2010

СИМЕТРИЯ НА МОЛЕКУЛИТЕ

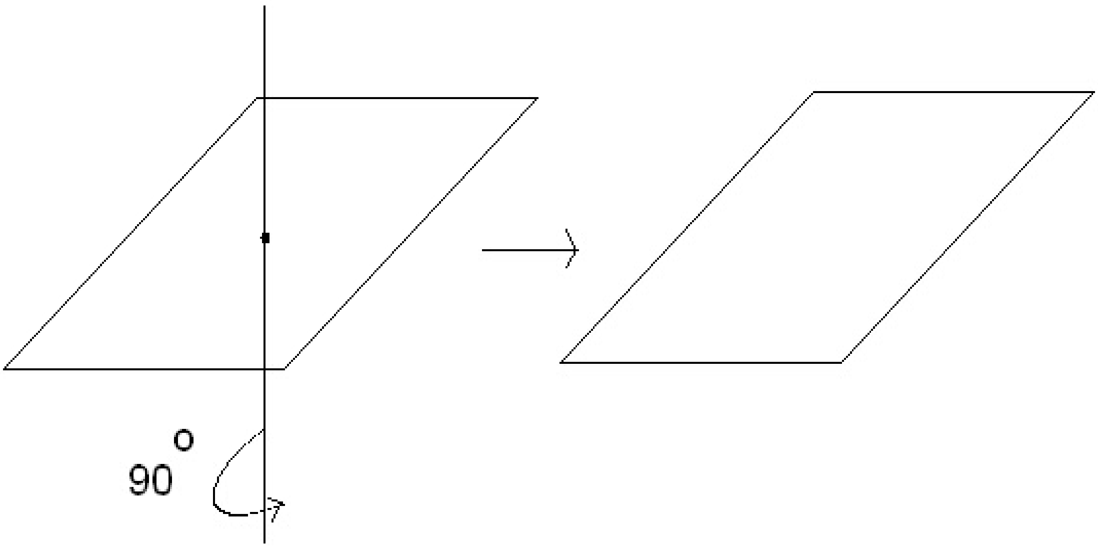
Симетрия на молекулите: операции и групи на симетрия.

www.kosnos.com
П. Пенчев
1/1/2010

Част първа

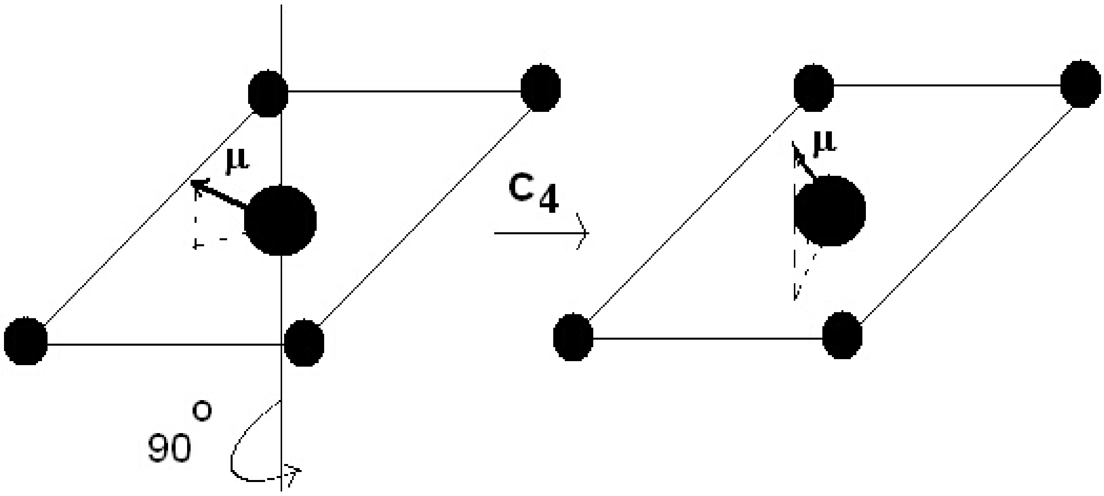
Операции на симетрия

Симетрията е представа (концепция), че някакъв обект не се променя при извършване на така наречените "**операции на симетрия**". Например един квадрат може да бъде завъртян на 90 градуса по ос, перпендикулярна на равнината и минаваща през центъра му и той няма да бъде променен.

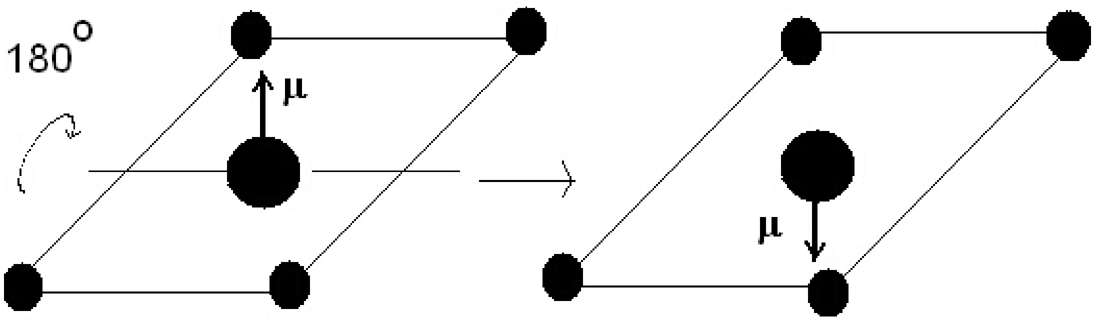


Или казано с други думи, човек не може да разбере с наблюдение на квадрата само в първоначалната и последващата позиция, че той е бил завъртян. Или формулирано по-точно, човек не би могъл да разбере с никакви научни методи (а наблюдението е един от тях), че върху дадения обект е извършена операция на симетрия. Именно в тази особеност се крие ценността на операциите на симетрия за науката, както ще видим по-късно.

Нека имаме комплексно съединение с формула ML_4, което има равнинна квадратна структура с лигандите L разположени по върховете на квадрат. Да допуснем че това съединение има диполен момент, означен с вектора **m** и този диполен момент не лежи на оста на симетрия, която току що разгледахме в другия материал. Тогава при завъртане на 90 градуса този диполен момент се завърта и реално показва, че е извършена ротация с молекулата, противно на твърдението, че не може да се познае дали има такава след една операция на симетрия.

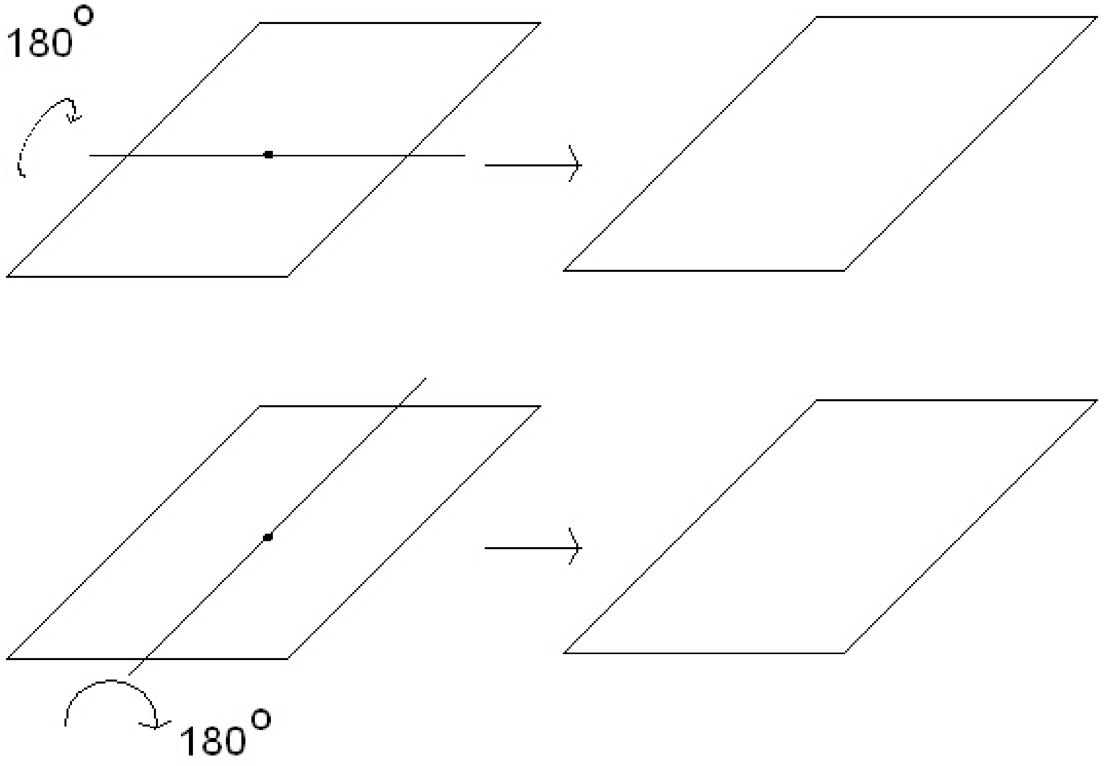


За да няма промяна, единствената възможност е този диполен момент да е разположен по остта на симетрия. Както ще видим в предишния материал, тази химична структура има още няколко операции на симетрия, една от които е завъртане на 180° по ос, перпендикулярна на вече използвана ос. Това завъртане ще преобразува вектора на диполния момент, **m**, в противоположен на него: -**m**.

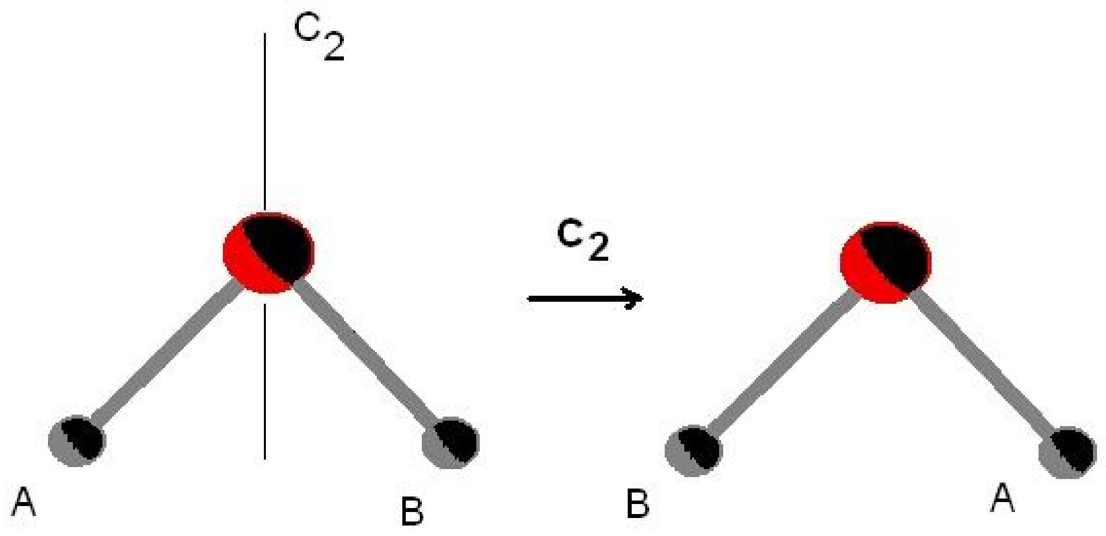


Тази промяна на диполния момент след операция на симетрия показва, че той трябва да е равен на нула. Следователно молекулите с това разположение на лигандите нямат диполен момент. Видяхме как с представата за симетрия получихме едно теоретично предсказание, което се потвърждава от експеримента.

Но нека се запознаем първо с операциите на симетрия. С една от тях вече се срещнахме - завъртане под даден ъгъл. Целият равнинен ъгъл е 360° и завъртането на 90° представлява завъртане на 1/4 от този ъгъл, затова тази операция на симетрия се означава със символа $\mathbf{C_4}$. Остта на завъртане се нарича **елемент на симетрия** и в случая представлява **ос на симетрия** от четвърти порядък. Какви други оси на симетрия има квадратът? Ето още две оси на симетрия, но те са от втори порядък, C_2.

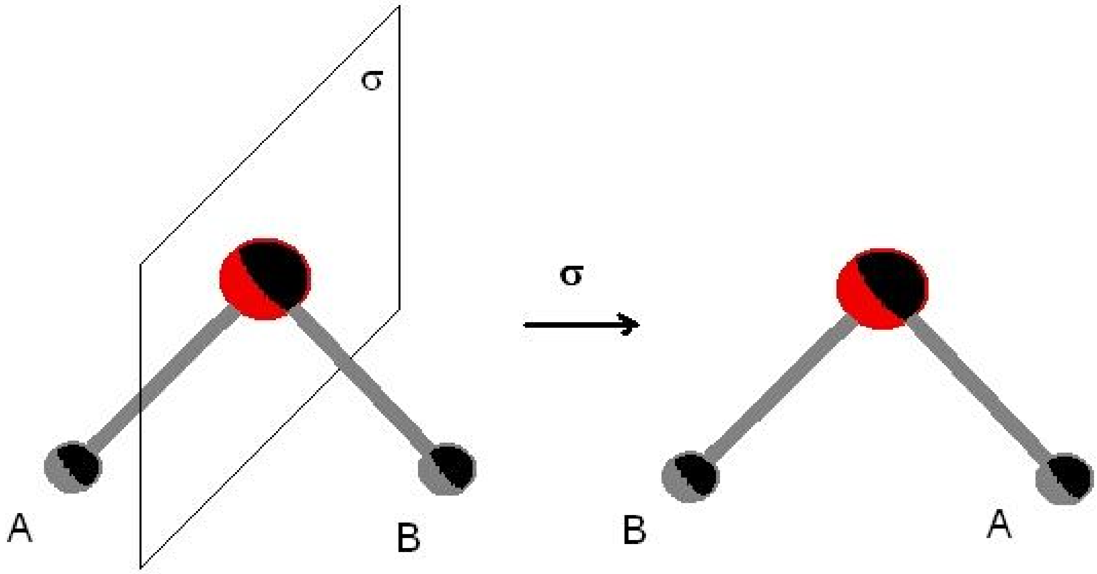


И така, ос на симетрия от n-ти порядък, C_n, се нарича ос, по която тялото завъртяно на ъгъл 360/n градуса се отзовава в идентична конфигурация (положение). И понеже говорим за симетрия на молекулите, съответните операции ще бъдат извършвани върху молекули. С букви ще означаваме идентичните атоми в молекулата за да проследим резултата от съответната операция на симетрия. Например за водната молекула операцията на симетрия $\mathbf{C_2}$ дава следната размяна между двата водородни атома



(операциите на симетрия ще ги изписваме надебелен шрифт ето така $\mathbf{C_2}$, за да ги различаваме от съответните им елементи - C_2)

Кои са другите елементи на симетрия и техните съответни операции на симетрия? Следващият елемент е **равнина на симетрия**, която се означава с гръцката буква "сигма" s, а съответната операция се нарича отражение в равнина на симетрия, **s**. Всъщност, тази операция е подобна на отражението ни в огледало, но с тази разлика, че огледалото не минава през нас.



Както се вижда от рисунката, в тази равнина лежи кислородният атом и тя е перпендикулярна на правата, която свързва двата водородни атома.

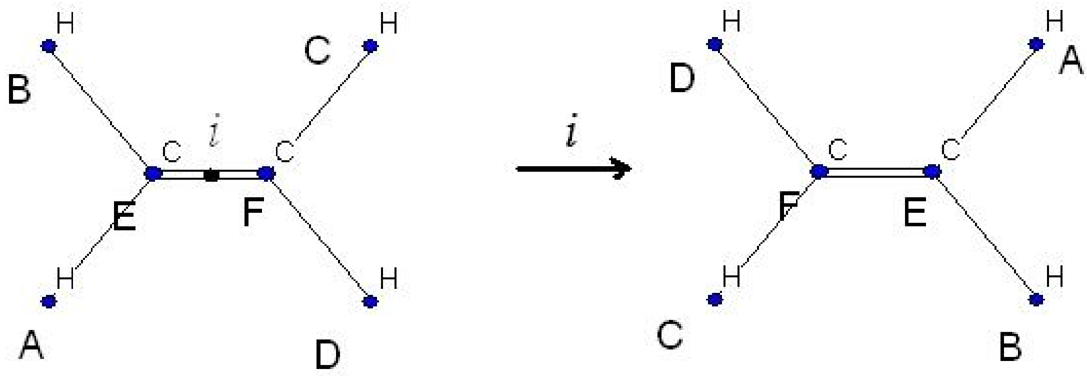
Молекулата на водата има още една равнина на симетрия - досетихте ли се? Да, това е равнината, в която са разположени атомите на молекула. Тя изобразява всеки един атом в себе си. Тези два елемента на симетрия се наричат **вертикални равнини на симетрия**, тъй като остта C_2 лежи във всяка една от тях -- т.е. тя е пресечната права на тези две перпендикулярни една на друга равнини.

Както казахме, втората равнина на симетрия изобразява всеки един атом в себе си, и това е следствие от разположението на атомите в тази равнина. Но има една подобна операция на симетрия, която се нарича **операция на идентичност**, която запазва положението на атомите в молекулата непроменено. Тя се бележи с **E**. За какво е необходима такава операция, която не извършва нищо? Обяснението е математическо и е аналогично на това, защо има числото 0, което добавено към кое да е число дава същото число, или защо има числото 1, което умножено по кое да е число дава същото число. Всъщност, тези четири операции на симетрия за молекулата на водата образуват една **група на симетрия** - **група** е името на специална структура в математиката, в която обектите (в случая операциите на симетрия) се подчиняват на дадени правила.

Групата на симетрия на водата се означава C_{2v}, и в нея има четери операции - **E**, $\mathbf{C_2}$, $\mathbf{s}_v$ и $\mathbf{s}'_v$. Втората равнина на симетрия се бележи с прим, а долният индекс "v" идва от английската дума **vertical**.

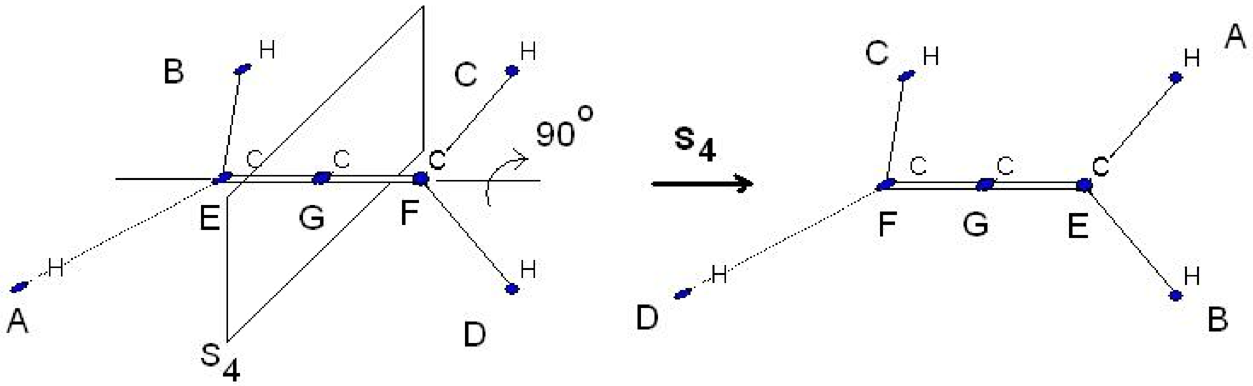
Има още две операции на симетрия, които ще демонстрираме с молекулите на етена ($H_2C{=}CH_2$) и на алена ($H_2C{=}C{=}CH_2$). Първата молекула е равнинна - т.е. всички атоми лежат в една равнина, а при втората молекула трите въглеродни атома лежат на една права, но четирите водородни атома не лежат в една равнина. Те два по два са разположени в две взаимно перпендикулярни равнини, които се пресичат в правата, по която са разположени трите въглеродни атоми.

Операцията **отражение спрямо (през) център на симетрия**,**i**, изпраща даден атом по правата, която минава през него и центъра на симетрия, на разстояние от атома до центъра i, равно на предишното разстояние между тях.



В резултат на тази операция при етеновата молекула, двата въглеродни атома сменят своите места (F преминава в E и E в F), а водородният атом с означение A заема мястото на водородния атом C и т.н.

Последната, пета операция на симетрия, се нарича **несобствено завъртане** (или **огледална ротация**). Отбелязва се с $\mathbf{S_n}$ и означава завъртане на молекулата по дадена ос на 360/n градуса и последващото отражение в равнина, която е перпендикулярна на тази ос. Ето как операцията $\mathbf{S_4}$ променя разположението на атомите в молекулата на алена.



Няма значение коя част от операцията се извършва първо - завъртането и после отражението дават същия резултат както първо отражение, а после завъртане. Както се вижда от горната рисунка, в лявата молекула (преди операцията) атомите A и B лежат в равнина, перпендикулярна на равнината на рисунката, а атомите C и D - в равнината на рисунката. При завъртане на 360/4 = 90 градуса водородният атом с означение C минава зад рисунката и при последващото отражение преминава на мястото на атома B. Така всички водородни атоми имат нови позиции, а въглеродните атоми E и F разменят своите места, докато въглеродният атом G остава на своето място. Това е така, защото той лежи и на оста на завъртане и в равнината на отражение. Оста на завъртане, както се вижда, минава през трите въглеродни атома, а равнината на отражение е перпендикулярна на тази ос и минава през атома G.

Интересно е да се отбележи, че отражението през център на симетрия,**i**, **дава същите резултати** като операцията $\mathbf{S_2}$: това лесно може да се провери на рисунката на етановата молекула, където е показано отражение през център на симетрия. Но въпреки това, операцията **i** има свое собствено означение и се описва с едно действие, а не с поредица от две.

Е, запознахме се със всички операции на симетрия. Всички те оставят една точка (и тя е една и съща) с непроменено положение. Т.е. даже в една молекула да има от всички видове операции, то точката, която съвпада с центъра на симетрия остава непроменена при всички тях. Затова тези групи на симетрия се наричат **точкови групи на симетрия**.

И накрая нека видим първите приложения на операциите на симетрия към експериментално определяния диполен момент на молекулата. Ако сте били любопитни и сте прегледали материала, то вече знаете че комплексно съединение с формула $\boldsymbol{ML_4}$, което има равнинна структура с лигандите L разположени по върховете на квадрат, има нулев диполен момент. Нека сега представим малко повече подобни изводи! Първо, ако молекулата има ос на симетрия, то диполният момент трябва да лежи на тази ос. Второ, ако молекулата има две различни оси на симетрия (представени от несъвпадащи се прави), то диполният момент трябва да лежи на всяка една такава ос и понеже това е невъзможно, то той е равен на нула. Трето, ако молекулата има център на симетрия то тя трябва да няма диполен момент - в противен случай , **m** би се преобразувал при операцията отражение през центъра на симетрия в противоположния си вектор: -**m**.

П.Пенчев, Симетрия на молекулите. Част 1., Списание "Коснос", брой 2, 2006 г.
http://www.kosnos.com

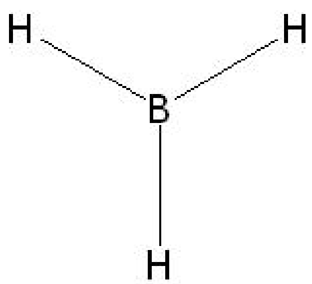
Част втора

Операции на симетрия - обобщение

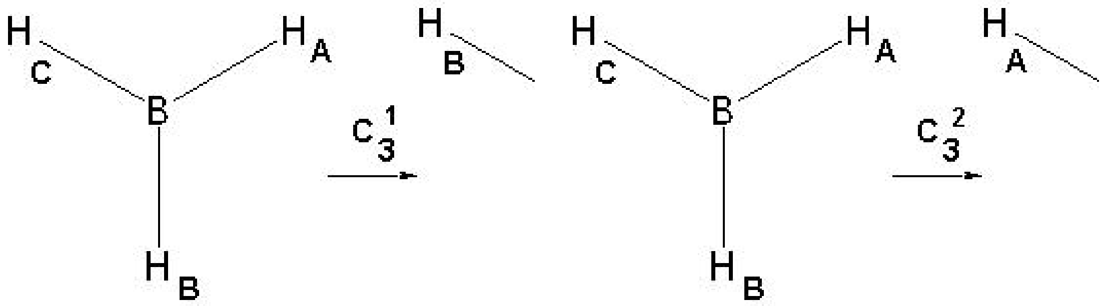
В предишната лекция се запознахме с **операциите на симетрия** и **елементите на симетрия**, които съответстват на тези операции. Разбрахме се, че обект на операциите на симетрия ще бъдат химичните молекули, които се разглеждат като набор от ядрата на атомите и химичните връзки между атомите, които се изобразяват чрез отсечки между тях - това е така наречения **sticks and balls model**. Напълно възможно е, а от друга страна - доста плодотворно, разглеждане на молекулата като набор от съответните **молекулни орбитали** (МО), които са л**инейни комбинации** от **атомни орбитали** (ЛКАО): тогава прилагането на операциите на симетрия дава много полезни резултати за вида и свойствата на тези МО. В тази лекция засега ще бъде използвано единствено първото представяне на молекулите.

Операцията на симетрия е действие, което не променя вида на молекулата, и което действие е тясно свързано със съответния елемент на симетрия. Реално в химията операциите на симетрия играят по-съществена роля от елементите на симетрия. Това е така, защото всичките операциите на симетрия съставляват една **група** в алгебрата - т.е. те са обект на изучаване на алгебрата, за който обект има стройна и последователна математическа теория.

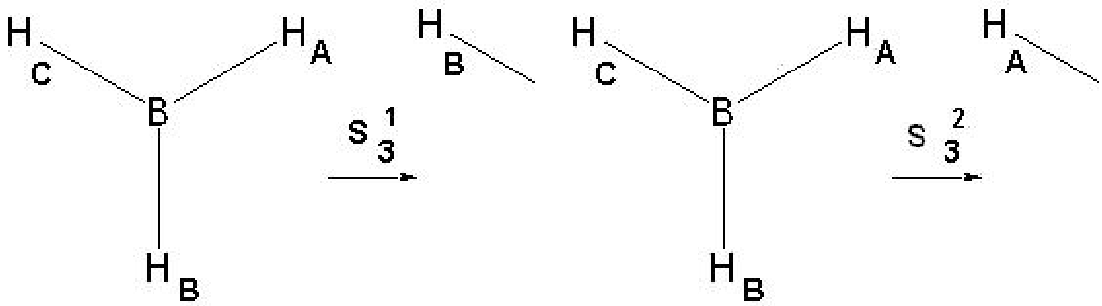
Нека разгледаме молекулата на борния хидрид, BH_3. Това е планарна (равнинна) молекула, в която атомът на бора е разположен по средата, а трите атома на водорода са по върховете на един равностранен триъгълник.



Тази молекула има една ос на симетрия C_3, която е разположена перпендикулярно на равнината на молекулата и минава през борния атом. С тази ос на симетрия, обаче, са свързани две операции на симетрия - **първата**, означена като $\mathbf{C_3^1}$, е завъртане на молекулата на 120^o по часовниковата стрелка, и **втората**, означена като $\mathbf{C_3^2}$, - завъртане на молекулата на 240о по часовниковата стрелка.

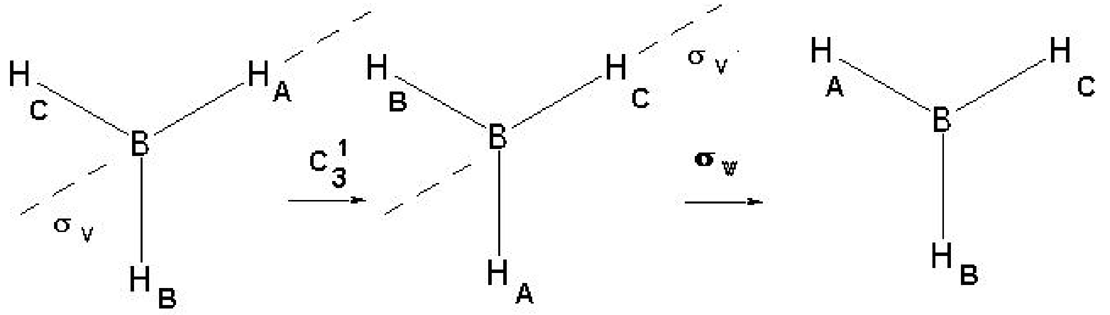


В този случай - на ос от трети порядък - втората операция на симетрия може да се разглежда като завъртане на 120o, но в посока, обратна на часовниковата стрелка. По-правилно е операциите от този вид да се означават като завъртане на даден ъгъл в една посока - в общия случай при ос от порядък n, Cn, имаме n операции на симетрия и за n > 3 е удобно използването на една и съща посока на завъртане. Тези операции се означават като **Cn1**, **Cn2**, ... **Cnn-1**, и **Cnn** (всъщност последна операция съвпада с операцията на идентичност: **Cnn** = **E)** и представляват завъртане на молекулата на ъгли 360/n, 360*2/n ... 360*(n-1)/n и 360*n/n.
Молекула на BH3 има и две операции на **несобствено завъртане**, които съответстват на ос от трети порядък S3. Съответно те се означават с **S31** и **S32**. Подобно на операцията на собствено завъртане **C33**, което съвпада с **E**, несобственото завъртане **S33** съвпада с операцията **sh**.

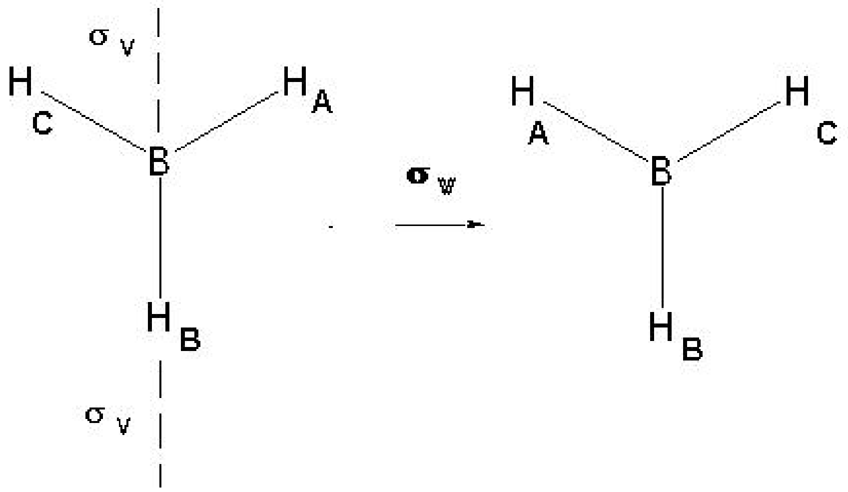


На практика резултатите от тяхното извършване съвпадат с горните две операции на **собствено завъртане**, но това е следствие от това, че равнината, в която се отразяват атомите на молекулата след завъртането, съвпада с молекулната равнина (молекулата лежи в нея)
Същата молекула има и три операции на симетрия **C2**, чиито оси от втори порядък лежат в молекулната равнина и минават през борния атом и през един от водородните атоми. Молекулата има и три вертикални равнини на симетрия, sv, които са перпендикулярни на молекулната равнина, sh. Т.е. има три операции на о**тражение през** вертикална **равнина на симетрия** и една **операция на отражение през** хоризонтална **равнина на симетрия**.
По-долу са дадени всичките 12 на брой операции на симетрия, които притежава молекулата.
E, 2C3, 3C2, sh , 2S3, 3sv
Така написани тези 12 операции са групирани в 6 **класа на операции на симетрия**, като в първи клас има една операция (**E**), във втори - две (двете собствени завъртания **C3**), в трети три и т.н. Винаги броят на операциите на симетрия в даден клас дели общия брой операции на симетрия. Тези операции на симетрия както казахме в предишната лекция

образуват група в алгебрата. Групата в алгебрата е съставена от елементи за които е дефинирана операцията "умножение" (т.е. комбиниране на два елемента), която операция е асоциативна и резултатът от това "умножение" * (комбиниране) е винаги елемент, който принадлежи на групата. Т.е. ако означим елементите на групата с **a**, **b**, **c** и **d** то имаме
(a * **b**) * **c** = **a** *(**b** * **c**) **= d**, и е **d** принадлежи на групата
Има още две други изисквания: (1) в групата да има елемент на групата, наречен "единичен елемент", който умножен с кой да е елемен да дава последния:
e * **b** = **b** и **b** * **e** = **b**
и (2) всеки елемент на групата да има обратен елемент, за който
b-1 * **b** = **e** и **b** * **b-1** = **e**
където **e** е единичния елемент. Операцията "умножение" не е задължително да бъде комутативна, т.е. в общия случай **не** се изпълнява **a** * **b** = **b** * **a**.
Практически, с лист хартия и молив, читателят може да провери дали тези условия се изпълняват за 12 операции на симетрия на групата на симетрия, която описва молекулата на борния хидрид. (Тази група се означава с D3h, но в следващата лекция ще се дискутират групите на точкова симетрия на молекулите).
Правилото за умножение на операции на симетрия е последователното им изпълнение. Например, **C31** * **sv** е еквивалентно на следното - завъртане на 120o и последващо отражение в една от вертикалните равнини (нека изберем тази, която минава през атома HC.



Реално, тази промяна на водородните атоми е евквивалентна на отражение през вертикалната равнина на симетрия, която минава през атом В.



Т.е. **C31** * **sv**(C) = **sv**(B), където в скоби е указан водородният атом, през който минава вертикалната равнина на симетрия. За умножението на тези операции на симетрия важи следната таблица (първа се извършва операцията в първата колона, а след нея операцията в първия ред, а в таблицата стои резултатната операция):

Op1*Op2	**E**	**C31**	**C32**	**C2**(A)	**C2**(B)	**C2**(C)	**sh**	**S31**	**S32**	**sv**(A)	**sv**(B)	**sv**(C)
E	**E**	**C31**	**C32**	**C2**(A)	**C2**(B)	**C2**(C)	**sh**	**S31**	**S32**	**sv**(A)	**sv**(B)	**sv**(C)
C31	**C31**	**C32**	**E**	**C2**(C)	**C2**(A)	**C2**(B)	**S31**	**S32**	**sh**	**sv**(C)	**sv**(A)	**sv**(B)
C32	**C32**	**E**	**C31**	**sv**(B)	**sv**(C)	**sv**(A)	**S32**	**sh**	**S31**	**sv**(B)	**sv**(C)	**sv**(A)
C2(A)	**C2**(A)	**C2**(B)	**sv**(C)	**E**	**C31**	**C32**	**sv**(A)	**sv**(B)	**sv**(C)	**sh**	**S31**	**S32**
C2(B)	**C2**(B)	**C2**(C)	**sv**(A)	**C32**	**E**	**C31**	**sv**(B)	**sv**(C)	**sv**(A)	**S32**	**sh**	**S31**
C2(C)	**C2**(C)	**C2**(A)	**sv**(B)	**C31**	**C32**	**E**	**sv**(C)	**sv**(A)	**sv**(C)	**S31**	**S32**	**sh**
sh	**sh**	**S31**	**S32**	**sv**(A)	**sv**(B)	**sv**(C)	**E**	**C31**	**C32**	**C2**(A)	**C2**(B)	**C2**(C)
S31	**S31**	**S32**	**sh**	**sv**(C)	**sv**(A)	**sv**(B)	**C31**	**C32**	**E**	**C2**(C)	**C2**(A)	**C2**(B)
S32	**S32**	**sh**	**S31**	**sv**(B)	**sv**(C)	**sv**(A)	**C32**	**E**	**C31**	**C2**(B)	**C2**(C)	**C2**(A)
sv(A)	**sv**(A)	**sv**(B)	**sv**(C)	**sh**	**S31**	**S32**	**C2**(A)	**C2**(B)	**C2**(C)	**E**	**C31**	**C32**
sv(B)	**sv**(B)	**sv**(C)	**sv**(A)	**S32**	**sh**	**S31**	**C2**(B)	**C2**(C)	**C2**(A)	**C32**	**E**	**C31**
sv(C)	**sv**(C)	**sv**(A)	**sv**(B)	**S31**	**S32**	**sh**	**C2**(C)	**C2**(A)	**C2**(B)	**C31**	**C32**	**E**

Лесно може да се провери, че всяка една операция на симетрия има обратна - комбинирането им **не** води до промяна на номерирането на атомите в молекулата. Например за отражението през хоризонталната равнина на симетрия, **sh**, самата тази операция е обратна на себе си, т.е. **sh** * **sh** = **E**. Същото е с отраженията във вертикалните равнини на симетрия, **sv** - второто такова отражение дава идентична молекула, т.е. **sv**(A) * **sv**(A) = **E**. На операцията **C31** обратна е **C32**, а на **S31** обратна е **S32**. Очевидно, същото е изпълнено за вторите операции - първите са техните обратни операции.

В тази лекция разгледахме по-подробно операциите на симетрия и видяхме, че на един елемент на симетрия може да съответства повече от една операция на симетрия. Също така въведохме комбинирането на операциите на симетрия - така нареченото умножение в групата на симетрия. Видяхме, че произведението на две операции на симетрия дава друга операция на симетрия, която е от същата група на симетрия, и че всички операции на симетрия имат свои обратни операции. В следващата лекция ще се запознаем с **точковите групи на симетрия** и ще научим как да определяме химичните молекули каква група на симетрия имат, в зависимост от техните операции на симетрия.

Автор: Пламен Пенчев, Ph.D.

Част трета

Умножение на операциите на симетрия

В предишните две лекции [лекция 1] и [лекция 2] се запознахме с **операциите на симетрия** и **елементите на симетрия**, които съответстват на тези операции. Във втората лекция обобщихме понятието операция на симетрия като показахме, че на един елемент на симетрия може да съответстват няколко операции на симетрия. Също така въведохме умножението на операциите на симетрия, и показахме на каква операция на симетрия е равнозначно последователното изпълнение на две операции на симетрия. В лекцията представихме следната таблица, от която може да се изведе резултата на умножението на няколко операции на симетрия. Предмет на настоящата лекция е един от начините за извеждане на тази таблица - с помощта на произведения на матрици.

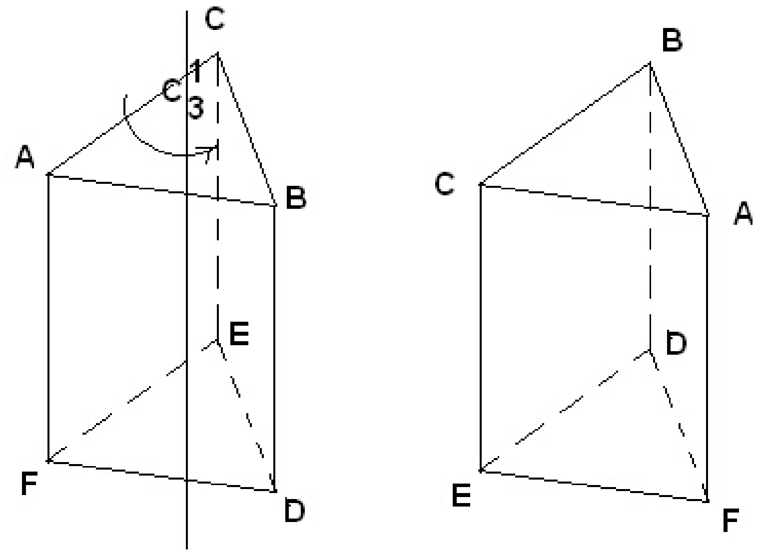
Таблица 1. Умножение на операциите на симетрия (от лекция 2). Първа върху молекулата се извършва операцията **Op2**, дадена в първия ред, а след нея операцията **Op1**, дадена в първата колона, а в таблицата стои резултатната операция **Op1** * **Op2**.

Op_1 * Op_2	E	C_3^1	C_3^2	$C_2(A)$	$C_2(B)$	$C_2(C)$	s_h	S_3^1	S_3^2	$s_v(A)$	$s_v(A)$	$s_v(C)$
E	E	C_3^1	C_3^2	$C_2(A)$	$C_2(B)$	$C_2(C)$	s_h	S_3^1	S_3^2	$s_v(A)$	$s_v(B)$	$s_v(C)$
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	$C_2(C)$	$C_2(A)$	$C_2(B)$	S_3^1	S_3^2	s_h	$s_v(C)$	$s_v(A)$	$s_v(B)$
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	$s_v(B)$	$s_v(C)$	$s_v(A)$	S_3^2	s_h	S_3^1	$s_v(B)$	$s_v(C)$	$s_v(A)$
$C_2(A)$	$C_2(A)$	$C_2(B)$	$s_v(C)$	E	C_3^1	C_3^2	$s_v(A)$	$s_v(A)$	$s_v(C)$	s_h	S_3^1	S_3^2
$C_2(B)$	$C_2(B)$	$C_2(C)$	$s_v(A)$	C_3^2	E	C_3^1	$s_v(A)$	$s_v(C)$	$s_v(A)$	S_3^2	s_h	S_3^1
$C_2(C)$	$C_2(C)$	$C_2(A)$	$s_v(B)$	C_3^1	C_3^2	E	$s_v(C)$	$s_v(A)$	$s_v(C)$	S_3^1	S_3^2	s_h
s_h	s_h	S_3^1	S_3^2	$s_v(A)$	$s_v(B)$	$s_v(C)$	E	C_3^1	C_3^2	$C_2(A)$	$C_2(B)$	$C_2(C)$
S_3^1	S_3^1	S_3^2	s_h	$s_v(C)$	$s_v(A)$	$s_v(B)$	C_3^1	C_3^2	E	$C_2(C)$	$C_2(A)$	$C_2(B)$)
S_3^2	S_3^2	s_h	S_3^1	$s_v(B)$	$s_v(C)$	$s_v(A)$	C_3^2	E	C_3^1	$C_2(B)$	$C_2(C)$	$C_2(A)$
$s_v(A)$	$s_v(A)$	$s_v(B)$	$s_v(C)$	s_h	S_3^1	S_3^2	$C_2(A)$	$C_2(B)$	$C_2(C)$	E	C_3^1	C_3^2
$s_v(B)$	$s_v(B)$	$s_v(C)$	$s_v(A)$	S_3^2	s_h	S_3^1	$C_2(B)$	$C_2(C)$	$C_2(A)$	C_3^2	E	C_3^1
$s_v(C)$	$s_v(C)$	$s_v(A)$	$s_v(B)$	S_3^1	S_3^2	s_h	$C_2(C)$	$C_2(A)$	$C_2(B)$	C_3^1	C_3^2	E

В таблицата означенията са същите като в предната лекция, където те съответстват на молекулата на BH_3: например $s_v(A)$ е вертикална равнина на симетрия, която минава през оста C_3и връзката BH_A. Тук сме запазили тези означения, въпреки че работим с различна молекула, която е със същата симетрия (D_{3h}), т.е. има същите елементи и операции на симетрия. В тази лекция под $C_2(A)$ ще разбира ос от втори порядък, която минава през центъра на триъгълната призма, перпендикулярна е на ръба AF и е успоредна на медианата (която е и височина и ъглополовяща) от върха A в триъгълника ABC. Аналогично се дефинират останалите две оси C_2. Под $s_v(A)$ ще разбираме вертикална равнина на симетрия, която минава през осите C_3 и $C_2(A)$.

Трябва да отбележим, че тук работим с неравнинна молекула, поради необходимостта от преобразования на атомите в други атоми при операциите на симетрия $\mathbf{s_h}$, $\mathbf{S_3^1}$ и $\mathbf{S_3^2}$: в равнинната молекула на BH_3 тези операции ще действат като операцията на идентичност **E**, т.е. нямат да променят номерацията на водородните атоми.

1. Матрица на дадена номерация на атомите в симетрична молекула.
Нека разгледаме следната молекула, която е съставена от 6 еднакви атома A, B, C, D, E и F, които лежат по върховете на една правилна триъгълна призма.



Фигура 1. Преобразуване на молекулата при операция на симетрия $\mathbf{C_3^1}$.

На фигурата е представена не само молекулата, но и резултатът от операцията $\mathbf{C_3^1}$, която премества атом A на мястото на атом B, B - на мястото на C, и т.н. Ако номерираме тези атоми с числата от едно до шест, то тази номерация на атомите може да се представи с една матрица, която се състои от 6 реда и 6 колони, където всяка една нейна колона (вектор-стълб) съответства на даден атом. На следната фигура са показани тези вектор-стълбове, а на следващата фигура - матрицата, която е съставена от тях.

$$A = \begin{bmatrix}1\\0\\0\\0\\0\\0\end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix}0\\1\\0\\0\\0\\0\end{bmatrix} \quad C = \begin{bmatrix}0\\0\\1\\0\\0\\0\end{bmatrix} \quad D = \begin{bmatrix}0\\0\\0\\1\\0\\0\end{bmatrix} \quad E = \begin{bmatrix}0\\0\\0\\0\\1\\0\end{bmatrix} \quad F = \begin{bmatrix}0\\0\\0\\0\\0\\1\end{bmatrix}$$

Фигура 2. Вектор-стълбовете, които съответстват на атомите A, B, C, D, E и F.

$$N_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Фигура 3. Матрицата, която е съставена от вектор-стълбовете на A, B, C, D, E и F.

Смисълът на единиците в матрицата е следният - например, първа колона в матрицата (или първи вектор-стълб от фигура 2) отговарят за атом A, а положението на единицата от първа колона в първи ред означава оригиналната номерация на атом A. Ако атом A премине в друг атом при някоя операция на симетрия, то единицата от първата колона преминава в ред, чийто номер съответства на номера на колоната, съпоставена на другия атом. Или казано за вектор-стълбовете, вектор-стълбът на атом A преминава във вектор-стълба на друг атом.

2. Матрица на дадена операция на симетрия в симетрична молекула.
Засега въведохме матриците (или вектор-стълбовете), които съответстват на дадена номерация на атомите в симетричната молекула. От друга страна, на <u>операцията на симетрия</u> съответства една матрица 6 на 6, която умножена по вектор-стълба, дава вектор-стълба на другия атом, чието място заема преобразувания атом. На следваща фигура е представена матрицата, която съответства на операцията на симетрия $\mathbf{C_3^1}$, както и умножението на тази матрица с вектора-стълб, който съответства на атома A.

$$C31 := \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ т.е. } \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Фигура 4. Матрицата на операцията на симетрия $\mathbf{C_3^1}$ и нейното умножение с вектор-стълба на атом A.

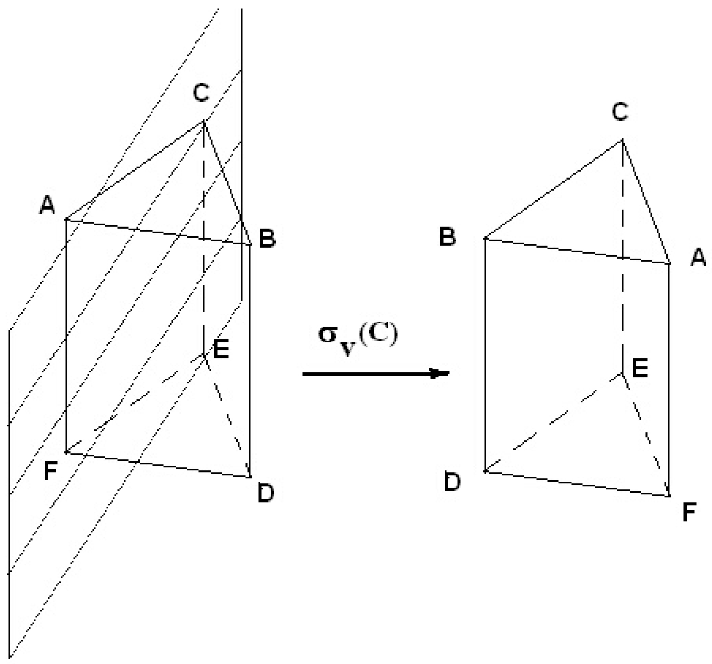
Ако се прегледат едновременно фигури 2 и 4 се вижда, че в резултат на умножението се получава вектор-стълбът на атом B. По същия начин умножението на матрицата **C31** води до трансформации на другите атоми, еднакви с трансформациите на операцията на симетрия $\mathbf{C_3^1}$. Ако се умножат двете матрици **C31** (от фигура 4) и $\mathbf{N_1}$ (от фигура 3) ще се получи новата номерация на атомите, т.е. както споменахме атом A се премества на мястото на B, B - на мястото на C, и т.н.

$$\begin{bmatrix} 0&0&1&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&1&0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1&0&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&1&0\\ 0&0&0&0&0&1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0&0&1&0&0&0\\ 1&0&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&1&0 \end{bmatrix}$$

Фигура 5. Умножение на матрицата на операцията на симетрия $\mathbf{C_3^1}$ с матрицата на оригиналната номерация на атомите от фигура 1 (матрицата на номерацията е на фигура 3).

Тъй като матрицата на първоначалната номерация $\mathbf{N_1}$ е единична, то самата матрица **C31** на операцията на симетрия съответства на новата номерация на атомите! В получената матрица от фигура 5 (а и в матрицата **C31**) единиците са на позиции (2,1), (3,2), (1,3) и т.н., което означава, например за първата позиция, че при операцията на симетрия $\mathbf{C_3^1}$ атомът с номер 1 (т.е. атом А) е преминал на мястото на атома с номер 2 (т.е. атом В). Ако се сравнят фигури 1 и 5 ясно се вижда съответствието между геометричната смяна на местата на атомите, от една страна, и първата и третата матрици от фигура 5, от друга страна.

И за останалите операции на симетрия могат да се съставят матрици, които им съответстват. Просто самата матрица на операцията на симетрия ще съответства на новата номерация, която се получава при разместване на атомите. Например, операцията на симетрия $\mathbf{s_v}$**(C)** преобразува по следния начин атомите в разглеждана молекула със симетрия на правилна триъгълна призма:



Фигура 6. Преобразуване на атомите при операцията на симетрия **s_v(C)**. Атоми A и B си сменят местата, както и D и F. Равнината s_v(C) минава през атоми C и E и средата на отсечката AB.

Съответната матрица на тази операция е дадена на фигура 7, където е показано и преминаването на атом A в атом B чрез умножението на метриците **s_{vC}** и **N_1**.

$$\sigma_{vC} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{и например атом A} \Rightarrow \text{атом B} \quad \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$

Фигура 7. Матрицата на операцията на симетрия **s_v(C)**.

Аналогично на разсъжденията, направени по фигура 5, и тук забелязваме, че единиците в матрицата **s_{vC}** са на позиции (2,1), (1,2), (3,3) и т.н., което означава, например за първата позиция, че при операцията на симетрия **s_v(C)** атомът с номер 1 (т.е. атом A) е преминал на мястото на атома с номер 2 (т.е. атом B). Но в матрицата **s_{vC}** има и единици, които стоят на диагонала. Ето защо вече можем да обобщим значението на положението на единиците в матриците на симетрия по следния начин: (1) единиците, които стоят на диагонала показват, че съответния атом (с номер, равен на номера на реда) не се променя при операцията на симетрия, и (2) едниците, които стоят в колона k и на ред l показват, че при операцията на симетрия атом k преминава в атом l. Това обобщение ни позволява лесно да съставяме на матриците на операциите на симетрия!

3. Умножение на матриците на операциите на симетрия в симетрична молекула.
Ако умножим двете матрици **C31** и **s_{vC}** се получава нова матрица - това умножение е представено на фигура 8.

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Фигура 8. Умножението на двете матрици дава матрица, която съответства на операцията на симетрия **s_{vB}**.

Получената матрица съответства на размяна на атоми A и C - единиците, които стоят в позиции (3,1) и (1,3), както и на размяна на атоми E и F - това са единиците, които стоят в позиции (5,6) и (6,5). На диагонала има две единици - едната е на ред 2, а другата на ред 4. Това показва, че атоми с номера 2 и 4, т.е. атоми B и D не променят местата си при операцията на симетрия, която е резултат от извършването последователно на операциите **s_v(C)** и **C_3^1**. Очевидно това е операцията **s_v(B)**, която разменя тези двойки атоми - и точно този резултат е даден в таблица 1.

С помощта на умножение на такива матрици могат да бъдат съставени таблиците на умножение на всички точкови групи на симетрия. Могат да се използват редица програми, които поддържат работата с матрици, например **MathCAD** или Excel. Във файла symmetry.xls са дадени матриците на останалите операции на симетрия, както и някои действия с тях. Не трябва да се забравя, че ако матриците са умножени в реда **A*B**, то върху молекулата първо се извършва операцията на симетрия **B**, а после операцията **A**. Любознателният читател може да провери таблица 1 с помощта дадения Excel файл.

П.Пенчев, Симетрия на молекулите. Част 3., Списание "Коснос" (www.kosnos.com) брой 4, 2007 г.

Част четвърта

Групи на симетрия

В предишните три лекции [лекция 1], [лекция 2] и [лекция 3] се запознахме с **операциите на симетрия** и **елементите на симетрия**, които съответстват на тези операции. Въведохме умножението на операциите на симетрия, и показахме за групата на симетрия D_{3h} на каква операция на симетрия е равнозначно последователното изпълнение на две операции на симетрия. Споменахме за така наречените **групи на симетрия**, които ще бъдат предмет на настоящата лекция.

Както споменахме във втората лекция, точковите групи на симетрия са определен вид групи в алгебрата. **Групата в алгебрата** е съставена от елементи, за които е дефинирана операцията "умножение", и която операция е асоциативна, а резултатът от това "умножение" е винаги елемент, който принадлежи на групата. Т.е. ако означим елементите на групата с **a**, **b**, **c** и **d** то имаме

$$(\mathbf{a} * \mathbf{b}) * \mathbf{c} = \mathbf{a} * (\mathbf{b} * \mathbf{c}) = \mathbf{d}, \text{ и е } \mathbf{d} \text{ принадлежи на групата}$$

Има още две други изисквания: (1) в групата да има елемент на групата, наречен "единичен елемент", който умножен с кой да е елемен да дава последния:

$$\mathbf{e} * \mathbf{b} = \mathbf{b} \quad \text{и} \quad \mathbf{b} * \mathbf{e} = \mathbf{b}$$

и (2) всеки елемент на групата да има обратен елемент, за който

$$\mathbf{b}^{-1} * \mathbf{b} = \mathbf{e} \quad \text{и} \quad \mathbf{b} * \mathbf{b}^{-1} = \mathbf{e}$$

където **e** е единичния елемент. Операцията "умножение" не е задължително да бъде комутативна, т.е. в общия случай **не** се изпълнява **a** * **b** = **b** * **a**.

В точковите групи на симетрия, които разгледахме досега (например, групата D_{3h} на молекулата на борния хидрид, BH_3), **операциите** на симетрия (а **не** *елементите* на симетрия) бяха елементи на точковите групи. Ролята на *единичен елемент* на групата изпълняваше *операцията за идентичност*, означавана с **E**, а както видяхме от таблицата за умножение на операциите на симетрия в тази група, всяка операция има своя обратна операция, която изпълнена след нея довежда молекулата до оригиналната номерация на атомите.

Теоретически, може да има безкрайно (макар и изброимо) число точкови групи на симетрия, но в химията са важни само няколко, поради спецификата на строежа на химичните съединения, в които валентността не надминава 8. А това са групите, в които остта от най-голям порядък C_n има $n < 7$. Най-просто устроената група това е C_1, в която има само една операция на симетрия - *операцията за идентичност*, **E**. Това е групата на несиметричните (асиметричните) съединения, като молекулата на CHFClBr (флуоро хлоро бромо метана). Следват две групи, C_S и C_i. C_S има следните елементи: **E** и $\mathbf{s_h}$, а C_S - **E** и **i**. Молекулата на хлорформалдехида има равнинна симетрия, C_S, а молекулата на мезо-винената киселина - симетрия C_i.

Останалите групи, които представляват интерес за химията са:

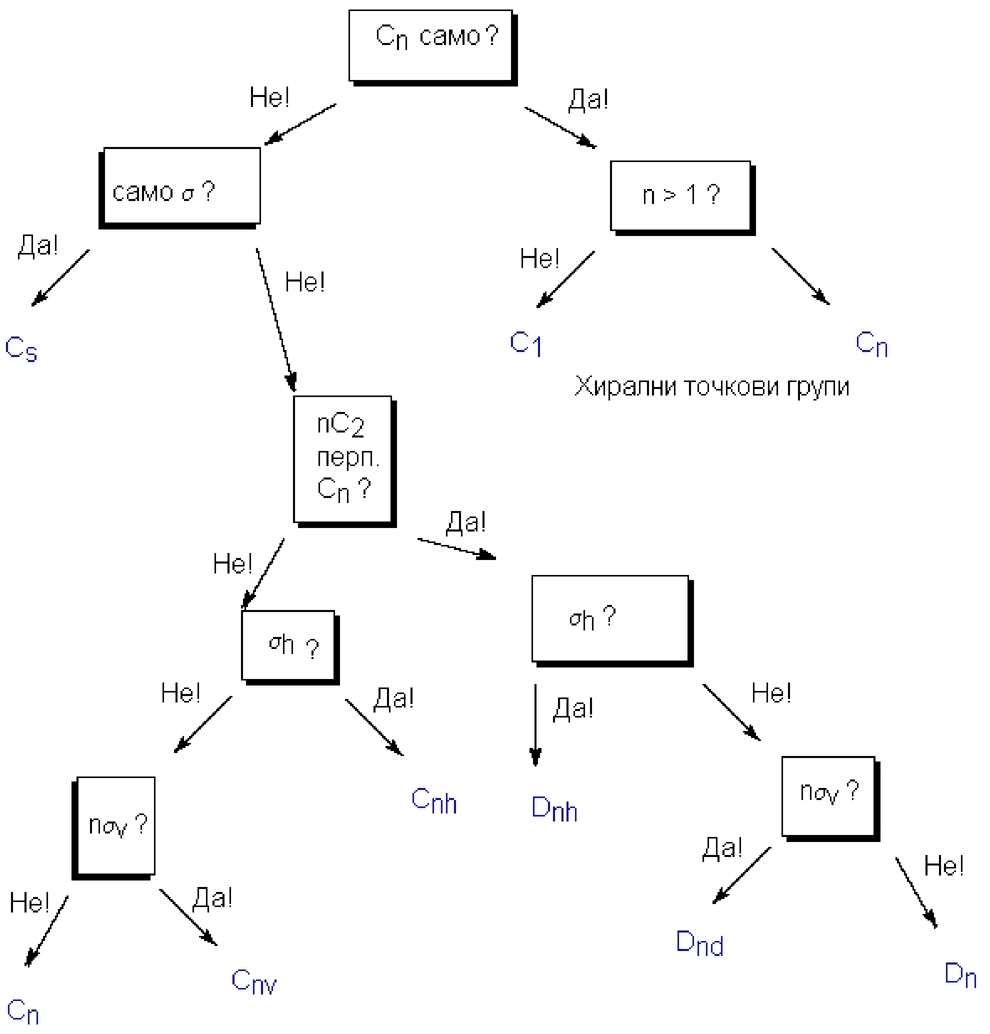
C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6,

C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{5v}, C_{6v}, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, C_{6h},

D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{5h}, D_{6h}, D_{2d}, D_{3d}, D_{4d}, D_{5d}, D_{6d},

S_4, S_6, T, T_d, T_h, O, O_h, I и I_h

В повечето учебници се дават логически схеми за определянето на групата на симетирия. Ето една от тях. В правоъгълниците се проверява наличието на даден елемент на симетрия. Обърнете внимание, че "nC_2 перп. C_n?" означава "Има ли n на брой оси от втори порядък, които са перпендикулярни към остта от най-висок порядък?"



П.Пенчев, Симетрия на молекулите. Част 4. Групи на симетрия, Списание "Коснос" (www.kosnos.com) брой 8, 2007 г.