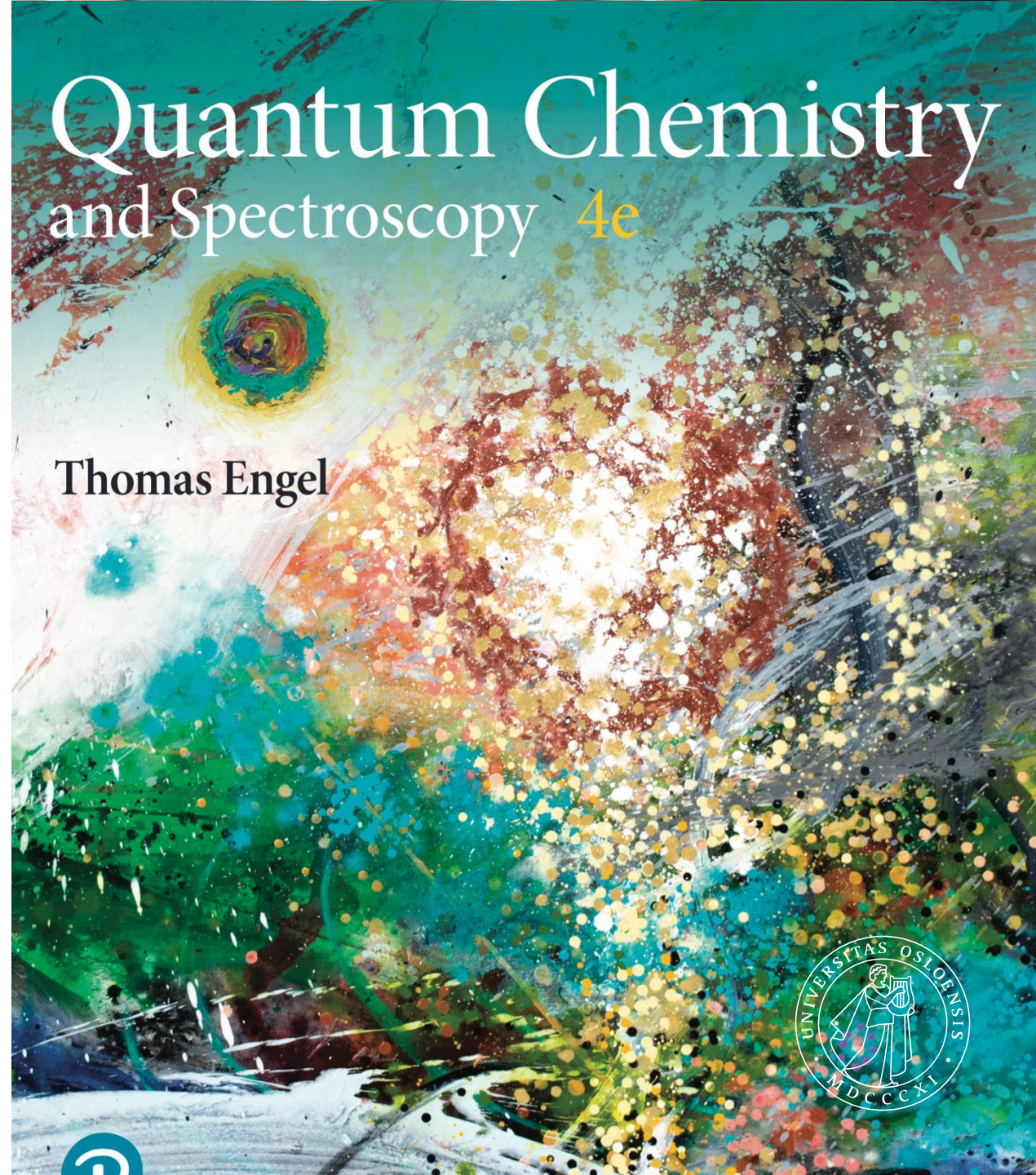


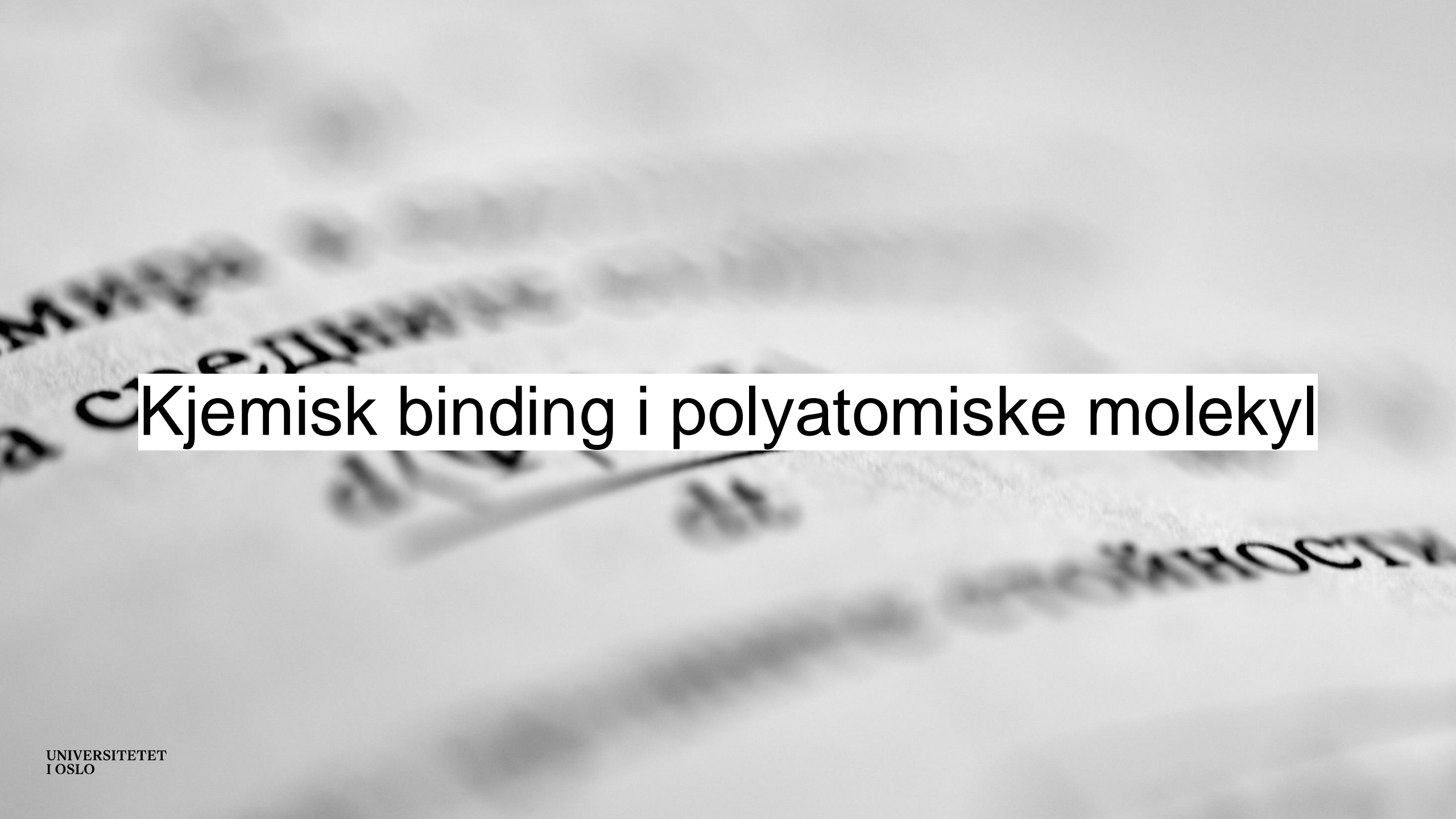
UNIVERSITETET I OSLO

KJM2601 – forelesning 18 og 19

Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

30/10/2024





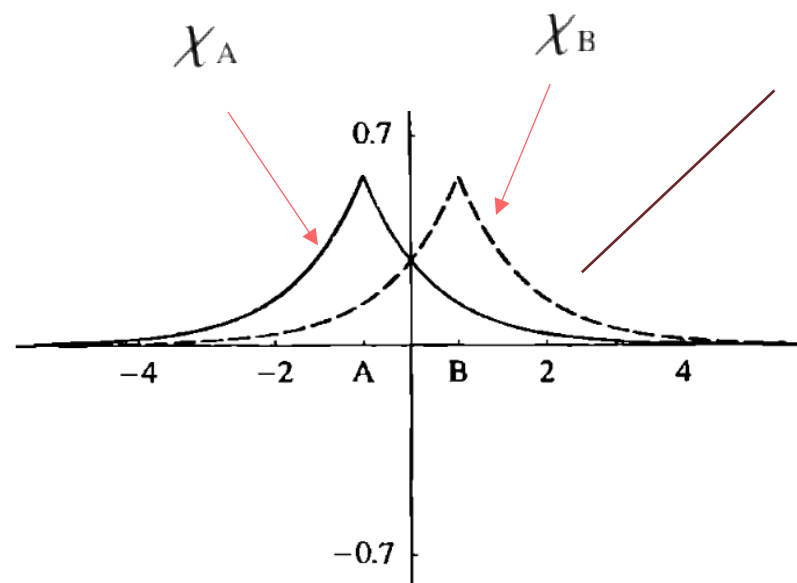
Kjemisk binding i polyatomiske molekyler

Delokaliserte vs. lokaliserte MOer

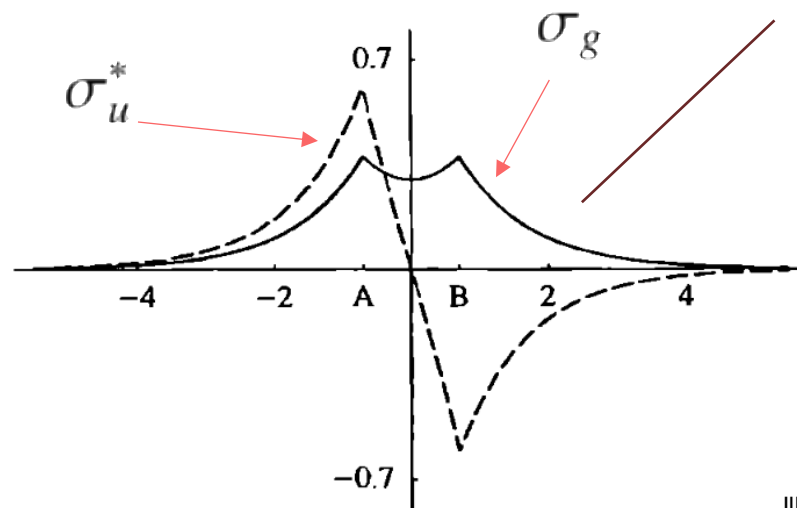
Fakta: MOer fra Hartree-Fock er delokaliserte

- Hartree-Fock:
 - Bølgefunksjon er Slaterdeterminant – elektronene «lever» i orbitaler
 - Orbitaler og bestemt med variasjonsmetoden (minimering av energi)
- Resulterer i at MOene er delokaliserte
- Gjaldt også vår kvalitative modell for binding
- Dette er ikke et negativt resultat - et resultat av kvantemekanikk
- Men det strekker også intuisjonen langt ...

Eksempel: H₂



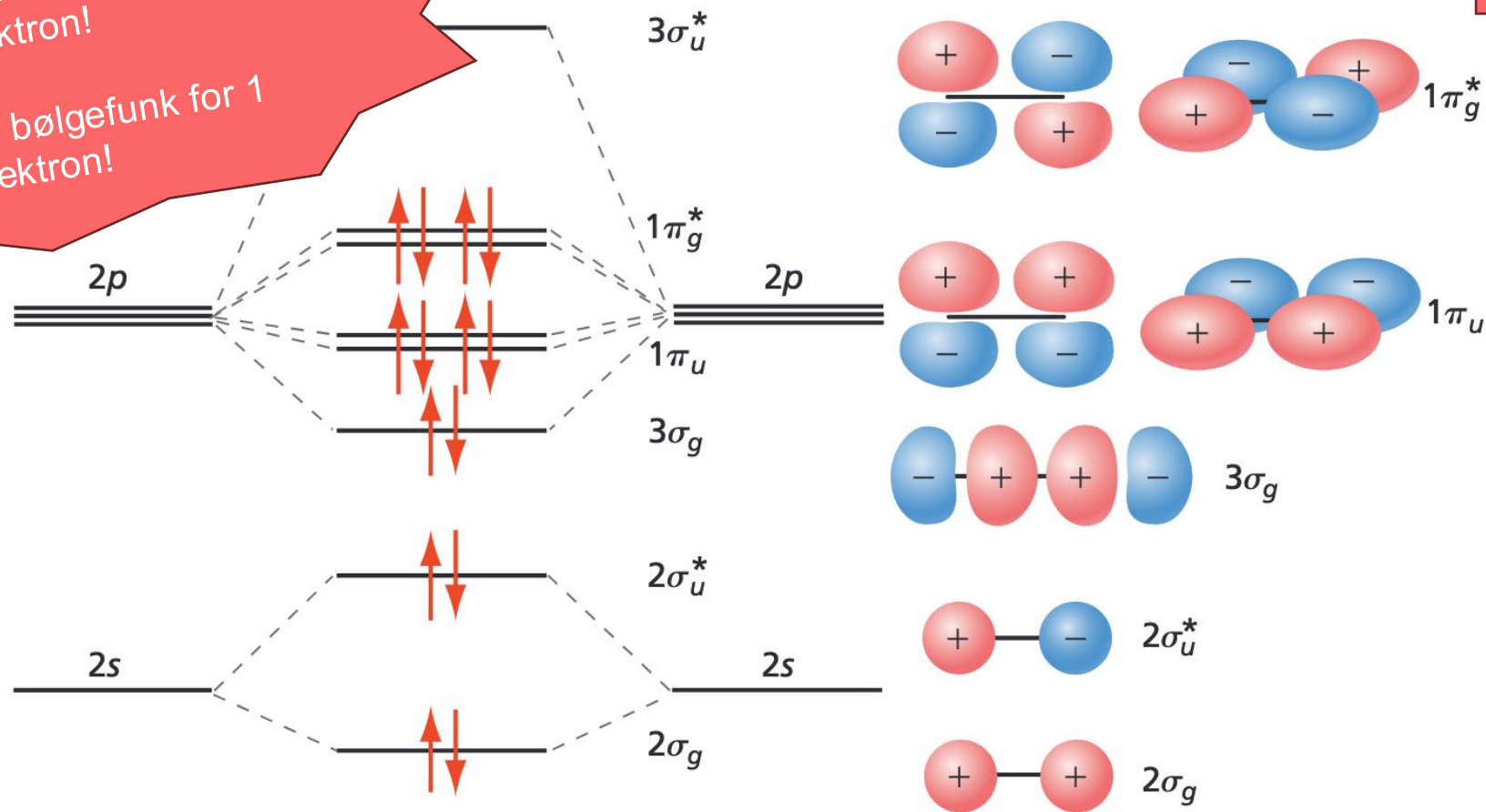
AOene
Lokalisert på atomene



MOene
Delokalisert på atomene

Delokalisering, F₂

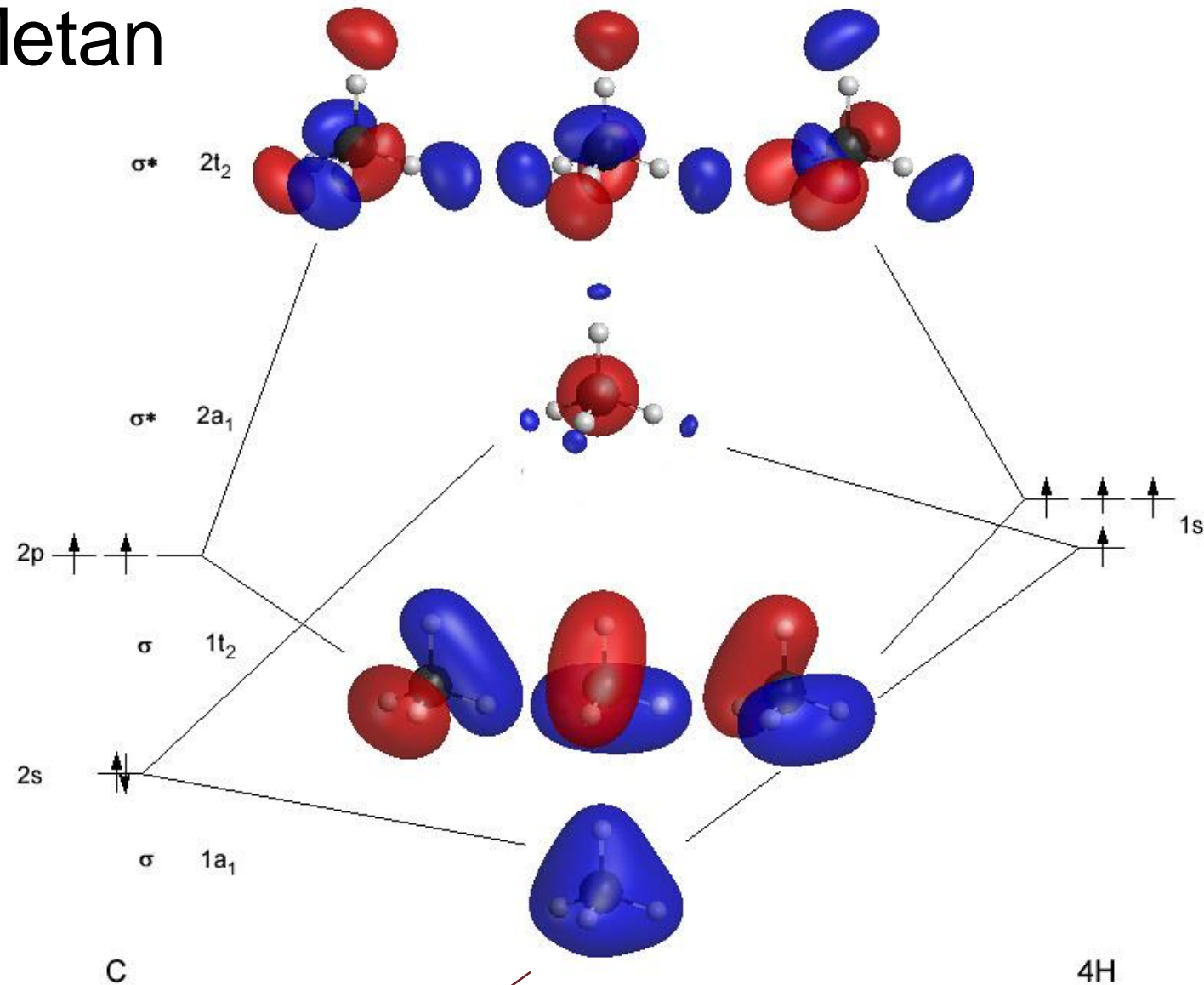
NB! Hver «blobb» er IKKE et elektron!
Orbitalen er bølgefunks for 1 elektron!



Hver orbital er smurt utover hele molekylet

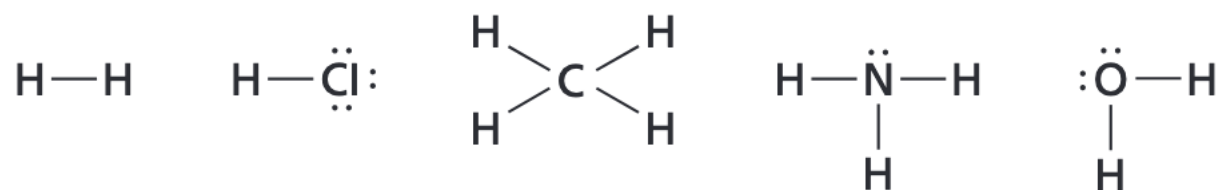
Polyatomisk eksempel: Metan

- Her er et MO-diagram for metan
 - (1s for C er ikke med)
- Tydelig delokalisering
- Hvert elektron kan *ikke* assosieres med en binding mellom par av atomer!
- (I toatomige molekyl kan de det.)



I kjemi er vi vant til å tenke lokalisert

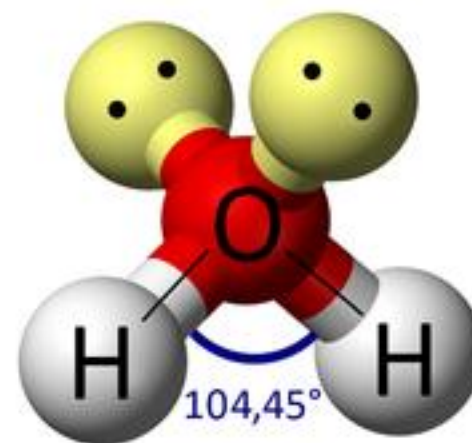
- «Lokalisert Elektron-modell» fra KJM1101, Zumdahl og DeCoste
- Lewis-strukturer (se KJM1101)



- Elektronene er lokalisert
 - Kjerne-elektroner: Lokalisert på atomene
 - Valens-elektroner: Enten i bindinger eller «enslige par»
 - Diagrammet er ikke til å ta feil av: elektronene er lokaliserte

Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)

- En slags utbrodering av Lewis-strukturer
- Valenselektronene lever enten i «enslige par» eller i bindinger
- Disse minner om orbitaler (selv om det ikke er uttalt i modellen)!

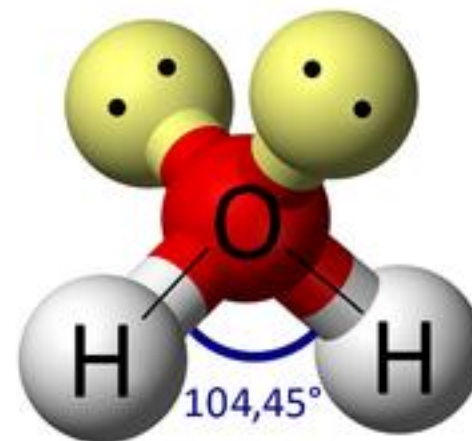


Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)

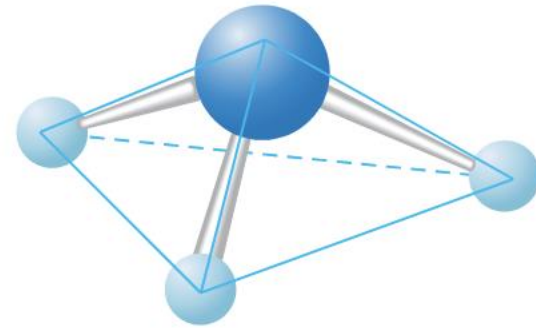
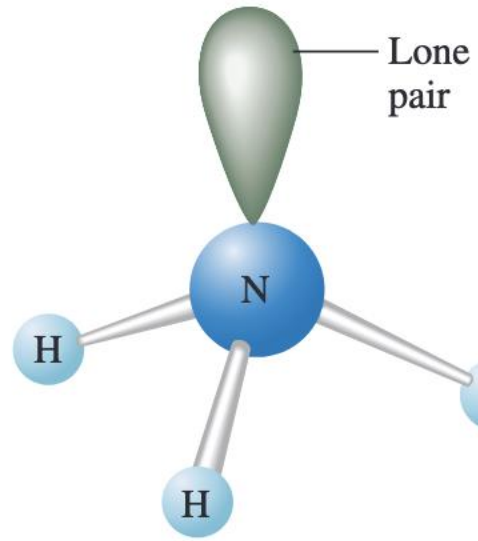
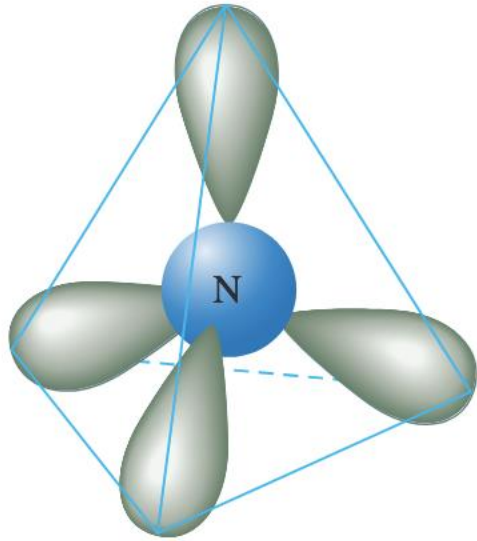
Reglene i VSEPR (se KJM1101):

1. Ligander og enslige elektronpar oppfører seg som frastøtende «ballonger»
2. Hvert enslige par opptar mer plass enn et ligand
3. Bindinger til ligander med høyere elektronegativitet tar mindre plass og omvendt
4. Ligander med flere bindinger til sentralatom tar mer plass

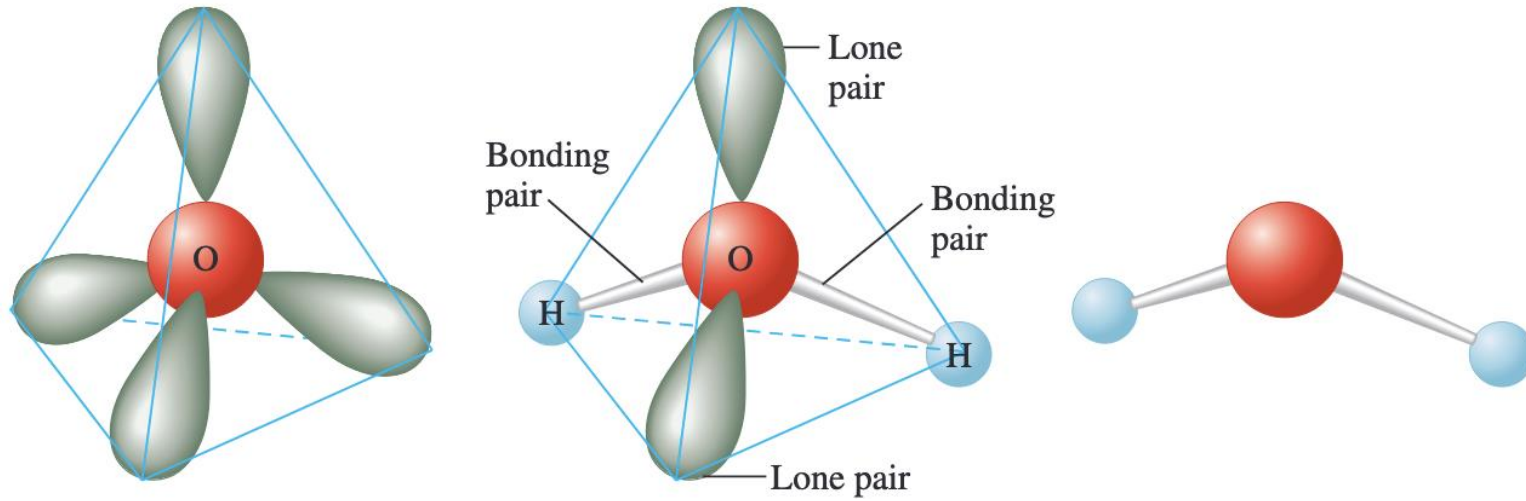
Ballong-bildet viser
lokaliteten til modellen.
Hver ballong er et
elektronpar



Ammoniakk, NH_3

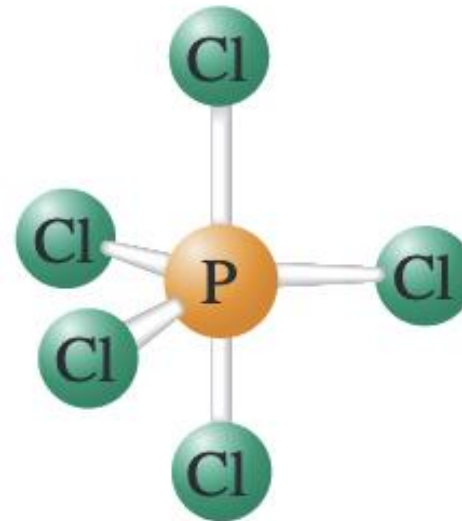
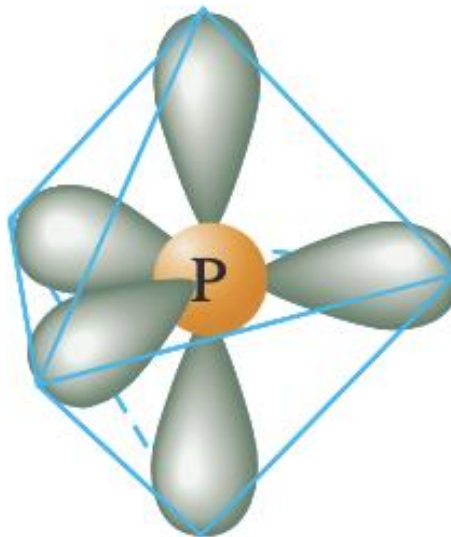
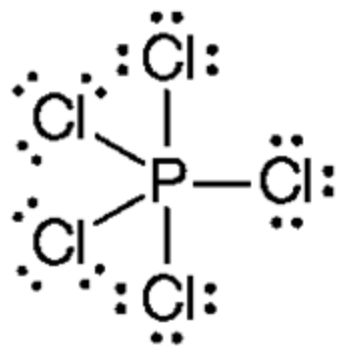


Vann H_2O



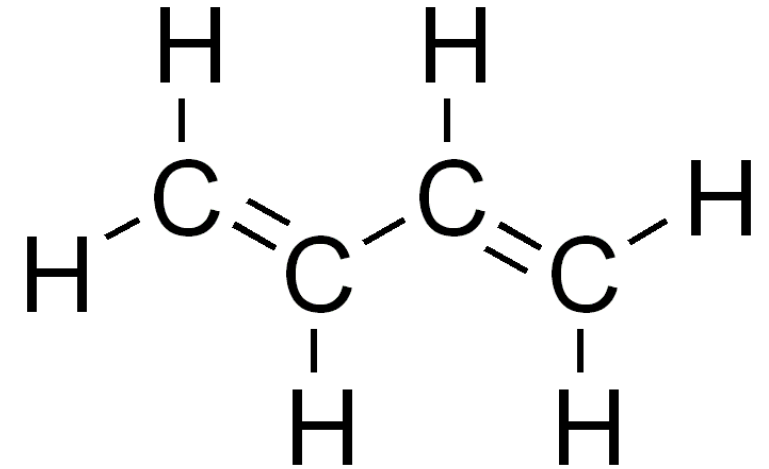
Fosforpentaklorid PCl_5

Lewis structure for PCl_5



VSEPR for 1,3-butadien

- Konjugerte «pi-elektroner»
- Hvert C-atom har 1 dobbeltbinding, 2 enkeltbinding
- VSEPR: bindingene er plane
- Molekylet er tilnærmet plant, vinklene tilnærmet 120 grader



Fordeler og ulemper med VSEPR

Det som er bra:

- Kvalitativ beskrivelse av geometri for mange molekyler
- Lett å bruke

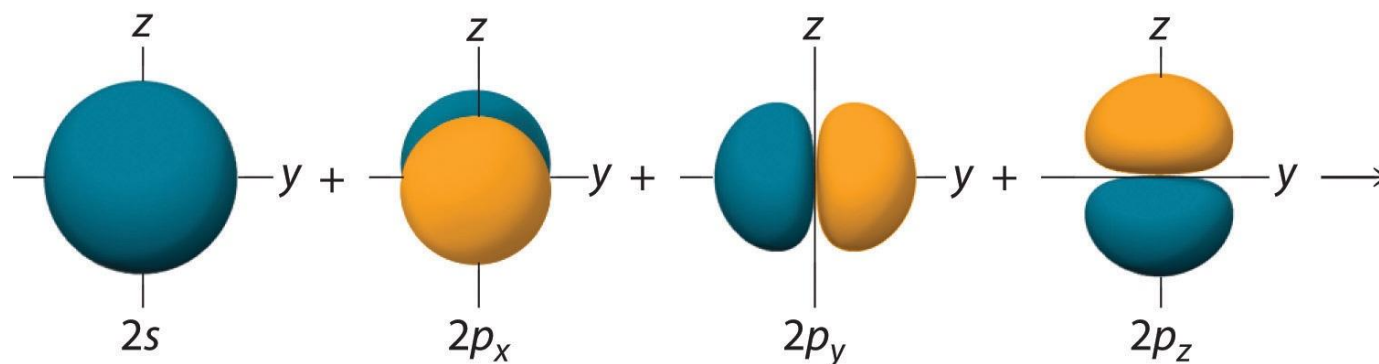
Det som er mindre bra:

- Ikke fundert på naturens lover
- I noen tilfeller virker ikke modellen
 - XeF_4 – korrekt geometri, men Xe er edelgass – hvordan kan Xe danne forbindelsen?
 - Overgangsmetallforbindelser – komplisert skallstruktur ikke kompatibel med VSEPR

Hybridisering av AÖer

Behovet for hybridisering: Valensbåndteori

- Vi ønsker lokaliserte orbitaler for å beskrive bindinger
 - Kvantemekanisk støtte til VSEPR
 - Bindinger beskrives med overlapp av orbitaler
- Hvordan kan vi finne orbitaler som beskriver fire sigma-bindinger til karbon?
- 2s og 2p-orbitalene peker i feil retninger ...



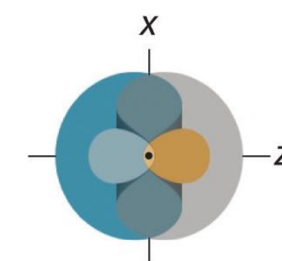
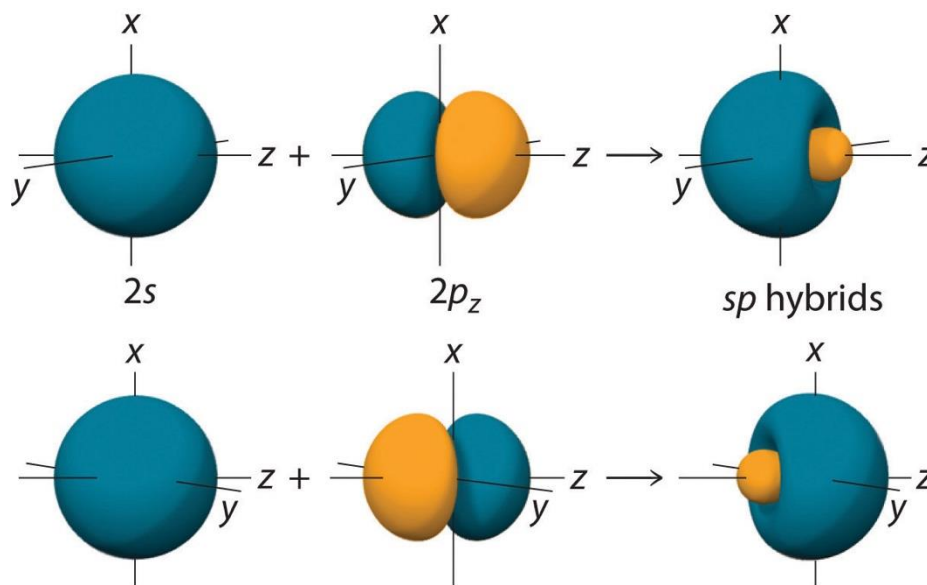
sp-hybridisering

- Vi kan ta 2s-orbitalen og kombinere med en 2p-orbital, feks 2p_z d

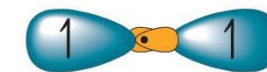
$$\psi_{\text{hybrid}} = c_{2s}\chi_{2s} + c_{2p}\chi_{2p_z}$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2p_z}$$

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2p_z}$$



Hybrids shown together in cross-section



Schematic representation of hybrids shown together

- Hybrid-orbitalene har en tydelig retning og lokalisering
- Erstatte de opprinnelige orbitalene

sp-hybridisering, forts

- Formler:

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2p_z}$$
$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2p_z}$$

- Vi har sannsynlighet $\frac{1}{2}$ for 2s, $\frac{1}{2}$ for 2p.
 - 1:1-forhold, boka skriver «sp¹»

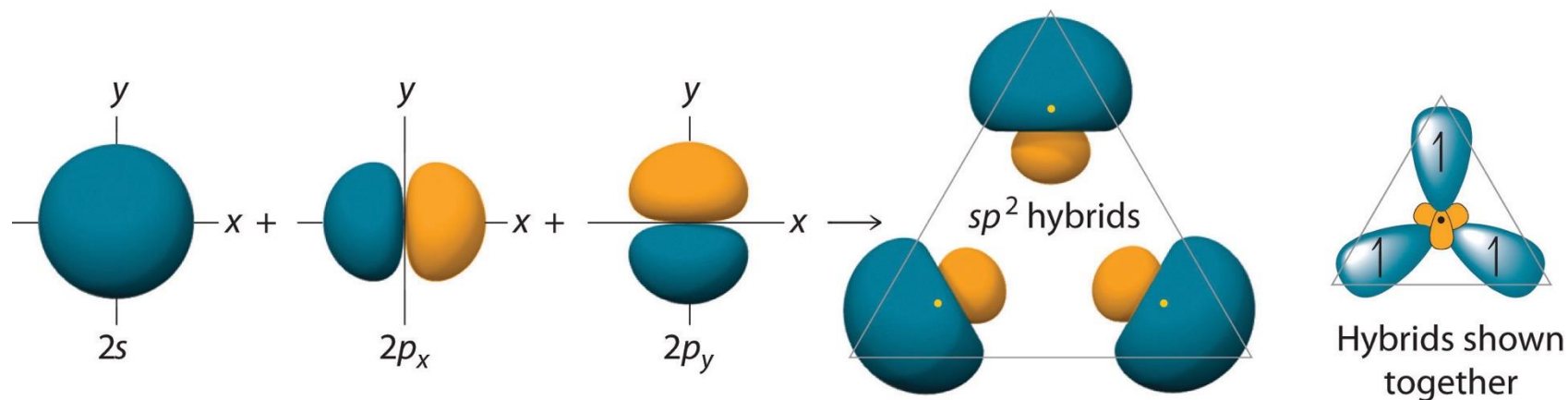
sp²-hybridisering

- 2s-orbitalen kombineres med to 2p-orbitaler
- 3 til 3 orbitaler

$$\psi_a = c_1\chi_{2p_y} + c_2\chi_{2s} + c_3\chi_{2p_x}$$

$$\psi_b = c_4\chi_{2p_y} + c_5\chi_{2s} + c_6\chi_{2p_x}$$

$$\psi_c = c_7\chi_{2p_y} + c_8\chi_{2s} + c_9\chi_{2p_x}$$



- Disse har planar trigonal symmetri

sp²-hybridisering, forts.

- I boka utledes følgende formler: (merk at vi bruker andre akser)

$$\psi_a = \sqrt{\frac{2}{3}}\chi_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{3}}\chi_{2s} + 0\chi_{2p_x}$$

$$\psi_b = -\sqrt{\frac{1}{6}}\chi_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{3}}\chi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_{2p_x}$$

$$\psi_c = -\sqrt{\frac{1}{6}}\chi_{2p_y} - \sqrt{\frac{1}{3}}\chi_{2s} + \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_{2p_x}$$

- Alle 3 hybridorbitaler har 1/3 sannsynlighet for 2s, 2/3 sannsynlighet for 2p
 - 1:2-forhold --> alternativ definisjon av superskriptet i «sp²»

sp³-hybridisering

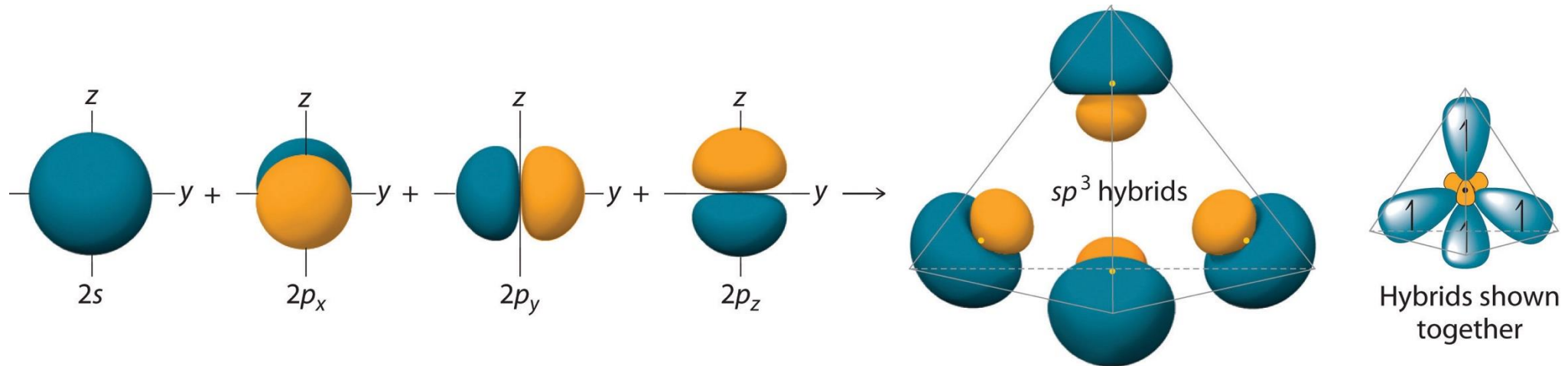
- 2s kombineres med alle tre 2p-orbitalene

$$\psi_a = c_1\chi_{2s} + c_2\chi_{2p_x} + c_3\chi_{2p_y} + c_4\chi_{2p_z}$$

$$\psi_b = c_5\chi_{2s} + c_6\chi_{2p_x} + c_7\chi_{2p_y} + c_8\chi_{2p_z}$$

$$\psi_c = c_9\chi_{2s} + c_{10}\chi_{2p_x} + c_{11}\chi_{2p_y} + c_{12}\chi_{2p_z}$$

$$\psi_d = c_{13}\chi_{2s} + c_{14}\chi_{2p_x} + c_{15}\chi_{2p_y} + c_{16}\chi_{2p_z}$$



sp³-hybridisering, forts.

- Formler:

$$\psi_a = \frac{1}{2}(-\chi_{2s} + \chi_{2p_x} + \chi_{2p_y} + \chi_{2p_z})$$

$$\psi_b = \frac{1}{2}(-\chi_{2s} - \chi_{2p_x} - \chi_{2p_y} + \chi_{2p_z})$$

$$\psi_c = \frac{1}{2}(-\chi_{2s} + \chi_{2p_x} - \chi_{2p_y} - \chi_{2p_z})$$

$$\psi_d = \frac{1}{2}(-\chi_{2s} - \chi_{2p_x} + \chi_{2p_y} - \chi_{2p_z})$$

- Alle 4 hybridorbitaler har 1/4 sannsynlighet for 2s, 3/4 sannsynlighet for 2p
 - 1:3-forhold --> alternativ definisjon av superskriptet i «sp³»

Hybridisering for karbon (denne slide inneholder feil!)

- Karbon har 4 valenselektroner og konfigurasjon

$$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$$

- sp-hybridisering:

$$1s^2 (\psi_a)^2 (\psi_b)^2 2p_y^2 2p_z^2$$

- sp²-hybridisering

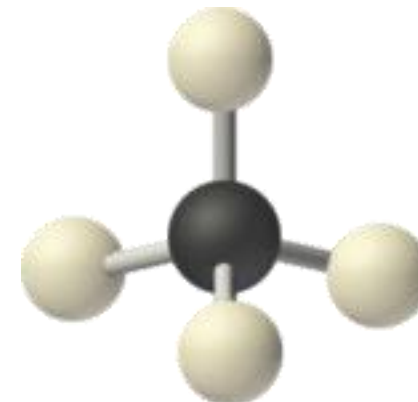
$$1s^2 (\psi_a)^2 (\psi_b)^2 (\psi_c)^2 2p_z^2$$

- sp³-hybridisering

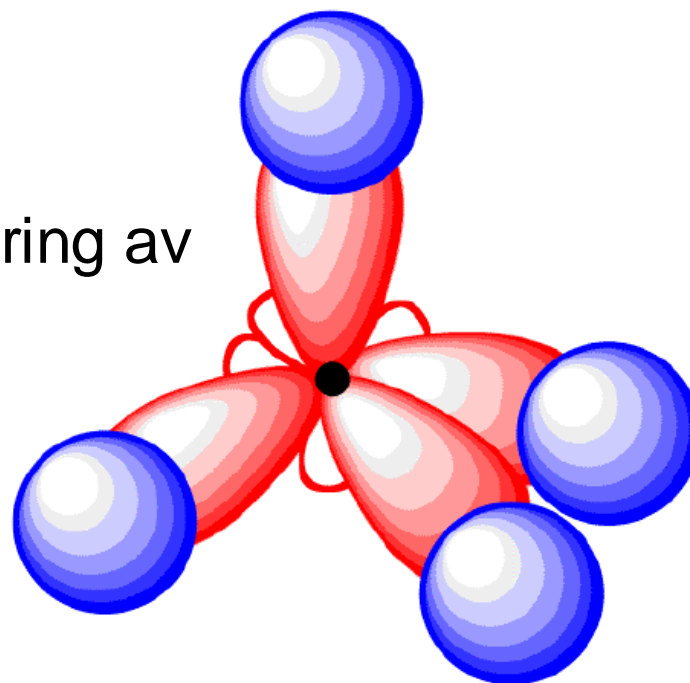
$$1s^2 (\psi_a)^2 (\psi_b)^2 (\psi_c)^2 (\psi_d)^2$$

Valensbåndteori: Metan CH₄

- VSEPR predikterer tetragonalt molekyl, 109,4 grader
- AOer: H – 1s, C – 1s, 2s, 2p
- Vi trenger 4 lokaliserte AOer som kan overlappe med 1s-orbitalene til H'ene
 - sp^3
- VB-teori: Binding skjer med maksimering av overlappene.
H-atomene plasserer seg «oppå» hybridene






Molecular geometry
(tetrahedral)



Trender i hybridisering

- Mer s-karakter → større vinkel

TABLE 13.1 C—C Bond Types

Carbon—Carbon Single Bond Types	σ Bond Hybridization	s -to- p Ratio	Angle between Equivalent σ Bonds ($^\circ$)	Carbon—Carbon Single Bond Length (pm)
	sp^3	1:3	109.4	154
	sp^2	1:2	120	146
	sp	1:1	180	138

Ikke-ekvivalente ligander

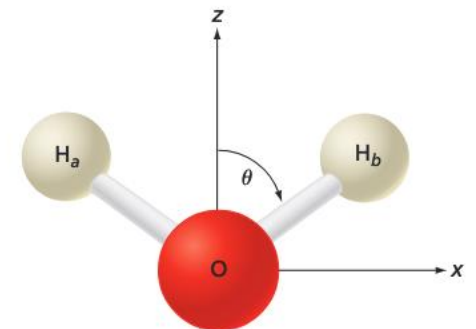
- Til nå har hybridorbitalene vært jevnt fordelt i romretninger
- Dersom ligander ikke er ekvivalente:
 - VSEPR predikterer at vinklene endres
- Hvordan kan vi konstruere hybridorbitaler for slike tilfeller?

Bents regel

- Basert på eksperimentell evidens formulerte Henry Bent følgende:
- Sentrale atomer som tilfredsstiller oktettregelen har som første tilnærming:
 - Fire enkeltbindinger/elektronpar: sp^3
 - En dobbeltbindinger og to enkeltbindinger/elektronpar: sp^2
 - To dobbeltbindinger eller 1 trippel + 1 enkel/elektronpar: sp
- Tilstedeværelse av ulike ligander tas til følge slik:
 - Ulik hybridisering til alle ikke-ekvivalente ligander og enslige par
 - Individuell hybridisering bestemt av elektronegativitet til hver ligand
 - Bents regel:
 - s-karakter konsentreres i hybridorbitaler rettet mot elektropositive ligander.
 - p-karakter konsentreres i hybridorbitaler rettet mot elektornegative ligander

Bindingsvinkel og sp-karakter

- Vi undersøker nærmere for sp^2 -hybrider
- Konstruerer ortonormale hybridorbitaler med vinkel 2θ
- $N = \text{normaliseringskonstant}$, $\alpha = \text{andel } s\text{-karakter}$

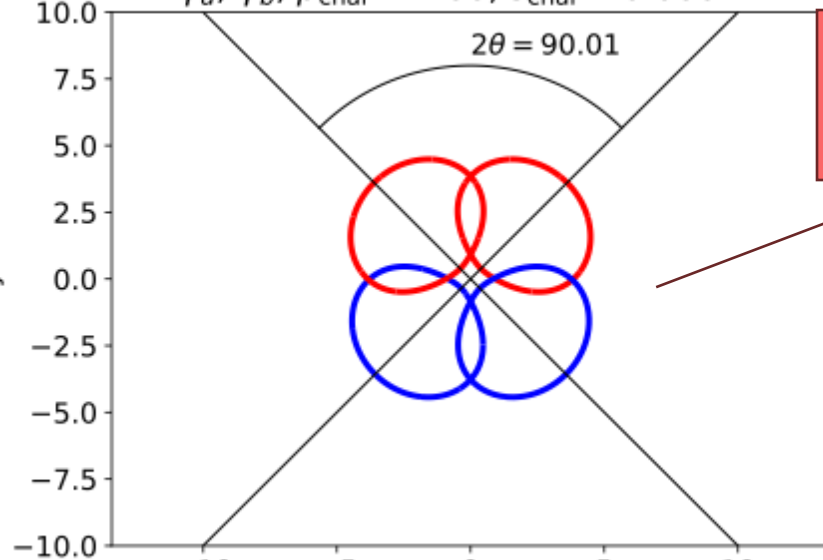


$$\psi_a = N \left[(\cos \theta) \phi_{2p_z} + (\sin \theta) \phi_{2p_x} - \alpha \phi_{2s} \right]$$

$$\psi_b = N \left[(\cos \theta) \phi_{2p_z} - (\sin \theta) \phi_{2p_x} - \alpha \phi_{2s} \right]$$

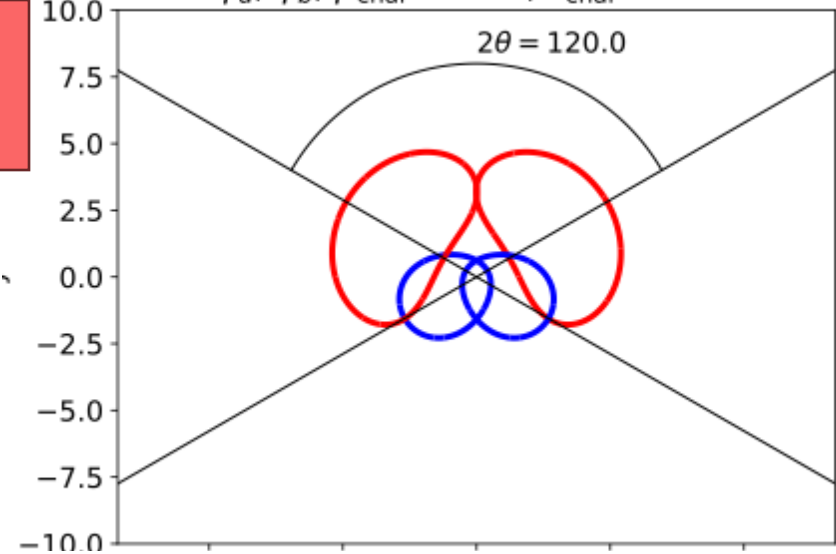
Eksempel, varierende bindingsvinkel

$\psi_a, \psi_b, p_{\text{char}} = 1.00, s_{\text{char}} = 0.00017$

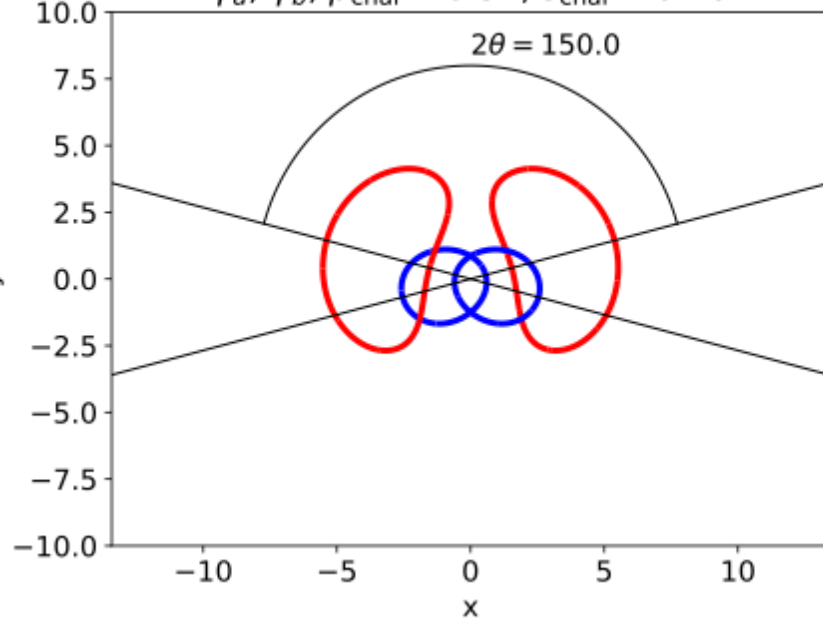


Bare p-karakter

$\psi_a, \psi_b, p_{\text{char}} = 0.67, s_{\text{char}} = 0.33$

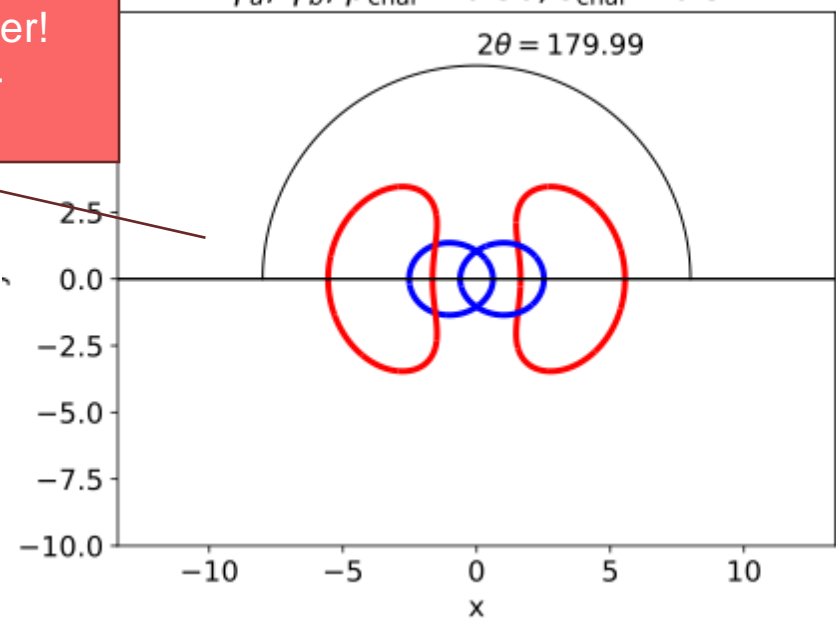


$\psi_a, \psi_b, p_{\text{char}} = 0.54, s_{\text{char}} = 0.46$



Maks s-karakter!
Dette er sp-
hybridene!

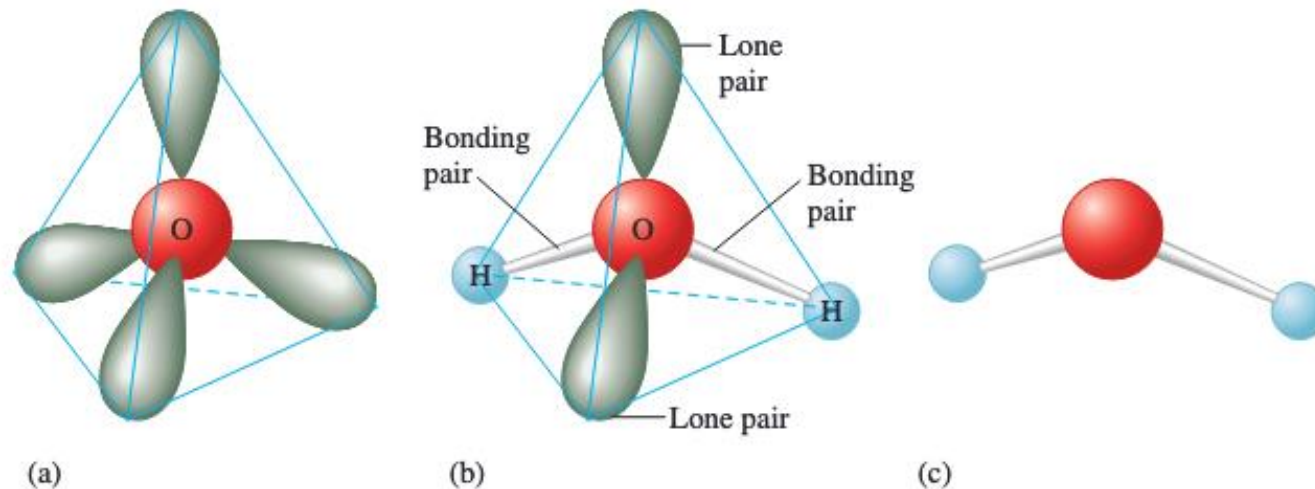
$\psi_a, \psi_b, p_{\text{char}} = 0.50, s_{\text{char}} = 0.5$



Eksempel: VB-teori for H₂O

- VSEPR: Tetrahederstruktur, men enslige par skviser sammen bindingsvinkelen

13.13 Molecu



- Bents regel: sp³-hybrid-orbitaler til første tilnærming.
- H mer elektronegativ enn elektronpar (som per def. ikke er elektronegative)
 - p-karakter mot H, s-karakter mot enslige par
 - økende p-karakter -> mindre vinkel enn 109.4

• Illustrasjon: Zumdahl (KJM1101-pensum)

Valensbindingsteori

Valensbindingsteori (VB-teori)

- Overbygg på VSEPR med hybridorbitaler
- Elektronbinding ved overlapp av lokaliserte orbitaler
- Hybridisering basert på «regioner» med elektroner
 - 2 regioner, sp , 3 regioner sp^2 , 4 regioner sp^3
 - Hybridisering av kovalente bindinger først
- Rene p-orbitaler gir pi-bindinger
- VB-teori er bare kvantemekanisk «på overflaten!»
 - Ingen Schrödingerlikning blir løst ...

VB-teori vs. MO-teori

- Hybridorbitalene er ekvivalente med de opprinnelige AOene
 - De opprinnelige AOene er lineærkombinasjoner av hybridene og omvendt!
- Husk: Variasjonsmetoden leter over alle mulige MOer for å finne best mulig energi
- Konsekvens:
 - Variasjonsmetoden gir samme svar med hybridorbitaler og opprinnelige AOer
- Konsekvens:
 - VB-teori er på et beste tilnærmet kvantemekanikk
 - Ofte «samme svar» som MO-teori, men ulik tolkning av orbitalene

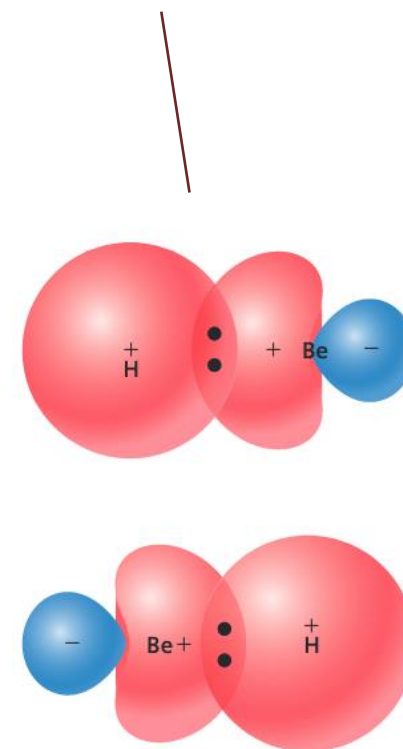
BeH₂

- Be har elektronkonfigurasjon $1s^2 2s^2$.
- Ingen klart definert Lewis-struktur. Hvordan binder Be til H?
- Vi vet at molekylet er lineært: sp-hybridisering for Be
 $1s^2(\psi_a)(\psi_b)$
- Med ett divalent – to enslige elektroner

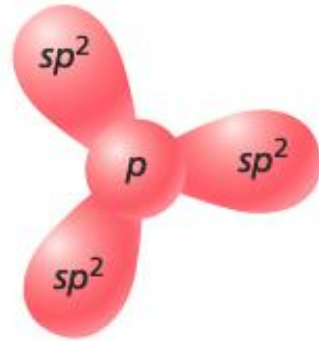
Hybridorbitaler og H-orbitaler

Lewis-struktur indikert

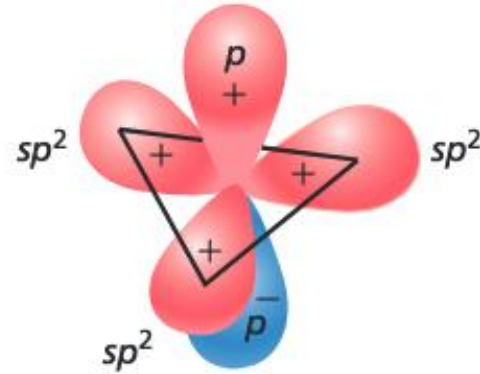
Separasjon mellom orbitaler overdrevet



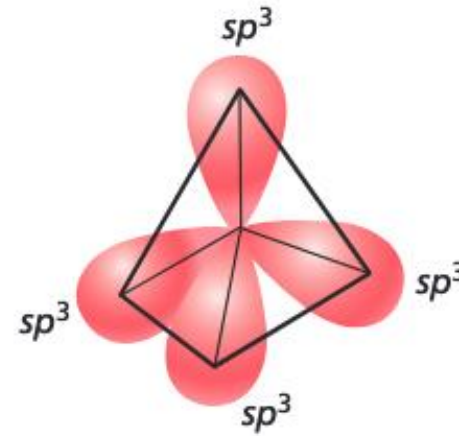
Karbonforbindelser



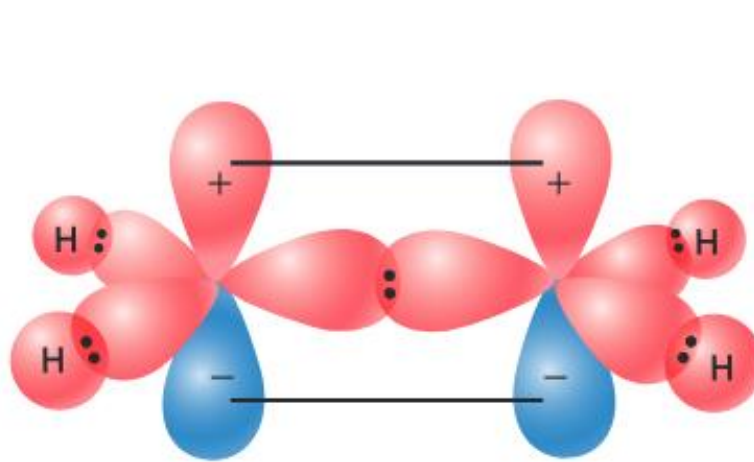
(a) Hybrid orbitals for sp^2 carbon (top view)



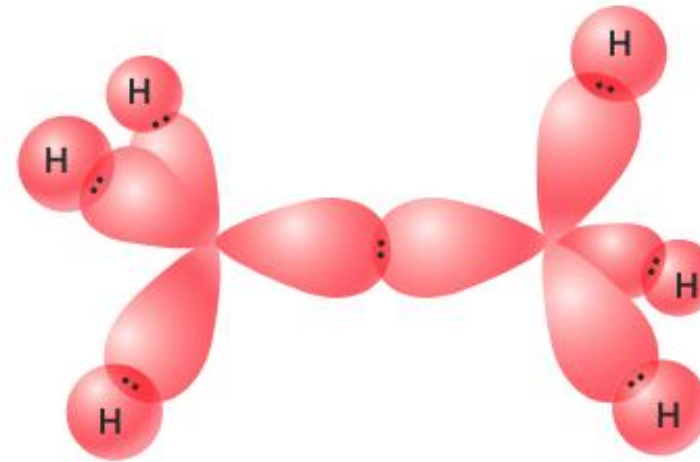
(b) Hybrid orbitals for sp^2 carbon (side view)



(c) Hybrid orbitals for sp^3 carbon



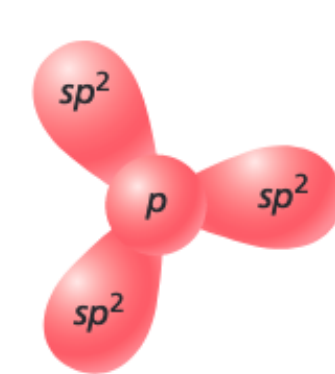
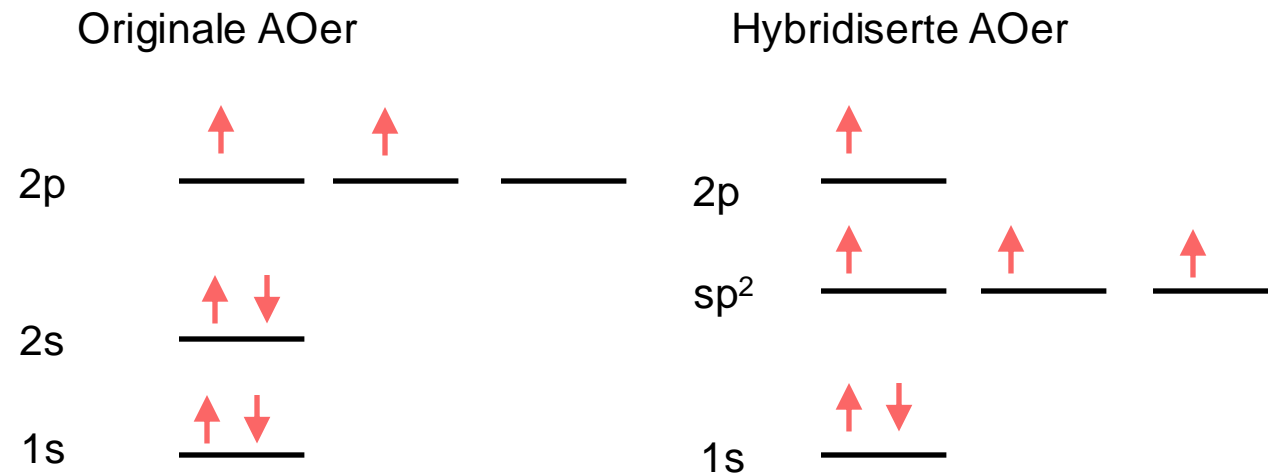
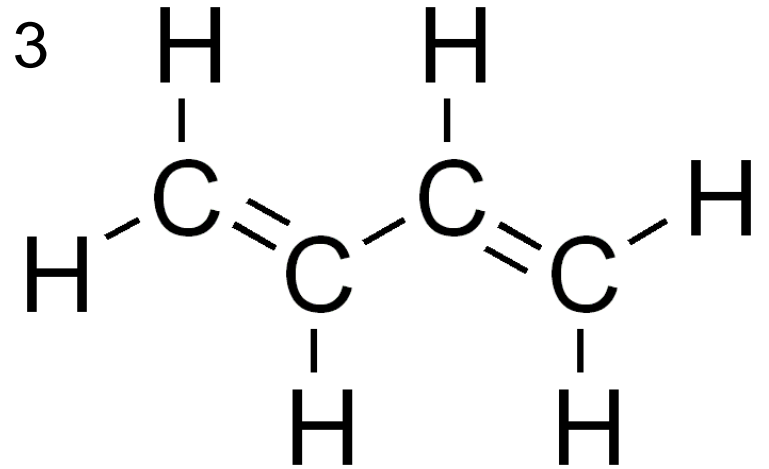
(d) Ethene



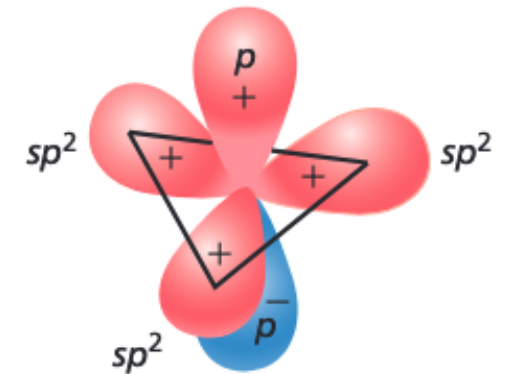
(e) Ethane

VB-teori for 1,3-butadien

- Strukturformel, viser 4 ekvivalente C-atomer som alle har 3 elektronregioner hver \rightarrow sp^2

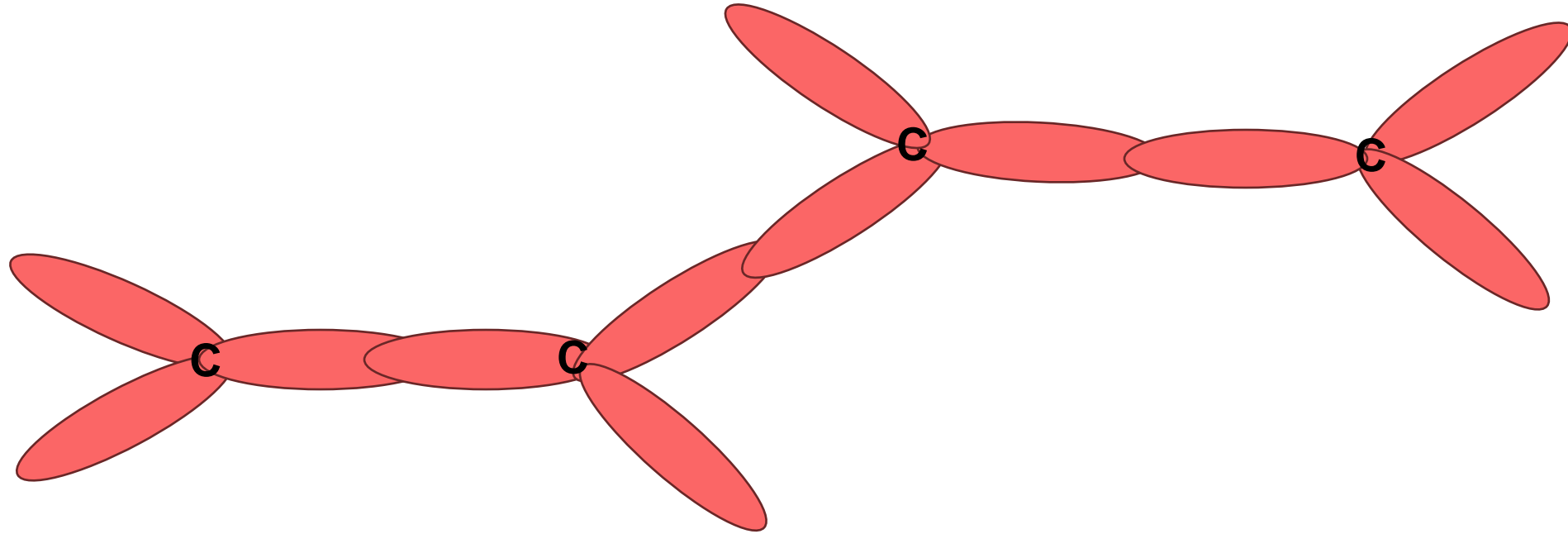


(a) Hybrid orbitals for sp^2 carbon (top view)

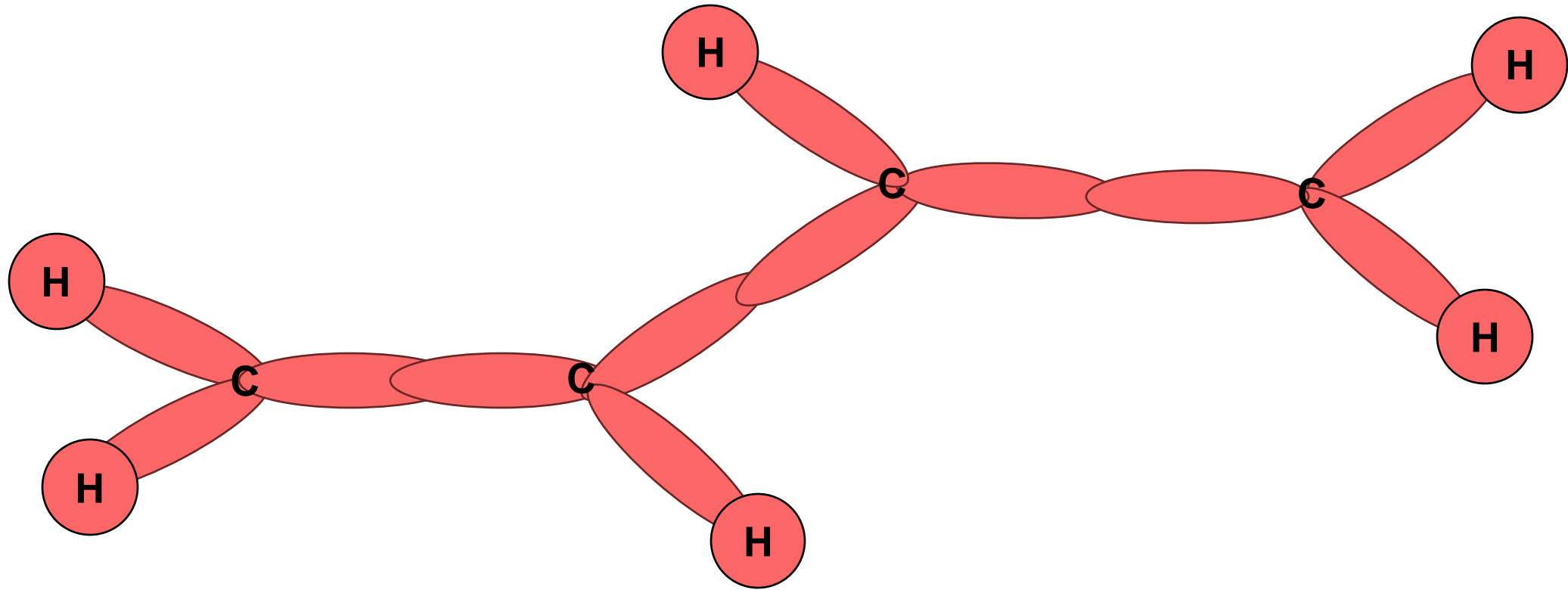


(b) Hybrid orbitals for sp^2 carbon (side view)

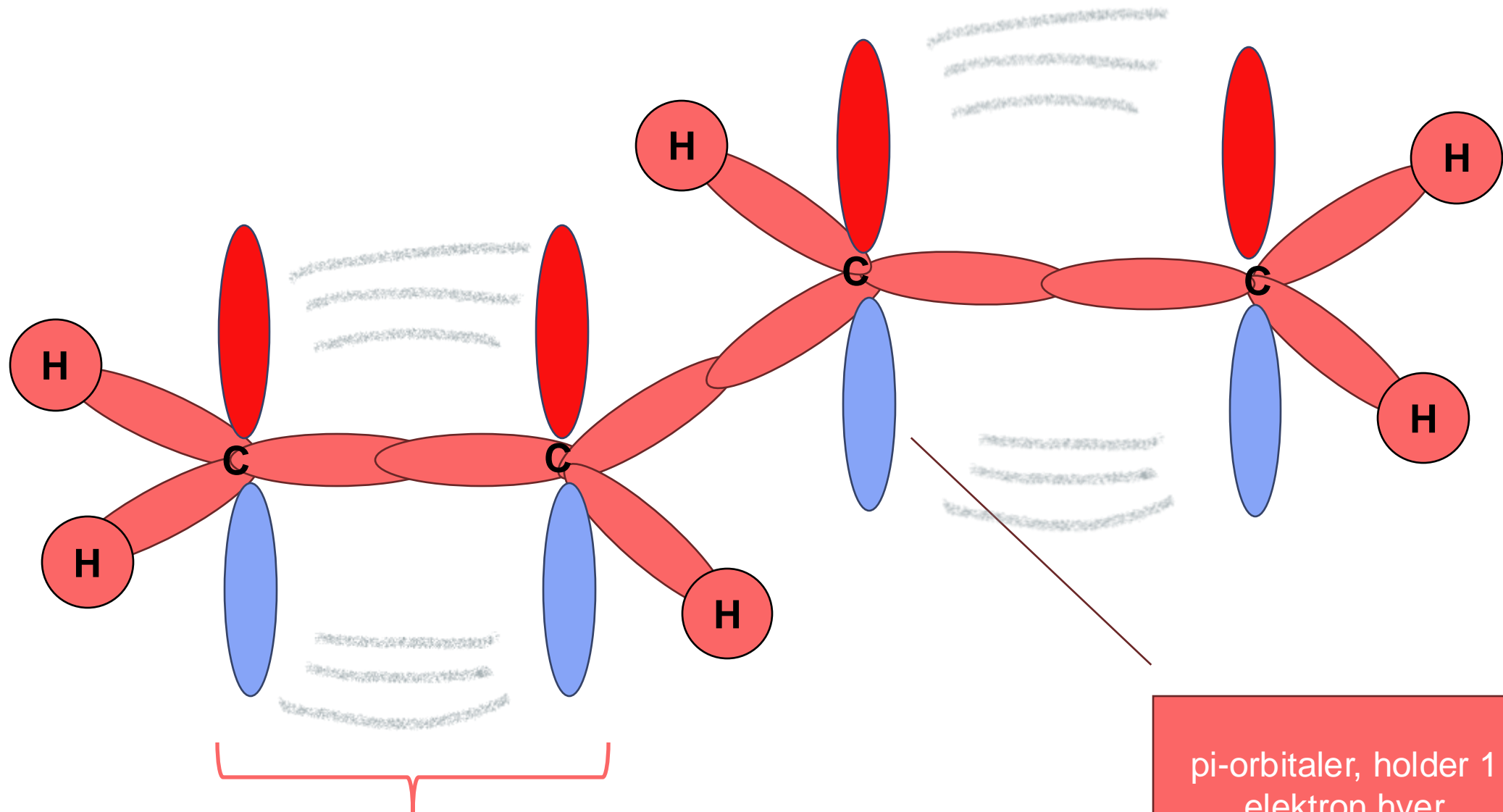
VB-teori for 1,3-butadien



VB-teori for 1,3-butadien



VB-teori for 1,3-butadien



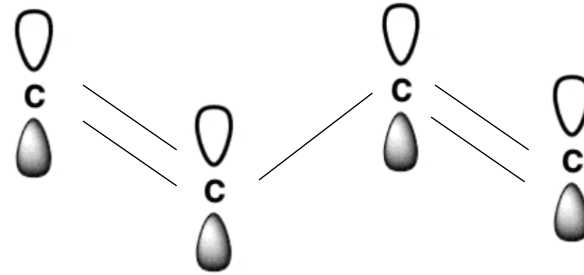
Hückelmetoden: Kombinering av hybridisering og MO-teori

Hückelmetoden

- VB-teori gir en «kjapp» forklaring på molekylstruktur
 - Men noe med pi-bindingene i VB ... Hvorfor skulle elektronene velge å lokalisere seg mellom par av p_z -orbitaler?
 - Vanlig bindingslende C-C: 1,54 Å, men 1,46 Å observert i butadiene ...
- VB kan ikke kan ikke forklare delokalisering av elektroner
- Hückelmetoden:
 - Kvalitativ MO-metode for aromatiske og konjugerte molekyl
 - Bruke hybridisering for å beskrive «skjelettet»
 - ikke-hybridiserte elektroner beskrives med enkel MO-teori
 - «pi nettverk»
 - Forklarer stabilisering av aromatiske forbindelser, bindingslengder, reaktivitet

1,3-Butadien

- Pi-nettverket:



- MO basert på pi-orbitalene:

$$\psi_{\pi} = c_1\phi_{2pz1} + c_2\phi_{2pz2} + c_3\phi_{2pz3} + c_4\phi_{2pz4}$$

Hückel-modellens likninger

- En semiempirisk metode
 - Sterkt forenklet Hartree-Fock med justerbare parametre
- Vi antar at elektronene ikke vekselvirker, fører til generalisert egenverdiproblem

$$Hc = \epsilon Sc$$

- Vi antar «Zero Differential Overlap»-tilnærmingen

$$S_{ij} = 0 \quad i \neq j$$

$$S_{ii} = 1$$

- Vi antar at alle C-atomene er ekvivalente:

$$H_{ii} = \alpha = \text{konstant}$$

$$H_{ij} = \beta = \text{konstant}, \quad i, j \text{ naboatomer}$$

$$H_{ij} = 0 \quad \text{ellers}$$

«Coulomb-integral»
(i denne konteksten)

«Resonans-integral»
(i denne konteksten)

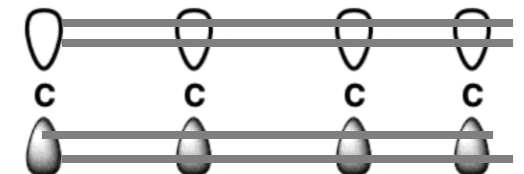
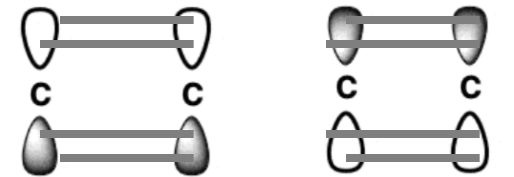
Eigenverdiproblemet for butadien:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

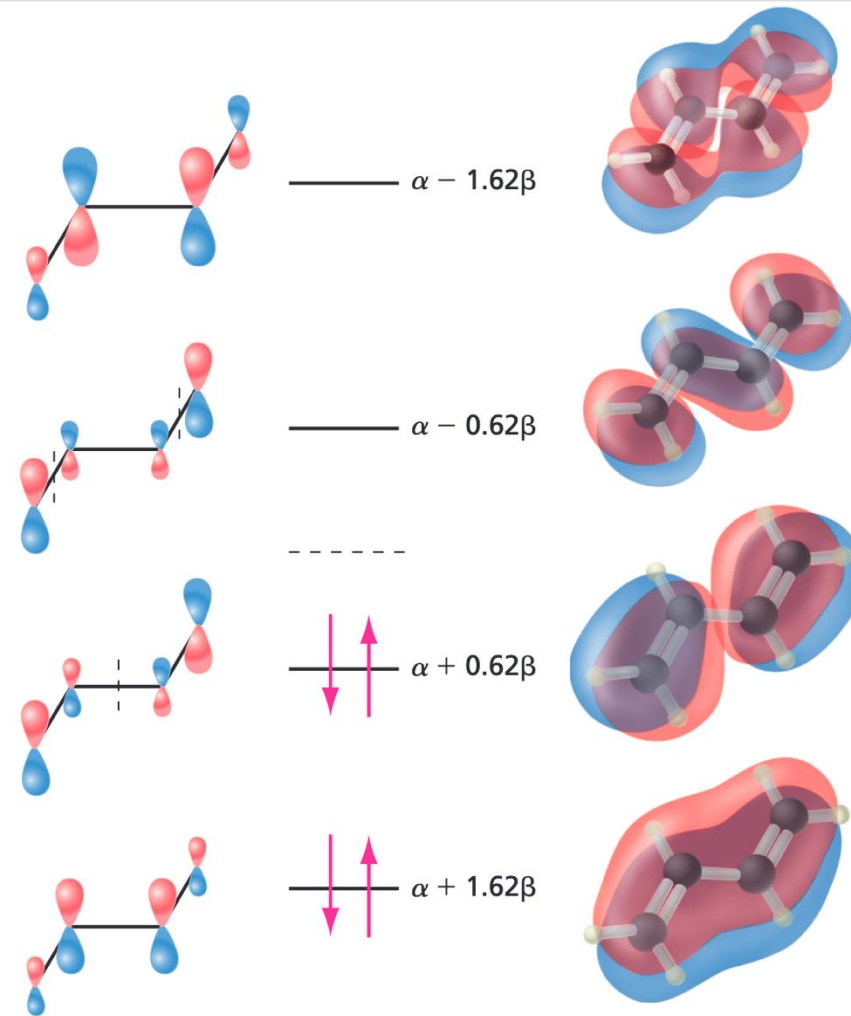
$$\varepsilon = \alpha \pm 1.62\beta \text{ and } \varepsilon = \alpha \pm 0.62\beta.$$

Vi ser på en notebook, der vi også regner ut delokalisererte bølgefunksjoner og bindingsordenen

Okkuperte MOer:



Orbitalene fra Hückel vs. Hartree-Fock



Tilbake til elektron-spektroskopi

Beer's lov og utslukningskoeffisient ϵ

TABLE 14.2 Characteristic Parameters for Common Chromophores

Chromophore	Transition	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
N=O	$n \rightarrow \pi^*$	660	200
N=N	$n \rightarrow \pi^*$	350	100
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	280	20
	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	200
NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	270	20
C ₆ H ₆ (benzene)	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	200
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	240	150
C=C—C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2×10^5
C=C—C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2×10^5
S=O	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5×10^3
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	1×10^3
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<170	1×10^3
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<170	1×10^3

Spinn-forbudte
overganger med
svakt signal

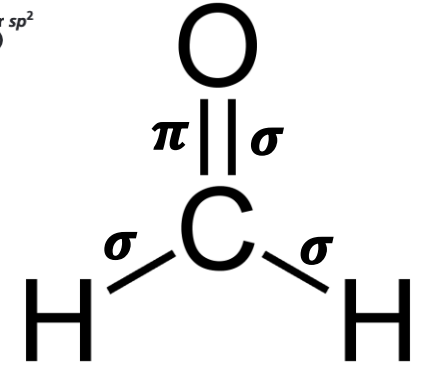
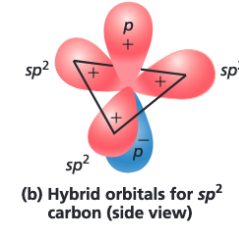
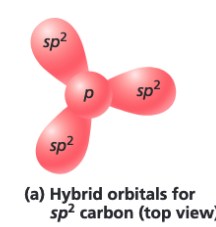
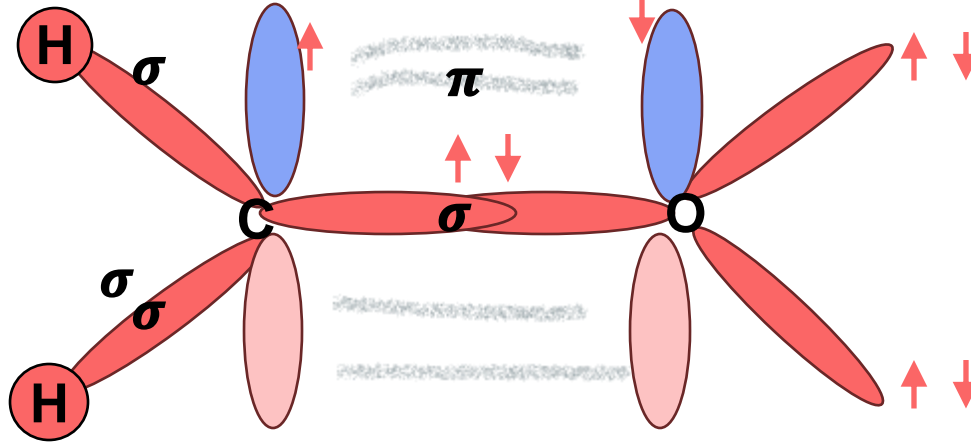
Veldig sterkt signal,
spinn-tillatte
overganger

- For større molekyler er seleksjonsregelen $\Delta S=0$ ikke like »streng«
- Tilnærmingene gjort i Franck-Condon-prinsippet ikke lenger like gode
- Beers lov gir attenuasjonen i absorpsjonsspektroskopi

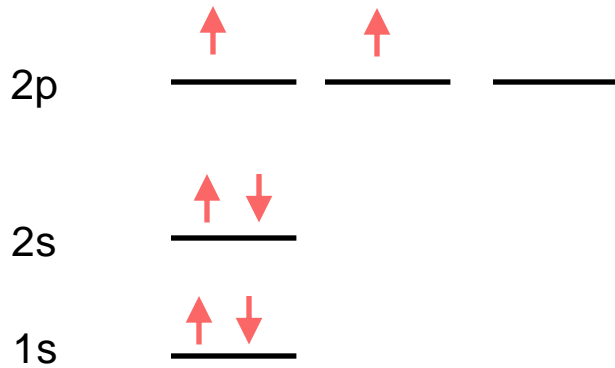
$$\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\epsilon lc$$

VB-teori for formaldehyd

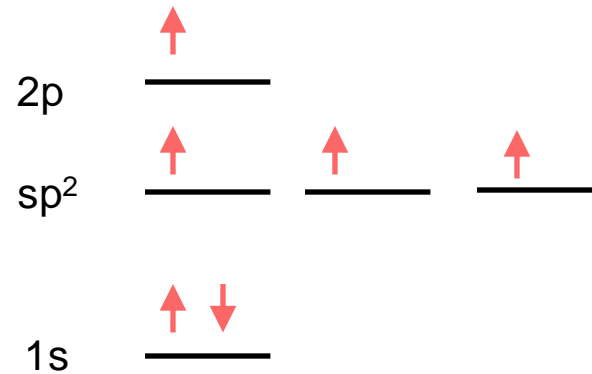
- Både C og O hybridiseres med sp^2



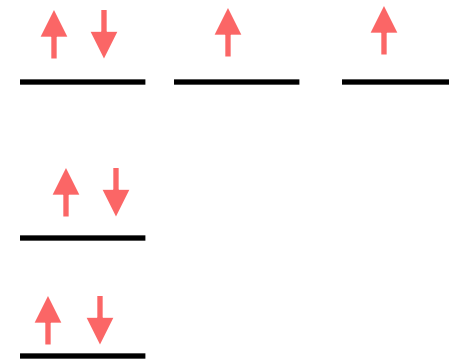
Originale AOer



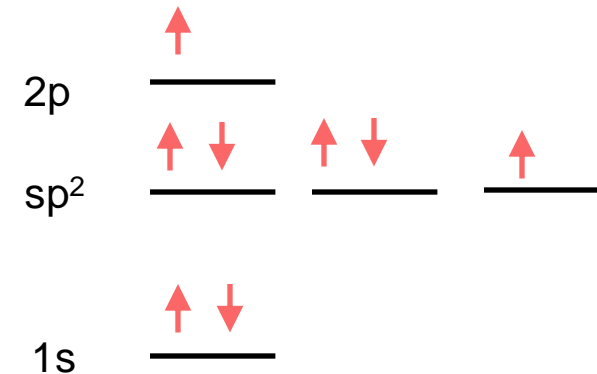
Hybridiserte AOer



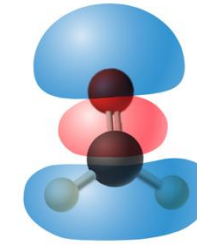
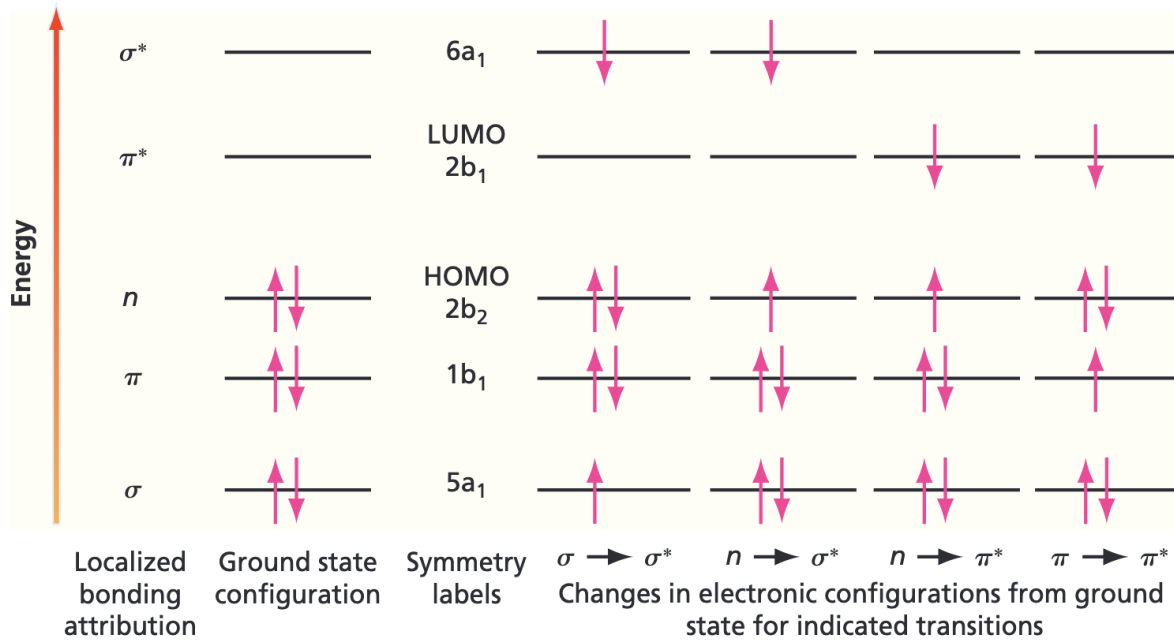
Originale AOer



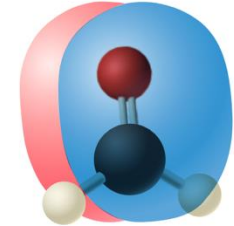
Hybridiserte AOer



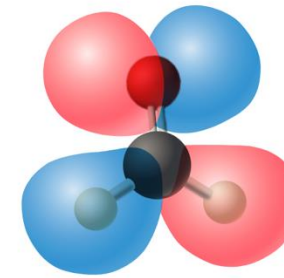
MOer for formaldehyd – kvalitativ beskrivelse



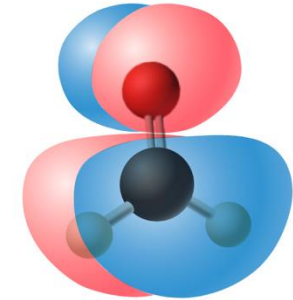
5a₁ has σ character



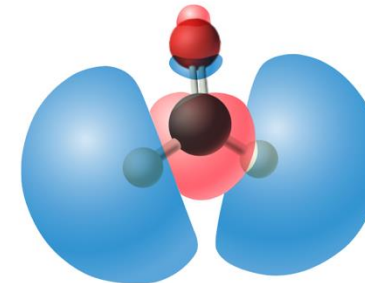
1b₁ has π character



HOMO has n character



LUMO has π^* character



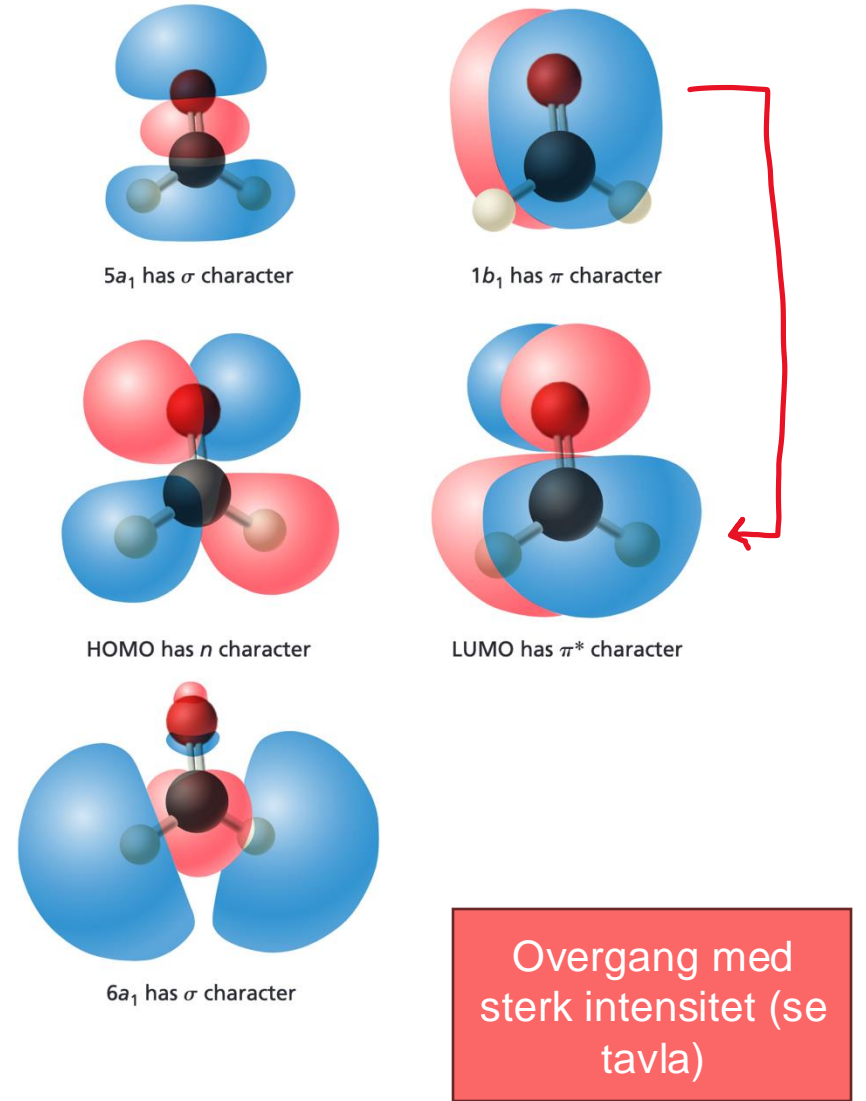
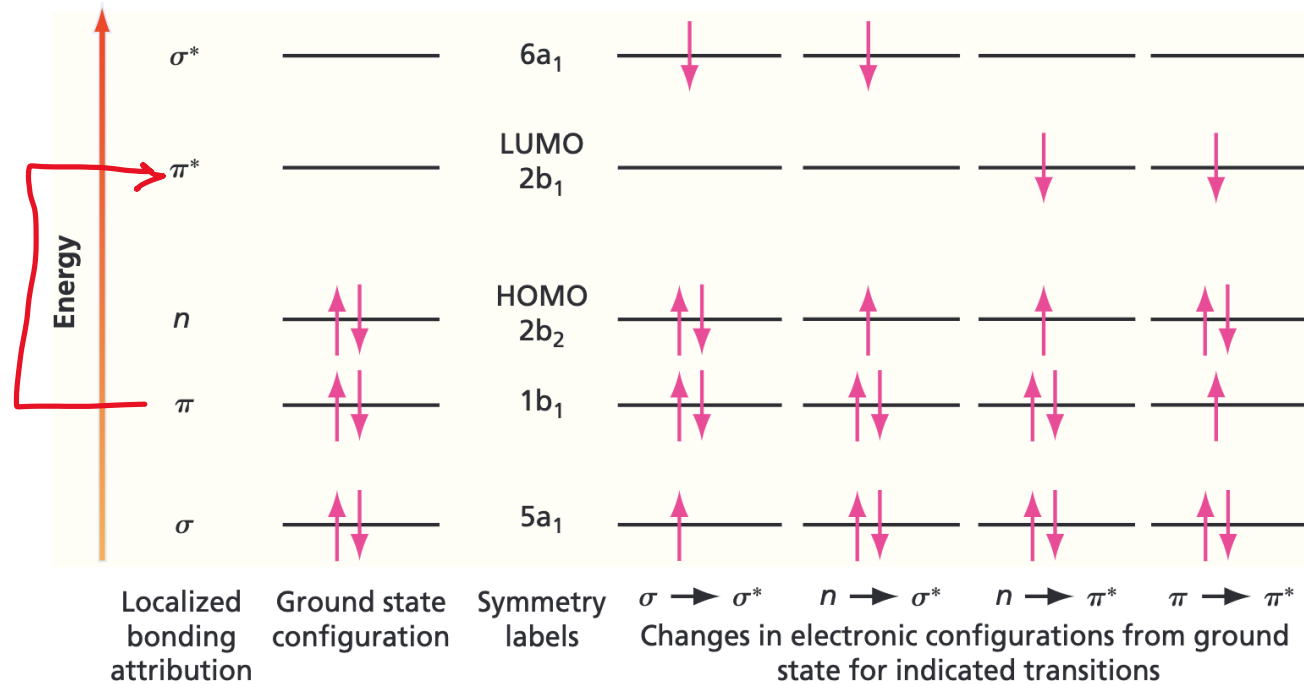
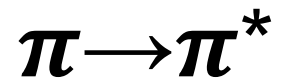
6a₁ has σ character

σ -karakter: orbitalen rotasjonssymmetrisk om atom-atom-akse. Ikke null i molekylplanet, maksimum rundt molekylplanet

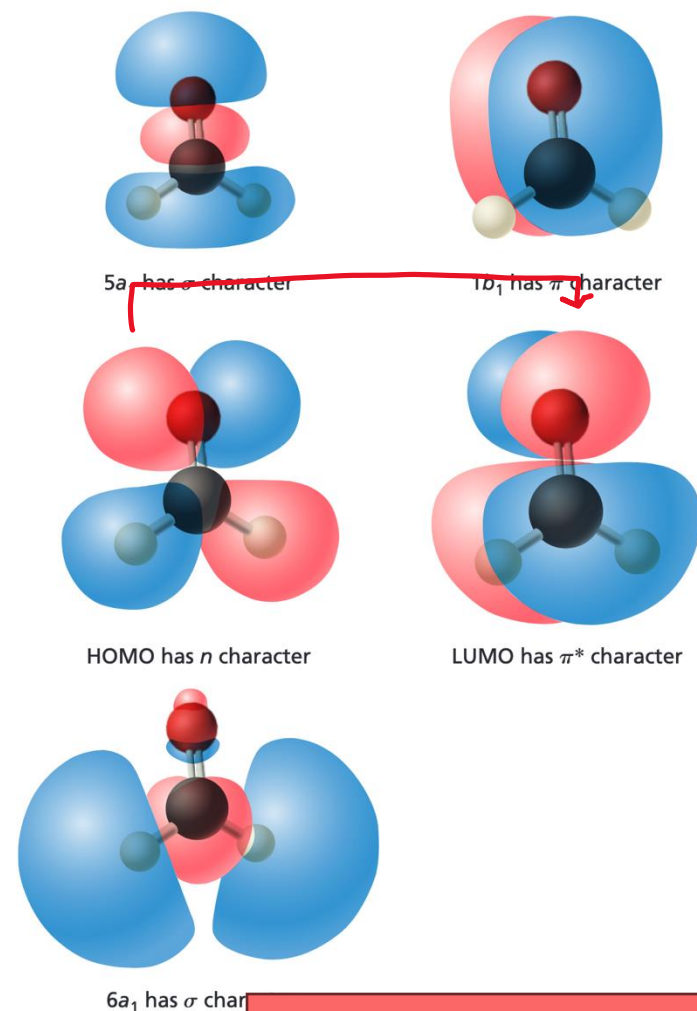
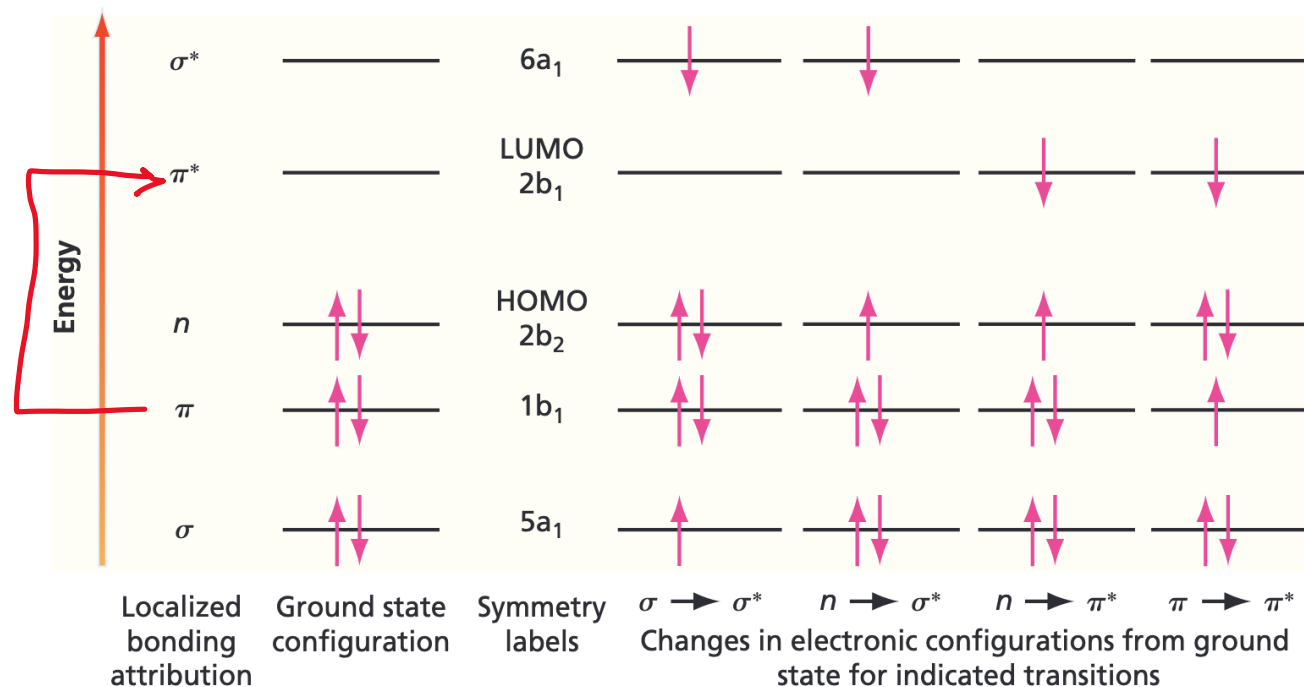
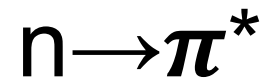
π -karakter: orbitalen rotasjonsantisymmetrisk om atom-atom-akse. molekylplanet er nodalplan. maksimum vekk fra nodalplanet

n -karakter (ikkebindende): enslige elektronpar, lokalisert på atomer, typisk ikke i bindinger. energien ligger mellom bindende og antibindende varianter

Overgangsdipolmomenter – kvalitativt

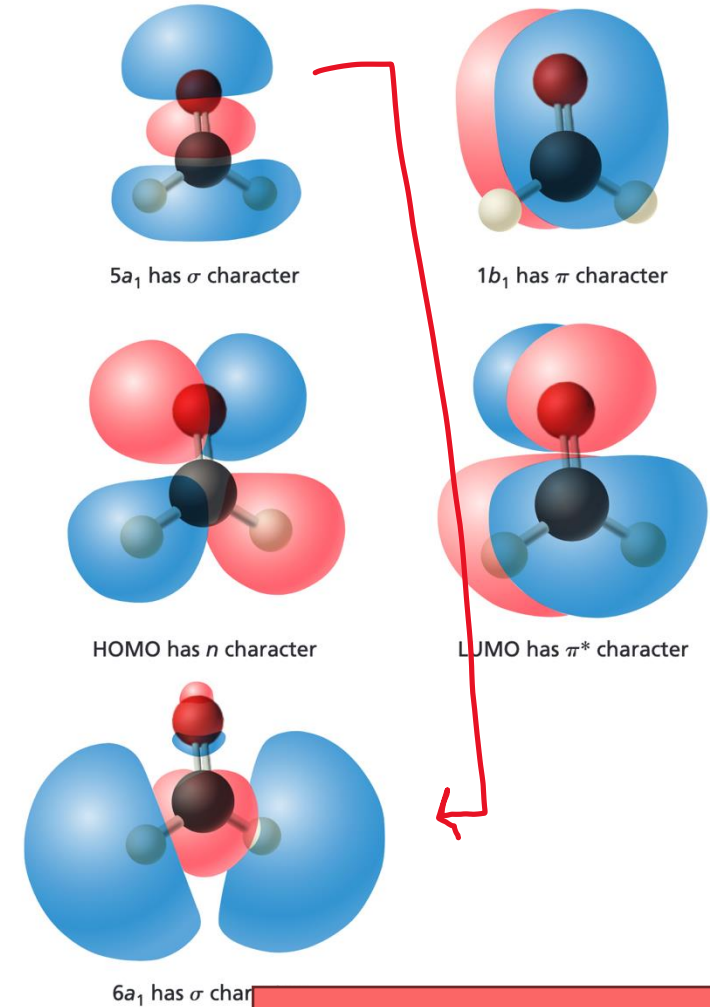
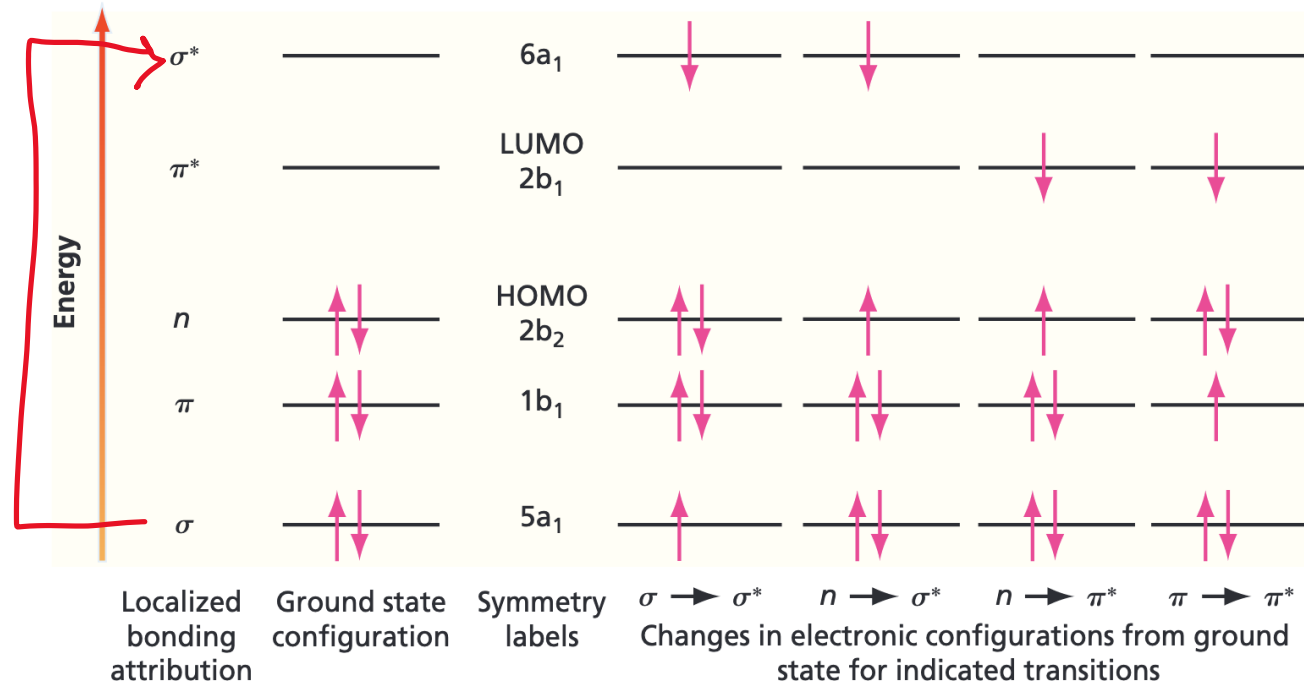
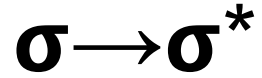


Overgangsdipolmomenter – kvalitativt



Svak intensitet (se tavla)

Overgangsdipolmomenter – kvalitativt



Svak intensitet grunnet lite overlapp

Konklusjon, elektronspektroskopi

- Elektronoverganger følges av vibrasjonelle og rotasjonelle overganger
- Franck-Condon-prinsippet og Franck-Condon-faktorer gir kvalitative overslag for spektere
- For fleratomige molekyler blir spekteret veldig komplisert
 - Franck-Condon ikke lenger like god tilnærming
 - Nedkjøling av prøven rengjør spektere
- Spinn-forbudte overganger vises i fleratomige molekylspektre
- Kan forstås kvalitativt ved å studere MOene

Litt om molekylsymmetri

Mange molekyler har symmetrier

- Kjernenens plassering i rom bevart under symmetrioperasjoner
- Symmetrioperasjonene utgjør en matematisk gruppe
- Vi ser på eksempler

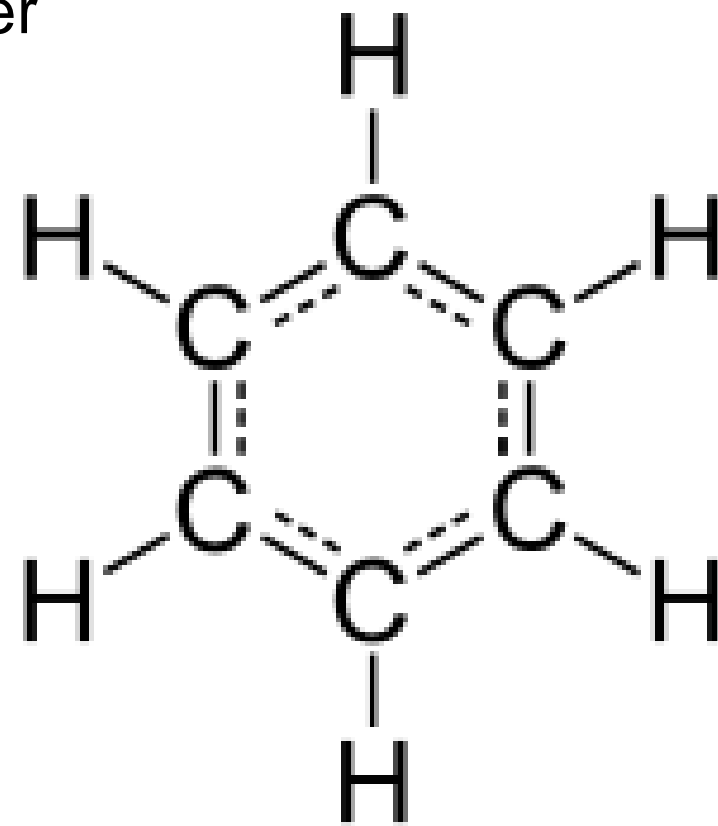
Homonukleære toatomige molekyl

- Rotasjon om molekylaksen
- Inversjon om massesenter
- Refleksjon om plan ortogonalt på aksen gjennom massesenter
- (Se tavla)



Benzen

- Rotasjon om akse gjennom massesenter
 - 0, 60, 120, 180, 270 grader
- Refleksjon om plan som deler molekylet i to like deler
- Inversjon om massesenter
- (Se tavla)



Symmetrielementer

- Symmetrielementer er geometriske objekter slik som akser, plan og punkter
- Eksempel:
 - Interatomær akse i toatomige molekyl
 - Massesenteret
 - Plan som inneholder alle kjernene (feks. benzen)

TABLE 16.1 Symmetry Elements and Their Corresponding Operations			
Symmetry Elements		Symmetry Operations	
E	Identity	\hat{E}	leaves molecule unchanged
C_n	n -Fold rotation axis	$\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^n$	rotate about axis by $360^\circ/n$ 1, 2, \dots , n times (indicated by superscript)
σ	Mirror plane	$\hat{\sigma}$	reflect through the mirror plane
i	Inversion center	\hat{i}	$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$
S_n	n -Fold rotation–reflection axis	\hat{S}_n	rotate about axis by $360^\circ/n$, and reflect through a plane perpendicular to the axis.

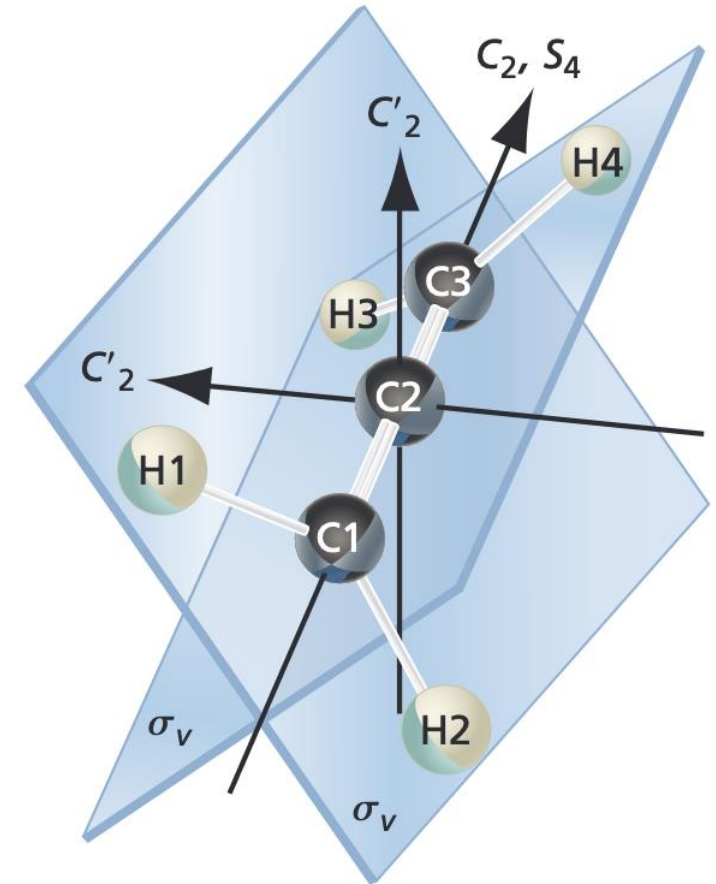
Symmetrioperasjoner

- Symmetrioperasjoner er geometriske transformasjoner assosiert med symmetrielementene

TABLE 16.1 Symmetry Elements and Their Corresponding Operations			
Symmetry Elements		Symmetry Operations	
E	Identity	\hat{E}	leaves molecule unchanged
C_n	n -Fold rotation axis	$\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^n$	rotate about axis by $360^\circ/n$ 1, 2, \dots , n times (indicated by superscript)
σ	Mirror plane	$\hat{\sigma}$	reflect through the mirror plane
i	Inversion center	\hat{i}	$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$
S_n	n -Fold rotation–reflection axis	\hat{S}_n	rotate about axis by $360^\circ/n$, and reflect through a plane perpendicular to the axis.

Eksempel: Allen

- Rotasjon på 180 grader om $\underline{C_2}$ -rotasjonsakse
- Rotasjon på 90 grader om samme akse, etterfulgt av refleksjon gjennom plan ortogonalt på aksen $\underline{S_4}$ -refleksjon-rotasjonsakse
- To ytterligere rotasjonsakser C'_2 og C''_2 , 180 C rotasjon
- To refleksjonsplan σ_v og σ'_v



(a) Allene (CH_2CCH_2)

Gruppe

- Et sett med symmetrioperasjoner kan utgjøre en gruppe G
- Aksiomene for en gruppe:
 - Eksistens av identitet, som ikke gjør noe med molekylet

$$\hat{E} \in G$$

- Komposisjon av symmetrioperasjoner:

$$\hat{A}, \hat{B} \in G \implies \hat{A}\hat{B} \in G$$

- Eksistens av invers:

$$\hat{A} \in G \implies \text{finnes } \hat{A}^{-1} \in G \text{ slik at } \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{E}$$

- Assosiativitet

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$$

Punktgrupper

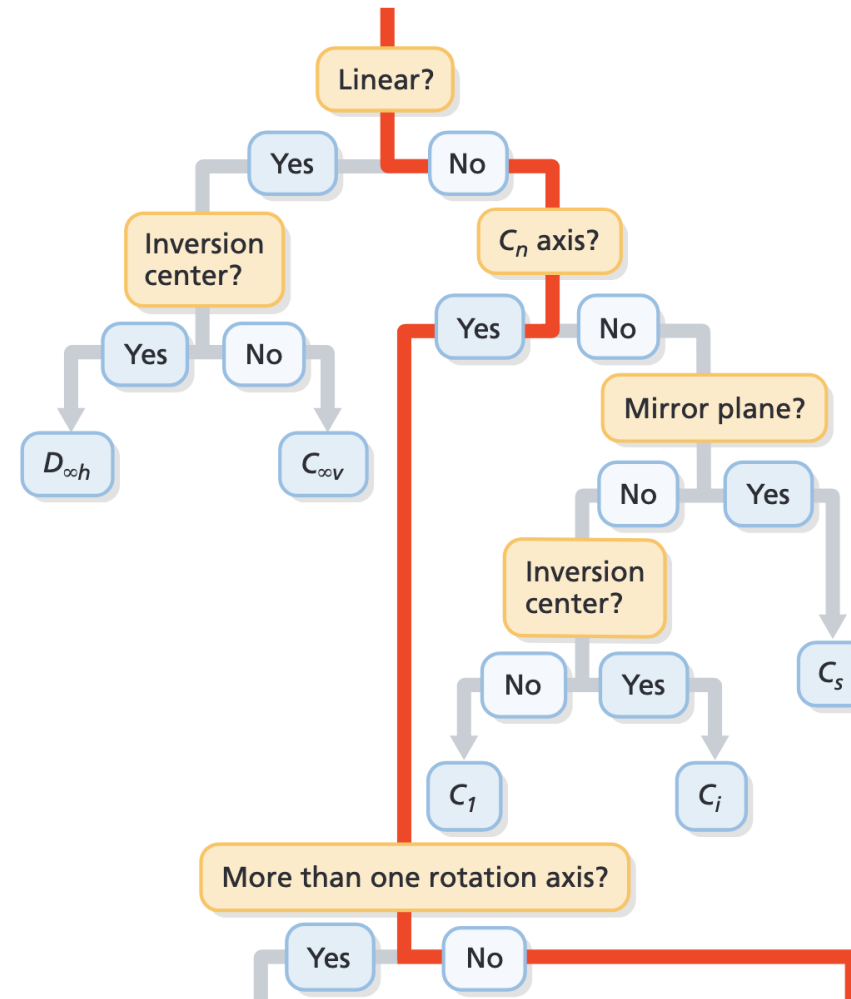
- Symmetrielementene har et felles punkt
- Det er slike grupper vi er interessert i

Hvordan finne gruppen til et molekyl?

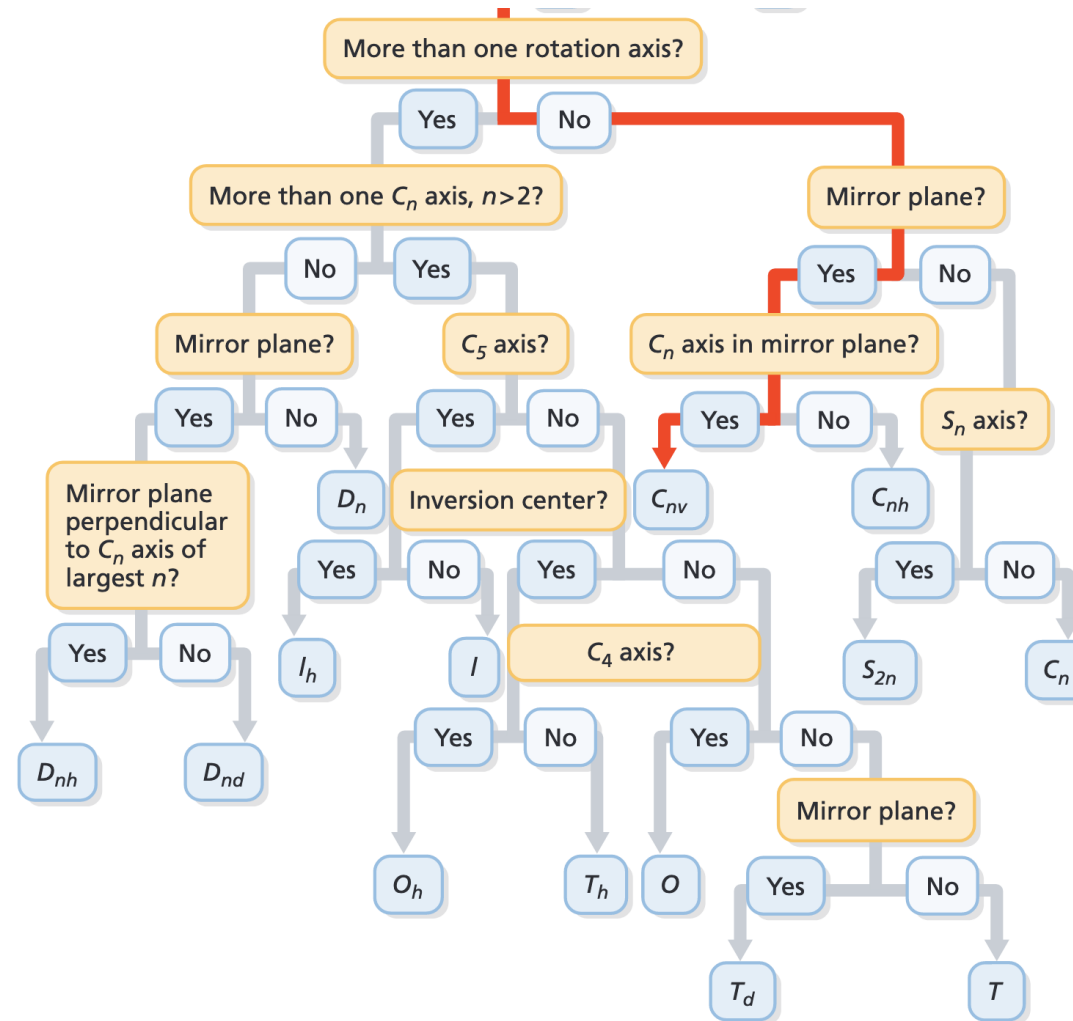
Figure 16.2

Logic diagram for assigning molecules to point groups. The red line indicates how NF_3 is assigned to the C_{3v} point group.

Vi har heldigvis en
algoritme for å finne
gruppen!



Hvordan finne gruppen, forts.



Eksempler

TABLE 16.2 Selected Point Groups and Their Elements

Point Group	Symmetry Elements	Example Molecule
C_s	E, σ	BFCIBr (planar)
C_2	E, C_2	H ₂ O ₂
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$	H ₂ O
C_{3v}	$E, C_3, C_3^2, 3\sigma_v$	NF ₃
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v$	HCl
C_{2h}	E, C_2, σ_h, i	<i>trans</i> -C ₂ H ₂ F ₂
D_{2h}	$E, C_2, C_2', C_2'', \sigma_h, \sigma'_v, \sigma''_v, i$	C ₂ F ₄
D_{3h}	$E, C_3, C_3^2, 3C_2, S_6, S_6^5, \sigma_h, 3\sigma_v$	SO ₃
D_{4h}	$E, C_4, C_4^3, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, S_4, S_4^3, \sigma_h, 2\sigma'_v, 2\sigma''_v$	XeF ₄
D_{6h}	$E, C_6, C_6^5, C_3, C_3^2, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, S_6, S_6^5, \sigma_h, 3\sigma'_v, 3\sigma''_v$	C ₆ H ₆ (benzene)
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, S_{\infty}, \infty C_2, \infty\sigma_v, \sigma'_h, i$	H ₂ , CO ₂
T_d	$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, 3S_4, 3S_4^3, 6\sigma_v$	CH ₄
O_h	$E, 4C_3, 4C_3^2, 6C_2, 3C_4, 3C_2, i, 3S_4, 3S_4^3, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h, 6\sigma'_v$	SF ₆

C_{2v}

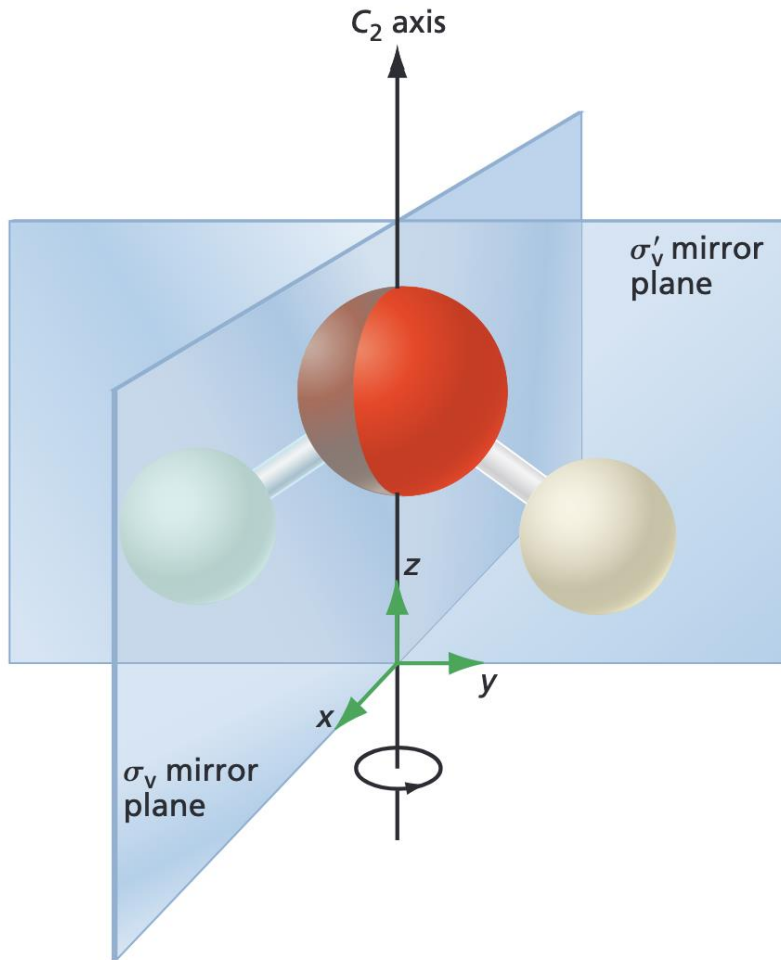


TABLE 16.3 Multiplication Table for Operators of the C_{2v} Group

Second Operation	First Operation			
	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
\hat{E}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
\hat{C}_2	\hat{C}_2	\hat{E}	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	\hat{E}	\hat{C}_2
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	\hat{C}_2	\hat{E}

Alle grupper kan
assosieres med 1 og bare
1 multiplikasjonstabell

Representasjoner av symmetrioperasjoner

- En gruppe har representasjoner
- Det vil si at gruppen kan skrives som en gruppe av matriser
- Eksempel:
 - Rotasjon om z-aksen
 - (På tavla)
- Det er mange representasjoner for hver gruppe
- Representasjonsteori hjelper oss med å analysere MOer!

Representasjon av C_{2v}

Representation	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

Dette er 1-dimensjonale representasjoner av gruppen. Hver rad Γ_i tilfredsstiller multiplikasjonstabellen for gruppen

TABLE 16.3 Multiplication Table for Operators of the C_{2v} Group				
Second Operation	First Operation			
	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
\hat{E}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
\hat{C}_2	\hat{C}_2	\hat{E}	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	\hat{E}	\hat{C}_2
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	\hat{C}_2	\hat{E}

Kommuterende observable

- For hver symmetrioperasjon a i punktgruppen har vi en observabel A' som kommuterer med Hamiltonoperatoren H
- Vi kan finne felles egenvektorsett for H og A
- Eksempel: partikkel i boks, formaldehyd

Irreps for C_{2v}

- MOene til et molekyl med symmetri C_{2v} kan klassifiseres med hvilken irrep de hører til
- $1a_1, 2a_1 \dots$ Transformerer som A_1
 - osv.
- Karaktertabell:

	E	C_2	σ_v	σ'_v			
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	$2p_z(O)$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	$3d_{xy}(O)$
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz	$2p_x(O)$
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz	$2p_y(O)$

MOer f

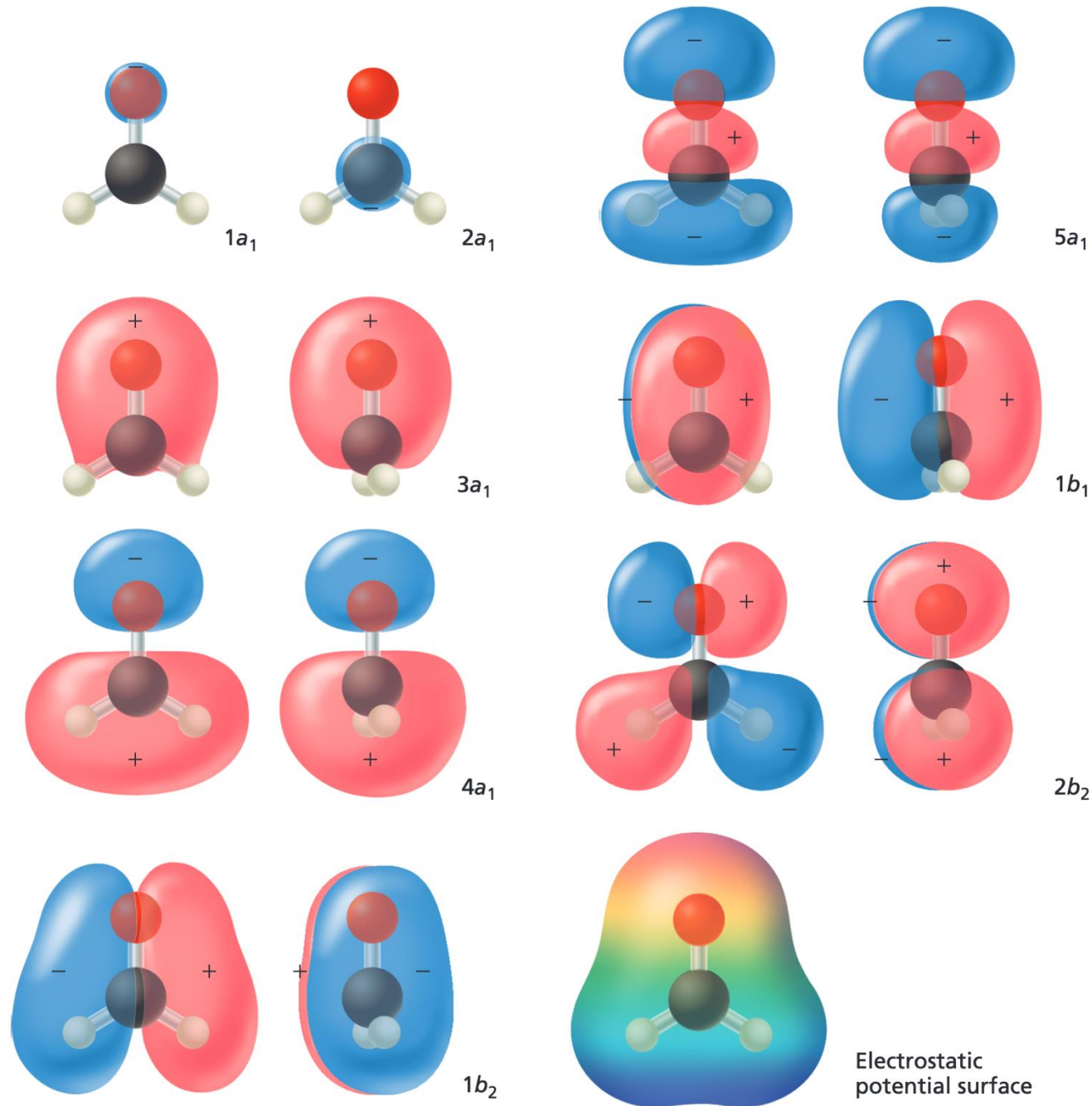


Figure 13.16

Symmetry-adapted molecular orbitals for formaldehyde.

For all but the localized MOs, two perpendicular orientations of the molecule are shown.

The last image shows a charge density contour enclosing 90% of the electron charge with a superimposed electrostatic potential map in which red and blue correspond to negative and positive regions of the molecule.