Szimmetriatulajdonságok és kiválasztási szabályok molekulákban és kristályokban

Szimmetriatranszformációk

Azon helyváltoztatások összessége, melyek a testet önmagába viszik át.

- tengely körüli forgatás
- síkra való tükrözés
- párhuzamos eltolás

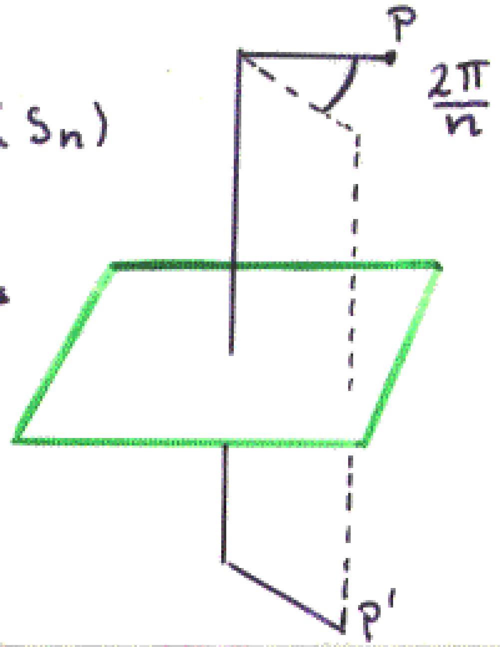
- n-ed rendű (n-fogású) szimmetriatengely:

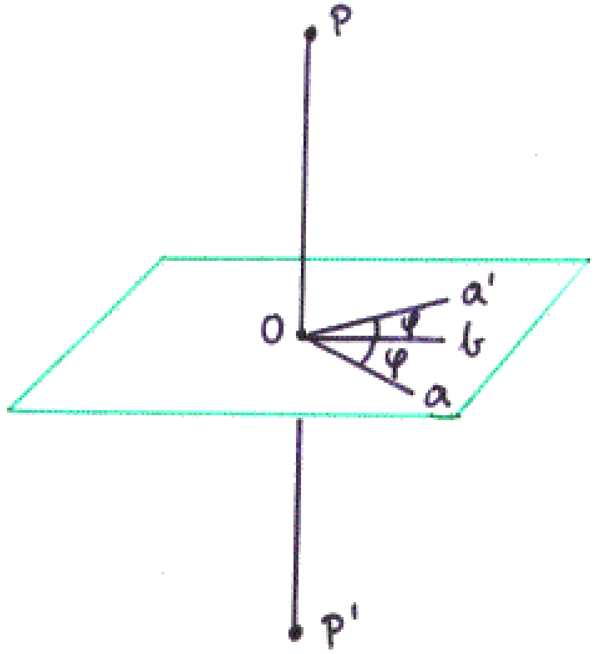
$$C_n \div \text{forgatás } \frac{2\pi}{n} \text{ szöggel}$$

  - ha n többszöröse p-nek, akkor $C_n^p \equiv C_{n/p}$
  - $C_n^n = E$ (egységtranszformáció)

- szimmetriasík: σ
  - $\sigma^2 = E$

- tükrözéses forgástengely (S_n)
  - csak akkor új szimmetriaforma, ha n páros
  - $S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$





- Az Oa és Ob körüli π szögű forgatások szorzata a PP' körüli 2φ szögű forgatás. -

- A szimmetriaoperációk sorrendje általában nem cserélhető fel.

Felcserélhető szimmetriaoperációk:

- egy adott tengely körüli két forgatás
- egymásra merőleges síkokra való két tükrözés (≡ a síkok metszésvonala körüli π szögű forgatás)
- egymásra merőleges tengelyek körüli két, π szögű forgatás (≡ mindkét tengelyre merőleges tengely körüli π szögű forgatás.
- forgatás és forgástengelyre merőleges síkra való tükrözés.
- tetszőleges forgatás (vagy tükrözés) és a forgástengelyen (tükörsíkon) elhelyezkedő pontra való középpontos tükrözés.

- másodrendű tükrözéses forgástengely ≡ inverzió

$$I = S_2 = C_2\,\sigma_h = \sigma_h\,C_2$$

  - $I\,\sigma_h = C_2$; $I\,C_2 = \sigma_h$

    (a három szimmetriaelem közül csak kettő független)

- két, egymást metsző tengely körüli forgatás szorzata egy harmadik, a metszésponton átmenő tengely körüli forgatás

- két, egymást metsző síkra való tükrözés szorzata a két sík metszésvonala körüli forgatás:

$$\sigma_v'\,\sigma_v = C(2\varphi)$$

$\Uparrow$ a síkok által bezárt szög

$$\Downarrow$$

$$\sigma_v = \sigma_v'\,C(2\varphi)$$

(a három szimmetriaelem közül csak kettő független)

Transzformációcsoportok

Geometria: egy test szimmetriatranszformációinak összessége

Kvantum-mechanika: azon szimmetriatranszformációk összessége, melyek a rendszer Hamilton-operátorát változatlanul hagyják

} Szimmetria-csoport

Csoportaxiómák

$AB = C$	a csoportszorzás nem vezet ki a csoportból
$(AB)C = A(BC)$	asszociativitás
$EA = A$	létezik egységelem
$A^{-1}A = E$	létezik inverz elem

(legalább egy)

Általában $AB \neq BA$, de:

kommutatív (Abel-) csoportra:

$AB = BA$ kommutativitás

Tételek:

$$AA^{-1} = E$$

$$\left.\begin{aligned} (A^{-1}A)A^{-1} &= EA^{-1} = A^{-1} \\ &= A^{-1}(AA^{-1}) \end{aligned}\right\} \Rightarrow A^{-1}(AA^{-1}) = A^{-1}$$

$$(A^{-1})^{-1}A^{-1} = E \quad (A^{-1} \text{ inverze})$$

$$\underbrace{(A^{-1})^{-1}(A^{-1}(AA^{-1}))}_{(\underbrace{(A^{-1})^{-1}A^{-1}}_{E})(AA^{-1})} = \underbrace{(A^{-1})^{-1}A^{-1}}_{E}$$

$$\Downarrow$$

$$AA^{-1} = E$$

$$AE = A$$

$$AE = A(A^{-1}A) = (AA^{-1})A = EA = A$$

- Az egységelem kétoldali és egyértelműen meghatározott
- Minden csoportelemhez tartozik egyértelműen meghatározott kétoldali inverz elem

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$$

$$(B^{-1}A^{-1})(AB) = B^{-1}(A^{-1}(AB)) = B^{-1}((A^{-1}A)B) =$$

$$= B^{-1}(EB) = B^{-1}B = E$$

Ciklikus csoport

$$A, A^2, A^3, \ldots, A^n = E \qquad (A^{-1} = A^{n-1})$$

- A ciklikus csoport Abel-csoport

Alcsoport (részcsoport)

$$\underset{\text{csoport}}{\underset{\uparrow}{H}} \subset \underset{\text{csoport}}{\underset{\uparrow}{G}}$$

G ugyanazon eleme több alcsoportjának is lehet eleme. -

A csoport rendje : a csoport elemeinek száma

A továbbiakban csak véges rendű csoportokkal foglalkozunk.

Elem rendje:

$$A \in G$$

$$\underbrace{A, A^2, \ldots, A^n}_{\{A\}\,:\ A \text{ periódusa}} = G \qquad n:\ A \text{ rendje}$$

$\{A\}$ ciklikus csoport és G részcsoportja.-

$H \subset G$ akkor és csak akkor alcsoport, ha a csoport-művelet nem vezet ki H-ból (az asszociativitás teljesül, $\{A\}$ pedig tartalmazza A^{-1}-et és E-t is).

Mellékosztályok

$$H \subset G$$

$\Uparrow$

alcsoport; elemei: $H_1, H_2, \ldots$

$$G_1 \in G, \text{ de } G_1 \notin H$$

HG_1 (elemei: H_1G_1, $H_2G_1 \ldots$) G H szerinti jobboldali mellékosztálya

HG_1 minden eleme eleme G-nek, de nem eleme H-nak.

T.f. hogy $H_a \in H$ és $H_b \in H$ és

$$H_a G_1 = H_b$$

$$\Downarrow$$

$$G_1 = (H_a)^{-1} H_b \in H$$ – ellentmondás

$$G_2 \in G, \text{ de } G_2 \notin H \wedge G_2 \notin HG_1$$

HG_2 minden eleme eleme G-nek, de nem eleme sem H-nak, sem HG_1-nek, stb.

A

$$H, \ HG_1, \ HG_2, \dots \ HG_m$$

mellékosztályok diszjunktak és mindegyik h-elemű

$$g = h\,m$$

← a H alcsoport indexe G-ben

a G csoport rendje

a H alcsoport rendje

$$\Downarrow$$

Prímszám-rendű csoportnak (E-n és önmagán kívül) nincs alcsoportja és a csoport ciklikus. Ha egy csoportnak (E-n és önmagán kívül) nincs alcsoportja, akkor rendje prímszám és a csoport ciklikus.

Konjugált elemek

$$A = CBC^{-1}$$

$$\Downarrow$$

$$B = C^{-1}AC$$

A konjugáltság ekvivalencia-reláció:

$$B = P^{-1}AP \quad ; \quad C = Q^{-1}BQ$$

$$\Downarrow$$

$$C = (PQ)^{-1}A(PQ)$$

Osztályok

A csoport azon elemeinek halmazát, amelyek egymásnak kölcsönösen konjugáltjai, a csoport egy osztályának nevezzük

- az osztályokat teljesen meghatározza egy A elemük: $A' = GAG^{-1}$

  végigfut a csoport valamennyi elemén

- egy csoportelem csak egy osztályba tartozhat.

- az egységelem önmagában alkot egy osztályt: $GEG^{-1} = E$

- Abel-csoport minden eleme külön osztályt alkot: $A = CBC^{-1} = CC^{-1}B = EB = B$

- a csoport E-től különböző osztályai sohasem alkotnak alcsoportot (nem tartalmazzák E-t).

- egy osztály valamennyi eleme ugyanolyan rendű: ha A rendje n ($A^n = E$), akkor $B = CAC^{-1}$ esetén $B^n = (CAC^{-1})^n = CA^nC^{-1} = CEC^{-1} = E$.

Normálosztó (invariáns alcsoport)

$H \subset G$ $\quad$ G alcsoportja

$G_1 \in G$, $\quad G_1 \notin H$

- $G_1 H G_1^{-1}$ alcsoportja G-nek

  - $G_1 H_1 \underbrace{G_1^{-1} G_1}_{E} H_2 G_1^{-1} = G_1 H_1 H_2 G_1^{-1} =$
    $= G_1 H_3 G_1^{-1}$
  - $(G_1 H_1 G_1^{-1} G_1 H_2 G_1^{-1}) G_1 H_3 G_1^{-1} =$
    $G_1 H_1 G_1^{-1} (G_1 H_2 G_1^{-1} G_1 H_3 G_1^{-1})$
  - $G_1 E G_1^{-1} = E$
  - $(G_1 H_1 G_1^{-1})^{-1} = G_1 H_1^{-1} G_1^{-1}$

- H és $G_1 H G_1^{-1}$ kölcsönösen konjugált alcsoportok (elemeik kölcsönösen egymás konjugáltjai). Miközben G_1 végigfut G-n, ugyanazt a H-val konjugált alcsoportot többször is megkaphatjuk. Ha bármely $G_1 \in G$-r. $G_1 H G_1^{-1} = H$, akkor H G-nek normálosztója (invariáns alcsoportja).

- Abel-csoport valamennyi alcsoportja normálosztó
  $G_1 H_1 G_1^{-1} = G_1 G_1^{-1} H_1 = H_1$

Direkt szorzat

$A_1, A_2, A_3, \dots A_n \in A$

$B_1, B_2, B_3, \dots B_m \in B$

csoportok; egyetlen közös elemük az egységelem és bármely i,j-re

$$A_i B_j = B_j A_i$$

$A_1B_1, A_1B_2, \dots A_iB_j, \dots A_nB_m$ is csoport

$$(A_i B_j)(A_k B_l) = (A_i A_k)(B_j B_l)$$

asszociatív, egységelem van

$$(A_i B_j)^{-1} = B_j^{-1} A_i^{-1} = A_i^{-1} B_j^{-1}$$

$A \times B$; A és B direkt szorzata

Izomorfizmus

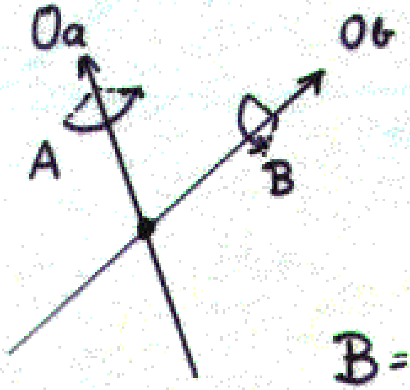
A és B azonos rendű csoportok izomorfak, ha elemeik között olyan kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés létesíthető, amely megőrzi a csoportszorzatot:

$$\begin{array}{ccc} A_1 & A_2 & A_3 \\ \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} A_1 A_2 = A_3 \\ \\ B_1 B_2 = B_3 \end{array}$$

Pontcsoportok

Transzlációs szimmetriája csak végtelen testnek (pl. kristályrácsnak) lehet. Két, egymást nem metsző tengely körüli forgatás vagy párhuzamos síkokra való egymást követő tükrözés eredménye transzlációt tartalmaz. Ezért

> Véges méretű test (pl. molekula) szimmetriatranszformációi a testnek legalább egy pontját helyben hagyják (pontcsoport).



$$G : O_a \to O_b$$

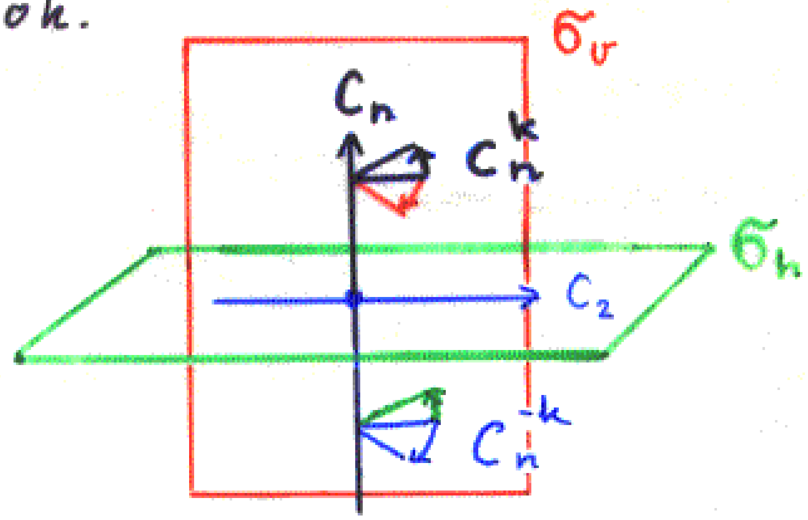
$$B = G A G^{-1}$$

B az Ob tengely körüli ugyanolyan szögű forgatás, mint A az Oa tengely körül.

- G^{-1} az Ob tengelyt Oa-ba viszi át, A Oa-t változatlanul hagyja, G visszaviszi Ob-be. B tehát Ob körüli forgatás. B és A konjugált csoportelemek (azonos osztályhoz tartoznak), tehát azonos rendűek, vagyis egyenlő szögű forgatásoknak felelnek meg. –

Két azonos szögű forgatás ugyanabba az osztályba tartozik, ha a csoport valamelyik eleme az egyik tengelyt a másikba viszi át. Ugyanígy két különböző síkra való tükrözés ugyanabba az osztályba tartozik, ha a csoport valamelyik eleme az egyik síkot a másikba viszi át. –

Ekvivalens két szimmetriatengely vagy két szimmetriasík, ha egymásba valamelyik csoportelemmel átvihetők.



$$(C_n^k)^{-1} = C_n^{-k} = C_n^{n-k}$$

Ha van C_n-re merőleges C_2-tengely, akkor C_n^k és C_n^{-k} ugyanabba az osztályba tartoznak. σ_h létéből ugyanez nem következik. σ_v-szimmetria esetén viszont ismét igaz, hogy C_n^k és C_n^{-k} konjugáltak:

$$C_n^{-k} = \sigma^v C_n^k \sigma^v$$

- Ponttükrözés: $I = C_2 \sigma_h$

G	C_i
I-t nem tartalmazza	Elemei: E, I

I bármely forgatással vagy síkra történő tükrözéssel felcserélhető. Ezért képezhető a

$$G \times C_i$$

direkt szorzat, amely kétszer annyi elemet és kétszer annyi osztályt tartalmaz, mint G.

$$A_i = G A_j G^{-1} \Rightarrow A_i I = G A_j G^{-1} I = G A_j I G^{-1}$$

	G	$G \times C_i$
Elemek:	$G_1, G_2, \dots G_n$	$G_1, G_2, \dots G_n, G_1 I, G_2 I, \dots G_n I$
Osztályok:	$E, A, A', \dots$	$E, A, A', \dots I, AI, A'I, \dots$

az inverzió mindig önálló osztályt alkot.

A pontcsoportok osztályozása

I. A C_n csoportok

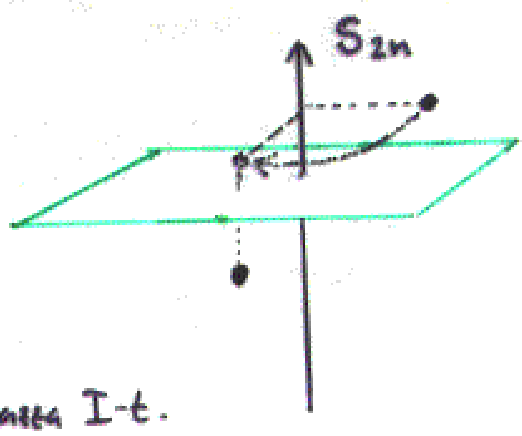
- egyetlen n-fogású tengely
- n elemű, ciklikus csoport
  $\Downarrow$
  Abel-csoport
  $\Downarrow$
  minden eleme külön osztály.
- C_1 : egyetlen eleme E (nincs szimmetria)

Kristályok rácsperiodikus transzlációs szimmetriájával nem mindegyik pontcsoport egyeztethető össze (pl. a C_5 nem: szabályos ötszögekkel a sík nem fedhető le).

Kristályokban előfordul:

C_1	triklin
C_2	monoklin
C_3	trigonális
C_4	tetragonális
C_6	hexagonális

II. Az S_{2n} csoportok

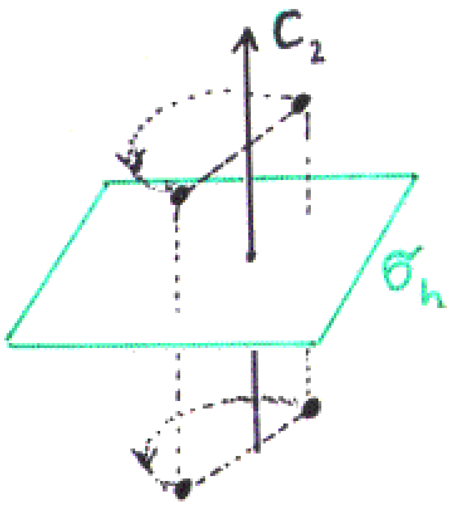


- egy páros rendű tükrözéses forgástengely szimmetria-csoportja
- $2n$ elemű, ciklikus ⇒ minden eleme külön osztály
- ha n páratlan, akkor tartalmazza I-t. Ilyenkor szokásos: $S_{2n} \equiv C_{ni}$

Kristályokban előfordul:

$S_2 \equiv C_i$	triklin	(elemei: E, I)
S_4	tetragonális	
$S_6 \equiv C_{3i}$	trigonális	

III. A C_{nh} csoportok



- 2n elemű csoport
  (n forgatás: C_n^k;
  n tükrözéses forgatás: $C_n^k \sigma_h$
- Abel-csoport ⇒ minden eleme külön osztály
- Ha n páros, tartalmazza I-t

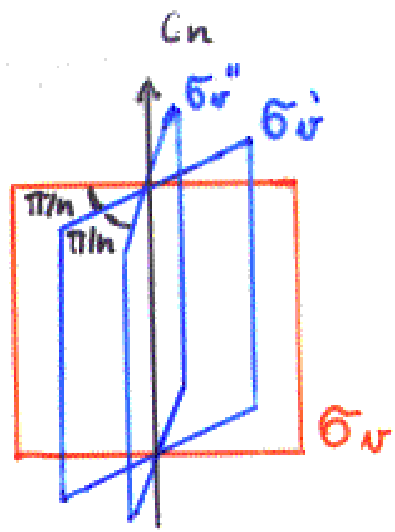
$$C_{2p}^{p}\,\sigma_h = C_2\,\sigma_h = I$$

Kristályokban előfordul:

$C_{1h} \equiv C_s$	monoklin	(elemei: E, σ_h)
C_{2h}	monoklin	
C_{3h}	hexagonális	
C_{4h}	tetragonális	
C_{6h}	hexagonális	

IV. A C_{nv} csoportok

- 2n elemű csoport
  (n forgatás: C_n^k,
  n tükrözés: $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'' \ldots$)
- Ha n páratlan $(n = 2p+1)$, akkor az n db σ_v ekvivalens (egy osztály). C_n^k és C_n^{-k} egymás konjugáltjai (p osztály), E egy osztály: összesen p+2 osztály



n-1 további szimmetriasík

- Ha n páros ($n=2p$), akkor csak minden második σ_v ekvivalens (2 osztály). E egy osztály, $C_{2p}^p = C_2$ egy osztály, a többi $2p-2$ forgatás $p-1$ db kételemű osztály; összesen $p+3$ osztály.

  Kristályokban előfordul:

C_{2v}	ortorombos
C_{3v}	trigonális
C_{4v}	tetragonális
C_{6v}	hexagonális

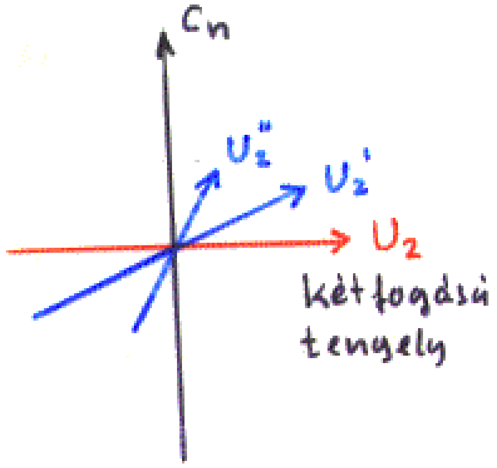
Példák:

C_{3v} osztályai: $E,\ 2C_3,\ 3\sigma_v$

C_{6v} osztályai: $E,\ 2C_6,\ 2C_3,\ C_2,\ 3\sigma_v,\ 3\sigma_d$

V. A D_n csoportok

- $2n$ elemű csoport (n C_n forgatás: C_n^k, n U_2 forgatás)
- Ha n páratlan ($n=2p+1$), akkor az n db U_2 tengely ekvivalens (1 osztály). C_n^k és C_n^{-k} egymás konjugáltjai (p osztály), E egy osztály: összesen $p+2$ osztály.



$n-1$ további kétfogású tengely

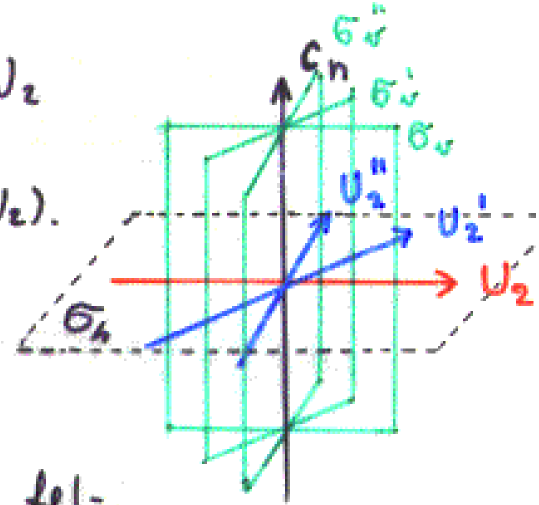
- Ha n páros $(n=2p)$, akkor csak minden második U_2 ekvivalens (2 osztály). E egy osztály, $C_{2p}^{p} = C_2$ egy osztály, a többi $2p-2$ forgatás $p-1$ db. kételemű osztály: összesen $p+3$ osztály.

Kristályokban előfordul:

$D_2 \equiv V$	ortorombos
D_3	trigonális
D_4	tetragonális
D_6	hexagonális

VI. A D_{nh} csoportok

A D_n csoportot kiegészítjük egy, az U_2 tengelyeken áthaladó σ_h szimmetriasíkkal $\Rightarrow$ megjelenik n db új σ_v sík (C_n, U_2).



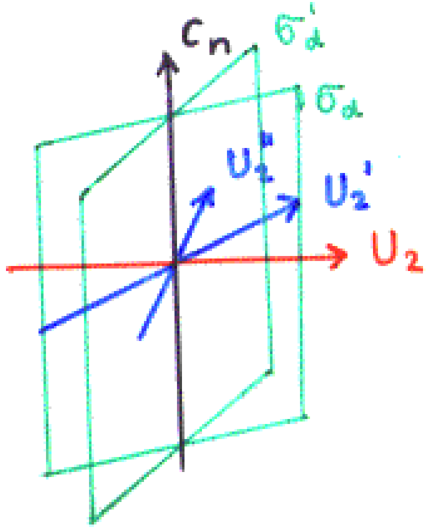
- $4n$ elem: a D_n csoport $2n$ eleme $+\ n$ db. σ_v $+\ n$ db. $C_n^k \sigma_h$
- σ_h az összes többi csoportelemmel felcserélhető $\Rightarrow D_{nh} = D_n \times C_s$
- Páros n-re: $D_{nh} = D_n \times C_i$ is igaz.
- D_{nh}-nak 2-szer annyi osztálya van, mint D_n-nek (D_n osztályai $+$ a $D_n \sigma_h$ osztályok).

Kristályokban előfordul:

$D_{2h} \equiv V_h$	ortorombos
D_{3h}	hexagonális
D_{4h}	tetragonális
D_{6h}	hexagonális

VII. A D_{nd} csoportok

A D_n csoportot kiegészítjük egy, a C_n tengelyen és két U_2 tengely szögfelezőjén áthaladó szimmetriasíkkal (σ_d) ⇨ megjelenik további n-1 db σ_d sík.



- 4n elemű csoport
- ha n páratlan ($n=2p+1$), akkor I is eleme a csoportnak (az egyik U_2 tengely merőleges σ_d-re). Ezért $D_{nd} = D_n \times C_i$; ilyenkor $2p+4$ osztály van, amelyek D_{2p+1} $p+2$ osztályából származnak.
- ha n páros ($n=2p$), akkor $2p+3$ osztály van: E, $C_{2p}^p = C_2$, $p-1$ db 2-elemű osztály (C_n^k, C_n^{-k}), 1 db $2p$-elemű osztály (U_2), 1 db $2p$-elemű osztály (σ_d), p db 2-elemű osztály (S_{2n}).

Kristályokban előfordul:

D_{2d} tetragonális

D_{3d} trigonális

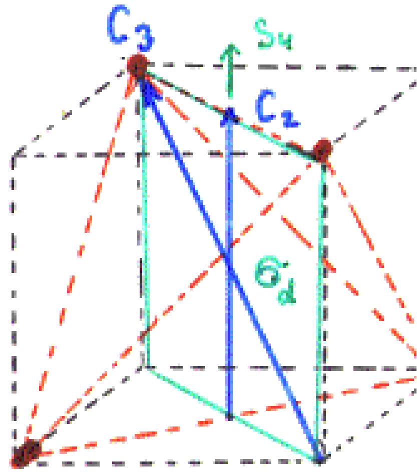
VIII.-XII. Köbös csoportok

T	tetraédercsoport	Kristályokban valamennyi csoport előfordul
T_d		
T_h		
O	oktaédercsoport	
O_h		

VIII. A T csoport (tetraédercsoport)

Elemei egy szabályos tetraéder szimmetriatengelyei.

- 12 elemű csoport
- 4 osztály: $E, 3C_2, 4C_3, 4C_3^2$



IX. A T_d csoport

A szabályos tetraéder összes szimmetriája.

- 24 elemű csoport
- 5 osztály: $E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$

X. A T_h csoport

A T csoportból kapjuk, szimmetriaközéppont hozzáadásával:

$$T_h = T \times C_i$$

3 új σ_h sík jelenik meg, a C_3-tengelyek S_6-tengelyekké válnak.

- 24 elemű csoport
- 8 osztály: $E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, I, 4S_6, 4S_6^2, 3\sigma_h$

XI. Az O csoport

Elemei egy kocka szimmetria tengelyei.

- 24 elemű csoport
- 5 osztály: $E, 8C_3, 3C_2, 6C_4, 6C_2'$