Simmetria molecolare e i gruppi di simmetria puntuali

Outline

Elementi di simmetria e operazioni di simmetria

Definizioni

Operazione di simmetria

- Operazione su un oggetto tale che l'oggetto viene portato in una configurazione equivalente a quella iniziale.
  - Indistinguibile

Elemento di simmetria

- Entita' geometrica, rispetto alla quale una o piu' operazioni di simmetria possono essere definite.
  - Asse di rotazione.
  - Piano di simmetria.
  - Punto (centro) di inversione.

Elementi di simmetria e operazioni di simmetria

Definizioni

Elementi e operazioni

elemento	operazione/i	notazione
Piano di simm.	riflessione	σ
centro di inv.	inversione rispetto al punto	i
Asse di rot.	rot. attorno all'asse	C_n
Asse improprio	rot. + rif. in un piano $\perp$	S_n

Piani di simmetria e riflessioni

Considerazioni generali

Piani di simmetria

- Il piano deve passare attraverso l'oggetto.
- Se il piano coincide con il piano XY:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$

Piani di simmetria e riflessioni

Considerazioni generali

Piani di simmetria

- Atomi sul piano non vengono spostati.
- Atomi dello stesso tipo fuori dal piano occorrono in coppie.
- Se una molecola ha un solo atomo di una data specie, l'atomo deve stare sull'intersezione di tutti i piani di simmetria della molecola.
- Operazioni generate:
  - $\sigma^{2n+1} = \sigma$
  - $\sigma^{2n} = E$

Piani di simmetria e riflessioni

Esempi

- Molecole senza piani di simmetria:
  - numero dispari di tutti i tipi di atomi
  - non planari
  - SFClO
- Molecole con un numero infinito di piani di simmetria:
  - molecole lineari.
- Molecole con un piano di simmetria:
  - F_2SO, Cl_2SO ...
- Molecule con due piani di simmetria:
  - H_2O, CH_2Cl_2 (AB_2C_2 tetraedriche)
- Molecole con tre piani di simmetria:
  - NH_3 (AB_3 piramidali, eccetto che nello stato di transizione planare)

Piani di simmetria e riflessioni

Esempi

- Molecole con quattro piani di simmetria
  - AB_3 planari (SO_3^{2-}, CO_3^{-2}, BF_3, ...)
- Molecole con cinque piani di simmetria
  - Sistemi planari quadrati AB_4 ($PtCl_4^{2-}$, $AuCl_4^-$)
- Molecole con sei piani di simmetria
  - Sistemi AB_4 tetraedrici: AB_1B_2, AB_1B_3, AB_1B_4, AB_2B_3, AB_2B_4, AB_3B_4.

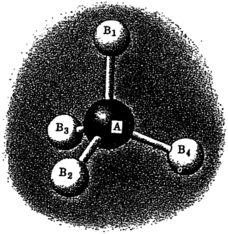
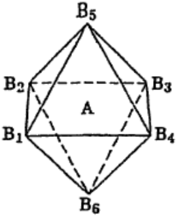


Figure 3.1 A tetrahedral AB_4 molecule.

Piani di simmetria e riflessioni

Esempi

- Molecole con nove piani di simmetria
  - Sistemi AB_6 ottaedrici.
  - Tre piani equivalenti: $AB_1B_2B_3B_4$, $AB_2B_4B_5B_6$, $AB_1B_3B_5B_6$.
  - Sei piani equivalenti, del tipo AB_5B_6 che biseca B_1–B_2 e B_3–B_4, ...



Centro di inversione e operazione di inversione

Considerazioni generali

centro di inversione

- Se l'origine coincide con il centro:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

- Solo un'atomo puo' essere al centro (l'unico non trasformato).
- Tutti gli altri atomi devono occorrere in coppie.
- Genera due operazioni:
  - $i^{2n+1} = i$
  - $i^{2n} = E$

Centro di inversione e operazione di inversione

Esempi

- Molecole ottaedriche AB_6.
- Molecole planari quadrate AB_4.
- Molecole planari *trans* AB_2C_2.
- Molecole lineari ABA.
- Etilene, Benzene.
- Molecole AB_4 tetraedriche non hanno un centro di inversione.

Assi di rotazione e rotazioni proprie

Considerazioni generali

Assi di rotazione di ordine *n*

- Il simbolo usato (anche per la corrispondente operazione) e' C_n.
- Un' asse C_n genera n operazioni:
  - $C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots, C_n^n = E$.
- Un numero arbitrario di atomi puo' giacere sull'asse
- Se un'atomo non giace sull'asse ci devono essere n-1 altri atomi dello stesso tipo.
  - n atomi in totale (atomi in posizioni equivalenti).

Assi di rotazione e rotazioni proprie

Considerazioni generali

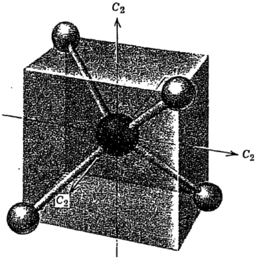
Operazioni di rotazione

- C_2 genera due operazioni
  - C_2, C_2^2=E
- Un' asse C_3 genera tre operazioni:
  - C_3, C_3^2=C_3^{-1}, C_3^3=E.
- Un' asse C_4 genera quattro operazioni:
  - C_4, C_4^2=C_2, C_4^3=C_4^{-1}, C_4^4 =E.
- Un' asse C_6 genera sei operazioni:
  - C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^{-1}, E.

Assi di rotazione e rotazioni proprie

Esempi

- Molecole senza assi di rotazione:
  - SFClO, F_2SO, Cl_2SO, ...
- Molecole con un asse di rotazione C_∞:
  - molecole lineari (tutti gli atomi giacciono sull'asse)
- Molecole con un asse di rotazione C_2:
  - H_2O, CH_2Cl_2, ...
- Molecule con tre assi C_2:
  - Etilene, C_2H_4, molecole AB_4 tetraedriche.



Assi di rotazione e rotazioni proprie

Esempi

- Molecole con assi di rotazioni C_3:
  - Molecole AB_3 piramidali e planari.
  - Asse passante per A e $\perp$ al piano dei tre B.
- Molecole AB_4 tetraedriche:
  - Quattro assi C_3, passanti per i legami A–B
- Molecole AB_6 ottaedriche:
  - Quattro assi passanti per i centri di due facce triangolari opposte e l'atomo A.

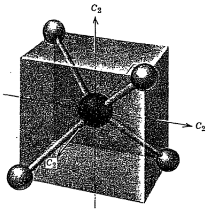
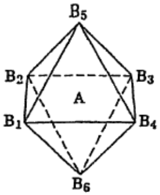


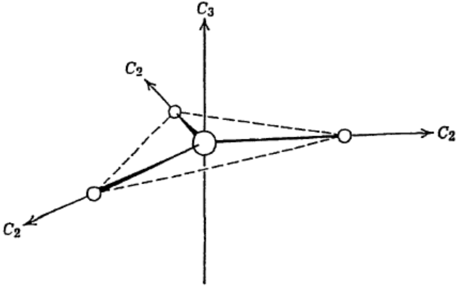
Figure 3.2 A tetrahedral molecule inscribed in a cube.



Assi di rotazione e rotazioni proprie

Esempi

Molecole planari AB_3



- Tre assi C_2 coincidenti con i legami A–B:
  - Conseguenza della presenza di un'asse $C_2 \perp$ all'asse verticale C_3.
  - Le operazioni relative al C_3 replicano altri elementi di simmetria.

Assi di rotazione e rotazioni proprie

Esempi

Molecole con assi di ordine superiore

- Ione $PtCl_4^{2-}$:
    - Asse verticale C_4 $\perp$ al piano molecolare.
    - Quattro assi C_2 nel piano dello ione molecolare.
- Anione ciclopentadienile, $C_5H_5^-$
    - Asse verticale C_5.
- Benzene
    - Asse di ordine 6, $\perp$ al piano molecolare
    - Sei assi C_2 nel piano molecolare (due set).

Assi di rotazione e rotazioni proprie

Relazioni generali con altre operazioni di simmetria

Assi $\perp$ e piani contenenti l'asse C_n, $n = 2, 3, 5, 7$

- C_n, n=2:
  - Assi $\perp$ e piani verticali sono portati su se stessi.
- C_n, n=3,5,7:
  - Vengono generati altri n-1 assi $\perp$ e piani verticali.

Assi $\perp$ e piani contenenti l'asse C_n, $n = 4, 6, 8$

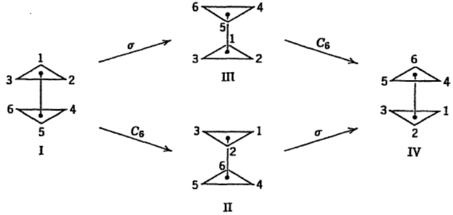
- L'esistenza di un piano verticale o asse $\perp$ C_2 richiede la presenza di un totale di $\frac{n}{2}$ di tali elementi.

Assi impropri e rotazioni improprie

Considerazioni generali

Rotazione impropria di ordine n

- Il simbolo usato (anche per la corrispondente operazione) e' S_n.
- L'operazione avviene in due steps:
  - Rotazione di $\frac{2\pi}{n}$ rispetto all' asse.
  - Riflessione in un piano $\perp$ all' asse.
- Esiste anche quando C_n e σ_h non sono elementi di simmetria dell'oggetto.
- L'ordine di C_n e σ_h non e' importante.



Assi impropri e rotazioni improprie

Considerazioni generali

Molecole AB_4 tetraedriche

- Tre assi S_4:
    - Coincidenti con gli assi C_2.

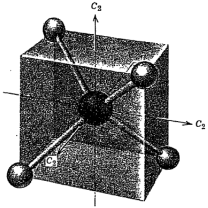
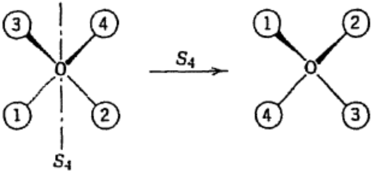


Figure 3.2 A tetrahedral molecule inscribed in a cube.



Operazioni generate dall'elemento S_n

Considerazioni generali

Asse improprio di ordine pari

- Assumiamo C_n lungo Z, σ nel piano XY: $[C_n, \sigma] = 0$.
- Un'asse improprio S_n genera le operazioni S_n, S_n^2, S_n^3, $\ldots$, S_n^n.
  - S_n^n=$(C_n\sigma)^n$=$C_n^n\sigma^n$=E, S_n^{n+1}=S_n, $\ldots$
  - S_n^m=C_n^m quando m e' pari
- Operazioni generate da S_6: S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, S_6^6
  - S_6^2=C_3; S_6^3=S_2=i; S_6^4=C_3^2; S_6^6=E.
  - La presenza di S_{2n} richiede l'esistenza di un'asse C_n.

Operazioni generate dall'elemento S_n

Considerazioni generali

Asse improprio di ordine dispari

- Richiede la presenza sia di σ_h che di C_n come elementi indipendenti:
  - $S_n^n = (C_n \sigma)^n = C_n^n \sigma^n = \sigma$.
  - $S_n = C_n \sigma$, C_n e' anche elemento di simmetria.
- S_n genera $2n$ operazioni:
  - $S_5 = C_5 \sigma$; $S_5^2 = C_5^2$; $S_5^3 = C_5^3 \sigma$; $S_5^4 = C_5^{-1}$; $S_5^5 = \sigma$
  - $S_5^6 = C_5$; $S_5^7 = C_5^2 \sigma$; $S_5^8 = C_5^3$; $S_5^9 = C_5^{-1} \sigma$; $S_5^{10} = E$

Prodotti di operazioni di simmetria

Approccio matriciale

$C_2(z)=C_2(y)C_2(x)$

$$C_2(x) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} C_2(y) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} C_2(z) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2(z) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Prodotti di operazioni di simmetria

Approccio matriciale

σ_d=C_4(z)σ(xz)

$$\sigma(xz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \; C_4(z) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \; \sigma_d = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_d = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Prodotti di operazioni di simmetria

Approccio matriciale

C_2'=$C_4(z)C_2(y)$

$$C_2(y) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \; C_4(z) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \; C_2' = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2' = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Prodotti di operazioni di simmetria

Approccio matriciale

$C_2(z)\sigma(xy)=\sigma(xy)C_2(z)=i$

$$C_2(z) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \sigma(xy) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Elementi di simmetria equivalenti e atomi equivalenti

Elementi di simmetria equivalenti

Elementi che sono tra loro relazionati da operazioni di simmetria del gruppo puntuale.

Esempio: Molecola trigonale planare AB_3

- I tre assi C_2 sono tra loro relazionati da rotazioni C_3 e C_3^2.
- I tre assi C_2 sono equivalenti.
- I tre piani verticali sono equivalenti:
  - Intersecano il piano molecolare lungo gli assi C_2.
  - Relazionati tra loro dalle rotazioni C_3 e C_3^2.

Elementi di simmetria equivalenti e atomi equivalenti

Elementi di simmetria equivalenti

Esempio: AB_4 planare quadrata

- Possiede quattro assi C_2 nel piano molecolare:
  - C_2 e C_2': assi B–A–B.
  - C_2'' e C_2''' bisecano gli angoli BAB.
- Possiede quattro piani di simmetria verticali:
  - Intersecano σ_h lungo gli assi C_2.
- C_2 e C_2' sono equivalenti (per rotazione C_4).
- C_2'' e C_2''' sono equivalenti tra loro.
- C_2 e C_2'' non sono elementi equivalenti.
- I piani verticali sono equivalenti a coppie: $\{\sigma_v, \sigma_v'\}$ e $\{\sigma_d, \sigma_d'\}$.

Elementi di simmetria equivalenti e atomi equivalenti

Elementi di simmetria equivalenti

- I tre piani σ_v in AB_3 (sia planare che trigonale piramidale) sono equivalenti:
  - NH_3, BF_3, ...
- I due piani σ_v in H_2O non sono equivalenti.
- I sei assi C_2 nel piano molecolare del Benzene non sono tutti equivalenti:
  - Assi C_2 che bisecano legami C–C opposti.
  - Assi C_2 che passano per C opposti.
- I sei piani σ_v non sono tra loro equivalenti.

Elementi di simmetria equivalenti e atomi equivalenti

Set di atomi equivalenti

- Appartengono necessariamente alla stessa specie chimica.
- Sono scambiati tra loro a seguito di una qualsiasi operazione di simmetria del gruppo puntuale.

Esempi

- Tutti gli atomi di H in CH_4, C_6H_6, C_2H_4, ciclopropano, ...
- Tutti gli atomi di F in SF_6.
- Tutti gli atomi di C in $Cr(CO)_6$.
- Tutti gli atomi di O in $Cr(CO)_6$.
- I tre atomi di F in posizione equatoriale in PF_5.
- I due atomi di F in posizione assiale in PF_5.

Elementi di simmetria e operazioni

Principi generali

Prodotti

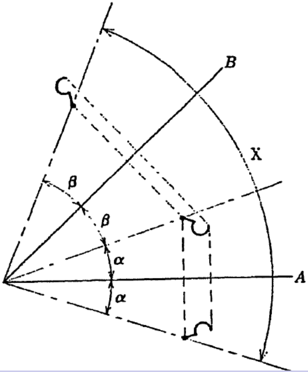
- Il prodotto di due rotazioni proprie e' una rotazione propria (gruppo delle rotazioni).
- Il prodotto di due riflessioni in piani A e B che si intersecano ad un angolo ϕ_{AB} e' equivalente a una rotazione attorno all'asse di intersezione, di un angolo $2\phi_{AB}$.
  - Esistono quindi in totale $n = \frac{2\pi}{2\phi_{AB}}$ piani verticali.
- Dati C_n e un piano verticale, esistono n di questi piani, separati di un'angolo $\phi = \frac{2\pi}{2n}$.
- Un'asse C_n con n pari e un piano $\sigma \perp C_n$ richiedono l'esistenza di i:
  - $C_{2n}^{n}\sigma = \sigma C_{2n}^{n} = C_2\sigma = \sigma C_2 = i$
  - $C_{2n}^{n}i = iC_{2n}^{n} = C_2 i = iC_2 = \sigma$.

Elementi di simmetria e operazioni

Principi generali

Prodotti

Il prodotto di due rotazioni C_2 rispetto a due assi C_2 che si intersecano ad un'angolo θ, e' una rotazione rispetto ad un'asse $\perp$ al piano degli assi C_2 di un'angolo 2θ.



Elementi di simmetria e operazioni

Principi generali

Regole di commutazione

- Due rotazioni rispetto allo stesso asse:
  - $C_n^k C_n^l = C_n^{(k+l)}$
- Riflessioni rispetto a piani perpendicolari: $\sigma(xy)\sigma(yz) = \sigma(yz)\sigma(xy)$

$$\hat{\sigma}(xy) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \hat{\sigma}(yz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\sigma}(xy)\hat{\sigma}(yz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = C_2(y)$$

Elementi di simmetria e operazioni

Principi generali

Regole di commutazione

- Inversione e ogni riflessione o rotazione
- Due rotazioni C_2 attorno ad assi perpendicolari: $C_2(x)C_2(y) = C_2(y)C_2(x)$

$$\hat{C}_2(x) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \hat{C}_2(y) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2(x)\hat{C}_2(y) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = C_2(z)$$

- Rotazione e riflessione in un piano $\perp$ all'asse di rotazione.

Isomerismo ottico

Generalita'

Operazioni generatrici

Ogni operazione di simmetria puo' essere espressa in termini di rotazioni proprie o improprie:

- $\sigma = E\sigma = C_1^1\sigma = S_1$
- $i = S_2$

Supponiamo $\sigma = \sigma(xy)$ e $C_2 = C_2(z)$.

$$\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(z) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \hat{i}$$

Molecole dissimmetriche

Definizione e proprieta'

Molecole dissimmetriche vs asimmetriche

- Molecole asimmetriche: molecole che non posseggono elementi di simmetria (gruppo puntuale C_1)
- Molecole dissimmetriche: molecole non sovrapponibili alla loro immagine speculare.
- Tutte le molecole asimmetriche sono dissimmetriche.
- La proposizione inversa non e' necessariamente vera.

Condizione necessaria e sufficiente: Molecole dissimmetriche non hanno elementi di simmetria S_n.

Isomerismo ottico

Molecole dissimmetriche non hanno elementi di simmetria S_n

Proposizione inversa

Se esiste un'asse S_n la molecola non puo' essere dissimmetrica.

- Se esiste S_n di ordine dispari, allora σ e' un elemento di simmetria.
- Se esiste S_n di ordine pari e σ non esiste indipendentemente:

$$S_n = C_n\sigma \Longrightarrow C_n^{-1}S_n = C_n^{-1}C_n\sigma = \sigma$$

  - Una rotazione non puo' cambiare la struttura, ma riorienta solamente la molecola.

Isomerismo ottico

Molecole dissimmetriche non hanno elementi di simmetria S_n

Proposizione diretta

Se la molecola non e' dissimmetrica, esiste un'asse S_n .

- L'immagine speculare deve essere prodotta dalle operazioni di simmetria del gruppo.
  - Non possono essere semplici rotazioni proprie $\Longrightarrow$ operazioni S_n.
- Assi S_n con n dispari generano una operazione di riflessione.
- Asse S_2:

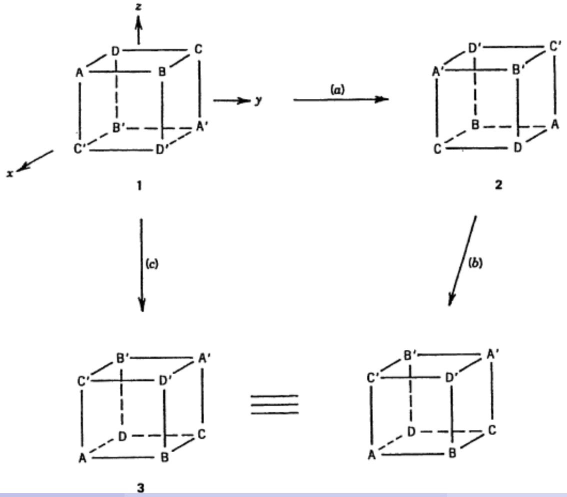
$$S_2 = C_2\sigma = i \Longrightarrow \sigma = C_2^{-1} i$$

$$\hat{C}_2^{-1}(z)\hat{i} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \hat{\sigma}(xy)$$

Isomerismo ottico

Molecole dissimmetriche non hanno elementi di simmetria S_n

Molecole con assi S_2 non sono dissimmetriche



Isomerismo ottico

Molecole dissimmetriche non hanno elementi di simmetria S_n

Proposizione diretta

Se la molecola non e' dissimmetrica, esiste un'asse S_n .

- Asse S_4:

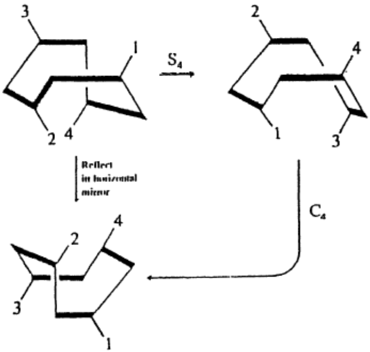
$$S_4 = C_4\sigma \Longrightarrow \sigma = C_4^{-1}S_4$$

$$\hat{C}_4^{-1}(z)\hat{S}_4 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \hat{\sigma}(xy)$$

Isomerismo ottico

Molecole dissimmetriche non hanno elementi di simmetria S_n

Molecole con assi S_4 non sono dissimmetriche



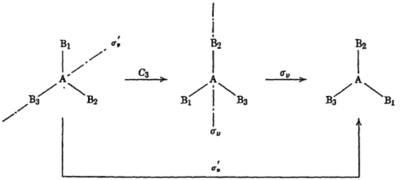
1,3,5,7-tetrametilcicloottatetraene.

Gruppi di simmetria puntuali

Generalita'

Set completi di operazioni di simmetria

Per una data molecola, possiamo compilare una lista di tutte le operazioni di simmetria compatibili con gli elementi di simmetria molecolare



Molecola planare AB_3

- $E, C_3, C_3^{-1}, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3, S_3^2$.
- Questo insieme e' chiuso rispetto all'operazione di moltiplicazione (composizione) di operazioni.

Gruppi di simmetria puntuali

Generalita'

Set completi di operazioni di simmetria

- L'operazione E esiste in ogni set.
- La moltiplicazione (composizione) di operazioni e' associativa
- Ogni operazione possiede un'inversa:
  - $\sigma^{-1} = \sigma$, $i^{-1} = i$
  - $(C_n^m)^{-1} = C_n^{n-m}$
  - L'operazione S_n^m possiede sempre un' inversa:

n	m	inv.
p	p	$S_n^{(n-m)}$
p	d	$S_n^{(n-m)}$
d	p	$C_n^{(n-m)}$
d	d	$S_n^{(2n-m)}$

Gruppi di simmetria puntuali

Notazione per i gruppi puntuali: simboli di Schönflies

Gruppi senza assi di rotazione propri o impropri

- Gruppo C_1: $\{E\}$
  - Nessun elemento di simmetria: molecole asimmetriche.
- Gruppo C_s: $\{E, \sigma\}$.
  - σ come unico elemento di simmetria.
- Gruppo C_i: $\{E, i\}$.
  - i come unico elemento di simmetria.

Gruppi di simmetria puntuali

Notazione per i gruppi puntuali: simboli di Schönflies

Gruppi con un'asse di rotazione proprio o improprio

- Gruppo C_n: $\{C_n, C_n^2, \ldots, C_n^{n-1}, E\}$
  - C_n come unico elemento di simmetria.
  - Gruppo ciclico (abeliano) di ordine n.
- Gruppo S_n ($n > 2$ pari): $\{S_n, C_{\frac{n}{2}}, S_n^3, \ldots, S_n^{n-1}, E\}$.
  - Consiste di n operazioni, includendo quelle generate da $C_{\frac{n}{2}}$.
- Gruppo C_{nh}(S_n, n dispari)
  - Consiste di $2n$ operazioni, includendo quelle generate da C_n e σ_h.

Gruppi di simmetria puntuali

Notazione per i gruppi puntuali: simboli di Schönflies

Gruppi con due o piu' elementi di simmetria

- Gruppo D_n
  - Asse C_n e n assi $\mathrm{C}_2 \perp$ a C_n.
  - Gruppo di ordine $2n$: $\{C_n, C_n^2, \ldots, E\}$ e le n rotazioni C_2.
- Gruppo C_{nh}
  - Consiste di $2n$ operazioni, ottenute aggiungendo all'asse verticale C_n un piano σ_h.
  - n operazioni aggiuntive: $\{E\sigma_h, C_n\sigma_h \equiv S_n, \ldots, C_n^m\sigma_h, \ldots\}$
  - $\mathrm{C}_n^m\sigma_h = \sigma_h\mathrm{C}_n^m$.
- Gruppo C_{nv}
  - n dispari: set di n piani σ_v equivalenti.
  - n pari: set di $\frac{n}{2}$ piani equivalenti σ_v e $\frac{n}{2}$ piani σ_d (piani diedri).

Gruppi di simmetria puntuali

Notazione per i gruppi puntuali: simboli di Schönflies

Gruppo D_{nh}: ottenuto aggiungendo σ_h a D_n

- $\sigma_h C_n$ origina $n-1$ (n pari) operazioni S_n^m (incl. $C_{\frac{n}{2}}$).
- $\sigma_h C_n$ origina $n-1$ (n dispari) operazioni S_n^m.
- $\sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h = \sigma_v$ che contiene C_2:

$$\hat{C}_2(x)\hat{\sigma}_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma(xz)$$

- $\sigma_h C_2 = \sigma_v \implies C_2 = \sigma_h \sigma_v$
- C_n, σ_h, $n(\sigma_v)$ sono anche generatori.
- E, n-1 C_n^m, n C_2, n σ_v, n-1 rotazioni improprie, σ_h ($4n$ elementi).

Gruppi di simmetria puntuali

Notazione per i gruppi puntuali: simboli di Schönflies

Gruppo D_{nd}: ottenuto aggiungendo $n\sigma_d$ a D_n

- σ_d: piani diedri, bisecano coppie di assi C_2.
- n operazioni generate da prodotti del tipo $\sigma_d C_2$.
  - Operazioni generate da asse S_{2n} collineare con C_n.
- 4n elementi (operazioni) in totale.

Gruppi di simmetria puntuali

Notazione per i gruppi puntuali: simboli di Schönflies

Gruppi delle molecole lineari: $C_{\infty v}$ e $D_{\infty h}$

- Asse molecolare e' asse C_∞
- ∞ piani verticali σ_v
- Molecole che possiedono un centro di inversione:
  - Del tipo A–B–A (A atomo o gruppo di atomi)
  - Elementi di simmetria addizionali sono i, σ_h, ∞ C_2 $\perp$ all'asse molecolare e che passano per il centro.
  - Gruppo $D_{\infty h}$.
- Molecole senza centro di inversione:
  - Del tipo A–B–C.
  - Non ci sono altri elementi di simmetria
  - Gruppo $C_{\infty v}$.

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Solidi platonici

Sono le simmetrie dei poliedri convessi regolari (gli assi di simmetria sono $\perp$ alle loro facce)

- Tetraedro: quattro facce triangolari: quattro assi C_3 che si intersecano nel centro del solido.

I cinque poliedri convessi regolari

Hanno le seguenti caratteristiche:

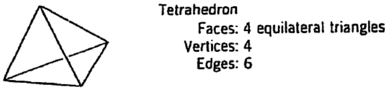
- Le facce (equivalenti) sono poligoni regolari.
- I vertici sono equivalenti.
- I lati sono equivalenti.

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Solidi platonici

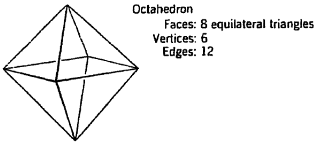
I poliedri convessi regolari sono al massimo 5

- In un vertice del poliedro devono convergere almeno tre poligoni regolari non coplanari (Somma degli angoli $< 360°$).
- Tre triangoli equilateri.



tetraedro

- Quattro triangoli equilateri.



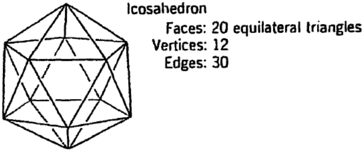
ottaedro

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Solidi platonici

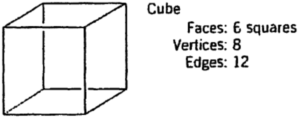
I poliedri convessi regolari sono al massimo 5

- Cinque triangoli equilateri.



icosaedro

- Tre quadrati.



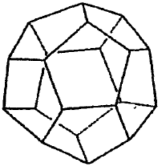
cubo

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Solidi platonici

I poliedri convessi regolari sono al massimo 5

- Tre pentagoni.



Dodecahedron
Faces: 12 regular pentagons
Vertices: 20
Edges: 30

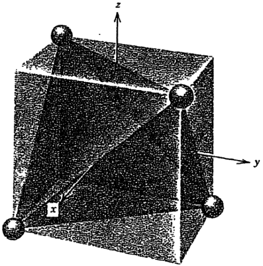
dodecaedro

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Tetraedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Tre assi S_4 coincidenti con gli assi x, y, z.
  - Operazioni generate: S_4, $S_4^2 = C_2$, S_4^3.
- Tre assi C_2 collineari con gli assi S_4.
- Quattro assi C_3.
  - Operazioni generate: C_3, $C_3^2 = C_3^{-1}$.



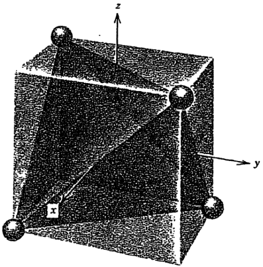
Tetraedro inscritto in un cubo

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Tetraedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Sei piani σ_d.
- Gruppo T_d.
  - 24 operazioni (raggruppate in classi): E, $8C_3$,$3C_2$,$6S_4$, $6\sigma_d$



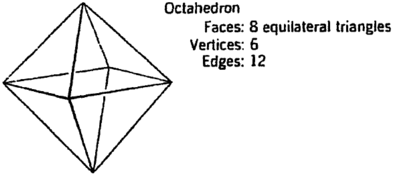
Tetraedro inscritto in un cubo

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Ottaedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Tre assi S_4 passanti per vertici opposti.
  - Operazioni generate: S_4, S_4^2=C_2, S_4^3.
- Tre assi C_2 collineari con gli assi S_4.
- Tre assi C_4 collineari con gli assi S_4 e C_2.
  - Operazioni generate: C_4, C_4^2=C_2, C_4^3
- Sei assi C_2' che bisecano lati opposti.
  - Operazioni generate: C_2'.



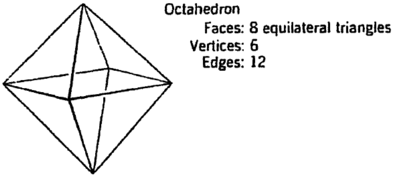
Ottaedro

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Ottaedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Quattro assi S_6 passanti per coppie di facce opposte.
  - Operazioni generate: S_6, C_3 S_6^3=i, C_3^{-1}, S_6^5.
- Quattro assi C_3 collineari con gli assi S_6.
- Centro di inversione, i.
- Tre piani di simmetria σ_h che passano per quattro vertici.
  - Operazioni generate: σ_h.



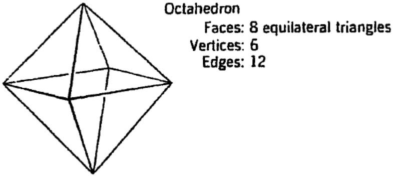
Ottaedro

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Ottaedro

Elementi e operazioni di simmetria

- 6 piani σ_d che passano per coppie di vertici opposti e bisecano coppie di lati opposti.
  - Operazioni generate: σ_d.
- Gruppo O_h.
  - 48 operazioni (raggruppate in classi): E, $8C_3$,$6C_4$,$6C_2$, $3C_2(=C_4^2)$,i, $6S_4$, $8S_6$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$



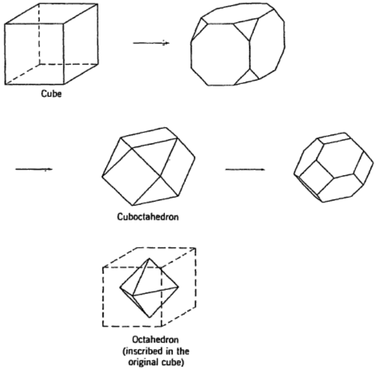
Ottaedro

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Cubo

Gruppo O_h come tutti i solidi transizionali

- Cubo: facce penetrate da assi C_4 e vertici da assi C_3.
- Ottaedro: facce penetrate da assi C_3 e vertici da assi C_4.

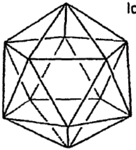


Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

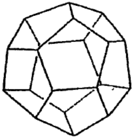
Dodecaedro e icosaedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Sei assi S_{10}
  - Dodecaedro: passanti per coppie opposte di facce pentagonali.
  - Icosaedro: passanti per vertici opposti.
  - Operazioni generate: S_{10}, S_{10}^2=C_5, S_{10}^3, S_{10}^4=C_5^2, S_{10}^5=i, S_{10}^6=C_5^3, S_{10}^7, S_{10}^8=C_5^4,S_{10}^9, E.



Icosahedron
Faces: 20 equilateral triangles
Vertices: 12
Edges: 30



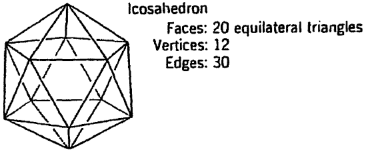
Dodecahedron
Faces: 12 regular pentagons
Vertices: 20
Edges: 30

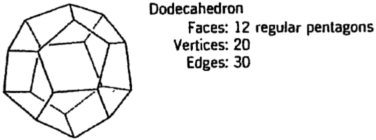
Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Dodecaedro e icosaedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Dieci assi S_6
  - Dodecaedro: passanti per coppie opposte di vertici.
  - Icosaedro: passanti per coppie opposte di facce.
  - Operazioni generate: S_6, $S_6^2{=}C_3$, $S_6^3{=}i$, $S_6^4{=}C_3^2$, S_6^5.



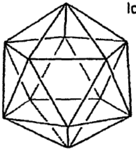


Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

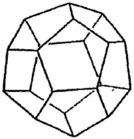
Dodecaedro e icosaedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Sei assi C_5 collineari con gli assi S_{10}.
- Dieci assi C_3 collineari con gli assi S_6
- Quindici assi C_2 che bisecano lati opposti.
  - Operazioni generate: C_2.
- Quindici piani σ:
  - Ogniuno contiene $2C_2$ e $2C_5$.



Icosahedron
Faces: 20 equilateral triangles
Vertices: 12
Edges: 30



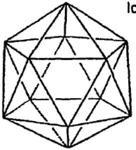
Dodecahedron
Faces: 12 regular pentagons
Vertices: 20
Edges: 30

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

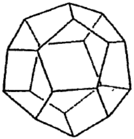
Dodecaedro e icosaedro

Elementi e operazioni di simmetria

- Gruppo I_h.
  - 120 operazioni (raggruppate in classi): E, $12C_5$, $12C_5^2$, $20C_3$, $15C_2$, i, $12S_{10}$, $12S_{10}^3$, $20S_6$, 15σ



Icosahedron
Faces: 20 equilateral triangles
Vertices: 12
Edges: 30



Dodecahedron
Faces: 12 regular pentagons
Vertices: 20
Edges: 30

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Sottogruppi rotazionali puri di T_d, O_h, I_h

Gruppi T, O, I

- Prodotti di rotazioni sono rotazioni.
- Ottenuti rimuovendo da T_d, O_h, I_h, le operazioni di riflessione e di rotazioni improprie.
- Gruppo T
  - operazioni (raggruppate in classi): E, $4C_3$, $4C_3^2$, $3C_2$
- Gruppo O
  - operazioni (raggruppate in classi): E, $8C_3$,$6C_4$,$6C_2$, $3C_2(=C_4^2)$
- Gruppo I
  - operazioni (raggruppate in classi): E, $12C_5$, $12C_5^2$, $20C_3$, $15C_2$

Simmetrie con piu' assi di ordine elevato

Gruppo T_h

Operazioni

- Ottenuto aggiungendo un set di piani σ_h che contengono gli assi C_2.
  - operazioni (raggruppate in classi): E, $4C_3$, $4C_3^2$, $3C_2$, i, $4S_6$, $4S_6^5$, $3\sigma_h$

Classificazione del gruppo puntuale di una molecola

Procedura sistematica

1. Gruppi delle molecole lineari ($C_{\infty v}$ o $D_{\infty h}$), o gruppi con piu' assi di ordine superiore (*gruppi speciali*):
   - quattro assi C_3: T, T_h, T_d, O, O_h
   - dieci assi C_3: I
   - sei assi C_5: I_h
2. Non ci sono assi di rotazione propria o impropria.
   - piano di simmetria: gruppo C_s
   - centro di inversione: gruppo C_i.
   - Nessun elemento: gruppo C_1.
3. Esiste un'asse di rotazione impropria di ordine pari, S_n, $n = 4, 6, 8$.
   - Nessun piano di simmetria o assi di rotazione propri non relazionati a S_n: gruppo S_n.
   - Solo operazioni generate da S_n.
   - Relativamente raro.

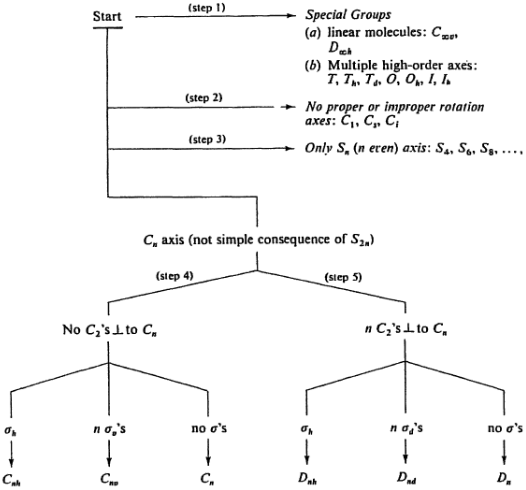
Classificazione del gruppo puntuale di una molecola

Procedura sistematica

4. Esiste C_n (*asse verticale*), ma non n C_2 $\perp$:
   - Non ci sono altri elementi di simmetria: gruppo C_n
   - Esistono n σ_v: gruppo C_{nv}
   - Esiste σ_h: gruppo C_{nh}
5. Esiste C_n (*asse verticale*) con n C_2 $\perp$:
   - Non ci sono altri elementi di simmetria: gruppo D_n
   - Esiste σ_h: gruppo D_{nh} ($\exists$ nσ_v)
   - Esistono n σ_d: gruppo D_{nd}

Classificazione del gruppo puntuale di una molecola

Procedura sistematica



Esempi

H_2O

Gruppo C_{2v}

1. Non ci sono assi di rotazione S_n.
2. 1 asse di rotazione propria C_2:
   - Sul piano molecolare
   - Passa per O e biseca la linea H–H.
3. 2 σ $\perp$ contengono l'asse C_2:
   - Il piano molecolare.
   - Il piano che passa per O e biseca la linea H–H

Esempi

NH_3

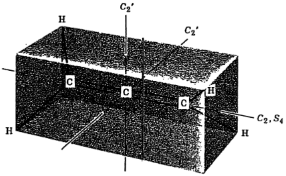
Gruppo C_{3v}

1. Non ci sono assi di rotazione S_n.
2. 1 asse di rotazione propria C_3:
   - Passa per l'atomo di N
   - $\perp$ al piano dei tre H.
3. C_3 all'intersezione di 3 σ_v:
   - Ogni σ_v contiene N e un legame N–H.

Esempi

allene

Gruppo D_{2d}

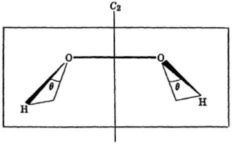


1. Asse di rotazione S_4:
   - Coincide con l'asse molecolare (asse C_2 verticale).
2. Due assi C_2 ortogonali all'asse verticale C_2 (Gruppo di tipo D).
3. Non ci sono assi di rotazione C_n con $n > 2$.
4. Non ci sono piani σ_h
5. 2 piani di simmetria verticali.

Esempi

H_2O_2

Configurazione di equilibrio non planare: gruppo C_2.

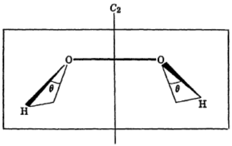


1. Non ci sono assi di rotazione S_n.
2. 1 asse verticale C_2.
3. Non ci sono piani di simmetria
4. Ulteriori elementi di simmetria:
   - $\theta = 0^\circ$: configurazione *cis-planare*.
   - $\theta = 90^\circ$: configurazione *trans-planare*.

Esempi

H_2O_2

Configurazione *cis-planare*: gruppo C_{2v}.

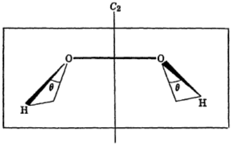


1. Non ci sono assi di rotazione S_n.
2. 1 asse verticale C_2.
3. 2 piani di simmetria verticali mutuamente ortogonali:
   - Piano molecolare.
   - Piano che biseca la linea H–H.

Esempi

H_2O_2

Configurazione *trans-planare*: gruppo C_{2h}.

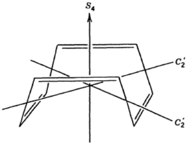


1. Non ci sono assi di rotazione S_n.
2. 1 asse verticale C_2.
3. Non ci sono piani di simmetria verticali.
4. 1 σ_h (piano della molecola).

Esempi

Cicloottatetraene

Gruppo D_{2d}.

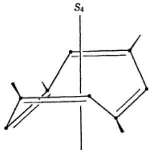


1. 1 asse di rotazione impropria S_4.
2. 1 asse di rotazione C_2 coincidente con S_4.
3. Non possiede assi C_n con $n > 2$.
4. 2 assi $C_2' \perp$ al C_2 verticale (gruppo di tipo D_2).
5. 2 piani di simmetria verticali:
    - bisecano coppie di doppi legami e angoli tra i C_2'.

Esempi

1,3,5,7-Tetrametilcicloottatetraene

Gruppo S_4.



1. 1 asse di rotazione impropria S_4.
2. Non esistono altri elementi di simmetria.
   - I gruppi metilici abbassano la simmetria del sistema.

Esempi

Benzene

Gruppo D_{6h}.

1. 1 asse di rotazione impropria S_6, ortogonale al piano dell'anello.
2. Altri elementi di simmetria:
   - Asse di rotazione propria C_6, coincidente con S_6.
   - 6 assi C_2 nel piano dell'anello.
   - 1 σ_h (il piano molecolare).
   - Centro di inversione (il centro dell'anello).
   - 3 piani verticali (passano per vertici opposti).
   - 3 piani diedri (passano per legami C–C opposti).

Esempi

PF_5 (trigonale bipiramidale)

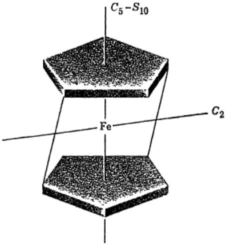
Gruppo D_{3h}.

1. I legami P–F eq. sono tra loro equiv.
2. I legami P–F ass. sono tra loro equiv.
3. 1 asse di rotazione C_3, $\perp$ al piano eq.
   - Asse F_{ass}–P–F_{ass}.
4. Altri elementi di simmetria:
   - 3 assi C_2 (legami P–F equat.).
   - 3 piani di simmetria verticali.
   - 1 piano σ_h (il piano equat.).

Esempi

Ferrocene (Configurazione *staggered*)

Gruppo D_{5d}.

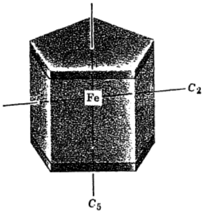


1. Asse di rotazione impropria di ordine dispari, S_{10}.
2. Asse di rotazione propria C_5, coincidente con S_{10}.
3. 5 assi C_2.
4. 5 piani di simmetria verticali (passano tra gli assi C_2).

Esempi

Ferrocene (Configurazione *eclissata*)

Gruppo D_{5h}.



1. Non possiede assi di rotazione impropria.
2. Asse di rotazione propria C_5.
3. 5 assi C_2.
4. 5 piani di simmetria verticali (passano tra gli assi C_2).
5. 1 piano σ_h.

Esempi

Ferrocene (altre configurazioni)

Gruppo D_5

1. Non possiede assi di rotazione impropria.
2. 1 asse di rotazione propria C_5.
3. 5 assi C_2.
4. Non possiede piani di simmetria verticali.
5. Non possiede un piano σ_h