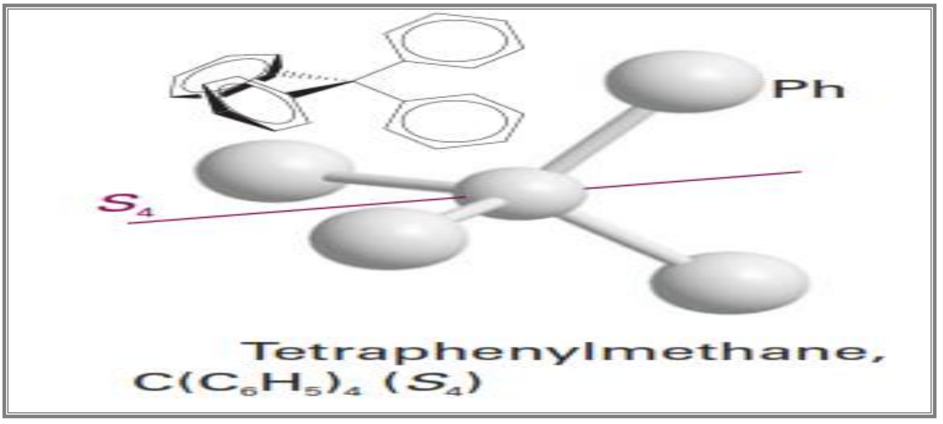
مالیکول به گروپ D_{nd} متعلق است که دارای عناصر مربوط به D_n و علاوه بر آن، n صفحه‌ی آئینه دووجهی σ_d باشـد. شـکل پیچ و تاب خوردگی الین 90^o *Allen* در شـکل ۷ الف به گروپ D_{2d} و گروپ غیر متقابل ایتان شکل ۷ ب به گروپ D_{3d} تعلق دارد.



شکل ۷: الف مالیکول الین 90^o به گروپ D_{2d} و ب گروپ غیر متقابل ایتان به گروپ D_{3d} مربوط است (۷).

گروپ S_n

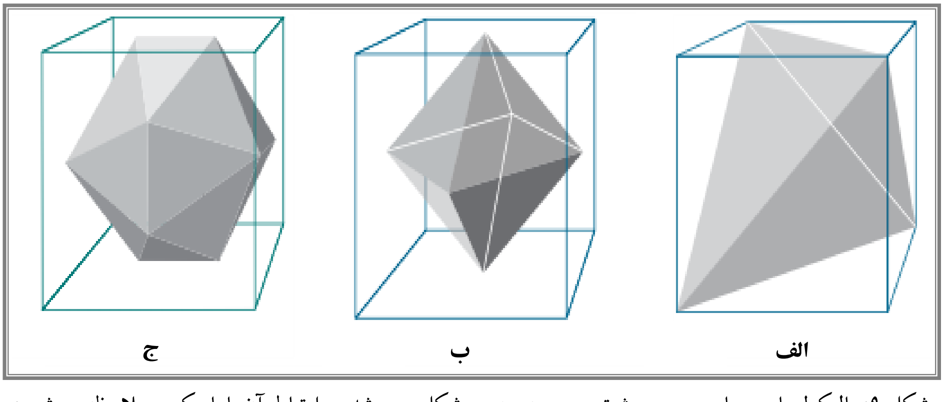
مالیکولهای که در یکی از گروپهای مذکور طبقهبندی نشـــده اند، اما یک محور S_n دارند، متعلق به گروپ S_n میباشند. یک مثال در این مورد در (شکل ۸) دیده میشود. مالیکولهای متعلق به S_n با $n>4$ نادر اند. قابل ذکر است که گروپ S_2 با C_i یکسان است، پس چنین مالیکول قبلاً به گروپ C_i طبقهبندی شده است (۹).



شکل ۸: تترا فینایل میتان نمونهی مالیکولی است که به گروپ S_4 تعلق دارد (۲).

گروپهای مکعبی

گروپ دورانی کامل شـــامل بینهایت محور دورانی با تمام مقدارهای ممکن n اســـت. کره و اتم به گروپ R_3 تعلق دارند، اما هیچ مالیکولی متعلق به این گروپ نیست (۱). معلومات حاصل کردن در مورد نتایج R_3 روش بسیار مهمیدر استفادهی مباحث تناظر در بارهی اتمها و دریافت مسیر دیگری بر تیوری اندازهی حرکت زاویهی اوربیتالی است. مطابق شکل (۹).



شکل ۹: مالیکولهای چهاروجهی و هشتوجهی به بهترین شکل رسم شده و ارتباط آنها با مکعب ملاحظه میشود: آنها به یکی از گروپهای مکعبی تعلق دارند. الف- CCl_4، به T_d و ب - SF_6 وج- O_h متعلق است (۹).

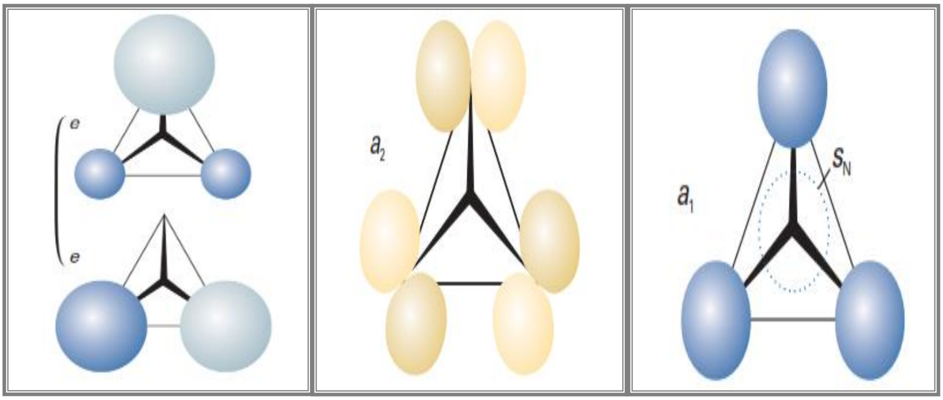
اکنون بعضی از خصوصیات تناظر را به بررسی می‌گیریم، به محض اینکه گروپ نقطه‌یی مالیکول شناخته شد، می‌توان در باره خواص آن‌ها اظهار نظر کرد (۱).

قطبیت

مالیکول قطبی مالیکولی است که دو قطب برقی دائمی‌داشته باشد HCl)، O_3 و NH_3 نمونه‌های از مالیکول‌های قطبی اند). هرگاه مالیکول متعلق به گروپ C_n و $n > 1$ باشد، عمل C_2^+ و به تعقیب آن σ_v هم سویه با σ_v'' و بنابراین، می‌توان نوشت:

$$\sigma_v C_2^+ = \sigma_v''$$

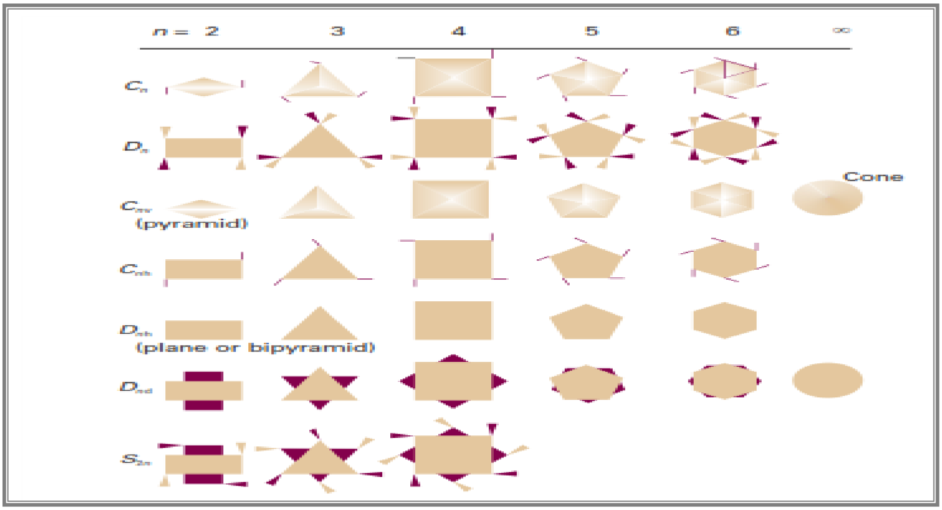
باید متوجه بود که در استفاده‌ی این روابط، عناصر تناظر گروپ ثابتی را در تمام عملیه‌های تناظر حفظ می‌کنند. یعنی صفحات و محورهای تناظر همان جای که در ابتدا روی صفحه رسم شده بودند، باقی می‌مانند و ضمن انجام یک عملیه‌ی تناظر تغییری نمی‌کنند. هم‌چنین متوجه باشیم که عمل دوم در سمت چپ اولی نوشته می‌شود، لذا در مثال آخر، σ_v بعد از C_2^+ اجرا می‌شود.



شکل ۱۰: عملیه‌های تناظر گروپ C_{3v} در سمت چپ و بالای شکل دیده می‌شود و هم سویه $\sigma_v C_2^+ =$ σ_v''با بررسی اثر عملیه‌های پی‌درپی ساخته شده است (۱۰).

مناقشه

اگر نگاهی به جدول ضرب گروپ که در زیر نشان داده شده است، بیاندازیم دیده می‌شود که حاصل عملیه‌های تناظر پی‌درپی تنها هم سویه‌ی یک عمل از عملیه‌های تناظر است که آن‌را خاصیت گروپ می‌نامند. خاصیت گروپ خصوصیت اصلی گروپ گروپ‌ها است. مجموعه‌ی از عملیه‌های تناظر وقتی تشکیل یک گروپ را می‌دهند که دارای این خاصیت همراه با بعضی شرایط دیگر باشند و به این دلیل است که تیوری تناظر مالیکول‌ها تیوری گروپ نامیده می‌شود (۲).



شکل ۱۱: دیاگرام فوق خلاصه‌ی اشکال مربوط به گروپ نقطه‌یی مختلف.

جدول ۲: این جدول، جدول ضرب گروپ نامیده می‌شود که برای C_{3v} به صورت ذیل است (۴).

			اول			
دوم	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^-	C_3^+
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3^+	E	C_3^-
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

با نگاه کردن به جدول فوق می‌توانیم یک مالیکول متعلق به گروپ C_{3v} (مانند NH_3) را که بالای هر اتم اوربیتال‌های s دارد، (شکل ۱۱) در نظر می‌گیریم تا ببینیم در نتیجه یک عملیه‌ی تناظر چه تغییراتی در این توابع به وجود می‌آید. با عمل تناظر σ_v تغییر

$$(s_N, s_A, s_C, s_D) \leftarrow (s_N, s_B, s_B, s_C)$$

صورت می‌گیرد. تبدیل فوق را می‌توان با استفاده از ضرب ماتریس‌ها بیان کرد:

$$(s_N, s_A, s_C, s_D) = (s_N, s_B, s_B, s_C)\begin{Bmatrix} 1\,0\,0\,0 \\ 0\,1\,0\,0 \\ 0\,0\,0\,1 \\ 0\,0\,1\,0 \end{Bmatrix} = (s_N, s_B, s_B, s_C)D(\sigma_v)$$

ماتریس $D(\sigma_v)$ نشـــان‌دهنده عمل (σ_v) نامیده می‌شـــود. با اســـتفاده از همین تخنیک، می‌توان ماتریس‌های یافت که سایر عملیه‌های تناظر را دوباره به وجود آورند. مثلاً اثر C_2^+ چنین است (۳).

$$(s_N, s_B, s_C, s_A) \leftarrow (s_N, s_A, s_B, s_C)$$

می‌توانیم این تبدیل را به صورت ذیل بیان کنیم:

$$(s_N, s_B, s_C, s_A) = (s_N, s_A, s_B, s_C)\begin{Bmatrix}1\,0\,0\,0\\0\,0\,0\,1\\0\,1\,0\,0\\0\,0\,1\,0\end{Bmatrix} = (s_N, s_A, s_B, s_C)D(C_2^+)$$

عملیه σ_v'' که تبدیل

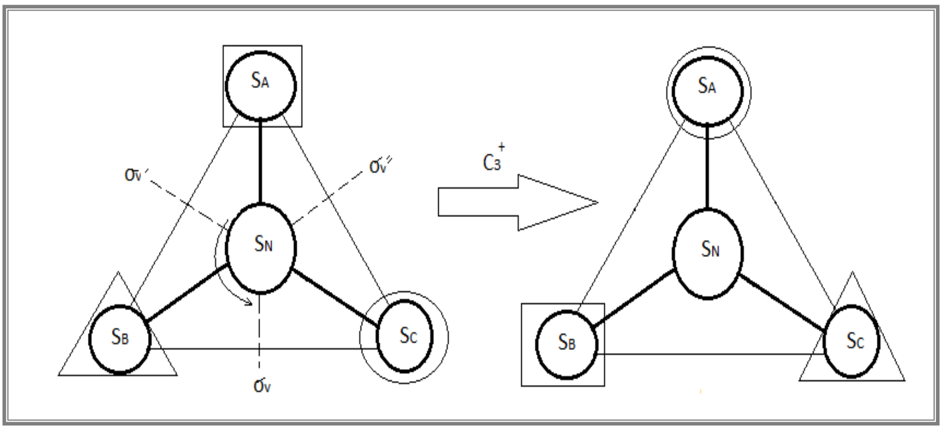
$$(s_N, s_B, s_C, s_A) \leftarrow (s_N, s_A, s_B, s_C)$$

را موجب می‌شود با ضرب ماتریسی ذیل نشان داده می‌شود.

$$(s_N, s_C, s_B, s_A) = (s_N, s_A, s_B, s_C)\begin{Bmatrix}1\,0\,0\,0\\0\,0\,0\,1\\0\,0\,1\,0\\0\,1\,0\,0\end{Bmatrix} = (s_N, s_A, s_B, s_C)D(\sigma_v'')$$

چون شباهت (s_N, s_A, s_B, s_C) را بدون تغییر باقی می‌گذارد،

$$D(E) = \begin{Bmatrix}1\,0\,0\,0\\0\,1\,0\,0\\0\,0\,1\,0\\0\,0\,1\,0\end{Bmatrix}$$



شکل ۱۲: اساس مورد استفاده در بحث خواص تبدیلی یک مالیکول C_{3v}. از این طریقه‌ی معمول استفده می‌کنیم که اساس همیشه به ترتیب { ○ △ □ } نوشته می‌شود و عملیه‌های تناظر، اشکال بالای دیاگرام را بدون آن‌که تأثیری بر علایم B,A,N و C بگذارند، تغییر مکان می‌دهند. توضیح اثر C_2^+ نشان داده شده است (۱). بناءً، دیده می‌شود که برای حل به معادلات ماتریسی نیازمند هستیم تا بتوانیم اثرهای مختلف را توضیح و بررسی نمائیم.

نتیجه‌گیری

طوری‌که دیده می‌شود شونفلس سیستمی‌را بیان کرد که به شکل بین‌المللی مورد استفاده قراردارد و شامل گروپ نقطه‌یی می‌باشد، گروپ نقطه‌یی در کریستل شناسی اهمیت زیادی دارد. نام گروپی که مالیکول به آن متعلق است، از روی عناصر تناظر آن معلوم می‌شود.

دو سیستم علامه‌گذاری مرسوم است: سیستم شونفلیس (Schoenflies system) در بحث مربوط به مالیکول‌های منفرد متداول‌تر است، در صورتی‌که سیستم هرمان – ماوگین یا سیستم بین‌المللی (Hermann–Mauguin system or International system) تقریباً منحصر به بحث در باره‌ی تناظر کرستل‌ها است. تمام دوران‌ها به دور محور و انعکاسات از آن عملیه‌های تناظر محسوب می‌گردند که به گروپ‌های مختلف مربوط می‌گردند. گاهی اوقات موجودیت یک عنصر تناظر از وجود عناصر دیگر نتیجه می‌شود و در گروپ‌های مکعبی گروپ دورانی کامل شامل بی‌نهایت محور دورانی با تمام مقدارهای ممکن n است.

کره و اتم به گروپ R_3 تعلق دارند، اما هیچ مالیکولی متعلق به این گروپ نیست. معلومات حاصل کردن در مورد نتایج R_3 روش بسیار مهمی در استفاده از مباحث تناظر در باره‌ی اتم‌ها و دریافت مسیر دیگری بر تیوری اندازه‌ی حرکت زاویه‌ی اوربیتالی است.

منابع

(1) Atkins. Physical Chemistry.8th Edition. printed by Oxford University and New York press. 2016, pp. 40-106

(2) Atkins. Physical Chemistry, 7th Edition.printed by Oxford University, New York. 2010, pp. 200-236

(3) Atkins. Physical Chemistry 6th Edition.printed by Oxford University, New York press. 2006, pp. 25-40

(4) C Puzzarini, V Barone. Physical Chemistry Chemical Physics, pubs.rsc.org. 2011, pp 56-89.

(5) Kaoru Yamanouchi. Quantum Mechanics of Molecular Structures. 2013, pp. 560-568.

(6) Belzoni, V, Credi, A., Venturi, M. “Molecular device and machines” Nanotoday. 2007; Vol. 2, pp.18-25.

(7) Bodner and Purdue. Chemistry an Experimental Science. Printed by USA press. 1989, pp. 410-420.

(8) Catherine E. House croft and Alan G. Sharpe. Inorganic Chemistry 1st Edition. Printed by London press. 2001, pp. 212-215.

(9) C Puzzarini, V Barone. Physical Chemistry Chemical Physics., pubs.rsc.org. 2011, pp. 265

(10) J Demaison, JE Boggs, AG Csaszar. Equilibrium molecular structures. Printed by USA press. 2016, pp. 345-364