



Gyevi-Nagy László^a – Tasi Domonkos Attila^a – Remete Attila Márió^b – Tasi Gyula^a

^a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

^b Szegedi Tudományegyetem, Gyógyszerkémiai Intézet
tasi@chem.u-szeged.hu

Szimmetria – egy matematikus szemével

90 éve született a kémiai Nobel-díjas Sir John Anthony Pople

Hargittai István és Hargittai Magdolna szimmetriáról szóló könyvei [1,2] a kémikus szemével mutatják be az anyagi világban, változatos formában megjelenő szimmetriát. Kétség nem férhet hozzá, hogy ezek az alkotások évtizedek óta kitűnően szolgálják a molekuláris kémiai szemlélet oktatását hazánkban és külföldön egyaránt.

A molekulák egyensúlyi geometriája [3,4], alakja [5] és mérete [6] központi szerepet játszik kémiai gondolkodásunkban. Már középiskolai tanulmányainkból tudjuk, hogy a molekulák – kémiai szempontból – atommagokból és elektronokból állnak. Az elemi matematikában használt Descartes-féle térbeli koordináta-rendszer jól alkalmazható a molekulageometria vizuális megjelenítésére. Az állandó rezgőmozgást végző atommagokat ekkor az egyensúlyi helyzetükben rögzítjük. Ezt – a rögzített atommagokból álló – merev struktúrát térbeli geometriai alakzatnak tekinthetjük, s beszélhetünk az alakzat időben állandó (sztatikus) geometriai szimmetriájáról. Tehát, ha ismerjük az atommagok (x, y, z) Descartes-koordinátáit, akkor pontosan ismerjük a merev molekulánk egyensúlyi geometriáját, egyensúlyi molekulaszervezetét. Az egyensúlyi molekulageometria meghatározására kísérleti és számítási módszerek egyaránt rendelkezésünkre állnak [3]. A molekulák alakját és méretét pedig az elektronoknak az atommagok körüli mozgása, eloszlása határozza meg [5,6].

Felmerül a kérdés, hogy a molekulák szimmetriájának kvantitatív tárgyalásához szükséges matematikai alapokkal rendelkeznek-e a középiskolás diákok. Egészen napjainkig viszonylag bonyolult matematikai eszközöket alkalmaztak erre a célra [7,8], így ez a téma kimaradt a középiskolai oktatásból. Mostanában azonban megmutattuk, hogy egyszerű vektoralgebrai eszközök is elégségesek [9], így a középiskolában a molekulageometria mennyiségtani vizsgálatával színesíteni lehetne a kémia oktatását.

Nem véletlenül használtuk az előző mondatban a matematika régies magyar mennyiségtan elnevezését. Ha megnézzük Mérey Gyula – a gimnázium és a leánygimnázium számára írt – *Mennyiségtan* könyveit [10], akkor kiderül, hogy a középiskolás diákok már a 20. század első felében megfelelő mértani és algebrai

alapokkal rendelkeztek. Azt is tanították nekik, hogy a két tárgyalásmód ekvivalens egymással. A térmértan azonban jó térlátást, az algebra pedig jó számolóképeséget igényel. Sajnos, jó térlátással nagyon sokan nem rendelkezünk, zsebszámológéppel és számítógéppel ellenben mindnyájan. Így napjainkban az algebrai szemléletmód egyértelműen felülkerekedett a geometriain. Érdemes megjegyezni, hogy a középiskolában is tanított Newton-féle klasszikus mechanika is vektorialis mennyiségekkel dolgozik: az erők – mint vektorok – összeadásáról, kivonásáról, skaláris és vektorialis szorzásáról beszélünk.

Ebben a cikkünkben bemutatjuk, hogy molekulák szimmetriájának a tárgyalásához csak egyszerű vektoralgebrai eszközök szükségesek. A szimmetria figyelembevétele molekuláris rendszerek esetén nemcsak csökkenti a szükséges numerikus kvantumkémiai számítások mennyiségét, hanem kitűnő rendezőelv is. Lehetőséget nyújt a molekuláris (elektron-, rezgési és forgási) energiaszintek, a molekulapályák, a molekularezgések stb. jelölésére és osztályozására, így a molekulaszpektroszkópia nélkülözhetetlen alkotórésze lett.

A szimmetria fogalmának matematikai megalapozása

A szimmetria szó a $\sigma\nu\nu$ (szün) és a $\mu\epsilon\tau\rho\nu\nu$ (metron) görög szavak összevonásából keletkezett. Az első szó jelentése azonos, a másodiké mérték. Ennek megfelelően a szó eredeti jelentése azonos mérték.



Hermann Weyl

A szimmetria fogalmának természettudományos megalapozásához – a 130 éve született és 60 éve elhunyt – Hermann Weyl német származású amerikai matematikus és fizikus (1885–1955) egy kitűnő megfogalmazásából lehet kiindulni, miszerint akkor szimmetrikus valami (tárgy, törvény, jelenség stb.), ha azt meghatározott műveletnek alávetve nem tapasztal



lunk változást [11]. A szimmetriavizsgálatok leghatékonyabb eszköze a csoportelmélet. Ahogy a számok nagyságot, úgy a csoportok szimmetriát mérnek.

Az absztrakt csoport speciális algebrai struktúra: egy halmaz elemekkel és algebrai műveletekkel. Szerencsére, a molekulák szimmetriájának konkrét meghatározásához nem kell csoportelméleti vizsgálatokat végeznünk.



Évariste Galois

Niels Henrik Abel

Arthur Cayley

Az absztrakt csoportelmélet kialakulásához számos matematikus járult hozzá. Mindenekelőtt *Niels Henrik Abel* (1802–1829) norvég és *Évariste Galois* (1811–1832) francia matematikusok nevét kell megemlítenünk. Mindketten fiatalon haltak meg, de munkájuk alapvető fontosságúnak bizonyult a csoportelmélet kialakulása szempontjából. *Arthur Cayley* (1821–1895) definiálta először úgy az absztrakt csoport fogalmát, amilyen formában azt ma is használjuk. Ugyancsak az ő nevéhez fűződik egyébként a mátrixalgebra alapjainak a lerakása is.



Arthur Schoenflies

Wigner Jenő

A csoportelmélet első gyakorlati alkalmazása – a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgáló módszer kialakulása idején – *Artur Schönflies* (1853–1928) német matematikus nevéhez fűződik: csoportelméleti alapon megoldotta a kristályrácsok osztályozásának problémáját. Ennél jelentősebb volt azonban *Hermann Weyl* és *Wigner Jenő* (1902–1995) hozzájárulása, akik az 1920-as évek végén a csoportelmélet és a kvantummechanika kapcsolatát teremtték meg. Wigner Jenő 1963-ban fizikai Nobel-díjat kapott ezen a területen végzett munkásságáért. Az 1931-ben németül, majd később angolul megjelent *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren* könyve nagy hatással volt több fizikus- és kémikusgeneráció gondolkodásmódjára. A könyv 1979-ben magyarul is megjelent az Akadémiai Kiadó gondozásában, *Csoportelméleti módszer a kvantummechanikában* címmel.

Itt meg kell említenünk *Neumann János* (1903–1957) nevét is [12,13]. Ha Wigner Jenő matematikai problémával találta szemben magát, akkor rendszerint barátja, Neumann János sietett a segítségére [14,15]. Mikor Wigner Jenő először találkozott a cso-

port fogalmával, Neumann János egy délután bemutatta neki a csoportelméletet. A kvantummechanika megszületésekor azonban nagyon sok fizikus lenézte a csoportelméletet: például *Wolf-gang Pauli* német fizikus (1900–1958) „*Gruppenpest*”-ről (Gruppe = csoport, Pest = pestis), azaz csoportpestisről beszélt.

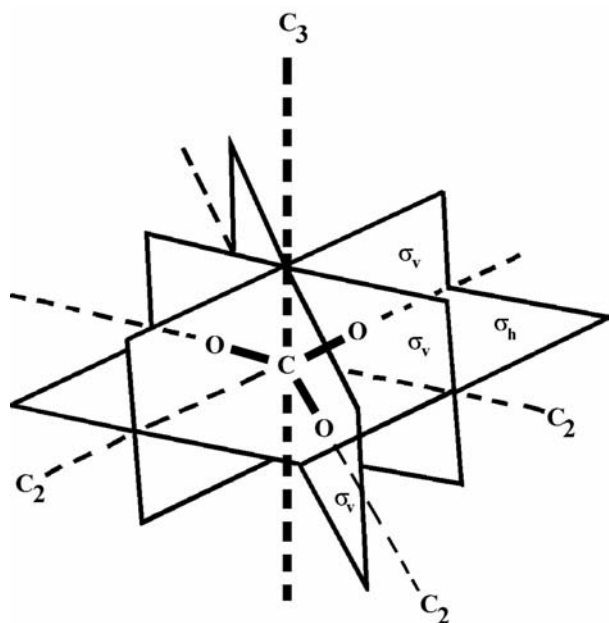
Atomok, molekulák és kristályok szimmetriájának leírásához általában más és más csoportot alkalmazunk. Általánosságban igaz, hogy minél nagyobb a rendszer szimmetriája, annál komolyabb matematikai apparátus kell a szimmetria kezeléséhez. Ennek megfelelően az atomok jelentik a legnagyobb problémát (teljes forgási csoport), majd a lineáris molekulák (axiális forgási csoport) és a nemlineáris molekulák (pontcsoportok, vázcsoportok és permutációs csoportok), végül pedig a kiterjedt szilárd rendszerek, azaz a kristályrácsok (tércsoportok) következnek [16].

Schönflies-féle pontcsoportok

A szimmetria egyik típusa a térbeli szimmetria. Egy test (térbeli geometriai alakzat) szimmetrikus, ha meghatározott szimmetriaműveletek (geometriai transzformációk) a testet önmagába viszik át. Minden lehetséges geometriai transzformáció három elemi transzformáció kombinációjaként állítható elő. Ezek a következők: a test meghatározott szögű forgatása egy tengely körül, egy síkra való tükrözése és a testnek valamilyen távolságra való párhuzamos eltolása. Ez utóbbi csak végtelen kiterjedésű test (pl. kristályrács) esetén jöhet szóba. Véges kiterjedésű test csak forgatással és tükrözéssel szemben lehet szimmetrikus.

Egy molekula egyensúlyi magkonfigurációja (egyensúlyi geometriája) a molekula szimmetriaműveleteivel szemben invariáns, azaz a transzformáció utáni konfiguráció a kiindulástól fizikailag megkülönböztethetetlen. Azokat a geometriai elemeket, amelyekkel kapcsolatosak a szimmetriaműveletek, szimmetriaelemeknek nevezzük. Szimmetriavizsgálatokhoz a molekula tömegközéppontjában felvett, térbeli Descartes-koordinátarendszert alkalmazunk. Megjegyezzük, hogy a tömegközéppontot minden szimmetriaelem tartalmazza.

A szimmetriaműveleteknek általában öt típusát különböztetjük meg: 1) azonosság transzformáció (E), ami a magkonfigurációt változatlanul hagyja, azaz nem csinál semmit; 2) forgatás (C_n), a molekulát valamilyen tengely körül $2\pi/n$ szöggel elforgatja ($n = 1, 2, \dots$). (Nyilvánvaló, hogy $C_1 = E$ (2π vagy 0 szögű forgatás). Ha C_n -t kétszer, háromszor, ..., k -szor megismételjük: $2(2\pi/n)$, $3(2\pi/n)$, ..., $k(2\pi/n)$, ismét szimmetriaműveletet kapunk: C_n^2 , C_n^3, \dots, C_n^k . Ha n többszöröse k -nak, akkor $C_n^k = C_{n/k}$ és $C_n^n = E$. Az ellentétes irányban való $k(2\pi/n)$ szögű forgatás C_n^{-k} -nak felel meg. Jelöljük ezt C_n^{-k} -val. Nyilvánvaló, hogy $C_n^k = C_n^{-(n-k)}$); 3) tükrözés (σ), a magkonfiguráció valamilyen síkra való tükrözése; 4) tükrözéses forgatás (S_n), forgatás, majd a tengelyre merőleges síkra való tükrözés végrehajtása és 5) középpontos tükrözés (i), a magkonfiguráció egy pontra való tükrözése. A szimmetriaműveletek hatásának megkülönböztetése érdekében az atommagokat általában megszámozzuk. A molekula legnagyobb n -értékű forgástengelyét a molekula főtengelyének nevezzük. Szimmetriasíkok esetén a következő jelöléseket alkalmazzuk: σ_h : ha a szimmetriasík merőleges a főtengelyre (h = horizontális), σ_v : ha a szimmetriasík tartalmazza a főtengelyt (v = vertikális), σ_d : a σ_v speciális esete, ha a szimmetriasík tartalmazza a főtengelyt és megfelel két, a főtengelyre merőleges C_2 tengely által bezárt szög (d = diéderes). A szimmetriaműveleteket jelölésben meg kell különböztetnünk a szimmetriaelemektől: mi dőlt betűvel fogjuk írni őket. Egyszerű példaként határozzuk meg a karbonátion



1. ábra. A karbonátion alapállapotú egyensúlyi geometriájának szimmetriaeleméi

szimmetriaeleméit (1. ábra)! Az ábrán látható, hogy az ion planáris szerkezetű és 8 szimmetriaelemmel rendelkezik: C_3 , $3C_2$, σ_h és $3\sigma_v$.

Ezek után definiáljuk a (forgatásos, tükrözéses) szimmetriaműveletek algebraját, csoportját! Legyen P és Q két tetszőleges szimmetriaművelet. Definiáljuk ezek $P \cdot Q$ szorzatát következőképpen: először hajtsuk végre Q -t, majd P -t. (Tehát a szorzás egymásután való végrehajtás.) Azonnal látszik, hogy a szorzat is szimmetriaművelet (zárttság a szorzásra nézve). Általában $P \cdot Q \neq Q \cdot P$, azaz a szorzás nem kommutatív. Az így definiált szorzás azonban asszociatív: $P \cdot (Q \cdot S) = (P \cdot Q) \cdot S$. Ha $P \cdot Q = Q \cdot P = E$, akkor azt mondjuk, hogy P és Q egymás inverze ($P = Q^{-1}$ és $Q = P^{-1}$), azaz egymás hatását kioltják. A $P \cdot Q$ szimmetriaművelet inverze $Q^{-1} \cdot P^{-1}$, hiszen $(P \cdot Q) \cdot (Q^{-1} \cdot P^{-1}) = P \cdot (Q \cdot Q^{-1}) \cdot P^{-1} = P \cdot E \cdot P^{-1} = P \cdot P^{-1} = E$. Könnyen belátható, hogy az E , a C_n , a σ , az S_n és az i inverzei rendre E , C_n^{-1} , σ , S_n^{-1} és i . Annak ellenére, hogy öt szimmetriaműveletet vezetünk be, valójában csak kettő, a forgatás és a tükrözés létezik. A többi ezek segítségével előállítható: $S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$, $i = S_2$ és $E = C_1$.

Tehát egy molekula (forgatásos, tükrözéses) szimmetriaműveletei csoportot alkotnak a fent definiált szorzással. Mivel ezek a szimmetriaműveletek szükségszerűen olyanok, hogy alkalmazásukkor legalább egy pont (a tömegközéppont) a helyén marad (más szóval a molekula szimmetriatengelyeinek és szimmetriasisíkjaiknak van legalább egy közös metszéspontja), a kérdéses csoportot pontcsoportnak nevezzük. A molekulák így az egyensúlyi geometriájuk szimmetriája alapján pontcsoportokba sorolhatók (Schönflies-féle pontcsoportok). A Schönflies-féle jelölésrendszerben minden pontcsoport speciális jellel rendelkezik, amik szinte minden molekulaspektroszkópiával foglalkozó könyvben megtalálhatók [7].

A szimmetriaműveletek hatásának tanulmányozásánál kétféle módon járhatunk el. Az első esetben a Descartes-féle koordinátatengelyeket és a szimmetriaelemeket mozgatjuk. A molekula magkonfigurációja ebben az esetben rögzített marad. A második esetben a magkonfiguráció változik, s a koordinátatengelyek, valamint a szimmetriaelemek maradnak rögzítettek. Az előző értelmezést passzív, az utóbbit aktív értelmezésnek nevezzük. Az

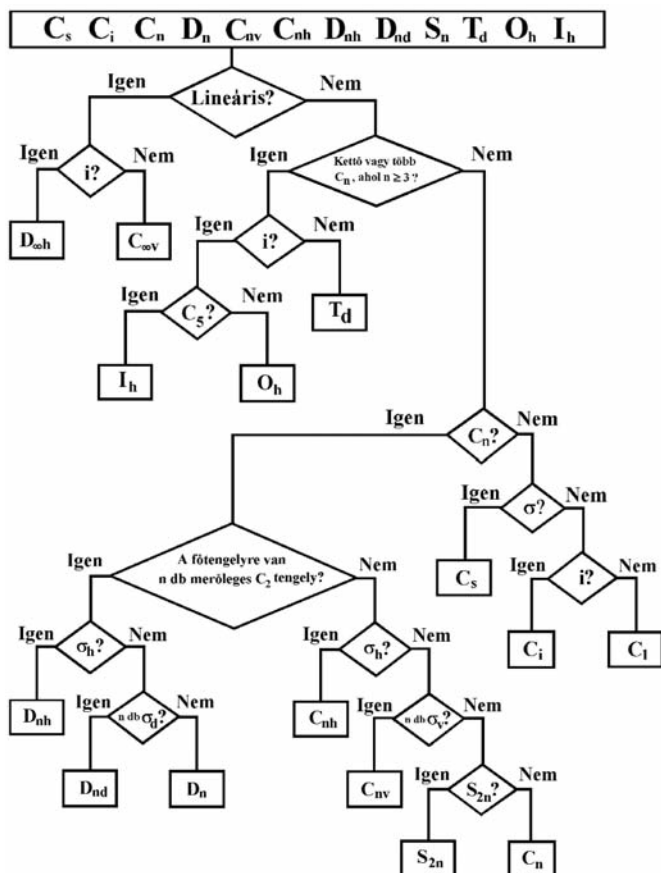
elnevezés arra utal, hogy a molekula geometriája hogyan „viselkedik” a szimmetriaműveletek végrehajtásakor. Végeredményben mindkét módszer konzervens alkalmazásával ugyanahhoz az eredményhez jutunk. Természetesen a részletekben azonban különbségek lesznek. Mi az aktív módszert alkalmazzuk.

Az élet kialakulása szempontjából legfontosabb molekula a vízmolekula [17]. Nyilasi János kis könyvéből nagyon sok mindent megtudhatunk a vízről. Többek között az izolált, alapállapotú vízmolekula szerkezetét is megismerhetjük. Az alapállapotú vízmolekula egyensúlyi geometriája hajlított: az OH-kötések hossza kb. 1 Å és a HOH kötésszög kb. 105°. Az adott molekula-geometriának három szimmetriaeleme van: egy C_2 forgástengely és két σ_v szimmetriasisík. Az oxigénatom a C_2 tengelyen fekszik, s a tengely megfelel a HOH kötésszögnek. A molekula jelentős állandó elektromos dipólusmomentummal rendelkezik. A dipólusmomentum-vektor a C_2 tengelyen található, s a pozitív töltések súlypontjából mutat a negatív töltések súlypontja felé. Mivel a C_2 tengely a két σ_v szimmetriasisík metszévonalára, így az adott vektor mind a két szimmetriasisík része is. Ennek következtében a molekula dipólusmomentum-vektora invariáns az összes szimmetriaművelettel szemben. (Ha egy molekulának több szimmetriatengelye van, eleve nem lehet állandó elektromos dipólusmomentuma. A dipólusmomentum-vektor ugyanis nem helyezkedhet el egyidejűleg több szimmetriatengely mentén.) Az adott szimmetriaelemekhez tartozó szimmetriaműveletek csoportja a Schönflies-féle C_{2v} pontcsoport: $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$. Az adott csoport véges, mivel elemeinek száma véges. Véges csoport esetén az elemek számát a csoport rendjének nevezzük. Megállapíthatjuk továbbá azt is, hogy a C_{2v} pontcsoport kommutatív, azaz a szimmetriaműveletek szorzása felcserélhető. A kommutatív csoportot Abel-csoportnak is nevezzük Niels Abel tiszteletére. A vízmolekula szerkezetéről az érdeklődő olvasó sokkal többet megtudhat egy kitűnő cikkből [18].

Az összes szimmetriaelem azonosításánál hasznos lehet tudni, hogy egy pontcsoportban mennyi szimmetriaművelet található. A kérdéses számok leírása és memorizálása helyett egyszerűbb módszer is létezik: a pontcsoport neve alapján azonnal meg lehet mondani az összes szimmetriaművelet számát [19]. A kezdőbetűk jelentsék ugyanis a következő számokat: C vagy $S = 1$, $D = 2$, $T = 12$, $O = 24$ és $I = 60$. Ezt a számot szorozzuk meg az esetleges n numerikus alsó indexszel. Végül, ha szerepel az alsó indexben betű (s, v, d, h, i) is, akkor szorozzuk meg a kapott számot 2-vel. Tekintsük pl. a D_{3h} pontcsoportot (az 1. ábrán bemutatott karbonátion szimmetriája)! Az összes szimmetriaművelet száma ebben az esetben: $2 \times 3 \times 2 = 12$.

Jó térlátással rendelkező kémikusok egy folyamatábra segítségével meg tudják határozni, hogy egy molekula egyensúlyi geometriájának a szimmetriaműveletei melyik pontcsoportba tartoznak [1,7,16]. A 2. ábrán egy ilyen folyamatábrát mutatunk be. Ez a folyamatábra be is programozható, s a program – ideális esetben – meg tudja határozni a megfelelő pontcsoportot [8]. A program bemenő adatai az atommagok töltései és Descartes-koordinátái. Hangsúlyozzuk azonban, hogy ebben az esetben nem ismerjük az összes szimmetriaelemet és szimmetriaműveletet, mivel nem határoztuk meg mindnyájukat. Előfordulhat az is, hogy a Descartes-koordináták nem pontosak, azaz a molekula geometriája egy kissé torzult. Ilyen esetben a torzultság mértékétől függ a szimmetriaanalízis sikere. A következőkben vizsgáljuk meg két molekula egyensúlyi geometriájának a szimmetriáját!

A 3. ábrán az allén, a 4. ábrán pedig az N_4S_4 molekula geometriájának a sematikus rajza látható. Tekintsük először az al-



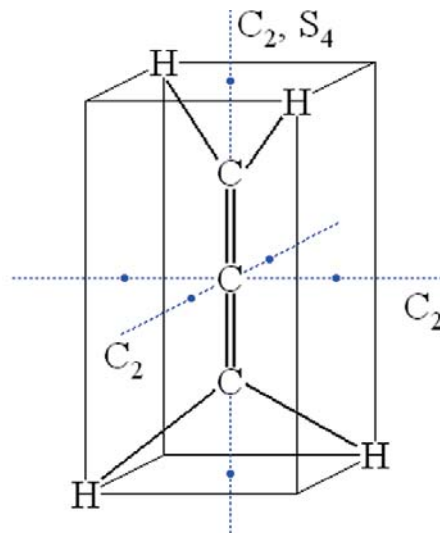
2. ábra. Folyamatábra molekulák pontcsoportjának meghatározására

lént, s használjuk a folyamatábránkat! Az egymás után következő kérdésekre adott válaszok: Nem, Nem, Igen, Igen, Nem, Igen. Vegyük most az N_4S_4 molekulát, s írjuk fel a válaszokat: Nem, Nem, Igen, Igen, Nem, Igen. A válaszok pontosan ugyanazok: mindkét molekula alapállapotú egyensúlyi geometriája a D_{2d} pontcsoportba tartozik. Reméljük, hogy az olvasó is erre a következtetésre jutott.

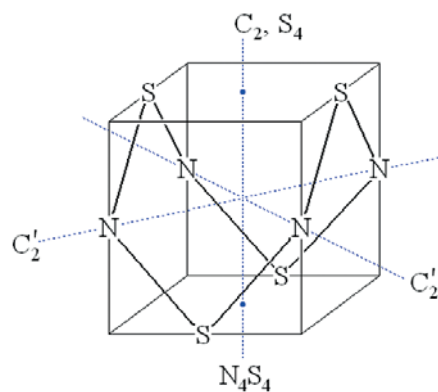
Látható, hogy azonos pontcsoport ellenére a két szimmetria a részletekben különbözik! Az allén esetében például egy szénatommag található a molekula tömegközéppontjában. A következőkben megmutatjuk, hogy egy matematikus hogyan tette „láthatóvá” a szimmetriában mutatkozó finom különbségeket.

Pople-féle vázcsoporthok

Sir John Anthony Pople (1925–2004) a számítógépes kémia atyja [20,21]. Számítógépes kémiai tevékenységéért – a GAUSSIAN 70 programrendszer és a későbbi verziók létrehozásáért – először 1992-ben Wolf-díjat [22], majd 1998-ban kémiai Nobel-díjat kapott Walter Kohmmal megosztva [23,24]. 1946-ban BA-, 1950-ben MA-, 1951-ben PhD-fokozatot szerzett matematikából, Cambridgeben [25]. A matematika mellett fizikával (kvantummechanika, statisztikus mechanika, kozmológia) és elméleti kémiával (molekulapálya-elmélet, szemiempirikus és *ab initio* kvantumkémiai módszerek) is foglalkozott, később elkötelezte magát a számítógépes kémia mellett. A GAUSSIAN programrendszer fejlesztése napjainkban is FORTRAN nyelven [26,27] történik, s jelenleg a világ legnépszerűbb számítógépes kvantumkémiai programja. A számítógépes kémia jelentőségét az is mutatja, hogy 2013-ban ismét három számítógépes kémikus kapta megosztva a kémiai No-



3. ábra. Az allén alapállapotú egyensúlyi molekula geometriája



4. ábra. Az N_4S_4 molekula alapállapotú egyensúlyi molekula geometriája

bel-díjat „for the development of multiscale models for complex chemical systems”, azaz komplex kémiai rendszerek kezelésére alkalmas többszintű modellek kifejlesztéséért [28].

Az előbbieken láttuk, hogy az eddig tárgyalt pontcsoport fogalma még merev molekulák esetén sem alkalmas az egy pontcsoportba tartozó molekulák szimmetriatulajdonságainak pontos megkülönböztetésére. Molekulák szimmetriájának pontosabb leírása érdekében John Pople 35 évvel ezelőtt bevezette a vázcsoporth fogalmát (J.A. Pople: *Classification of Molecular Symmetry by Framework Groups*, J. Am. Chem. Soc., 102, 4615 (1980)) [29].

Pople a teljes 3 dimenziós (3D) teret a szimmetriaelemeknek megfelelően részekre, alterekre osztotta. Az első alteret O-val jelölte, s ez egy centrális pontból áll. Ilyen centrális pont lehet például szimmetriacentrum, két forgástengely metszéspontja, vagy egy forgástengelynek szimmetriasíkkal vagy tükrözéses forgástengellyel való metszéspontja. A következő típusú, C_n -nel jelölt alter mindazon pontokat tartalmazza, melyek a kérdéses C_n tengelyen található, kivéve az O centrális pontot. A harmadik típusú, σ -val jelölt alter mindazon pontokat tartalmazza, melyek a σ szimmetriasíkon található, kivéve az O és a C_n altereket. Az O, a C_n és a σ altereket a 3D tér szimmetrialtereinek nevezzük. A teljes tér maradék részét, amely tehát kívül esik a szimmetrialtereken, X-szel jelöljük. Hangsúlyozzuk, hogy a kapott alterek nem fednek át, és a 3D tér minden egyes pontja csakis egy alterhez tartozik.



A C_{2v} pontcsoport esetén a teljes jelölés a következő: $C_{2v}[C_2, \sigma_v, \sigma_v', X]$. Ha valamely altérhez nem rendelhető atommag, akkor a kérdéses alteret elhagyjuk a jelölésből. A Pople-féle jelölésrendszer szerint tehát a vízmolekula alapállapotú egyensúlyi geometriájának a vázcsoportja: $C_{2v}[C_2(O1), \sigma_v(H2)]$.

Határozzuk meg az allén és az N_4S_4 molekula vázcsoportját is (3. és 4. ábra)! Tudjuk, hogy mindkét geometria a D_{2d} pontcsoportba tartozik:

$$D_{2d} = \{E, C_2, 2C'_2, 2\sigma_d, S_4, S_4^3\}$$

Látható a 3. ábrán, hogy az allén esetén egy szénatommag található a tömegközéppontban (O), így ez az atommag minden szimmetriaelemen előfordul. További két szénatommag található a C_2 tengelyen. Már csak a maradék négy hidrogénatomot kell elhelyeznünk: ezek közül kettő-kettő egy-egy σ_d szimmetriasíkon található. Ennek megfelelően a kérdéses molekulageometria vázcsoportja a következő:

$$D_{2d}[O(C1), C_2(C1.C1), 2\sigma_d(H2)]$$

A két szénatom közötti pont azt jelzi, hogy azok a tömegközéppontra vonatkozóan szimmetrikusan helyezkednek el az adott tengelyen.

Az N_4S_4 molekula esetén nincs atommag a tömegközéppontban. A két tengely két-két nitrogénatomot tartalmaz. A maradék négy kénatom párosával fordul elő a két σ_d szimmetriasíkon. Ennek megfelelően a vázcsoport a következő:

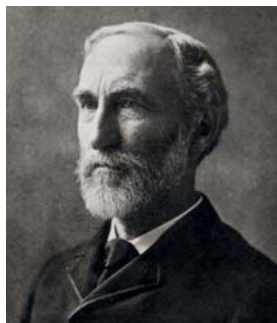
$$D_{2d}[2C'_2(N1.N1), 2\sigma_d(S2)]$$

Megállapíthatjuk, hogy a két – azonos pontcsoportba tartozó – molekula vázcsoportja más, s a vázcsoportok segítségével a szimmetriában mutatkozó különbségek pontosan kimutathatók.

A következőkben felvázoljuk, hogy hogyan tudjuk vektoralgebra segítségével meghatározni az egyensúlyi molekulageometria összes szimmetriaelemét és az atommagoknak a szimmetriaelemekhez viszonyított helyzetét [9].

A szimmetriaelemek meghatározása vektoralgebrai alapon

A vektoralgebrát Josiah Willard Gibbs amerikai matematikus és elméleti fizikokémikus (1839–1903) fogalmazta meg modern formában 1879 és 1884 között [30]. Albert Einstein (1879–1955) szerint Josiah Gibbs volt az amerikai történelem legnagyobb gondolkodója.



Josiah Willard Gibbs

A geometria pontokkal, vonalakkal és síkokkal foglalkozik [10,31]. Ezek a geometriai objektumok azonban vektorokkal reprezentálhatók a vektoralgebrában: a pont egy helyvektornak felel meg (\mathbf{P}_0), a vonal egy helyvektornak és egy irányvektornak (\mathbf{P}_0 és \mathbf{d}), végül a sík egy helyvektornak és egy normálvektornak, ami merőleges az adott síkra (\mathbf{P}_0 és \mathbf{n}). (A vektorokat félkövér betűvel írjuk.) A szimmetriaműveletek – mint geometriai transzformációk – egyszerűen ezekre a vektorokra hatnak. Mivel a molekula tömegközéppontja (COM) minden szimmetriaművelettel szemben invariáns, ezért a COM helyvektora, $\mathbf{P}_{com} = (x_{com}, y_{com}, z_{com})$, minden szimmetriaelem definiálására alkalmazható.

A 3D térben az egyensúlyi molekulageometriát az atommagokhoz húzott helyvektorokkal reprezentálhatjuk. A vektorok összeadása és kivonása mellett csak két további vektoralgebrai műveletre van szükségünk a molekulák szimmetriájának tanulmányozásához: két vektor skaláris és vektoriális szorzására.

Legyen $\mathbf{P}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ és $\mathbf{P}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ két helyvektor a 3D térben. Ekkor a két vektor skaláris szorzata:

$$\mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2 = \|\mathbf{P}_1\| \|\mathbf{P}_2\| \cos(\alpha) = x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2,$$

ahol $\|\mathbf{P}_1\|$ és $\|\mathbf{P}_2\|$ a két vektor hossza és a α ($0 \leq \alpha \leq \pi$) a két vektor által bezárt szög. Látható, hogy a skaláris szorzás eredménye egy skálár, azaz egy szám.

A $\mathbf{P}_1 \times \mathbf{P}_2$ vektoriális szorzás eredménye egy $\mathbf{P}_3 = (x_3, y_3, z_3)$ vektor úgy, hogy

$$\|\mathbf{P}_3\| = \|\mathbf{P}_1\| \|\mathbf{P}_2\| \sin(\alpha)$$

és \mathbf{P}_3 merőleges mind a \mathbf{P}_1 , mind a \mathbf{P}_2 vektorra. Továbbá a $(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{P}_3)$ vektorhármass kielégíti a jobbkez-szabályt. A \mathbf{P}_3 vektor koordinátáit egyébként könnyen megkaphatjuk a \mathbf{P}_1 és a \mathbf{P}_2 vektorok koordinátáiból.

Szimmetriaanalízis előtt meghatározzuk az egyensúlyi molekulageometria tömegközéppontját, azaz a \mathbf{P}_{com} helyvektort:

$$x_{com} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i x_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad y_{com} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i y_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad z_{com} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i z_i}{\sum_{i=1}^N m_i},$$

ahol N az atommagok száma, (x_i, y_i, z_i) az i -edik atommag Descartes-koordinátái és m_i az i -edik atommag tömege. Általában a legstabilabb izotóp tömegét vesszük figyelembe. (Ha szükséges, a rendszám mellett figyelembe vehetjük a tömegszámot is, így izotopológ molekulák szimmetriaanalízisét is végre tudjuk hajtani.) A COM meghatározása után a koordinátarendszerünk origóját a tömegközéppontba helyezzük. Ezt egyszerűen úgy érjük el, hogy minden egyes atommag helyvektorából kivonjuk a \mathbf{P}_{com} helyvektort.

Előfordulhat, hogy az atommagok Descartes-koordinátái nem pontosak, azaz a molekula geometriája többé-kevésbé torzult. A torzultság mértékének jellemzésére, mérésére egy torzultsági paramétert vezetünk be, s a szimmetriára vonatkozó kijelentéseink adott torzultsági paraméter mellett lesznek érvényesek. Egy konkrét pontcsoport és vázcsoport esetén minél kisebb a torzultsági paraméter értéke a szimmetriaanalízisnél, annál pontosabb a molekulageometriánk. A következőkben megmutatjuk néhány szimmetriaelem vektoralgebrai meghatározását. A többi szimmetriaelemre itt nem térünk ki: a részletek az irodalomban megtalálhatók [9].

Először vizsgáljuk meg, hogy a struktúránk rendelkezik-e szimmetriacentrummal! Szorozzuk meg az atommagok koordinátáit (-1) -gyel, azaz invertáljuk az atommagok helyvektorait, s nézzük meg, hogy az új konfiguráció megegyezik-e az eredetivel! Ha megegyezik, akkor a molekulageometriának van szimmetriacentruma. Továbbá, ha az atommagok egyikének a helyvektora nullvektor, azaz a hossza zérus, akkor az adott atommag a tömegközéppontban helyezkedik el.

Ha az összes atommag egy egyenesen található, akkor a molekula lineáris, azaz van egy C_∞ forgástengelye. Ez vektoralgebrai szempontból azt jelenti, hogy a különböző atommagok helyvektoraira teljesülnie kell a következő összefüggésnek:

$$\left| \frac{\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{P}_j}{\|\mathbf{P}_i\| \|\mathbf{P}_j\|} \right| = 1$$



Ezzel az összefüggéssel az atommagok helyvektorai által bezárt szög koszinuszát vizsgáljuk meg ($\cos(180^\circ) = -1$). A $C_{\infty v}$ és a $D_{\infty h}$ lineáris pontcsoportok közül csak az utóbbi rendelkezik középpontos tükrözéssel.

A lineáris, azaz 1D molekulaszervezet után kiterjedésben a 2D szerkezet következik. Ha minden atommag ugyanazon a síkon helyezkedik el, akkor a 2D szerkezet síkalkatú, azaz planáris. Vizsgáljuk meg a kérdést vektoralgebrai szempontból! Két (\mathbf{P}_i és \mathbf{P}_j), nem párhuzamos helyvektor egy síkot határoz meg, melynek a normálvektora $\mathbf{n} = \mathbf{P}_i \times \mathbf{P}_j$. Ha az $\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}_k = 0$ összefüggés teljesül minden egyes k atommagra, akkor a molekulageometria planáris: az összes atommag helyvektora a molekulaszervezet síkjában fekszik. (Az \mathbf{n} és a \mathbf{P}_k vektorok ekkor egymásra merőlegesek: $\cos(90^\circ) = 0$.)

Ha minden szimmetriaelem a kezünkben van, akkor az összes szimmetriaművelet előállítása már egyszerű feladat. A vázcsoporthoz megállapításához azonban még meg kell határoznunk az atommagok helyzetét a szimmetriaelemekhez viszonyítva. Egyszerű vektoralgebrai eszközökkel ezt is meg tudjuk tenni.

Program molekulák szimmetriájának analizésére

Néhányatomos molekula esetén a szükséges vektoralgebrai számítások papíron ceruzával megvalósíthatók. Nagyobb molekula esetén azonban a sok rutinszerű, de fáradtságos számítást érdemes számítógépre bízni.

Ennek megvalósítására egy programot készítettünk FORTRAN nyelven, ami automatikusan elvégzi egy tetszőleges molekulageometria szimmetriaanalízisét. Először is meghatározza az összes szimmetriaelemet és szimmetriaműveletet, majd megadja a molekula pontcsoportját és vázcsoporthoz. Ennél azonban sokkal többre is képes a program: például meghatározza – az atommagok kismértékű elmozdításával – a legmagasabb rendű szimmetriának megfelelő pontos geometriát, majd az alacsonyabb rendű szimmetriákhoz (a részcsoportokhoz) is ad pontos molekulageometriákat. A kapott molekulageometriákat pedig felhasználhatjuk molekulamodellezésre a Pople-féle GAUSSIAN program futtatása révén.

A közel 7000 soros FORTRAN forráskód tartalmazza a pontcsoportok karaktertáblázatait, így a program molekulaszpektroszkópiai számítások végzésére is képes: például meghatározza a normálrezgések szimmetriatulajdonságait. A programot – kéreésre – középiskolák és egyetemek rendelkezésére bocsátjuk.

Alkalmazás

A következő – első látásra bonyolultnak tűnő – feladat egy kitűnő spektroszkópiai könyvből származik [32]:

Az N_4S_4 molekula térbeli szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel határozták meg. Az atommagok (x,y,z) Descartes-koordinátái a következők:

$$N_1: x = b, y = 0, z = 0; N_2: 0, b, 0$$

$$N_3: -b, 0, 0; N_4: 0, -b, 0$$

$$S_1: a, -a, a; S_2: -a, a, a$$

$$S_3: a, a, -a; S_4: -a, -a, -a$$

ahol $a = 3\text{Å}$ és $b = 2\text{Å}$.

(a) Milyen pontcsoportba tartozik a molekula kérdéses geometriája? Adja meg a molekula vázcsoporthoz is!

(b) Milyen szimmetriával rendelkeznek a rezgési normálkoordináták?

(c) Mennyi egyedi rezgési frekvenciával rendelkezik a molekula?

(d) Mennyi alapsáv várható az IR- és a Raman-spektrumban?

Az előzőekben már megállapítottuk – a 4. ábra alapján – a molekula pontcsoportját és vázcsoporthoz. Most futtassuk le a programunkat a megadott molekulageometriára, s ellenőrizzük, hogy azonos eredményre jutunk-e! A program által szolgáltatott eredmények közül az 5. ábrán csak azokat mutatjuk be, amelyek az előző kérdések megválaszolásához szükségesek.

5. ábra. Az N_4S_4 molekulára kapott számítási eredmények egy része

```

Job starts at 9 April 2015 6:03:02.171 PM
-- Delta (distortion parameter)= 0.01000000
-- Title: N4S4
-- Molecular geometry (Angstroms) --
Atomic
number      x          y          z          w
7           2.000000    0.000000    0.000000    14.003070
7           0.000000    2.000000    0.000000    14.003070
7          -2.000000    0.000000    0.000000    14.003070
7           0.000000   -2.000000    0.000000    14.003070
16          3.000000   -3.000000    3.000000    32.060000
16         -3.000000    3.000000    3.000000    32.060000
16          3.000000    3.000000   -3.000000    32.060000
16         -3.000000   -3.000000   -3.000000    32.060000
-- Molecular weight= 184.252280
-- Number of symmetry operations (including E) = 8
-- SYMMETRY OPERATIONS --
      g      E      i      SG      Cn      Sn
-----
      8      1      0      2      3      2
-- POINT GROUP --
D2d = { (E) 3*(C2) (S4) 2*(SG) }
The molecule is not polar and not chiral.
-- FRAMEWORK GROUP --
D2d[ 2C'2 (N.N), 2SGD (S2) ]
-- VIBRATIONS --
Reducible representation generated by the normal coordinates:
      g      E      S4      C2      C2'      SGD
gi  8      1      2      1      2      2
-----
      24.0    0.0    0.0   -2.0    2.0
Decomposed into irreps:
      3 A1 + 3 A2 + 2 B1 + 4 B2 + 6 E
Irreps of translation: B2, E
Irreps of rotation: A2, E
Irreps of the vibrational normal coordinates:
      3 A1 + 2 A2 + 2 B1 + 3 B2 + 4 E
There are 14 different vibrational frequencies:
- 7 IR active vibrations, with symmetry: B2, E
- 12 Raman active vibrations, with symmetry: A1, B1, B2, E
-- VARYING TOLERANCE --
Scanning range: 0.00100000 < delta < 0.20000000
D2d point group found in range 0.00000000 < delta < 0.11559025
Largest symmetry should be D2d.
Available subgroups:
      C1,  Cs,  C2,  D2,  C2v,  S4,  D2d
Job ends at 9 April 2015 6:03:02.281 PM

```



Látható, hogy az egyezés tökéletes, és a molekula 14 különböző rezgési frekvenciával rendelkezik, melyekből 7 IR- és 12 Raman-aktív. Ennek megfelelően amíg az IR-spektrumban 7, addig a Raman spektrumban 12 alapsáv várható.



Köszönetnyilvánítás. A szerzők köszönik a munkájukhoz nyújtott TÁMOP pályázati támogatást (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047).

IRODALOM

- [1] Hargittai I., Szimmetria – egy kémikus szemével. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1983.
- [2] M. Hargittai, I. Hargittai, Symmetry through the Eyes of a Chemist. Springer, New York, 2009.
- [3] J. Demaison, J.E. Boggs, A.G. Császár, eds. Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry. CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [4] R.J. Gillespie, Molecular Geometry. Van Nostrand, New York, 1972.
- [5] P.G. Mezey, Shape in Chemistry: An Introduction to Molecular Shape and Topology. VCH Publishers, New York, 1993.
- [6] G. Tasi, I. Pálinkó, Á. Molnár, I. Hannus, THEOCHEM, (2003), 666-667, 69.
- [7] D.M. Bishop, Group Theory and Chemistry. Dover Publications, New York, 1993.
- [8] Tasi Gy., Számítógépes kémia. JATEPress, Szeged, 2010.
- [9] G. Tasi, L. Gyevi-Nagy, R. Tóbiás, T.S. Tasi, J. Math. Chem., (2013), 51, 2187.
- [10] Mérey Gy., Sárközy P., Lovas A., Mennyiségtan könyvek: A gimnázium és a leány-gimnázium számára. Franklin-társulat, Budapest, 1941.
- [11] H. Weyl, Szimmetria. Gondolat, Budapest, 1982.
- [12] Tóbiás R., Tasi Gy., Magy. Kem. Lapja, (2013), 68, 267.
- [13] Lente G., Magy. Kem. Lapja, (2014), 69, 15.
- [14] Hargittai I., Az öt világformáló marslakó. Vince Kiadó, Budapest, 2006.
- [15] Marx Gy., Marslakók érkezése. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000.
- [16] Tasi Gy., Matematikai kémia. JATEPress, Szeged, 2009.
- [17] Nyilasi J., A víz. Gondolat, Budapest, 1976.
- [18] A. G. Császár, G. Czákó, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. E. Zobov, O. L. Polyansky, J. Chem. Phys., (2005), 122, 214305.
- [19] O.J. Curnow, J. Chem. Educ., (2007), 84, 1430.
- [20] J.E. Del Bene, John Pople: The Man and His Science, in Pioneers of Quantum Chemistry. 2013, American Chemical Society, p. 301–315.
- [21] Papp J.S., Magy. Kem. Lapja, (2013), 68, 346.
- [22] H.F. Schaefer, Isr. J. Chem., (1993), 33, 240.

- [23] A.J. Pople, Angew. Chem. Int. Ed., (1999), 38, 1894.
- [24] J.A. Pople, Rev. Mod. Phys., (1999), 71, 1267.
- [25] N.C. Handy, H.F. Schaefer III, J. Phys. Chem., (1990), 94, 5417.
- [26] I. Chivers, J. Sleightholme, Introduction to Programming with Fortran: With Coverage of Fortran 90, 95, 2003, 2008 and 77. Springer-Verlag, London, 2012.
- [27] A. Markus, Modern Fortran in practice. Cambridge University Press, Cambridge, 2012.
- [28] Fogarasi G., Magy. Kem. Lapja, (2014), 69, 38.
- [29] J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., (1980), 102, 4615.
- [30] J. Johnston, J. Chem. Educ., (1928), 5, 507.
- [31] J.E. Marsden, A.J. Tromba, Vector calculus. Macmillan Higher Education, New York, 2012.
- [32] P.F. Bernath, Spectra of Atoms and Molecules. Oxford University Press, Oxford, 1995.

ÖSSZEFOGLALÁS

Gyevi-Nagy László, Tasi Domonkos Attila, Remete Attila Mária, Tasi Gyula: **Szimmetria – egy matematikus szemével. 90 éve született a kémiai Nobel-díjas Sir John Anthony Pople**

Molekulák szimmetriájának pontosabb leírása érdekében a Nobel-díjas Sir John Anthony Pople 35 évvel ezelőtt bevezette a vázcsoport fogalmát a kémiába. Cikkünk egy egyszerű vektoralgebrai módszert mutat be egyensúlyi molekulaszervezetek összes szimmetriaelemének és szimmetriaműveletének a meghatározására. Mivel az elemi vektoralgebra sokkal egyszerűbb, mint a hagyományosan alkalmazott mátrixalgebra, ezért a bemutatott módszer alkalmas fiatal kémikusoknak a molekuláris szimmetria világába való bevezetésére. FORTRAN programot készítettünk egyensúlyi molekulaszervezetek pont- és vázcsoportjának a meghatározására. A program képes alacsonyabb rendű szimmetriákhoz tartozó molekulageometriák előállítására és spektroszkópiai számítások végzésére is. Sir John Anthony Pople 90 éve született.

Pétfürdőn új Dolomitórlő üzemegység épült

A Nitrogénművek Vegyipari Zrt. a Gazdaságfejlesztési Operatív Program „Komplex technológiai fejlesztés és foglalkoztatás támogatása” című konstrukciója keretében több mint 369 millió forint vissza nem térítendő uniós támogatást nyert el. A közel 1,7 milliárd forint összköltségű beruházás során az új üzemegység építése mellett új technológiafejlesztés és kapacitásbővítés valósult meg.

Az új ingás dolomitórlő malom és befoglaló épület 2014-ben épült meg. Az alapterveket és az alaptervezéseket a francia „Broyeurs Poitemill Ingenierie S.A.” szállította, a kivitelező a magyar „Bilfinger IT Hungary Kft.” fővállalkozó volt. Az új dolomitórlő malom irányítástechnikai rendszere „Emerson Delta



V” rendszerrel épült, mely jelenleg az egyik legmodernebb folyamattípusú rendszer.

Az üzemegység a magyar szabadalommal védett „Pétisó” műtrágyagyártásnak egyik nélkülözhetetlen alapanyagát gyártja, amely a kiváló minőségű sajátos dolomit kőzet előnyeit használja ki. Ezt az alapanyagot jelenleg a Bakony-hegység lábánál fekvő „Inota” bányájából szállítják az új Dolomitórlő malomba. Az újonnan létesült üzemegység a jelenleg működő Péttisó üzem, majd a közeljövőben termelésbe álló Granuláló üzem műtrágyagyártásához szükséges dolomitpor alapanyag ellátását biztosítja.

A rendszerhez kapcsolódó dolomitport szállító, pneumatikus porszállító rendszer az „IBAU mbH.” német cég által szállított alaptervezésekkel valósult meg.

A jelenleg megépült ingás dolomitmalom kiváltja a 60 éves, leállított golyós malmot. A BAT-„Best Available Technology” a porkibocsátás tekintetében alatta van a 10 mg/Nm³-nak. Az új üzemegység a régi készletre leállított golyósmalomhoz képest több mint dupla gyártási kapacitású, valamint energiahatékonyabb és a rugalmas porellátási kialakítása miatt a régi üzemegységeket is el tudja látni dolomitpor alapanyaggal, a meglévő malom 1 tükörüzem szállítócsigás átadáson keresztül.

A foglalkoztatást támogató komplex technológiafejlesztési projekt 2013. június 27-én indult és 2015. június 30-án zárult.

Földy Ferenc