

Szimmetria és vektoralgebra

GYEVI-NAGY László és TASI Gyula*

Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, H-6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

1. Bevezetés

A szimmetria görög eredetű szó ($\sigma\upsilon\nu\ \mu\epsilon\tau\rho\nu\nu$), jelentése azonos mérték. Hermann Weyl amerikai matematikus és fizikus szerint akkor tekinthető valami szimmetrikusnak, ha azt meghatározott műveletnek alávetve nem tapasztalunk változást.¹

A szimmetria a természetben számos formában jelenik meg, ezért felhasználása is igen széleskörű. A természettudományokban és a művészetben egyaránt fellelhető. Köznapi értelemben valamilyen szabályosságra, szépségre utal. Ennek köszönheti népszerűségét a művészet különféle ágaiban egyszerű geometriai alakzatok vagy akár bonyolult fraktálszerű struktúrák formájában.²⁻⁵

A természettudományokban a szimmetria bizonyos transzformációval szembeni invarianciaként definiálható. Megtalálható például a biológiában különféle mintázatok formájában, a fizika megmaradási törvényeiben, a matematika különböző ágaiban és a kémiában egyaránt. A szimmetria jelentőségét az is bizonyítja, hogy a spontán szimmetriasértés mechanizmusának felfedezéseért 2008-ban fizikai Nobel-díjat adtak.⁶

A szimmetria egyik legegyszerűbb, eredeti formája a geometriai szimmetria, mely geometriai transzformációkkal (forgatás, tükrözés, eltolás) szembeni invarianciát jelent, de akár absztrakt struktúrák, például gráfok szimmetriája is értelmezhető önmagukra történő leképezéseken, automorfizmusokon keresztül. A gráfelméleti és mátrixelméleti eszközök alkalmazhatók a kémiában is bizonyos jelenségek leírására vagy akár molekulák, kristályok vizsgálatára.

Általános esetben a molekula állapotát leíró hullámfüggvény szimmetriájáról beszélhetünk, amely azonos részecskék felcserélésére nézve – azok spinjétől függően – lehet szimmetrikus (bozonok) vagy antiszimmetrikus (fermionok). A hullámfüggvény szimmetriája a teljes magpermutációs-inverziós (CNPI) csoport segítségével írható le. Ezen csoport elemei az azonos részecskék permutációi az inverzióval (tömegközéppontra való tükrözés) együtt és a nélkül. A CNPI csoport lehetővé teszi a szimmetria általános kezelését, azonban az atomszám növekedésével a csoportelemek száma nagymértékben nő, valamint az egyes konfigurációkat sokszor leküzdhetetlen nagyságú energiagát választja el egymástól, így a köztük lévő átmenet a gyakorlatban nem figyelhető meg. A CNPI csoportnak ezért egy – csak a szükséges elemeket tartalmazó – részcsoportjával szokás dolgozni, melyet molekuláris szimmetriacsoportnak nevezünk (MS).

A Born-Oppenheimer közelítés bevezetése után értelmezhetjük a molekula sztatikus szimmetriáját, amely egy

konkrét molekulaszervezet, az egyensúlyi geometria szimmetriájával foglalkozik. A sztatikus szimmetriát leíró csoport a pontcsoport, ennek elemei a szimmetriaműveletek (forgatások és tükrözések). A továbbiakban szimmetria alatt a molekula sztatikus szimmetriáját értjük.

A szimmetria gyakori alkalmazási területei közé tartozik a molekulaszpektroszkópia és a kvantumkémia. Ennek alapja, hogy egy n -atomos molekula esetén egy n -dimenziós függvényter transzformációs operátorai hozzárendelhetők a molekula szimmetriaműveleteihez, így a transzformációs operátorok kommutálnak a molekula Hamilton-operátorával. Ennek eredményeképp osztályozni tudjuk az energiasajátértékeket és a sajátállapotokat a pontcsoport irreducibilis reprezentációi alapján. A molekula geometriai szimmetriája segítségével a számítandó integrálok száma jelentősen csökkenthető a kvantumkémiai számítások során, a szimmetria miatt ugyanis bizonyos integrálok eltűnnek vagy megegyezhetnek egymással.⁷⁻¹⁰ Molekulaszimmetriával kapcsolatos mennyiségek (pl. szimmetriaszám) – mint deskriptorok – kvantitatív szerkezet-tulajdonság összefüggés vizsgálatok (QSPR) során is felhasználhatók.

A szimmetria meghatározása kezdetben egy folyamatára segítségével – manuálisan – történt.¹¹⁻¹⁴ A szimmetriaelemek azonosítása után a folyamatára alapján könnyen meghatározható a molekula pontcsoportja. Nagyobb, bonyolultabb molekula esetén azonban érdemes a szimmetriaelemeket számítógéppel meghatározni. Erre mátrixalgebrai¹⁵⁻¹⁸ és gráfelméleti¹⁹⁻²³ módszerek is léteznek.

A mátrixalgebrai módszerek a szimmetriaműveleteknek megfelelő tükröző- és forgatómátrixokra, vagy egy vonatkoztatási rendszertől független, a molekulát leíró mátrixot (pl. az atomok euklideszi távolságmátrixát)¹⁶ invariánsan hagyó permutációs mátrixokra épülnek. A permutációkból előállítható egy a pontcsoporttal izomorf permutációs csoport vagy a molekula teljes magpermutációs-inverziós csoportja.²⁴⁻²⁶

A gráfelméleti módszerek a molekulagráf automorfizmusait felhasználva határozzák meg az egyes szimmetriaműveleteket. Ezek előnye, hogy nem egy előre meghatározott rendig generálják a szimmetriatengelyeket, így azok mindegyike előáll rendjüktől függetlenül. Hátrányuk azonban, hogy az azonos atommagok permutációi mint automorfizmusok csak kombinatorikusan állíthatók elő, így e módszerek számításigénye jóval nagyobb lehet, mint a mátrixalgebrai módszereké.

A következő fejezetben bemutatjuk hogyan állítható elő egy tetszőleges molekula összes szimmetriaeleme a korábban alkalmazottaknál sokkal egyszerűbb vektor-

* e-mail: tasi@chem.u-szeged.hu

algebrai módszerrel.²⁷ A szimmetriaanalízis elvégzésére készítettünk egy FORTRAN nyelvű programot, amely szintén bemutatásra kerül. A program a szimmetrialelemek meghatározásán túl képes a pontcsoportot kiterjesztő, John Pople által javasolt vázscsoport²⁸ meghatározására, szimmetriával összefüggő spektroszkópiai tulajdonságok (pl. az alapsávok száma az infravörös- és Raman-spektrumokban, normálrezgések szimmetriája) számítására és a geometria szimmetrizálására, azaz egy bizonyos pontcsoportnak megfelelő optimális magkonfiguráció meghatározására is

2. Szimmetriaanalízis

Az egyensúlyi molekulageometriát²⁹ az atommagok helyvektorával reprezentálhatjuk. A molekula szimmetriájának meghatározása ezután már egyszerű vektoralgebrai eszközök³⁰ segítségével lehetséges.²⁷ A szimmetriacentrum egy pont, a forgástengelyek egy pontjuk és irányvektoruk, míg a szimmetriasíkok egy pontjuk és normálvektoruk segítségével adhatók meg. Mivel a tömegközéppont minden szimmetriaművelettel szemben invariáns, minden szimmetrialelem tartalmazza, ezért használható azok leírására.

Érdekes a molekula tömegközéppontját a koordináta-rendszer origójába helyezni, így a szimmetrialelemek leírására minden esetben a $\mathbf{0} = (0,0,0)$ pont használható. Ezután csak a szimmetriacentrum létezésének eldöntése, a forgástengelyek irányvektorának és a tükrösíkok normálvektorának meghatározása a feladat.

Annak megállapítása érdekében, hogy a molekula rendelkezik-e középpontos szimmetriával invertálnunk kell az atomok koordinátáit. Ha az invertálás után kapott magkonfiguráció megegyezik az eredetivel, akkor a molekulának van szimmetriacentruma.

A linearitás ellenőrzéséhez képezzük az atomok és a tömegközéppont helyvektorának különbségét ($\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}$). A különbségvektorok az atomok koordinátáit adják meg a tömegközéppont origóba történő mozgatása után. A molekula lineáris, ha minden különbségvektor párhuzamos:

$$\frac{(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}) \cdot (\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_{\text{com}})}{\|\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}\| \|\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_{\text{com}}\|} = 1, \quad \forall i, j. \quad (1)$$

Ekkor ugyanis az általuk meghatározott egyenesek párhuzamosak és van egy közös pontjuk (\mathbf{P}_{com}), tehát megegyeznek. Lineáris molekulák pontcsoportja ezután könnyen meghatározható: ha a kérdéses molekula rendelkezik szimmetriacentrummal, akkor a pontcsoportja D_{zh} , különben C_{zv} . Az összes szimmetrialelem könnyen megadható a molekula tengelyét leíró egyenes irányvektora és az erre merőleges vektorok segítségével.

A planaritás meghatározása hasonlóképp történhet. Ebben az esetben azt kell eldöntenünk, hogy a molekulát alkotó atomok egy síkban helyezkednek-e el. Ehhez előállítunk egy erre a lehetséges síkra merőleges normálvektort (\mathbf{n}) két különbségvektor vektori szorzataként, majd kiszámítjuk a különbségvektorok és a normálvektor skaláris szorzatát. Ha minden különbségvektor ortogonális a normálvektorra ($(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}) \cdot \mathbf{n} = 0, \forall i$), akkor a molekula síkalkatú és az \mathbf{n} normálvektor és a tömegközéppont által meghatározott síkban helyezkedik el.

A szimmetriasíkok meghatározásához vezessük be a \mathbf{v} vektor projekcióját az \mathbf{u} vektorra:

$$\text{proj}_{\mathbf{u}}(\mathbf{v}) = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{u}}{\|\mathbf{u}\|^2} \mathbf{u}. \quad (2)$$

Ennek segítségével egy \mathbf{n} normálvektorú, az origót tartalmazó síkra történő tükrözés következőképpen adható meg:

$$\mathbf{P}' = \mathbf{P} - 2 \text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P}), \quad (3)$$

ahol \mathbf{P}' a \mathbf{P} pont képe a síkra való tükrözés után. Egy általános síkra történő tükrözés ezután könnyen felírható a sík egy \mathbf{P}_0 pontja segítségével. Ehhez a koordináta-rendszer középpontját formálisan a \mathbf{P}_0 pontba helyezzük:

$$\mathbf{P}' = (\mathbf{P} - \mathbf{P}_0)' + \mathbf{P}_0 = \mathbf{P} - 2 \text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0). \quad (4)$$

Egy szimmetriasík vagy tartalmaz minden atomot, ebben az esetben a planaritás ellenőrzésekor már meghatároztuk a normálvektorát, vagy létezik páros számú atom a síkon kívül is, melyeket párosával egymásra tükröz. A további feltételezett szimmetriasíkok normálvektorai tehát két azonos rendszámú atom helyvektorának különbségeként ($\mathbf{n} = \mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j$) állíthatók elő. A kérdéses sík szimmetriasík, ha a egyenlet szerint végrehajtva a tükrözést ($\mathbf{P}_0 = \mathbf{0}$ és $\mathbf{n} = \mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j$) az eredetivel azonos struktúrát kapunk.

A forgatások végrehajtása a Rodrigues-formula³¹ alapján történhet:

$$\mathbf{P}' = \mathbf{P} + \sin \varphi \mathbf{d} \times \mathbf{P} + (1 + \cos \varphi) \mathbf{d} \times (\mathbf{d} \times \mathbf{P}), \quad (5)$$

ahol \mathbf{P}' a \mathbf{P} vektor \mathbf{d} irányvektorú, origón áthaladó egyenes körüli φ szöggel történő elforgatásával kapott vektor. Általános, \mathbf{P}_0 ponton áthaladó egyenes körüli elforgatás a korábbiakhoz hasonlóan \mathbf{P}_0 origóba történő helyezésével valósítható meg.

Egy szimmetriatengely irányvektora lehet a molekula tengelye lineáris molekula esetén, a molekula síkjára merőleges egyenes planáris molekulánál, vagy meghatározható két (C_2 tengelyek) vagy három (C_n tengelyek, $n > 2$) azonos rendszámú atom helyvektoraiból. A lehetséges C_2 tengelyek irányvektorai az i és j atomok helyvektorával a következőképp írhatók fel:

$$\mathbf{d} = \frac{\mathbf{P}_i + \mathbf{P}_j}{\|\mathbf{P}_i + \mathbf{P}_j\|}, \quad (6)$$

ha $\mathbf{d} \neq \mathbf{0}$. A magasabb rendű forgástengelyek irányvektora három atom (i, j, k) helyvektorával írható fel:

$$\mathbf{d} = \frac{(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j) \times (\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_k)}{\|(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j) \times (\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_k)\|}. \quad (7)$$

Utóbbiak közül elég azokat az eseteket vizsgálni, melyekben az i, j és k atomok közül kettő-kettő egy szabályos sokszög szomszédos csúcsainak felelnek meg. A lehetséges irányvektorok megadása után az egyenlet alapján végrehajthatók a rotációk a $\mathbf{P}_0 = \mathbf{0}$ ponton áthaladó egyenes körül $\varphi = 2\pi/n$ szöggel. Az n paraméter értékének szisztematikus változtatásával meghatározható az adott tengely rendje is.

A tükrözéses forgástengelyek meghatározása a valódi forgástengelyekéhez hasonlóan történik, a forgatást azonban a tömegközéppont és a tengely irányvektora által definiált síkra való tükrözés követi.

A szimmetriaelemek lokalizálása után a molekula összes szimmetriaművelete könnyen megadható, majd a különböző szimmetriaműveletek (i , σ , C_n , S_n) számának ismeretében megállapítható a pontcsoportja, és a szimmetriaműveletek pontos típusa (C_2 , C_2' , σ_v , σ_d) is.

A vázcsoport felírásához ismernünk kell, hogy az egyes atomok melyik szimmetria altérben helyezkednek el. Az első altérben (O) található atom és a tömegközéppont helyvektorának különbsége eltűnik, míg a többi atom helyzete a egyenlet szerinti projekciók révén határozható meg. A C_n altérekben található atomok esetén az atomok helyvektorának (\mathbf{P}_i) és azok megfelelő tengely irányvektorára (\mathbf{d}) vett projekciójának különbsége, szimmetriasíkok esetén pedig az atom helyvektorának a sík normálvektorára (\mathbf{n}) vett projekciója eltűnik:

$$\begin{aligned} C_n : \mathbf{P}_i - \text{proj}_{\mathbf{d}}(\mathbf{P}_i) &= \mathbf{0} \\ \sigma : \text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P}_i) &= \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (8)$$

A szimmetriaelemek ismeretében az atomok ilyen módon könnyen leképezhetők a szimmetriaaltérekre, majd felírható a molekula szimmetriájáról több információt szolgáltató vázcsoport is.

A pontcsoport karaktertáblázatának felhasználásával meghatározhatók a molekula normálrezgéseinek szimmetriája is. Ehhez fel kell írunk egy reducibilis reprezentációt a molekulát alkotó atomok elmozdulásvektorainak bázisán. Ebben a reprezentációban a szimmetriaműveletek (R) karakterei következőképpen adhatók meg:

$$\begin{aligned} C_n^m : \chi^{\text{red}}(R) &= n_R \left(1 + 2 \cos \left(m \frac{2\pi}{n} \right) \right) \\ S_n^m : \chi^{\text{red}}(R) &= n_R \left(-1 + 2 \cos \left(m \frac{2\pi}{n} \right) \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$E=C_1, i=S_2, \sigma=S_1$

n_R az R szimmetriaműveletre nézve invariáns atomok száma, ezek az atomok az R szimmetriaműveletnek megfelelő szimmetriaelemekben helyezkednek el. Ezen atomok számát korábban, a vázcsoport felírásakor már meghatároztuk.

A reducibilis reprezentáció a karaktertáblázatok felhasználásával redukálható, így megadható, hogy a csoport egy μ irreducibilis reprezentációja hányszor fordul elő a korábban előállított reducibilis reprezentációban:

$$a_\mu = g^{-1} \sum_R \chi^{\text{red}}(R) \chi^\mu(R), \quad (10)$$

ahol g a csoport rendje, $\chi^{\text{red}}(R)$ és $\chi^\mu(R)$ az R szimmetriaművelet karaktere a reducibilis és az irreducibilis reprezentációkban. Az irreducibilis reprezentációk direkt összegéből kivonva a translációknak és a rotációknak megfelelő irreducibilis reprezentációkat megkapjuk a molekula normálrezgéseinek szimmetriáját.

A szimmetriaműveletek meghatározása után lehetséges a molekulageometria optimalizálása is a teljes pontcsoportnak vagy annak bármely részcsoportjának megfelelően. Ennek során a molekula eredeti „közelítőleg szimmetrikus” magkonfigurációját úgy módosítjuk, hogy az a választott pontcsoport elemeire nézve invariáns legyen, tehát a kérdé-

ses pontcsoportot a lehető legkisebb tolerancia alkalmazásával megkapjuk az analízis során.

Ehhez először a szimmetriaelemek optimalizálása szükséges. Ez elvégezhető a megfelelő szimmetriaelemek főtengelyre történő ortogonalizálásával, majd azok irányvektorának, illetve normálvektorának főtengely körüli elforgatásával. Ha egy szimmetriaelem irányvektora vagy normálvektora és az elforgatott vektor különbségének normája elég kicsi, akkor a transzformált vektor használható az eredeti helyett, mint a szimmetriaelemet leíró ideális vektor. A főtengely irányvektora pedig felhasználható az azzal párhuzamos vektorok helyett.

A molekula szimmetrizálásának utolsó lépése az atomok pontos, az adott szimmetriának megfelelő helyvektorainak meghatározása. Ehhez először egy még nem optimalizált atomot az azt tartalmazó szimmetriaelemre projektálunk. Az új, pontos helyvektorok az egyes szimmetriaelemek esetén a következők:

$$\begin{aligned} C_n : \text{proj}_{\mathbf{d}}(\mathbf{P}_i) \\ \sigma : \mathbf{P}_i - \text{proj}_{\mathbf{n}}(\mathbf{P}_i) \end{aligned} \quad (11)$$

\mathbf{d} a C_n tengely irányvektora, \mathbf{n} a σ sík normálvektora, \mathbf{P}_i az i atom eredeti helyvektora. Az utolsó lépés az összes szimmetriaművelet alkalmazása az atomok így meghatározott optimális helyvektoraira. Minden művelet végrehajtása után meghatározzuk a transzformált helyvektorhoz legközelebb eső atomot, majd helyvektorát helyettesítjük a transzformált vektorra.

3. Programleírás

Tetszőleges molekula szimmetriaanalízisének végrehajtására egy FORTRAN nyelvű programot készítettünk. A program struktúrája az 1. ábrán feltüntetett hívási gráfon tekinthető meg.

Látható, hogy az egész program a vektorok skaláris és vektori szorzását végrehajtó dot és crossp eljárásokra épül, a program más algebrai műveletet nem használ.

A program a korábban ismertetett módon előállítja a molekula összes szimmetriaelemét (sym_elements szubrutin). A lehetséges irány- és normálvektorok előállítását után elvégzi a nekik megfelelő műveleteket (reflect, rotate, srotate, inversion), majd a check szubrutin megállapítja, hogy a kapott magkonfiguráció megegyezik-e az eredetivel. Egyezés esetén az add_sg, add_cn és add_perm szubrutinok elmentik a szimmetriaműveleteket és a megfelelő permutációt. A korábbi egyenlőségek természetesen egy adott tolerancián belül érvényesek, ezt reprezentálja a delta torzult sági paraméter. A szubrutin a torzultság mértékének jellemzésére használható értékeket is előállít. Ezek az egyes szimmetriaelemek, illetve helyvektorok ideálistól való eltérésének maximumát adják meg. A későbbi optimalizálás során ezek minimalizálása a cél. A szubrutin a szimmetriaműveleteknek megfelelő permutációkat is megadja.

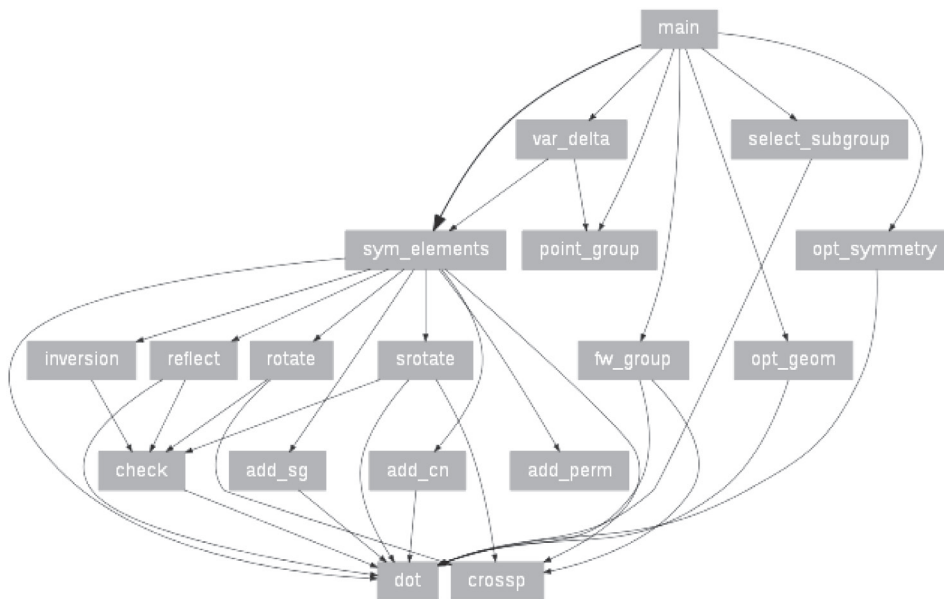
A molekula pontcsoportját a point_group szubrutin határozza meg a különböző szimmetriaműveletek

(i , σ , C_n , S_n) száma alapján, majd ennek ismeretében az `fw_group` szubrutin megállapítja a szimmetriaműveletek pontos típusát (a fő tengelyhez és egymáshoz való helyzetüket) és a molekula vázcsoportját az atomi helyvektorok szimmetriaelemekre történő projekciója révén.

A pontcsoport karaktertáblázatának és a vázcsoport felírása során kapott, ez egyes szimmetriaelemek elhelyezkedő atomok számának felhasználásával az `mkrep` és a `redrep` szubrutinok meghatározzák és redukálják a

normálkoordináták által generált reprezentációt, megadva a normálrezgések számát és szimmetriáját.

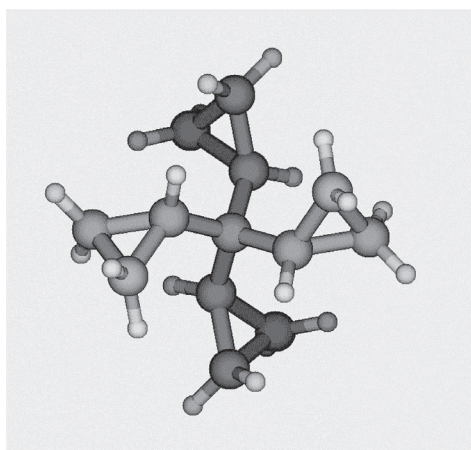
A molekulához rendelhető legmagasabb rendű pontcsoportot a `var_del` szubrutin keresi meg egy nagyobb tolerancia mellett, majd a `select_subgroup` szubrutin segítségével lehetséges ennek tetszőleges vagy akár az összes részcsoportjának (a részcsoportnak megfelelő szimmetriaműveleteknek) a kiválasztása további optimalizálás céljából. A szimmetriaelemek és a geometria optimalizálását ezután az `opt_symmetry` és az `opt_geom` szubrutinok végzik a korábban ismertetett módon.



1. Ábra. A `symmetry` program szerkezete.

4. Alkalmazás

Példaként a tetraciklopropilmetán molekulát mutatjuk be. A molekula szerkezetét a 2. ábrán tekinthetjük meg.



2. Ábra. A tetraciklopropilmetán molekula egyensúlyi geometriája.

Az 3. ábrán látható a programmal meghatározott eredmények egy része. A kapott pontcsoport megegyezik az irodalomban közölttel (S_4).³² A teljes outputban szerepel az összes szimmetriaelem helyzete is, így azok ábrázolhatók is. A vázcsoportból kiderül, hogy egyetlen szénatom helyezkedik

el az O altérben, ez minden szimmetriaműveletre nézve invariáns. A többi atom nem szimmetriaelemekre fekszik.

Látható, hogy az S_4 szimmetriájú molekula 95 különböző Raman-aktív rezgési frekvenciával rendelkezik, melyek közül 72 IR-aktív is. Ennyi sáv megjelenésére számíthatunk tehát pontos, nem torzult geometria esetén. Az eredmények között a rezgések szimmetriatulajdonságai is szerepelnek.

Legmagasabb rendű pontcsoportra a várakozásnak megfelelően S_4 adódik, így lehetséges a teljes S_4 szimmetriának vagy szükség esetén, bizonyos torzulások figyelembevételére, egy részcsoportnak (C_1 , C_2) megfelelő geometria előállítására további számításokhoz. Látható, hogy az optimalizálás sikeres volt. A szerkezet torzultságát jellemző érték jelentősen csökkent, 0.0529-ről 0.0026-re.

-- Delta (distortion parameter)= 0.10000000

-- Title: Tetracyclopropylmethane

-- SYMMETRY OPERATIONS --

g	E	i	SG	Cn	Sn
4	1	0	0	1	2

Distorsion of the found
symmetry elements: 0.00000000
Distorsion of geometry due to

```

symmetry elements: 0.05290492

-- POINT GROUP --
-- The structure should belong to the
   S4 point group.
S4 = {(E) (C2) (S4)}

The molecule is not polar and not chiral.

-- FRAMEWORK GROUP --
Framework group: S4[0(C),X(C12,H20)]

-- VIBRATIONS --
Reducible representation generated
by the normal coordinates:
      g      E      S4      C2
gi    4      1      2      1
-----
      99.0   -1.0   -1.0

There are 95 different
vibrational frequencies:
- 72 IR active vibrations,
  with symmetry: B, E
- 95 Raman active vibrations,
  with symmetry: A, B, E

-- VARYING TOLERANCE --
Largest symmetry should be S4.
Available subgroups:  C1,  C2,  S4

-- OPTIMIZING SYMMETRY ELEMENTS --

-- OPTIMIZING GEOMETRY --
Number of optimized atoms: 33
Geometry optimization succesful.

```

3. **Ábra.** A tetraciklopropilmetánra kapott számítási eredmények egy része.

5. Összefoglalás

A molekulaszimmetria számos esetben alkalmazható számítások során. Cikkünkben bemutatunk egy a korábbiaknál lényegesen egyszerűbb vektoralgebrai módszert, mely alkalmas egy molekula összes szimmetriaelemének előállítására.

Az ismertetett módszert FORTRAN nyelven implementáltuk. A program a szimmetriaelemek és a pontcsoport meghatározása mellett alkalmas a Pople-féle vázcsoport felírására, szimmetrián alapuló spektroszkópiai tulajdonságok (pl. a normálrezgések szimmetriájának) felderítésére és a geometria adott szimmetria szerint történő optimalizálására, a pontcsoportnak megfelelő pontos geometria előállítására is.

Symmetry and vector algebra

Molecular symmetry is of great importance in computational chemistry. It can be defined as invariance to a certain transformation. For example, it can be utilized to greatly simplify quantum chemical calculations or describe certain properties by quantitative structure–property relationships (QSPR) modelling using rotational symmetry numbers as descriptors.

In general, the symmetry of a molecule can be described with the permutations of the nuclei. These permutations, with and without

Hivatkozások

- Weyl, H. *Szimmetria*, Gondolat, **1982**.
- Hargittai, I. *Szimmetria, egy kémikus szemével*, Akadémiai Kiadó, **1983**.
- Hargittai, M., Hargittai, I. *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, Springer, **2009**.
- Hargittai, M., Hargittai, I. *Visual symmetry*, World Scientific, **2009**.
- Magdolna, H., István, H. *Képes szimmetria*, Galenus, **2005**.
- Turner, M. S. *Nature* **2015**, 524 416-416.
- Cook, D. B. *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*, Butterworth-Heinemann, **1974**.
- Cook, D. B. *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Oxford University Press, **1998**.
- Dacre, P. D. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 7 47.
- Elder, M. *Int. J. Quantum Chem* **1973**, 7 75.
- Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, Interscience-Wiley, **1963**.
- Carter, R. L. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45 44.
- Donohue, J. J. *J. Chem. Educ.* **1969**, 46 27.
- Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry*, Clarendon Press, **1973**.
- Nedwed, K., Gatterer, K., Fritzer, H. P. *Comput. Chem.* **1994**, 18 371-376.
- Balasubramanian, K. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1995**, 35 761-770.
- Pilati, T., Forni, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, 31 503-504.
- Largent, R. J., Polik, W. F., Schmidt, J. R. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33 1637-42.
- Bohanc, S., Perdih, M. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, 33 719-726.
- Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232 415-423.
- Ivanov, J., Schüürmann, G. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1999**, 39 728-737.
- Ivanov, J. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, 44 596-600.
- Grudin, S., Redon, S. *J. Comput. Chem.* **2010**, 31 1799-814.
- Longuet-Higgins, H. C. *Mol. Phys.* **1963**, 6 445-460.
- Bunker, P. R. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, **1979**.
- Flurry, R. L. *Symmetry groups: theory and chemical applications*, Prentice-Hall, **1980**.
- Tasi, G., Gyevi-Nagy, L., Tobias, R., Tasi, T. S. *J. Math. Chem.* **2013**, 51 2187-2195.
- Pople, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 4615-4622.
- Demaison, J., Boggs, J. E., Császár, A. G. *Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry*, CRC Press, **2010**.
- Marsden, J. E. *Vector Calculus*, W. H. Freeman, **2012**.
- Altmann, S. L. *Rotations, Quaternions, and Double Groups*, Oxford University Press, **1986**.
- Kozhushkov, S. I., Kostikov, R. R., Molchanov, A. P., Boese, R., Benet - Buchholz, J., Schreiner, P. R., Rinderspacher, C., Ghiviriga, I., de Meijere, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 180-183.

the inversion, form the complete nuclear permutation-inversion (CNPI) group. In practice, we use the point group consisting of the symmetry operations (rotations and reflections), which is isomorphic to a subgroup of the CNPI group.

In the present paper a vector algebraic algorithm is introduced to determine all symmetry elements and symmetry operations of rigid molecules. This method is much simpler than the usually used matrix or tensor algebraic approaches. A FORTRAN implementation of the algorithm is also introduced. The program presented is also capable of determining the framework group, introduced by John

Pople, performs a normal mode symmetry analysis and optimizes the geometry to fit any subgroup of the found highest order point group for further calculations. Finally, the capabilities of our program are demonstrated on an example.

Initially, flowcharts were used to determine the symmetry of a molecule. All symmetry elements had to be identified, and then the point group could be revealed by following the flowchart. In case of a more complex molecule it is difficult to find every symmetry element, it is worth to use a computer in such cases. For this purpose there exist matrix algebraic and graph theoretical methods.

In general, matrix algebra is used to determine the symmetry elements and operations of a nuclear arrangement. Then, with the help of a simple flowchart, it is straightforward to pick the particular point group to which the molecule belongs. Other matrix algebraic methods use a special matrix which is independent of the choice of the frame of reference. Such a matrix is the Euclidean distance matrix of the atoms, for example. The symmetry operations can be determined from the permutations leaving this matrix invariant.

There also exist graph theoretical approaches, which generate the symmetry operations using automorphisms of the molecular graph. From these self-mappings one can define the nuclear permutation inversion groups of molecules. The drawback of these methods is their computational cost, since the permutations can only be generated combinatorially.

In the present paper, a much simpler approach is described. The nuclear configuration and the symmetry elements can be viewed as position, direction and normal vectors. Therefore vector algebra can be used to study molecular symmetry. The method relies on Rodrigues' rotation formula and performs only vector algebraic operations.

A point is needed to localize symmetry elements. Since the center of mass is invariant to every symmetry operation it can be used for every symmetry element. It is also beneficial to shift the center of mass of the molecule to the origin. First, to determine whether the molecule has a symmetry center the coordinates of the atoms have to be inverted. If the nuclear configuration after the inversion is identical to the original one, the molecule has center of symmetry. To check linearity let us introduce the difference of position vectors of atom i and the center of mass ($\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{\text{com}}$). If all of these vectors are parallel (according to eq.(1)), the molecule

is linear. Determination of planarity is similar. It can be done by generating the cross product of the position vectors of two atoms. If all difference vectors are orthogonal to this vector the molecule is planar. At this point the point group of linear molecules are easily determined. If the molecule has inversion center, its point group is $D_{\infty h}$, otherwise $C_{\infty v}$.

The possible normal vectors of symmetry planes are the difference of position vectors of two atoms with same atomic numbers. Using these vectors reflections can be performed according to eq.(4). After performing the reflection, it is easy to check whether the new position vectors coincide with the original ones. Direction vectors of symmetry axes can be constructed from two or three position vectors according to eq.(6) and eq.(7), for two-fold and higher order axes, respectively. After generating the possible direction vectors rotations can be performed around them as described by eq.(5). The order of the axes can also be determined by systematic variation of the angle of rotation (φ). Knowing the symmetry elements, one can easily decide the point group of the molecule.

To find out the framework group, the atoms need to be mapped to the symmetry subspaces. Thus projections of their position vectors onto the direction and normal vectors have to be calculated as described in eq.(2). Afterwards the mapping can be worked out utilizing eq.(8), which expresses the conditions needed to be fulfilled for an atom to lie on a symmetry element.

With the help of character tables, some spectroscopic properties may be calculated, like the number of bands in the infrared and Raman spectra or the symmetry properties of normal modes of vibration. To do this, a reducible representation needs to be constructed on the basis of normal coordinates. The characters in the representation are given by eq.(9). This representation can be reduced using eq.(10), which specifies the number of irreducible representations of the point group occur in the reducible representation. Subtracting the representations corresponding to translation and rotation of the molecule, the symmetry of normal modes of vibrations can be determined.

The symmetrization of the geometry for further calculations is also possible. First, the optimization of symmetry elements is necessary. Vectors orthogonal to the principal axis can be optimized by orthogonalizing a direction or normal vector to the direction vector of the principal axis and rotating around it. The direction vector of the principal axis can be used instead of the vectors parallel with it.