بسم الله الرحمن الرحيم

نظرية الزمر للكيميائيين

الأسس النظرية والتطبيقات

تأليف

كيران س. مولوي

أستاذ الكيمياء غير العضوية – جامعة باث

ترجمة

مهى حمد القنيبط

أستاذ الكيمياء غير العضوية المشارك – جامعة الملك سعود

دار جامعة الملك سعود للنشر

ص ب ٦٨٩٥٣ - الرياض ١١٥٣٧ - المملكة العربية السعودية

ⓒ دار جامعة الملك سعود للنشر، ١٤٣٥هـ (٢٠١٤م).

هذه ترجمة عربية مصرح بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب:
Group Theory For Chemists: Fundamental Theory and Applications
By: Kieran C. Molloy
© Woodhead Pnblishinj, 2011

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

مولوي، كيران

نظرية الزمـر للكيميائيين. / كيران مولـوي ؛ مهى حمـد القنيبط. - الرياض، ١٤٣٤هـ

٣٥٢ ص ١٧×٢٤ سم

ردمك: ٠ – ٢١٢– ٥٠٧ –٦٠٣ – ٩٧٨

١- نظرية المجموعات ٢- الكيمياء – طرق رياضية أ. القنيبط.- مهى حمد (مترجم) ب. العنوان

ديوي ٥١٢,٢ ١٤٣٤/١٠٨١٦

رقم الإيداع: ١٤٣٤/١٠٨١٦

ردمك: ٠ – ٢١٢– ٥٠٧ –٦٠٣ – ٩٧٨

حكّمت هذا الكتاب لجنة متخصصة، وقد وافق المجلس العلمي على نشره في اجتماعه العشرين للعام الدّراسي ١٤٣٣/١٤٣٤هـ المعقود بتاريخ ١٤٣٤/٧/١٦هـ الموافق ٢٠١٣/٥/٢٦م.

دار جامعة الملك سعود للنشر ١٤٣٥هـ

مقدمة المترجم

تشكل نظرية الزمر حجر الزاوية في علم الأطياف، ويمثل تدريسها تحدياً لمن يقوم بذلك. ويتوقف تناول هذا الموضوع الذي لا يستسيغه كثير من الطلاب على أسلوب الطرح ومدى استبعاد المقاربة الرياضية، وهو ما نجح فيه المؤلف في هذا الكتاب.

عشر سنوات قمت بتدريس مقرر أطياف المركبات غير العضوية خلالها لطالبات الجامعة أتاحت لي تعلم الكثير، اضطرتني للبحث في طرق التعلم والتعليم والاطلاع في فروع الكيمياء والفيزياء المتعددة ومحاولة فهم ما يقف حائلاً بين الطالبات وبين فهم هذه المادة بالتواصل مع خبراء في التعليم وعلم النفس. كما تعرفت على عدد لا بأس به من الكتب المهمة التي ناقشت نظرية الزمر للكيميائيين.

وخلال رحلة علمية إلى جامعة باث في المملكة المتحدة، عملت مع البروفيسور كيران مولوي مؤلف هذا الكتاب، وكان من الطبيعي أن يطلعني على مؤلفاته. هكذا تعرفت على الكتاب، وأحببت أسلوبه وتوجهه. ولإيماني بأهمية الترجمة بالأساس، ولأن هذا الكتاب يدور حول أحد الموضوعات العلمية الدقيقة في الكيمياء، بدأت في ترجمته، وأصبح رافداً لي في تدريسي للمادة. ساهم في تذليل الصعاب في هذا العمل كرم البروفيسور مولوي الذي أمدني بالنص كاملاً في صورته الإلكترونية، وأجاب على تساؤلاتي حوله.

تظل المصطلحات العلمية المعضلة الكبرى عند القيام بأي ترجمة علمية ؛ ما هو المصطلح الصحيح؟ قد لا تجد الكلمة المناسبة، إما لعدم توفرها أو لاختلاف المعربين عليها، لذا فإن ما يجده القارئ في هذا الكتاب من تعريب للصطلحات هو اجتهاد المترجم مدعوماً باجتهادات الجهات المشتغلة بالتعريب وليس مقصوراً عليها، وتجدها مدونة في ثبت المصطلحات بنهاية الكتاب.

إلى المكتبة العربية أهدي هذا الكتاب، على أمل أن تعود العربية لغة العلم والعلماء.

مهى القنيبط

الرياض، رمضان ١٤٣٣هـ/أغسطس ٢٠١٢م

نظرية الزمر للكيميائيين
الأسس النظرية والتطبيقات

"عند الحديث عن التعليم، للناس هذه الأيام" رأي غريب "(كما قال) " بأن كل شيء يجب تدريسه عن طريق المحاضرات. الآن، لا أجد أن للمحاضرات تلك الفائدة التي تأتي من قراءة الكتب التي أُخذت عنها المحاضرات، وليس لي علم بشيء يكون تدريسه أفضل بالمحاضرات عدا التجارب التي لا بد من عرضها. يمكنك تدريس الكيمياء عن طريق المحاضرات – وكذلك يمكنك تدريس صناعة الأحذية عن طريق المحاضرات!"

من " حياة صموئيل جونسون" ١٧٦٦م لجيمس بوزويل

عن المؤلف
About the Author

ولد **كيران مولوي** Kieran Molloy في سميثويك، إنجلترا، وتلقى تعليمه في مدرسة هايلسوين لقواعد اللغة حيث تابع دراسته الجامعية بعد ذلك في جامعة نوتنجهام ونال درجة البكالوريوس تبعتها الدكتوراه في الكيمياء، حيث تخصص في الكيمياء العضو-معدنية للمجموعات الرئيسة. عمل بعد ذلك كباحث بعد الدكتوراه في جامعة أوكلاهوما حيث عمل بالتعاون مع البروفيسور الراحل جيري زوكرمان في مجال كيمياء القصدير العضو – معدنية ذات العلاقة بالبحرية الأميركية.

كان أول منصب أكاديمي له في المعهد الوطني للتعليم العالي في دبلن (الآن يسمى جامعة مدينة دبلن) حديث النشأة، حيث حاضَر من ١٩٨٠م إلى ١٩٨٤م. وفي عام ١٩٨٤م تولى منصب محاضر في جامعة باث والتي أصبح فيها الآن بروفيسور الكيمياء غير العضوية. تمتد اهتماماته البحثية المتعددة إلى على مجالات التحضير والبناء في الكيمياء غير العضوية، مركزاً على تحضير مواد بادئة غير عضوية جديدة.

في عام ٢٠٠٣م، فاز مشاركة بجائزة ماري تاسكر للتميز في التدريس، وهي جائزة تمنح سنوياً في جامعة باث بناءً على ترشيحات طلبة المرحلة الجامعية. يرتكز هذا الكتاب بشكل كبير على محاضرات المقرر الفائز بالجائزة.

مقدمة
Preface

يقوم الكتاب الذي ألفته على ١٢ محاضرة وست ساعات من الدروس التطبيقية وورش العمل التي قُدمت في جامعة باث. يبحث هذا المقرر في أساسيات نظرية الزمر وتطبيقاتها في تحليل الأطياف الاهتزازية ونظرية المدارات الجزيئية. لقد حاولت بقدر المستطاع أن أصِل نظرية الزمر بموضوعات أخرى في الكيمياء غير العضوية، مثل العلاقة بين (نظرية تنافر أزواج الإلكترونات الرابطة) VSEPR ونظرية (المدارات الجزيئية) MO، نظرية المجال البلوري (CFT) والجزيئات ناقصة الإلكترونات. يتوجه الكتاب نحو مجموعة المرحلة الجامعية بشكل أساسي، وبمحتوى عالي التركيز، لذا استبعدت موضوعات مثل التطبيقات في علم البلورات والأطياف الإلكترونية (لم تستبعد في هذه الطبعة بل في الطبعة الأولى – المترجمة) وغيرها. لقد تم تنظيم الكتاب ليواكب التراتب الذي أقدم فيه المادة في محاضراتي إلا أنه في الأساس كتاب متكامل يمكن للطلبة الاستفادة منه. ولكن، لا يمكن فهم نظرية الزمر فهما كاملاً إلا من خلال حل المسائل، وأؤكد على أهمية حضور دروس حل المسائل المرافقة لطلابي. لذا تناثرت أسئلة التقييم الذاتي لدعم المادة في الأجزاء الرئيسية من الكتاب، وأضفت مزيداً من التمارين في ختام معظم الفصول. وبهذا المعنى، فإن عرضي هجين من كتب ديفدسون ووالتون وفنسنت.

لقد اتخذت قرارين براجماتيين في إعداد هذا الكتاب. أولاً، ليس هناك سبب لتأليف كتاب لن يستخدمه أحد حيث الشعبية حالياً بين طلبة المرحلة الجامعية للكتاب الأقصر والنصوص الأكثر تركيزاً والتي ترتبط مع محاضرة بعينها في المقرر؛ أما النصوص الأكثر شمولاً فإنها تبقى غالباً في مركز بيع الكتب، مهملة من المشترين بسبب السعر وهم يبحثون عن الضروريات (هل يدخل في الامتحان؟) وربما أكثر قليلاً. ثانياً، إن هدف أي كتاب هو التعليم ويبدو لي أن ليس هناك ما يميز تقديم معالجة رياضية مكثفة لجيل من الطلبة تصرف اهتمامهم الأرقام بسرعة. تبنيت لذلك مقاربة كيفية، أكثر تصويرية للموضوع مما يعتقد أقراني الأكاديميون أنه معقول. لذا فالكتاب أمام نقد لا يمكن اجتنابه من كونه غير دقيق، ولكن طالما لم أشوِّه الحقائق العلمية لحد الزيف، يمكنني أن أتعايش مع ذلك.

رسالة إلى الطلاب

نظرية الزمر مادة يمكن تجويدها فقط بممارسة تطبيقاتها، وهي موضوع لا يلائمه التعلم بالحفظ والاستظهار، ويتطلب فهماً للمنهجية وليس فقط معرفة الحقائق. تجد أسئلة التقييم الذاتي عبر الكتاب لتختبر فهمك للمعلومات التي تسبقها مباشرة. نؤكد على نصحك بمعالجة جميع أسئلة التقييم الذاتي حيث تجدها مباشرة وتحقَّقْ من تقدمك بالرجوع للإجابات في الملحق٣. يمكنك أن تجد مسائل أطول وأكثر تعقيداً، بعضها له إجابات، في نهاية كل فصل ويجب الاستفادة منها.

رسالة إلى المحاضرين

بالإضافة إلى أسئلة التقييم الذاتي والمسائل المحلولة هناك عدد من المسائل في نهاية معظم الفصول لم توضع لها حلول ويمكن أن تكون مفيدة كتمارين أو أعمال للتقييم.

شكر

لقد اعتمدت بشكل كبير على كتاب نظرية الزمر للكيميائيين لديفدسون عند إعداد محاضرات المقرر الذي بني عليها هذا الكتاب، ربما تلقائياً لأن المؤلف درّسني هذه المادة في المرحلة الجامعية. من المحزن أن لم يعد ذلك الكتاب متوفراً – لو كان كذلك لم أكن لأُقدِم على الأرجح على تأليف هذا الكتاب. على أي حال، أود أن أعترف بالتأثير الأساسي لهذا الكتاب من بين عدد من الكتب[1] على طريقتي في تدريس المادة.

(١) كتب أخرى حول نظرية الزمر الكيميائية، مع التأكيد على الأحدث منها، تتضمن:

J S Ogden, *Introduction to Molecular Symmetry (Oxford Chemistry Primers 97), OUP, 2001*.

A Vincent, *Molecular Symmetry and Group Theory: A Programmed Introduction to Chemical Applications*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 2000.

P H Walton, *Beginning Group Theory for Chemistry*, OUP, 1998.

M Ladd, *Symmetry and Group Theory in Chemistry*, Horwood Chemical Science Series, 1998.

R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*, Wiley and Sons, 1998.

G Davidson, *Group Theory for Chemists*, Macmillan Physical Science Series, 1991.

F A Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, 1990.

كما أود تقديم شكري الصادق لزملائي في جامعة باث – ماري ماهون، أندي بوروز، مايك ويتلسي، ستيق باركر، بول ريشبي – بالإضافة إلى دايفد كاردن من جامعة ريدنج، للملاحظات والنقد والتحسن العام لنصوصي الأصلية. إلا أني أود أن أشكر بشكل خاص دايفد ليبتروت، طالب بكالوريوس في باث، لمنحي وجهة نظر نقدية لطالب في الطريقة التي قدمت فيها الموضوعات. ما قد يتبقى من أخطاء أو قصور فهو بالطبع مسؤوليتي الكاملة.

كيران مولوي

جامعة باث، أغسطس ٢٠١٠م

المحتويات

Contents

مقدمة المترجم ..... هـ

نظرية الزمر للكيميائيين "الأسس النظرية والتطبيقات" ..... ز

عن المؤلف ..... ط

مقدمة ..... ك

الباب الأول: التماثل والمجموعات

الفصل الأول: التماثل ٣

(١,١) التماثل ٤

(١,٢) الزمر النقطية ١١

(١,٣) اللانطباقية والقطبية ٢٠

(١,٤) الخلاصة ٢٢

مسائل ٢٣

الفصل الثاني: الزمر والتمثيلات ٢٥

(٢,١) الزمر ٢٥

(٢,٢) مصفوفات التحويل ٢٧

(٢,٣) تمثيل الزمر ٣٠

(٢,٤) جداول الصفات ٣٧

(٢,٥) رموز التماثل ٤٠
(٢,٦) الخلاصة ٤٢
مسائل ٤٢

الباب الثاني: تطبيقات نظرية الزمر في الطيف الاهتزازي

الفصل الثالث: التمثيلات القابلة للاختزال ٤٧
(٣,١) التمثيلات القابلة للاختزال ٤٨
(٣,٢) صيغة الاختزال ٥٢
(٣,٣) طيف SO_2 الاهتزازي ٥٤
(٣,٤) كاي Chi لكل ذرة غير منزاحة ٥٨
(٣,٥) الخلاصة ٦٣
مسائل ٦٤
الفصل الرابع: تقنيات التحليل الطيفي الاهتزازي ٦٧
(٤,١) نظرة عامة ٦٧
(٤,٢) مطيافية تحت الحمراء ٧٠
(٤,٣) مطيافية الرامان ٧٢
(٤,٤) قاعدة الاستبعاد المتبادل ٧٤
(٤,٥) الخلاصة ٧٨
مسائل ٧٩

الفصل الخامس: طيف $Xe(O)F_4$ الاهتزازي ٨٣
(٥,١) اهتزازات الشد والثني ٨٣

(٥,٢) طيف $Xe(O)F_4$ الاهتزازي ٩١
(٥,٣) تردد المجموعات ٩٦
مسائل ٩٨

الباب الثالث: تطبيق نظرية الزمر في البناء والربط

الفصل السادس: مبادئ نظرية المدارات الجزيئية ١٠٥
(٦,١) الربط في H_2 ..... ١٠٥
(٦,٢) الربط في H_3 الخطي ١٠٧
(٦,٣) قصور المقاربة الكيفية ١١٢
(٦,٤) الخلاصة ١١٤
مسائل ١١٤
الفصل السابع H_2O – خطي أم زاوي؟ ١١٧
(٧,١) التماثل – الاتحادات الخطية المعدلة ١١٨
(٧,٢) تماثل مدارات الذرة المركزية ١٢٠
(٧,٣) مخطط مدارات H_2O الجزيئية ١٢١
(٧,٤) مخطط تعالق م.ج. $D_{\infty h}/C_{2v}$ ١٢٣
(٧,٥) الخلاصة ١٢٧
مسائل ١٢٨
الفصل الثامن NH_3 – مستوي أم هرمي؟ ١٢٩
(٨,١) H_3 خطي أم مثلثي؟ ١٣٠
(٨,٢) مخطط مدارات BH_3 الجزيئية ١٣٣
(٨,٣) ترتيبات حلقية أخرى ١٣٧

(٨,٤) الخلاصة ١٤٢
مسائل ١٤٢
الفصل التاسع: المعقدات ثمانية الأوجه ١٤٥
(٩,١) ا. خ. م. ت. للمعقدات ثمانية الأوجه ١٤٦
(٩,٢) رموز تماثل مدارات $d-$ ١٤٩
(٩,٣) معقدات القطاع p ثمانية الأوجه ١٥١
(٩,٤) معقدات الفلزات الانتقالية ثمانية الأوجه ١٥٤
(٩,٥) الربط $\boldsymbol{\pi}$ والسلسلة الكيميائية الطيفية ١٥٥
(٩,٦) الخلاصة ١٥٨
مسائل ١٥٩
الفصل العاشر: الفيروسين ١٦٣
(١٠,١) تماثل مدارت الذرة المركزية ١٦٤
(١٠,٢) ا.خ.م.ت. لأنيون خماسي الدايناييل الحلقي ١٦٥
(١٠,٣) مدارات الفيروسين الجزيئية ١٦٩
مسائل ١٧٣

الباب الرابع: تطبيق نظرية الزمر في الطيف الإلكتروني

الفصل الحادي عشر: التماثل وقوانين الانتقاء ١٨١
(١١,١) تماثل المستويات الإلكترونية ١٨١
(١١,٢) قوانين الانتقاء ١٨٤
(١١,٣) أهمية المغزل ١٨٨
(١١,٤) الأنظمة المتساوية ١٨٩

(١١,٥) خاتمة – قواعد الانتقاء للأطياف الاهتزازية ١٩٥
(١١,٦) الخلاصة ١٩٧
مسائل ١٩٨
الفصل الثاني عشر: الحدود والهيئات ١٩٩
(١٢,١) رموز الحدود ٢٠٠
(١٢,٢) تأثير مجال المتصلة – المدارات ٢٠٦
(١٢,٣) رموز تماثل هيئات d^n – افتتاحية ٢٠٨
(١٢,٤) مجالات المتصلة الضعيفة، الحدود ومخططات التعالق ٢١٤
(١٢,٥) تقسيمات رموز التماثل لهيئات d^n – الاستنتاج ٢٢٣
(١٢,٦) الخلاصة ٢٢٥
مسائل ٢٢٦
الفصل الثالث عشر: أطياف *d-d* ٢٢٧
(١٣,١) قانون بير – لامبرت ٢٢٨
(١٣,٢) قوانين الانتقاء والازدواج الانتقالي – الاهتزازي ٢٢٨
(١٣,٣) قانون الانتقاء المغزلي ٢٣٣
(١٣,٤) أطياف d–d – المعقدات ثمانية الأوجه مرتفعة الغزل ٢٣٦
(١٣,٥) أطياف d–d – المعقدات رباعية الأوجه ٢٤٠
(١٣,٦) انتقالات d–d – المعقدات منخفضة – المغزل ٢٤٣
(١٣,٧) التماثل التناقصي ٢٤٦
(١٣,٨) الخلاصة ٢٥٣
مسائل ٢٥٥
الملاحق ٢٥٧

الملحق (١) معاملات الإسقاط ٢٥٩
الملحق (٢) تحت – المستويات ورموز الحدود ٢٧٣
الملحق (٣) إجابات أسئلة التقييم الذاتي..... ٢٧٩
الملحق (٤) إجابات المسائل ٣٠٥
الملحق (٥) المختار من جداول الصفات ٣٢٧
ثبت المصطلحات ٣٣٣
أولاً: عربي – إنجليزي..... ٣٣٣
ثانياً: إنجليزي – عربي ٣٤٠
كشاف الموضوعات ٣٤٧