

2. Συμμετρία και Χημεία

Διδακτικοί στόχοι

Μετά την ολοκλήρωση της μελέτης του κεφαλαίου αυτού θα μπορείτε να ...

- ο αναφέρετε μερικές από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων που μπορούν να μελετηθούν με βάση τη συμμετρία τους
- ο αναγνωρίζετε την ανάγκη μιας συστηματικής περιγραφής της συμμετρίας ενός μορίου
- ο αναφέρετε την χρονική περίοδο ανάπτυξης της θεωρίας των ομάδων και των εφαρμογών της στη μοριακή συμμετρία και τους επιστήμονες που συνέβαλαν σ' αυτήν.

Προαπαιτούμενες γνώσεις

Βασικές γνώσεις στερεοχημείας

2.1 Η Συμμετρία στη Χημεία

Η σύγχρονη Χημεία ασχολείται με τη μελέτη ενός τεράστιου πλήθους ενώσεων που υιοθετούν πολλές και διαφορετικές γεωμετρικές δομές. Κάθε μόριο διαφοροποιείται από τα άλλα όχι μόνο ως προς τον αριθμό και το είδος ατόμων του, αλλά και ως προς τη συμμετρία του πυρηνικού σκελετού του. Η συμμετρία αυτή που καλείται *μοριακή συμμετρία*, καθορίζει πολλές από τις χημικές ιδιότητές των χημικών ενώσεων.

Πολλές από τις χημικές ενώσεις απαντώνται σε κρυσταλλική μορφή. Οι κρυσταλλικές μορφές της ύλης έχουν επίσης συμμετρικές ιδιότητες, οι οποίες περιγράφονται από την *κρυσταλλική συμμετρία*, που είναι ένα συγγενές της μοριακής συμμετρίας πεδίο, αλλά δεν αποτελεί αντικείμενο της σειράς αυτής των παραδόσεων.

Τα αντικείμενα της μοριακής συμμετρίας συνίστανται στη διερεύνηση της συμμετρίας των μορίων, τη μεθοδική ταξινόμηση των μορίων σε ομάδες ανάλογα με τη στερεοχημική τους δομή (συμμετρία τους) και τη συσχέτιση της συμμετρίας των μορίων με την ηλεκτρονική δομή, τις χημικές και τις φασματοσκοπικές ιδιότητές τους.

Οι εφαρμογές της μοριακής συμμετρίας είναι εξαιρετικά σημαντικές και αποτελούν ένα απαραίτητο εργαλείο για τους χημικούς. Έτσι, η γνώση της μοριακής συμμετρίας μας επιτρέπει:

- να προβλέψουμε αν ένα μόριο εμφανίζει χειρομορφία ή διπολική ροπή
- να προβλέψουμε ή να ερμηνεύσουμε δεδομένα της δονητικής (IR και Raman) και ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας (UV-Vis) μιας ένωσης.
- να κατανοήσουμε την ηλεκτρονική δομή των μορίων και συγκεκριμένα τον τρόπο με τον οποίο τα ατομικά τροχιακά των ατόμων του μορίου αλληλεπιδρούν προς σχηματισμό των μοριακών τροχιακών και τελικά των χημικών δεσμών και να προβλέψουμε υπολογιστικά τη δομή των μορίων.
- να προβλέψουμε το είδος του υβριδισμού του κεντρικού ατόμου στα πλαίσια της θεωρίας σθένους-δεσμού και να εξαγάγουμε συμπεράσματα για τον χημικό δεσμό.
- να μελετήσουμε το μηχανισμό πολλών χημικών αντιδράσεων

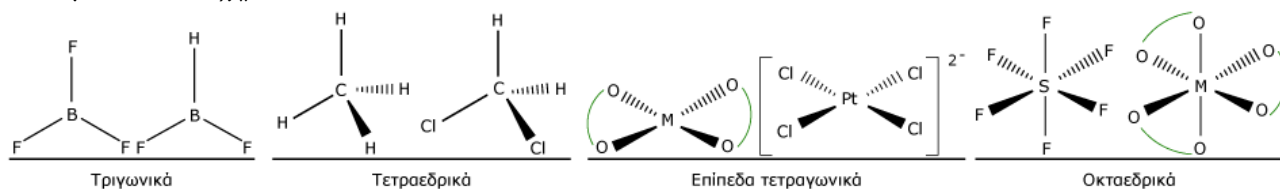
Η μοριακή συμμετρία μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για όλες τις παραπάνω ιδιότητες. Ωστόσο πρέπει να διευκρινιστεί ότι η μελέτη της συμμετρίας μεμονωμένα, μπορεί να μας δώσει πλήρη και ακριβή απάντηση στο ερώτημα "Τι είναι πιθανό και τι είναι τελείως αδύνατο να συμβεί ή να υπάρξει;", αλλά δεν απαντά στο ερώτημα "Πόση είναι η πιθανότητα να συμβεί ή να υπάρξει κάτι;". Έτσι, ενώ ο αριθμός και το είδος των ενεργειακών σταθμών ενός μορίου καθώς και οι αλληλεπιδράσεις και οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ τους προσδιορίζονται επακριβώς με βάση τη συμμετρία του, για τον προσδιορισμό της σχετικής ενέργειας τους απαιτούνται φασματοσκοπικά ή υπολογιστικά δεδομένα. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τη συμμετρία μπορούμε να προβλέψουμε

ότι δύο ενεργειακές στάθμες ενός μορίου έχουν διαφορετική ενέργεια, αλλά δεν μπορούμε να ξέρουμε το μέγεθος της ενεργειακής αυτής διαφοράς. Επίσης, με βάση τη μελέτη της συμμετρίας ενός μορίου μπορεί να προβλεφθεί ότι στο δονητικό ή ηλεκτρονικό φάσμα υπάρχει ένα συγκεκριμένος αριθμός ταινιών (κανόνες επιλογής), αλλά η θέση και η ένταση των ταινιών προσδιορίζεται μόνο με βάση πειραματικές - φασματοσκοπικές ή προβλέπεται με βάση θεωρητικές - υπολογιστικές μεθόδους.

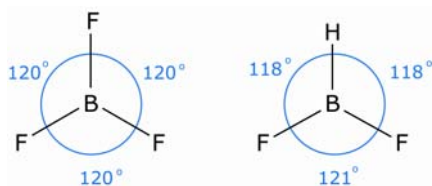
Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι η μοριακή συμμετρία αποτελεί, μαζί με το σύνολο των πειραματικών και υπολογιστικών μεθόδων το οπλοστάσιο του Χημικού για τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων της ύλης.

2.2 Από τη Γενική περιγραφή της Μοριακής Συμμετρίας στη Μαθηματική της τυποποίηση

Ακόμα και ο πρωτοετής φοιτητής Χημείας διαισθητικά γνωρίζει ότι μερικά μόρια είναι περισσότερο συμμετρικά από άλλα ή ότι ένα μόριο έχει υψηλή συμμετρία ενώ ένα άλλο χαμηλή ή είναι ασύμμετρο. Σε ποιοτικό επίπεδο η στερεοχημική δομή των μορίων χαρακτηρίζεται συχνά ως *τριγωνική*, *τετραεδρική*, *επίπεδη τετραγωνική* ή *οκταεδρική*, όπως φαίνεται στο *σχήμα 2.2.a*.



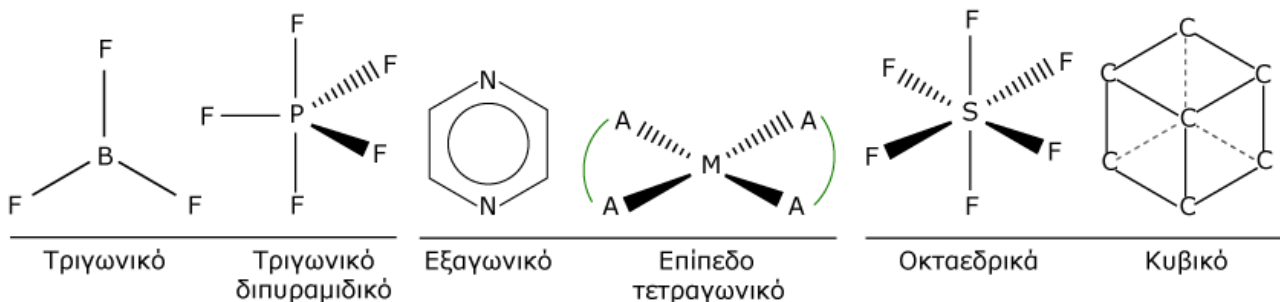
Σχήμα 2.2α Μόρια με τριγωνική, τετραεδρική, επίπεδη τετραγωνική και οκταεδρική δομή



Εικόνα 2.2β. Δομή των μορίων BF_3 και BHF_2

Η χρήση αυτών των περιγραφικών όρων δεν είναι επαρκής για τη μελέτη της μοριακής συμμετρίας. Για παράδειγμα, παρατηρώντας τις δομές των μορίων BF_3 και BHF_2 θα μπορούσαμε πολύ γρήγορα να τις χαρακτηρίσουμε ως επίπεδες τριγωνικές. Αν όμως εστιάσουμε σε αυτές (Σχήμα 2.2β) θα δούμε ότι στην περίπτωση του τριγωνικού μορίου BF_3 όλες οι γωνίες F-B-F είναι ίσες με 120° και όλα τα μήκη δεσμών B-F είναι ίσα ενώ αυτό δεν ισχύει για το "τριγωνικό" μόριο BHF_2 , όπου οι γωνίες H-B-F και F-B-F δεν είναι ίσες με 120° και τα μήκη δεσμών B-H και B-F είναι άνισα. Συνεπώς τα δύο μόρια δεν έχουν τις ίδιες ιδιότητες συμμετρίας και επομένως και η δομή του BHF_2 είναι πιο σωστό να χαρακτηρίζεται ως ψευδο-επίπεδη τριγωνική. Ανάλογα ισχύουν και για τα υπόλοιπα ζεύγη μορίων για τη δομή των οποίων χρησιμοποιούμε συχνά την ίδια γενική περιγραφή (Σχήμα 2.2a).

Από την άλλη, υπάρχουν μόρια με σημαντικά διαφορετική διάταξη των πυρήνων στο χώρο και με διαφορετική γενική περιγραφή της στερεοχημείας τους που έχουν τις ίδιες ιδιότητες συμμετρίας. Παραδείγματα αποτελούν τα παρακάτω ζεύγη των μορίων, τα μέλη των οποίων, όπως θα διαπιστωθεί στη συνέχεια, έχουν ίδιες ιδιότητες συμμετρίας και κατατάσσονται με βάση τη συμμετρία τους στην ίδια ομάδα.



Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι για τη συστηματική διερεύνηση και περιγραφή των ιδιοτήτων συμμετρίας των μορίων και τη μελέτη των ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη συμμετρία απαιτείται ένα αυστηρό και συνεπές

θεωρητικό πλαίσιο. Το πλαίσιο αυτό είναι η θεωρία ομάδων (group theory) μια κεντρική μαθηματική θεωρία που εφαρμόζεται σε πλήθος πεδίων των φυσικών επιστημών. Η θεωρία ομάδων όχι μόνο διευκολύνει τη συστηματική περιγραφή της συμμετρίας του μορίου, αλλά προσφέρει ισχυρότατα εργαλεία για την διερεύνηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι αρχές και οι μεθοδολογίες της μοριακής συμμετρίας που θα αναπτυχθούν στη συνέχεια εφαρμόζονται σε φυσικοχημικά προβλήματα που αφορούν ελεύθερα μόρια ή σύμπλοκα ιόντα. Μελετάται η συμμετρία του απομονωμένου μορίου ή ιόντος χωρίς να λαμβάνεται υπόψιν τυχόν αλληλεπίδρασή του με γειτονικά μόρια. Αυτό σημαίνει ότι τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης θα αντιστοιχούν σε πειραματικά αποτελέσματα που λαμβάνονται σε δείγματα αραιών αερίων (χαμηλές πιέσεις), όπου οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες. Σε περιπτώσεις υγρών ή στερεών δειγμάτων ή ακόμη και αραιών διαλυμάτων οι αποκλίσεις μεταξύ των προβλέψεων με βάση τη συμμετρία και των αποτελεσμάτων του πειράματος μπορεί να είναι μεγάλες.

Τέλος, πρέπει να τονισθεί ότι για τη μελέτη της συμμετρίας ενός μορίου απαιτείται κατ' αρχήν η γνώση της στερεοχημικής του δομής. Αυτή συνήθως είναι γνωστή με βάση πειραματικά ή υπολογιστικά δεδομένα. Παρόλα αυτά, πολλές φορές ακολουθείται η αντίστροφη μεθοδολογία. Σύμφωνα με αυτή αρχικά γίνεται μια υπόθεση για την συμμετρία του μορίου και εξάγονται θεωρητικά συμπεράσματα σχετικά με τα αναμενόμενα πειραματικά ευρήματα. Αν διαπιστωθεί συμφωνία ανάμεσα σε αυτά, η υπόθεση υιοθετείται, ενώ σε αντίθετη περίπτωση η αρχική υπόθεση που κάναμε για τη συμμετρία του μορίου απορρίπτεται και η θεωρητική μελέτη επαναλαμβάνεται με μια νέα, διαφορετική υπόθεση.

2.3 Ιστορική εξέλιξη της Θεωρίας των Ομάδων και των εφαρμογών της στη Χημεία

Η εισαγωγή στα μαθηματικά της θεωρίας των ομάδων είναι αποτέλεσμα της εργασίας πολλών μαθηματικών, στα τέλη του 18ου και τις αρχές του 19ου αιώνα (J. L. Lagrange, P. Ruffini, N. H. Abel) αλλά ο άνθρωπος που συνέβαλε τα μέγιστα και έδωσε στη θεωρία το όνομα της ήταν ο Evariste Galois (1811-1832), ένας προικισμένος Γάλλος μαθηματικός που σκοτώθηκε μόλις στα 21 χρόνια του κατά τη διάρκεια μιας μονομαχίας για λόγους τιμής. Ο Galois εισήγαγε την έννοια της ομάδας στα πλαίσια της εργασίας του στη θεωρία των εξισώσεων που είχε «κληρονομήσει» από τον N. H. Abel ενώ ο B. A. Louis Cauchy (1789-1857) εισήγαγε τη θεωρία των μεταθετικών ομάδων (permutation groups).

Στη συνέχεια ο A. Cayley εισήγαγε την έννοια της αφηρημένης ομάδας όπως χρησιμοποιείται σήμερα και ανέπτυξε την θεωρία των πινάκων, ενώ ο G. F. Frobenius ανέπτυξε τη θεωρία των εκπροσωπήσεων και την έννοια του χαρακτήρα που αποτελούν το πιο ενδιαφέρον τμήμα της θεωρίας των ομάδων σε ότι αφορά την εφαρμογή της στη Χημεία. Σημαντική ήταν επίσης η συμβολή του M. S. Lie και του F. Klein. Ο Klein συνέβαλλε τα μέγιστα στη σύνδεση της θεωρίας των ομάδων με τη συμμετρία των γεωμετρικών σχημάτων και οι διαλέξεις του στη δεκαετία του 1870, γνωστές ως το "πρόγραμμα του Erlangen", επηρέασαν σε μεγάλο βαθμό τόσο τα μαθηματικά όσο και τη θεωρητική φυσική.

Η θεωρία των ομάδων εισήχθη στην κβαντομηχανική στο τέλος της δεκαετίας του 1920 χάριν της εργασία του φυσικού E. Wigner (Nobel, 1963) και των μαθηματικών H. Weyl και B. L. Van der Waerden. Ο Wigner ανέπτυξε κανόνες ταξινόμησης των ατομικών ενεργειακών σταθμών, αρχικά χωρίς να λάβει υπόψιν του το spin του ηλεκτρονίου και στη συνέχεια λαμβανομένου υπόψιν του spin μαζί με το μαθηματικό J. Von Neuman. Η θεωρία των ομάδων χρησιμοποιήθηκε επίσης για την ανάπτυξη της θεωρίας των μοριακών τροχιακών και της θεωρίας σθένους – δεσμού (F. Hund, W. Heitler, Y. B. Rumer, P. Mulliken και J. Van Vleck).

Ο H. Bethe (1929) με βάση τη θεωρία των ομάδων ανέπτυξε τη θεωρία κρυσταλλικού πεδίου για την ηλεκτρονική δομή των ενώσεων συναρμογής, ενώ ο J. Van Vleck (1932) βασιζόμενος σε αυτήν ερμήνευσε το σύνολο σχεδόν των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων συναρμογής.

Η μελέτη και η έρευνα πάνω στη θεωρία ομάδων δεν σταματά ποτέ και είναι πάντα επίκαιρη. Το 2008 το βραβείο Άμπελ Μαθηματικών, κάτι ισοδύναμο με το Νόμπελ απονεμήθηκε στους John Griggs Thompson και Jacques Tits για το πρωτοποριακό τους έργο στη θεωρία των ομάδων.

Χάριν της εργασία όλων αυτών, η μοριακή συμμετρία και η θεωρία των ομάδων εξασφαλίζει πάρα πολλά πλεονεκτήματα στους σύγχρονους ερευνητές. Έτσι εξισώσεις που δεν μπορούν να λυθούν, έστω και προσεγγιστικά, ούτε από τους πιο ισχυρούς υπολογιστές γίνονται απλούστερες και επιλύσιμες.

Στη μοντέρνα κβαντική Χημεία, η μοριακή συμμετρία και η θεωρία των ομάδων εξασφαλίζουν αξιόπιστα εργαλεία για την περιγραφή, ταξινόμηση και ερμηνεία πλήθους πειραματικών δεδομένων και έχει κατακτήσει την αναγνώριση όλων των σύγχρονων χημικών.

Σύνοψη

1. Η γνώση της μοριακής συμμετρίας μας επιτρέπει να μελετήσουμε πλήθος φυσικοχημικών ιδιοτήτων των χημικών ενώσεων όπως τη χειρομορφία και την πολικότητά τους, τα δονητικά και ηλεκτρονικά φάσματα, την ηλεκτρονική τους δομή, τη χημική τους δραστηριότητα και την κρυσταλλική τους δομή.
2. Η συστηματική διερεύνηση και περιγραφή των ιδιοτήτων συμμετρίας των μορίων δεν είναι δυνατή με τη χρήση γενικών περιγραφικών όρων όπως "τριγωνικό", "οκταεδρικό", κ.λπ., αλλά απαιτεί ένα αυστηρό και συνεπές θεωρητικό πλαίσιο που συνίσταται στη μαθηματική θεωρία ομάδων (group theory).
3. Η θεωρία των ομάδων αναπτύχθηκε κατά το τέλος του 17^{ου} και τις αρχές του 18^{ου} αιώνα με καθοριστική συμβολή του μαθηματικού Galois. Η εφαρμογή της στη μοριακή συμμετρία και τη κβαντική χημεία άρχισε στη δεκαετία του 1920 και ολοκληρώθηκε στο πρώτο μισό του 2^{ου} αιώνα με πρωτεργάτες τους Wigner, Weyl, Van der Waerden, Bethe, Hund, Heitler, Rumer, Mulliken και Van Vleck.