

Szimmetriák

SZAKDOLGOZAT

Pataki Noémi Krisztina

Matematika BSc. Matematika tanári Szakirány

Témavezető: Szabó Csaba, egyetemi docens
ELTE TTK Algebra és Számelméleti Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Budapest, 2011

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	1
1. Bevezetés	2
2. Csoportelmélet	3
3. Szimmetriacsoportok a kémiában	5
3.1. Alapfogalmak	5
3.2. Szimmetriaelemek, szimmetriaműveletek	7
3.3. Molekuláris szimmetriacsoportok	16
4. A szimmetriacsoportok gyakorlati alkalmazása	27
Irodalomjegyzék	30

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm a segítséget témavezetőmnek, Szabó Csabának, aki rugalmasságával, tanácsaival és útmutatásaival nagyban hozzájárult a szakdolgozatom létrejöttéhez.

Köszönöm Császár Attilának (ELTE TTK Fizikai Kémiai Tanszék), aki a szakdolgozatot érintő kémiai kérdésekben nyújtott segítséget.

És végül köszönöm mindazoknak, akik elviseltek ebben a számomra stresszes időszakban.

1. Bevezetés

„Most még egy nép ez, és mindnyájuknak egy a nyelve. [...] Menjünk csak le, és zavarjuk ott össze a nyelvüket, hogy ne értsék egymás nyelvét! Így szélesztette szét őket az Úr az egész föld színére...”
(Mózes első könyve 1;6-8)

A XV. század polihisztorai a legkülönbözőbb tudományokban is jártasak voltak. A tudományok ma már annyira fejlettek, annyira árnyaltak, hogy senki sem lehet igazi polihisztor, sőt már az is ritka, hogy valaki két különböző tudományágban igazán jártas legyen. A különböző tudományágak így igencsak eltávolodtak egymástól.

A természettudományok mindegyike használja a matematika valamely területét, de egészen más jelölésrendszerrel, szóhasználattal vagy szemlélettel. A kémiai szakirodalom például sokszor nem precíz, a jelölés terén nem következetes. Matematikus szemmel szinte olvashatatlan. Hasonlóan egy vegyész számára a matematikai szakirodalom túlságosan elvont, és inkább tűnik szőrszálhasogatónak, mint precíznek. És még ha túl is jutunk ezen a problémán, ugyanazt a fogalmat egészen máshogy hívja a két tudomány, és egészen máshogy is jelöli. Talán nem túlzás azt mondani, hogy a különböző tudományokat más nyelven beszélnek. Emiatt a matematikát alkalmazó tudományokban lehetnek olyan problémák, melyek megoldása a matematikában ismert, csak még senki nem fordította le az adott tudomány nyelvére.

A kémia tudományán belül több terület épül közvetlenül a matematikára. A molekulák szimmetriájának leírása például csoportelmélettel történik.

A dolgozat célja tehát, hogy egyfajta szótárt hozzon létre vegyészek és matematikusok között, legalábbis a kémiában használt csoportelmélet területén belül. A dolgozat létrejötte lehetővé tehetné a vegyészek és a matematikusok közti kapcsolat kialakítását, esetleg egy kutatócsoport alapítását.

2. Csoportelmélet

Ez a fejezet rövid áttekintést nyújt a dolgozatban későbbiekben felhasznált matematikai háttérismeretekről. Erre azért van szükség, mert a dolgozat összekötőkapocsnak készül vegyészek és matematikusok számára, ezért lehetővé kell tennünk vegyészek számára is a leírtak megértését.

Csoportnak nevezünk egy G halmazt, melyen definiálva van egy olyan $*$ kétváltozós, asszociatív művelet, melyre nézve a halmaznak létezik egy e neutrális eleme, és minden $a \in G$ esetén létezik olyan $b \in G$ elem, hogy $a * b = b * a = e$. A b elem az a inverze.

Egy csoport részalmazáról azt mondjuk, hogy részcsoporthot alkot, ha zárt a csoportműveletre. Ezt a fogalmat a kémiai szakirodalomban alcsoportnak nevezik. Ez a szóhasználat is azt mutatja, hogy a matematika és a kémia már régen nincs kapcsolatban egymással, hisz a matematikában ezt a kifejezést csak a régebbi szakkönyvek használják.

A két csoport közti kölcsönösen egyértelmű, művelettartó leképezést izomorfizmusnak nevezzük. Két csoport akkor izomorf, ha létezik köztük izomorfizmus. Csoportelméleti szempontból az izomorf csoportok azonosak, így egy csoport viselkedését egy vele izomorf csoporton keresztül vizsgálhatjuk. Kémiai szempontból a csoportba tartozó elemek, vagyis a konkrét geometriai transzformációk is jelentőséggel bírnak. Ezért jelen dolgozatban két csoportot akkor mondunk azonosnak, ha ugyanazok az elemei.

Egy csoportot véges csoportnak nevezünk, ha véges sok eleme van. Véges csoportok esetében definiáljuk a csoport rendjét, amely egyenlő a csoport elemeinek számával.

A kémiában használt szimmetriacsoportok között nem csak véges csoportok vannak, a gyakorlatban használtak azonban mind végesek. Jelen dolgozatban csak ezeket tárgyaljuk.

A véges csoportok elemeinek nyilván véges sok hatványa létezik. Egy a elem különböző hatványainak számát az elem rendjének nevezzük, és $o(a)$ -val jelöljük. Ilyenkor $a^{o(a)} = e$.

Abel-csoportnak nevezzük az olyan csoportot, amelyben a csoportművelet kommutatív.

Egy csoport generátorrendszerének nevezzük azt a halmazt, melynek elemeiből a csoportművelet segítségével a csoport összes eleme előállítható. Ciklikus csoportnak nevezzük azokat a csoportokat, amelyek generálhatóak egyetlen elemükkel.

3. Szimmetriacsoporthok a kémiában

Mint azt a bevezetőben említettük, a kémia is használ matematikai eszközöket, többek között a csoportelméletet. A csoportelmélet alkalmazása segít a vegyészeknek az egyes molekulák szimmetriájának leírásában. Ennek gyakorlati jelentősége is van: a vegyületek fizikai tulajdonságai nagy mértékben függenek molekuláik szimmetriájától.

Ennek a fejezetnek a célja, hogy a kémiában használt szimmetriacsoporthokat megismerjük és matematikailag elemezzük. Elsősorban algebrai leírásra törekszünk, a teljeskörű geometriai leírástól azért tekintünk el, mert ez meghaladná a dolgozat terjedelmét. A kémiában használt csoportelméleti fogalmak tárgyalása során először a vegyészek által használt definíciót tüntetjük fel írógép típusú betűkkel ¹. A definíciók leírása során a vegyészek nem törekszenek teljes precizitásra, mert vegyész műveltségük segítségével a kevésbé precíz definíciók is csak egyféleképpen érthetőek. Ezért, ahol szükséges, groteszk betűtípussal feltüntetünk egy matematikailag precíz definíciót is. A dolgozat során használt jelölések eltérhetnek az egyes szakirodalmakban használt jelölésektől, mert a kémiai szakirodalom ebben nem egységes.

3.1. Alapfogalmak

A most következő részben a vegyészek által használt alapfogalmakat magyarázzuk illetve definiáljuk. A vegyészek nem definiálnak minden általuk használt fogalmat, mivel pontosan tudják enélkül is, hogy miről van szó. Az ebben a részben található fogalmak közül a legtöbb nincs definiálva, ezért itt nem is tüntetünk fel külön kémiai definíciót.

¹A kémiában használt definíciókat a következő szakkönyvekből idézzük:
Török Ferenc, Pulay Péter: *Elméleti kémia I.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1999;
Tasi Gyula: *Elméleti kémia*, Szegedi Egyetemi Kiadó, Szeged 2009.

Molekulák ábrázolása. A legtöbb molekulában több eltérő minőségű és méretű atom található. Ábrázolásakor azonban elsősorban az egyes atomok helyét vesszük figyelembe, minőségüket csak a megkülönböztetés erejéig. Ez azt jelenti, hogy az egymástól különböző atomokat megkülönböztetjük egymástól, de ábrázolásakor nem tüntetjük fel, hogy pontosan milyen atomról van szó. Például a metánmolekula (CH_4) ábrázolásakor megkülönböztetjük a hidrogénatomokat a szénatomtól, de nem tüntetjük fel, hogy hidrogén- illetve szénatomról van szó. Így ugyanúgy ábrázoljuk, mint például a szén-tetraklorid molekuláját (CCl_4). A molekula ismeretéhez fontos még tudni, hogy mely atomok között található kémiai kötés. A kémiai kötés a két atom között fellépő vonzó kölcsönhatás. Különböző atomok között különböző kötések találhatóak, ezért a kötések is megkülönböztetjük egymástól. A molekula ábrázolásakor tehát az atomokat térben elhelyezkedő pontok, a kötések pedig a pontok között húzódó élek formájában ábrázoljuk. Ennek előnye, hogy az egyes atomok helyzete egy koordinátahármassal írható le.

Magelrendeződés, magkonfiguráció. Az egyes molekulákban több fajta atom található. Ezek egy része minőségileg megkülönböztethető. Az atomok között kémiai kötések találhatóak. Az atomok minőségüktől és a kötések típusától függően szabadon mozognak, nem lehet meghatározni minden pillanatban az egymáshoz viszonyított elrendeződésüket. Azonban kimutatták, hogy nagy valószínűséggel egy fix elrendeződés körül végeznek rezgő mozgást, és ez csak akkor változik meg, ha a molekulával energiát közlünk (például hő, vagy fény formájában). Vagyis a molekula jó közelítéssel leírható egy merev alakkal, amit magelrendeződésnek hívunk.

Szimmetriaművelet, szimmetriaoperátor. Egy molekulán elvégzett geometriai transzformációt műveletnek hívjuk. Az egyes molekulákon úgy végezhetők el bizonyos műveletek, hogy az így nyert magelrendeződés minőségileg megkülönböztethetetlen a kiindulástól, vagyis minden atomot azonos minőségű atomba, valamint minden kötést azonos kötésbe képez. Ezeket a műveleteket a molekulához tartozó szimmetriaműveletnek vagy szimmetriaoperátornak nevezzük.

Szimmetriaelemek. Az egyes szimmetriaműveletek megfeleltethetők egy szimmetriaelemnek, amely általában egy geometriai elemet jelöl, amelyhez viszonyítva a műveletet elvégezzük. Így például a síkra való tükrözés műveletét egy konkrét tükörsíkkal feleltetjük meg, melyre a tükrözés vonatkozik, a forgatás műveletét pedig egy egyenessel, mely a forgatás tengelye. A kémiai szakirodalom egy része nem következetes a szimmetriaoperátor és a szimmetriaelem megkülönböztetésében. További hibája a kémiai szakirodalomnak, hogy a szimmetriaelemet geometriai elemként definiálja, de az azonosság szimmetriaművelete esetén nem rendel hozzá geometriai elemet. A legtöbb szimmetriaművelet esetén a geometriai transzformáció fixpontjainak halmaza adja a megfelelő szimmetriaelemet. Definícióként mégsem mondhatjuk ki, mert látni fogjuk, hogy ez alól a tükrözéses forgatás szimmetriaművelete kivételt képez.

Pontcsoport, szimmetriacsoport. Az egyes molekulákon elvégezhető szimmetriaműveletek csoportot alkotnak. Ezt nevezzük a molekula pontcsoportjának vagy molekuláris szimmetriacsoportnak.

3.2. Szimmetriaelemek, szimmetriaműveletek

Ahhoz, hogy az egyes szimmetriacsoportokat matematikailag értelmezzük, először ismernünk kell a kémiában használt szimmetriaelemeket, illetve az ezeknek megfeleltethető szimmetriaműveleteket.

Egy koordináta-rendszerben ábrázolva a molekulát, az egyes szimmetriaműveleteket leírhatjuk algebrailag, mint egy mátrixszal való szorzást vagy egy vektor hozzáadását. Bizonyos esetekben inkább érdemes gömbi koordinátákat használni, a legtöbb esetben azonban a szokásos, Descartes-féle derékszögű koordináta-rendszert használjuk. Ezért a most következő részben az egyes szimmetriaműveleteket mind a két rendszerben megvizsgáljuk. Bonyolultabb szerkezetű molekulák esetében a vegyészek gyakran néhány jellemző kötésiirányt választanak ki az egységvektorok irányának: így négy- vagy többdimenziós rendszerekhez jutnak, és nagyobb méretű mátrixokat használnak. Ezek leírásával jelen dolgozatban nem foglalkozunk, mivel a különböző molekulákhoz felvett bázisrendszerek annyira különbözőek, hogy általánosan nem

lehet leírni őket. Jelen dolgozatban a pontok koordinátáit sorvektorként írjuk le, a mátrixszorzást pedig balról jobbra végezzük.

Egy pont gömbi koordinátáit a $(r \ \theta \ \varphi)$. A gömbi koordináta-rendszer origója egybeesik a Descartes-féle koordináta-rendszerével, s a koordináták definiálásában is szerepe van a Descartes-féle koordinátáknak. r a pont origótól való távolsága, θ a pont helyvektorának és a z tengely pozitív félegyenesének a hajlásszöge ($\theta \in (0, \pi)$), és φ a pont és a z tengely síkja, valamint az $x - z$ sík által közrezárt szög. Vagyis a két rendszer között a következő összefüggés áll fent:

$$\begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cdot \sin\theta \cos\varphi & r \cdot \sin\theta \sin\varphi & r \cdot \cos\theta \end{pmatrix}.$$

Öt alapvető szimmetrielemet különböztetünk meg.

A szimmetrielemeknek megfeleltethető szimmetriaoperátorokat a jelölésben is megkülönböztetjük: a szimmetrielem betűjelét „kalappal” látjuk el. A legtöbb szakirodalom a jelölésben az egyes szimmetriaműveletek és az azokat leíró mátrixok között is különbséget tesz. A mátrix jele $D()$, ahol a zárójelbe a megfelelő szimmetrielem betűjele kerül. A tengely körüli forgatás esetében például a forgástengelyt mint szimmetriaelemet C_n -nel jelöljük, a neki megfelelő szimmetriaműveletnek, a tengely körüli forgatásnak \hat{C}_n , s a forgatást leíró mátrixnak pedig $D(C_n)$ a jele.

Azonossági transzformáció (Eng. *identity transformation*) (E, e) . A magelrendeződést változatlanul hagyja.

Azonossági transzformációnak, vagy identitásnak nevezzük azt a műveletet, amely az egész teret változatlanul hagyja. A műveletet \hat{E} -vel jelöljük.

Ez a művelet a molekuláris szimmetriacsoportok neutrális eleme. Az általunk tárgyalt szimmetriaműveletek véges rendűek, vagyis az azonossági művelet előáll ezeknek a szimmetriaműveletnek a hatványaként. Descartes-féle koordináta-rendszerben a műveleteket mátrixszorzás írja le, így az azonossági művelet egységmátrixszal való szorzással érdemes leírni. Gömbi koordináta-rendszerben egyes műveletek mátrixszorzással, mások pedig vektor hozzáadásával írhatóak le. Ha mátrixszorzásként írjuk le a műveletet, amelynek a hatványaként az azonossági transzformációt tekintjük, akkor az

egységmátrixszal való szorzással írjuk le. Ha pedig vektor hozzáadásával írható le egy művelet, akkor annak hatványaként a nullvektorral való összeadással írjuk le.

A műveletnek megfelelő szimmetriaelemet a kémiai szakirodalom nem azonosítja egyik geometriai elemmel sem. Azt mondjuk, hogy az azonossági transzformációnak az identitás szimmetriaelem felel meg.

Forgatás (Eng. *rotation*) (C_n). A molekulát valamilyen tengely körül $\frac{2\pi}{n}$ szöggel elforgatja ($n=1,2,\dots$). Ha a kiindulástól fizikailag megkülönböztethetetlen konfigurációt hoz létre, akkor azt mondjuk, hogy a molekulának n -forgású (n -fogású) szimmetriatengelye vagy n -edrendű valódi forgástengelye (Eng. *n-fold proper rotation axis*) van. Egy adott tengely körüli forgatáskor az irány legyen mindig konzekvens, azaz vagy az óramutató járásának megfelelő, vagy azzal ellentétes. Nyilvánvaló, hogy $C_1 = E$ (2π vagy 0 szögű forgatás). Ha C_n -t kétszer, háromszor, \dots , k -szor megismételjük: $2\frac{2\pi}{n}, 3\frac{2\pi}{n}, \dots, k\frac{2\pi}{n}$, ismét szimmetriaműveletet kapunk: $C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^k$.

A molekula legnagyobb n -értékű tengelyét a molekula fő tengelyének (Eng. *principal axis*) nevezzük.

Ha létezik olyan egyenes, mely körüli $k\frac{2\pi}{n}$ szögű forgatás ($k \in \mathbb{Z}, n \in \mathbb{N}$) a molekulát önmagára képezi, akkor azt mondjuk, hogy az egyenes a molekula n -edrendű valódi forgástengelye (jele: C_n), illetve a molekulára jellemző a forgatás szimmetriaművelet (jele: \hat{C}_n). Ha a molekulának létezik legnagyobb rendű forgástengely, akkor azt a molekula fő tengelyének nevezzük.

A forgatások rendje: $O(\hat{C}_n^k) = \frac{n}{(n,k)}$.

A forgatás algebrai leírásához a derékszögű koordináta-rendszer és a gömbi koordináták is jól használhatók. Hogy melyiket érdemes használni, az a csoporttól függ, amelynek az elemeként tekintjük. Amennyiben a Descartes-féle derékszögű koordináta-rendszert használjuk, érdemes a z -tengelyt úgy felvenni, hogy egybeessen a C_n tengellyel. Ekkor a műveletet mátrixszorzásként elvégezve, az egyes pontok z koordinátáját helyben hagyja, vagyis bármilyen z -re merőleges síkra vett megszorítással ugyanazt a műveletet kapjuk: pont körüli forgatást. Mindezt egybevetve, a műveletnek a következő

mátrixszal való szorzás felel meg:

$$\begin{pmatrix} \cos(2\pi/n) & \sin(2\pi/n) & 0 \\ -\sin(2\pi/n) & \cos(2\pi/n) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

A megszokott módon áttérve a gömbi koordinátákra, a művelet csupán a harmadik koordinátát változtatja meg:

$$\left(r \quad \theta \quad \varphi \right) \rightarrow \left(r \quad \theta \quad \varphi + \frac{2\pi}{n} \right).$$

Vagyis a műveletnek a $\left(0 \quad 0 \quad \frac{2\pi}{n} \right)$ vektor hozzáadása felel meg.

A művelet fenti mátrixszal, illetve vektorral való leírása gyakran használható, azonban sokszor több irányban is találhatóak különböző rendű forgástengelyek. Ilyenkor, ahol létezik főtenyely, azt azonosítjuk a z -tenyellyel.

Tükrözés (Eng. *reflection*) (σ). Ha a magkonfiguráció valamilyen síkra való tükrözés után fizikailag megkülönböztethetetlen a kiindulásitól, akkor azt mondjuk, hogy a molekula szimmetriasíkkal (Eng. *plane of symmetry*) (σ) rendelkezik. A következő jelöléseket alkalmazzuk: σ_h : ha a szimmetriasík merőleges a főtenyelyre (h = horizontális); σ_v : ha a szimmetriasík tartalmazza a főtenyelyt (v = vertikális); σ_d : a σ_v speciális esete; ha a szimmetriasík tartalmazza a főtenyelyt és megfelel két, a főtenyelyre merőleges tenyely által bezárt szöget (d = diéderes).

Ha létezik olyan sík, melyre való tükrözés a molekulát önmagára képezi, akkor azt mondjuk, hogy a sík a molekula tükrösíkja (jele: σ), illetve a molekulára jellemző a tükrözés szimmetriaművelet (jele: $\hat{\sigma}$). Azon molekulák esetében, melyekre nézve létezik főtenyely, megkülönböztetjük a főtenyelyre merőleges (jele: σ_h) és a főtenyelyt tartalmazó tükrösíkokat (jele: σ_v). Léteznek molekulák, ahol a σ_v tükrösíkok egybeesnek a főtenyelyre merőleges C_2 tenyelyek szögfelező síkjával. Ezekben az esetekben a szimmetriasíkot σ_d -vel jelöljük.

A tükrözések rendje típustól függetlenül $O(\hat{\sigma}) = 2$.

Először a σ_h esetet vizsgáljuk meg. A derékszögű koordináta-rendszert úgy vesszük fel, hogy a z -tengely a fő tengelyre, a σ_h sík pedig az $x - y$ síkra essen. Ekkor a művelet mátrixszal való szorzás, és

$$D(\sigma_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Gömbi koordinátákat alkalmazva a pont koordinátái a következőképpen változnak:

$$\begin{pmatrix} r & \theta & \varphi \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} r & \pi - \theta & \varphi \end{pmatrix}.$$

Vagyis megfelel annak, hogyha a következő mátrixszal szorzunk:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

majd a kapott vektorhoz a $\begin{pmatrix} 0 & \pi & 0 \end{pmatrix}$ vektort adjuk hozzá.

$\hat{\sigma}_h$ leírásakor érdemes lehet másképpen meghatározni a gömbi koordinátákat: az első és a harmadik koordináta változatlanul a sugár (r), illetve az origóból a pontba mutató vektor $x - y$ síkra vett merőleges vetületének az x -tengellyel bezárt szöge. A második koordinátát azonban az origóból a pontba mutató vektor és a z -tengely szöge helyett a vektornak az $x - y$ síkkal bezárt előjeles szöge határozza meg ($\Theta \in (-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$; $\Theta = \frac{\pi}{2} - \theta$). Ekkor a művelet leírható egyetlen mátrixszorzással:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

A σ_v eset valamivel bonyolultabb. Először azt az esetet vizsgáljuk meg, amikor a pontot Descartes-féle koordinátákkal írjuk le. A koordináta-rendszert úgy vesszük fel, hogy a z -tengely egybeessen a fő tengellyel. Mivel a tükörsík tartalmazza a z -tengelyt, a

pontok harmadik koordinátája változatlan marad, ezért elég megvizsgálni a szimmetriaművelet valamely z -tengelyre merőleges síkra vett megszorítását, és azt kiterjeszteni az egész térre. Megvizsgáljuk tehát a $\hat{\sigma}_v$ $x - y$ síkra gyakorolt hatását. Egy origón átmenő egyenesre vett tükrözés felel meg a műveletnek. Amennyiben az egyenes az x -tengely, akkor a szimmetriaművelet megfelel a következő mátrixszal való szorzásnak:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Ha az egyenes α előjeles szöveget zár be az x -tengellyel, akkor eljárhatunk úgy, hogy először az egész síkot elforgatjuk $-\alpha$ szöggel (a koordinátáknak megfelelő sorvektort szorozzuk a

$$\begin{pmatrix} \cos(-\alpha) & \sin(-\alpha) \\ -\sin(-\alpha) & \cos(-\alpha) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

mátrixszal), ekkor a tükörtengely egybeesik az x -tengellyel, vagyis alkalmazzuk az x -tengelyre való tükrözést, végül a síkot elforgatjuk α szöggel (a koordinátáknak megfelelő sorvektort szorozzuk a

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

mátrixszal). Vagyis egymást követően kell három mátrixszal megszorozni a koordinátákat. Mivel a mátrixszorzás asszociatív, megtehetjük, hogy a három mátrixot előre összeszorozzuk, s így egyetlen mátrixot kapunk, amellyel való szorzása megfelel a műveletnek:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) \\ \sin(2\alpha) & -\cos(2\alpha) \end{pmatrix}.$$

$$D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) & 0 \\ \sin(2\alpha) & -\cos(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Gömbi koordinátákat alkalmazva a művelet r -et nem változtatja meg. Mivel $z = r \cdot \cos\theta$ egyenletnek teljesülnie kell, és sem z , sem r nem változik, ezért θ sem változhat a művelet elvégzése során. Tehát a $\hat{\sigma}_v$ szimmetriaművelet elvégzése csak a harmadik

koordinátát változtatja meg. Legyen ebben az esetben is α a tükörsík és az $x-z$ sík által közrezárt előjeles szög. φ a pont és a z tengely által meghatározott sík, valamint az $x-z$ sík által közrezárt előjeles szöget jelöli. A pontot $\alpha - \varphi$ szögű forgatással a tükörsíkba, $2(\alpha - \varphi)$ szögű forgatással pedig a tükörképbe vihetjük. Vagyis a $\hat{\sigma}_v$ szimmetriaművelet a $\begin{pmatrix} r & \theta & \varphi \end{pmatrix}$ koordinátájú pontot a $\begin{pmatrix} r & \theta & \varphi + 2(\alpha - \varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r & \theta & 2\alpha - \varphi \end{pmatrix}$ koordinátájú pontba viszi. A műveletet gömbi koordináták alkalmazása esetén a

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mátrixszal való szorzás és a $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 2\alpha \end{pmatrix}$ vektor hozzáadásának egymás utáni elvégzése írja le.

Tükrözéssel forgatás (Eng. *reflection-rotation*) (S_n). A C_n és a σ_h transzformáció egymás utáni alkalmazása. Azt mondjuk, hogy a molekula n -edrendű tükrözéssel forgástengellyel (n -edrendű nemvalódi forgástengellyel) vagy n -forgású (n -fogású) alternáló szimmetriatengellyel (Eng. *n-fold improper rotation axis*) rendelkezik, ha e tengely körüli $\frac{2\pi}{n}$ szögű forgatás és a tengelyre merőleges síkra való tükrözés után a kiindulásival fizikailag azonos konfigurációt kapunk.

Ha létezik egy olyan tengely és egy arra merőleges sík, hogy a tengely körüli $\frac{2\pi}{n}$ ($n \in \mathbb{N}$) szögű forgatás és a síkra való tükrözés kompozíciójaként előálló művelet a molekulát önmagára képezi, akkor azt mondjuk, hogy az adott tengely a molekula n -edrendű tükrözéssel forgástengelye (jele: S_n), illetve a molekulára jellemző az n -edrendű tükrözve forgatás szimmetriaművelet (jele: \hat{S}_n). Az \hat{S}_n művelet k -szori alkalmazásával ($k \in \mathbb{N}$) szintén szimmetriaműveletet kapunk, amelyet \hat{S}_n^k -val jelölünk.

A tükrözéssel forgatás esetében a fixpontok halmazát egyetlen pont adja, míg a megfelelő szimmetriaelem egy egyenes.

A szimmetriaművelet rendje különböző képlettel számolható páros és páratlan n

esetén:

$$O(\hat{S}_n) = \begin{cases} n & ,\text{ha } n \text{ páros} \\ 2n & ,\text{ha } n \text{ páratlan} \end{cases}$$

$$O(\hat{S}_n^k) = \begin{cases} \frac{n}{(n,k)} & ,\text{ha } n \text{ páros} \\ \frac{2n}{(n,k)} & ,\text{ha } n \text{ páratlan} \end{cases}$$

Láttuk, hogy a \hat{C}_n műveletnek is és a $\hat{\sigma}_h$ műveletnek is egy mátrixszal való szorzás felel meg. A mátrixszorzás asszociativitása miatt a pont koordinátáit nem kell egymást követően szorozni a két mátrixszal, hanem szorozhatjuk a kettő szorzatával:

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Tehát

$$D(S_n) = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Gömbi koordináták esetében a \hat{C}_n forgatás egy vektor hozzáadásával írható le, a $\hat{\sigma}_h$ tükrözés leírásához azonban mátrixszorzás is szükséges, így a műveleteket csak egymás után, sorrendben végezhetjük. Az \hat{S}_n szimmetriaoperátor tehát nem írható le egyetlen szokásos algebrai alapművelettel. Az $(r \ \theta \ \varphi)$ koordinátákat alapul véve, a szimmetriaoperátort a következő algebrai műveletek egymás utáni elvégzésével írhatjuk le: először hozzáadjuk a $(0 \ 0 \ \frac{2\pi}{n})$ vektort, majd szorzunk a

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

mátrixszal, végül a $(0 \ \pi \ 0)$ vektort adjuk hozzá.

A $(r \ \theta \ \varphi)$ koordinátákból kiindulva egyszerűbb leíráshoz jutunk, ekkor a művelet két lépéssel leírható: előbb a $(0 \ 0 \ \frac{2\pi}{n})$ vektort kell hozzáadni, majd az így

kapott koordinátahármaszt kell szorozni a következő mátrixszal:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Középpontos tükrözés (Eng. *inversion*) (*i*). Ha a molekula magkonfigurációja a középpontos tükrözéssel (*i*) szemben szimmetrikus, akkor azt mondjuk, hogy a molekulának szimmetriacentruma (Eng. *centre of symmetry*) (*i*) van.

Ha létezik olyan pont, melyre tükrözve a molekulát önmagát kapjuk, akkor azt mondjuk, hogy a pont a molekula szimmetriacentruma (jele: *i*), illetve a molekulára jellemző a középpontos tükrözés szimmetriaművelete (jele: \hat{i}).

Egyes szakirodalmakban inverzió néven is szerepel.

A szimmetriaművelet rendje 2.

A középpontos tükrözés Descartes-féle koordinátákat alkalmazva a

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mátrixszal való szorzással írható le.

Gömbi koordináták esetében a $(r \ \theta \ \varphi)$ koordinátájú pontot a $(r \ \pi - \theta \ \varphi + \pi)$ koordinátájú pontba viszi, vagyis a pontnak megfelelő vektort előbb a

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

mátrixszal kell szorozni, majd a $(0 \ \pi \ \pi)$ vektort hozzáadni.

3.3. Molekuláris szimmetriacsoportok

Bizonyos szimmetriacsoportok betűjele egybeesik valamely szimmetriaelem betűjelével. A kémiai szakirodalom nagy része a jelölésben nem tesz különbséget ezek között, mivel a szövegkörnyezetből egyértelműen kiderül, melyikről van szó. Jelen dolgozatban a könnyebb átláthatóság végett a szimmetriacsoportok jelét **félkövér betűkkel** szedjük. A szabályos testeket önmagukra képező szimmetriacsoportok teljeskörű leírásától azért tekintünk el, mert a matematikai szakirodalomban is szerepelnek.

C_n . Azoknak a szimmetriacsoportoknak a jele, melyekben csak egyetlen szimmetriaelem, egy n -szeres forgási tengely van. A csoport elemei: $\hat{C}_n = \hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^n = \hat{E}$. $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ értékek lehetségesek.

Azon molekulák szimmetriacsoportját, amelyekhez egyetlen szimmetriaelem, egy n -edrendű valódi forgástengely rendelhető, C_n -nel jelöljük.

Természetesen elképzelhető $n=6$ -nál nagyobb érték is, és a szakirodalom egy része meg is enged bármekkora n értéket. Ezekkel azonban a kémia nem sokat foglalkozik, mivel az ilyen típusú molekulák a természetben gyakorlatilag nem fordulnak elő.

Az $n = 1$ esettel nem érdemes foglalkozni, hiszen ennek a csoportnak egyetlen eleme a 2π szöggel való forgatás, vagyis az identitás.

A csoport elemeinek felsorolásából is látszik, hogy a \hat{C}_n szimmetriaművelet generálja az egész csoportot, vagyis C_n ciklikus csoport.

Két forgatás szorzataként újabb forgatást kapunk, mégpedig a két szög összegével való forgatást. Ebből következik, hogy a csoporton belül a szorzás felcserélhető, vagyis Abel-csoportról van szó.

C_{nv} . C_n mellett ezek a csoportok n számú egymást C_n -ben metsző σ_v tükörsíkot tartalmaznak, amelyek egymással $\frac{2\pi}{n}$ szöget zárnak be.

Azon molekulák szimmetriacsoportját, melyekhez pontosan egy n -edrendű valódi forgástengelyt és n darab, egymást a tengelyben metsző, egymással $\frac{2\pi}{n}$ szöget bezáró σ_v tükörsíkot rendelhetünk, C_{nv} -vel jelöljük.

A derékszögű koordináta-rendszert úgy vesszük fel, hogy a z -tengely egybeessen a C_n -tengellyel. Ennek a csoportnak az $x - y$ síkra, sőt bármely z -tengelyre merőleges síkra vett megszorításával a csoport elemei: n darab egymással $\frac{2\pi}{n}$ szöget bezáró tükörtengely és a $k\frac{2\pi}{n}$ szögű forgatások, ahol $k = 1, 2, \dots, n - 1$. Vagyis éppen a matematikában használt D_n csoportot kapjuk, tehát a két csoport izomorf egymással. Azokat síkalkatú molekulákat, melyek a megfelelő szabályos sokszög geometriájával rendelkeznek, azonban nem ide sorolja a kémia (még ha ennek a csoportnak a szimmetriái is jellemzőek lennének rá), hanem a \mathbf{D}_{nh} csoportba, amelyet később tárgyalunk.

A csoportot tehát a D_n diédercsoporthoz hasonlóan generálja két szimmetriaoperátor: a \hat{C}_n és a $\hat{\sigma}_v$, mely az egyik, rögzített síkra vett tükrözést jelenti, vagyis ez a csoport nem ciklikus. A csoport elemei a következők: $\hat{C}_n = \hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_n^n = \hat{E}, \hat{\sigma}_v, \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_v, \hat{C}_n^2 \cdot \hat{\sigma}_v, \dots, \hat{C}_n^{n-1} \cdot \hat{\sigma}_v$. A csoport rendje tehát $2n$.

\mathbf{C}_{nh} . A C_n tengely mellett a szimmetriatengelyre merőleges σ_h tükörsíkjuk van.

Azon molekulák szimmetriacsoportját, melyekhez pontosan egy darab n -edrendű valódi forgástengely és egy, a tengelyre merőleges σ_h tükörsík rendelhető, \mathbf{C}_{nh} -val jelöljük.

Ha $n = 1$, akkor csak a tükörsíknak van gyakorlati értelme, hiszen a 2π szögű forgatás az identitás.

Két forgatás szorzatáról láttuk a \mathbf{C}_n csoport vizsgálatakor, hogy felcserélhető. Belátjuk, hogy egy forgatás és a tükrözés szorzata is felcserélhető. Felveszünk egy derékszögű koordináta-rendszert a molekulán úgy, hogy a z -tengely a C_n tengelyre, az $x - y$ tengelyek síkja pedig a σ_h síkra essen. Ekkor az α szögű forgatáshoz, illetve a σ_h síkra való tükrözéshez a következő mátrixok tartoznak:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

A két mátrixot különböző sorrendben összeszorozva ugyanazt az eredményt kapjuk:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Ezzel beláttuk, hogy a csoportművelet felcserélhető. Tehát a \mathbf{C}_{nh} Abel-csoport.

A csoport elemei: $\hat{C}_n = \hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_n^n = \hat{E}, \hat{\sigma}_h, \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h, \hat{C}_n^2 \cdot \hat{\sigma}_h, \dots, \hat{C}_n^{n-1} \cdot \hat{\sigma}_h$.

Amennyiben n páratlan, a \mathbf{C}_{nh} csoport azonos a megfelelő \mathbf{S}_n csoporttal. Ezt az állítást \mathbf{S}_n csoport tárgyalásakor igazoljuk. Tehát n páratlan esetben a \mathbf{C}_{nh} csoportra mindazok a tulajdonságok igazak, amelyek az \mathbf{S}_n csoportra igazak, vagyis ebben az esetben a csoport ciklikus.

\mathbf{S}_n . : A csoport jellegzetes eleme az n -szeres tükrözéses forgástengely.

Azon molekulák szimmetriacsoportját, melyekhez pontosan egy darab n -edrendű tükrözéses forgástengely rendelhető, \mathbf{S}_n -nel jelöljük.

A definícióból is jól látszik, hogy ciklikus csoportról van szó, mely csoport generátoreleme az \hat{S}_n .

\hat{S}_n művelet vizsgálatakor láttuk, hogy abban az esetben, ha n páros, illetve ha n páratlan, \hat{S}_n -nek más a rendje, ebből következik az is, hogy \mathbf{S}_n csoport sem ugyanúgy viselkedik páros, illetve páratlan n esetén.

Vizsgáljuk előbb a páros esetet. Ekkor a csoport elemei: $\hat{S}_n = \hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2, \dots, \hat{S}_n^n = \hat{E}$. Az \hat{S}_n művelet definíciója szerint ez a \hat{C}_n és a $\hat{\sigma}_h$ művelet szorzata. Ezekről beláttuk, hogy felcserélhetőek, vagyis $\hat{S}_n^2 = \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h \cdot \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h = \hat{C}_n \cdot \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h \cdot \hat{\sigma}_h = \hat{C}_n^2 = \hat{C}_{n/2}$. Vagyis páros n esetén a csoportnak részcsoportja a $\mathbf{C}_{n/2}$ csoport.

Amennyiben $n = 2$, a csoportnak két eleme van: \hat{S}_2 és \hat{E} . A fent használt bázist

alkalmazva \hat{S}_2 mátrixát a következőképpen kapjuk meg:

$$D(S_2) = \begin{pmatrix} \cos\pi & \sin\pi & 0 \\ -\sin\pi & \cos\pi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Vagyis az $n = 2$ esetben tulajdonképpen inverzióról van szó.

Vizsgáljuk most a páratlan n esetet. \mathbf{C}_{nh} csoport tárgyalásakor említettük, hogy páratlan n esetén a két csoport megegyezik. Ennek bizonyításához belátjuk, hogy \hat{S}_n hatványaként előállítható \hat{C}_n és $\hat{\sigma}_h$ is, mely két elem már generálja a \mathbf{C}_{nh} csoportot.

Alkalmazzuk $n + 1$ -szer az \hat{S}_n műveletet.

$$\underbrace{\hat{S}_n \cdot \hat{S}_n \cdots \hat{S}_n}_{n+1} = \underbrace{(\hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h) \cdot (\hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h) \cdots (\hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h)}_{n+1} = \underbrace{\hat{C}_n \cdot \hat{C}_n \cdots \hat{C}_n}_{n+1} \cdot \underbrace{\hat{\sigma}_h \cdot \hat{\sigma}_h \cdots \hat{\sigma}_h}_{n+1} = \hat{C}_n$$

$\hat{\sigma}_h$ előállításához felhasználjuk azt, hogy \hat{C}_n eleme a csoportnak.

$$\underbrace{\hat{C}_n \cdot \hat{C}_n \cdots \hat{C}_n}_{n-1} \cdot \hat{S}_n = \underbrace{\hat{C}_n \cdot \hat{C}_n \cdots \hat{C}_n}_n \cdot \hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h$$

Tehát páratlan n esetén a \mathbf{C}_{nh} és a \mathbf{S}_n csoportok valóban azonosak. Éppen ezért a gyakorlatban \mathbf{S}_n csoportot csak páros n -ek esetén alkalmazzák.

D_n. Az ide sorolt molekulákban a C_n tengelyre merőleges n számú kétszeres forgású szimmetriatengelyt találunk. $n = 2, 3, 4, 5, 6$.

D_n-nel jelöljük azoknak a molekuláknak a szimmetriacsoportját, melyeknek pontosan egy darab n -edrendű valódi forgástengelye és n darab, a tengelyre merőleges másodrendű valódi forgástengelye van.

Azonosítsuk itt is a C_n tengelyt a z -tengellyel. Belátjuk, hogy a C_n tengelyre merőleges, kétszeres forgású tengelyek egy pontban metszik a C_n tengelyt. Legyen

$[z_1, z_2]$ az a legszűkebb intervallum, melyben a molekula atomjainak megfelelő pontok z koordinátái találhatóak. Ezenkívül legyen valamelyik, a C_n tengelyre merőleges, kétszeres forgású tengely z_0 magasságban. Megvizsgáljuk, hogyan változnak a pontok z koordinátái, mikor a kiválasztott tengely körül π szöggel forgatunk. Mivel egyetlen koordinátát vizsgálunk, elég csak a megfelelő tengelyre vett megszorítást tekintenünk. A művelet z -tengelyre vett hatása a z_0 pontra való tükrözés. Mivel szimmetriaműveletről van szó, ezért a molekulát, és így a $[z_1, z_2]$ intervallumot is önmagára képezi. Ez csak akkor lehetséges, ha $z_0 = \frac{z_1+z_2}{2}$. Ugyanez bármelyik C_n -re merőleges tengelyről elmondható, vagyis mind a $\begin{pmatrix} 0 & 0 & z_0 \end{pmatrix}$ pontban metszik a C_n tengelyt és egymást. A továbbiakban legyen ez a pont az origó, és az x -tengely essen egybe az egyik másodrendű forgástengellyel. Legyen ez a tengely C , illetve a neki megfelelő forgatás \hat{C} .

Először megvizsgáljuk a másodrendű forgástengelyek körüli forgatások $x - y$ síkra vett hatását. Mivel a sík tartalmazza ezeket a tengelyeket, a síkon vett hatásuk egy tengelyes tükrözésnek felel meg. Továbbá, mivel szimmetriaműveletekről van szó, két ilyen művelet egymás utáni alkalmazásával is szimmetriaműveletet kapunk. Két tengelyes tükrözés szorzata a síkban megfelel a két tengely által közrezárt szög kétszeresével való forgatásnak. Mivel a molekulához rendelhető szimmetriaműveletek között csak $k\frac{2\pi}{n}$ szögű forgatások találhatóak, a másodrendű forgástengelyek egymással éppen $k\frac{2\pi}{n}$ szöget zárnak be.

A szimmetriaműveletek ezen halmazáról először azt kell belátnunk, hogy csakugyan csoportot alkot, vagyis, hogy zárt a szimmetriaműveletek egymás után írására és az inverz képzésre.

A halmazban található szimmetriaműveletek $x - y$ síkra vett hatásaként itt is a matematikai D_n csoportot kapjuk, épp úgy, mint a \mathbf{C}_{nv} csoport esetében. Itt azonban nem mondható el ez bármely z -tengelyre merőleges síkra vett megszorításról.

Belátjuk, hogy a \mathbf{D}_n izomorf a D_n diédercsoporttal. Ezzel igazoljuk, hogy \mathbf{D}_n is csoport. Ehhez találnunk kell egy kölcsönösen egyértelmű művelettartó leképezést D_n diédercsoport és \mathbf{D}_n között. Rendeljük a \mathbf{D}_n halmaz \hat{C}_n^k forgatásaihoz a D_n diédercsoport $k\frac{2\pi}{n}$ szögű forgatásait, a másodrendű forgástengelyek körüli π szögű forgatásokhoz pedig a D_n diédercsoport megfelelő tengelyre vett tükrözését. A $\mathbf{D}_n \rightarrow D_n$ leképezés nyilvánvalóan művelettartó, szürjektív leképezés, azonban nem biztos, hogy injektív is. Ehhez azt fogjuk belátni, hogy D_n diédercsoport bármely szimmetriaműveletéhez

egyértelműen megadható, hogy mely \mathbf{D}_n -beli műveletnek felel meg, vagyis, hogy a szimmetriaművelet elvégzésével kapott síkbeli pontelrendeződés egyértelműen megfelel egyetlen térbeli pontelrendeződésnek. Két, az eredetivel egybevágó pontelrendeződés létezik aszerint, hogy a térnek az $x - y$ sík által határolt két féltére a helyén maradt, vagy helyet cserélt. Mikor a síkon egy tengelyes tükrözést végzünk, tetszőleges három, nem kollineáris pont körüljárási iránya megváltozik, azonban $k\frac{2\pi}{n}$ szögű forgatás elvégzésekor nem. Hasonlóan a \mathbf{D}_n halmaz térbeli szimmetriáit elvégezve, a másodrendű forgástengely körüli π szögű forgatás megváltoztatja az $x - y$ síkon kiválasztott három, nem kollineáris pont körüljárási irányát, míg a C_n tengely körüli $k\frac{2\pi}{n}$ szögű forgatás nem. Ugyanakkor a másodrendű forgástengely körüli π szögű forgatás elvégzésekor az $x - y$ sík által határolt félterek felcserélődnek. Vagyis a két tulajdonság (a három pont körüljárási iránya változik vagy nem, valamint az $x - y$ sík által határolt félterek helyet cserélnek vagy nem), egyszerre változik. Eszerint a D_n diédercsoport tetszőleges szimmetriaműveletének elvégzése után három tetszőleges, nem kollineáris pontot megvizsgálva egyértelműen megadható, hogy mely \mathbf{D}_n -beli szimmetriaművelet juttatja az $x - y$ sík pontjait ugyanabba az elrendeződésbe. Vagyis a leképezés csakugyan kölcsönösen egyértelmű művelettartó leképezés, tehát a kémiában \mathbf{D}_n -nel jelölt halmaz valóban csoport.

Az izomorfizmus miatt a csoportot a következő elemei generálják: \hat{C}_n és \hat{C} . A csoport összes eleme pedig leírható a következő módon:

$$\hat{C}_n = \hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_n^n = \hat{E}, \hat{C}, \hat{C}_n \cdot \hat{C}, \hat{C}_n^2 \cdot \hat{C}, \dots, \hat{C}_n^{n-1} \cdot \hat{C}.$$

A csoport rendje tehát $2n$.

A kémiai \mathbf{D}_n csoport izomorf a kémiai \mathbf{C}_{nv} csoporttal is, hiszen mind a két csoport izomorf a matematikai D_n csoporttal.

A \mathbf{D}_1 csoport esetében gyakorlati jelentősége csak az egy darab másodrendű forgástengelynek van, vagyis ez a csoport azonos a \mathbf{C}_2 csoporttal, ennek megfelelően a kémiai gyakorlatban nem is használják.

A \mathbf{D}_2 csoportnak összesen négy eleme van: $\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{C}, \hat{C}_2 \cdot \hat{C}$, ahol \hat{C}_2 a z -tengely körüli π szögű forgatás, \hat{C} pedig az x -tengely körüli π szögű forgatás. Vagyis a nekik

megfelelő mátrix:

$$D(C_2) = \begin{pmatrix} \cos\pi & \sin\pi & 0 \\ -\sin\pi & \cos\pi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(C) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\pi & \sin\pi \\ 0 & -\sin\pi & \cos\pi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

A $\hat{C}_2 \cdot \hat{C}$ szimmetriaműveletnek megfelelő mátrix:

$$\begin{aligned} D(C_2 \cdot C) &= D(C_2) \cdot D(C) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\pi & 0 & \sin\pi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\pi & 0 & \cos\pi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Az utolsó felírásból látszik, hogy a $\hat{C}_2 \cdot \hat{C}$ művelet pont az y tengely körüli forgatás. Vagyis a csoport elemei: az azonossági transzformáció és a három koordinátatengely körüli forgatás. Két különböző tengely körüli forgatás szorzataként a harmadik tengely körüli forgatást kapjuk. Ebből következik, hogy a szorzás felcserélhető, vagyis \mathbf{D}_2 Abel-csoport.

\mathbf{D}_{nd} . A \mathbf{D}_n csoport elemein kívül ezekben a csoportokban a főténgelyre merőleges C_2 tengelyek között σ_d tükörsíkok vannak.

Azon molekulák szimmetriacsoportját, melyeknek pontosan egy darab n -edrendű valódi forgástengelye, n darab erre merőleges másodrendű valódi forgástengelye és n darab, a másodrendű valódi forgástengelyeket felező, σ_d tükörsíkja van, \mathbf{D}_{nd} -vel jelöljük.

A σ_d szimmetriaelem a σ_v egy speciális esete: másodrendű forgástengelyek között található szögfelező sík. Vagyis az $x - z$ síkkal α szöget bezáró σ_d tükörsíkra való

tükörözés leírható a következő mátrixszal:

$$\begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) & 0 \\ \sin(2\alpha) & -\cos(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

A lehetséges α érték $\frac{\pi}{n}, \frac{3\pi}{n}, \dots$

Egyetlen rögzített $\hat{\sigma}_d$ -ből, és \hat{C}_n -ből előállítható az összes tükörsík: $\hat{\sigma}_d, \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_d, \hat{C}_n^2 \cdot \hat{\sigma}_d, \dots, \hat{C}_n^{n-1} \cdot \hat{\sigma}_d$.

Tudjuk, hogy $\hat{C}_n^k \cdot \hat{\sigma}_d = \hat{\sigma}_d \cdot \hat{C}_n^{n-k}$, hiszen a \hat{C}_n^k és a $\hat{C}_n^k \cdot \hat{\sigma}_d$ alakú elemek alkotják a C_{nv} csoportot, amelyről megállapítottuk, hogy izomorf a matematikai D_n csoporttal. Hasonlóan a \hat{C}_n^k és a $\hat{C}_n^k \cdot \hat{C}$ alakú elemek alkotják a kémiai D_n csoportot, mely szintén izomorf a matematikai D_n csoporttal. Vagyis $\hat{C}_n^k \cdot \hat{C} = \hat{C} \cdot \hat{C}_n^{n-k}$. Tehát több szimmetriaművelet összeszorozása esetén a szorzat átalakítható úgy, hogy a tényezők között a forgatások egymás mellé kerüljenek.

Megvizsgáljuk, hogy a szorzat alakításával a $\hat{\sigma}_d$ és a \hat{C} műveletek is szétválaszthatóak-e.

$$\begin{aligned} D(\sigma_d) \cdot D(C) &= \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) & 0 \\ \sin(2\alpha) & -\cos(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & -\sin(2\alpha) & 0 \\ \sin(2\alpha) & \cos(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(-2\alpha) & \sin(-2\alpha) & 0 \\ \sin(-2\alpha) & \cos(-2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ D(C) \cdot D(\sigma_d) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) & 0 \\ \sin(2\alpha) & -\cos(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) & 0 \\ -\sin(2\alpha) & \cos(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Vagyis $\hat{\sigma}_d$ és \hat{C} szimmetriaműveletek szorzataként 2α vagy -2α szögű forgatást kapunk.

A felírtakból látjuk, hogy a csoport tetszőleges elemeit összeszorozva, a tényezők

sorrendjét alakíthatjuk úgy, hogy végül az azonos típusú elemek egymás mellé kerüljenek a szorzatban. Így a következő alakhoz jutunk: $\hat{C}_n^k \cdot \hat{\sigma}_d^l \cdot \hat{C}^m$, ahol $\hat{\sigma}_d$ egy rögzített síkra vett tükrözés, \hat{C} egy rögzített tengely körüli π szögű forgatás, valamint $k = 0, 1, \dots, n - 1$; $l = 0, 1$; $m = 0, 1$. A csoportnak $4n$ eleme van, vagyis a rendje $4n$, és a következő három eleme generálja: $\hat{C}_n, \hat{\sigma}_d, \hat{C}$.

D_{nh}. Ez a csoport is magában foglalja a D_n csoport elemeit, de ezenkívül még egy, a fő tengelyre merőleges σ_h tükörsíkkal is rendelkezik. $n = 2, 3, 4, 5, 6$.

Azon molekulák szimmetriacsoportját, amelyeknek pontosan egy darab n -edrendű valódi forgástengelye, n darab, a tengelyre merőleges másodrendű valódi forgástengelye és egy darab σ_h tükörtengelye van, **D_{nh}**-val jelöljük.

Fentebb megállapítottuk, hogy a kémiai **D_n** csoport $x - y$ síkra vett hatása a D_n diédercsoport, és hogy az $x - y$ sík pontjainak egy-egy elrendeződéséhez a tér pontjainak pontosan egy elrendeződése tartozhat. Az egyes szimmetriaműveletek elvégzésével kialakult állapotban a pontok z koordinátái vagy változatlanul maradtak, vagy az ellentettjükre cserélődtek. Ebben a csoportban a **D_n** csoporthoz képest az új szimmetriaelem a σ_h tükörsík, melyre való tükrözés megfelel a z koordináta (-1) -gyel való szorzásának. Tehát a $\hat{\sigma}_h$ szimmetriaművelet és a csoportba tartozó bármelyik másik művelet egymás utáni elvégzése felcserélhető. Vagyis a **D_{nh}** csoportnak pontosan kétszer annyi eleme van, mint a **D_n** csoportnak. Ezek a **D_n** csoport elemei, és azoknak a $\hat{\sigma}_h$ -val vett szorzatuk. Vagyis a **D_{nh}** csoport rendje a **D_n** csoport rendjének a kétszerese: $4n$. A csoport generátorelemeit a \hat{C}_n, \hat{C} és $\hat{\sigma}_h$ szimmetriaműveletek adják.

T_d. A csoport magába foglalja mindazokat a szimmetriaelemeket, melyek egy szabályos tetraédert önmagába visznek át.

A csoport létezik a matematikában is. A kémiai szakirodalom egy része felsorolja a csoportba tartozó molekulák szimmetriaelemeit, gyakran hibásan. A tetraédert derékszögű koordináta-rendszerben ábrázolják, a csúcsok koordinátái: $\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$. A szakirodalom szerint a molekula szimmetriaelemei a következők: három C_2 tengely, négy C_3 tengely, hat tükörsík és hat S_4 tengely. Valójában csak három S_4 tengelyről beszélhetünk. A kémiai szakkönyvek egy része szerint „a hat S_4 tengely az x, y, z koordináta-tengely pozitív, illetve nega-

tív végeivel esik egybe”². Ezek szerint egy egyenes két vége két különböző S_4 tengelyt határoz meg. A két S_4 tengely csak abban különbözhet, hogy körülöttük a pozitív forgásirány ellentétes. Vagyis ha az egyik tengelyre nézve elvégezzük az \hat{S}_4 műveletet, akkor $\frac{\pi}{4}$ szöggel forgatunk, majd a tengelyre merőlegesen tükrözünk. A másik tengely esetében ezzel ellentétes a forgatási irány, vagyis erre a tengelyre nézve az \hat{S}_4^3 művelet megfelel annak, ha $-3\frac{\pi}{4} = \frac{\pi}{4}$ szöggel forgatunk, és a tengelyre merőleges síkra tükrözünk. Vagyis egy tengely pozitív és negatív vége ugyanazokat az n -edrendű tükrözve forgatásokat határozza meg, tehát valóban csak három S_4 tengelye van a \mathbf{T}_d csoportnak.

\mathbf{T}_d csoport izomorf az S_4 permutációcsoporttal. A csoport rendje 24.

\mathbf{T}_d csoporton belül a forgatások részcsoporthat alkotnak. Ezt a csoportot \mathbf{T} -vel jelöljük. Az itt található szimmetriaelemek három C_2 és négy C_3 . A \mathbf{T}_d csoportnál leírt ábrázolásakor a három C_2 tengely egybeesik a három koordinátatengellyel. Ez éppen a \mathbf{D}_2 csoport, vagyis a másodrendű forgatások részcsoporthat képeznek.

O_h. Tartalmazza mindazokat a szimmetriaelemeket, amelyeknek megfelelő szimmetriaműveletek egy kockát vagy szabályos oktaédert önmagára képeznek. A kocka szimmetriáinak a csoportját \mathbf{O}_h -vel jelöljük.

A csoport ismert a matematikában is. A csoport rendje 48.

A kockát derékszögű koordináta-rendszerben ábrázoljuk úgy hogy a csúcsai a $(\pm 1 \pm 1 \pm 1)$ koordinátájú pontokra illeszkedjenek. Ekkor a kocka négy megfelelő csúcsát kiválasztva a \mathbf{T}_d csoport tárgyalásakor leírt tetraéder-ábrázoláshoz jutunk. Ebből következik, hogy \mathbf{T}_d csoport részcsoporthatja \mathbf{O}_h csoportnak.

O. A csoporthoz azok a C_n szimmetriaelemek tartoznak, melyek egy szabályos oktaédert (vagy kockát) önmagába visznek. Azoknak a \hat{C}_n forgatásoknak a csoportját, amelyek egy szabályos oktaédert vagy kockát önmagába visznek, \mathbf{O} -val jelöljük.

Az \mathbf{O} csoport \mathbf{O}_h csoport részcsoporthatja. A molekulához tartozó szimmetriaelemek: négy C_3 tengely, három C_4 tengely és hat C_2 tengely. A csoport rendje 24. Az \mathbf{O}_h csoport tárgyalásakor leírtak miatt az \mathbf{O} csoportnak részcsoporthatja a \mathbf{T} csoport.

²Török Ferenc, Pulay Péter: *Elméleti kémia I.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999, 97. oldal

\mathbf{T}_h . A kémiai szakirodalom egy részében szerepel a \mathbf{T}_h csoport a következő definícióval:

Tartalmazza T elemeit, de ezen kívül még az inverzió, illetve az inverzió által megkövetelt újabb csoportelemek tartoznak ide.

Az így definiált csoport azonban éppen az \mathbf{O}_h csoport, vagyis hiba külön csoportként kezelni ezt.

4. A szimmetriacsoportok gyakorlati alkalmazása

A kémia tudományában a szimmetriák ismerete fontos a vegyületek fizikai tulajdonságainak ismeretéhez is. Ebben a fejezetben egészen röviden mutatunk két példát arra, hogy a gyakorlatban hogyan használhatóak a szimmetriacsoportok.

Dipólusmomentum. Egy atomon belül találhatóak töltés nélküli és töltéssel rendelkező elemi részecskék is. A pozitív töltésű részecskék az atommagban találhatóak, így alig képesek helyváltoztatásra. A negatív részecskék, az elektronok az atommag körül laza szerkezetű héjakban folyamatosan mozognak. Amikor több atom egy molekulává áll össze, az elektronok valamelyest átrendeződhetnek. Így a molekulának lesznek negatívabb, és pozitívabb részei. A dipólusmomentumot általában egy számértékkel adják meg, amely azt mutatja, hogy az összességében semleges molekulán belül milyen arányban oszlik meg a negatív és a pozitív töltés. A megadott számérték azonban nem maga a dipólusmomentum, hanem annak a nagysága. Maga a dipólusmomentum egy vektormennyiség, amely azt is megmutatja, hogy melyik lesz a molekula „negatív vége”. Annak ismerete, hogy a molekulának van-e dipólusmomentuma, elengedhetetlen például ahhoz, hogy tudjuk, az adott vegyület milyen típusú kémiai reakciókban vesz részt.

Ha a molekulán egy szimmetriaműveletet végzünk, akkor a molekulát önmagára képezzük. Ez azt is jelenti, hogy fizikai tulajdonságai, így a dipólusmomentuma is változatlan marad. Vagyis egy molekula csak akkor rendelkezhet dipólusmomentummal, ha a molekulán elvégezhető szimmetriaműveletek mindegyike változatlanul hagy egy egyenest. A dipólusmomentum-vektor erre az egyenesre fog illeszkedni. Tehát kimondhatjuk, hogy azoknak a molekuláknak, amelyek dipólusmomentummal rendelkeznek, vagy nincs semmilyen szimmetriájuk, vagy pedig a C_n vagy a C_{nv} szimmetriacsoporttal

írhatóak le. A molekula negatív és pozitív pólusa pedig a C_n tengelyre esik.

Optikai aktivitás. A molekulák lehetséges szimmetriaelemei között szerepel a σ tükörsík. Ha egy molekulának nincs σ tükörsíkja, akkor egyes esetekben a molekulát egy tetszőleges síkra tükrözve, az anyag egy olyan változatához jutunk, amelynek a tulajdonságai lényegesen eltérnek az eredetitől. Ennek az az oka, hogy az ilyen molekulák nem hozhatóak fedésbe a tükörképi párjukkal. Ezeket az anyagokat optikailag aktív anyagoknak, a két változatot pedig az anyag enantiomerjeinek nevezzük. Az optikai aktivitás elnevezés onnan származik, hogy ha egy ilyen anyag enantiomerjét feloldjuk, és az oldaton polározott fényt vezetünk át, akkor elforgatja a polározott fény síkját. Sok esetben egy anyag két enantiomerje együtt fordul elő. Ilyenkor az oldat nem mutat optikai aktivitást, mivel a két enantiomer azonos mértékben, de ellentétes irányban forgatja el a polározott fény síkját. Tehát ezzel a módszerrel nem lehet minden esetben megállapítani egy anyagról, hogy rendelkezik-e optikai aktivitással.

A molekuláris szimmetriacsoportok segítségével megállapítható, hogy egy molekula fedésbe hozható-e a tükörképi párjával, vagyis hogy rendelkezhet-e optikai aktivitással. A molekula tükörképi párját a $\hat{\sigma}$ művelet elvégzésével kapjuk. Feltehető, hogy a σ sík tartalmazza az ábrázoláskor origónak választott pontot. Vagyis a molekula akkor hozható fedésbe a tükörképi párjával, ha a szimmetriacsoportjába tartozó műveletek forgatásokkal vett szorzataként megkapható a $\hat{\sigma}$ művelet. Nyilván fedésbe hozható a tükörképével egy olyan molekula, aminek van legalább egy szimmetriasíkja vagy egy szimmetriacentruma. Ha egy molekulának van S_n tükrözéses forgástengelye és C_n valódi forgástengelye, akkor $\hat{S}_n \cdot \hat{C}_n^{-1} = \hat{\sigma}_h \cdot \hat{C}_n \cdot \hat{C}_n^{-1} = \hat{\sigma}_h$, vagyis szintén fedésbe hozható a tükörképi párjával. Azok a molekulák, amelyeknek nincsen sem S_n tükrözéses forgástengelye, sem semmilyen σ tükörsíkja, sem pedig i szimmetriacentruma, elvileg optikailag aktív anyagok. Vagyis az optikailag aktív anyagok a C_n , a T , a D_n vagy az O szimmetriacsoporttal, illetve páros n esetén az S_n szimmetriacsoporttal írhatóak le.

Fontos megjegyezni, hogy az optikai aktivitás elméletének a gyakorlatba való átültetése bizonyos esetekben nem működik. Léteznek ugyanis olyan anyagok, amelyek elvileg rendelkeznek optikai aktivitással, de a két enantiomer nem választható szét, mivel képesek spontán módon egymásba alakulni.

Ugyanakkor az elméletnek hatalmas gyakorlati jelentősége van. Például a cavrone egy olyan anyag, ami rendelkezik optikai aktivitással. Az anyag mind a két enantiomerje

aromaként használható. A két enantiomert azonban szét kell választani, mivel egészen különböző illatúak, az egyik a borsmenta, a másik a kömény illatanyaga.

A thalimid szintén egy optikailag aktív anyag. A két enantiomer közötti legnagyobb különbség az élettani hatásukban van. A thalimidet a lepra és a csontrák gyógyszereként alkalmazzák, azonban csak az egyik enantiomer hatásos, a másik kifejezetten káros az emberi szervezetre. 1960 körül ugyanezt az anyagot használták a Contergan nevű, vény nélkül kapható nyugtató hatóanyagaként. Ekkor a két enantiomert nem választották szét, így érvényesült a kártékony enantiomer hatása, és az akkor születő csecsemők közül nagyon sokan végtag nélkül vagy fejletlen végtaggal születtek.

Megállapítható tehát, hogy az optikailag aktív anyagok két enantiomerje között sok esetben nem csak optikai hatásukban van különbség. Vagyis ezen anyagok vegyipari illetve laboratóriumi felhasználása során elengedhetetlen a két enantiomer szétválasztása. Tehát az elmélet csakugyan hatalmas gyakorlati jelentőséggel bír.

Irodalomjegyzék

- [01] Török Ferenc, Pulay Péter: *Elméleti kémia I.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
- [02] Tasi Gyula: *Elméleti kémia*, Szegedi Egyetemi Kiadó, Szeged, 2009.
- [03] David M. Bishop: *Group Theory and Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1973
- [04] Kiss Emil: *Bevezetés az algebrába*, Typotex Kiadó, 2007.
- [05] Bódi Béla: *Algebra I.rész, A csoportelmélet alapjai*, Debreceni Egyetem Kossuth Egyetemi Kiadója, 2004.