PC III 29.4.13

2. Symmetrie von Molekülen

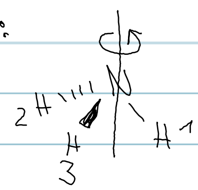
2.1 Klassifizierung

<u>Begriffe</u>

Symmetrieoperation (SO) : Objekt wird in sich selbst überführt (z.B. Rot., Spiegel.)

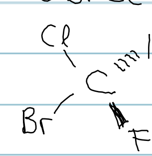
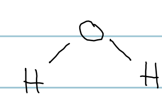
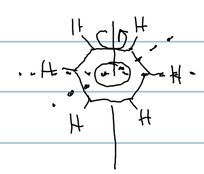
Symmetrieelement (SE) : Punkt, Linie oder Ebene bzgl. derer Operation erfolgt (z.B. Rot.achse, Spiegelebene)

Bsp.:



SO.: Rot, Spiegelung
SE.: 3-zählige Rotationsachse, Spiegelebenen

→ Punktgruppe

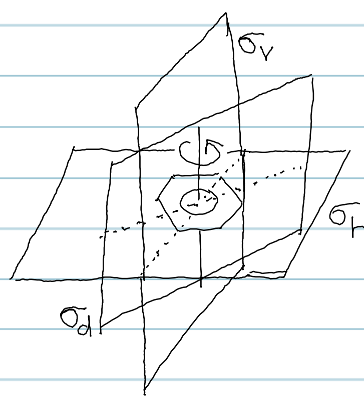
SO	SE	Bsp
Identität E	ganzes Molekül	CBrClFI 
n-zählige Rotation (360°/n)	n-zählige Rotationsachse C_n	H_2O : C_2 
	größtes n → Hauptdrehachse C_6H_6: C_6	 C_6, C_2, C_3

Spiegelung — Spiegelebene
Symmetrieebene σ

$\sigma \parallel$ Hauptdrehachse : σ_v — NH_3, H_2O

$\sigma \perp$ " : σ_h

σ zw. 2 C_2-Achsen : σ_d



Inversion (Punktspiegel.) — Inversionszentrum i — ~~H_2O~~, ~~NH_3~~, C_6H_6 ✓

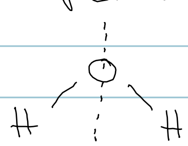
n-zählige Drehspiegelung — n-zählige Drehspiegelachse S_n

1. Rotation 360°/n — $S_1 = \sigma$ — C_6H_6
2. Spiegelung $\sigma \perp C$ — $S_2 = i$ — C_6H_6

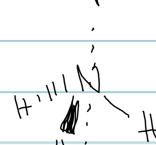
S_3 — C_6H_6

→ Bestimmung von Punktgruppen
Beispiele

Konsequenzen
- Polarität: permanentes Dipolmoment



C_{2v}



C_{3v}

D_{6h}

$D_{\infty h}$

↳ Dipolmoment entlang C-Achse
↳ C_n, C_{nv}, C_s

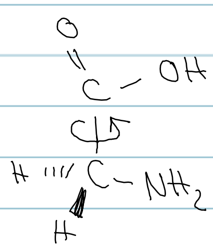
– Chiralität: bewirkt optische Aktivität
↳ keine Drehspiegelachse S_n

$S_1 = \sigma$

$S_2 = i$

⋮

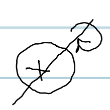
Glycin



2.2 Symmetrie in der MO-Theorie

z.B. 2-atomige Moleküle: σ, π } Symmetrie-
viel-atomige Moleküle: a_1, e_g, t_{2g} } eigenschaften MO's

Orbitale σ



π

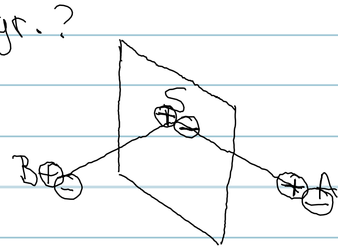
„Charaktertafel"

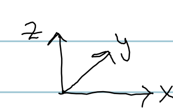
	C_2
σ	1
π	−1

Charaktere χ

z.B. SO_2 Punktgr.?

p_y – Orbitale (Basis)





σ_v': $(p_S, p_A, p_B) \longrightarrow (p_S, p_B, p_A)$
↳ Darstellung von SO durch Matrix

$$(p_S, p_B, p_A) = (p_S, p_A, p_B)\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix} = (p_S, p_A, p_B)\underbrace{D(\sigma_v')}_{\text{Matrixdarstellung der Operation } \sigma_v'}$$

$$D(C_2) = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ 0 & -1 & 0\end{pmatrix} \qquad D(\sigma_v') = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}$$

$$D(\sigma_v) = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$D(E) = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$D(E), D(C_2), D(\sigma_v), D(\sigma_v')$: Matrixdarstellung Γ für gewählte Basis $\longrightarrow \Gamma^{(3)}$

↳ D sind blockdiagonal $\begin{pmatrix} & 0 & 0\\ 0 & & \\ 0 & & \end{pmatrix}$

↳ p_S wird durch keine SO mit p_A, p_B gemischt!

p_S: $D(E) = 1$ $\quad D(C_2) = 1$ $\quad D(\sigma_v) = 1$ $\quad D(\sigma_v') = 1 \longrightarrow \Gamma^{(1)}$

p_A, p_B: $D(E) = \begin{pmatrix}1 & \\ & 1\end{pmatrix}$ $\quad D(C_2) = \begin{pmatrix} & -1\\ -1 & \end{pmatrix}$ $\quad D(\sigma_v) = \begin{pmatrix}-1 & \\ & -1\end{pmatrix}$ $\quad D(\sigma_v') = \begin{pmatrix} & 1\\ 1 & \end{pmatrix}$

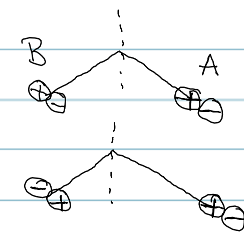
$\longrightarrow \Gamma^{(2)}$

↳ $\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}$ (Reduktion)

$\Gamma^{(2)}$ reduzieren

↳ neue Basis: Linearkombination: $p_1 = p_A + p_B$

$p_2 = p_A - p_B$



p_1

p_2

$$\left.\begin{aligned} D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \\ D(C_2) &= \begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \\ D(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \\ D(\sigma_v') &= \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \text{blockdiagonal}$$

$p_1 : D(E) = 1 \quad D(C_2) = -1 \quad D(\sigma_v) = -1 \quad D(\sigma_v') = 1 \longrightarrow \Gamma^{(1)}$

$p_2 : D(E) = 1 \quad D(C_2) = 1 \quad D(\sigma_v) = -1 \quad D(\sigma_v') = -1 \longrightarrow \Gamma^{(1)'}$

SO

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
	1	1	−1	−1
	1	−1	−1	1

irreduzible Darstellungen