

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

کاربرد نظریه گروه در شیمی

کاربرد نظریهٔ گروه در شیمی

فرانک آلبرت کاتن

ترجمهٔ

دکتر ناصر صفری

دکتر منصور زاهدی

۱۳۹۵

فهرست مطالب

یادداشت مترجمان دوازده

بخش اول: اصول

۱. مقدمه.....	۳
۲. تعاریف و قضایای تئوری گروه.....	۷
۱.۲. تعریف خواص یک گروه.....	۷
۲.۲. مثال‌هایی چند از گروه‌ها.....	۹
جداول ضرب گروه.....	۹
گروه‌هایی از مرتبه ۱، ۲ و ۳.....	۱۰
گروه‌های دوری.....	۱۱
گروه‌های از مرتبه ۴.....	۱۱
گروه‌های از مرتبه ۵ و ۶.....	۱۲
۳.۲. زیرگروه‌ها.....	۱۲
۲.۴. کلاس‌ها.....	۱۴
تمرین.....	۱۶
۳. تقارن مولکولی و تقارن گروه‌ها.....	۱۷
۱.۳. نکته‌های کلی.....	۱۷
۲.۳. عناصر و اعمال تقارن.....	۱۸
تعریف اعمال تقارن.....	۱۸
تعریف عنصر تقارن.....	۱۸
۳.۳. صفحات تقارنی و انعکاس‌ها.....	۱۸
۴.۳. مرکز وارونگی.....	۲۲
۵.۳. محور ساده و چرخش حول محور ساده.....	۲۳
۶.۳. محورهای مرکب و چرخش‌های محورهای مرکب.....	۲۷
۷.۳. حاصل ضرب‌های اعمال تقارنی.....	۳۰
۸.۳. عناصر تقارن معادل و اتم‌های معادل.....	۳۳
۹.۳. روابط عمومی بین عناصر تقارن و اعمال تقارن.....	۳۴
ضرب.....	۳۴
جابه‌جایی پذیری.....	۳۶

- ۱۰.۳. عناصر تقارن و ایزومری نوری ۳۶
- آیا استثنا هم هست؟ ۴۰
- ۱۱.۳. گروه‌های نقطه‌ای تقارن ۴۰
- مولکول‌های خطی ۴۶
- ۱۲.۳. تقارن‌های با چندین محور از درجهٔ بالا ۴۷
- پنج جامد افلاطونی ۴۷
- ۱۳.۳. کلاس‌های اعمال تقارن ۵۴
- ۱۴.۳. روشی منظم و مرحله‌ای برای دسته‌بندی کردن تقارن مولکول‌ها ۵۸
- ۱۵.۳. مثال‌های نمایشی ۶۰
- مثال ۱. H_2O ۶۱
- مثال ۲. NH_3 ۶۱
- مثال ۳. آلن (شکل ۱۱.۳) ۶۱
- مثال ۴. H_2O_2 شکل (۱۲.۳) ۶۲
- مثال ۵. ۱، ۳، ۵، ۷-تترامتیل‌سیکلوآکتاتتران (شکل ۱۳.۳) ۶۳
- مثال ۶. سیکلوآکتاتتران (شکل ۱۴.۳) ۶۳
- مثال ۷. بنزن ۶۴
- مثال ۸. PF_5 (دوهرمی مثلثی) ۶۴
- مثال ۹. فروسن (شکل ۱۵.۳) ۶۵
- تمرین‌ها ۶۶
۴. نمایش گروه‌ها ۷۳
- ۱.۴. اظهارنظر مقدماتی دربارهٔ ماتریس‌ها و بردارها ۷۳
- مورد خاصی از ضرب ماتریس‌ها ۷۳
- شناسه‌های ماتریس‌های مزدوج ۷۴
- نمایشی ماتریسی برای تبدیلات هندسی ۷۵
- بردارها و حاصل ضرب عددی آن‌ها ۸۱
- ۲.۴. نمایش‌های گروه ۸۲
- ۳.۴. قضیهٔ مهم تعامد و نتایج حاصل از آن ۸۶
- پنج قانون مهم ۸۷
- مثال‌های نمایشی از این پنج قانون ۸۹
- یک ارتباط عملی مهم ۹۱
- ۴.۴. جدول‌های شناسه ۹۴
- ۵.۴. نمایش‌های گروه‌های دوری ۱۰۰
- تمرین‌ها ۱۰۴

۱۰۵	۵. تئوری گروه و مکانیک کوانتوم.....
۱۰۵	۱.۵. توابع موج؛ اساس نمایش‌های کاهش‌ناپذیر.....
۱۱۰	۲.۵. حاصل ضرب مستقیم.....
۱۱۲	چگونه از حاصل ضرب‌های مستقیم استفاده می‌شود؟.....
۱۱۴	۳.۵. تشخیص عناصر ماتریسی غیرصفر.....
۱۱۴	عناصر انرژی.....
۱۱۵	احتمالات انتقال در طیف مولکول‌ها.....
۱۱۷	مثال تشریحی.....
۱۱۸	تمرین‌ها.....

۱۱۹	۶. ترکیب‌های خطی تقارن سازگار.....
۱۱۹	۱.۶. اظهارات مقدماتی.....
۱۲۰	۲.۶. استنتاج عملگرهای تصویری.....
۱۲۱	تشریح کاربردی از عملگر تصویری کامل.....
۱۲۵	عملگر تصویر «ناکامل».....
۱۲۶	۳.۶. استفاده از عملگرهای تصویری در بنا کردن SALC‌ها.....
۱۲۶	SALC‌هایی که فقط به نمایش‌های یک‌بعدی تعلق دارند: پیکربندی سیگما در C_4H_4
۱۲۹	موردی در ارتباط با نمایش دوبعدی: پیکربندی سیگما در $PtCl_4^{2-}$
۱۳۱	سیستم حلقوی π : اوربیتال‌های π برای گروه سیکلوپروپنیل.....
۱۳۳	یک آسان‌سازی فراگیر.....
۱۳۶	تمرین‌ها.....

بخش دوم: کاربردها

۱۳۹	۷. نظریه اوربیتال مولکولی و کاربردهای آن در شیمی آلی.....
۱۳۹	۱.۷. اصول کلی.....
۱۴۰	تقریب LCAO.....
۱۴۲	تقریب هوکل.....
۱۴۳	نمودار ترازهای انرژی.....
۱۴۴	قواعد هوند و اصل طرد.....
۱۴۴	ویژگی اوربیتال‌های پیوندی.....
۱۴۶	۲.۷. فاکتورگیری تقارنی در معادلات سکولار.....
۱۴۸	۳.۷. سیستم‌های حلقه کربنی.....
۱۵۳	انرژی عدم استقرار (رزونانس).....
۱۶۱	قاعده $4n + 2$
۱۶۳	۴.۷. موارد فراگیرتری از تشکیل پیوند π LCAO-MO.....

۱۶۳	تترامتیلن سیکلوبوتان
۱۷۰	بای سیکلوآکتاترایان
۱۷۶	۵.۷. نمونه حل شده: نفتالین
۱۸۱	۶.۷. برانگیختگی های الکترونی نفتالین: قواعد انتخاب و برهم کنش پیکربندی
۱۸۳	آرایش های برانگیخته تک الکترونی پایینی
۱۸۴	قواعد انتخاب و قطبش ها
۱۸۴	برهم کنش پیکربندی
۱۸۶	۷.۷. پیوند سه مرکزی
۱۸۷	پیوند سه مرکزی باز
۱۸۹	تعمیم نتایج
۱۹۳	پیوند سه مرکزی بسته
۱۹۴	۸.۷. «قواعد انتخاب» تقارنی برای واکنش های حلقه سازی
۱۹۶	دیمر شدن اتیلن
۲۰۱	واکنش دیلز-آلدر
۲۰۴	حلقه زایی درون مولکولی: تبدیل بوتادی ان سیکلوبوتان
۲۰۸	تمرین ها
۲۱۱	۸. نظریه اوربیتالی مولکولی برای ترکیب های معدنی و آلی- فلزی
۲۱۱	۱.۸. مقدمه
۲۱۱	۲.۸. خواص تبدیلی اوربیتال های اتمی
۲۱۷	۳.۸. اوربیتال های مولکولی برای پیوند σ در مولکول های AB_n : مورد چهاروجهی AB_4
۲۲۱	۴.۸. اوربیتال های مولکولی برای پیوند σ در مولکول های دیگر AB_n
۲۲۶	مختصری درباره دیگر مولکول های AB_n
۲۳۰	۵.۸. اوربیتال های هیبریدی
۲۳۵	اوربیتال های هیبریدی در موارد مهم دیگر
۲۳۵	۶.۸. اوربیتال های مولکولی برای پیوند π در اوربیتال های AB_n
۲۳۹	۷.۸. ترکیبات قفسی و خوشه ای
۲۴۰	بوران های پلی هدرال (چندوجهی): $B_6H_6^{2-}$
۲۴۴	خوشه های کربونیل فلزی چندوجهی: $Os_6(CO)_{18}^{2-}$ ، نمادی آغازین
۲۴۶	افزودن گروه های درپوش
۲۴۷	شمارش الکترونی کل
۲۴۹	۸.۸. اوربیتال های مولکولی برای ترکیبات ساندویچی فلزی
۲۵۰	فروسن
۲۵۵	دی بنزن کرومیوم
۲۵۷	بنزن کرومیوم تری کاربونیل

۲۵۹.....	سیکلوپنتادینیل منگنز تری کربونیل.....
۲۶۰.....	تمرین‌ها.....
۲۶۳.....	۹. نظریه میدان لیگاند.....
۲۶۳.....	۱.۹. دیدگاه‌های مقدماتی.....
۲۶۴.....	۲.۹. ساختار الکترونی اتم‌ها و یون‌های آزاد.....
۲۶۴.....	توابع موجی و اعداد کوانتومی برای الکترون تنها.....
۲۶۷.....	اعداد کوانتومی برای اتم‌های چندالکترونی.....
۲۷۰.....	۳.۹. شکافتگی سطوح و ترم‌ها در محیط شیمیایی.....
۲۷۶.....	۴.۹. ساختن دیاگرام سطوح انرژی.....
۲۸۱.....	روش کاهش تقارن.....
۲۸۵.....	دیاگرام سطوح انرژی در محیط چهاروجهی.....
۲۸۵.....	فرمالیته حفره.....
۲۸۷.....	روابط کلی تر.....
۲۹۰.....	دیاگرام سطوح انرژی تقارن‌های پایین‌تر.....
۲۹۱.....	ارتباط دیاگرام سطوح انرژی با ویژگی‌های طیفی و مغناطیسی کمپلکس‌ها.....
۲۹۴.....	۵.۹. تخمین انرژی اوربیتال‌ها.....
۲۹۵.....	نظریه میدان بلور.....
۳۰۰.....	نظریه میدان لیگاند.....
۳۰۱.....	مقایسه با نظریه اوربیتال مولکولی.....
۳۰۲.....	۶.۹. قواعد انتخاب و قطبش‌پذیری.....
۳۰۲.....	کمپلکس‌های با مرکز تقارن، کوپلاژ ارتعاشی-الکترونی.....
۳۰۵.....	قطبش ارتعاشی-الکترونی.....
۳۰۸.....	کمپلکس‌های بدون مرکز تقارن.....
۳۰۹.....	قطبش‌پذیری انتقالات مجاز الکترونی.....
۳۱۰.....	۷.۹. گروه‌های دوتایی.....
۳۱۶.....	تمرین‌ها.....
۳۱۷.....	۱۰. ارتعاش‌های مولکولی.....
۳۱۷.....	۱.۱۰. اظهارات مقدماتی.....
۳۱۸.....	۲.۱۰. تقارن ارتعاش‌های عادی.....
۳۲۲.....	۳.۱۰. تعیین گونه‌های تقارنی شیوه‌های عادی ارتعاشی.....
۳۲۹.....	۴.۱۰. مشارکت مختصات درونی معین در شیوه‌های عادی.....
۳۳۲.....	۵.۱۰. چگونگی محاسبه ثابت‌های نیرو: روش ماتریسی F و G
۳۳۳.....	مختصات تقارنی.....
۳۳۵.....	ماتریس F

۳۳۸ ماتریس G
۳۴۰ ۶.۱۰. قواعد انتخاب برای انتقالات اصلی ارتعاش
۳۴۴ ۷.۱۰. نمونه‌های توصیفی
۳۴۹ $trans - N_4F_4$
۳۵۰ مولکول‌های چهاروجهی، مانند متان
۳۵۱ مولکول‌های هشت‌وجهی، مانند SF_6
۳۵۳ ۸.۱۰. برخی اثرهای ویژه مهم
۳۵۳ قاعده طرد
۳۵۳ رزونانس فرمی
۳۵۷ آثار حالت جامد
۳۶۲ تمرین‌ها
۳۶۵ ۱۱. تقارن بلورشناسی
۳۶۵ ۱.۱۱. مقدمه
۳۶۶ تقارن‌های یک‌بعدی
۳۶۷ ۲.۱۱. مفهوم یک شبکه‌در دو بُعد
۳۷۱ تقارن چرخشی شبکه‌های دوبعدی (2D)
۳۷۵ مثال نمایشی
۳۷۶ ۳.۱۱. تقارن‌های فضایی دوبعدی
۳۸۰ نمودارهای تقارن‌های دوبعدی (2D)
۳۸۶ ۴.۱۱. شبکه‌های سه‌بعدی و تقارن‌هایشان
۳۹۳ ۵.۱۱. تقارن بلور: ۳۲ گروه نقطه‌ای بلوری
۳۹۴ عناصر تقارن نقطه‌ای و کاربردشان برای بلورها
۳۹۶ ۳۲ گروه نقطه‌ای بلورشناسی
۳۹۹ ۶.۱۱. ارتباط بین تقارن شبکه، تقارن بلور و تقارن پراش
۴۰۲ ۷.۱۱. اعمال و عناصر تقارن بیشتر: صفحات سرشی و محورهای پیچی
۴۰۵ نمادهای استاندارد برای عناصر تقارن
۴۰۸ ۸.۱۱. ۲۳۰ گروه فضایی سه‌بعدی
۴۱۵ تمرین‌های نمایشی
۴۱۹ ۹.۱۱. گروه‌های فضایی و بلورشناسی اشعه X
۴۳۰ تمرین‌ها
۴۳۵ پیوست
۴۴۷ واژه‌نامه فارسی-انگلیسی
۴۵۱ واژه‌نامه انگلیسی-فارسی
۴۵۵ نمایه

یادداشت مترجمان

ویرایش کتاب کاربرد نظریه گروه در شیمی، نوشته آلبرت کاتن، در سال ۱۳۸۳ با ترجمه اینجانبان در تیراژ ۳۰۰۰ نسخه در انتشارات «پیام مؤلف» منتشر شد و با استقبال گسترده همکاران و دانشجویان شیمی مواجه شد. این امر ما را برآن داشت که چاپ جدید کتاب را، با دقت بیشتری و با رفع مشکلات چاپی موجود در آن و با ویرایش جدید، در انتشارات دانشگاه شهید بهشتی، منتشر کنیم. این نسخه جدید، افزون بر دقت وافر مترجمان و ویراستار در رفع مشکلات پیشین، براساس آخرین نسخه اصلی منتشر می‌شود. امیدواریم که تلاش حاضر مقبول اهل نظر و دانشجویان عزیز افتد. بر خود لازم می‌دانیم از تلاش مستمر و موشکافانه سرکار خانم آذرمه سنجری، در انتشارات دانشگاه شهید بهشتی، و سرکار خانم ندا نوری برای دقت در ویرایش متن ترجمه و رفع مشکلات چاپی، و سرکار خانم سمیرا دهقان برای حروفچینی و صفحه‌آرایی نهایی و همچنین خانم ونوس قدیمی برای بازبینی متن نهایی کمال تشکر را مبذول داریم. امیدواریم این دقت و تلاش موجب شود که ویراست جدید، برای استفاده همکاران و دانشجویان آن‌طور که شایسته است، روان باشد و کمترین اشتباه را برای استفاده مخاطبان، همکاران و دانشجویان این رشته داشته باشد.

ناصر صفری- منصور زاهدی

۱۳۹۵

بخش اول

اصول

شیمی‌دان‌های تجربی در مطالعات و کارهای روزانه خود با مشاهده پدیده‌ها، بیشتر با فهم و تفسیر مشاهدات ترکیبات شیمیایی سر و کار دارند. هم‌اکنون شیمی دانشی بسیار گسترده است و به منظور وارد شدن در آن و کارهای تجربی مولد، شخص باید آگاهی بسیاری از شیمی توصیفی و تکنیک‌های تجربی و آزمایشگاهی داشته باشد. این امر زمان چندانی برای صاحب‌نظر شدن در مسائل نظری این دانش باقی نمی‌گذارد. برای کارهای نظری، بنیادی و خلاق به آموزش گسترده در ریاضی و فیزیک نیاز است که شاخه تخصصی مستقلی را در علم شیمی شامل می‌شود. با وجود این، هنوز اگر شخص بخواهد از آزمایش صرف فراتر رود، باید چارچوبی نظری در ذهن خود داشته باشد. این روش نظری پایه‌ای است تا شخص بتواند آزمایش‌های تجربی خود را فرمول‌بندی ذهنی کند و به تفسیر صحیح آن‌ها بپردازد. فهم ایده‌هایی که از تئوری حاصل می‌شوند برای توجیه مولکول‌ها یا گروه اتم‌ها ضروری است.

در آموزش دادن به دانشجویان رشته شیمی و آموزش خودمان، مسئله این است که تصمیم بگیریم تا چه حد و چه نوعی مطالعات تئوری مطلوب است. به عبارت دیگر، شیمی‌دان تجربی باید تا چه میزان روی مطالعات تئوری وقت بگذارد و در چه نقطه‌ای باید متوقف شود و بگوید: «زمانی فراتر از این برای سپری کردن ندارم». البته پاسخ به این پرسش، بسته به گرایش خاص کار تجربی و شخص آزمایش‌کننده، متغیر خواهد بود. در برخی موضوعات، نظریه‌های نسبتاً پیشرفته به صرفه نیست. در برخی دیگر، نگاهی گذرا به جنبه‌های نظری قضایا مفید و کافی است. به هر حال، باید اذعان کنیم که برای بیشتر شاخه‌های شیمی، نظریه مکانیک کوانتوم مولکولی، که تئوری پیوند شیمیایی و دینامیک مولکولی است، اهمیت پایه‌ای دارد.

همان‌طور که در فصل پنجم خواهیم دید، تعداد و انواع سطوح انرژی‌ای که ممکن است یک اتم یا مولکول داشته باشد به‌طور دقیق و اختصاصی با محیط اطراف اتم یا تقارن مولکول مشخص می‌شود. بنابراین، منحصراً از نظرگاه تقارن، همیشه می‌شود گفت صورت‌های کیفی مسئله چیست. همچنین می‌توانیم بدون هیچ محاسبه کمی، تعداد سطوح انرژی و اندرکنش و

انتقال بین آن‌ها را تخمین بزنیم. به عبارت دیگر، فقط ملاحظات تقارنی پاسخی کامل و قطعی به این پرسش می‌دهد که «چه چیزی ممکن و چه چیزی کاملاً ناممکن است». با وجود این، فقط با توسل به ملاحظات تقارنی، نمی‌شود گفت که امکان انجام هر یک از احتمالات موجود چقدر است. در اصل، تقارن به ما می‌گوید که باید دو سطح انرژی از سیستم متفاوت باشد، اما صرفاً با اندازه‌گیری یا محاسبات رایانه‌ای می‌توانیم مشخص کنیم که این اختلاف چه مقدار است. علاوه بر این، تقارن می‌تواند به ما بگوید که فقط باندهای جزئی خاصی در طیف الکترونی یا ارتعاشی روی می‌دهد، اما برای تعیین انرژی و شدت این باندهای جزئی به محاسبه نیاز است. در اینجا ذکر مثال‌هایی دربارهٔ مطالب مطرح‌شده مفید است. بگذارید از هر پنج فصل کاربردی در قسمت II، مثالی انتخاب کنیم. در فصل هفتم، خواص تقارنی اوربیتال‌های مولکولی با تأکید بر اوربیتال‌های مولکولی π هیدروکربن‌های غیراشباع بررسی می‌شود. هرچند سیستم‌های دیگری نیز بررسی شده‌اند. تلاش بر این بوده است تا نشان داده شود که چگونه می‌شود برای مولکول‌هایی که دارای اوربیتال‌های بسیارند و بالقوه معادلات سکولار از درجهٔ بالا دارند، معادلات مربوط به آن‌ها را با استفاده از ملاحظات تقارنی، بسیار ساده کرد. همچنین مشخص می‌شود که چگونه می‌شود با توسل به ملاحظات تقارنی، قوانین بسیار ساده‌ای را بسط داد که تعمیم‌پذیر به واکنش‌های همزمان باشد؛ قواعدی که قواعد وودوارد-هافمن^۱ نامیده می‌شود. در فصل هشتم، نگرش اوربیتال مولکولی به مولکول‌های از نوع AB_n مطرح شده است. در فصل نهم، ملاحظات تقارنی برای توصیف اوربیتال‌های داخلی در نظریهٔ میدان لیگاند و بلور در کمپلکس‌ها توسعه داده شده است. در فصل دهم، نشان داده شده است که فقط با استفاده از ملاحظات تقارنی می‌شود تعداد ارتعاشات پایه را در یک مولکول پیش‌بینی کرد. برای مولکول‌ها با تقارن خاص می‌شود وضعیت آن‌ها را در طیف‌های مادون قرمز و رامان و نقشی که پیوندهای گوناگون و زوایای بین پیوندی در ایجاد این طیف‌ها بازی می‌کنند، تعیین کرد. مقدار واقعی فرکانس به نیروهای بین‌اتمی در مولکول بستگی دارد و این را نمی‌توان از تقارن مولکول تشخیص داد. با وجود این، روش استفاده از محدودیت‌های تقارنی برای پایه‌ریزی معادلات لازم در محاسبات در شکل پذیرفتنی آن، یعنی روش ماتریس $(F - G)$ با جزئیات ارائه شده است. در فصل یازدهم، خواص تقارنی ردیف‌های گسترش یافته یا به عبارتی، گروه‌های فضایی در عوض گروه‌های نقطه‌ای بیان شده است. چون در سال‌های اخیر، کاربرد بلورسنجی اشعهٔ X توسط شیمی‌دان‌ها به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. هیچ شیمی‌دانی در رشته‌ای که با ترکیبات بلوری سر و کار دارد، بدون دانشی عام از شرایط تقارنی حاکم بر تشکیل جامدات بلوری، تمامی ابزار لازم را برای تحقیق یا خواندن منابع علمی در اختیار ندارد. بدین منظور، کمترین میزان دانش پایهٔ این موضوع در فصل یازدهم پوشش داده شده است.

1. Woodward- Hoffmann

هدف اصلی این کتاب توصیف روش‌هایی است که با آن می‌شود به اطلاعات لازم از طریق تقارن دست یافت. برای فهم این مطالب کافی است دانشی سطحی از مکانیک کوانتوم داشته باشیم. هرچند در برخی موارد از کاربردهای تقارن، نامعقول و غیرطبیعی است که همهٔ ملاحظات کمی را متعصبانه نادیده بگیریم. بنابراین طبیعی است که در فصل اوربیتال مولکولی، برای تعیین تقارن‌های مولکولی ممکن کمی پیش‌تر رویم و توضیح دهیم که چطور انرژی این اوربیتال‌ها تخمین زده می‌شود یا چطور می‌شود ترکیبات خطی مناسب را به دست آورد. به همین روش، مطلوب است که در مبحث تئوری میدان لیگاند برخی ایده‌ها را، که جنبهٔ کمی دارد، معرفی کنیم. به ضرورت، فرض شده است که خوانندهٔ این کتاب با مفاهیم پایهٔ تئوری کوانتومی تا اندازه‌ای آشنایی دارد. انتظار می‌رود خواننده مفهوم کلی معادلات موج، اهمیت اپراتور هامیلتونی^۱، معنی فیزیکی تابع موج و مسائلی نظیر آن را بداند، هرچند نیازی نیست که با جزئیات علمی محاسبات ریاضی آن آشنا باشد. حتی آگاهی به محتوای یک کتاب کیفی، مانند کتاب ظرفیت^۲ اثر کولسن^۳، کفایت می‌کند، البته هرچند دانش بیشتر در زمینه‌های بالا بدون فایده نیست. دیدگاه‌های مطرح‌شده در زمینهٔ برنامهٔ این کتاب ممکن است برای خوانندگان آینده‌نگر مفید باشد. این کتاب به دو بخش تقسیم شده است. بخش نخست که شامل فصل‌های یک تا شش است و اصولی را پوشش می‌دهد که پایه‌ای برای ارائهٔ کاربردها است. کاربردها در بخش دوم، در فصل‌های هفت تا یازده مطرح شده است. مطالب بخش نخست به گونه‌ای نوشته شده است که به هم مربوط است و باید به ترتیب خوانده شود، بدین مفهوم که هر فصل مطالبی را بیان می‌کند که پایه‌ای برای فهم مطالب فصل آینده است. با وجود این در بخش دوم، هدف این بوده است که تا حد ممکن، هر فصل مستقل از فصل‌های دیگر باشد، بدون اینکه مطالب بی‌مورد بیهوده تکرار شود. البته هر فصل از بخش دوم کاملاً به مطالب بخش نخست وابسته است. روال این کتاب به نفع کسانی است که می‌خواهند صرفاً کاربردی ویژه را مطالعه کنند، زیرا می‌توانند مستقیم به بخش مورد نظر رجوع کنند. همچنین به استنادانی کمک می‌کند که فرصت کافی برای ارائهٔ مطالب یک درس را ندارند تا به انتخاب و آموزش کاربردهای ضروری‌تر بپردازند یا اگر وقت کافی داشته باشند ترتیب متفاوتی برای بیان مطالب در پیش بگیرند.

برخی نکات تخصصی در ضمیمه‌ها ارائه شده است تا از طولانی شدن بحث اصلی پرهیز شود. هرچند، برخی از جدول‌های مفید در ضمیمه‌ها گنجانده شده است. در پایان، ضمیمهٔ IX فهرست مراجعی را که در بخش دوم برای هر پنج فصل به‌طور مجزا آمده است، ارائه می‌کند تا از این طریق بشود مبحث‌ها و مثال‌های تحقیقاتی بیشتری برای کاربردهای گوناگون یافت.

1. Hamiltonian
3. Coulson

2. Valence

تعاریف و قضایای تئوری گروه

۱.۲. تعریف خواص یک گروه

گروه مجموعه‌ای از عناصر است که با قوانین معینی به هم مربوط است. برای بحث دربارهٔ عناصری که گروه را تشکیل می‌دهند، نیازی نیست ماهیت آن عناصر یا اهمیت فیزیکی خاص آن‌ها را مشخص کنیم. البته در این کتاب، گروهی مورد توجه قرار می‌گیرد که از مجموعهٔ اعمال تقارن یک مولکول یا بلور تشکیل شده است. با وجود این، تعاریف اساسی و قضایای تئوری گروه کاملاً عام است. برای اینکه هر مجموعه از عناصر یک گروه ریاضی تشکیل دهد، شرایط زیر با قوانین زیر باید رعایت شود.

۱. حاصل ضرب هر دو عنصر در یک گروه و مربع هر عنصر، باید عنصری از گروه باشد. به منظور اینکه این شرایط معنادار باشد، باید در مورد معنای اصطلاحات ضرب و حاصل ضرب توافق کرد. احتیاجی نیست که آن‌ها همان معنای معمول خود را در ریاضی و جبر داشته باشند. شاید بهتر باشد اصطلاح «ترکیب کردن» را به جای «ضرب کردن» و «ترکیب» را به جای حاصل ضرب به کار ببریم تا از هرگونه ربط غیرضروری و احتمالی بپرهیزیم. فعلاً به هیچ قانونی برای ترکیب عناصر ملزم نمی‌شویم، بلکه فقط می‌گوییم اگر A و B دو عنصر یک گروه باشد، ترکیب کردن آن‌ها را به سهولت با AB یا BA نشان می‌دهیم. این سؤال فوراً به ذهن متبادر می‌شود که آیا هیچ اختلافی میان AB و BA هست؟ در جبر معمولی تفاوتی ندارد، لذا می‌گوییم ضرب خاصیت جابه‌جایی دارد. به این معنا که $xy = yx$ ، یا $۳ \times ۶ = ۶ \times ۳$. در تئوری گروه، قانون جابه‌جایی همیشه رعایت نمی‌شود. بنابراین، AB ممکن است C باشد در حالی که BA ممکن است D را بدهد، به طوری که C و D دو عنصر دیگر از گروه است. با وجود این، گروه‌هایی هست که در آن‌ها عمل ترکیب جابه‌جایی‌پذیر است و چنین گروه‌هایی را گروه‌های آبلی می‌نامند. چون در کل، عمل ترکیب جابه‌جایی‌پذیر نیست. لازم است نشان دهیم وقتی عنصر B در عنصر A ضرب می‌شود منظور AB است یا BA . در مورد AB گفته می‌شود که B به وسیلهٔ A از چپ ضرب شده است و در مورد دوم، B به وسیلهٔ A از راست ضرب شده است.