3. Στοιχεία και Διεργασίες Συμμετρίας

Διδακτικοί στόχοι

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

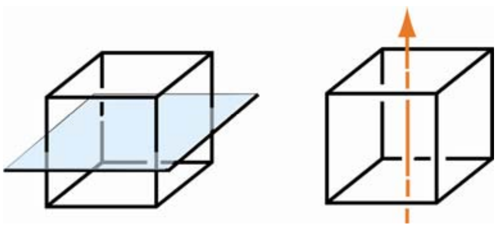
- o διακρίνετε την έννοια του στοιχείου και της διεργασίας συμμετρίας
- o αναγνωρίζετε την ύπαρξη των αξόνων περιστροφής, των επιπέδων κατοπτρισμού, του κέντρου συμμετρίας και των αξόνων στροφοκατοπτρισμού σε ένα μόριο
- o προβλέπετε το αποτέλεσμα μιας διεργασίας συμμετρίας σε ένα μόριο
- o προβλέπετε τη διεργασία που προκύπτει από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων διεργασιών συμμετρίας και των αντιστρόφων διεργασιών συμμετρίας
- o διακρίνετε τις γενεσιουργές και τις παράγωγες διεργασίες συμμετρίας
- o περιγράφετε τη συμμετρία ενός μορίου με βάση το σύνολο των στοιχείων και των διεργασιών συμμετρίας

Προαπαιτούμενες γνώσεις

Βασικές γνώσεις στερεοχημείας και γεωμετρίας.

3.1 Εισαγωγή

Όλοι οι άνθρωποι, άλλοι σε μεγαλύτερο και άλλοι σε μικρότερο βαθμό, αντιλαμβάνονται διαισθητικά την ύπαρξη συμμετρίας σε ένα αντικείμενο. Για παράδειγμα στην περίπτωση του κύβου (*Σχήμα 3.1α*), κάποιοι απο εμάς αναγνωρίζουν την ύπαρξη ενός επιπέδου που τον διχοτομεί σε δύο ισοδύναμα τμήματα που έχουν μεταξύ τους σχέση ειδώλου – αντικειμένου.



Σχήμα 3.1α. Κατοπτρισμός σε επίπεδο και περιστροφή περί άξονα ενός κύβου

Από την άλλη, κάποιοι παρατηρώντας τον ίδιο κύβο μπορεί να αναγνωρίσουν την ύπαρξη ενός άξονα που διέρχεται από τα μέσα των δύο απέναντι εδρών του, γύρω από τον οποίο αν περιστραφεί κατά γωνία 90^o, δεν θα αλλάξει η "εμφάνιση" του. Στην περίπτωση επομένως του κύβου αλλά και σε οποιοδήποτε αντικείμενο, με τον ένα ή τον άλλο τρόπο, οι άνθρωποι αντιλαμβάνονται την ύπαρξη συμμετρίας όταν η κίνηση αυτού ως προς κάποιους άξονες ή επίπεδα δεν αλλάζει την εμφάνιση του ή τη θέση του στο χώρο.

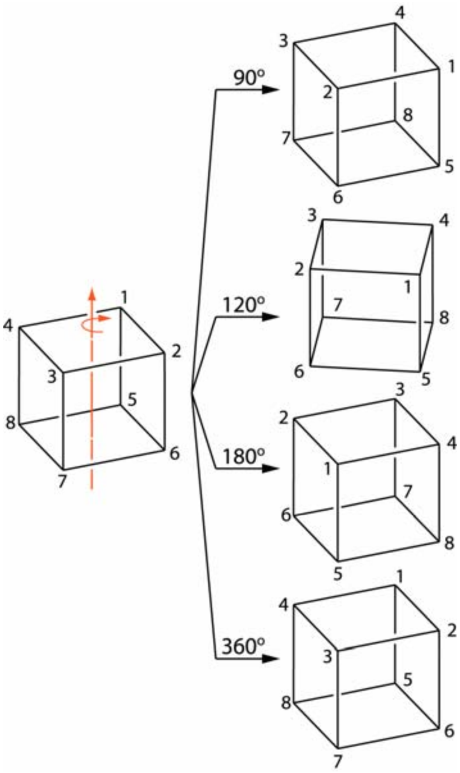
Οι άξονες και τα επίπεδα αυτά είναι γνωστά ως *στοιχεία συμμετρίας*, ενώ οι "κινήσεις" ως προς αυτά ονομάζονται *διεργασίες συμμετρίας* και αναλύονται διεξοδικά στη συνέχεια. Ωστόσο η ακριβής μαθηματική περιγραφή της συμμετρίας ενός αντικειμένου ή μορίου απέχει πολύ από την παραπάνω διαισθητική αναγνώριση κάποιων γεωμετρικών ιδιοτήτων του. Όπως θα δειχθεί στη συνέχεια, αυτή συνίσταται στον εντοπισμό και στην καταγραφή όλων των δυνατών στοιχείων και διεργασιών συμμετρίας σ' αυτό.

3.2 Ορισμός Στοιχείου και Διεργασίας Συμμετρίας

Η συμμετρία των μορίων καθορίζεται από τις διεργασίες συμμετρίας και τα αντίστοιχα σε αυτές στοιχεία συμμετρίας. Μια *διεργασία συμμετρίας* είναι μια εσωτερική κίνηση ενός αντικειμένου ή των μερών του, ως προς ένα γεωμετρικό χαρακτηριστικό του, μετά το τέλος της οποίας όλα τα σημεία του αντικειμένου βρίσκονται στις αρχικές ή ισοδύναμες θέσεις. Έτσι, όταν εφαρμοστεί μια διεργασία συμμετρίας σε ένα αντικείμενο το αφήνει απαράλλαχτο, δηλαδή η αρχική και η τελική του γεωμετρία καθώς και η διευθέτησή του στο χώρο πριν και μετά τη διεργασία είναι αδιάκριτες μεταξύ τους.

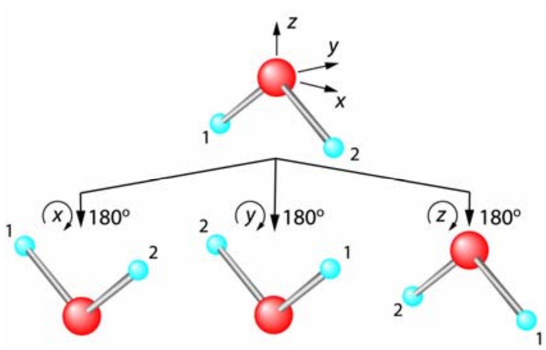
Για να γίνει η έννοια της διεργασίας συμμετρίας πιο κατανοητή, ας υποθέσουμε ότι βρισκόμαστε μπροστά σε ένα αντικείμενο το οποίο παρατηρούμε προσεκτικά. Στη συνέχεια κλείνουμε τα μάτια ενώ ταυτόχρονα κάποιος θέτει το αντικείμενο σε κίνηση, δηλαδή εκτελεί μια διεργασία σ' αυτό. Η κίνηση ή αλλιώς η διεργασία αυτή θα χαρακτηρίζεται ως διεργασία συμμετρίας, μόνο όταν ξανανοίγοντας τα μάτια και παρατηρώντας ξανά το αντικείμενο δε θα μπορούμε να καταλάβουμε αν πραγματοποιήθηκε ή όχι κάποια διεργασία σε αυτό, καθόσον τόσο η γεωμετρία, όσο και η διευθέτηση στο χώρο θα παραμένουν ίδιες με την αρχική.

Ας επανεξετάσουμε την περίπτωση του κύβου και τις διεργασίες σε αυτό. Στο *Σχήμα 3.2α* παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της περιστροφής του κύβου περί τον άξονα που διέρχεται από το κέντρο δύο απέναντι εδρών. Εύκολα διαπιστώνεται ότι η περιστροφή κατά 120° δεν είναι διεργασία συμμετρίας καθόσον, μετά την εκτέλεσή της, η διάταξη του κύβου στο χώρο θα αλλάξει. Αντίθετα, οι περιστροφές κατά 90°, 180° και 360° είναι διεργασίες συμμετρίας, καθόσον μετά την εκτέλεσή τους η διάταξη του κύβου στο χώρο θα παραμένει ίδια. Όπως προαναφέρθηκε μετά την εκτέλεση μιας διεργασίας συμμετρίας όλα τα σημεία του αντικειμένου επανέρχονται στις αρχικές ή μετατοπίζονται σε ισοδύναμες θέσεις. Πράγματι, αν μελετήσουμε την αρίθμηση των κορυφών του κύβου θα διαπιστώνουμε ότι μετά την εφαρμογή των διεργασιών περιστροφής κατά 90° και 180°, η κορυφή 1 θα βρίσκεται στη θέση της κορυφής 2 ή της 3 αντίστοιχα, δηλαδή σε ισοδύναμες θέσεις. Το ίδιο θα συμβεί και στις υπόλοιπες κορυφές και γενικά σε όλα τα σημεία του κύβου. Ακόμη διαπιστώνουμε ότι μετά από περιστροφή κατά 360°, η κορυφή 1 θα βρίσκεται στην αρχική της θέση όπως και όλες οι άλλες κορυφές και όλα τα σημεία του κύβου. Εφόσον όμως οι κορυφές του κύβου είναι ισοδύναμες, όλες αυτές οι διεργασίες περιστροφής κατά 90°, 180° και 360° θα αποτελούν διεργασίες συμμετρίας.



Σχήμα 3.2α. Περιστροφές κύβου περί άξονα.

ΣτοΣχήμα *3.2β* δίνεται το αποτέλεσμα της περιστροφής του μορίου του νερού περί τους καρτεσιανούς άξονες *x*, y και z κατά 180°. Εύκολα διαπιστώνεται ότι οι περιστροφές περί των *x* και *y* δεν είναι διεργασίες συμμετρίας καθόσον, μετά την εκτέλεσή τους, η διάταξη στο χώρο του μορίου αλλάζει και μόνο το άτομο του οξυγόνου παραμένει στην αρχική του θέση. Αντίθετα, η περιστροφή περί τον *z* είναι διεργασία συμμετρίας, καθόσον μετά την εκτέλεσή τους η διάταξη στο χώρο του μορίου παραμένει η ίδια. Από την παρατήρηση της αρίθμησης των ατόμων προκύπτει ότι μετά την περιστροφή περί τον άξονα *z* το άτομο οξυγόνου παραμένει στην αρχική του θέση, ενώ τα άτομα υδρογόνου 1 και 2 ανταλλάσσουν θέσεις μεταξύ τους. Εφόσον όμως τα δύο άτομα υδρογόνου είναι ισοδύναμα, η περιστροφή περί τον *z* αποτελεί διεργασία συμμετρίας του μορίου.



Σχήμα 3.2β. Περιστροφές τους μορίου του νερού περί τους άξονες *x*, *y*, *z* κατά 180°.

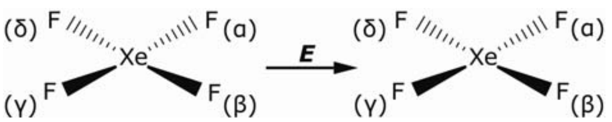
Ένα *στοιχείο συμμετρίας* είναι ένα γεωμετρικό χαρακτηριστικό ενός αντικειμένου, όπως μια ευθεία, ένα επίπεδο ή ένα σημείο, με βάση το οποίο εκτελούνται μία ή περισσότερες διεργασίες συμμετρίας. Είναι προφανές ότι υπάρχει μια ένα-προς-ένα αντιστοιχία ανάμεσα στις διεργασίες συμμετρίας και στα στοιχεία συμμετρίας με βάση τα οποία εκτελούνται οι διεργασίες.

Για λόγους απλότητας όπως θα δούμε και στη συνέχεια, οι συμβολισμοί που αποδίδονται στις διεργασίες συμμετρίας και στα στοιχεία συμμετρίας είναι όμοιοι. Ωστόσο, οι δύο έννοιες είναι εντελώς διαφορετικές. Οι διεργασίες συμμετρίας, είναι συγκεκριμένες ενέργειες - δράσεις οι οποίες εκτελούνται (τελούνται) επί των αντικειμένων ή μορίων και στην ουσία αποτελούν μαθηματικούς τελεστές που υπακούουν στα θεωρήματα και τα αξιώματα της άλγεβρας τελεστών. Για να μην συγχέονται οι δύο αυτές έννοιες, για τους τελεστές, δηλαδή για τους συμβολισμούς των διεργασιών συμμετρίας θα χρησιμοποιούνται έντονοι και πλάγιοι (***X***) χαρακτήρες ενώ για τα στοιχεία συμμετρίας μόνο πλάγιοι (*X*).

Υπάρχουν πέντε διεργασίες συμμετρίας και πέντε αντίστοιχα στοιχεία συμμετρίας, τα οποία αναλύονται παρακάτω.

3.3 Ταυτότητα, *E*

Η *ταυτότητα*, ***E***, είναι η απλούστερη διεργασία συμμετρίας και όταν εφαρμόζεται σε ένα αντικείμενο δε μετακινεί κανένα σημείο του και συνεπώς δεν έχει καμία επίδραση πάνω του, δηλαδή όλα τα μέρη του παραμένουν στην αρχική τους θέση. Στο *Σχήμα 3.3α* παρατηρούμε ότι μετά την εφαρμογή της διεργασίας της ταυτότητας στο μόριο XeF_4, δεν επέρχεται καμία αλλαγή ούτε στη γεωμετρία ούτε στον προσανατολισμό του στο χώρο και όλα τα σημεία του παραμένουν στις αρχικές τους θέσεις.



Σχήμα 3.3α. Επίδραση της ταυτότητας στο μόριο XeF_4.

Ως στοιχείο συμμετρίας *E*, που αντιστοιχεί στη διεργασία της ταυτότητας, ***E***, θεωρείται το ίδιο το αντικείμενο – μόριο. Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι όλα τα αντικείμενα και τα μόρια περιέχουν το στοιχείο συμμετρίας της ταυτότητας. Όταν ένα αντικείμενο ή μόριο περιέχει μόνο την ταυτότητα και καμία άλλη διεργασία συμμετρίας, τότε λέγεται *ασυμμετρικό*.

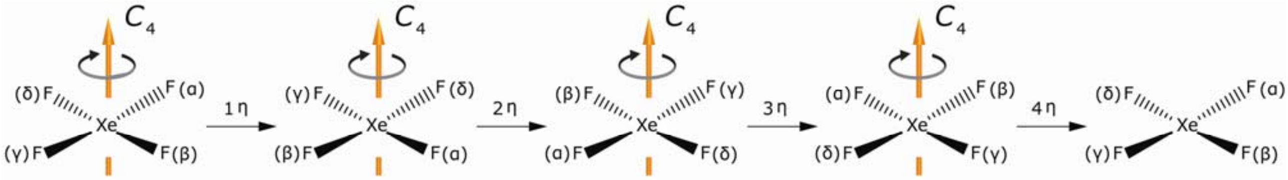
Η ταυτότητα εισάγεται ως διεργασία στη μοριακή συμμετρία διότι αποτελεί μια διεργασία απαραίτητη στα πλαίσια της εφαρμογής της θεωρίας των ομάδων.

3.4 Περιστροφή, C_n - Άξονες Περιστροφής, C_n

Η διεργασία συμμετρίας *περιστροφής περί άξονα* ή *κατάλληλης περιστροφής* συμβολίζεται ως $\boldsymbol{C}_n$ και συνίσταται στην περιστροφή του μορίου γύρω από έναν άξονα κατά *2π/n* ακτίνια ή κατά γωνία *360°/n,* μετά την οποίαν τα άτομα του μορίου βρίσκονται στις αρχικές ή σε ισοδύναμες θέσεις.

Ο άξονας γύρω από τον οποίο γίνεται η περιστροφή αποτελεί το αντίστοιχο στοιχείο συμμετρίας, ονομάζεται *άξονας περιστροφής ή άξονας κατάλληλης περιστροφής* ή *άξονας συμμετρίας* και συμβολίζεται ως C_n. Η φορά κατά την οποίαν πραγματοποιείται η περιστροφή δεν έχει σημασία, αρκεί όλες οι περιστροφές να εκτελούνται πάντα κατά την ίδια φορά. Κατά σύμβαση στη συνέχεια ως φορά περιστροφής θεωρείται η *φορά των δεικτών του ρολογιού.*

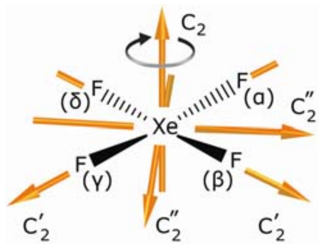
Ο αριθμός *n* ονομάζεται *τάξη του άξονα* και είναι πάντα φυσικός αριθμός μεγαλύτερος του μηδενός. Κατ' επέκταση μια περιστροφή κατά *2π/n* ακτίνια ονομάζεται *περιστροφή νιοστής τάξης* και ο αντίστοιχος άξονας, *άξονας νιοστής τάξης*. Για παράδειγμα, για n=2 έχουμε την διεργασία της περιστροφής $\boldsymbol{C}_2$ περί άξονα δευτέρας τάξης C_2, κατά γωνία *2π/2=180°*. Για n=3 έχουμε περιστροφή $\boldsymbol{C}_3$ περί άξονα τρίτης τάξης C_3, κατά γωνία *2π/3=120°* κ.ο.κ.



Σχήμα 3.4α Διαδοχική εφαρμογή της διεργασίας $\boldsymbol{C_4}$ στο μόριο του XeF_4

Στο *Σχήμα 3.4α* φαίνεται το αποτέλεσμα διαδοχικής εφαρμογής της διεργασίας περιστροφής, $\boldsymbol{C_4}$, περί τον άξονα τέταρτης τάξης C_4 ($2\pi/4 = 90°$) στο επίπεδο τετραγωνικό μόριο XeF_4. Ο άξονας C_4 διέρχεται από το κεντρικό άτομο του ξένου (Xe) και είναι κάθετος στο επίπεδο του μορίου. Τα άτομα του φθορίου (F) είναι ισοδύναμα και η επισήμανσή τους με τα γράμματα (α)-(δ) υπάρχει μόνο για να γίνουν αντιληπτά τα αποτελέσματα κάθε διεργασίας. Αν εφαρμοστεί η διεργασία $\boldsymbol{C_4}$ τέσσερεις διαδοχικές φορές, παρατηρούμε ότι το κεντρικό άτομο του ξένου, που κείται επί του άξονα C_4, παραμένει πάντα στην αρχική του θέση, ενώ τα άτομα του φθορίου μετά τις τρεις πρώτες εφαρμογές της διεργασίες μετατοπίζονται σε ισοδύναμες θέσεις. Όταν εφαρμοστεί για τέταρτη φορά η διεργασία $\boldsymbol{C_4}$ τα άτομα του φθορίου επιστρέφουν στην αρχική τους θέση.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι για να επιστρέψουν όλα τα άτομα του XeF_4 στην αρχική τους θέση η διεργασία $\boldsymbol{C_4}$ πρέπει να εφαρμοστεί τέσσερεις φορές. Έτσι, προκύπτει ότι η τάξη ενός άξονα C_n , μπορεί να οριστεί και ως το πλήθος των περιστροφών, *n*, που απαιτούνται για να επιστρέψουν όλα τα άτομα του μορίου στις αρχικές τους θέσεις.

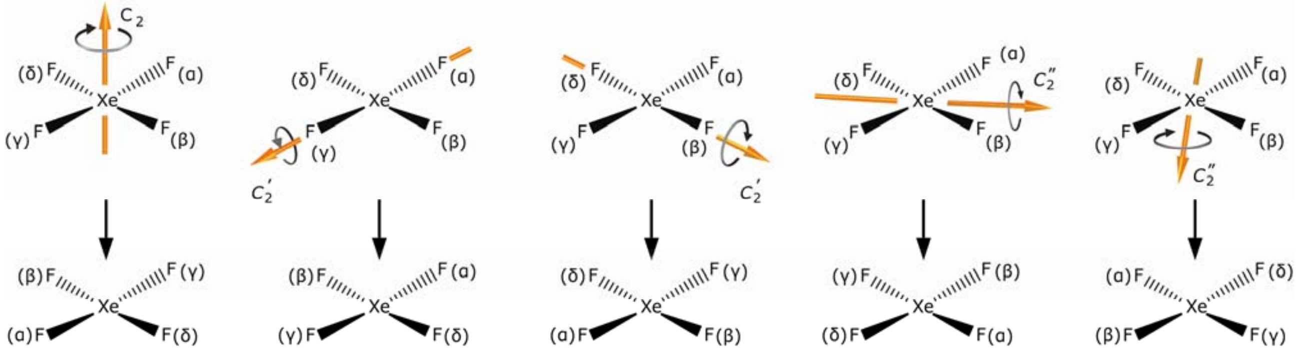


Σχήμα 3.4β Άξονες C_2 στο μόριο XeF_4

Το μόριο XeF_4 εκτός από τον άξονα περιστροφής C_4 έχει και άλλους πέντε άξονες συμμετρίας (*Σχήμα 3.4β*). Οι άξονες αυτοί είναι δεύτερης τάξης, C_2, διέρχονται από το κεντρικό άτομο του ξένου και αντιστοιχούν στη διεργασία περιστροφής του μορίου κατά 180°, $\boldsymbol{C_2}$. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα ο ένας από τους πέντε άξονες C_2 ταυτίζεται με τον C_4, ενώ οι υπόλοιποι τέσσερεις άξονες C_2 κείνται στο επίπεδο του μορίου και είναι κάθετοι στον άξονα C_4.

Είναι προφανές ότι η ύπαρξη πολλών αξόνων σε ένα μόριο με ίδια ή διαφορετική τάξη θέτει ένα πρόβλημα ταξινόμησης και συμβολισμού τους. Έτσι, για το συμβολισμό των αξόνων περιστροφής εφαρμόζονται οι παρακάτω κανόνες:

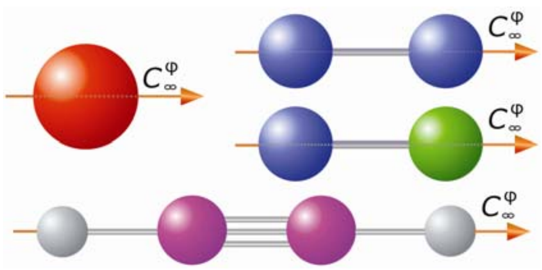
- Ο άξονας μεγαλύτερης τάξης σε ένα μόριο, δηλαδή με το μεγαλύτερο *n*, ονομάζεται *κύριος άξονας*. Σε μόρια με υψηλή συμμετρία υπάρχουν περισσότεροι του ενός κύριοι άξονες ίδιας τάξης.
- Όταν σε ένα μόριο υπάρχουν ή υπάρχει άξονας μικρότερης τάξης που συμπίπτει με τον κύριο άξονα, ο άξονας αυτός συμβολίζεται χωρίς διακριτικά.
- Οι άξονες που είναι κάθετοι στον κύριο άξονα συμβολίζονται με την πρόσθεση ενός (′) ή δύο (″) τόνων. Ο συμβολισμός (′) χρησιμοποιείται για τους άξονες που διέρχονται από τα περισσότερα άτομα.



Σχήμα 3.4γ Διεργασίες περιστροφής του μορίου XeF_4 περί τους άξονες C_2

Με βάση τους παραπάνω κανόνες, στο παράδειγμα του μορίου XeF_4, οι τέσσερις άξονες δεύτερης τάξης που είναι κάθετοι στον κύριο άξονα C_4, διακρίνονται από τον κάθετο στο επίπεδο του μορίου άξονα C_2 με τη χρήση των συμβόλων C_2' και C_2''. Οι άξονες C_2' είναι εκείνοι που διέρχονται από την ευθεία F-Xe-F και συνεπώς διέρχονται από τα περισσότερα άτομα, ενώ οι C_2'' διχοτομούν τις γωνίες F-Xe-F.

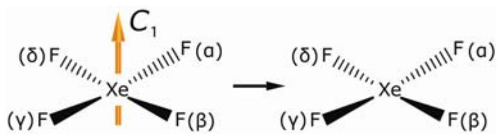
Το αποτέλεσμα των διεργασιών συμμετρίας που αντιστοιχούν σε όλους τους άξονες C_2 του μορίου δίνονται στο *Σχήμα 3.4γ*. Υπενθυμίζεται ότι χρειάζονται δύο διεργασίες περιστροφής περί έναν άξονα δεύτερης τάξης για να επιστρέψουν όλα τα άτομα του μορίου στις αρχικές τους θέσεις. Παρόλο που υπάρχουν δύο ζεύγη αξόνων C_2' και C_2'', δε χρειάζονται παραπάνω διακριτικά γιατί, όπως μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί, οι άξονες αυτοί βρίσκονται ανά δύο σε γεωμετρικά ισοδύναμες θέσεις, δηλαδή ανταλλάσσουν θέσεις με την εφαρμογή μιας άλλης διεργασίας συμμετρίας του μορίου. Στο παραπάνω παράδειγμά οι δύο άξονες C_2' και οι δύο άξονες C_2'' ανταλλάσσουν θέσεις με την περιστροφή περί τον C_2. Όπως θα δούμε στη συνέχεια στη θεωρία των ομάδων τα μέλη αυτών των ζευγών αξόνων (ή και τριάδων σε άλλα μόρια) θεωρείται ότι ανήκουν στην ίδια κλάση.



Σχήμα 3.4δ Άξονες C_∞^φ σε γραμμικά μόρια

Μια ιδιαίτερη περίπτωση άξονα περιστροφής είναι ο άξονας περιστροφής *άπειρης τάξης* C_∞^φ. Η γωνία περιστροφής της αντίστοιχης διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_\infty^\varphi$ είναι ίση με *2π/∞=δφ° και* στην πραγματικότητα μπορεί να έχει οποιαδήποτε τιμή *φ*. Ο άξονας αυτός απαντάται στη σφαίρα και συμπίπτει με οποιοδήποτε άξονα διέρχεται από το κέντρο της. Επίσης απαντάται στα όμο- και ετεροδιατομικά μόρια καθώς και στα γραμμικά μόρια όπως το αιθίνιο και συμπίπτει με την ευθεία που διέρχεται από το δεσμό ή τους δεσμούς. Είναι προφανές ότι σε όλες αυτές τις περιπτώσεις η περιστροφή γύρω από οποιαδήποτε γωνία περί τον C_∞^φ αποτελεί διεργασία συμμετρίας.

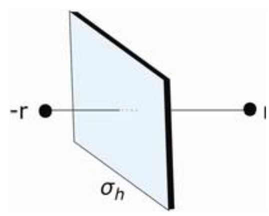
Η διεργασία περιστροφής $\boldsymbol{C}_1$ αντιστοιχεί σε περιστροφή κατά γωνία *2π/1=360°* και προφανώς θα επαναφέρει όλα τα άτομα ενός μορίου στην αρχική τους θέση, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.4ε*. Έτσι, το αποτέλεσμά της είναι ίδιο με αυτό της διεργασίας της ταυτότητας. Συνεπώς $\boldsymbol{C}_1=\boldsymbol{E}$.



Σχήμα 3.4ε Άξονας C_1 στο μόριο XeF_4

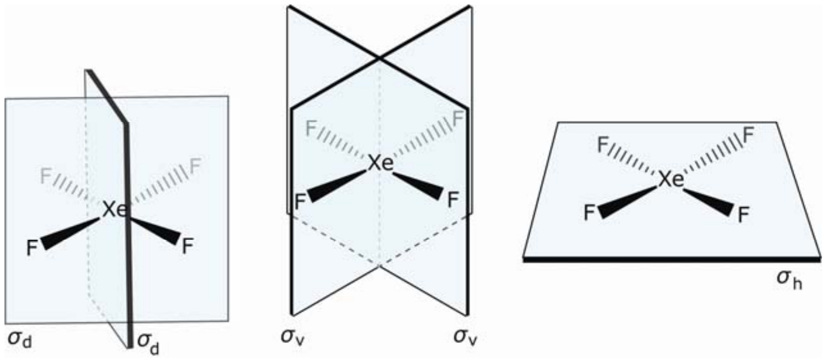
3.5 Κατοπτρισμός ως προς επίπεδο, σ - Επίπεδα κατοπτρισμού, σ

Η διεργασία κατοπτρισμού συμβολίζεται με $\boldsymbol{\sigma}$ και αποτελεί μια αμφίπλευρη συμμετρία του μορίου σε σχέση με ένα *επίπεδο κατοπτρισμού* ή *επίπεδο συμμετρίας*. Το επίπεδο αυτό είναι το αντίστοιχο στοιχείο συμμετρίας, διχοτομεί το μόριο και συμβολίζεται με *σ*. Κατά την διεργασία αυτή για κάθε άτομο που απέχει από το επίπεδο *σ* κατά *r*, υπάρχει ένα όμοιο άτομο που απέχει από το επίπεδο κατά *-r*, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.5α*.



Σχήμα 3.5α
Κατοπτρισμός σημείου ω προς επίπεδο

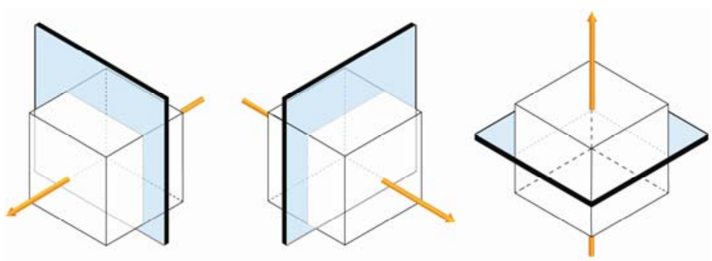
Ένα μόριο μπορεί να έχει ένα ή περισσότερα επίπεδα κατοπτρισμού. Έτσι, στην περίπτωση του μορίου του XeF_4 (*Σχήμα 3.5β*) υπάρχουν πέντε επίπεδα κατοπτρισμού. Τα επίπεδα κατοπτρισμού ταξινομούνται σε τρεις ομάδες που συμβολίζονται ως σ_h, σ_v και σ_d.



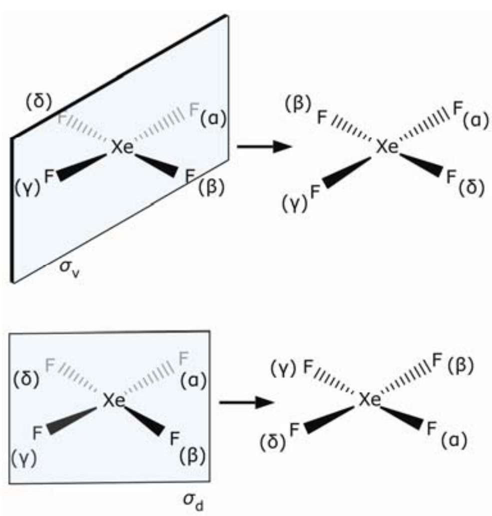
Σχήμα 3.5β Επίπεδα κατοπτρισμού στο μόριο XeF_4

Ως επίπεδο σ_h ορίζεται το επίπεδο που είναι κάθετο στον κύριο ή στους κύριους άξονες του μορίου. Το διακριτικό *h* αντιστοιχεί στη λέξη *horizontal* (*οριζόντιο*) και τα επίπεδα αυτά ονομάζονται *οριζόντια επίπεδα.* Στο παράδειγμα του μορίου XeF_4, εφόσον υπάρχει μόνον ένας κύριος άξονας C_4, υπάρχει μόνο ένα επίπεδο σ_h και ταυτίζεται με το επίπεδο του μορίου. Η διεργασία του κατοπτρισμού $\boldsymbol{\sigma}_h$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5γ, δεν έχει καμιά επίδραση πάνω σε αυτό αφού όλα τα άτομα του μορίου κείνται επί αυτού.

Σε μόρια με περισσότερους του ενός κύριους άξονες περιστροφής υπάρχουν περισσότερα του ενός επίπεδα σ_h, ίσα πάντα σε πλήθος με τους άξονες. Επίσης τα επίπεδα σ_h μπορεί να μην διέρχονται από κάποιο από τα άτομα του μορίου. Για παράδειγμα στο μόριο του κουβάνιου (*Σχήμα 3.5δ*), που έχει δομή κύβου, υπάρχουν τρία επίπεδα σ_h, που το καθένα διχοτομεί τις απέναντι έδρες του κύβου.



Σχήμα 3.5δ Επίπεδα κατοπτρισμού στο μόριο του κουβανίου (τα υδρογόνα δε φαίνονται)

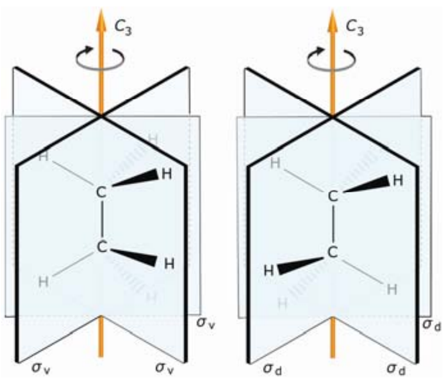


Σχήμα 3.5ε Κατοπτρισμός του μορίου XeF_4 προς τα επίπεδα σ_v και σ_d

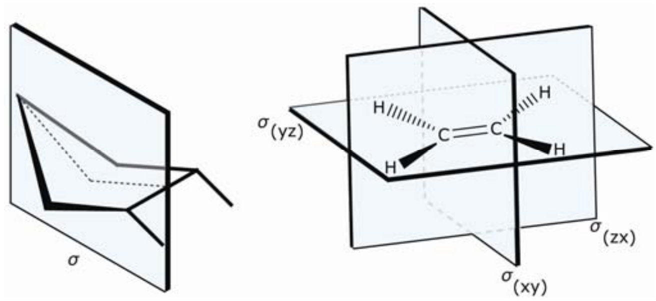
Τα υπόλοιπα επίπεδα του μορίου XeF_4 περιέχουν τον κύριο άξονα (*Σχήμα 3.5β*). Μάλιστα η τομή τους ορίζει τον άξονα αυτών. Τα επίπεδα αυτά ονομάζονται *κατακόρυφα* (*vertical*) ή *διαγώνια* (*diagonal*) επίπεδα και συμβολίζονται ως σ_v ή σ_d αντιστοίχως. Ως κατακόρυφα επίπεδα, σ_v, χαρακτηρίζονται τα επίπεδα που περιέχουν τους ισημερινούς δεσμούς Xe-F και περιέχουν τους άξονες C_2', ενώ ως διαγώνια, σ_d, αυτά που διχοτομούν τις γωνίες των ισημερινών δεσμών F-Xe-F και περιέχουν τους άξονες C_2''. Πρακτικά, στη μοριακή συμμετρία, τα επίπεδα σ_v είναι εκείνα που διέρχονται από μεγαλύτερο αριθμό ατόμων σε σχέση με τα επίπεδα σ_d. Παρόλο που υπάρχουν δύο ζεύγη επιπέδων $\boldsymbol{\sigma}_v$ και $\boldsymbol{\sigma}_d$, δε χρειάζονται παραπάνω διακριτικά γιατί τα επίπεδα αυτά βρίσκονται ανά δύο σε γεωμετρικά ισοδύναμες θέσεις και ανταλλάσσουν θέσεις με την εφαρμογή μιας άλλης διεργασίας συμμετρίας του μορίου. Στο παράδειγμά μας τα δύο σ_v και τα δύο σ_d ανταλλάσσουν θέσεις με περιστροφή περί τον C_2. Όπως θα δούμε στη συνέχεια στη θεωρία των ομάδων τα μέλη αυτών των ζευγών επιπέδων (ή και τριάδων σε άλλα μόρια) θεωρείται ότι ανήκουν στην ίδια κλάση.

Στο *Σχήμα 3.5ε* δίνεται το αποτέλεσμα δύο εκ των διεργασιών κατοπτρισμού $\boldsymbol{\sigma}_v$ και $\boldsymbol{\sigma}_d$ στο μόριο XeF_4. Η διεργασία κατοπτρισμού $\boldsymbol{\sigma}_v$ έχει ως συνέπεια την ανταλλαγή των θέσεων των ατόμων φθορίου που βρίσκονται σε θέσεις *trans*-, εκατέρωθεν του επιπέδου, ενώ αφήνει τα υπόλοιπα άτομα φθορίου στη θέση τους. Η διεργασία κατοπτρισμού $\boldsymbol{\sigma}_d$ έχει ως συνέπεια την ανταλλαγή των θέσεων όλων των ζευγών ατόμων του φθορίου που βρίσκονται σε θέσεις *cis*- εκατέρωθεν του επιπέδου. Ο κατοπτρισμός ως προς και τα δύο επίπεδα δεν επηρεάζει το κεντρικό άτομο του Xe, εφόσον αυτό κείται επί των επιπέδων. Αντίστοιχο είναι το αποτέλεσμα των άλλων δύο διεργασιών $\boldsymbol{\sigma}_v$ και $\boldsymbol{\sigma}_d$.

Σε πολλά μόρια υπάρχει μόνο ένα είδος επιπέδων σ_v ή σ_d , όπως συμβαίνει στην περίπτωση της εκλειπτικής και διαβαθμισμένης διαμόρφωσης του αιθανίου. Στο *Σχήμα 3.5ζ* φαίνεται ότι και στις δύο δομές υπάρχει ένας κύριος άξονας C_3 και τρία κατακόρυφα επίπεδα, η τομή των οποίων συμπίπτει με αυτόν. Στην περίπτωση της εκλειπτικής διαμόρφωσης τα τρία επίπεδα χαρακτηρίζονται ως σ_v, ενώ στην περίπτωση της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης ως σ_d. Σε κάθε περίπτωση όμως στις εξαιρετικές αυτές περιπτώσεις μορίων ο χαρακτηρισμός των επιπέδων ως σ_v ή σ_d δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός κατά την μελέτη της συμμετρίας τους.



Σχήμα 3.5ζ Επίπεδα συμμετρίας της εκλειπτικής (αριστερά) και της διαβαθμισμένης (δεξιά) διαμόρφωσης του αιθανίου



Σχήμα 3.5στ Επίπεδα συμμετρίας των μορίων του 1,2-διμεθυλο-κυκλοπεντανίου (αριστερά) και του αιθενίου (δεξιά)

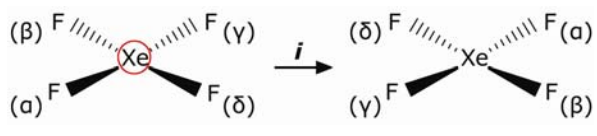
Στην περίπτωση που δεν υπάρχει κύριος άξονας, όπως για παράδειγμα στα μόρια του 1,2-διμεθυλο-κυκλοπεντανίου, το επίπεδο ή τα επίπεδα αυτά συμβολίζονται απλά με σ, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.5στ*.

Στις περιπτώσεις μορίων όπου υπάρχουν περισσότερα του ενός επίπεδα κατοπτρισμού σ, όπως στο μόριο του αιθενίου (*Σχήμα 3.5στ*), αυτά διακρίνονται μεταξύ τους με την προσθήκη στα σύμβολά τους των καρτεσιανών αξόνων από τους οποίους ορίζονται, $\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$, $\sigma(zx)$.

Τέλος είναι προφανές ότι η διαδοχική εκτέλεση της διεργασίας του κατοπτρισμού ως προς οποιοδήποτε επίπεδο, έχει ως συνέπεια την επαναφορά όλων των ατόμων του μορίου στην αρχική τους θέση.

3.6 Αναστροφή ως προς Σημείο, *i* - Κέντρο Αναστροφής, *i*

Η διεργασία της αναστροφής, $\boldsymbol{i}$, ορίζεται σε σχέση με ένα κεντρικό σημείο του μορίου, από το οποίο διέρχονται όλα τα υπόλοιπα στοιχεία συμμετρίας και αποτελεί το κέντρο μάζας του μορίου. Το σημείο αυτό θεωρείται ότι είναι η αρχή των καρτεσιανών συντεταγμένων του συστήματος $(0,0,0)$ και αποτελεί το στοιχείο συμμετρίας *κέντρο αναστροφής* ή *κέντρο συμμετρίας*, i. Σε ένα μόριο που διαθέτει κέντρο αναστροφής, υπάρχει για κάθε άτομο με συντεταγμένες (x, y, z) ένα όμοιο άτομο με συντεταγμένες

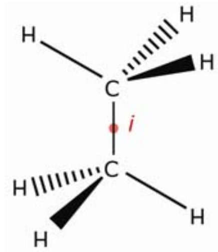


Σχήμα 3.6α Διεργασία αναστροφής στο μόριο XeF_4

διαθέτει κέντρο αναστροφής, υπάρχει για κάθε άτομο με συντεταγμένες (*x*, *y*, *z*) ένα όμοιο άτομο με συντεταγμένες (-*x*, -*y*, -*z*). Στο παράδειγμα του μορίου XeF_4 το κέντρο αναστροφής ταυτίζεται με το άτομο του Xe και το αποτέλεσμα της διεργασίας αναστροφής φαίνεται στο *Σχήμα 3.6α*.

Η διεργασία της αναστροφής ανταλλάσσει τις θέσεις αυτών των ατόμων. Είναι προφανές ότι ένα μόριο μπορεί να έχει μόνο ένα κέντρο αναστροφής. Επίσης, δυο διαδοχικές εφαρμογές της αναστροφής επαναφέρουν όλα τα άτομα στην αρχική τους θέση. Τα μόρια που περιέχουν κέντρο αναστροφής καλούνται κεντροσυμμετρικά.

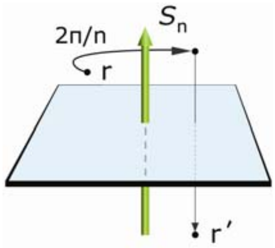
Τέλος, το κέντρο αναστροφής δεν είναι απαραίτητο να ταυτίζεται με κάποιο άτομο του μορίου. Έτσι, για παράδειγμα, στη διαβαθμισμένη διαμόρφωση του μορίου του αιθανίου, το κέντρο συμμετρίας βρίσκεται στο μέσο του δεσμού C-C, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.6β*.



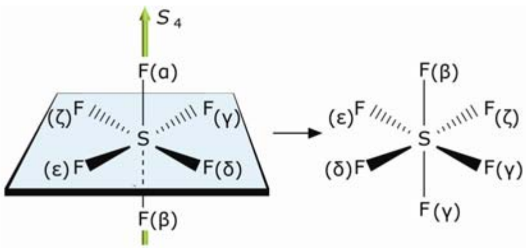
Σχήμα 3.6β Κέντρο αναστροφής στο μόριο του αιθανίου

3.7 Στροφοκατοπτρισμός, S_n - Άξονες Στροφοκατοπτρισμού, S_n

Η διεργασία συμμετρίας *στροφοκατοπτρισμού* ή *ακατάλληλης περιστροφής* συμβολίζεται ως $\boldsymbol{S}_n$ είναι μια σύνθετη διεργασία και συνίσταται από μια περιστροφή γύρω από έναν άξονα κατά $2\pi/n$ ακτίνια και στη συνέχεια έναν κατοπτρισμό ως προς επίπεδο που είναι κάθετο στον άξονα (*Σχήμα 3.7α*). Η σειρά που εκτελούνται οι δύο διακριτές διεργασίες που αποτελούν τον στροφοκατοπτρισμό δεν έχει σημασία, αλλά κατά σύμβαση θεωρούμε ότι καταρχήν εκτελείται η περιστροφή και στη συνέχεια ο κατοπτρισμός. Το στοιχείο συμμετρίας που αντιστοιχεί σε αυτήν τη διεργασία είναι ο άξονας περιστροφής, καλείται *άξονας στροφοκατοπτρισμού* ή *άξονας ακατάλληλης περιστροφής* και συμβολίζεται ως S_n. Όπως και στους κατάλληλους άξονες περιστροφής C_n, έτσι και εδώ η τιμή του n είναι η τάξη της διεργασίας στροφοκατοπτρισμού.

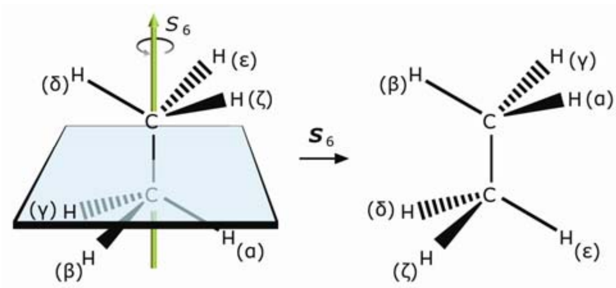


Σχήμα 3.7α Διεργασία στροφοκατοπτρισμού



Σχήμα 3.7β Διεργασία στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S}_4$ στο μόριο SF_6

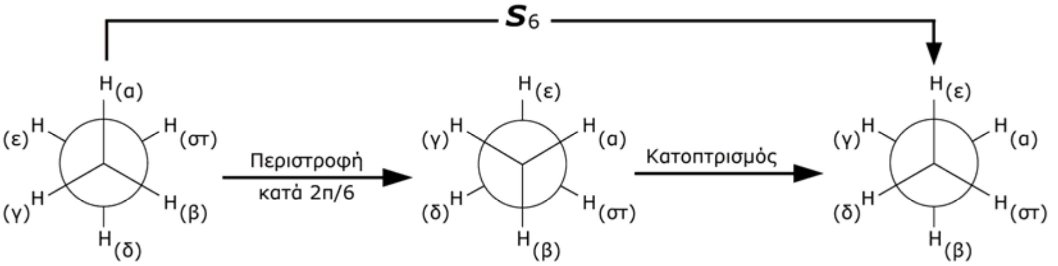
Τα συστατικά στοιχεία ενός άξονα στροφοκατοπτρισμού, δηλαδή ο άξονας και το επίπεδο, μπορεί να αποτελούν αυτόνομα στοιχεία συμμετρίας του μορίου, δηλαδή ο άξονας περιστροφής να αποτελεί άξονα συμμετρίας C_n και το επίπεδο κατοπτρισμού να αποτελεί επίπεδο σ_h, αλλά αυτό δεν αποτελεί κανόνα. Υπάρχουν περιπτώσεις μορίων στα οποία παρόλο που υπάρχει άξονας στροφοκατοπτρισμού S_n, δεν υπάρχει άξονας περιστροφής C_n ή επίπεδο κατοπτρισμού σ_h. Δηλαδή, η ταυτόχρονη ύπαρξη των στοιχείων συμμετρίας C_n και σ_h αποτελεί ικανή αλλά όχι αναγκαία συνθήκη για την ύπαρξη άξονα στροφοκατοπτρισμού S_n. Έτσι, στο οκταεδρικό μόριο SF_6 υπάρχει άξονας περιστροφής C_4 και επίπεδο σ_h κάθετο σε αυτόν. Συνεπώς υπάρχει και άξονας στροφοκατοπτρισμού S_4. Το αποτέλεσμα της αντίστοιχης διεργασίας, $\boldsymbol{S}_4$, δίνεται στο *Σχήμα 3.7β,* από όπου εύκολα προκύπτει ότι τα αξονικά άτομα φθορίου που βρίσκονται πάνω στον άξονα ανταλλάσσουν θέσεις λόγω του κατοπτρισμού, ενώ τα ισημερινά που βρίσκονται πάνω στο επίπεδο απλώς στρέφονται κατά $2\pi/4$. Αντιθέτως, στο μόριο του αιθανίου με διαβαθμισμένη διαμόρφωση ενώ δεν υπάρχει άξονας περιστροφής C_6 ούτε και επίπεδο σ_h, υπάρχει άξονας στροφοκατοπτρισμού S_6 που διέρχεται από το δεσμό



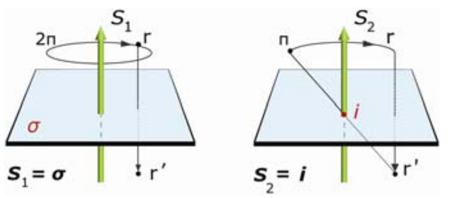
Σχήμα 3.7γ Διεργασία στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S}_6$ στη διαβαθμισμένη διαμόρφωση του αιθανίου

C-C και ταυτίζεται γεωμετρικά με τον άξονα C_3. Το αποτέλεσμα της αντίστοιχης διεργασίας, $\boldsymbol{S_6}$, δίνεται *Σχήμα 3.7γ*.

Για να αποδοθούν καλύτερα οι συνέπειες της διεργασίας στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S_6}$ στο παραπάνω μόριο του αιθανίου, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν οι τύποι προβολής Newman. Στο *Σχήμα 3.7δ* παρουσιάζεται η διεργασία $\boldsymbol{S_6}$ σε δύο βήματα: πρώτα εκτελείται περιστροφή κατά $2\pi/6=60°$ περί τον άξονα και στη συνέχεια εκτελείται κατοπτρισμός ως προς επίπεδο σ_h κάθετο στον άξονα.



Σχήμα 3.7δ Διεργασία στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S_6}$ στην προβολή Newman της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης του αιθανίου



Σχήμα 3.7ε Διεργασίες στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S_1}$=$\boldsymbol{E}$ και $\boldsymbol{S_1}$=$\boldsymbol{\sigma}$

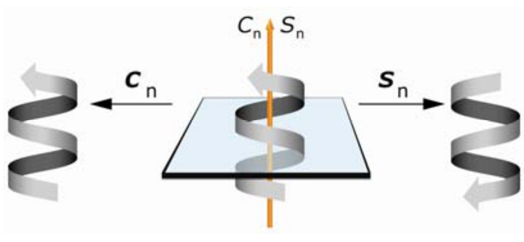
Ιδιαίτερες περιπτώσεις αποτελούν οι διεργασίες στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S_1}$ και $\boldsymbol{S_2}$. Από το *Σχήμα 3.7ε* εύκολα προκύπτει ότι το αποτέλεσμα των διεργασιών αυτών ισοδυναμεί με τις διεργασίες $\boldsymbol{\sigma}$ και $\boldsymbol{i}$ αντιστοίχως, δηλαδή $\boldsymbol{S_1}=\boldsymbol{\sigma}$ και $\boldsymbol{S_2}=\boldsymbol{i}$. Έτσι, διεργασίες στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S_n}$ υπάρχουν μόνο για $2<n<\infty$. Ο άξονας S_∞ απαντάται στα γραμμικά μόρια στα οποία υπάρχουν τα στοιχεία συμμετρίας C_∞ και σ_h, όπως τα διατομικά ομοατομικά μόρια και το αιθίνιο.

3.8 Βασικές Διεργασίες Συμμετρίας

Οι διεργασίες της περιστροφής περί άξονα, $\boldsymbol{C_n}$, και στροφοκατοπτρισμού, $\boldsymbol{S_n}$, για $n=1, 2, ..., \infty$, αποτελούν τις *βασικές διεργασίες* συμμετρίας και είναι οι μόνες απαραίτητες για την περιγραφή της συμμετρίας ενός αντικειμένου ή μορίου. Οι υπόλοιπες διεργασίες $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{\sigma}$, και $\boldsymbol{i}$, αποτελούν ειδικές περιπτώσεις των βασικών, εφόσον $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{C_1}$, $\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{S_1}$ και $\boldsymbol{i}=\boldsymbol{S_2}$. Παρόλα αυτά πρέπει να τονισθεί ότι κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τα αντίστοιχα στοιχεία συμμετρίας που είναι ιδιαίτερες και μη ισοδύναμες ή όμοιες γεωμετρικές οντότητες. Έτσι, παρά τις παραπάνω ισοδυναμίες των διεργασιών, το στοιχείο συμμετρίας της ταυτότητας, E, είναι το μόριο αυτό καθ' εαυτό και όχι ένας άξονας περιστροφής C_1, το στοιχείο συμμετρίας του κατοπτρισμού, σ, είναι ένα επίπεδο που διχοτομεί το μόριο και όχι ένας άξονας στροφοκατοπτρισμού S_1 και τέλος, το στοιχείο συμμετρίας της αναστροφής, i, είναι ένα σημείο που ταυτίζεται με το κέντρο μάζας του μορίου και όχι ένας άξονας στροφοκατοπτρισμού S_2.

3.9 Κατάλληλες και Ακατάλληλες Διεργασίες Συμμετρίας

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η διεργασία της περιστροφής περί άξονα, $\boldsymbol{C_n}$, καλείται και κατάλληλη περιστροφή, σε αντίθεση με τη διεργασία στροφοκατοπτρισμού, $\boldsymbol{S_n}$, που καλείται και ακατάλληλη περιστροφή. Η έννοια της κατάλληλης ή ακατάλληλης διεργασίας έγκειται στο γεγονός ότι, ενώ είναι εύκολο να περιγράψουμε την κατάλληλη διεργασία περιστροφής στρέφοντας απλά κατά τι την παλάμη μας, κάτι τέτοιο είναι αδύνατο για τη διεργασία στροφοκατοπτρισμού. Επειδή, όπως



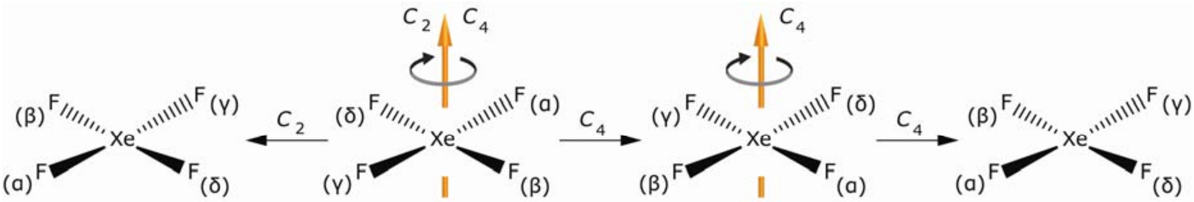
Σχήμα 3.9α Επίδραση διεργασιών $\boldsymbol{C_n}$ και $\boldsymbol{S_n}$ σε

έχει αναφερθεί $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{C}_1$, η ταυτότητα είναι κατάλληλη διεργασία. Αντιθέτως ο κατοπτρισμός, $\boldsymbol{\sigma}$, και η αναστροφή, $\boldsymbol{i}$, είναι ακατάλληλες διεργασίες, εφόσον $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{S}_1$ και $\boldsymbol{i} = \boldsymbol{S}_2$

Μια άλλη διαφορά των ακατάλληλων από τις κατάλληλες διεργασίες είναι το ότι οι πρώτες μετατρέπουν μια δεξιόστροφή έλικα σε αριστερόστροφή, ενώ κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει με τις δεύτερες όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.9α* για τις διεργασίες $\boldsymbol{S}_n$ και $\boldsymbol{C}_n$.

3.10 Συνδυασμός Διεργασιών Συμμετρίας

Στο *Σχήμα 3.10α* φαίνεται δεξιά το αποτέλεσμα δύο διαδοχικών εφαρμογών της διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_4$ στο επίπεδο μόριο XeF_4 περί τον άξονα τέταρτης τάξης C_4, ενώ αριστερά το αποτέλεσμα της διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_2$ περί τον άξονα δεύτερης τάξης C_2.

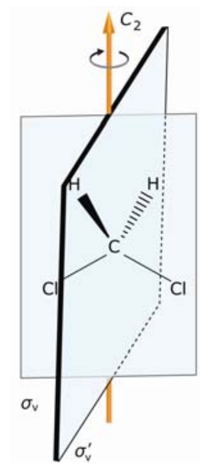


Σχήμα 3.10α Εφαρμογή του συνδυασμού διεργασιών $\boldsymbol{C}_4\boldsymbol{C}_4$ (αριστερά) και της διεργασίας $\boldsymbol{C}_2$ (δεξιά) στο μόριο XeF_4

Εύκολα διαπιστώνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις το αποτέλεσμα είναι το ίδιο. Συγκεκριμένα, όχι μόνο το μόριο παραμένει απαράλλακτο, όπως άλλωστε αναμένεται εφόσον οι άξονες C_4 και C_2 είναι στοιχεία συμμετρίας του μορίου, αλλά και στις δύο περιπτώσεις τα άτομα του μορίου μετατοπίστηκαν στις ίδιες ισοδύναμες θέσεις. Δηλαδή, η διαδοχική εφαρμογή της διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_4$ έχει ακριβώς το ίδιο αποτέλεσμα με την μοναδική εφαρμογή της διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_2$.

Γενικά, όταν μια διεργασία συμμετρίας ακολουθείται από μία ή περισσότερες, όμοιες ή διαφορετικές διεργασίες, προκύπτει ένας *συνδυασμός διεργασιών* συμμετρίας ή *γινόμενο διεργασιών* συμμετρίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι διεργασίες συμμετρίας αποτελούν τελεστές και έτσι ο όρος *γινόμενο* δε χρησιμοποιείται με την αλγεβρική του σημασία αλλά με αυτήν της διαδοχικής εφαρμογής τελεστών. Ο συνδυασμός των διεργασιών συμμετρίας παριστάνεται με το γινόμενο των τελεστών συμμετρίας και σύμφωνα με την άλγεβρα των τελεστών γράφεται πάντα δεξιά η διεργασία που εφαρμόζεται πρώτη και αριστερά η διεργασία που εφαρμόζεται τελευταία. Για παράδειγμα, αν σε ένα μόριο εφαρμοστεί αρχικά μια διεργασία συμμετρίας $\boldsymbol{Y}$, στη συνέχεια μια διεργασία $\boldsymbol{X}$, ο συνδυασμός των διεργασιών θα εκφράζεται από το γινόμενο $\boldsymbol{XY}$ και θα ισοδυναμεί με μια διεργασία $\boldsymbol{Z}$, έτσι ώστε $\boldsymbol{XY}=\boldsymbol{Z}$. Έτσι, στο παραπάνω παράδειγμα ισχύει $\boldsymbol{C}_4\boldsymbol{C}_4=\boldsymbol{C}_2$. Η σειρά εφαρμογής των διεργασιών και συνεπώς η σειρά γραφής των τελεστών συμμετρίας στο γινόμενο, είναι ουσιαστικής σημασίας γιατί στο γινόμενο διεργασιών συμμετρίας δεν ισχύει πάντα η αντιμεταθετική ιδιότητα $\boldsymbol{XY}=\boldsymbol{YX}$. Δηλαδή αν ισχύει $\boldsymbol{XY}=\boldsymbol{Z}$ αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι θα ισχύει $\boldsymbol{YX}=\boldsymbol{Z}$.

Στη συνέχεια θα εξετασθούν όλα τα δυαδικά γινόμενα των διεργασιών συμμετρίας του τετραεδρικού μορίου του διχλωρομεθανίου. Όπως φαίνεται *Σχήμα 3.10β* τα στοιχεία συμμετρίας του μορίου του διχλωρομεθανίου είναι η ταυτότητα, E, ο άξονας περιστροφής C_2 που διέρχεται από το άτομο του άνθρακα και διχοτομεί τις γωνίες Cl-C-Cl και H-C-H, το επίπεδο σ_v, που ταυτίζεται με το επίπεδο της τριατομικής ομάδας H-C-H και το επίπεδο σ_v', που ταυτίζεται με το επίπεδο της τριατομικής ομάδας Cl-C-Cl. Στο *Σχήμα 3.10γ* δίνεται το αποτέλεσμα όλων των δυνατών συνδυασμών ανά δύο των τεσσάρων στοιχείων συμμετρίας. Τα ζεύγη ισοδύναμων ατόμων υδρογόνου και



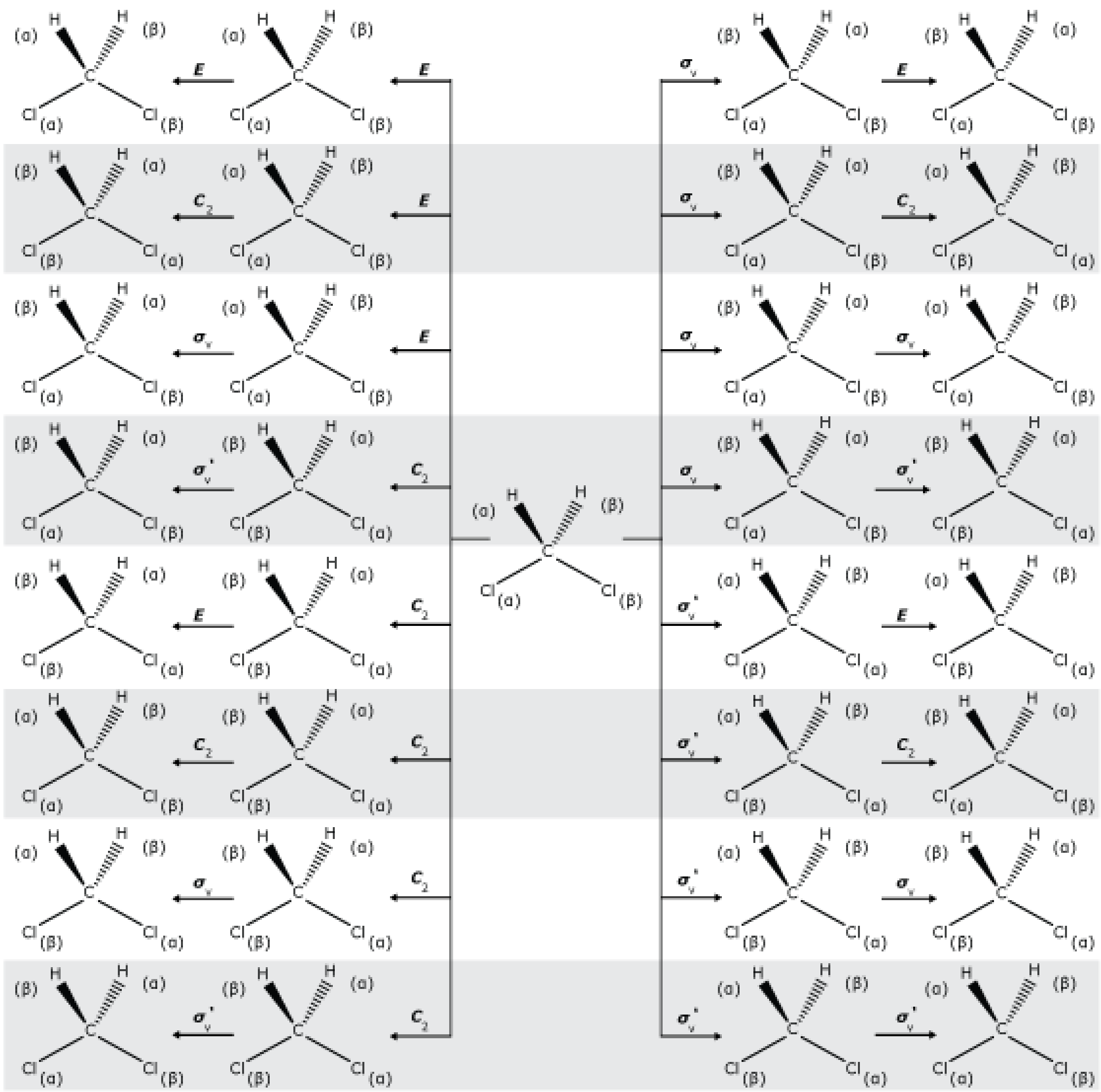
Σχήμα 3.10β Στοιχεία συμμετρίας στο μόριο του διχλωρομεθανίου

χλωρίου έχουν επισημανθεί με δείκτες (α) και (β) ώστε να μπορεί να περιγραφεί το αποτέλεσμα κάθε διεργασίας.

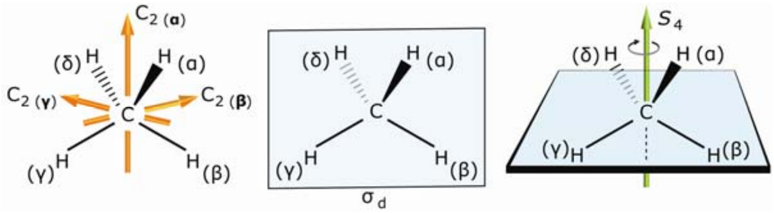
Αν παρατηρήσουμε προσεκτικά την τελική διευθέτηση του μορίου και συγκεκριμένα των επισημασμένων ατόμων μετά την εφαρμογή καθενός από τους παραπάνω συνδυασμούς και αναζητήσουμε τη διεργασία συμμετρίας που οδηγεί σε αυτή προκύπτει ότι:

$EE = E$	$C_2E = C_2$	$\sigma_v E = \sigma_v$	$\sigma_v' E = \sigma_v'$
$EC_2 = C_2$	$C_2C_2 = E$	$\sigma_v C_2 = \sigma_v'$	$\sigma_v' C_2 = \sigma_v$
$E\sigma_v = \sigma_v$	$C_2\sigma_v = \sigma_v'$	$\sigma_v \sigma_v = E$	$\sigma_v' \sigma_v = C_2$
$E\sigma_v' = \sigma_v'$	$C_2\sigma_v' = \sigma_v$	$\sigma_v \sigma_v' = C_2$	$\sigma_v' \sigma_v' = E$

Άρα συνάγεται ότι το αποτέλεσμα του συνδυασμού οποιουδήποτε ζεύγους διεργασιών είναι ίδιο με το αποτέλεσμα μιας εκ των διεργασιών συμμετρίας του μορίου. Δηλαδή *το γινόμενο οποιωνδήποτε διεργασιών ισούται με μια εκ των διεργασιών συμμετρίας του μορίου*. Η ιδιότητα αυτή ισχύει για τις διεργασίες συμμετρίας κάθε μορίου και έχει σημαντικές συνέπειες, στις οποίες θα επανέλθουμε αργότερα. Επιπλέον μας επιτρέπει να ανακαλύψουμε το σύνολο των διεργασιών συμμετρίας ενός μορίου στην περίπτωση που έχουμε αναγνωρίσει μόνο ένα μέρος από αυτές. Έτσι, αν δημιουργήσουμε και αναλύσουμε το αποτέλεσμα των συνδυασμών των διεργασιών που έχουν ήδη αναγνωρισθεί, θα προκύψουν και οι υπόλοιπες διεργασίες.

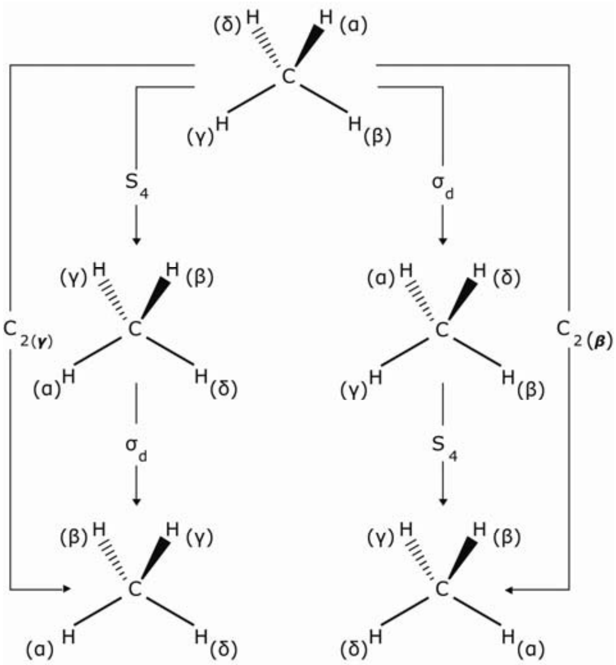


Σχήμα 3.10γ Εφαρμογή συνδυασμών διεργασιών συμμετρίας στο μόριο του διχλωρομεθανίου



Σχήμα 3.10δ Στοιχεία συμμετρίας S_4, σ_d και C_2 στο μόριο του μεθανίου

Στην περίπτωση των παραπάνω διεργασιών συμμετρίας ισχύει η αντιμεταθετική ιδιότητα, εφόσον $\boldsymbol{XY}=\boldsymbol{YX}=\boldsymbol{Z}$. αλλά όπως προαναφέρθηκε αυτό δεν ισχύει πάντα. Ένα παράδειγμα διεργασιών που δεν αντιμετατίθενται είναι οι διεργασίες $\boldsymbol{S_4}$ και $\boldsymbol{\sigma_d}$ στο μόριο του μεθανίου. Στο *Σχήμα 4.10δ* δίνονται μερικά από τα στοιχεία συμμετρίας του μορίου και συγκεκριμένα ένας άξονας S_4, ένα επίπεδο σ_d και τρεις άξονες C_2. Ο άξονας στροφοκατοπτρισμού S_4 διέρχεται από το άτομο του άνθρακα και διχοτομεί τις γωνίες H(α)-C-H(β) και H(δ)-C-H(γ), ενώ ταυτίζεται γεωμετρικά με τον άξονα C_2(α). Το επίπεδο σ_d ταυτίζεται με το επίπεδο της τριατομικής ομάδας H(α)-C-H(β). Ο άξονας C_2(β) διχοτομεί τις γωνίες H(β)-C-H(γ) και H(α)-C-H(δ), ενώ ο άξονας C_2(γ) διχοτομεί τις γωνίες H(α)-C-H(γ) και H(β)-C-H(δ).



Σχήμα 3.10ε Εφαρμογή των συνδυασμών διεργασιών συμμετρίας $\boldsymbol{\sigma_d S_4}$ (αριστερά) και $\boldsymbol{S_4 \sigma_d}$ (δεξιά) στο μόριο του μεθανίου

Στο *Σχήμα 3.10ε* παρουσιάζονται οι συνέπειες της εφαρμογής του συνδυασμού των διεργασιών $\boldsymbol{S_4}$ και $\boldsymbol{\sigma_d}$ με διαφορετική σειρά. Στην αριστερή πλευρά του σχήματος πρώτα εφαρμόζεται η διεργασία $\boldsymbol{S_4}$ και μετά η διεργασία $\boldsymbol{\sigma_d}$, δηλαδή έχουμε το γινόμενο $\boldsymbol{\sigma_d S_4}$. Στη δεξιά πλευρά του σχήματος πρώτα εφαρμόζεται η διεργασία $\boldsymbol{\sigma_d}$ και μετά η διεργασία $\boldsymbol{S_4}$, δηλαδή έχουμε το γινόμενο $\boldsymbol{S_4 \sigma_d}$. Παρατηρούμε ότι, όπως αναμένεται, οι δύο συνδυασμοί ισοδυναμούν με διεργασίες συμμετρίας αφού διατηρούν τη συνολική γεωμετρία του μορίου. Ωστόσο, επειδή τα άτομα υδρογόνου βρίσκονται σε διαφορετικές θέσεις μετά την εκτέλεση των δύο συνδυασμών, οι διεργασίες $\boldsymbol{\sigma_d}$ και $\boldsymbol{S_4}$ δεν αντιμετατίθενται, δηλαδή $\boldsymbol{\sigma_d S_4} \neq \boldsymbol{S_4 \sigma_d}$. Συγκεκριμένα $\boldsymbol{\sigma_d S_4}= \boldsymbol{C_2}$(γ) ενώ $\boldsymbol{S_4 \sigma_d}=\boldsymbol{C_2}$(β).

Οι διεργασίες συμμετρίας που αντιμετατίθενται ($\boldsymbol{XY}=\boldsymbol{YX}$) είναι μόνον οι παρακάτω:

- Διαδοχικές περιστροφές περί άξονα, δηλαδή $\boldsymbol{C_n C_{n'}}=\boldsymbol{C_{n'} C_n}$ όταν ο άξονας περιστροφής των δύο διεργασιών συμπίπτει.
- Διαδοχικοί κατοπτρισμοί σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους, δηλαδή $\boldsymbol{\sigma \sigma'} = \boldsymbol{\sigma' \sigma}$ όταν τα επίπεδα σ και σ' είναι κάθετα μεταξύ τους.
- Αναστροφή και οποιαδήποτε περιστροφή ή κατοπτρισμός, δηλαδή $\boldsymbol{iC_n}=\boldsymbol{C_n i}$ και $\boldsymbol{i\sigma}=\boldsymbol{\sigma i}$.

- Διαδοχικές περιστροφές $\boldsymbol{C}_2$ περί άξονες που είναι κάθετοι μεταξύ τους, δηλαδή $\boldsymbol{C}_2\boldsymbol{C}_2'=\boldsymbol{C}_2'\boldsymbol{C}_2$ όταν οι άξονες C_2 και C_2' είναι κάθετοι μεταξύ τους.
- Περιστροφή, $\boldsymbol{C}_n$, και κατοπτρισμός, $\boldsymbol{\sigma}$, σε επίπεδο κάθετο στον άξονα περιστροφής, δηλαδή $\boldsymbol{C}_n\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{C}_n$ όταν το επίπεδο σ είναι κάθετο στον άξονα C_n (σημειώνεται ότι ισχύει πάντα $\boldsymbol{C}_n\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{C}_n=\boldsymbol{S}_n$).
- Διαδοχική εφαρμογή διεργασίας του ίδιου τύπου, δηλαδή $\boldsymbol{XX}$.

Τέλος, είναι προφανές ότι είναι δυνατός ο συνδυασμός περισσότερων των δύο διεργασιών συμμετρίας, ο οποίος θα ισοδυναμεί πάντα με μια εκ των διεργασιών συμμετρίας του μορίου, $\boldsymbol{XYZ}...=\boldsymbol{\Omega}$. Έτσι για παράδειγμα, στο μόριο του διχλωρομεθανίου και με βάση τον πίνακα των συνδυασμών των ζευγών διεργασιών που προέκυψε παραπάνω ισχύει:

$\boldsymbol{\sigma}_v'\boldsymbol{\sigma}_v\boldsymbol{C}_2=\boldsymbol{\sigma}_v'(\boldsymbol{\sigma}_v\boldsymbol{C}_2)=\boldsymbol{\sigma}_v'\boldsymbol{\sigma}_v'=\boldsymbol{E}$ και $\boldsymbol{C}_2\boldsymbol{\sigma}_v'\boldsymbol{C}_2=\boldsymbol{C}_2(\boldsymbol{\sigma}_v'\boldsymbol{C}_2)=\boldsymbol{C}_2\boldsymbol{\sigma}_v=\boldsymbol{\sigma}_v'$

Στην ανάλυση και μελέτη των συνδυασμών ή γινομένων των διεργασιών συμμετρίας ενός μορίου θα επανέλθουμε στο επόμενο κεφάλαιο.

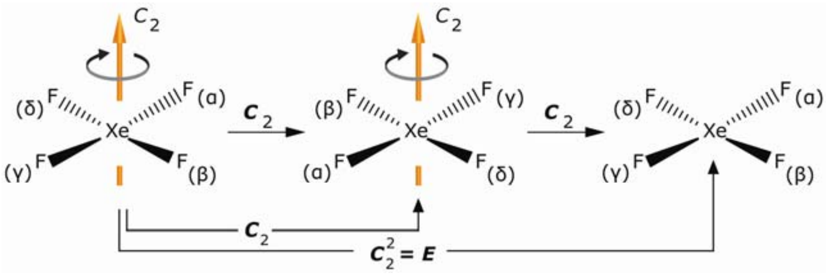
3.11 Δυνάμεις Διεργασιών Συμμετρίας, $\boldsymbol{X}^m$

Ο συνδυασμός ενός αριθμού *m* διεργασιών συμμετρίας του ίδιου είδους, δηλαδή το γινόμενο τελεστών συμμετρίας της μορφής $\boldsymbol{XXX}$... (*m* φορές) συμβολίζεται ως $\boldsymbol{X}^m$ και καλείται *δύναμη m της διεργασίας* $\boldsymbol{X}$. Εφόσον η δύναμη μιας διεργασίας συμμετρίας είναι συνδυασμός διεργασιών θα αποτελεί και αυτή μια διεργασία συμμετρίας του μορίου που μελετάται. Η διεργασία αυτή μπορεί να αντιστοιχεί σε μια από τις υπόλοιπες διεργασίες συμμετρίας ή να αποτελεί μια νέα διεργασία του μορίου. Από τη μελέτη των δυνάμεων των διεργασιών, όπως και στην περίπτωση των συνδυασμών διεργασιών, προκύπτουν νέα στοιχεία συμμετρίας.

Στη συνέχεια θα αναλυθούν οι δυνάμεις όλων των διεργασιών συμμετρίας ώστε να ευρεθούν όλες οι γνωστές ή μη απλές διεργασίας συμμετρίας που προκύπτουν. Η ανάλυση αυτή για κάθε διεργασία $\boldsymbol{X}$ θα προχωρήσει μέχρι τη δύναμη *p* για την οποία $\boldsymbol{X}^p=\boldsymbol{E}$ και καλείται *περίοδος* της διεργασίας.

3.11.1 Δυνάμεις Διεργασιών Περιστροφής, $\boldsymbol{C}_n^m$

Η δύναμη, $\boldsymbol{C}_n^m$ μιας διεργασίας κατάλληλης περιστροφής, συνίσταται στην περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα κατά *m(2π/n)* ακτίνια ή κατά γωνία *m(360°/n)*.

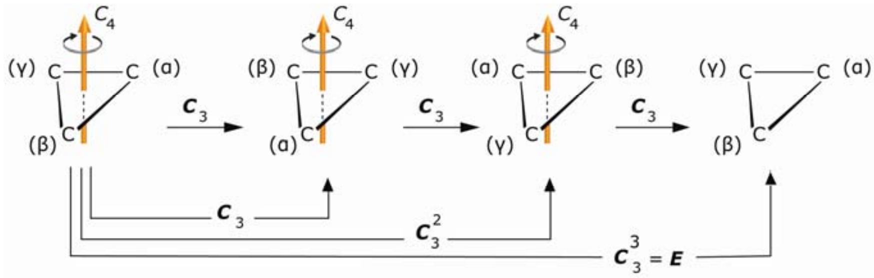


Σχήμα 3.11α Διαδοχικές εφαρμογές της διεργασίας $\boldsymbol{C}_2$ στο μόριο XeF_4

Από το αποτέλεσμα δύο διαδοχικών εφαρμογών της διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_2$ στο επίπεδο μόριο XeF_4 περί τον άξονα δεύτερης τάξης C_2 που δίνεται στο *Σχήμα 3.11α* προκύπτει ότι $\boldsymbol{C}_2^2=\boldsymbol{E}$, εφόσον συνίσταται στην περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα κατά *2(360°/2)=360°*.

Στο *Σχήμα 3.11β* φαίνεται το αποτέλεσμα τριών διαδοχικών εφαρμογών της διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_3$ στο μόριο του κυκλοπροπανίου, C_3H_6, περί τον κάθετο στο επίπεδο των ατόμων του άνθρακα άξονα τρίτης τάξης, C_3. Τα υδρογόνα δεν εμφανίζονται για λόγους απλότητας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η δύναμη $\boldsymbol{C}_3^2$ που συνίσταται στην περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα κατά *2(360°/3)=240°*. Η διεργασία αυτή δεν ισοδυναμεί με καμιά άλλη διεργασία συμμετρίας του μορίου. Για παράδειγμα, αν ισοδυναμούσε με μια διεργασία $\boldsymbol{C}_{n'}$ θα έπρεπε *360°/n'=240°*

ή $n'=1.5$, πράγμα αδύνατον εφόσον το n' πρέπει να είναι ακέραιος. Συνεπώς η δύναμη $\boldsymbol{C}_3^2$ αποτελεί μια νέα διεργασία συμμετρίας του μορίου. Τέλος, είναι προφανές ότι $\boldsymbol{C}_3^3=\boldsymbol{E}$.

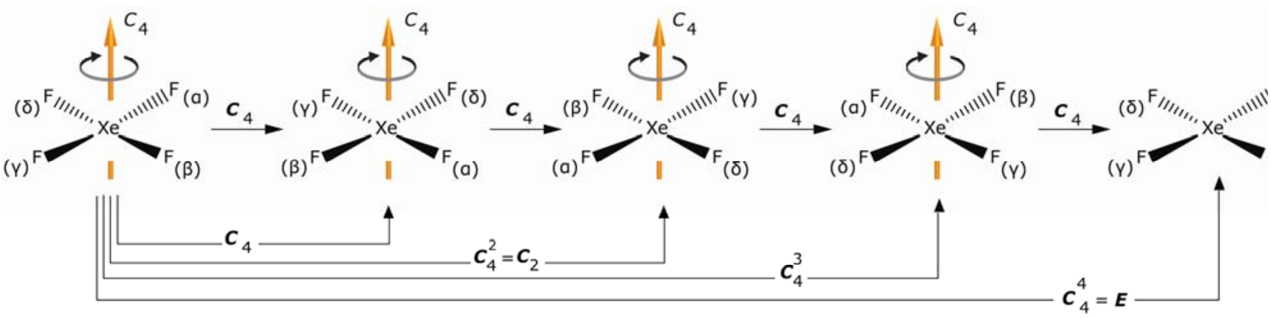


Σχήμα 3.11β Διαδοχικές εφαρμογές της διεργασίας $\boldsymbol{C}_3$ στο μόριο του κυκλοπροπάνιου

Στο *Σχήμα 3.11γ* φαίνεται το αποτέλεσμα τεσσάρων διαδοχικών εφαρμογών της διεργασίας περιστροφής $\boldsymbol{C}_4$ στο μόριο XeF_4 περί τον άξονα τέταρτης τάξης C_4. Εύκολα προκύπτει ότι $\boldsymbol{C}_4^4=\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_4^2=\boldsymbol{C}_2$ και ότι η δύναμη $\boldsymbol{C}_4^3$ αποτελεί μια νέα διεργασία συμμετρίας του μορίου. Για τις δυνάμεις των διεργασιών περιστροφής $\boldsymbol{C}_5^{\mathrm{m}}$ και $\boldsymbol{C}_6^{\mathrm{m}}$ εύκολα προκύπτει ότι:

Στις δυνάμεις $\boldsymbol{C}_5^{\mathrm{m}}$ αντιστοιχούν οι διεργασίες $\boldsymbol{C}_5^2$ (νέα), $\boldsymbol{C}_5^3$(νέα), $\boldsymbol{C}_5^4$ (νέα) και $\boldsymbol{C}_5^5=\boldsymbol{E}$.

Στις δυνάμεις $\boldsymbol{C}_6^{\mathrm{m}}$ αντιστοιχούν οι διεργασίες $\boldsymbol{C}_6^2=\boldsymbol{C}_3$, $\boldsymbol{C}_6^3=\boldsymbol{C}_2$, $\boldsymbol{C}_6^4=\boldsymbol{C}_3^2$, $\boldsymbol{C}_6^5$(νέα) και $\boldsymbol{C}_6^6=\boldsymbol{E}$.



Σχήμα 3.11γ Διαδοχικές εφαρμογές της διεργασίας $\boldsymbol{C}_4$ στο μόριο XeF_4

Συμπερασματικά από τα παραπάνω ευρήματα προκύπτει ότι η δύναμη $\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{m}}$ ισοδυναμεί ...

- με μια άλλη διεργασία περιστροφής μικρότερης τάξης του μορίου όταν τα n και m έχουν ακέραιο μέγιστο κοινό διαιρέτη d και συγκεκριμένα με τη διεργασία $\boldsymbol{C}_{\mathrm{n/d}}^{\mathrm{m/d}}$,
- με μια νέα διεργασία του μορίου, $\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{m}}$, όταν τα n και m δεν έχουν ακέραιο κοινό διαιρέτη και
- την ταυτότητα, $\mathbf{E}$, όταν $m=n$.

Τέλος, είναι προφανές ότι δυνάμεις $\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{m}}$ για $m>n$ ισοδυναμούν με $\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{m-n}}$. Συνεπώς κατά την ανάλυση των δυνάμεων των περιστροφών προς αναζήτηση νέων διεργασιών συμμετρίας αρκεί η μελέτη των δυνάμεων μέχρι $m=n$.

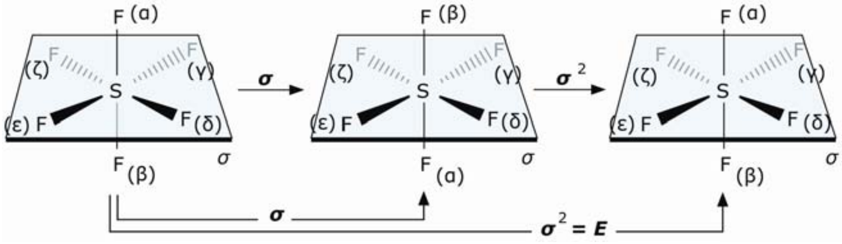
3.11.2 Δυνάμεις Διεργασίας Κατοπτρισμού, $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{m}}$

Η δύναμη, $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{m}}$ της διεργασίας κατοπτρισμού, συνίσταται στην επανάληψη του κατοπτρισμού m φορές, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.11δ* για το οκταεδρικό μόριο SF_6.

Είναι προφανές ότι θα ισχύει:

$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{m}}=\boldsymbol{E}$ για m άρτιο.

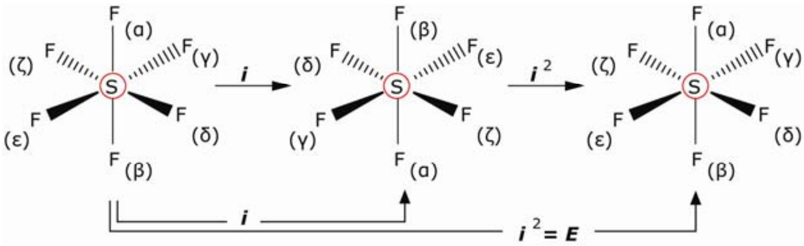
$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{m}}=\boldsymbol{\sigma}$ για m περιττό.



Σχήμα 3.11δ Διαδοχικές εφαρμογές της διεργασίας $\boldsymbol{\sigma}$ στο μόριο SF_6

3.11.3 Δυνάμεις Διεργασίας Αναστροφής, i^m

Η δύναμη, $\boldsymbol{i}^m$ της διεργασίας αναστροφής, συνίσταται στην επανάληψη της αναστροφής *m* φορές, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.11ε* για το οκταεδρικό μόριο SF_6.



Σχήμα 3.11ε Διαδοχικές εφαρμογές της διεργασίας ***i*** στο μόριο SF_6

Είναι προφανές ότι θα ισχύει:

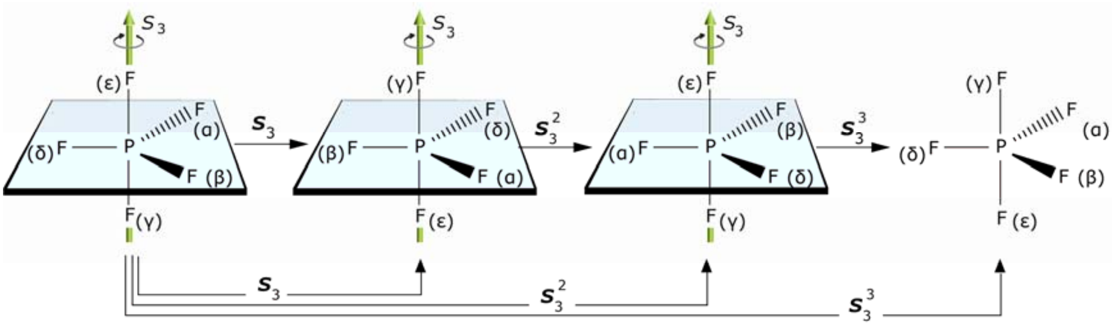
$\boldsymbol{i}^m = \boldsymbol{E}$ για *m* άρτιο.

$\boldsymbol{i}^m = \boldsymbol{i}$ για *m* περιττό.

3.11.4 Δυνάμεις διεργασιών στροφοκατοπτρισμού, S_n^m

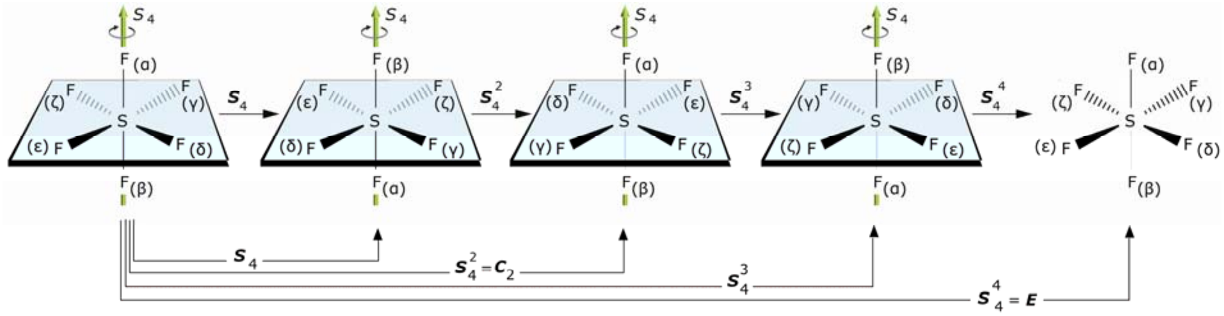
Η δύναμη, $\boldsymbol{S}_n^m$ μιας διεργασίας ακατάλληλης περιστροφής, συνίσταται στην εκτέλεση της διεργασίας στροφοκατοπτρισμού *m* φορές, δηλαδή $\boldsymbol{S}_n^m = (\boldsymbol{\sigma}_h \boldsymbol{C}_n)^m$. Επειδή όμως οι διεργασίες $\boldsymbol{\sigma}_h$ και $\boldsymbol{C}_n$ αντιμετατίθενται ισχύει: $\boldsymbol{S}_n^m = (\boldsymbol{\sigma}_h \boldsymbol{C}_n)^m = \boldsymbol{\sigma}_h \boldsymbol{C}_n \boldsymbol{\sigma}_h \boldsymbol{C}_n ... = \boldsymbol{\sigma}_h \boldsymbol{\sigma}_h ... \boldsymbol{C}_n \boldsymbol{C}_n ... = \boldsymbol{\sigma}_h^m \boldsymbol{C}_n^m$. Συνεπώς η διεργασία $\boldsymbol{S}_n^m$ ισοδυναμεί με την καταρχήν περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα C_n κατά $m(2\pi/n)$ ακτίνια ή κατά γωνία $m(360°/n)$ και στη συνέχεια κατοπτρισμό του *m* φορές ως προς το επίπεδο $\boldsymbol{\sigma}_h$.

Στο *Σχήμα 3.11στ* φαίνεται το αποτέλεσμα διαδοχικών εφαρμογών της διεργασίας στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S}_3$ στο τριγωνικό διπυραμιδικό μόριο PF_5 περί τον κάθετο στο ισημερινό επίπεδο ακατάλληλο άξονα τρίτης τάξης C_3. Η διεργασία $\boldsymbol{S}_3^2$ ισοδυναμεί με την $\boldsymbol{C}_3^2$, καθόσον περιλαμβάνει δύο κατοπτρισμούς που επαναφέρουν το μόριο στην ίδια διάταξη ως προς το επίπεδο. Η δύναμη $\boldsymbol{S}_3^3$ ισοδυναμεί με $\boldsymbol{\sigma}_h^3 \boldsymbol{C}_3^3$ και συνίσταται στην περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα κατά $3(360°/3)=360°$ και κατοπτρισμό του στο επίπεδο τρεις φορές. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι $\boldsymbol{\sigma}_h^3 = \boldsymbol{\sigma}_h$ και $\boldsymbol{C}_3^3 = \boldsymbol{E}$ προκύπτει εύκολα ότι η διεργασία $\boldsymbol{S}_3^3$ ισοδυναμεί με τη $\boldsymbol{\sigma}_h$ και όχι με την $\boldsymbol{E}$, όπως στην περίπτωση της κατάλληλης περιστροφής με την ίδια τάξη ($\boldsymbol{C}_3^3 = \boldsymbol{E}$).



Σχήμα 3.11στ Διαδοχικές εφαρμογές της διεργασίας $\boldsymbol{S}_3$ στο μόριο PF_5

Για ποια δύναμη *p* όμως ισχύει $\boldsymbol{S}_3^p = E$; Καθώς η ζητούμενη διεργασία πρέπει οπωσδήποτε να εμπεριέχει άρτιο αριθμό επαναλήψεων του κατοπτρισμού και περιστροφή κατά πολλαπλάσιο τόξο των 360°, είναι προφανές ότι αυτή είναι η $\boldsymbol{S}_3^6$. Η διεργασία $\boldsymbol{S}_3^4$ ισοδυναμεί με την $\boldsymbol{C}_3^4 = C_3$, καθόσον περιλαμβάνει δύο κατοπτρισμούς που επαναφέρουν το μόριο στην ίδια διάταξη ως προς το επίπεδο. Η διεργασία $\boldsymbol{S}_3^5$ δεν αντιστοιχεί σε καμιά άλλη απλή διεργασία και αποτελεί μια νέα διεργασία συμμετρίας του μορίου.



Σχήμα 3.11ζ Διαδοχικές εφαρμογές της διεργασίας $\boldsymbol{S_4}$ στο μόριο SF_6

Στο *Σχήμα 3.11ζ* φαίνεται το αποτέλεσμα διαδοχικών εφαρμογών της διεργασίας στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{S_4}$ στο οκταεδρικό μόριο SF_6 περί τον κάθετο στο ισημερινό επίπεδο, άξονα τέταρτης τάξης S_4. Η δύναμη για την οποία ισχύει $\boldsymbol{S_4}^4 = \boldsymbol{E}$ είναι η τέταρτη (*p=4*), καθόσον εμπεριέχει πράγματι άρτιο αριθμό επαναλήψεων του κατοπτρισμού και περιστροφή κατά 360°. Η διεργασία $\boldsymbol{S_4}^2$ ισοδυναμεί με την $\boldsymbol{C_4}^2 = \boldsymbol{C_2}$, καθόσον περιλαμβάνει δύο κατοπτρισμούς που επαναφέρουν το μόριο στην ίδια διάταξη ως προς το επίπεδο. Η διεργασία $\boldsymbol{S_4}^3$ δεν αντιστοιχεί σε καμιά άλλη απλή διεργασία και αποτελεί μια νέα διεργασία συμμετρίας του μορίου.

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι οι δυνάμεις της διεργασίας του στροφοκατοπτρισμού, $\boldsymbol{S_n}^m$, μπορούν να αναλυθούν αλγοριθμικά πολύ εύκολα αν λάβουμε υπόψιν ότι οι δύο συνιστώσες διεργασίες του στροφοκατοπτρισμού $\boldsymbol{C_n}$ και $\boldsymbol{\sigma_h}$ αντιμετατίθενται, καθώς και τις διεργασίες που προκύπτουν από τις δυνάμεις $\boldsymbol{C_n}^m$ και $\boldsymbol{\sigma_h}^m$. Έτσι για παράδειγμα για τις δυνάμεις της διεργασίας $\boldsymbol{S_3}$ θα έχουμε:

$$\boldsymbol{S_3}^2 = \boldsymbol{\sigma_h C_3 \sigma_h C_3} = \boldsymbol{\sigma_h}^2 \boldsymbol{C_3}^2 = E\boldsymbol{C_3}^2 = \boldsymbol{C_3}^2$$

$$\boldsymbol{S_3}^3 = \boldsymbol{\sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3} = \boldsymbol{\sigma_h}^3 \boldsymbol{C_3}^3 = \boldsymbol{\sigma_h C_1} = \boldsymbol{\sigma_h E} = \boldsymbol{\sigma_h}$$

$$\boldsymbol{S_3}^4 = \boldsymbol{\sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3} = \boldsymbol{\sigma_h}^4 \boldsymbol{C_3}^4 = \boldsymbol{E C_3}^4 = \boldsymbol{E C_3} = \boldsymbol{C_3}$$

$$\boldsymbol{S_3}^5 = \boldsymbol{\sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3} = \boldsymbol{\sigma_h}^5 \boldsymbol{C_3}^5 = \boldsymbol{S_3}^5$$

$$\boldsymbol{S_3}^6 = \boldsymbol{\sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3 \sigma_h C_3} = \boldsymbol{\sigma_h}^6 \boldsymbol{C_3}^6 = \boldsymbol{EE} = \boldsymbol{E}$$

Σε ότι αφορά την ανάλυση της δύναμης $\boldsymbol{S_3}^5$, θα μπορούσε κανείς να προχωρήσει στην αναγωγή $\boldsymbol{\sigma_h}^5 \boldsymbol{C_3}^5 = \boldsymbol{\sigma_h C_3}^2$. Σ' αυτήν την περίπτωση όμως το γινόμενο $\boldsymbol{\sigma_h C_3}^2$ δεν ισοδυναμεί με καμία απλή διεργασία, ούτε και με δύναμη μιας διεργασίας και σε καμία περίπτωση με $\boldsymbol{S_3}^2 = \boldsymbol{C_3}^2$, εφόσον $\boldsymbol{S_3}^2 = \boldsymbol{\sigma_h}^2 \boldsymbol{C_3}^2$. Άλλωστε, εφόσον έχουμε περιττή δύναμη στροφοκατοπτρισμού, πρέπει οπωσδήποτε να υπάρχει μια διεργασία κατοπτρισμού, γεγονός που δεν ισχύει στη διεργασία $\boldsymbol{C_3}^2$. Στην περίπτωση των δυνάμεων των υπόλοιπων διεργασιών $\boldsymbol{S_n}$ που απαντώνται στα μόρια θα έχουμε:

$$\boldsymbol{S_4}^2 = \boldsymbol{\sigma_h}^2 \boldsymbol{C_4}^2 = \boldsymbol{E C_2} = \boldsymbol{C_2}$$

$$\boldsymbol{S_4}^3 = \boldsymbol{\sigma_h}^3 \boldsymbol{C_4}^3 = \boldsymbol{S_4}^3$$

$$\boldsymbol{S_4}^4 = \boldsymbol{\sigma_h}^4 \boldsymbol{C_4}^4 = \boldsymbol{EE} = \boldsymbol{E}$$

$$\boldsymbol{S_5}^2 = \boldsymbol{\sigma_h}^2 \boldsymbol{C_5}^2 = \boldsymbol{E C_5}^2 = \boldsymbol{C_5}^2$$

$$\boldsymbol{S_5}^3 = \boldsymbol{\sigma_h}^3 \boldsymbol{C_5}^3 = \boldsymbol{S_5}^3$$

$$\boldsymbol{S_5}^4 = \boldsymbol{\sigma_h}^4 \boldsymbol{C_5}^4 = \boldsymbol{E C_5}^4 = \boldsymbol{C_5}^4$$

$$\boldsymbol{S_5}^5 = \boldsymbol{\sigma_h}^5 \boldsymbol{C_5}^5 = \boldsymbol{\sigma_h E} = \boldsymbol{\sigma_h}$$

$$\boldsymbol{S_5}^6 = \boldsymbol{\sigma_h}^6 \boldsymbol{C_5}^6 = \boldsymbol{E C_5} = \boldsymbol{C_5}$$

$$\boldsymbol{S_5}^7 = \boldsymbol{\sigma_h}^7 \boldsymbol{C_5}^7 = \boldsymbol{S_5}^7$$

$$\boldsymbol{S_5}^8 = \boldsymbol{\sigma_h}^8 \boldsymbol{C_5}^8 = \boldsymbol{E C_5}^3 = \boldsymbol{C_5}^3$$

$$\boldsymbol{S_5}^9 = \boldsymbol{\sigma_h}^9 \boldsymbol{C_5}^9 = \boldsymbol{S_5}^9$$

$$\boldsymbol{S_5}^{10} = \boldsymbol{\sigma_h}^{10} \boldsymbol{C_5}^{10} = \boldsymbol{EE} = \boldsymbol{E}$$

$$\boldsymbol{S_6}^2 = \boldsymbol{\sigma_h}^2 \boldsymbol{C_6}^2 = \boldsymbol{E C_3} = \boldsymbol{C_3}$$

$$\boldsymbol{S_6}^3 = \boldsymbol{\sigma_h}^3 \boldsymbol{C_6}^3 = \boldsymbol{\sigma_h C_2} = \boldsymbol{S_2} = \boldsymbol{i}$$

$$\boldsymbol{S_6}^4 = \boldsymbol{\sigma_h}^4 \boldsymbol{C_6}^4 = \boldsymbol{E C_3}^2 = \boldsymbol{C_3}^2$$

$$\boldsymbol{S_6}^5 = \boldsymbol{\sigma_h}^5 \boldsymbol{C_6}^5 = \boldsymbol{S_6}^5$$

$$\boldsymbol{S_6}^6 = \boldsymbol{\sigma_h}^6 \boldsymbol{C_6}^6 = \boldsymbol{EE} = \boldsymbol{E}$$

$\boldsymbol{S}_8^{\,2}=\sigma_h^{\,2}\boldsymbol{C}_8^{\,2}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_4=\boldsymbol{C}_4$

$\boldsymbol{S}_8^{\,3}=\sigma_h^{\,3}\boldsymbol{C}_8^{\,3}=\boldsymbol{S}_8^{\,3}$

$\boldsymbol{S}_8^{\,4}=\sigma_h^{\,4}\boldsymbol{C}_8^{\,4}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_2=\boldsymbol{C}_2$

$\boldsymbol{S}_8^{\,5}=\sigma_h^{\,5}\boldsymbol{C}_8^{\,5}=\boldsymbol{S}_8^{\,5}$

$\boldsymbol{S}_8^{\,6}=\sigma_h^{\,6}\boldsymbol{C}_8^{\,6}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_4^{\,3}=\boldsymbol{C}_4^{\,3}$

$\boldsymbol{S}_8^{\,7}=\sigma_h^{\,7}\boldsymbol{C}_8^{\,7}=\boldsymbol{S}_8^{\,7}$

$\boldsymbol{S}_8^{\,8}=\sigma_h^{\,8}\boldsymbol{C}_8^{\,8}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,2}=\sigma_h^{\,2}\boldsymbol{C}_{10}^{\,2}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_5=\boldsymbol{C}_5$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,3}=\sigma_h^{\,3}\boldsymbol{C}_{10}^{\,3}=\boldsymbol{S}_{10}^{\,3}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,4}=\sigma_h^{\,4}\boldsymbol{C}_{10}^{\,4}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_5^{\,2}=\boldsymbol{C}_5^{\,2}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,5}=\sigma_h^{\,5}\boldsymbol{C}_{10}^{\,5}=\sigma_h\boldsymbol{C}_2=\boldsymbol{S}_2=\boldsymbol{i}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,6}=\sigma_h^{\,6}\boldsymbol{C}_{10}^{\,6}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_5^{\,3}=\boldsymbol{C}_5^{\,3}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,7}=\sigma_h^{\,7}\boldsymbol{C}_{10}^{\,7}=\boldsymbol{S}_{10}^{\,7}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,8}=\sigma_h^{\,8}\boldsymbol{C}_{10}^{\,8}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_5^{\,4}=\boldsymbol{C}_5^{\,4}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,9}=\sigma_h^{\,9}\boldsymbol{C}_{10}^{\,9}=\boldsymbol{S}_{10}^{\,9}$

$\boldsymbol{S}_{10}^{\,10}=\sigma_h^{\,10}\boldsymbol{C}_{10}^{\,10}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,2}=\sigma_h^{\,2}\boldsymbol{C}_{12}^{\,2}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_6=\boldsymbol{C}_6$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,3}=\sigma_h^{\,3}\boldsymbol{C}_{12}^{\,3}=\sigma_h\boldsymbol{C}_4=\boldsymbol{S}_4$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,4}=\sigma_h^{\,4}\boldsymbol{C}_{12}^{\,4}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_3=\boldsymbol{C}_3$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,5}=\sigma_h^{\,5}\boldsymbol{C}_{12}^{\,5}=\boldsymbol{S}_{12}^{\,5}$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,6}=\sigma_h^{\,6}\boldsymbol{C}_{12}^{\,6}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_2=\boldsymbol{C}_2$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,7}=\sigma_h^{\,7}\boldsymbol{C}_{12}^{\,7}=\boldsymbol{S}_{12}^{\,7}$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,8}=\sigma_h^{\,8}\boldsymbol{C}_{12}^{\,8}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_3^{\,2}=\boldsymbol{C}_3^{\,2}$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,9}=\sigma_h^{\,9}\boldsymbol{C}_{12}^{\,9}=\sigma_h^{\,3}\boldsymbol{C}_4^{\,3}=\boldsymbol{S}_4^{\,3}$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,10}=\sigma_h^{\,10}\boldsymbol{C}_{12}^{\,10}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{C}_6^{\,5}=\boldsymbol{C}_6^{\,5}$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,11}=\sigma_h^{\,11}\boldsymbol{C}_{12}^{\,11}=\boldsymbol{S}_{12}^{\,11}$

$\boldsymbol{S}_{12}^{\,12}=\sigma_h^{\,12}\boldsymbol{C}_{12}^{\,12}=\boldsymbol{E}\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}$

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι κατά την ανάλυση των δυνάμεων του στροφοκατοπτρισμού, $\boldsymbol{S}_n^{\,m}$, το άρτιο ή περιττόν των αριθμών *n* και *m* έχει ιδιαίτερη σημασία. Έτσι, μπορούν να διατυπωθούν οι παρακάτω κανόνες.

- Για *n* άρτιο: $\boldsymbol{S}_n^{\,n}=\boldsymbol{E}$ $\boldsymbol{S}_n^{\,2}=\boldsymbol{S}_{n/2}$ για *m*>*n*: $\boldsymbol{S}_n^{\,m}=\boldsymbol{S}_n^{\,n-m}$
- Για *n* περιττό: $\boldsymbol{S}_n^{\,n}=\sigma_h$ $\boldsymbol{S}_n^{\,2n}=\boldsymbol{E}$ για *m*>2*n*: $\boldsymbol{S}_n^{\,m}=\boldsymbol{S}_n^{\,2n-m}$
- Για *m* άρτιο: $\boldsymbol{S}_n^{\,m}=\boldsymbol{C}_n^{\,m}$
- Για *m* περιττό: $\boldsymbol{S}_n^{\,m}=\boldsymbol{S}_n^{\,m}$ για *m*=*n*/2: $\boldsymbol{S}_n^{\,n/2}=\boldsymbol{i}$

3.12 Γενεσιουργές και Παράγωγες Διεργασίες Συμμετρίας

Από την παραπάνω συζήτηση των συνδυασμών και των δυνάμεων των διεργασιών συμμετρίας, προέκυψε ότι πολλές φορές από το συνδυασμό δύο διεργασιών ή από την ύψωση σε δύναμη μιας διεργασίας, προκύπτει μια νέα διεργασία συμμετρίας του μορίου. Έτσι, σε κάθε μόριο υπάρχει μια σειρά διεργασιών από τους συνδυασμούς και τις δυνάμεις των οποίων προκύπτουν οι υπόλοιπες διεργασίες. Οι διεργασίες αυτές καλούνται *γενεσιουργές διεργασίες* και αυτές που προκύπτουν παράγωγες διεργασίες.

Στον *Πίνακα 4.12α* δίνονται οι παράγωγες διεργασίες που προκύπτουν από τις δυνάμεις των γενεσιουργών διεργασιών.

Οι παράγωγες διεργασίες που προκύπτουν από τον συνδυασμό των γενεσιουργών διεργασιών θα συζητηθούν στο επόμενο κεφάλαιο, όπου θα αναλυθεί η συμμετρία συγκεκριμένων μορίων.

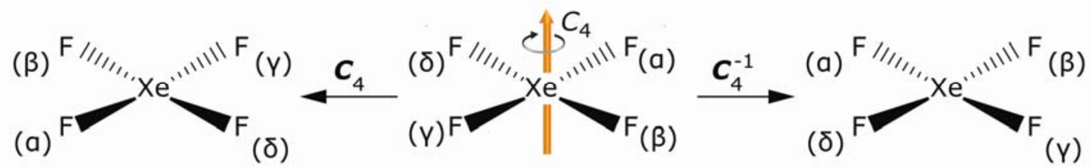
Πίνακας 4.12α Παράγωγες διεργασίες που προκύπτουν από τις δυνάμεις των γενεσιουργών διεργασιών

Γενεσιουργός διεργασία	Παράγωγες διεργασίες	
	Απλές	Δυνάμεις
$\boldsymbol{C}_1$	$\boldsymbol{E}$	
$\boldsymbol{C}_2$	$\boldsymbol{E}$	
$\boldsymbol{C}_3$	$\boldsymbol{E}$	$\boldsymbol{C}_3^{\,2}$
$\boldsymbol{C}_4$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_2$	$\boldsymbol{C}_4^{\,3}$
$\boldsymbol{C}_5$	$\boldsymbol{E}$	$\boldsymbol{C}_5^{\,2}$, $\boldsymbol{C}_5^{\,3}$, $\boldsymbol{C}_5^{\,4}$
$\boldsymbol{C}_6$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_2$, $\boldsymbol{C}_3$	$\boldsymbol{C}_3^{\,2}$, $\boldsymbol{C}_6^{\,5}$
$\boldsymbol{S}_1$	$\boldsymbol{E}$, σ	
$\boldsymbol{S}_2$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{i}$	
$\boldsymbol{S}_3$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_3$, σ_h	$\boldsymbol{C}_3^{\,2}$, $\boldsymbol{S}_3^{\,5}$
$\boldsymbol{S}_4$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_2$	$\boldsymbol{S}_4^{\,3}$
$\boldsymbol{S}_5$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_5$, σ_h	$\boldsymbol{C}_5^{\,3}$, $\boldsymbol{C}_5^{\,4}$, $\boldsymbol{S}_5^{\,3}$, $\boldsymbol{S}_5^{\,7}$, $\boldsymbol{S}_5^{\,9}$
$\boldsymbol{S}_6$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_3$, $\boldsymbol{i}$	$\boldsymbol{C}_3^{\,2}$, $\boldsymbol{C}_6^{\,5}$
$\boldsymbol{S}_8$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_2$, $\boldsymbol{C}_4$	$\boldsymbol{C}_4^{\,3}$, $\boldsymbol{S}_8^{\,3}$, $\boldsymbol{S}_8^{\,5}$, $\boldsymbol{S}_8^{\,7}$
$\boldsymbol{S}_{10}$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_5$, $\boldsymbol{i}$	$\boldsymbol{C}_5^{\,2}$, $\boldsymbol{C}_5^{\,3}$, $\boldsymbol{C}_5^{\,4}$, $\boldsymbol{S}_{10}^{\,3}$, $\boldsymbol{S}_{10}^{\,5}$, $\boldsymbol{S}_{10}^{\,7}$
$\boldsymbol{S}_{12}$	$\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{C}_2$, $\boldsymbol{C}_3$, $\boldsymbol{C}_6$	$\boldsymbol{C}_3^{\,2}$, $\boldsymbol{C}_6^{\,5}$, $\boldsymbol{S}_4^{\,3}$, $\boldsymbol{S}_{12}^{\,5}$, $\boldsymbol{S}_{12}^{\,7}$, $\boldsymbol{S}_{12}^{\,11}$

3.13 Αντίστροφες Διεργασίες Συμμετρίας, X^{-1}

Για κάθε διεργασία $\boldsymbol{X}$ υπάρχει η *αντίστροφη διεργασία* $\boldsymbol{X}^{-1}$ τέτοια ώστε $\boldsymbol{XX}^{-1}=\boldsymbol{E}$. Η $\boldsymbol{X}^{-1}$ αποτελεί και αυτή διεργασία συμμετρίας του μορίου και αντιμετατίθεται με την **X**, δηλαδή $\boldsymbol{XX}^{-1}=\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{X}=\boldsymbol{E}$.

Στο *Σχήμα 3.13α* φαίνεται το αποτέλεσμα των περιστροφών κατά *2π/4* ($\boldsymbol{C}_4$) και *-2π/4* στο μόριο XeF_4. Η περιστροφή κατά *-2π/4* αποτελεί μια διεργασία συμμετρίας περιστροφής κατά *2π/4* με φορά αντίθετη των δεικτών του ρολογιού και συμβολίζεται ως $\boldsymbol{C}_4^{-1}$. Είναι επίσης προφανές ότι ισχύει $\boldsymbol{C}_4\boldsymbol{C}_4^{-1}=\boldsymbol{C}_4^{-1}\boldsymbol{C}_4=\boldsymbol{E}$.



Σχήμα 3.13α Εφαρμογή των διεργασιών $\boldsymbol{C}_4$ και $\boldsymbol{C}_4^{-1}$ στο μόριο XeF_4

Για τις διεργασίες συμμετρίας $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{i}$ και $\boldsymbol{\sigma}$ είναι προφανές ότι θα ισχύει:

$$\boldsymbol{E}^{-1}=\boldsymbol{E} \qquad \boldsymbol{\sigma}^{-1}=\boldsymbol{\sigma} \qquad \boldsymbol{i}^{-1}=\boldsymbol{i}$$

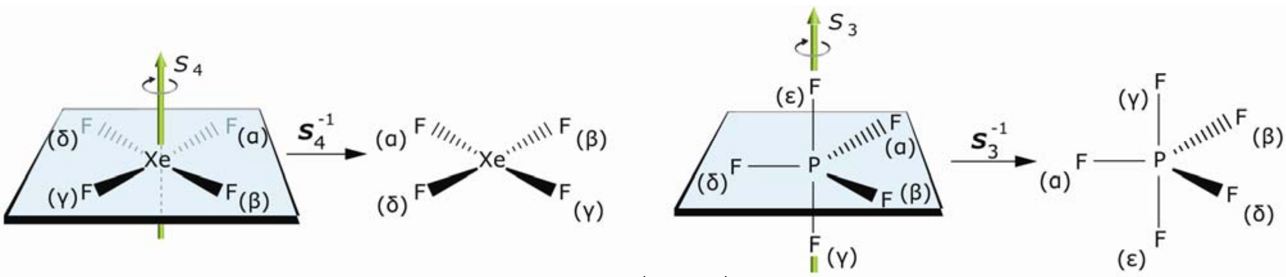
Για τις αντίστροφες διεργασίες περιστροφής, $\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{-1}$, οι οποίες συνίστανται στην περιστροφή περί τον άξονα κατά *-2π/n* ή κατά *2π/n* με φορά αντίθετη των δεικτών του ρολογιού, ισχύει:

$$\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{-1}=\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{n-1}}$$

Για τις αντίστροφες διεργασίες στροφοκατοπτρισμού, $\boldsymbol{S}_{\mathrm{n}}^{-1}$, οι οποίες συνίστανται στην περιστροφή περί τον άξονα κατά *-2π/n* ή κατά *2π/n* με φορά αντίθετη των δεικτών του ρολογιού και στη συνέχεια κατοπτρισμό, ισχύει:

$$\boldsymbol{S}_{\mathrm{n}}^{-1}=\boldsymbol{S}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{n-1}} \text{ για } n \text{ άρτιο} \qquad \text{και} \qquad \boldsymbol{S}_{\mathrm{n}}^{-1}=\boldsymbol{S}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{2n-1}} \text{ για } n \text{ περιττό}$$

όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.13β* για τους άξονες $\boldsymbol{S}_3^{-1}$ και $\boldsymbol{S}_4^{-1}$ των μορίων PF_5 και XeF_4 αντιστοίχως.



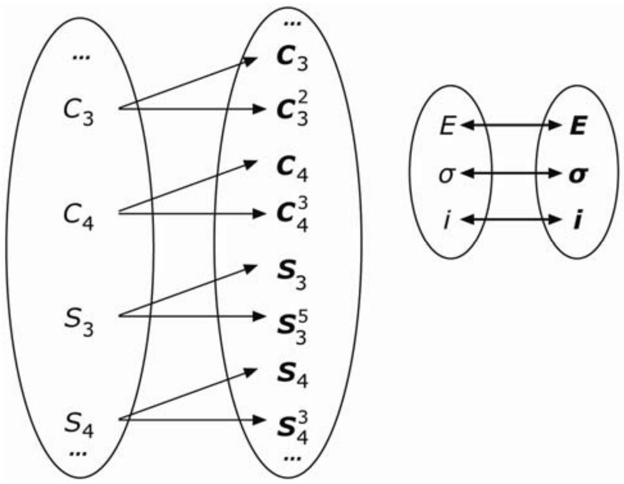
Σχήμα 3.13b Εφαρμογή των διεργασιών $\boldsymbol{S}_4^{-1}$ και $\boldsymbol{S}_3^{-1}$ στα μόρια XeF_4 και PF_5 αντιστοίχως

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι αντίστροφες διεργασίες $\boldsymbol{X}^{-1}$ δεν αποτελούν νέες διεργασίες συμμετρίας του μορίου αλλά αντιστοιχούν στην ίδια διεργασία $\boldsymbol{X}$ ή σε μια δύναμή της, $\boldsymbol{X}^{\mathrm{m}}$. Παρόλα αυτά, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, αποτελούν χρήσιμα εργαλεία κατά τη μαθηματική διατύπωση της μοριακής συμμετρίας στα πλαίσια της θεωρίας των ομάδων.

3.14 Αντιστοιχία Μεταξύ Στοιχείων και Διεργασιών Συμμετρίας

Στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου ορίσθηκαν διεξοδικά οι έννοιες του στοιχείου και της διεργασίας συμμετρίας, αλλά δε διευκρινίστηκε η αντιστοιχία μεταξύ τους. Από τη συζήτηση των δυνάμεων των διεργασιών συμμετρίας, $\boldsymbol{X}^{\mathrm{m}}$, προέκυψε ότι η ύπαρξη ενός άξονα περιστροφής C_{n} ή ενός άξονα στροφοκατοπτρισμού S_{n} ως στοιχείων συμμετρίας ενός μορίου μπορεί να σημαίνει την ύπαρξη μιας σειράς δυνάμεων διεργασιών συμμετρίας κατάλληλης, $\boldsymbol{C}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{m}}$, ή ακατάλληλης περιστροφής, $\boldsymbol{S}_{\mathrm{n}}^{\mathrm{m}}$, που έχουν ως κοινό στοιχείο συμμετρίας τους άξονες C_{n} και S_{n} αντιστοίχως.

Από τα παραπάνω, είναι προφανές, ότι σε κάθε στοιχείο συμμετρίας C_n ή S_n μπορεί να αντιστοιχούν περισσότερες της μιας διεργασίες. Κάτι τέτοιο δε συμβαίνει με τα στοιχεία συμμετρίας της ταυτότητας, *E*, του κατοπτρισμού, *σ*, και της αναστροφής, *i*, στα οποία αντιστοιχεί μία μόνο διεργασία συμμετρίας και συγκεκριμένα η ***E***, ***σ*** και ***i*** αντιστοίχως. Δηλαδή η αντιστοιχία των στοιχείων και διεργασιών συμμετρίας περιστροφής και στροφοκατοπτρισμού είναι ένα προς πολλά, ενώ η αντιστοιχία στοιχείων και διεργασιών συμμετρίας ταυτότητας, κατοπτρισμού και αναστροφής είναι ένα προς ένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα *3.14α.*



Σχήμα 3.14α Αντιστοιχία στοιχείων και διεργασιών συμμετρίας

3.15 Περιγραφή και Ορισμός της Συμμετρίας ενός Μορίου

Η περιγραφή της συμμετρίας ενός μορίου στα πλαίσια της μοριακής συμμετρίας συνίσταται στην εύρεση και καταγραφή όλων των στοιχείων και διεργασιών συμμετρίας που απαντώνται στο μόριο. Το σύνολο των διεργασιών συμμετρίας ορίζει τη συμμετρία του μορίου και καλείται ομάδα συμμετρίας ή ομάδα σημείου του μορίου. Η έννοια των όρων "*ομάδα*" και "*σημείο*" καθώς και η στενή σχέση της μοριακής συμμετρίας με τη μαθηματική θεωρία των ομάδων θα διευκρινισθεί σε επόμενα κεφάλαια.

Σύνοψη

1. Μια *διεργασία συμμετρίας* είναι μια εσωτερική κίνηση ενός αντικειμένου ή των μερών του, σε σχέση με ένα γεωμετρικό χαρακτηριστικό του, μετά το τέλος της οποίας όλα τα σημεία του αντικειμένου βρίσκονται στις αρχικές ή ισοδύναμες θέσεις. Ένα *στοιχείο συμμετρίας* είναι ένα γεωμετρικό χαρακτηριστικό ενός αντικειμένου, όπως μια ευθεία, ένα επίπεδο ή ένα σημείο, με βάση το οποίο εκτελούνται μία ή περισσότερες διεργασίες συμμετρίας.
2. Οι διεργασίες συμμετρίας είναι πέντε.

- Η *ταυτότητα*, ***E***, όταν εφαρμόζεται σε ένα μόριο δε μετακινεί κανένα σημείο του και αντιστοιχεί στο στοιχείο συμμετρίας, *E*, που θεωρείται ως το ίδιο το μόριο.
- Η διεργασία *περιστροφής περί άξονα* ή *κατάλληλης περιστροφής*, $\boldsymbol{C}_n$, συνίσταται στην περιστροφή του μορίου γύρω από έναν άξονα, που αποτελεί και το στοιχείο συμμετρίας *άξονας περιστροφής* ή *άξονας κατάλληλης* περιστροφής, C_n, κατά *2π/n* ακτίνια ή κατά γωνία *360°/n, n= 1,2,...,∞.*
- Η διεργασία του *κατοπτρισμού*, ***σ***, κατοπτρίζει το μόριο ως προς ένα εσωτερικό *επίπεδο κατοπτρισμού* ή *επίπεδο συμμετρίας*, που διχοτομεί το μόριο και αποτελεί το αντίστοιχο στοιχείο συμμετρίας *σ*.
- Η διεργασία της *αναστροφής*, ***i***, αναστρέφει όλα τα μέρη του μορίου ως προς ένα σημείο, που αποτελεί το στοιχείο συμμετρίας *κέντρο αναστροφής ή κέντρο συμμετρίας*, *i*, από το οποίο διέρχονται όλα τα υπόλοιπα στοιχεία συμμετρίας και αποτελεί το κέντρο μάζας του μορίου.
- Η διεργασία συμμετρίας *στροφοκατοπτρισμού*, ή *ακατάλληλης περιστροφής*, $\boldsymbol{S}_n$ συνίσταται από μια περιστροφή γύρω από έναν άξονα κατά *2π/n* ακτίνια ή κατά *γωνία 360°/n, n= 1,2,...,∞* και στη συνέχεια έναν κατοπτρισμό ως προς

3. Οι διεργασίες της περιστροφής περί άξονα, $\boldsymbol{C}_n$, και στροφοκατοπτρισμού, $\boldsymbol{S}_n$ αποτελούν τις *βασικές διεργασίες* συμμετρίας καθόσον $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{C}_1$, $\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{S}_1$ και $\boldsymbol{i}=\boldsymbol{S}_2$.
4. Όταν μια διεργασία συμμετρίας ακολουθείται από μία ή περισσότερες, όμοιες ή διαφορετικές διεργασίες, προκύπτει ένας *συνδυασμός διεργασιών συμμετρίας* ή *γινόμενο διεργασιών συμμετρίας*. Κατά το συνδυασμό των διεργασιών συμμετρίας δεν ισχύει πάντα η αντιμεταθετική ιδιότητα $\boldsymbol{YX}=\boldsymbol{XY}$. Ο συνδυασμός ή γινόμενο οποιωνδήποτε διεργασιών ισοδυναμεί πάντα με μια εκ των διεργασιών συμμετρίας του μορίου.
5. Η δύναμη *m* μιας διεργασίας συμμετρίας, $\boldsymbol{X}^m$, αποτελεί επίσης διεργασία συμμετρίας και μπορεί να αντιστοιχεί σε μια από τις υπόλοιπες διεργασίες συμμετρίας ή να αποτελεί μια νέα διεργασία του μορίου.
6. Σε κάθε μόριο υπάρχει μια σειρά από *γενεσιουργές διεργασίες* από τους συνδυασμούς και δυνάμεις των οποίων προκύπτουν οι υπόλοιπες *παράγωγες διεργασίες*.
7. Για κάθε διεργασία $\boldsymbol{X}$ υπάρχει η *αντίστροφη διεργασία* $\boldsymbol{X}^{-1}$ τέτοια ώστε $\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{X}=\boldsymbol{E}$, η οποία αποτελεί και αυτή διεργασία συμμετρίας του μορίου και αντιμετατίθεται με τη $\boldsymbol{X}$ ($\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{X}=\boldsymbol{X}\boldsymbol{X}^{-1}$).
8. Στα στοιχεία συμμετρίας C_n ή S_n μπορεί να αντιστοιχούν περισσότερες της μιας διεργασίες, ενώ στα στοιχεία *E*, *σ*, και *i*, αντιστοιχεί μία μόνο διεργασία συμμετρίας.
9. Το σύνολο των διεργασιών συμμετρίας ενός μορίου ορίζει τη συμμετρία του και καλείται *ομάδα συμμετρίας* ή *ομάδα σημείου* του μορίου.