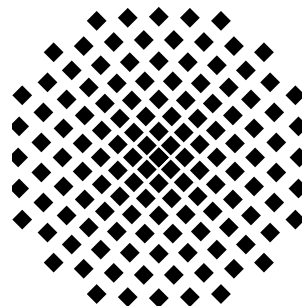


Gruppentheorie und Symmetrie in der Chemie

Martin Schütz

Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart



Stuttgart, 18. Juli 2002

Permutationsoperatoren

- Permutationen ändern die Reihenfolge einer geordneten Menge von Objekten (z.B. durchnummerierte Kerne in einem Molekül)
 - Die Transposition (13) vertauscht die Elemente 1 und 3 der geordneten Menge $\underline{213}$: $(13)\underline{213} = \underline{231}$
 - Der Zyklus (123) vertauscht Element 1 mit 2, 2 mit 3, und 3 mit 1: $(123)\underline{321} = \underline{132}$
 - Es gilt: $(12) \equiv (21)$, $(123) \equiv (231) \equiv (312)$
- Nacheinanderausführen von Permutationsoperatoren:
 - $(132)(23)\underline{123} = (132)\underline{132} = \underline{321} = (13)\underline{123} \Rightarrow (132)(23) = (13)$
 - $(123)(132) = E \Rightarrow (132) = (123)^{-1}$ (Identität, Inverse Elemente)
 - \Rightarrow Multiplikationstabellen, Gruppen
- Alle Zyklen sind zerlegbar in ein Produkt von Transpositionen
Bsp.: $(15432)(67) = (15)(54)(43)(32)(67)$
(un)geradzahlige Anz. Transpositionen \Rightarrow (un)gerade Parität
wichtig im Zusammenhang mit Bose-Einstein/Fermi-Dirac Statistik

Complete Nuclear Permutation Group (CNP)

- **Beispiel: CNP von CH₃F:** Die 3 H-Kerne von CH₃F (mit 1, 2 und 3 durchnummeriert) können vertauscht werden

⇒ Die CNP von CH₃F ist die \mathcal{S}_3 Gruppe, $\mathcal{G}^{\text{CNP}} = \mathcal{S}_3^{(\text{H})}$

- **Generell:** Für ein Molekül mit nur einem Satz von n Kernen gleichen Typs entspricht die CNP der \mathcal{S}_n Gruppe (mit Ordnung $n!$)

- **Beispiel: CNP von C₂H₄:** Die 4 H-Kerne sowie die 2 C-Kerne können vertauscht werden

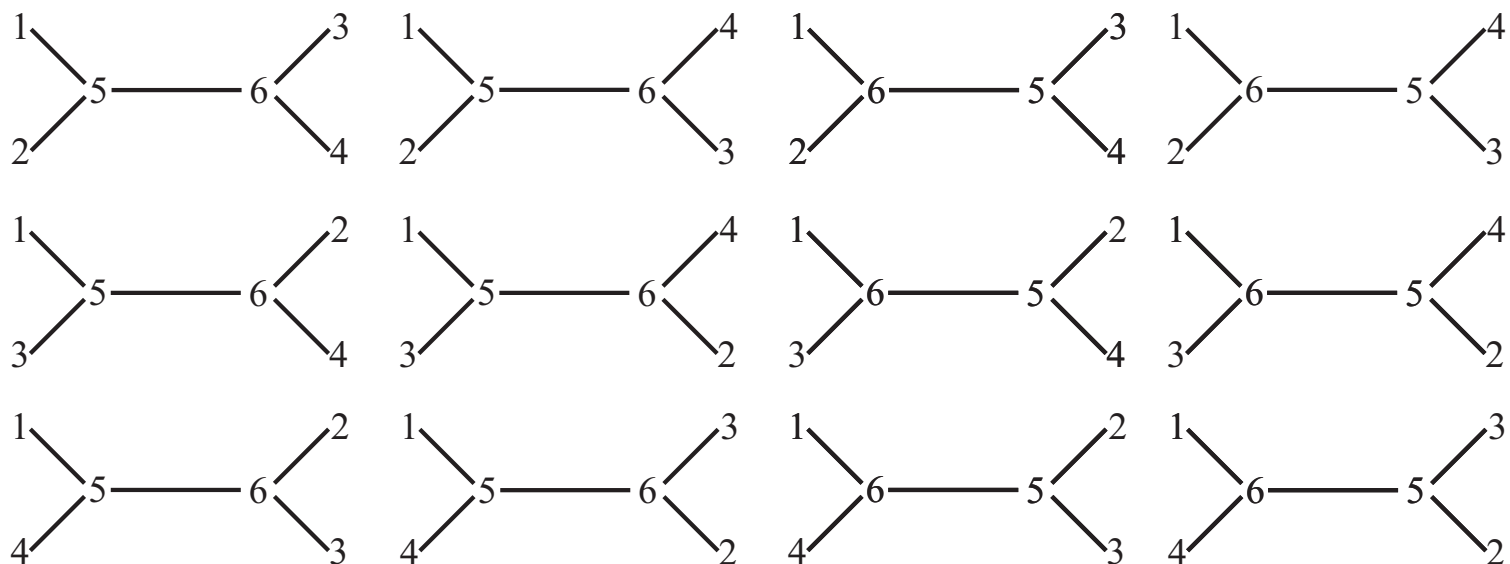
⇒ $\mathcal{G}^{\text{CNP}} = \mathcal{S}_4^{(\text{H})} \otimes \mathcal{S}_2^{(\text{C})}$ mit Ordnung $4! \times 2! = 48$ (\mathcal{G}^{48} Gruppe)

- **Generell:** Für ein Molekül mit mehreren Sätzen von Kernen gleichen Typs entspricht die CNP der *direkten Produktgruppe* aus den entsprechenden Permutationsgruppen \mathcal{S}_n :

$$\mathcal{G}^{\text{CNP}} = \mathcal{S}_n \otimes \mathcal{S}_m \dots$$

Versionen eines Moleküls, Bsp. C_2H_4

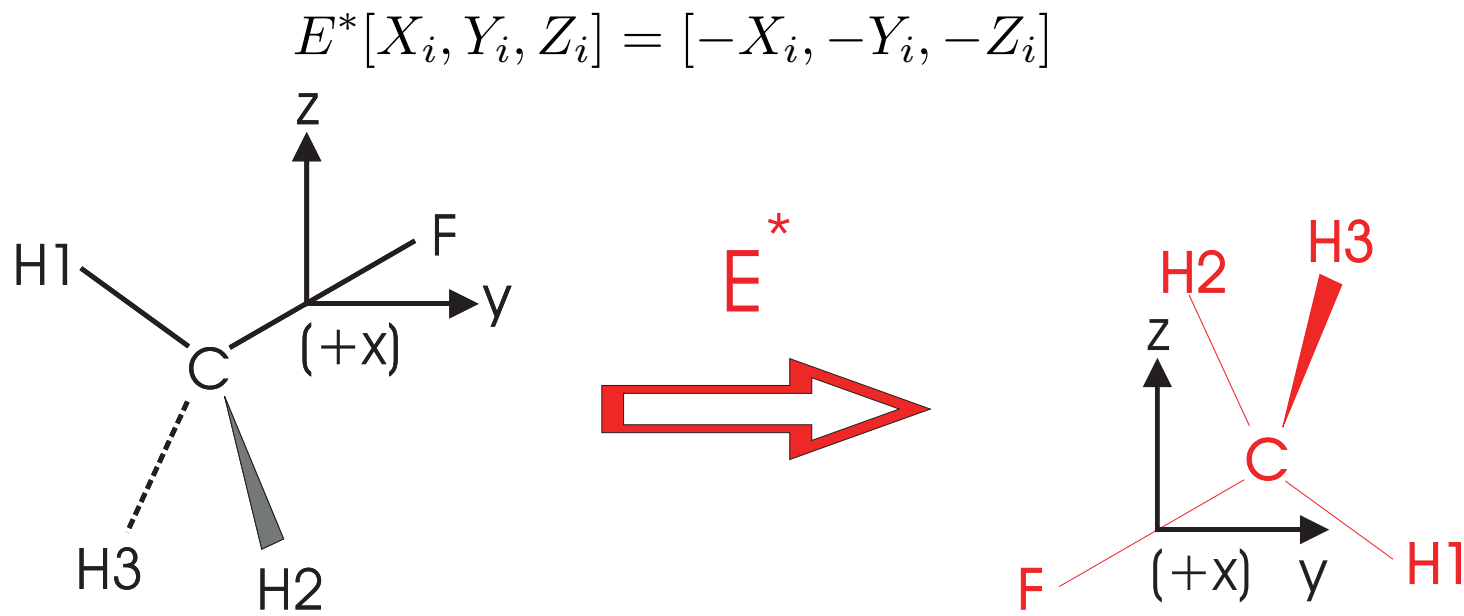
Die 12 Versionen des C_2H_4 Moleküls, erzeugt durch \mathcal{G}^{48}



- Versionen eines Moleküls: Anordnungen der Kerne, die sich **nicht** durch Rotationen im Raum ineinander überführen lassen
- Die Untergruppe $\{E, (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56)\} \subset \mathcal{G}^{48}$ führt die 1. Version in **keine** der anderen Versionen des Moleküls über (Version 1 ist **invariant** bezüglich dieser Untergruppe).

Der Inversionsoperator E^*

- Neben den Permutationsoperatoren (die Kerne gleichen Typs im Molekül permutieren) muss noch der *Inversionsoperator* E^* eingeführt werden.
- Der Inversionsoperator E^* invertiert die räumlichen Koordinaten **aller Partikel (Kerne und Elektronen)** bezüglich des *raumfesten* KS
- Nach Abseparation der Translation:
Ursprung des KS Schwerpunkt des Moleküls



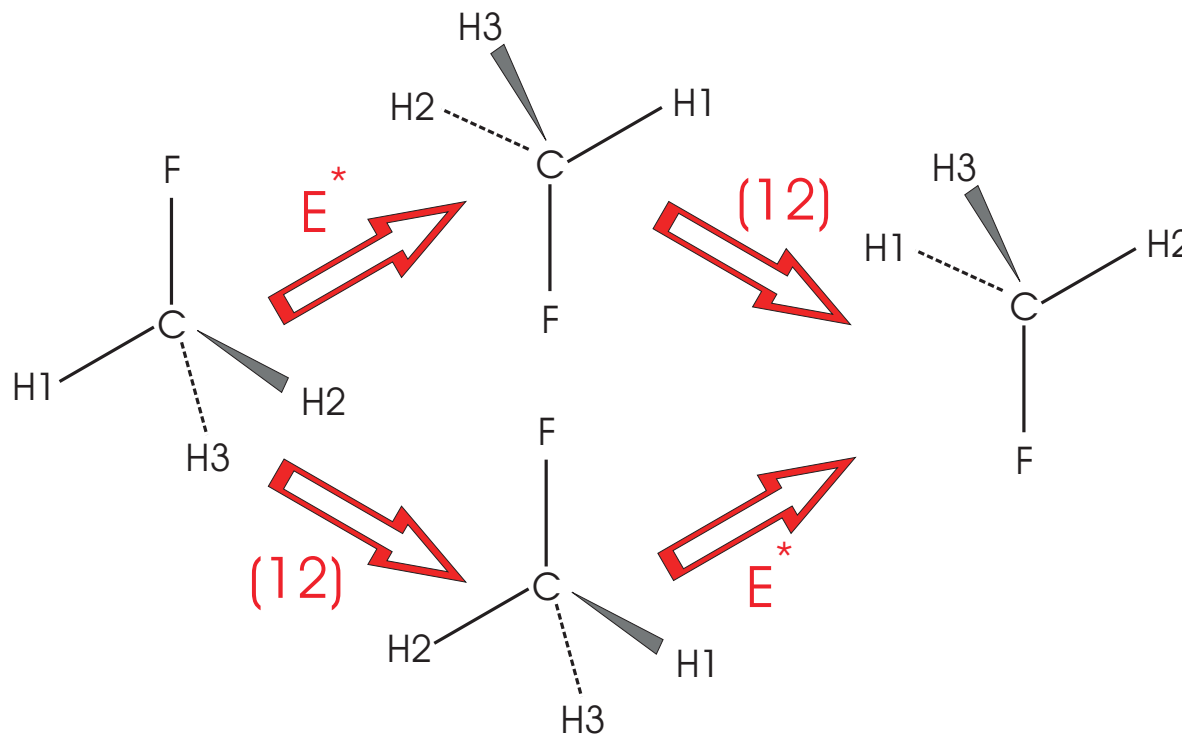
Kombination von CNP mit Inversion (CNPI Gruppe)

- **Beispiel: CH₃F**

$$(12)E^*[X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, X_3, Y_3, Z_3, X_F, Y_F, Z_F]$$

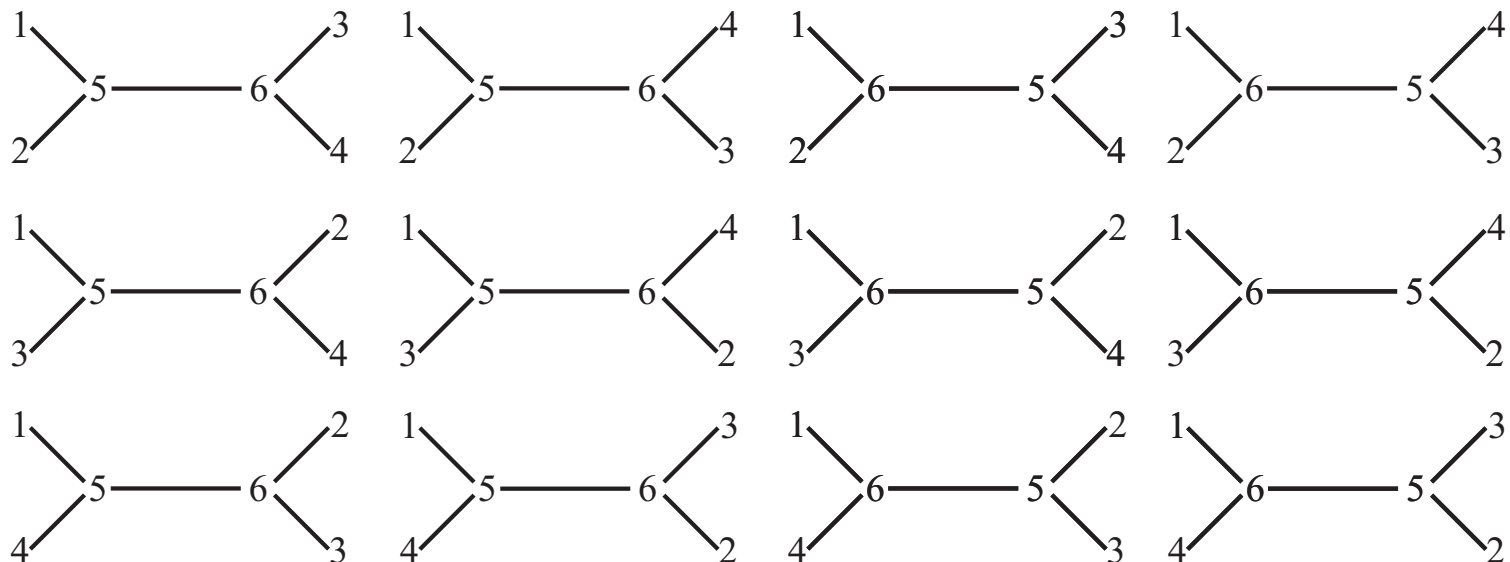
$$= [-X_2, -Y_2, -Z_2, -X_1, -Y_1, -Z_1, -X_3, -Y_3, -Z_3, -X_F, -Y_F, -Z_F]$$

- Permutationsoperatoren kommutieren mit E^* : $(12)E^* = E^*(12) = (12)^*$



Die CNPI (Complete Nuclear Permutation Inversion) Gruppe

- **Beispiel: CNP von C_2H_4 :** $\mathcal{G}^{CNPI} = \mathcal{S}_4^{(H)} \otimes \mathcal{S}_2^{(C)} \otimes \mathcal{E}$
mit Ordnung $4! \times 2! \times 2 = 96$ (\mathcal{G}^{96} Gruppe)



- Die Untergruppe $\{E, (12)(34), (13)(24)(56), (14)(23)(56), E^*, (12)(34)^*, (13)(24)(56)^*, (14)(23)(56)^*\} \subset \mathcal{G}^{96}$
führt Version 1 in **keine** der anderen Versionen über
- Diese Untergruppe wird $\mathcal{D}_{2h}(M)$ genannt, und ist *isomorph* zur Punktgruppe $\mathcal{D}_{2h} = \{E, C_2(z), C_2(y), C_2(x), \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_{xy}, i\} \dots$

CNPI Gruppen

- Die CNPI Gruppe eines Moleküls ist gegeben durch die chemische Formel
 - Die Elemente der CNPI Gruppe kommutieren alle mit dem Hamiltonoperator
- ⇒ Die CNPI Gruppe ist eine *Symmetriegruppe* des Moleküls und die Irreps der CNPI Gruppe können demnach zur Klassifizierung der Eigenzustände und Energielevels herangezogen werden

- **Nachteile:** Die Ordnung der CNPI Gruppe wächst sehr schnell

H ₂	$2! \times 2 = 4$	H ₂ O	$2! \times 2 = 4$	BF ₃	$3! \times 2 = 12$
CH ₄	$4! \times 2 = 48$	C ₂ H ₄	$4! \times 2! \times 2 = 96$	SF ₆	$6! \times 2 = 1440$
C ₂ H ₅ OH	$6! \times 2! \times 2 = 2880$	C ₆ H ₆	$6! \times 6! \times 2 = 1036800$	C ₆₀	$60! \times 2 \approx 10^{82}$

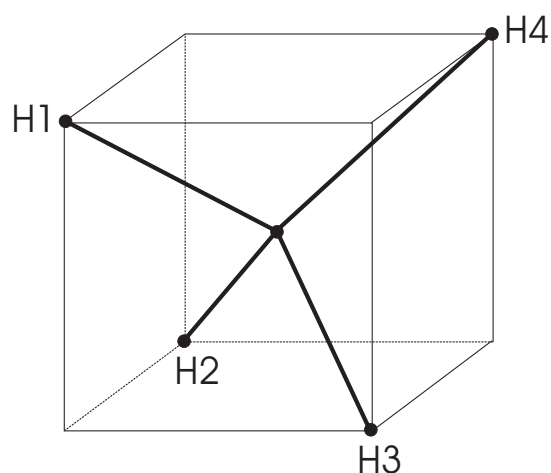
- *Strukturelle Entartungen* treten auf aufgrund der verschiedenen Versionen eines Moleküls

⇒ Man arbeitet mit *geeigneten Untergruppen* der CNPI Gruppe
→ (“Molecular Symmetry” (MS) Groups

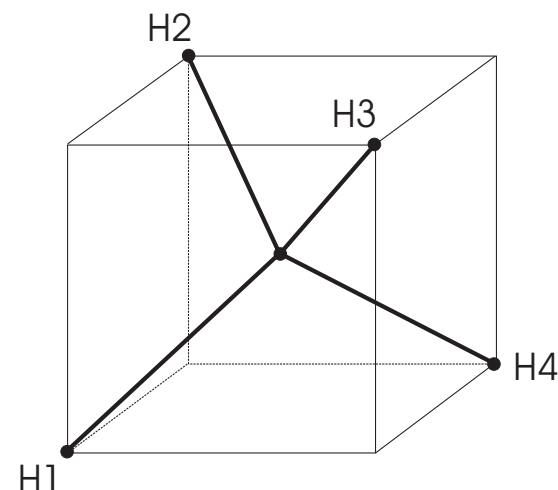
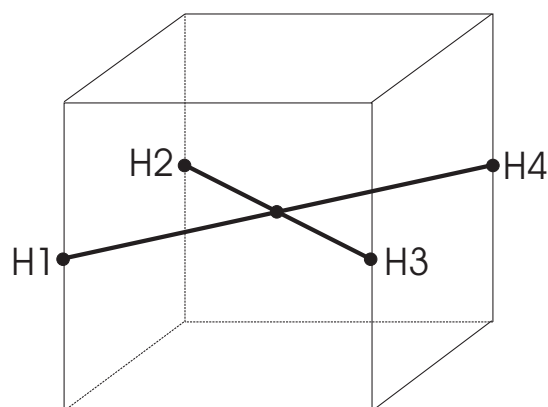
“Molecular Symmetry” (MS) Groups

- *Versionen*: können nicht durch Rotation im Raum ineinander übergeführt werden (Deformation des Moleküls, Potentialbarriere muss überwunden werden)

Bsp.: Die beiden Versionen des Methanmoleküls



(R)



(L)

- CNPI Gruppe hat Ordnung 48
- ⇒ Doppelminimumpotential mit sehr hoher Barriere, Tunneln kann experimentell nicht aufgelöst werden
- ⇒ 2-fache *Strukturelle Entartung* der Vibrationszustände

“Molecular Symmetry” (MS) Groups

- Je höher die “Symmetrie” des Moleküls, desto geringer die Anzahl der Versionen, und damit der strukturellen Entartung (hätte Methan 4 unterschiedliche Bindungslängen, so wäre die strukturelle Entartung 48 statt 2).
 - Für die Klassifizierung der Eigenzustände des Hamiltonoperators ist die strukturelle Entartung uninteressant, insofern das Interkonversions-Tunneln nicht experimentell aufgelöst werden kann.
- ⇒ Beschränkung auf geeignete Untergruppen der CNPI Gruppe, dessen Elemente “feasible”, d.h. dem Experiment zugänglich sind
→ *Molecular Symmetry” (MS) Groups.*
- MS Gruppen sind somit *dem Experiment angepasst*, man verwendet neben der chemischen Formel qualitative Informationen über die Energiehyperfläche des Moleküls.

Bsp.: MS Gruppe von Methan

- Beschränkung auf eine Version \longrightarrow alle Elemente der CNPI Gruppe, die die eine Version in die andere überführen, sind **nicht “feasible”**

\Rightarrow Alle Transpositionen und Viererzyklen der CNP Gruppe sind nicht “feasible”

\Rightarrow Die MS Gruppe von CH_4 besteht demnach aus den folgenden Elementen:

$$\begin{array}{l}
 E \quad (123) \quad (12)(34) \quad (1234)^* \quad (12)^* \\
 \quad (132) \quad (13)(24) \quad (1243)^* \quad (13)^* \\
 \quad (124) \quad (14)(23) \quad (1324)^* \quad (14)^* \\
 \quad (142) \quad \quad \quad (1342)^* \quad (23)^* \\
 \quad (134) \quad \quad \quad (1423)^* \quad (24)^* \\
 \quad (143) \quad \quad \quad (1432)^* \quad (34)^* \\
 \quad (234) \\
 \quad (243)
 \end{array}$$

also $\mathcal{T}_d(M) = \{E, 8(123), 3(14)(23), 6(1423)^*, 6(23)^*\}$ und ist isomorph zur Punktgruppe $\mathcal{T}_d = \{E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d\}$

Bsp.: Charaktertafel der MS Gruppe $\mathcal{T}_d(M)$

$\mathcal{T}_d(M)$	E	$8(123)$	$3(14)(23)$	$6(1423)^*$	$6(23)^*$
\mathcal{T}_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1

- Die Symmetrieeoperatoren in MS Charaktertafeln sind bezüglich einer bestimmten Version definiert
- Weitere Charaktertafeln zu diversen MS Gruppen können im Bunker Jensen "Molecular Symmetry and Spectroscopy" gefunden werden

Bsp.: MS Gruppe von NH₃

- $\mathcal{G}^{\text{CNPI}}(\text{NH}_3) = \{E, (12), (23), (13), (123), (132)\} \otimes \mathcal{E}$

- 2 Versionen (R) und (L) für NH₃

⇒ MS Gruppe für eine Version (ohne Inversionstunneln):

$$\mathcal{G}^{\text{MS}}(\text{NH}_3) = \{E, (123), (132), (12)^*, (23)^*, (13)^*\} = \mathcal{C}_{3v}(M)$$

⇒ MS Gruppe für beide Versionen (mit Inversionstunneln):

$$\mathcal{G}^{\text{MS}}(\text{NH}_3) = \mathcal{G}^{\text{CNPI}}(\text{NH}_3) \text{ (volle CNPI Gruppe)}$$

⇒ Im Unterschied zu Punktgruppen sind MS Gruppen auch auf *Tunnelprobleme* anwendbar, und sind somit **nicht auf starre Moleküle beschränkt**.

Molekulare Cluster

- MS Gruppen werden oft herangezogen zur Klassifizierung von Spektren molekularer Komplexe und Cluster
 - Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen ist Interkonversion zwischen Versionen via Tunneling “feasible”
- ⇒ **Full Cluster Tunneling (FCT) Group**: Untergruppe der CNPI Gruppe, wobei nur *intramolekulare* Deformationen der Monomere weggelassen werden.

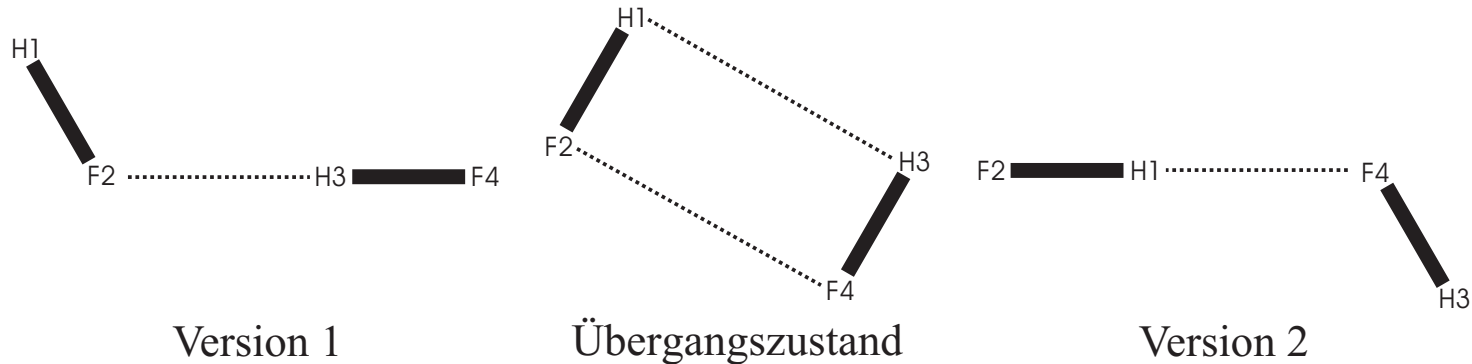
- **Bsp.: H₂ Dimer, H1H2-H3H4**: Alle Elemente der CNPI Gruppe “feasible” ausser denjenigen die zu Bindungsbruch der kovalenten Monomerbindungen führen, z.B. (13), (24)

$$\Rightarrow \mathcal{G}^{\text{FCT}}((\text{H}_2)_2) = \left\{ \begin{array}{cccccc} E & (12) & (12)(34) & (13)(24) & (1324) & \\ & (34) & & (14)(23) & (1432) & \end{array} \right\} \otimes \mathcal{E}$$

- Für (HD)₂ (H1D2-H3D4) fallen (12) und (34) weg, und man erhält

$$\mathcal{G}^{\text{FCT}}((\text{HD})_2) = \{E, (13)(24), E^*, (13)(24)^*\} = \mathcal{G}_4$$

Bsp.: (HF)₂



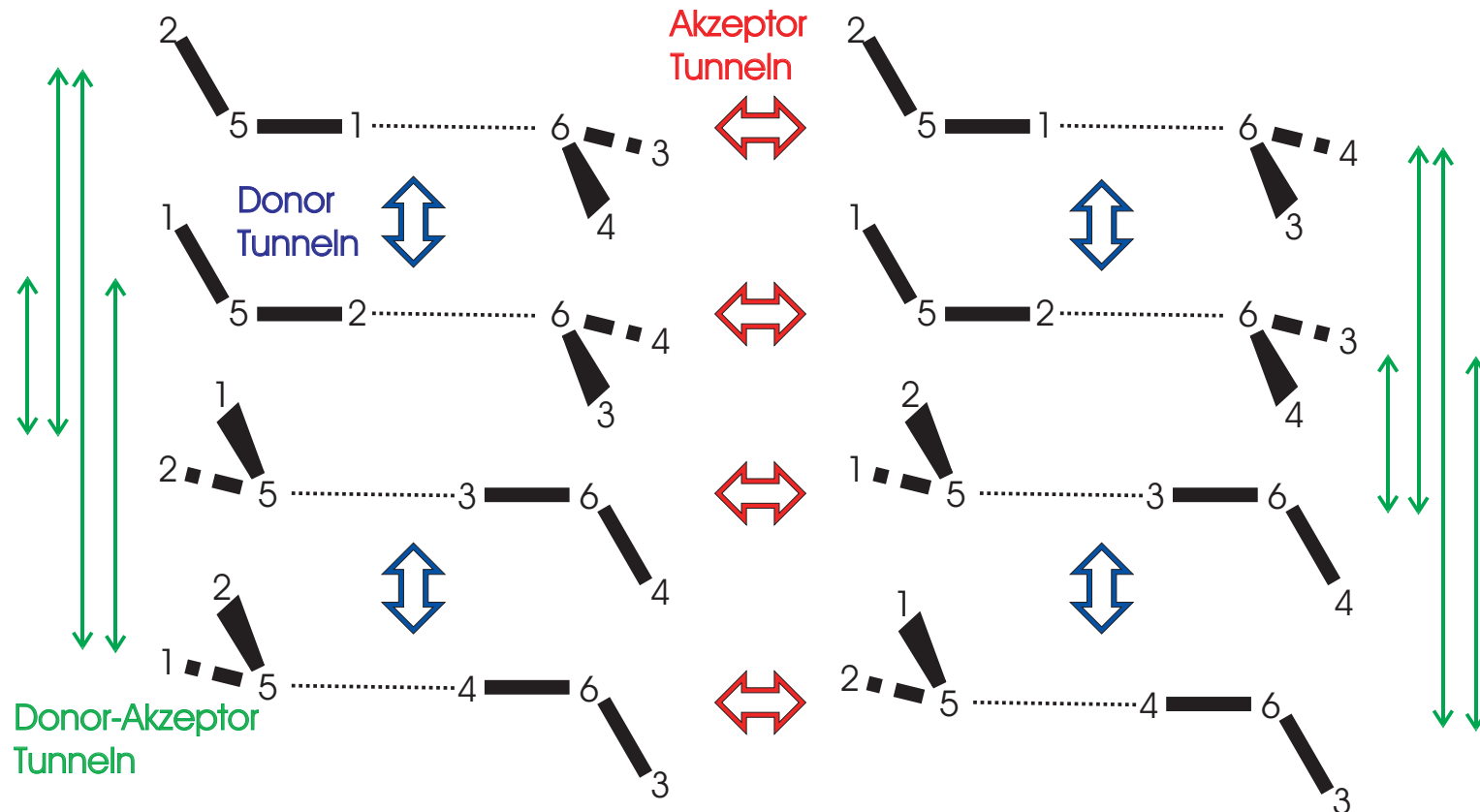
- Zwei Versionen
- Tunneln bricht alte und bildet neue H-Brückenbindung
- Tunneln “feasible”, gemessene Tunnelaufspaltung 0.65 cm^{-1} (Dyke, Howard, Klemperer (1972))

$$\Rightarrow \mathcal{G}^{\text{MS}}((\text{HF})_2) = \mathcal{G}^{\text{FCT}}((\text{HF})_2) = \{E, (13)(24), E^*, (13)(24)^*\} = \mathcal{G}_4$$

- Dieselbe MS Gruppe gilt auch für den Übergangszustand

⇒ MS Gruppen sind nicht auf starre Moleküle beschränkt

Bsp.: $(\text{H}_2\text{O})_2$, 8 Versionen generiert durch $\mathcal{G}^{\text{FCT}}((\text{H}_2\text{O})_2)$



- 3 Verschiedene Tunnelinterkonversionspfade:

1. **acceptor-tunneling**, barrier $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$
2. **donor-acceptor interchange**, barrier $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$
3. **donor-tunneling**, barrier $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$

Bsp.: (H₂O)₂

- **Alle Tunnelpfade “feasible”:**

⇒ $\mathcal{G}^{\text{MS}}((\text{H}_2\text{O})_2) = \mathcal{G}^{\text{FCT}}((\text{H}_2\text{O})_2)$ ist analog zu $\mathcal{G}^{\text{FCT}}((\text{H}_2)_2)$

$$\mathcal{G}^{\text{MS}}((\text{H}_2\text{O})_2) = \left\{ \begin{array}{cccc} E & (12) & (12)(34) & (13)(24)(56) & (1324)(56) \\ & (34) & & (14)(23)(56) & (1432)(56) \end{array} \right\} \otimes \mathcal{E} = \mathcal{G}_{16}$$

- **Alle Tunnelpfade nicht “feasible”:**
(starres Molekül, 8-fache Strukturelle Entartung)

$$\mathcal{G}^{\text{MS}}((\text{H}_2\text{O})_2) = \{E, (34)^*\} = \mathcal{C}_i(M)$$

- **nur acceptor-tunneling Pfad “feasible”:**
(4-fache Strukturelle Entartung)

$$\mathcal{G}^{\text{MS}}((\text{H}_2\text{O})_2) = \{E, (34), E^*, (34)^*\} = \mathcal{C}_{2v}(M)$$