

## IV. SZIMMETRIA CSOPORTOK

Energia invariancia

Geometria invariancia

---

Teljes nukleáris permutációs csoport  
(CNP, complete nuclear permutation)

Pontcsoport

Teljes nukleáris permutációs–inverziós  
csoport (CNPI, complete nuclear  
permutation inversion)

Tércsoport

Molekula szimmetriacsoport (MS,  
molecular symmetry)

Forgáscsoport

Teljes klaszter cserélődési csoport (FCT,  
full cluster tunneling)

**A CNP CSOPORT**
**A permutációs operátorok**

Permutációnak nevezzük azokat a műveleteket, melyek egy rendezett számsort átrendeznek. Például, az 1, 2 és 3 számokat egymáshoz képest az alábbi  $3! = 6$  rendezett lehetőség szerint adhatjuk meg:

$$\underline{123}, \underline{132}, \underline{213}, \underline{231}, \underline{312}, \text{ vagy } \underline{321}.$$

Az egyes rendezett megadási lehetőség sorrendeket permutációs műveletek segítségével tudjuk összecserélni. Jelölje (13) azt a műveletet, amely megcseréli az 1 és 3 számokat, de egyéb hatása nincs:

$$(13)\underline{213} = \underline{231}$$

Ezt a műveletet általánosan is lehet definiálni: legyen  $(abcd \dots yz)$  az a *permutációs operátor*, mely  $a$ -t  $b$ -vel,  $b$ -t  $c$ -vel,  $c$ -t  $d$ -vel, ...,  $y$ -t  $z$ -vel, és  $z$ -t  $a$ -val helyettesíti. Azaz például

$$(123)\underline{321} = \underline{132}.$$

Az (12), (13) illetve (23) műveleteket *transzpozícióknak* (megcseréléseknek), míg a (123) illetve (132) műveleteket *ciklusoknak* nevezzük (megjegyzendő, hogy a csoportelméletben szokás (12)-t is ciklusnak nevezni). Nyilvánvalóan teljesülnek az alábbi azonosságok:

$$(12) \equiv (21), \quad (23) \equiv (32), \quad (123) \equiv (231) \equiv (312).$$

A permutációs operátorok egy alternatív definícióját is szokás megadni, melyben az oszlopok sorrendjétől független az operátor hatása:

$$(ab\dots z) = \begin{pmatrix} a & b & c & \dots & y & z \\ b & c & d & \dots & z & a \end{pmatrix}.$$

Például,

$$(12) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \quad (123) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{és} \quad (132) \equiv \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Alkalmazzuk a permutációs operátort egy tetszőleges, tércentrált XYZ koordinátákkal rendelkező  $n$ -atomos molekulára:

$$(12)[X_1 Y_1 Z_1, X_2 Y_2 Z_2, W] = [X'_1 Y'_1 Z'_1, X'_2 Y'_2 Z'_2, W'] \equiv [X_2 Y_2 Z_2, X_1 Y_1 Z_1, W],$$

ahol  $W$  jelöli a permutációban részt nem vevő atomok koordinátáit.

A permutációs operátorok hatása az

$$f(X_1, X_2, X_3) = X_1 + 2X_2 + 3X_3$$

függvényre (ahol 1, 2 és 3 a CH<sub>3</sub>F molekula 3 H atomjának megfelelő koordinátákat is jelölheti):

$$\begin{aligned} (123)f(X_1, X_2, X_3) &= (123)[X_1 + 2X_2 + 3X_3] = \\ &= X'_1 + 2X'_2 + 3X'_3 = X_3 + 2X_1 + 3X_2 \end{aligned}$$

hiszen az (123) permutáció az 1-es protont a 2-essel helyettesíti, azaz a 2-es proton kapja meg azokat a koordinátákat, melyekkel eredetileg az 1-es proton rendelkezett (és így tovább).

### Egymás után alkalmazott permutációs operátorok

Ha a permutációs operátorok egymás utáni alkalmazhatóságát vizsgáljuk, úgy beláthatjuk, hogy például

$$(132)(23)\underline{123} = (13)\underline{123}.$$

---

Bizonyítás:

$(23)\underline{123} = \underline{132}$ , majd  $(132)\underline{132} = \underline{321}$ , illetve  $(13)\underline{123} = \underline{321}$ .

---

A fenti összefüggést másképpen (a hasznosabb operátor alakban) is megfogalmazhatjuk:

$$(132)(23) = (13).$$

A baloldalt megfordítva megmutatható az is, hogy

$$(23)(132) = (12).$$

Tehát nem szükségszerű, hogy az  $A$  és  $B$  permutációs operátorok kommutáljanak, azaz nem feltétlenül igaz, hogy  $AB = BA$ .

Némi gyakorlattal ki lehet találni a permutációk egymás utáni hatását anélkül is, hogy azokat valamilyen abc... számlistára alkalmazzunk. Ennek egyik lehetséges módja:

$$(23)(132) = \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 123 \\ 312 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 312 \\ 213 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 123 \\ 312 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 312 \\ 213 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 213 \end{pmatrix} = (12),$$

ahol kiterjesztettük a két szintű permutációs szabályt három szintre ("egyszerűsítünk az átlóban").

Hasonló megfontolások alapján be lehet látni, hogy

$$(12)(23) = (123) \text{ és } (13)(23) = (132),$$

---

Bizonyítás:

$$(12)(23) = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 213 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 132 \\ 231 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \\ 231 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 231 \end{pmatrix} = (123)$$

és

$$(13)(23) = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 321 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 132 \\ 312 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \\ 231 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ 312 \end{pmatrix} = (132)$$


---

Azaz, ciklusokat fel lehet írni transzpozíciók szorzataként. Ha például az első hét szám permutációjára vagyunk kíváncsiak, akkor belátható, hogy

$$(15432)(67) = (15)(54)(43)(32)(67).$$

Általánosságban megállapítható, hogy egy permutációnak transzpozíciókra történő felbontása többféleképpen is megvalósítható. Ami egyedi, az az, hogy a transzpozíciók száma páros avagy páratlan. Ennek megfelelően nevezhetünk egy permutációt párosnak illetve páratlannak. A korábbi példákban  $(123)$  és  $(132)$  páros permutációk, míg  $(15432)(67)$  páratlan permutáció. (A permutációk páros illetve páratlan voltának a Bose–Einstein illetve Fermi–Dirac statisztikai formulák szempontjából lehet például jelentősége.)

Természetesen definiálható az azonosság művelete ( $E$ ) illetve a reciprok (inverz) művelet ( $^{-1}$ ) fogalma is. Könnyen belátható, hogy

$$(123)(132) = E \text{ és } (12)E = (12),$$

valamint

$$(123)^{-1} = (132).$$

Az is könnyen belátható, hogy a transzpozíciók önmaguk inverzei (mint ezt hallgatólagosan már az elején elfogadtuk).

Az elmondottak alapján nyilvánvaló, hogy a permutációs műveletek csoportot alkothatnak. Az így képezhető csoportot nevezzük *permutációs* (avagy *szimmetrikus*) *csoportnak*. Az  $n$  elemet tartalmazó permutációs csoport jele:  $S_n$ . Az  $S_3$  csoport nyilvánvalóan az alábbi hat szimmetria műveletet tartalmazza:  $E$ ,  $(12)$ ,  $(13)$ ,  $(23)$ ,  $(123)$  és  $(132)$ .

Az  $S_n$  permutációs csoport rendje  $n!$ , ami óriási szám pl.  $C_{60}$  esetén (ld. később).

$S_n$  osztályainak száma az  $n$  partíciók számával megegyező, azaz hogy hányféleképpen írhatjuk fel  $n$ -t egészek összegeként. Pl.  $S_5$  esetén 7 osztály van:

$$5 = 1 + 1 + 1 + 1 + 1; 2 + 1 + 1 + 1; 2 + 2 + 1; 3 + 1 + 1; 3 + 2; 4 + 1; 5.$$

A permutációs csoport definíciója alapján megadhatjuk a *teljes nukleáris permutációs* (CNP, *complete nuclear permutation*) csoportot, melynek jele  $G^{\text{CNP}}$ . Amennyiben egy molekula valamely atomból  $l$ , egy másiktól  $m$ , míg egy harmadiktól  $n$  darabot tartalmaz, úgy a molekula az  $l! \times m! \times n! \times \dots$  rendű  $G^{\text{CNP}}$  csoportba tartozik, melyet az alábbiak szerint kapunk meg:

$$G_{l! \times m! \times n! \times \dots}^{\text{CNP}} = S_l \otimes S_m \otimes S_n \otimes \dots .$$

**Problem 1-8.** Write down the elements of the CNP group of the molecule CH<sub>2</sub>COOH.

**Answer.** The CNP group is the direct product group

$$\begin{aligned} G^{\text{CNP}} &= S_2^{(\text{O})} \otimes S_1^{(\text{H})} \otimes S_2^{(\text{C})} \\ &= \{E, (12), (23), (13), (132), (123)\} \otimes \{E, (45)\} \otimes \{E, (67)\}, \quad (1-57) \end{aligned}$$

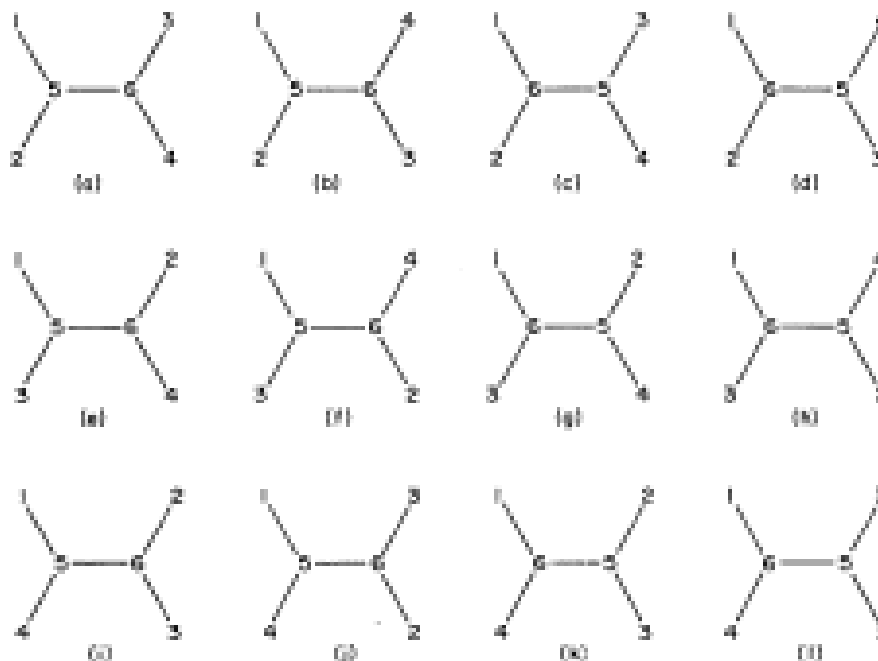
where we label the oxygen nuclei 1, 2, and 3; the protons 4 and 5; the carbon nuclei 6 and 7. The complete list of  $(3! \times 2! \times 2! = 24)$  elements is

$$\begin{aligned} &\{E, (12), (23), (13), (123), (132), \\ &(45), (12)(45), (23)(45), (13)(45), (123)(45), (132)(45), \\ &(67), (12)(67), (23)(67), (13)(67), (123)(67), (132)(67), (45)(67) \\ &(12)(45)(67), (23)(45)(67), (13)(45)(67), (123)(45)(67), (132)(45)(67)\}. \end{aligned}$$

The twelve distinct nuclear labeled forms of ethylene are shown in Fig. 1-3. The set of permutations that does not convert the form in Fig. 1-3a into any other form is

$$\{E, (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56)\}, \quad (1-59)$$

and this set is a group, a subgroup of the CNP group, since any product of the elements of the set gives an element that is in the set.



**Fig. 1-3.** The 12 distinct forms of an ethylene molecule in which the protons are labeled 1 to 4 and the carbon nuclei 5 to 6. Distinct forms cannot be interconverted by simply rigidly rotating them in space.

**A CNPI CSOPORT**
**Az inverziós ( $E^*$ ) operátorok**

Molekulák szimmetria analizisének nem csak az azonos magok permutációját kell megvizsgálnunk, hanem azt is, hogy az összes részecske (magok és elektronok) XYZ tércentrál koordinátáinak a tércentrál koordinátarendszer középpontjára való inverziója milyen változásokkal jár. Minthogy a molekulamozgások vizsgálata során a haladó mozgás egzaktul leválasztható, így előnyösebb számunkra, ha a továbbiakban a molekula tömegközéppontjához képest definiált XYZ koordináták inverzióját vizsgáljuk. Ennek megfelelően ha egy molekulára alkalmazzuk az  $E^*$  inverziós operátort, úgy az az összes magnak és elektronnak a tömegközéppontra vonatkozó térbeli koordinátái előjelének megcserélésével jár. Azaz ha az  $i$ -edik mag vagy elektron koordinátája  $(X_i, Y_i, Z_i)$ , úgy fennáll, hogy

$$E^*[X_i, Y_i, Z_i] = [X'_i, Y'_i, Z'_i] = [-X_i, -Y_i, -Z_i].$$

Ennek megfelelően az inverziós operátornak egy függvényre gyakorolt hatását a következőképpen definiáljuk:

$$E^* f[X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_n, Y_n, Z_n] = f[-X_1, -Y_1, -Z_1, \dots, -X_n, -Y_n, -Z_n].$$

Ha az  $f$  függvény olyan, hogy az inverz függvény értéke megegyezik az eredeti függvénynek a  $(-X_i, -Y_i, -Z_i, \dots)$  pontban felvett értékével, úgy az  $f$  függvényt *pozitív paritásúnak* [formálisan  $E^*f() = f()$ ], míg abban az esetben, amikor az inverz függvény értéke az eredeti függvénynek a  $(-X_i, -Y_i, -Z_i, \dots)$  pontban felvett értékének  $-1$ -szeresével egyezik meg, úgy a függvényt *negatív paritásúnak* [formálisan  $E^*f() = -f()$ ] mondjuk.

A permutációnak és az inverzióknak megfelelő szimmetriaműveletek egyidejű figyelembe vételével állíthatjuk elő a teljes nukleáris permutációs inverziós (CNPI) csoportot.

Világos, hogy  $E^*$  és  $P$  egymással kommutálnak, azaz  $E^*P = PE^*$ . Vezessük be a  $P^* := PE^* = E^*P$  jelölést.

Az inverziós csoport szokásos jelölése:  $\mathcal{E} = \{E, E^*\}$ .

A  $\text{CH}_3\text{F}$  molekula protonjainak vizsgálata során előálló csoport tehát  $\mathcal{S}_3^{(\text{H})} \otimes \{E, E^*\}$ , és a csoport a következő 12 elemet tartalmazza:

$$\{E, (12), (23), (13), (123), (132), E^*, (12)^*, (23)^*, (13)^*, (123)^*, (132)^*\}.$$

Ez a csoport a  $\text{CH}_3\text{F}$  molekula CNPI csoportja, kétszer annyi elemmel, mint a CNP csoport.

## Az etilén molekula CNPI csoportja

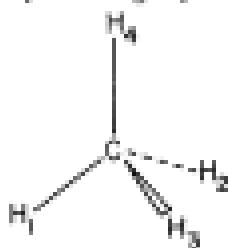
Egy molekula CNPI csoportjának felépítéséhez elegendő a szerkezeti összegképlet ismerete. Bár általában ismerjük (vagy becsülni tudjuk) a molekula egyensúlyi szerkezetét, illetve a konfigurációk és konformerek egymásba való átalakulási lehetőségeit (pl. alagúteffektus), a CNPI csoport meghatározásában ezeknek nincs jelentősége.

Az etilén molekula CNPI csoportja:

$$S_4^{(H)} \otimes S_2^{(C)} \otimes \varepsilon,$$

mindösszesen  $4! \times 2! \times 2 = 96$  elemmel.

The group  $G_{18}$   
Example: CNPI group of  $\text{CH}_4$



$G_{18}$	$E$	$(123)$	$(143)(25)$	$(1423)^*$	$(23)^*$	$E^*$	$(123)^*$	$(14)(23)^*$	$(1423)$	$(35)$
	1	8	3	6	6	1	8	3	6	6
$A_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_2^+$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$E^+$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
$F_1^+$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
$F_2^+$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
$A_1^-$	1	1	1	1	0	-1	-1	-1	-1	-1
$A_2^-$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$E^-$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
$F_1^-$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$F_2^-$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1



## A MS CSOPORT

Definíció szerint a molekula szimmetriacsoportja tartalmazza mindazon szimmetria elemeket, melyek kommutálnak a molekula Hamilton operátorával. Kissé elnagyoltan azt mondhatjuk, hogy a molekula szimmetriacsoportjának elemei nem változtatják meg a molekula energiáját. Ez a definíció lényegesen általánosabb, mint a szimmetria szokásos, geometriai alapokon történő értelmezése.

Egy molekula CNPI csoportjának elemei mind kommutálnak a szabadon mozgó, külső tér hatásától mentes, izolált molekula Hamilton operátorával. Tehát a CNPI csoport a molekula (egyik lehetséges) szimmetria csoportja. Ennek megfelelően a CNPI csoport irreducibilis reprezentációit fel tudjuk használni a molekula lehetséges (kísérletileg észlelhető) energiaszintjeinek jellemzésére, ami a szimmetria felhasználásának talán legfontosabb területe. Ha az MS ezt lehetővé teszi számunkra, akkor az elegendően nagy az alkalmazott probléma szempontjából. Ugyanakkor elképzelhető, hogy a CNPI-nél jóval kisebb méretű csoport is felhasználható ugyanerre a célra.

### A CNPI csoport alkalmazásának hátrányai

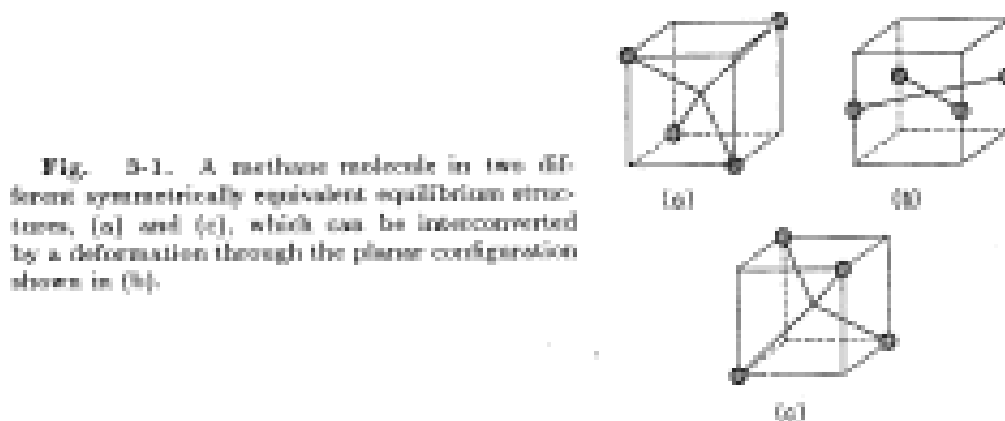
Tekintsük különböző molekulák CNPI csoportjaiban az elemek számát (a csoport rendjét):

H <sub>2</sub>	$2! \times 2 = 4$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2! \times 6! \times 2 = 2880$
H <sub>2</sub> O	$2! \times 2 = 4$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$2! \times 6! \times 2 = 2880$
BF <sub>3</sub>	$3! \times 2 = 12$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$5! \times 6! \times 2 = 1036800$
CH <sub>3</sub> F	$3! \times 2 = 12$	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	$4! \times 8! \times 2! \times 2 = 3870720$
CH <sub>4</sub>	$4! \times 2 = 48$ ( <b>G</b> <sub>48</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	$7! \times 8! \times 2 \approx 4 \times 10^8$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2! \times 4! \times 2 = 96$	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	$6! \times 10! \times 2! \times 2 \approx 10^{10}$
SF <sub>6</sub>	$6! \times 2 = 1440$	C <sub>60</sub>	$60! \approx 10^{82}$

Nyilvánvaló, hogy (a) a CNPI csoport rendje sokkal nagyobb mint azt elvárnánk; (b) a rend csak a kémiai képlettől függ, annak ismeretében kiszámítható; valamint (c) a molekula geometriai szerkezete irreleváns.

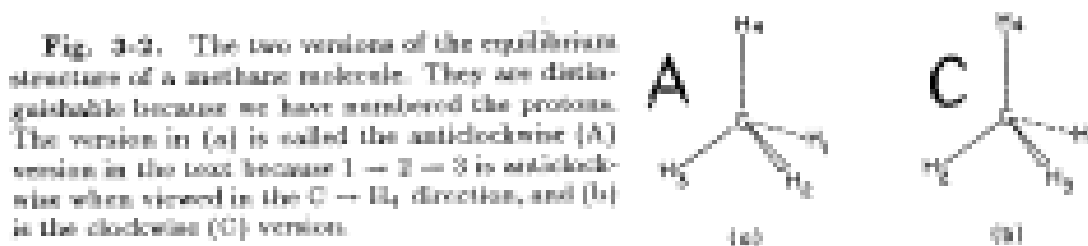
## A verzió fogalma

Vegyük a metán molekuláját példaként, annak elektron alapállapotában. A metán CNPI csoportja a már megismert  $G_{48}$  ( $4! \times 2$ ) csoport. Deformáljuk a molekulát egy planáris szerkezeten keresztül egy szimmetria szempontjából ekvivalens egyensúlyi konfigurációba, verzióba:



A 3-1a és 3-1c ábrán bemutatott konfigurációk mindketten a potenciális energia felület mély minimumaiban foglalnak helyet, míg 3-1b egy átmeneti állapototnak felel meg.

A verziók megkülönböztetésére meg kell számoznunk az atomokat. Megmutatható, hogy metán (és ugyanígy  $\text{CH}_3\text{F}$ ) esetén csak két verzió lehetséges, egyet az óramutató járásával megegyező (C), míg egyet azzal ellentétes (A) számozás jellemez:



A rezgőmozgás leírására természetesen a metán (vagy  $\text{CH}_3\text{F}$ ) molekula mindkét verzióját használhatjuk.

Világos, hogy a verziók egymásba történő konvertálásához nem elegendő a molekula térben történő elforgatása, hanem a molekulát egy potenciálgáton történő áthaladásnak megfelelően kell deformálni. Például az etilén verzióknál vagy egy kötést kell felszakítani illetve kiépíteni, vagy a két  $\text{CH}_2$  csoportot kell egymáshoz képest külön hajlítani (twist).

Ha egy globális minimumnak (az egyensúlyi szerkezetnek)  $n$  verziója van, és a verziók között nincs effektív áthatolás (nincs alagúteffektus), akkor minden energiaszint  $n$ -szeresen degenerált lesz. Ha az áthatolás mégis megtörténik, akkor a degeneráció megszűnik. Ez akkor történhet meg, ha a verziókat elválasztó gát magassága nem elég nagy. A valóságban mindig történik áthatolás (alagúthatás), hiszen a gátak magassága nem végtelen nagy, de ezek kísérletileg nem megfigyelhetők. Az etilén esetén 12 verzió képzelhető el, ennek megfelelően az elektron alapállapotban az etilén minden egyes rezgési szintje 12-szeresen degenerált. Ez a szerkezeti degeneráció szinte minden molekulában jelen van, mely azonos magokat tartalmaz. A  $\text{H}_2\text{O}$  molekula alap elektronállapotban csak egy verzióval rendelkezik. Ha egy elektrongerjesztett állapotban a kötéshosszak különbözőek lennének, úgy már két verziója lenne az egyensúlyi szerkezetnek.

Láthatjuk tehát, hogy degenerációk sorát tapasztaljuk a CNPI csoport használatakor, melyektől kísérleti megfigyelhetetlenségük okán célszerű az elméleti tárgyalás során megszabadulni.

## Az MS csoport meghatározása

A  $\text{CH}_3\text{F}$  molekula rezgési-forgási energiaszerkezetét teljes mértékben megérthetjük, ha csupán a molekula egyetlen verzióját tekintjük. Azaz a molekula egyik verziója CNPI csoportjának figyelembe vétele elegendő számunkra. Ennek megfelelően elegendő a

$$\{E, (123), (132), (12)^*, (23)^*, (13)^*\}$$

csoport figyelembe vétele, amit úgy kapunk, hogy nem engedjük meg az inverziós mozgást. A  $\text{CH}_3\text{F}$  CNPI csoportjának azon elemeit tehát, melyek az A (anticlockwise) és C (clockwise) verzió egymásba alakulásáért felelősek, elhanyagoljuk. Ezeket a szimmetria műveleteket meg nem valósuló (*unfeasible*) elemeknek nevezzük és hiányoznak a MS csoportból. Az előbb megismert 6 elemű csoport elterjedt elnevezése  $C_{3v}(\text{M})$  csoport.

Tehát megállapíthatjuk, hogy az MS csoport úgy áll elő a molekula CNPI csoportjából, hogy annak minden meg nem valósuló elemét töröljük. Azaz az MS csoportban csak a megvalósuló (*feasible*) szimmetria elemek maradnak meg.

Az etilén molekulára a CNPI csoport 96 elemet tartalmaz. A 12 lehetséges verzió közül elegendő egyet vizsgálni, mely 8 elemet tartalmaz, elterjedt elnevezése  $D_{2h}(\text{M})$ , és a következő elemeket tartalmazza:

$$\{E, (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56), E^*, (12)(34)^*, (13)(24)(56)^*, (14)(23)(56)^*\}$$

Természetesen ha egy másik verziót használunk, úgy az MS csoport számozása más lesz, de azonos címkéket kapunk az azonos energiaszint szerkezetre.

Megjegyzendő, hogy planáris egyensúlyi szerkezettel rendelkező molekulákra  $E^*$  mindig megvalósuló szimmetria művelet, így planáris molekulák MS csoportja a megvalósuló permutációk és az inverziós csoport direkt szorzata.

Az MS csoport szisztematikus meghatározásához először is meg kell számozni a magokat, majd le kell írni a CNPI csoport elemeit. Ezután meg kell határozni az egyensúlyi szerkezet verzióit, s meg kell állapítanunk, milyen áthatolásokat engedünk meg a verziók között. Azonos CNPI csoport esetén is különböző alagúthatások figyelembe vétele különböző MS csoportokat fog eredményezni.

Molekulaklaszterek esetén az MS csoport meghatározása még nagyobb nehézségekbe ütközik.

Table 3-3  
The groups  $S_4^{(H)}$ ,  $S_2^{(C)}$  and  $\mathcal{C}$  for ethylene<sup>a</sup>

$S_4^{(H)}$	$E$	$(12)$	$(13)(24)$	$(133)$	$(1234)$
	1	6	3	8	6
$A_1$	1	1	1	1	1
$B_1$	1	-1	1	1	-1
$E_1$	2	0	2	-1	0
$F_1$	3	1	-1	0	-1
$G_1$	3	-1	-1	0	1

$S_2^{(C)}$	$E$	$(22)$	$\mathcal{C}_1$	$E$	$E^*$
$\sigma$	1	1	+	1	1
$\pi$	1	-1	-	1	-1

<sup>a</sup> Here the CNPI group  $G_{2h}$  is given by  $S_4^{(H)} \otimes S_2^{(C)} \otimes \mathcal{C}$ .

Table 3-4  
Correlation table for the CNPI group of ethylene ( $G_{2h}$ ) to  
the MS group  $D_{2h}(M)$

$G_{2h}$	$D_{2h}(M)$	$G_{2h}$	$D_{2h}(M)$
$A_g^+$	$A_g$	$A_g^-$	$A_g$
$B_g^+$	$A_g$	$B_g^-$	$A_g$
$E_g^+$	$2A_g$	$E_g^-$	$2A_g$
$F_g^+$	$B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$	$F_g^-$	$B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$
$G_g^+$	$B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$	$G_g^-$	$B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$
$A_u^+$	$B_{1u}$	$A_u^-$	$B_{1g}$
$B_u^+$	$B_{1u}$	$B_u^-$	$B_{1g}$
$E_u^+$	$2B_{1u}$	$E_u^-$	$2B_{1g}$
$F_u^+$	$A_g \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$	$F_u^-$	$A_u \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$
$G_u^+$	$A_g \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$	$G_u^-$	$A_u \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$

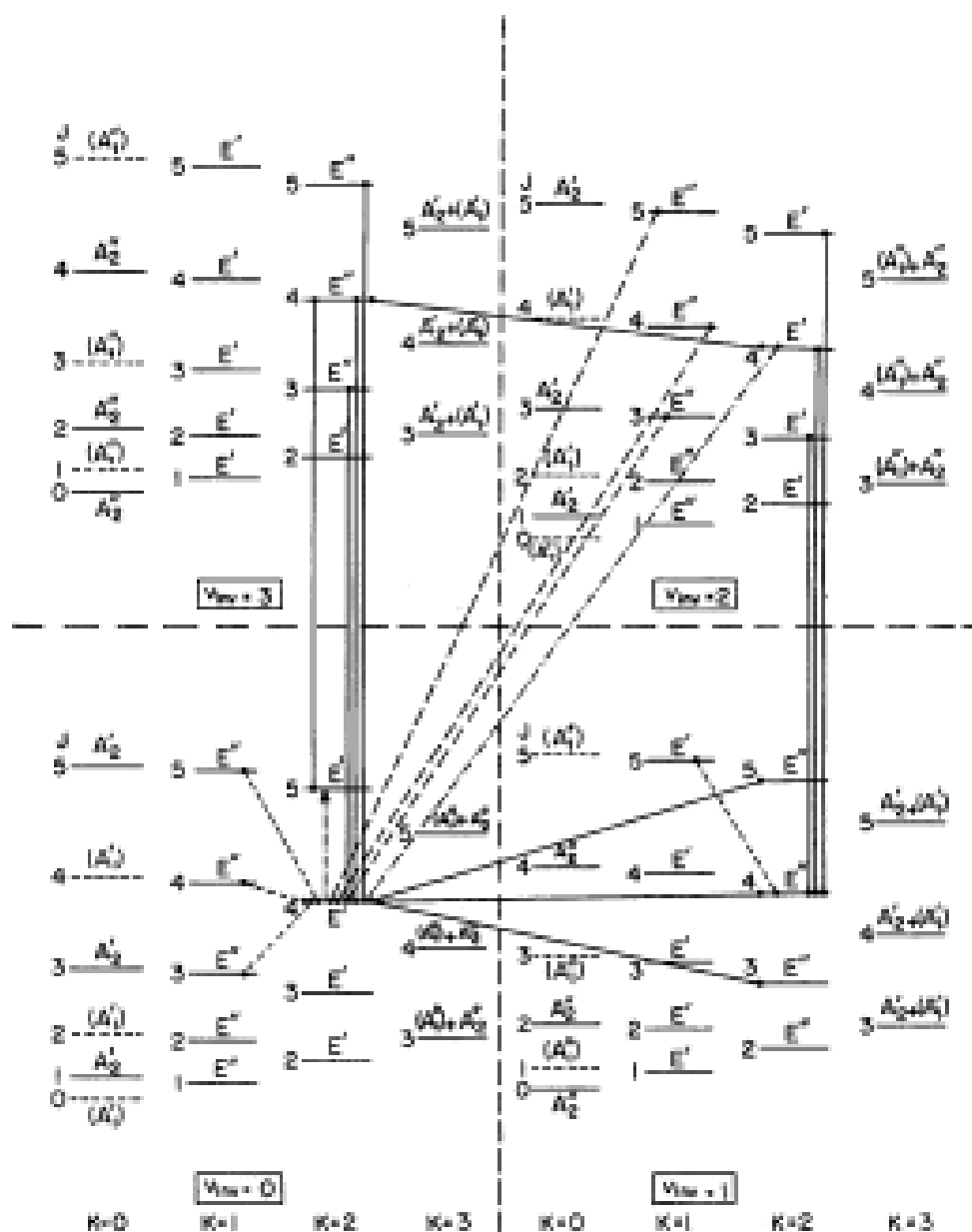


Fig. 15-5. The lower rotational energy levels of the  $(v_1, v_2, v_3, \Gamma_{vib}) = (0, 0, A_1')$ ,  $(0, 1, A_2'')$ ,  $(1, 2, A_1')$  and  $(1, 3, A_2'')$  states of  $\text{NH}_3$ . The  $D_{3h}(M)$  symmetry labels  $\Gamma_{vib}$  have been added and rovibronic states forbidden by nuclear spin statistics are in parentheses. Some of the allowed transitions are marked and a full line is used; these transitions satisfy  $\Delta v_{vib} = \text{odd}$  and  $\Delta K = 0$ . Using a dashed line some of the forbidden transitions made allowed by rotation-vibration interaction are marked and these have  $\Delta v_{vib} = \text{even}$ ,  $\Delta K = 3$ . Both of these types of transition occur with  $\Delta J = 0$  or  $\pm 1$ . Forbidden transitions made allowed by applying an external electric field (these transitions are allowed two-photon transitions) have selection rules  $\Delta v_{vib} = \text{even}$ ,  $\Delta K = 0$ , and  $\Delta J = 0, \pm 1$ , and  $\pm 2$ ; two of these transitions are marked by a dot-dash line.

## FORGÁSI SZIMMETRIA ÉS A FORGÁSCSOPORTOK

A molekulaszimmetrikus csoportok szimmetria csoportok, mert a molekula energiája invariáns a szimmetriacsoport elemeire nézve. Makroszkópikus tárgyak geometriai alakjuk miatt is rendelkeznek szimmetria tulajdonságokkal, az ezeken alapuló szimmetriacsoportok az energia invarianciától teljesen eltérő alapokon épülnek fel. Geometriai alapon épülnek fel az ún. forgáscsoportok és a pontcsoportok.

Vegyünk egy prizrát, melynek alakja legyen egyenlő oldalú háromszög alapú hasáb, és próbáljuk elhelyezni egy ugyanilyen alakú felül nyitott prizmatartóban:

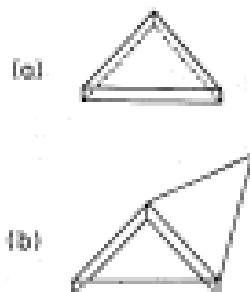


Fig. 4-1. (a) An equilateral triangular prism and (b) the "prism box" into which it exactly fits when the lid is closed.

Nyilvánvaló, hogy hat különböző módja van annak, hogy a hasábot a tartójába helyezzük.

Hasonló módon egy kockát 24 különböző módon tudunk elhelyezni egy "kockatartóban". Az elhelyezési lehetőségek számszerű növekedésének oka az, hogy a kocka forgási szimmetriája nagyobb, mint a hasábé.

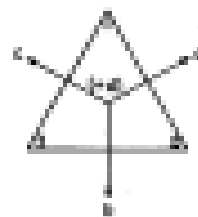
Egy tárgy forgási szimmetriájának tárgyalásához vezessük be a forgási szimmetriatengelyek és a forgási szimmetria műveletek fogalmát.

*Forgási szimmetria művelet:* szilárd test olyan adott szögű forgatása egy, a test tömegközéppontján áthaladó tengely körül, mely a test térbeli helyzetét változatlanul hagyja. Az ilyen tulajdonsággal rendelkező tengelyeket *forgási szimmetria tengelyeknek* nevezzük.

Például a hasábtartóban akkor is sikeresen el tudjuk helyezni a hasábot, ha azt  $2\pi/3$  illetve  $4\pi/3$  radiánnal elforgatjuk a háromszögek középpontján áthaladó tengely, az ún. forgási szimmetria tengely körül. A megfelelő forgatások adják a forgási szimmetria műveleteket.

A prizma példája esetén számozzuk meg a csúcsokat és vezessük be az  $a$ ,  $b$ ,  $c$  és  $d$  tengelyeket a következő módon:

Fig. 4-2. The axis and vertex labeling convention used for an equilateral triangular prism. The (+ $d$ ) indicates that the  $d$  axis is pointing up out of the page.



Ezek a tengelyek forgási szimmetria tengelyek, a forgási szimmetria műveletek pedig a következők:

- $C_{2a}$   $\pi$  szögű forgatás az  $a$  tengely körül
- $C_{2b}$   $\pi$  szögű forgatás a  $b$  tengely körül
- $C_{2c}$   $\pi$  szögű forgatás a  $c$  tengely körül
- $C_{3d}$   $2\pi/3$  szögű forgatás a  $d$  tengely körül az óramutató járásával ellentétes irányban
- $C_{3d}^2$   $4\pi/3$  szögű forgatás a  $d$  tengely körül az óramutató járásával ellentétes irányban

Ha bevezetjük az azonosság ( $E$ ) műveletét is, szorzásként pedig bevezetjük a forgások egymás utáni alkalmazását, úgy az ún.  $D_3$  forgási szimmetria csoporthoz (forgáscsoport) jutunk:

$$D_3 = \{E, C_{2a}, C_{2b}, C_{2c}, C_{3d}, C_{3d}^2\}.$$

A csoportszorzási tábla:

Table 4-3  
The multiplication table of the rotation group  $D_3$ <sup>a</sup>

	$E$	$C_{2a}$	$C_{2b}$	$C_{2c}$	$C_{3d}$	$C_{3d}^2$
$E$ :	$E$	$C_{2a}$	$C_{2b}$	$C_{2c}$	$C_{3d}$	$C_{3d}^2$
$C_{2a}$ :	$C_{2a}$	$E$	$C_{2c}$	$C_{2b}$	$C_{3d}^2$	$C_{3d}$
$C_{2b}$ :	$C_{2b}$	$C_{2c}$	$E$	$C_{2a}$	$C_{3d}$	$C_{3d}^2$
$C_{2c}$ :	$C_{2c}$	$C_{2a}$	$C_{2b}$	$E$	$C_{3d}^2$	$C_{3d}$
$C_{3d}$ :	$C_{3d}$	$C_{3d}^2$	$C_{2c}$	$C_{2b}$	$E$	$C_{3d}$
$C_{3d}^2$ :	$C_{3d}^2$	$C_{3d}$	$C_{2a}$	$C_{2c}$	$C_{3d}$	$E$

<sup>a</sup> Each entry represents the result of first applying the operation at the top of the column and then applying the operation at the left end of the row. The axes are body-fixed.



Ha egy objektum egy db  $n$ -szeres forgási szimmetriatengellyel rendelkezik, úgy a  $C_n$  forgási szimmetria csoportba tartozik. Például,  $C_4 = \{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ . Ha egy objektum egy  $n$ -szeres forgási szimmetriatengellyel és  $n$  kétfogású, az  $n$ -tengelyre merőleges tengellyel rendelkezik, úgy a  $D_n$  forgási szimmetria csoportba tartozik.

A szabályos tetraéder forgási csoportja  $T$ , a csoport rendje 12. A szabályos kocka forgási csoportja  $O$ , a csoport rendje 24.

A gömb forgási csoportja  $K$ , ez az un. háromdimenziós tiszta forgási csoport. Végtelen számú elemet tartalmaz, ennek megfelelően az eddigi véges csoportoktól eltérően végtelen csoport. Egy adott forgást három szög segítségével definiálhatunk, melyekre fennáll, hogy

$$0 \leq \alpha \leq 2\pi \quad 0 \leq \beta \leq \pi \quad 0 \leq \gamma \leq 2\pi.$$

További két végtelen, folytonos csoportot is definiálhatunk, ezek a szintén jól ismert  $C_\infty$  és  $D_\infty$  csoportok. A  $C_\infty$  csoport a kúp forgási csoportja, míg a  $D_\infty$  csoport a henger forgási csoportja.

Table 13-14

The character table of the group  $D_2$  and the species of the asymmetric top functions  $\{J_{K_1, K_2}\}$  in the group

	$E$	$R_x^2$	$R_y^2$	$R_z^2$	$K_1 K_2$	Symmetry of $J_{K_1, K_2}$
$A$	1	1	1	1	++	
$B_x$	1	1	-1	-1	+-	$J_x$
$B_y$	1	-1	1	-1	-+	$J_y$
$B_z$	1	-1	-1	1	--	$J_z$

Table 13-15

The character table of  $D_\infty$  and the species of symmetric top functions  $\{J, \pm K, m\}$  in the group

	$E$	$2R_x^2$	...	$\infty R_m^2$	Symmetry species as function of $K^2$	Symmetry of $J_{K, m}$
$\Sigma^+$	1	1	...	1	0 ( $J$ even)	$J_z$ ( $J_x, J_y$ )
$\Sigma^-$	1	1	...	-1	0 ( $J$ odd)	
$\Pi$	2	2 $\cos 2\alpha$	...	0	1	
$\Delta$	2	2 $\cos 2\alpha$	...	0	2	
$\Phi$	2	2 $\cos 3\alpha$	...	0	3	
...	...	...	...	...	...	...

\* $P$  in Hund's case (a). In nonrotating states  $J$  becomes  $K$ .

Forgási csoportok molekulákra való alkalmazása mindössze három forgási csoport felhasználására korlátozódik:  $D_2$ ,  $D_\infty$  és  $K$ .

A  $K$  csoportot kétféle módon is alkalmazzuk:

- (a)  $K(\text{mol})$  a molekuláris 3-D tiszta forgási csoport.  $K(\text{mol})$  tartalmazza a molekulához kötött és a tömegközépponton átmenő összes tengelyt.
- (b)  $K(\text{tér})$  a térbeli 3-D tiszta forgási csoport.  $K(\text{tér})$  tartalmazza a molekula forgását azon összes tengely körül, melyek a molekula tömegközéppontján mennek át és térben centráltak.

Ez a két csoport különböző és különbözőképpen is alkalmazzuk őket.  $K(\text{mol})$ -t használjuk a gömbi pörgettyűk leírására, míg  $D_\infty$  a szimmetrikus pörgettyűk leírására szolgál. A  $D_2(V)$  csoportot alkalmazzuk molekulák (beleértve az aszimmetrikus pörgettyűket) forgási állapotainak leírására.

## A forgáscsoportok, pontcsoportok és MS csoportok kapcsolata

Az MS csoport minden egyes művelete (O) megváltoztathatja a molekulát alkotó magok és elektronok koordinátáit (mindkettőbe beleértve a spin koordinátákat). Hasznos a molekula koordinátáit különböző típusokra osztani:

- Rezgési és elektronikus (vibronikus) koordináták (a koordinátákra ható szimmetriaművelet legyen  $O_a$ ). Ezek a rezgési kitérés koordináták (egy egyensúlyi helyzethez képest), az elektronok térbeli koordinátái az  $(x, y, z)$  molekulacentrált koordináta rendszerben, valamint az elektronok spinkoordinátái.
- Forgási koordináták (a szimmetriaművelet legyen  $O_b$ ). Ez a három szög (az Euler szögek) definiálja a molekula térbeli orientációját.
- Magspin koordináták (a szimmetriaművelet legyen  $O_c$ ).

Nyilván  $O = O_a O_b O_c$ .

Az MS csoport különböző koordinátákra vonatkozó műveletei ( $O_a$ ,  $O_b$  és  $O_c$ ) kommutálnak egymással, így egymással felcserélhetők. Ez a felbontás segít az MS csoport és a pontcsoport kapcsolatának megteremtésében.

Legyen a példánk a víz molekulája.

A víz MS csoportja:  $C_{2v}(M) = \{E, (12), E^*, (12)^*\}$ , ahol a protonokat az 1-es és 2-es címkékkel láttuk el. Legyen a három koordináta típusra az azonosság műveletének jele  $E$ ,  $R^0$  és  $p_0$ . Ekkor a következőket írhatjuk:

$$E = ER^0 p_0$$

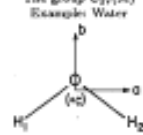
$$(12) = C_{2x} R_x^\pi p_{12}$$

$$E^* = \sigma_{xz} R_y^\pi p_0$$

$$(12)^* = \sigma_{xy} R_z^\pi p_{12},$$

ahol  $p_{12}$   $H_1$  és  $H_2$  spinjét permutálja.

Table A-5  
The group  $C_{2v}(M)$   
Example: Water



$C_{2v}(M)$	$E$	$(12)$	$E^*$	$(12)^*$	
	1	1	1	1	
$C_{2v}$	$E$	$C_{2x}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{xy}$	
Eqn. rot.	$R^0$	$R_x^\pi$	$R_y^\pi$	$R_z^\pi$	
$A_1$	1	1	1	1	$T_{1, \sigma_{xz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}}$
$A_2$	1	1	-1	-1	$T_{2, \sigma_{xz}, \Gamma^*}$
$B_1$	1	-1	-1	1	$T_{1, J_x, \sigma_{yz}}$
$B_2$	1	-1	1	-1	$T_{2, J_z, \sigma_{xz}}$

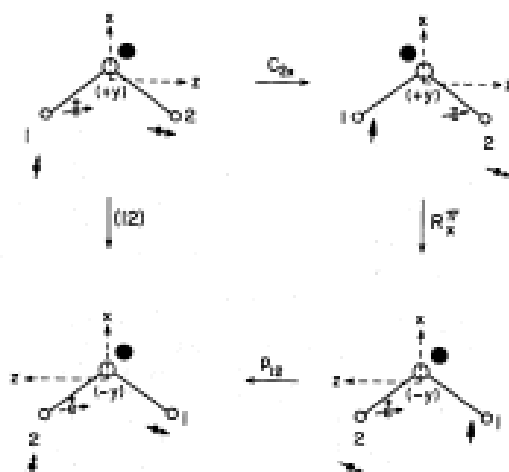


Fig. 4-5. The effect of the successive operations  $C_{2z}$ ,  $R_{2y}$ , and  $\pi_{12}$  on a distorted water molecule and the equivalence of this to the permutation (12). The molecule fixed  $(x, y, z)$  axes are right handed in all figures.

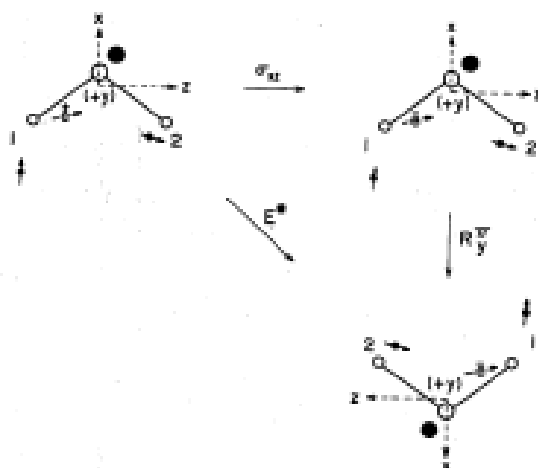


Fig. 4-6. The effect of the successive operations  $\sigma_{2z}$  and  $R_{2y}$  on a distorted water molecule, and the equivalence of this to the inversion  $E^*$ . The molecule fixed  $(x, y, z)$  axes are right handed in all figures.

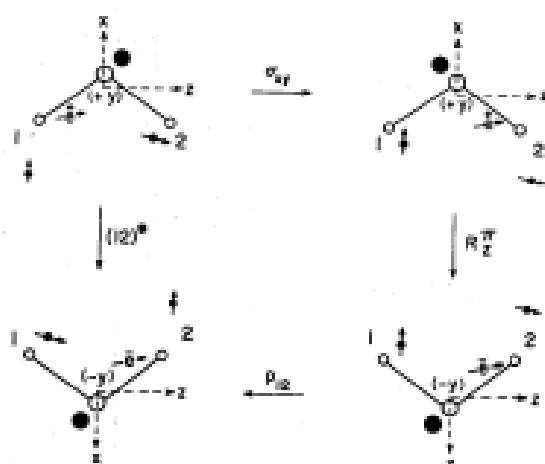


Fig. 4-7. The effect of the successive operations  $\sigma_{2y}$ ,  $R_{2z}$ , and  $\pi_{12}$  on a distorted water molecule, and the equivalence of this to the permutation-inversion operation  $(12)^*$ . The molecule fixed  $(x, y, z)$  axes are right handed in all figures.

Megjegyzendők:

- (1) A molekula pontcsoportja a vibronikus Hamilton operátornak megfelelő szimmetria csoport, hiszen minden részecske–részecske távolságot megőriznek az elemei.
- (2) Rendkívül fontos eredményünk, hogy nemlineáris molekulákra a CNPI csoportból a megnevelő elemek elhagyásával kapott MS csoport elemeinek hatása a vibronikus koordinátákra egzaktul megegyezik azzal, amit egy molekulára egyensúlyi szerkezetet feltételezve a molekula pontcsoportja elemeinek hatása generál.
- (3) Az Euler szögeket, a  $\hat{J}_\alpha$  impulzusmomentum komponenseket, valamint a magspin koordinátákat a molekula pontcsoportjának elemei *nem* transzformálják.
- (4) A molekula pontcsoportja nem használható a rovibronikus (vagy akár csak a forgási) állapotok címkézésére, csupán a rezgési és elektron-állapotok címkézésére, illetve a vibronikus kölcsönhatások vizsgálatára. Más szavakkal, a pontcsoport a vibronikus Hamilton operátor szimmetria csoportja, de nem a teljes molekuláris Hamilton operátoré.

Szabály:

Merev (jelen esetben ez azt jelenti, hogy nincs alagúthatás a  $V_N$  minimumai között) nemlineáris molekulákra a molekula pontcsoportja (PG) és a molekulaszimmetrikus csoport (MS) egymással izomorf. Ez számunkra annyit jelent, hogy a pontcsoport minden elemének hatása a vibronikus koordinátákra megegyezik a MS csoportbeli partnerének hatásával. Ezért közös karaktertáblákat és irreducibilis reprezentáció megjelöléseket szokás használni. A vibronikus állapotok jelölése ezek után azonos, bármelyik csoportot is alkalmazzuk.

NB: A lineáris molekulák speciálisak ebben a tekintetben is.

Izomorfizmus: művelettartó, invertálható ráképezés.

Homomorfizmus: művelettartó leképezés.

Izomorfia: azonos típusú algebrai struktúrákban, pl. csoportokban, a két csoport csoportszorzási táblája azonos szerkezetű, azaz az egyik csoport minden egyes eleme egyértelműen megfeleltethető a másik csoport egy-egy elemének. Az izomorf csoportok rendje azonos, de nem minden azonos rendű csoport izomorf.

Homomorfia: egy-egy értelmű megfeleltetés helyett sok-egy értelmű megfeleltetés a két csoport elemei között, a nem kisebb csoportot homomorfának mondjuk a kisebbik csoportra vonatkozóan.

Példa:

$$\begin{array}{l} \mathbf{D}_3: \quad E \quad C_{3d} \quad C_{3d}^2 \quad C_{2a} \quad C_{2b} \quad C_{2c} \\ \mathbf{S}_2: \quad \quad \quad E \quad \quad \quad (12), \end{array}$$

Azaz ha a  $\mathbf{D}_3$  csoport szorzási táblájában  $E$ ,  $C_{3d}$  és  $C_{3d}^2$  helyett  $E(\mathbf{S}_2)$ -t, valamint  $C_{2a}$ ,  $C_{2b}$  és  $C_{2c}$  helyett (12)-t írunk, úgy kilencszer megkapjuk az  $\mathbf{S}_2$  csoport csoportszorzási tábláját.

## A MOLEKULÁRIS HAMILTON OPERÁTOR ÉS SZIMMETRIÁJA (IZOLÁLT MOLEKULA HAMILTON OPERÁTORÁNAK VALÓDI SZIMMETRIA CSOPORTJAI)

Table 7-3  
The true symmetry groups of the Hamiltonian of an isolated molecule<sup>a</sup>

Fundamental property	Symmetry group	Symmetry operation <sup>b</sup>	Symmetry label <sup>c</sup>
Uniform space	Translation group $\mathcal{G}_T$	Translation of the molecule along a space fixed direction	Linear momentum vector $k$
Isotropic space	Spatial rotation group $\mathcal{R}$ (spatial)	Rotation of the molecule about a space fixed axis	Angular momentum quantum numbers $l, m_l$
Indistinguishability of electrons	Electron permutation group $\mathcal{S}_e^{(e)}$	Permutation of the electrons	The antisymmetric representation $\Gamma^{(A)}$
Indistinguishability of identical nuclei	Complete nuclear permutation group $\mathcal{G}^{(NP)}$	Permutation of the identical nuclei	The antisymmetric representation $\Gamma^{(NP)}$
Conservation of parity <sup>d</sup>	Inversion group $\mathcal{I}$	Inversion of all particles through the molecular center of mass	Parity $\pm$

<sup>a</sup> Time reversal symmetry is omitted.

<sup>b</sup> Using the active picture.

<sup>c</sup> The symmetry of the complete wavefunctions in  $\mathcal{S}_e^{(e)}$  and  $\mathcal{G}^{(NP)}$  is determined by Fermi-Dirac and Bose-Einstein statistical formulas to be  $\Gamma^{(A)}$  and  $\Gamma^{(NP)}$ , respectively. See text.

<sup>d</sup> This is a property of the strong and electromagnetic interaction forces and it is not a property of the weak interaction force; it is not a property of space.

**IMPULZUSMOMENTUM OPERÁTOROK  
SZOKÁSOS JELÖLÉSE**

$\hat{\mathbf{I}}_\alpha$	az $\alpha$ -adik magspin impulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{s}}_i$	az $i$ -edik elektronspin impulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{l}}_i$	az $i$ -edik elektron pályaimpulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{I}} = \sum \hat{\mathbf{I}}_\alpha$	a molekula teljes magspin impulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{S}} = \sum \hat{\mathbf{s}}_i$	a molekula teljes elektronspin impulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{S}}$	a molekula teljes spin impulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{L}} = \sum \hat{\mathbf{l}}_i$	a molekula teljes elektronikus pálya impulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{L}} + \text{forgás}$	a molekula rovibronikus impulzusmomentuma
$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{N}}$	az elektronspin és rovibronikus impulzusmomentumok összege
$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{J}}$	teljes impulzusmomentum

Megjegyzések:

1. Szingulett elektronállapotok esetén  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{N}}$  (általános esetben definíció szerint  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{N}}$ ), és megszokott a  $\hat{\mathbf{J}}$  használata a rovibronikus impulzusmomentumra.