TEMA 3 – SIMETRIA MOLECULAR

Organització del Tema 3:

3.1 SIMETRIA

En aquest tema començarem definint el que s’entén per simetria, i demostrarem que la simetria es pot estudiar de forma molt sistemàtica. Veurem com classificar les molècules d’acord amb la seva simetria i com aquesta classificació ens és molt útil per tal de poder explicar propietats moleculars que anireu veient al llarg dels vostres estudis. Veureu que les consideracions respecte a la simetria tindran molta importància en els camps de l’espectroscòpia (rotacional, vibracional i electrònica), d’on sortiran les corresponents regles de selecció. També serà de gran importància en la definició dels grups espacials de cristal·lografia, així com en la teoria de l’enllaç químic (orbitals moleculars, enllaços tipus σ, π, etc). En els càlculs mecanoquàntics de molècules, el fet de que la molècula sigui més o menys simètrica es permetrà simplificar-ne moltes integrals. Algunes propietats moleculars com la polaritat i la quiralitat també dependran del grup puntual de simetria al que pertanyin.

La **simetria** es pot definir com la invariància davant a possibles transformacions.

3.1.1. Introducció a la simetria

En primer lloc procedim a definir què és una **operació de simetria**. Aquest no és res més que una transformació que canvia la orientació d’un objecte a una altra que no pot ser distingida de l’original.

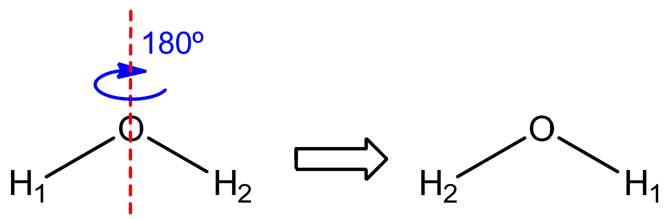


Figura 3.1 : Representació d’una transformació simètrica

En l’exemple anterior podem veure que després d’aplicar una operació de simetria (rotació de 180º al voltant de l’eix), l’objecte (en aquest cas la molècula d’aigua) no és idèntica a l’anterior però si **indistingible**. Cal tenir en compte que les rotacions que s’aplicaran al llarg de tot el tema seran en direcció horària.

Les operacions de simetria típiques són la rotació, la reflexió i la inversió. Cada una d’aquestes operacions té un **element de simetria** associat, el qual pot ser un punt, una línia o un pla, respecte al que s’aplica l’operació de simetria. Per exemple, en el cas anterior s’ha aplicat una rotació (operació de simetria) al voltant d’un eix (element de simetria).

Veurem que podrem classificar les molècules segons els elements de simetria que tenen, podent-les agrupar en aquelles que tenen els mateixos elements. Aquesta classificació ens portarà a tenir diferents **grups puntuals de simetria**.

3.1.2. Operacions i elements de simetria

Existeixen cinc classes d'operacions de simetria (i cinc classes d'elements de simetria): identitat, rotació, reflexió, inversió i rotació impròpia. Tot i que cal tenir en compte que la simetria també es pot donar en la translació en l'espai, la qual apareix en l'estudi de sistemes infinits (cristalls). Aquesta simetria donarà lloc als grups espacials.

3.1.2.1. Identitat (E)

És una operació de simetria que correspon a no fer res, és a dir, no hi ha modificacions. Per tant qualsevol molècula serà indistingible a si mateixa si s'aplica aquesta operació. Per aquesta raó totes les molècules tenen sempre aquest element de simetria.

3.1.2.2. Eix de simetria (C_n)

Eix que passa per un objecte respecte al que es pot realitzar una rotació de 360/n graus. A continuació teniu representats els eixos C_2 (180º), C_3 (120º) i C_4 (90º).

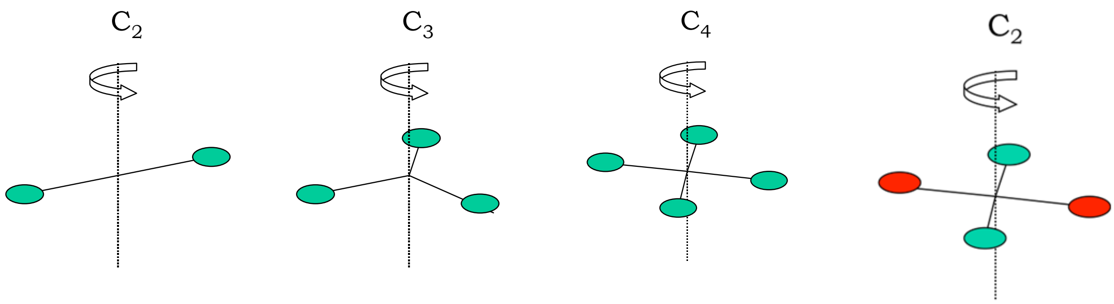


Figura 3.2 : Representació del eixos de rotació

L'ordre de l'eix de simetria ens ve donat pel subíndex **n**, i en el cas de que un objecte tingui més de un eix de simetria, es defineix com **l'eix principal** el de **n** més gran.

Les operacions de simetria associades a aquest element de simetria corresponen a successives rotacions de 360º/n, i les escrivim de la forma C_n^m, per m=1 ... n. Per exemple (figura següent), per un eix C_4 es poden definir les següents operacions de simetria: C_4^1, C_4^2, C_4^3, C_4^4, les quals corresponen a portar a terme una rotació de 90º, 180º, 270º i 360º respectivament.

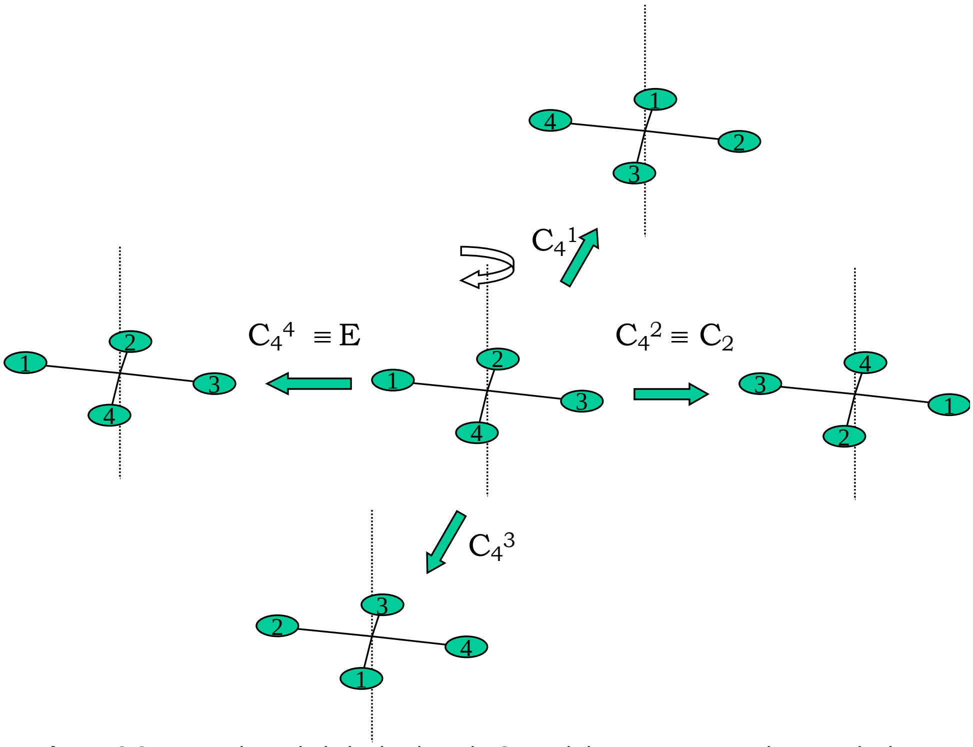


Figura 3.3 : Rotacions de l'eix de simetria C4 amb les seves operacions equivalents

Fixeu-vos que en el cas anterior podem veure que l'operació C_4^2 es correspon a la rotació d'un eix binari (C_2^1), mentre que l'operació C_4^4 no és res més que la identitat (E). També podem trobar altres equivalències com són C_4^3 correspon a la operació – C_4^1 o C_4^{-1} (és a dir un C_4^1 però direcció antihorari)

Per tant, com a regla general podem dir que es compleix que:

- $C_n^n = E$
- Si les fraccions m/n i x/y són equivalent, després podem dir $C_n^m \equiv C_y^x$

A partir d'aquestes equivalències podem veure que una mateixa operació de simetria es pot definir a partir de diferents elements de simetria.

En alguns casos, les molècules tenen un eix principal d'ordre **n** i una sèrie de eixos binaris perpendiculars a aquest. En aquests casos, el número de eixos binaris perpendiculars ha de ser forçosament igual a l'ordre de l'eix principal de simetria (**n**).

3.1.2.3. Pla de simetria (σ)

Un pla de simetria és aquell element que passa o conté l'objecte respecte el qual s'ha de realitzar l'operació de reflexió. Depenent de la seva posició relativa a l'eix de simetria, els plans poden prendre diferents noms:

- **Pla de simetria horitzontal (σ_h)**
  És aquell pla perpendicular a l'eix principal de simetria

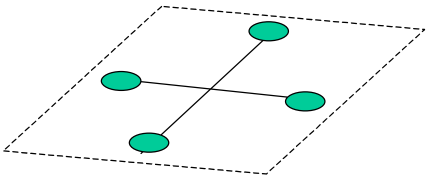


Figura 3.4 : Pla de simetria horitzontal

- **Pla de simetria vertical (σ_v)**
  És aquell que conté l'eix principal de simetria.

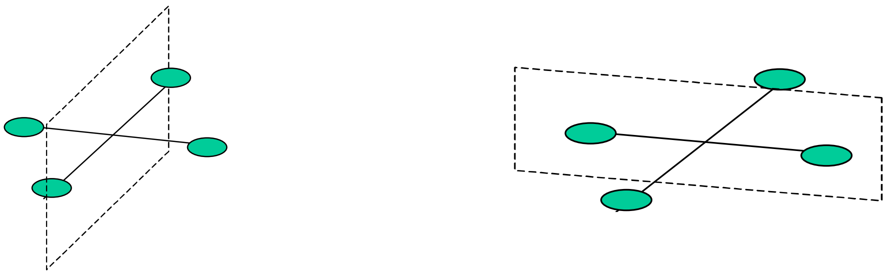


Figura 3.5 : Plans de simetria verticals

- **Pla de simetria dièdric (σ_d)**
  Plans que contenen l'eix principal i que bisecten els plans verticals o plans que no contenen cap C_2 perpendicular a l'eix principal.

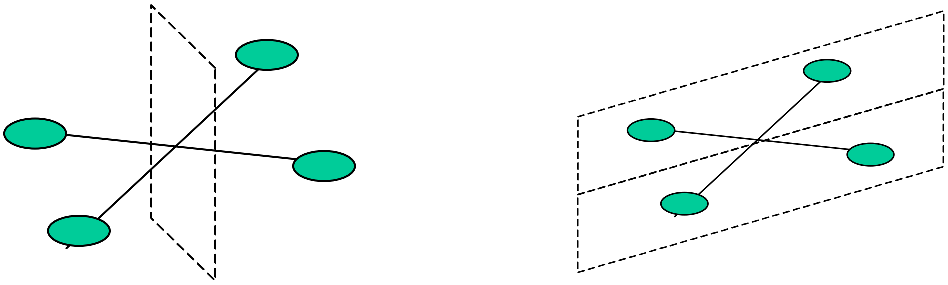


Figura 3.6 : Plans dièdrics

En el cas particular de molècules, anomenem plans verticals aquells que passen pels enllaços i plans dièdrics aquelles que els bisecten.

Les operacions de simetria associades a aquests elements consisteixen en realitzar una reflexió a través d'aquest pla.

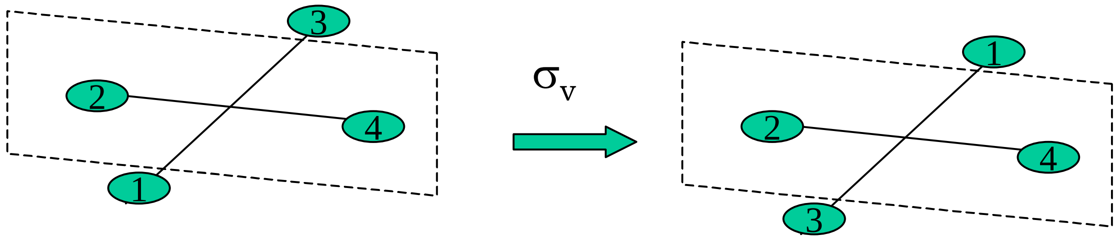


Figura 3.7 : Operació de simetria associada al pla de simetria vertical

En la figura anterior podem veure que els elements que estan sobre el pla no canvien (2,4) mentre que els altres dos (1,3) sí. Tot i això el nostre sistema continua essent indistingible.

En alguns casos (molècules planes), l'operació de simetria pot no intercanviar la posició de cap element (àtom):

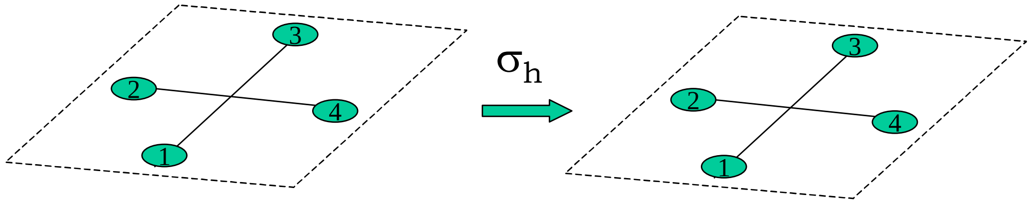


Figura 3.8 : Operació de simetria associada al pla de simetria horitzontal

tot i això, en aquests casos, aquesta operació de simetria és diferent que no pas la identitat, per tant s'ha de tenir en compte igualment.

Si una molècula conté un pla σ_h i/o σ_v perpendicular a un σ_h, en la recta on es tallen apareix un C_2 perpendicular a l'eix principal.

Tot sovint les molècules tenen un eix principal de rotació d'ordre **n** i una sèrie de plans de simetria continguts en aquest. En aquest cas el número de plans de simetria ha de ser forçosament igual a l'ordre de l'eix principal de simetria (**n**).

3.1.2.4. Centre d'inversió (i)

Un objecte (molècula) presenta un **centre d'inversió** (i) (element de simetria) en el seu centre geomètric si qualsevol element (àtom) situat en un punt (x,y,z) té el seu equivalent indistingible a les coordenades (-x.-y.-z).

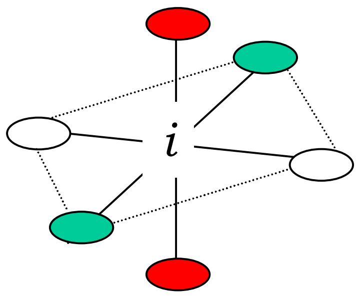


Figura 3.9 : Centre de inversió (*i*)

El objectes només poden tenir un centre d'inversió (*i*).

L'operació de simetria corresponent rep el nom d'inversió, i el seu efecte és intercanviar o invertir les coordenades dels elements (àtoms) del l'objecte (molècula)

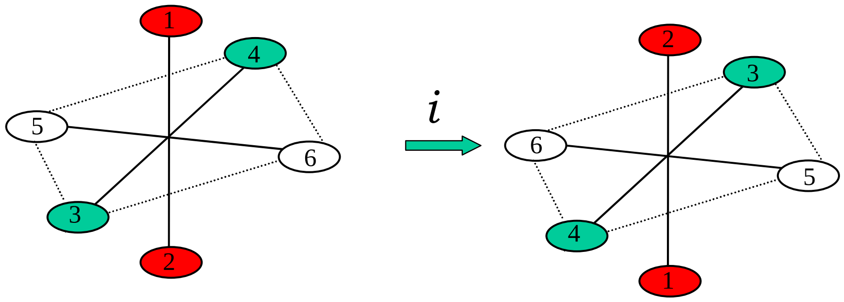
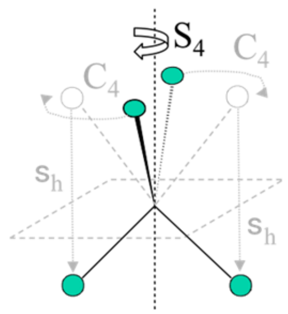


Figura 3.10 : Operació de simetria corresponent a l'element centre d'inversió

Ens podem fixar que l'efecte de la inversió és el de fer primer una rotació de 180º respecte a un eix, i seguidament una reflexió respecte a un pla perpendicular. El centre d'inversió el trobareu just a on es creuen el pla i l'eix. Tot i això, el fet de tenir un centre d'inversió (i) no implica que tinguis un eix C_2 i un pla de simetria perpendicular com elements de simetria individuals. Tot i que si trobem aquests dos elements implica que segur que hi haurà un centre d'inversió.

3.1.2.5. <u>Eix de rotació impropi (S_n)</u>

L'operació associada a un eix de rotació impropi d'ordre **n** (element) consisteix en una rotació de 360/n graus respecte a un eix tot seguit d'una reflexió respecte a un pla de simetria perpendicular al eix de rotació.



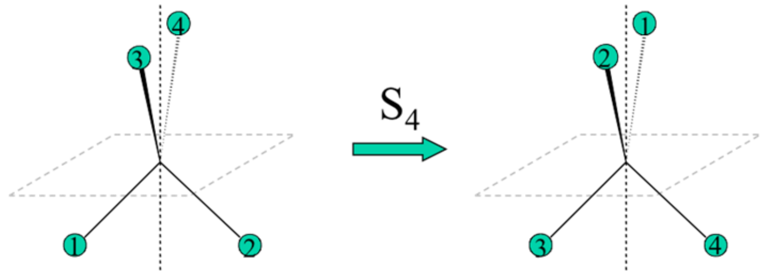


Figura 3.11 : Operació corresponent a un eix impropi S_4. Fixeu-vos que no existeixen ni C_4 ni σ_v.

En la figura anterior es pot veure que els elements 1 i 2 estan relacionats amb els elements 3 i 4 respectivament mitjançant l'operació S_4^1. És a dir, primer hi ha una rotació de 90 graus al voltant de un eix C_4 (marcada amb les boles blanques) per a continuació reflexar amb un pla de simetria perpendicular. Tal com hem dit, aquestes dues operacions corresponen a un únic element de simetria, en aquest un eix impropi de rotació d'ordre 4: S_4^1.

Igual que abans, l'existència d'un eix de simetria impropi, S_n, no implica l'existència per separat de un eix de rotació C_n i un pla perpendicular a ell. Tot i que si una molècula o objecte té un eix de rotació C_n, i un pla de simetria perpendicular a ell també existirà un eix de rotació impròpia S_n, en la mateixa posició que l'eix de rotació.

Per els eixos de rotació impropis es compleixen les següents igualtats:

- S_2=i

- Si n és parell.
  - L'eix de rotació impropi, S_n, dóna lloc a n operacions de simetria diferents anomenades S_n^1, S_n^2.... $S_n^n \equiv E$.
  - Existeix un eix de rotació d'ordre n/2 que coincideix amb el valor del eix de rotació impropi.

- Si n és senar,
  - L'eix de rotació impropi, S_n, dóna lloc a 2n possibles operacions de simetria: S_n^1, S_n^2.... $S_n^{2n} \equiv E$
  - $S_n^n \equiv \sigma$, i per tant la molècula ha de tenir un pla de simetria perpendicular a l'eix de rotació impropi, i per tant un C_n

Figura 3.12 : Dues molècules amb eixos impropis de rotació. La primera, alternada, amb un eix S_6, mentre que la segona, eclipsada, S_3.

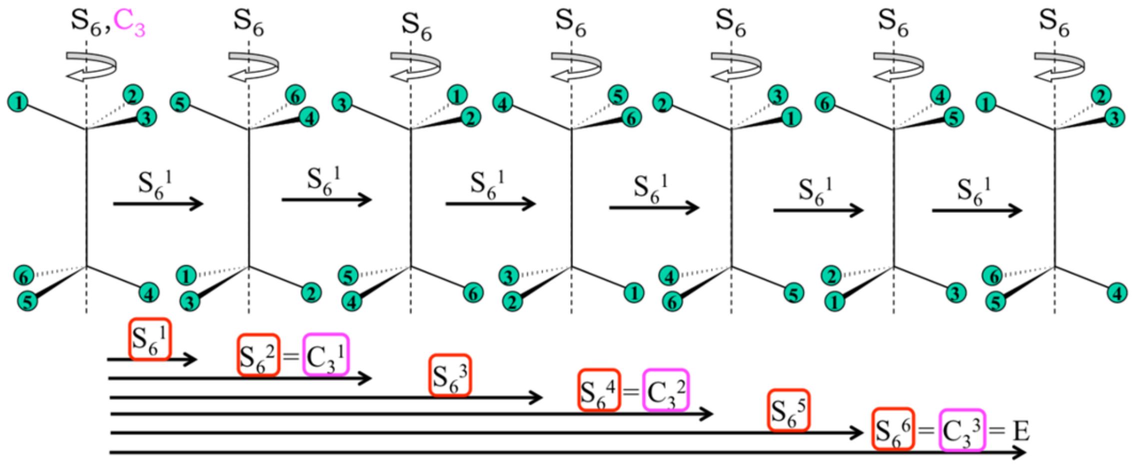


Figura 3.13 : Igualtats per als diferents eixos impropis quan n és parell

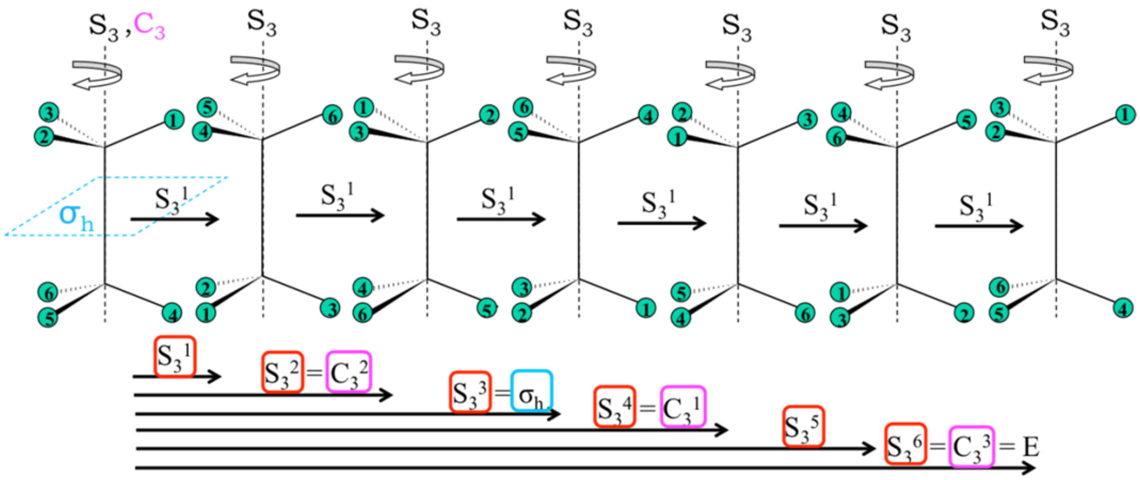


Figura 3.14 : Igualtats per als diferents eixos impropis quan n és senar

3.1.3. Introducció a la teoria de Grups

Totes les operacions de simetria d'una molècula formen un grup. Matemàticament parlant, un grup no és res més que una col·lecció d'elements finita o infinita que tenen certes propietats en comú que permeten manipular-los algebraicament.

3.1.3.1. <u>Propietats bàsiques d'un grup</u>

Propietat 1. *Qualsevol combinació de dos o més elements del grup ha de ser equivalent a un altre element del mateix grup.*

Aquesta propietat es tradueix en que qualsevol successió d'operacions de simetria ($\hat{A}$, $\hat{O}$) es pot expressar com una altra única operació de simetria ($\hat{U}$).

$$\hat{A}\hat{O}=\hat{U}$$

Quan portem a terme l'aplicació de dues operacions successives és molt important tenir en compte que aquesta no ha de perquè donar el mateix si n'invertim l'ordre. En termes matemàtics, tenint en compte que representem cada operació de simetria com $\hat{A}$ i $\hat{O}$ respectivament, podrem escriure, en general, que $\hat{A}\hat{O} \neq \hat{O}\hat{A}$, i que per tant no compleix la propietat commutativa.

Per tal de representar-ho agafem com a exemple la molècula NH_3, la qual té un eix de rotació C_3 i tres plans de simetria continguts en ell, marcats com σ_d, σ_d', σ_d''.

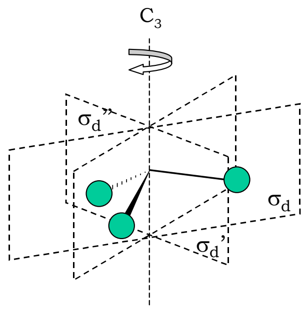


Figura 3.15 : Molècula de NH_3. Elements de simetria: C_3 i 3 σ_d

Procedim a aplicar dues operacions consecutives. En primer lloc apliquem una rotació respecte a l'eix C_3, tot seguit de una reflexió respecte a un dels plans de simetria (en aquest cas serà el que conté inicialment l'àtom 2). Veiem que en aquest cas és com si haguéssim portat a terme directament una reflexió sobre el pla que conté inicialment l'àtom 1.

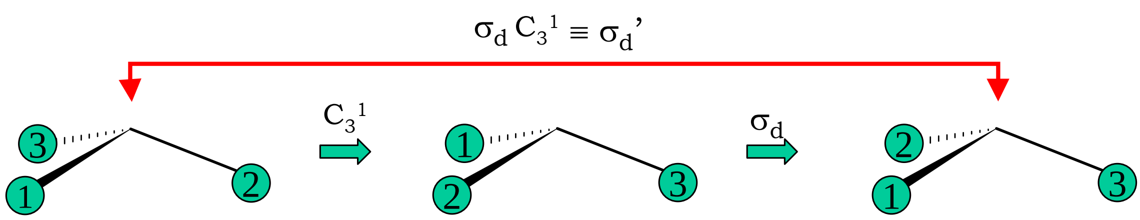


Figura 3.16 : Aplicació d'una rotació (sobre C_3) i seguidament una reflexió (σ_d)

Si ara intercanviem l'ordre de les operacions de simetria anteriors, i primer apliquem una reflexió sobre el pla que conté inicialment l'àtom 2 tot seguit de una rotació sobre l'eix C_3, veurem que ens dóna com si haguéssim portat a terme una única operació que correspondria a la reflexió sobre el pla que conté inicialment l'àtom 3.

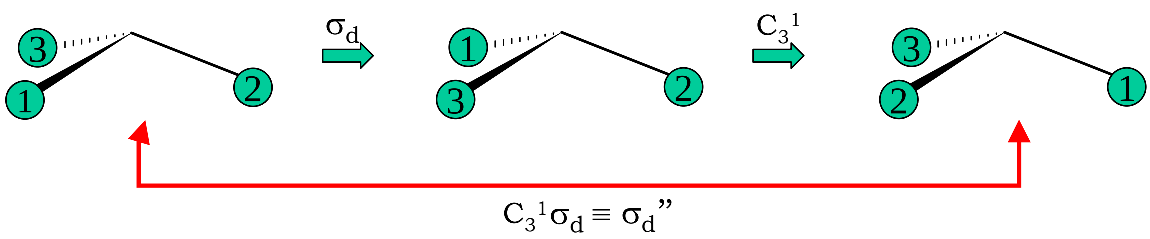


Figura 3.17 : Aplicació d'una reflexió (σ_d) i seguidament una rotació (sobre C_3)

Per tant podem veure, tal com ja hem dit anteriorment, que l’aplicació de les operacions de simetria no és commutativa.

Per la molècula anterior podem resumir l’aplicació de dues operacions consecutives en la següent taula, i com no es compleix la propietat commutativa.

Taula - Operacions de simetria consecutives per a la molècula NH_3

ÂÒ	ÔÂ
$\sigma_d C_3^1 = \sigma_d'$	$C_3^1 \sigma_d = \sigma_d''$
$\sigma_d C_3^2 = \sigma_d''$	$C_3^2 \sigma_d = \sigma_d'$
$\sigma_d' C_3^1 = \sigma_d''$	$C_3^1 \sigma_d' = \sigma_d$
$\sigma_d' C_3^2 = \sigma_d$	$C_3^2 \sigma_d' = \sigma_d''$
$\sigma_d'' C_3^1 = \sigma_d$	$C_3^1 \sigma_d'' = \sigma_d'$
$\sigma_d'' C_3^2 = \sigma_d'$	$C_3^1 \sigma_d'' = \sigma_d$
$\sigma_d \sigma_d' = C_3^1$	$\sigma_d' \sigma_d = C_3^2$
$\sigma_d \sigma_d'' = C_3^2$	$\sigma_d'' \sigma_d = C_3^1$
$\sigma_d' \sigma_d'' = C_3^1$	$\sigma_d'' \sigma_d' = C_3^2$

Propietat 2. *Al grup sempre ha d’existir un element que en combinar-se amb els altres els deixa inalterats*

En el cas particular de les operacions de simetria aquesta és la identitat (E), que correspon a no fer res:

$$E\hat{A} = \hat{A} = \hat{A}E$$

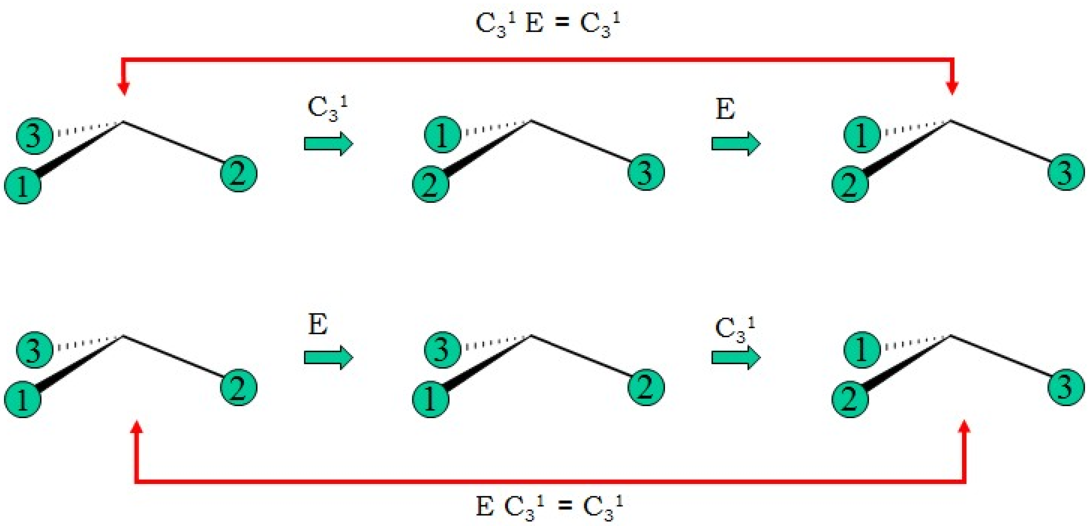


Figura 3.18 : Aplicació d’una rotació (sobre C_3) i la identitat (E)

Propietat 3 . *Qualsevol combinació de tres o més elements del grup ha de complir la propietat associativa*

En el cas particular de simetria molecular es diu que la successió de operacions de simetria ha de complir la propietat associativa

$$\hat{U}(\hat{A}\hat{O})=(\hat{U}\hat{A})\hat{O}$$

Podem comprovar la següent propietat per a la molècula de NH_3 (Fig 12). Apliquem tres operacions de simetria consecutives, σ_d', C_3^1 i σ_d, i comprovem que $\sigma_d'(C_3^1\sigma_d)= (\sigma_d'C_3^1)\sigma_d$:

$$\sigma_d'(C_3^1\sigma_d)= \sigma_d'\sigma_d''= C_3^1$$
$$(\sigma_d'C_3^1)\sigma_d= \sigma_d''\sigma_d'= C_3^1$$

veiem que les dues combinacions d'operacions ens donen en els dos casos C_3^1.

Propietat 4 : *Qualsevol element del grup ha de tenir el seu propi invers*

Les diferents operacions de simetria ($\hat{A}$) han de tenir la seva inversa ($\hat{A}^{-1}$), la qual ha de complir:

$$\hat{A}\,\hat{A}^{-1}= \hat{A}^{-1}\hat{A}=E$$

De forma general tenim les diferents inverses:

$$E^{-1}=E$$
$$\sigma^2=E \rightarrow \sigma^{-1}=\sigma$$
$$i^2=E \rightarrow i^{-1}=i$$
$$(C_n^m)^{-1}=C_n^{(n-m)}$$
$$(S_n^m)^{-1}=S_n^{(n-m)} \text{ si n és parell}$$
$$(S_n^m)^{-1}=S_n^{(2n-m)} \text{ si n és senar}$$

A la següent figura es pot veure l'aplicació d'aquesta propietat sobre la molècula de NH_3. La operació inversa de la rotació C_3^1 no és res més C_3^2 i al revés, de forma que podem escriure:

$$(C_3^1)^{-1}=C_3^2$$
$$(C_3^2)^{-1}=C_3^1$$

i el mateix podríem anar comprovant per la resta d'operacions.

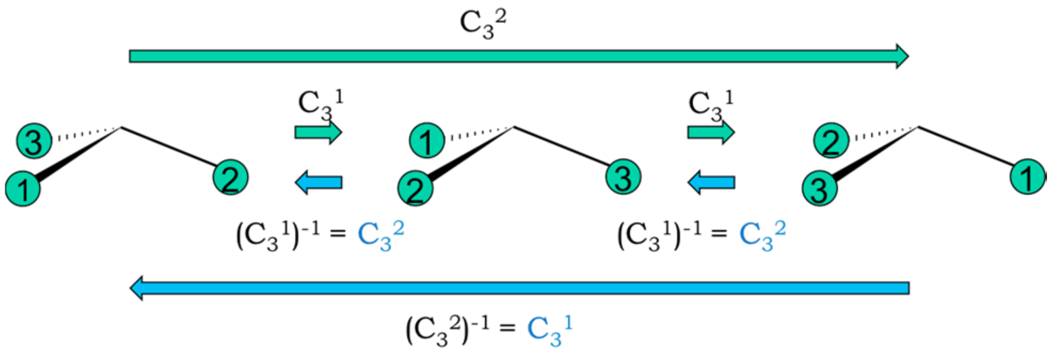


Figura 3.19 : Inversa de les operacions de rotació (sobre C_3)

3.1.4. Classificació de les molècules: Grups puntuals de simetria

Tots els elements de simetria definits anteriorment, identitat, eix de simetria, pla de simetria, eix de rotació impropi i centre de inversió, formen part dels elements de simetria presents en molècules. Tal com ja hem dit des d'un principi, la simetria d'una molècula ens vindrà definida pels elements de simetria que aquesta té. Per tant, podrem classificar-les amb els anomenats **grups puntuals de simetria**.

Per tal de poder classificar les molècules en un grup de simetria o en un altre el que primer haurem de fer és identificar quins són els seus element de simetria. N'hi ha alguns que juguen un paper molt important. Com són ara els eixos de rotació, tal com veurem a partir d'ara.

Depenent dels elements de simetria el grup tindrà un nom o un altre. Existeixen dues nomenclatures. El sistema Shoenflies (ex. C_4) és el que normalment es fa servir per molècules individuals, i s'utilitza en espectroscòpia, mentre que la nomenclatura de Hermann-Mauguin (ex. 4mm) s'utilitza principalment per a la simetria de cristalls. En el nostre cas, que treballarem amb molècules individuals, farem servir la primera.

Schoenflies	HM symbol	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	...	∞
C_n	n	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		∞
C_{nv}	nm	3m		5m		7m		9m		11m			∞m
	$n$mm		4mm		6mm		8mm		10mm		12mm		
S_{2n}	$\bar{n}$	$\bar{3}$		$\bar{5}$		$\bar{7}$		$\bar{9}$		$\overline{11}$			$\frac{\infty}{m}$
S_n			$\bar{4}$				$\bar{8}$				$\overline{12}$		
$C_{\frac{n}{2}h}$					$\bar{6}$				$\overline{10}$				
C_{nh}	$\frac{n}{m}$		$\frac{4}{m}$		$\frac{6}{m}$		$\frac{8}{m}$		$\frac{10}{m}$		$\frac{12}{m}$	...	
D_n	$n2$	32		52		72		92		11 2			∞2
	$n22$		422		622		822		10 2 2		12 2 2		
D_{nd}	$\bar{n}\frac{2}{m}$	$\bar{3}\frac{2}{m}$		$\bar{5}\frac{2}{m}$		$\bar{7}\frac{2}{m}$		$\bar{9}\frac{2}{m}$		$\overline{11}\frac{2}{m}$			$\frac{\infty}{m}m$
$D_{\frac{n}{2}d}$	$\bar{n}2m = \bar{n}m2$		$\bar{4}$2m				$\bar{8}$2m				$\overline{12}$ 2m		
$D_{\frac{n}{2}h}$					$\bar{6}$m2				$\overline{10}$m2				
D_{nh}	$\frac{n}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$		$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$		$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$		$\frac{8}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$		$\frac{10}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$		$\frac{12}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$		

Figura 3.20 : Nomenclatura dels diferents grups puntals de simetria seguint les dues nomenclatures, la de Schoenflies i Hermann-Mauguin

Per tal de poder identificar a quin grup de simetria pertany una molècula podem utilitzar un diagrama de flux que teniu a l'annex (tot i que en podeu trobar d'altres que us portaran a la mateixa classificació).

A partir d'ara anirem definint els diferents grups. Per tal de mostrar els elements que presenten cadascú d'ells, en general utilitzarem un objecte base (molècula) a on anirem canviant les distàncies d'enllaç per tal d'anar-ne trencant la simetria.

3.1.4.1. Grups C_1, C_i i C_s

Una molècula pertany a C_1 quan només té l'element identitat (E), a C_i si només presenta identitat (E) i centre d'inversió (i) i a Cs si presenta la identitat (E) i un pla de simetria (σ).

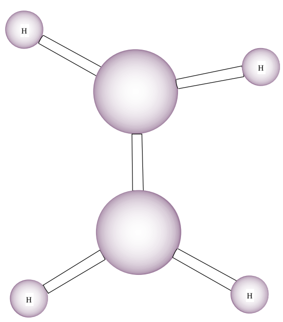


Figura 3.21 : Grup C_s (E, σ)
(fixeu-vos que les dues distàncies del àtoms superiors són diferents, no n'hi ha cap d'equivalent)
Molècula Plana

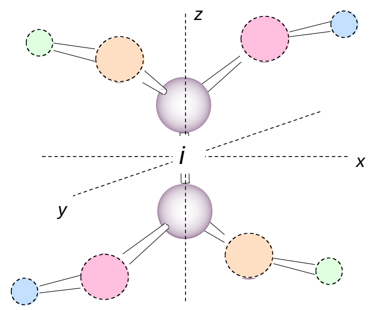


Figura 3.22 : Grup C_i (E, i)
Molècula No Plana

3.1.4.2. Grups C_n, C_{nv} i C_{nh}

Una molècula que té un eix d'ordre n pertany al grup C_n. Aquest seria el cas de la molècula que teniu dibuixada a la Figura 3.17, la qual presenta tan sols un eix de simetria $\mathbf{C_2}$.

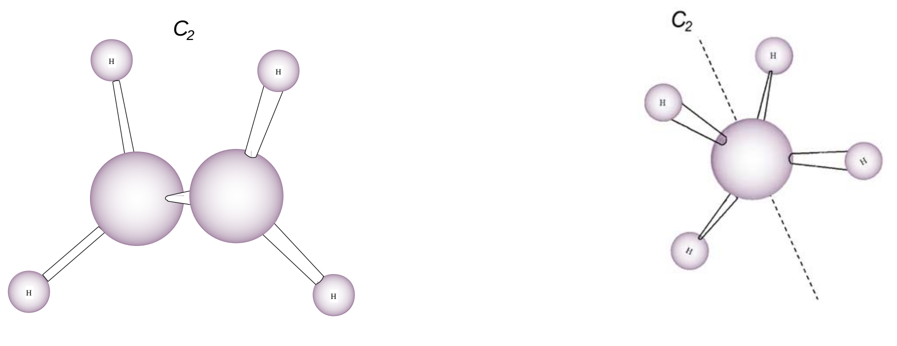


Figura 3.23 : Grup C_2 (E, C_2)
(els dos H de cada costat estan alternats, però amb una angle diferent de 90º
Els dos àtoms centrals i dos dels H d'un d'ells no formen cap pla)

Si a més aquesta molècula té ***n*** plans de simetria verticals, σ_v, la molècula pertanyerà al grup de simetria C_{nv}. En la Figura 3.18 podem veure com la molècula, a part de tenir un C_2 té dos plans σ_v.

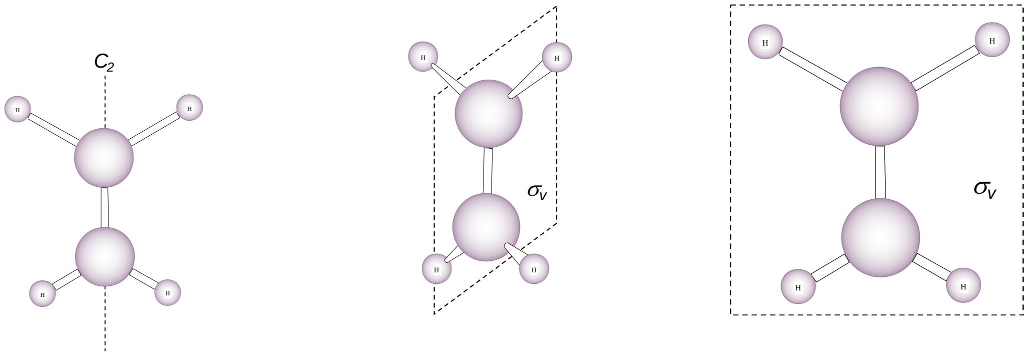


Figura 3.24 : Grup C_{2v} (E, C_2, σ_v)
(Els dos àtoms inferiors tenen distància diferents al superiors però iguals entre ells)

En el cas particular de molècules lineals no simètriques (con em cas del N_2O, és a dir, que no presentin un pla de simetria horitzontal), pertanyeran al grup $C_{\infty v}$, ja que totes les rotacions al voltant de l’eix i reflexions a través de l’eix són de simetria, és a dir, conté ∞ plans verticals.

Una molècula pertany al grup de simetria C_{nh} si a part de la identitat, i l’eix de simetria, també té un pla horitzontal.

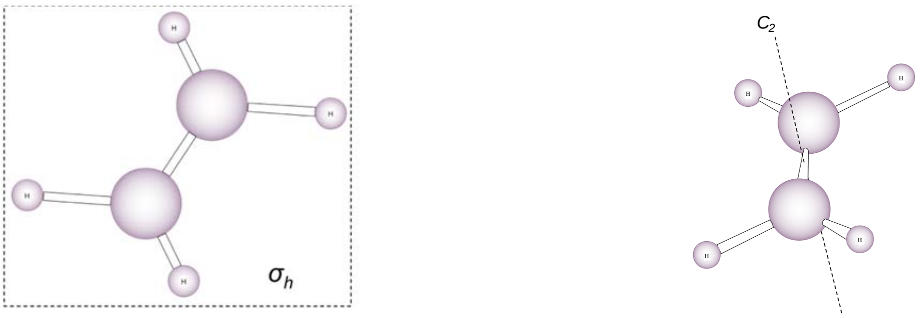


Figura 3.25 : Grup C_{2h} (E, C_2, σ_h, i)
(Els àtoms en posició trans, oposats, tenen la distància igual però diferent a les dels altre dos)

3.1.4.3. <u>Grups D_n, D_{nh} i D_{nd}</u>

Un molècula que tingui un eix principal de simetria d’ordre **n** i **n** eixos binaris perpendiculars a C_n pertanyerà al grup de simetria $\boldsymbol{D_n}$.

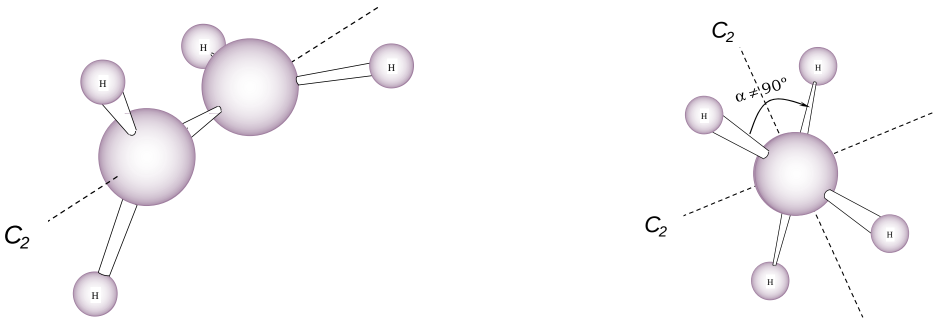


Figura 3.26 : Grup D_2 (E, $3C_2$)
(Semblant a la geometria de la Figura 3.17, però ara sí que els dos àtoms centrals i dos H d'un d'ells estan sobre el mateix pla)

Si a més aquesta molècula presenta un pla de simetria horitzontal formarà part del grup ***D***$\boldsymbol{D_{nh}}$.

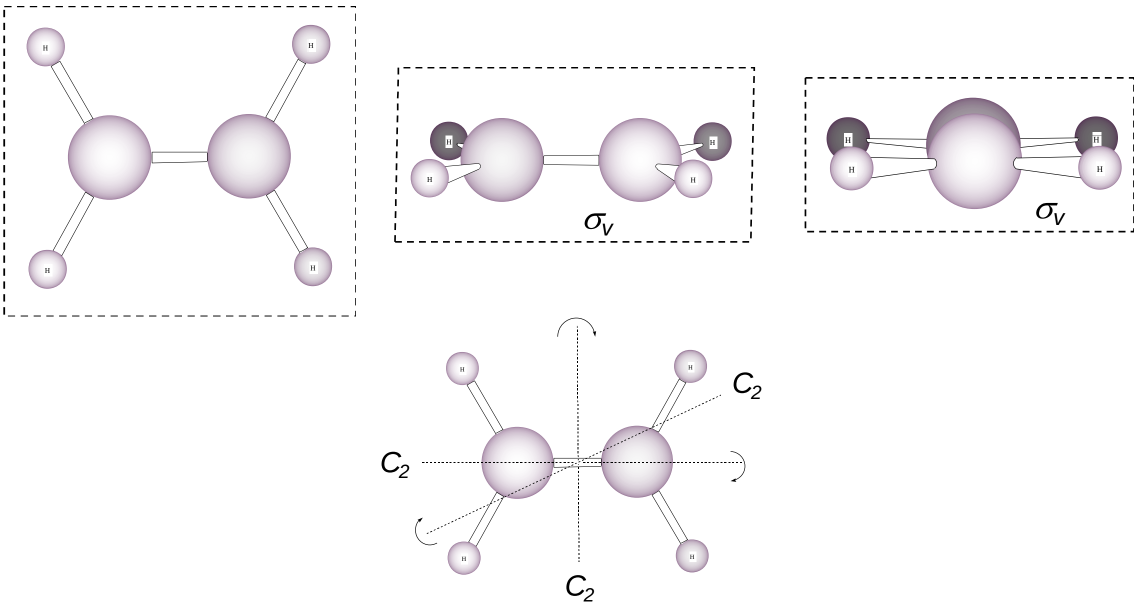
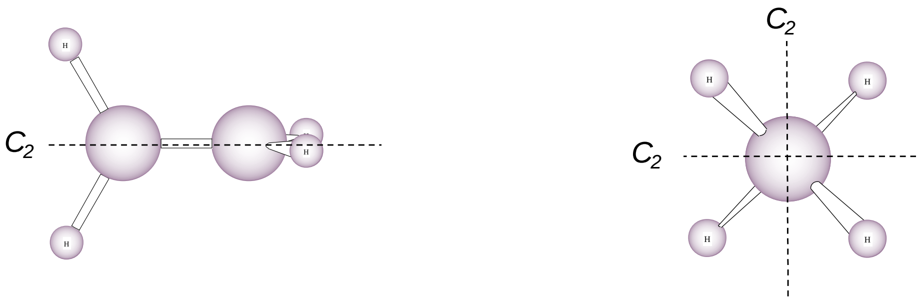


Figura 3.27 : Grup D_{2h} (E, $3C_2$, σ_h, $3\sigma_v$, i)
(tots els àtoms es troben sobre el pla i tots els H són equivalents)

Es pot veure que totes les molècules diatòmiques homonuclears i les lineals simètriques (CO_2, amb un pla horitzontal) són del grup $D_{\infty h}$, ja que totes les rotacions al voltant de l'eix són operacions de simetria, igual que la rotació completa i la reflexió completa.

Si a part de pertànyer al grup D_n la molècula té **n** plans de simetria diedres (σ_d) tindrem el grup D_{nd}.



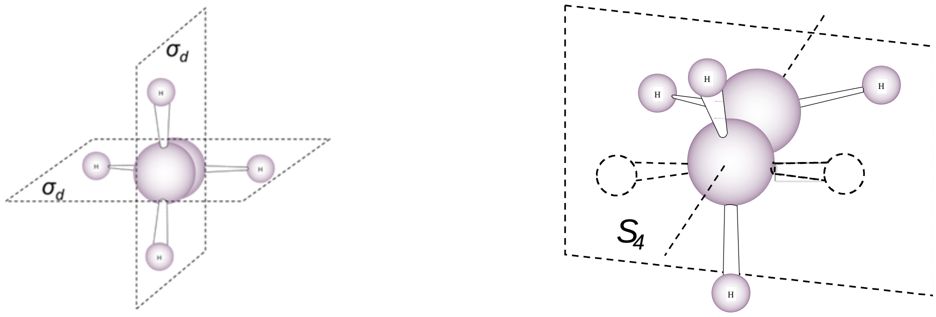


Figura 3.28 : Grup D_{2d} (E, 3C_2, 2σ_d, S_4)
(Els quatre H tenen la mateixa distància d'enllaç alternats 90º)

3.1.4.4. Grups S_n

Les molècules que fins ara no pertanyen a cap grup, però que tenen un eix impropi S_n formaran part del grup S_n.

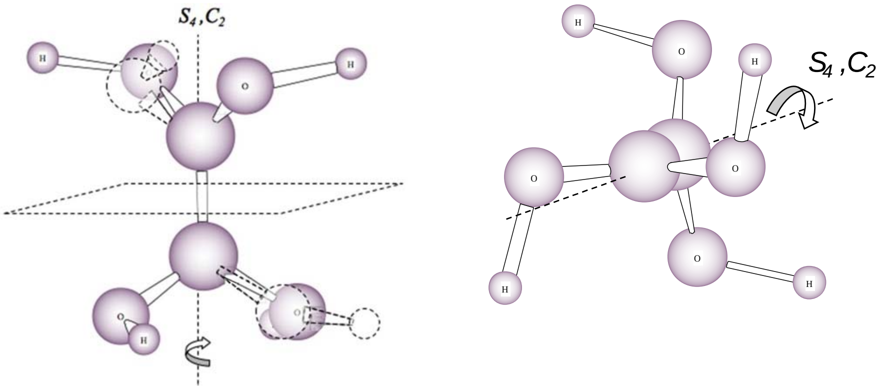


Figura 3.29 : Grup S_4 (E, C_2, S_4)

3.1.4.5. Grups cúbics

Algunes molècules molt important (com ara el CH_4 i el SF_6) contenen més de un eix principal de simetria. La majoria d'elles pertanyen a grups cúbics, i en particular als grups tetraèdrics T, T_d i T_h o als grups octaèdrics O i O_h.

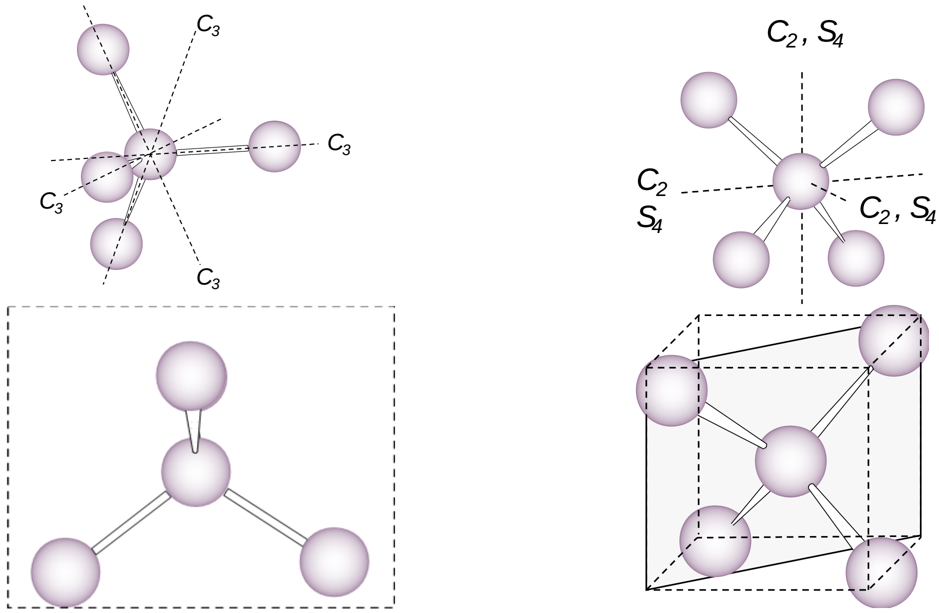


Figura 3.30 : Grup T_d (E, $4C_3$, $3C_2$, $6\sigma_d$, $3S_4$)

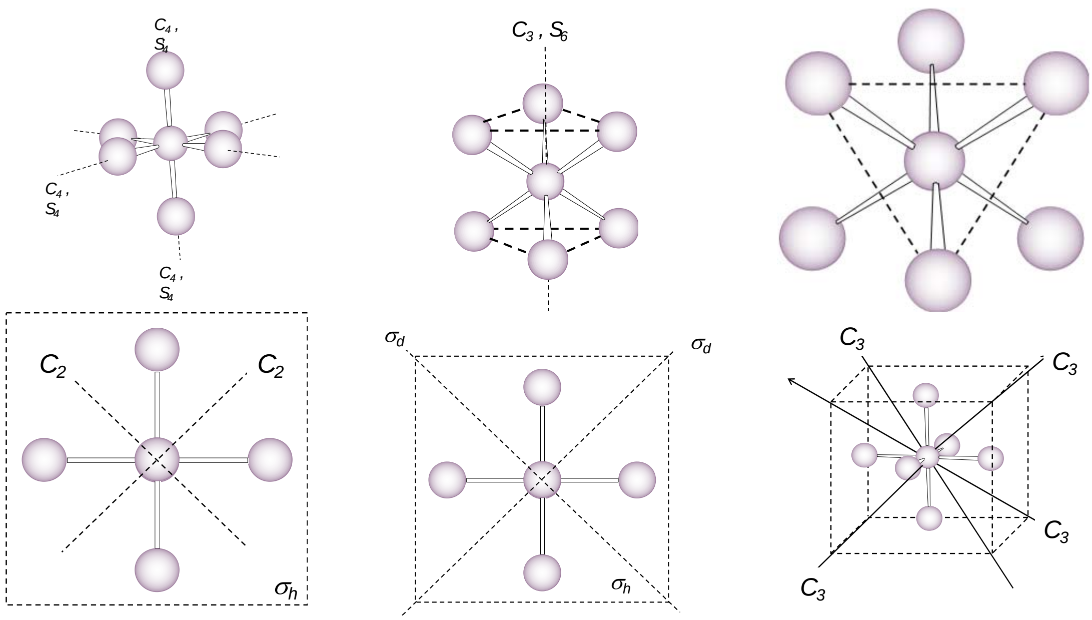
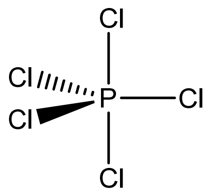
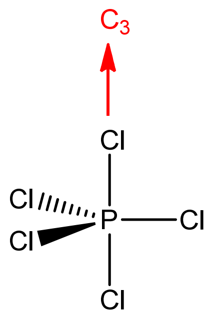


Figura 3.31 : Grup O_h (E, $3C_4$, $4C_3$, $6C_2$, $4S_6$, $3S_4$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$, i)

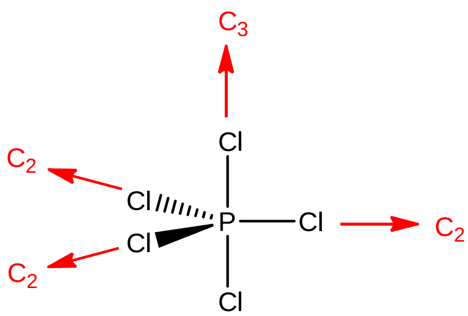
3.1.4.6. Exemple- PCl_5



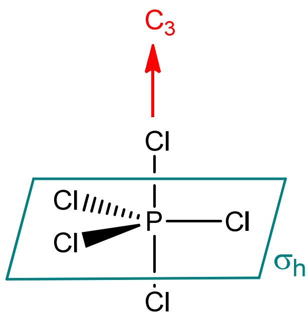
(a) És una molècula lineal? ⇒ NO
(b) Té dos o més eixos de simetria d'ordre més gran que 2? ⇒ NO
(c) Té algun eix de simetria? ⇒ Sí (per exemple un C_3)



(d) Té n eixos de simetria perpendiculars a l'eix de simetria C_n d'ordre major? ⇒ SÍ (l'eix de simetria d'ordre major és un C_3, i perpendicular a aquest n'hi ha 3 de binaris, C_2, que passen per un pla que forma l'àtom central amb els tres àtoms equatorials)

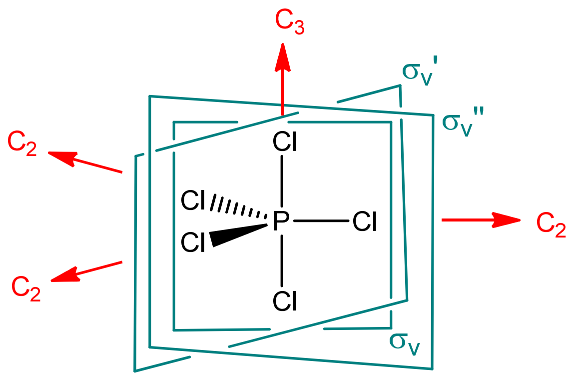


(e) Existeix un pla de simetria σ_h (perpendicular a l'eix de rotació principal?) ⇒ SÍ

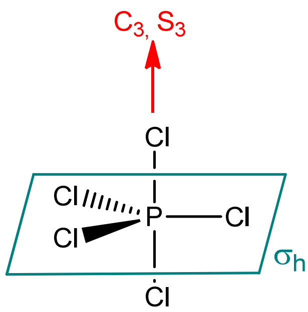


Veiem que la molècula pertany al grup de simetria D_{3h}.

Per suposat la nostra molècula no té pas només aquests elements de simetria (però sí que només amb aquests ja podem identificar al grup al qual pertany). A més dels anteriors podem veure que tenim tres plans de simetria verticals que contenen l'eix principal de rotació i a cada un dels eixos binaris perpendiculars:



L'existència d'un eix de rotació i un pla de simetria perpendicular a ell implica l'existència d'un eix de rotació impropi, S_3, en aquest cas. Per últim, com sempre, també tenim la identitat E.



Per tant, per aquesta molècula tenim els següents elements de simetria E, C_3, $3C_2$, σ_h, $3\sigma_d$ y S_3. Les corresponents operacions de simetria s'obtenen a través d'aquests elements de simetria, en total, 12 operacions diferents.

	Operació de simetria	# Op
E	⇒ No fa res	1
C_3^1	⇒ Rota de 120 graus respecto l'eix C_3.	2
C_3^2	⇒ Rota de 240 graus respecto l'eix C_3.	3
C_3^3	≡ E	
C_2^1	⇒ Rota de 180 graus respecto a un dels eixos C_2.	4
C_2^1	⇒ Rota de 180 graus respecto a un dels eixos C_2.	5
C_2^1	⇒ Rota de 180 graus respecto a un dels eixos C_2.	6
C_2^2	≡ E (per tots els eixos C_2)	
σ_h	⇒ Reflexa respecte al pla horitzontal σ_h.	7
σ_v	⇒ Reflexa respecte a un dels plans verticals σ_v.	8
σ_v	⇒ Reflexa respecte a un dels plans verticals σ_v.	9
σ_v	⇒ Reflexa respecte a un dels plans verticals σ_v.	10

S_3^1	$\Rightarrow$ Rota de 120 graus respecte a l'eix C_3 seguit d'una reflexió respecte al pla horitzontal.	11
S_3^2.	$\equiv C_3^2$	
S_3^3.	$\equiv \sigma_h$	
S_3^4.	$\equiv C_3^1$	
S_3^5	$\Rightarrow$ Rota de 240 graus respecte a l'eix C_3 seguit d'una reflexió respecte al pla horitzontal.	12
S_3^6	$\equiv$ E.	

3.1.5. Algunes conseqüències immediates de la simetria

Un cop hem identificat el grup puntual de simetria podem afirmar algunes propietats de la molècula.

3.1.5.1. Polaritat

Una molècula polar té un moment dipolar elèctric permanent. Degut a la simetria podem tenir moments dipolars d'enllaços que s'anul·lin i facin que la molècula sigui apolar. Per tant, les nostres molècules no han de presentar ni un centre de inversió (i), ni un eix impropi (S_n) ni un C_2 perpendicular a l'eix principal (C_n). Analitzant cada grup de puntual podem afirmar que tant *sols les molècules* ***que pertanyen als grups C_n, C_{nv} i C_s*** *poden tenir un moment dipolar elèctric permanent.*

En el cas de molècules pertanyents als grups de simetria C_n i C_{nv}, el moment dipolar es situa al llarg de l'eix de simetria. D'aquesta manera podem dir el O_3, que és angular i per tant té simetria C_{2v} pot ser polar (i n'és) però el CO_2, el qual és lineal i pertany al grup $D_{\infty h}$ no n'és.

Tal com hem dit, depenent del grup de simetria una molècula amb enllaços polars pot ser apolar, és a dir, que la suma vectorial dels moments dipolars d'enllaç s'anul·lin. En aquest cas, les operacions de simetria que relacionen els enllaços entre ells cancel·len la resultant de la seva suma vectorial. Un exemple és la molècula de BF_3, la qual és plana trigonal i per tant pertany al grup D_{3h}. L'Electronegativitat del fluor és major que no pas la del bor, pel que la molècula presenta moments dipolars d'enllaç. El moment dipolar total és la suma dels moments dipolars d'enllaç i aquesta és zero quan els moments dipolars d'enllaç estan relacionats per operacions de simetria.

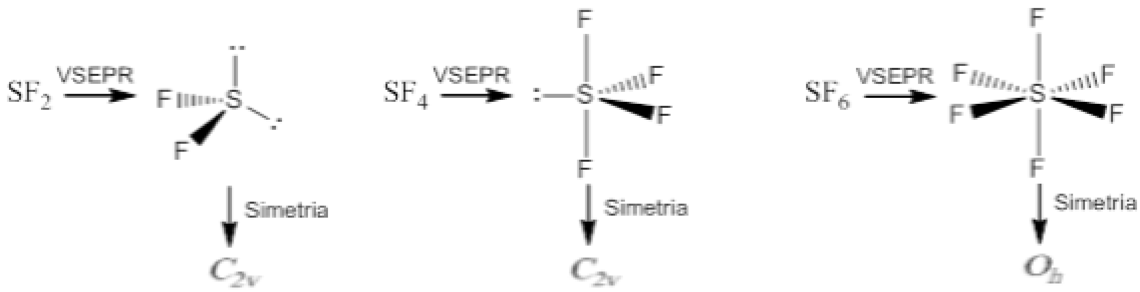
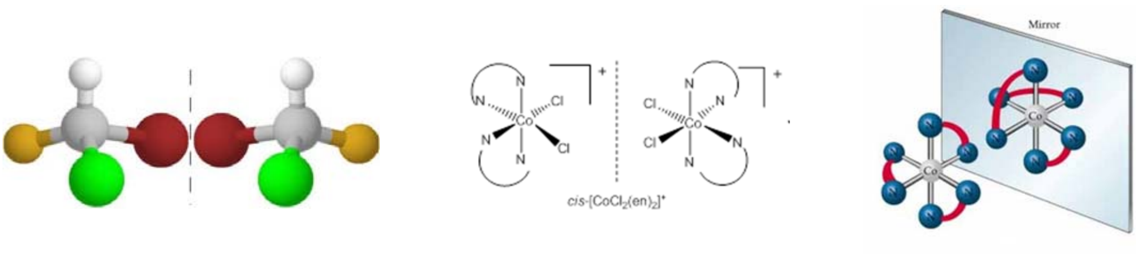


Figura 3.32 : Les dues primeres són polars (amb moment dipolar sobre eix principal) i la tercera és apolar.

3.1.5.2. Quiralitat

Una molècula quiral és aquella que no es pot sobreposar a la seva imatge especular, mentre que una molècula aquiral serà la que sí que es pot sobreposar. Les molècules quirals són òpticament actives, pel que poden girar la llum polaritzada. Aquesta molècula quiral, conjuntament amb la seva imatge especular, formen un parell enantiòmers (isòmers) que roten la llum polaritzada en la mateixa magnitud però en direcció inversa.

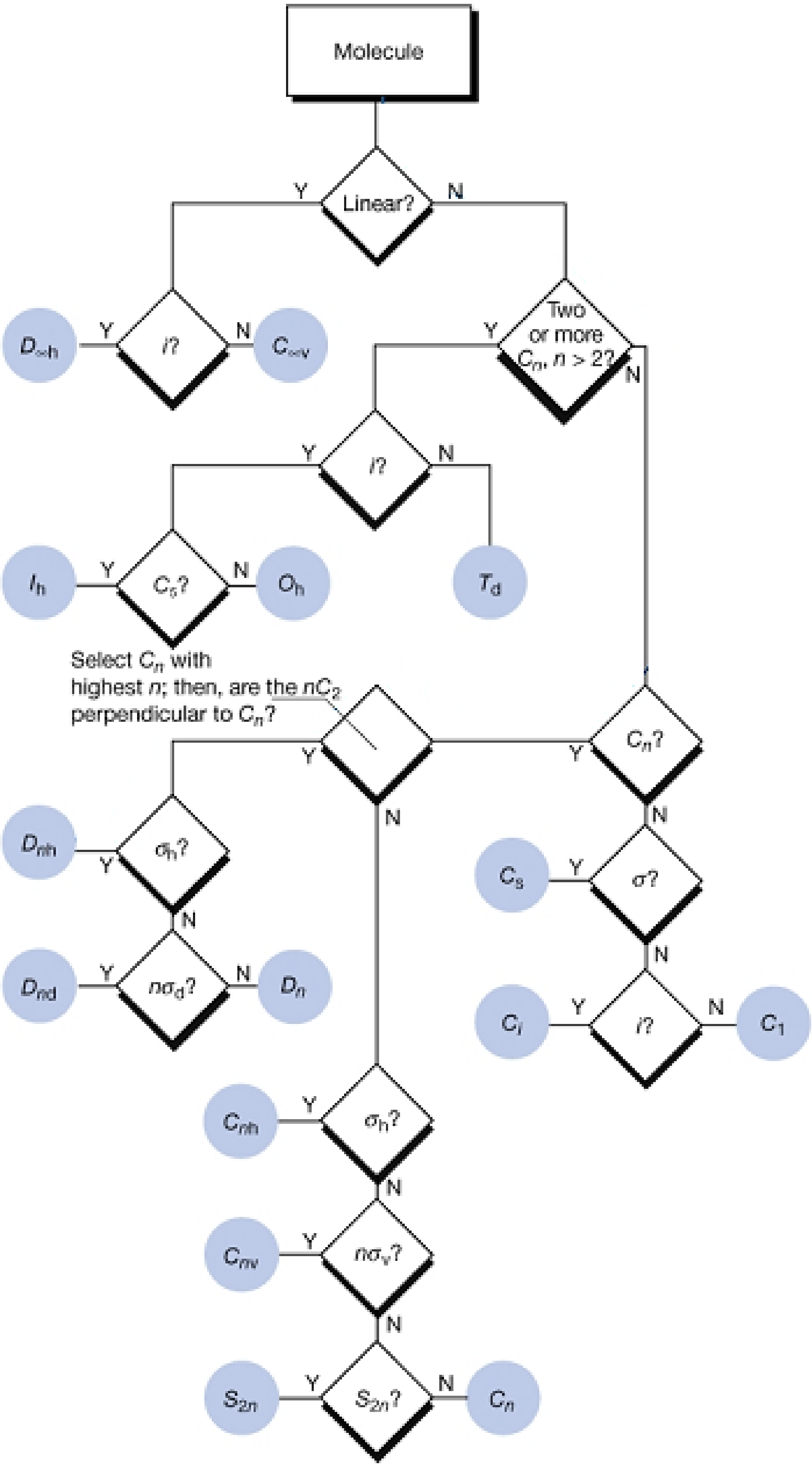
Una molècula serà quiral, i per tant òpticament activa, només si **no** té un eix de rotació impropi. Sempre tenint en ment que $S_1=\sigma$ (pla de simetria) i que $S_2=i$ (centre d'inversió). *Totes les* ***molècules amb eixos de rotació impropis i centres d'inversió seran aquirals, així com les que presentin un pla de simetria.*** *En altres paraules,* per tal de que la molècula sigui **quiral ha de pertànyer als grups** $\boldsymbol{C_1}$**,** $\boldsymbol{C_n}$**,** $\boldsymbol{D_n}$**,** $\boldsymbol{T}$**,** $\boldsymbol{O}$ **i** $\boldsymbol{I}$**.**



C_1 C_2 D_3

Figura 3.33 : Exemple de tres molècules quirals

3.2 ANNEX – Diagrama de fluxe



APÈNDIX II

Què cal saber?

- Què és una operació de simetria
- Quins elements de simetria podem trobar
- Quines operacions de simetria estan associats a cada element de simetria
- Quines operacions de simetria són equivalents
- Quines propietat han de complir les diferents operacions de simetria de un grup
- Què és un grup puntual de simetria.
- Quan és que una molècula serà polar (respecte a a la seva simetria)
- Quan és que una molècula serà quiral (respecte a a la seva simetria)

Què cal saber fer?

- Identificar els elements de simetria de una molècula
- Saber aplicar les operacions de simetria corresponents a cada element de simetria
- Saber classificar les molècules en el seu grup puntual de simetria
- Saber identificar si una molècula és polar o no
- Saber identificar si una molècula és quiral o no

Paraules clau:

- Simetria
- Operació de simetria
    - Rotació
    - Reflexió
    - Translació
- Element de simetria
    - Identitat
    - Eix de rotació
    - Pla de simetria
    - Centre d'inversió
    - Eix impropi de rotació
- Grup puntual de simetria
- Quiralitat
- Polaritat

Lectures recomanades

Llibres de text

P. W. Atkins, QUÍMICA FíSICA, (8º Edición) *Editorial Médica Panamericana*, New York, **2008**.

http://symmetry.otterbein.edu/ 2014 Dean H Johnston and Ottebein University
Web que ofereix una aplicació per veure els diferents elements de simetria per a diferents molècules.

Llistat de Figures: