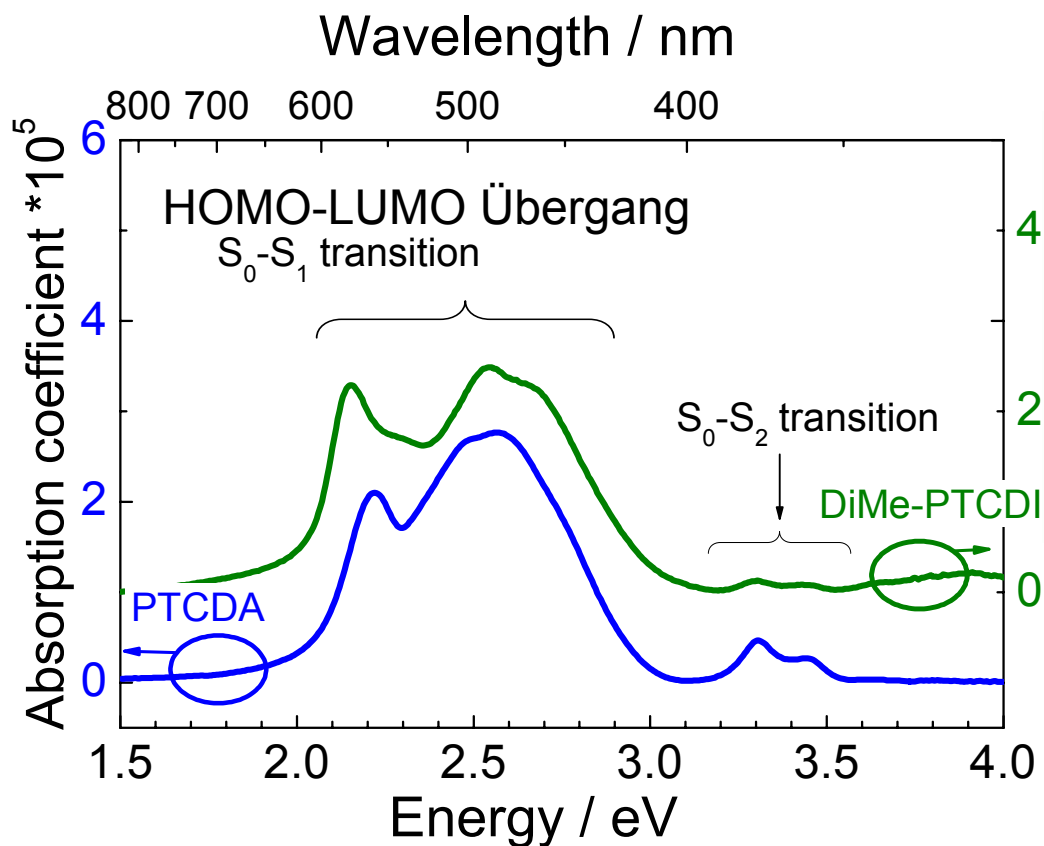


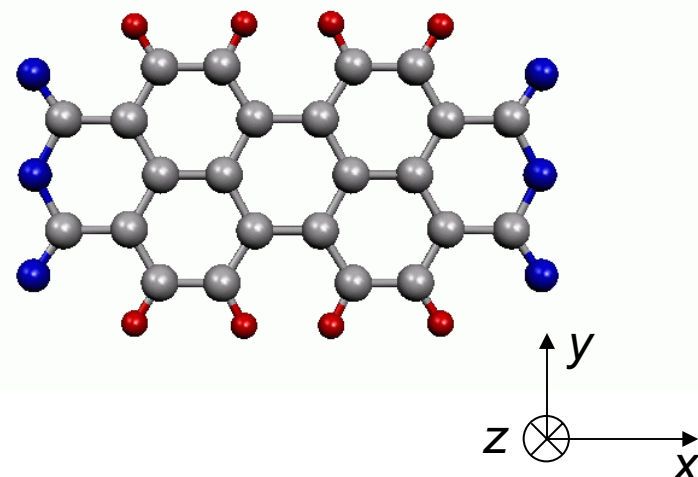
# **3. Gruppentheorie**

# Absorptionsspektrum von *PTCDA* und *DiMe-PTCDI*

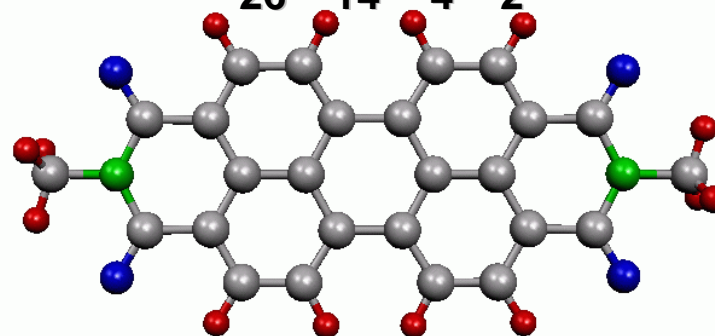


$S_0$ : HOMO ( $A_u$ )  
 $S_1$ : LUMO ( $B_{1g}$ )  
 $S_2$ : LUMO+1 ( $B_{3u}$ )

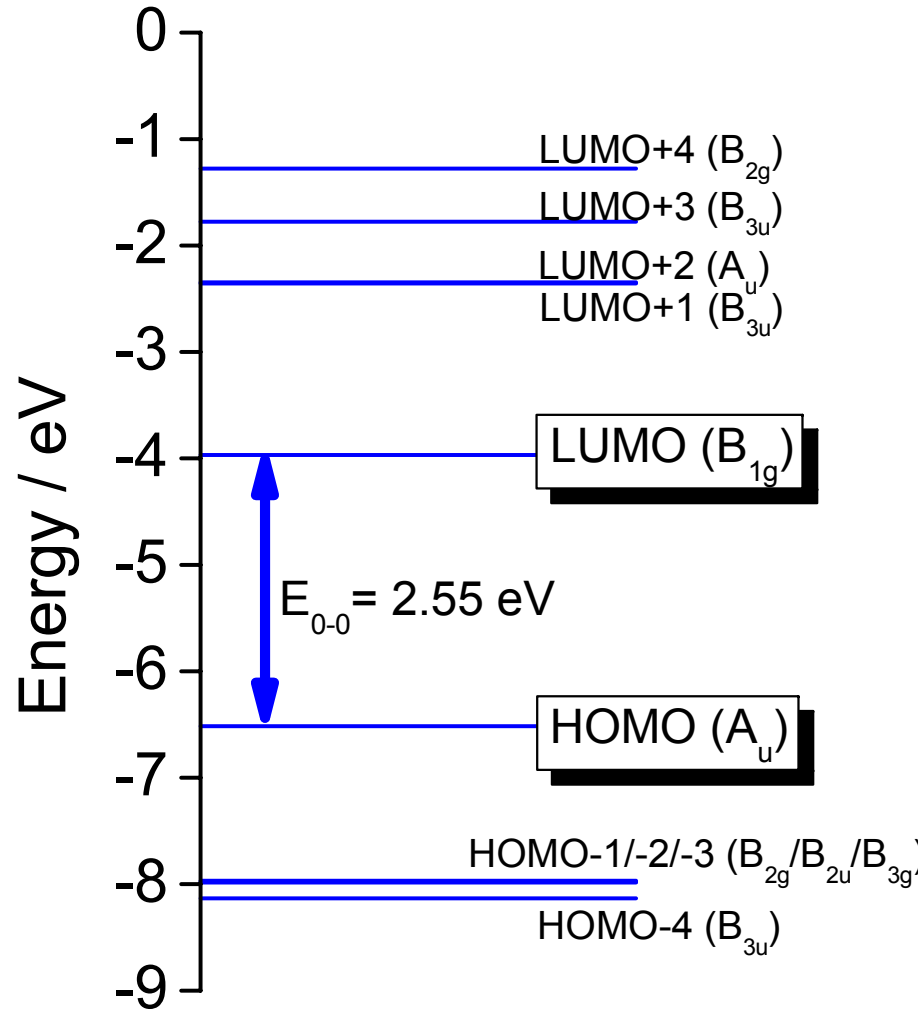
*PTCDA*



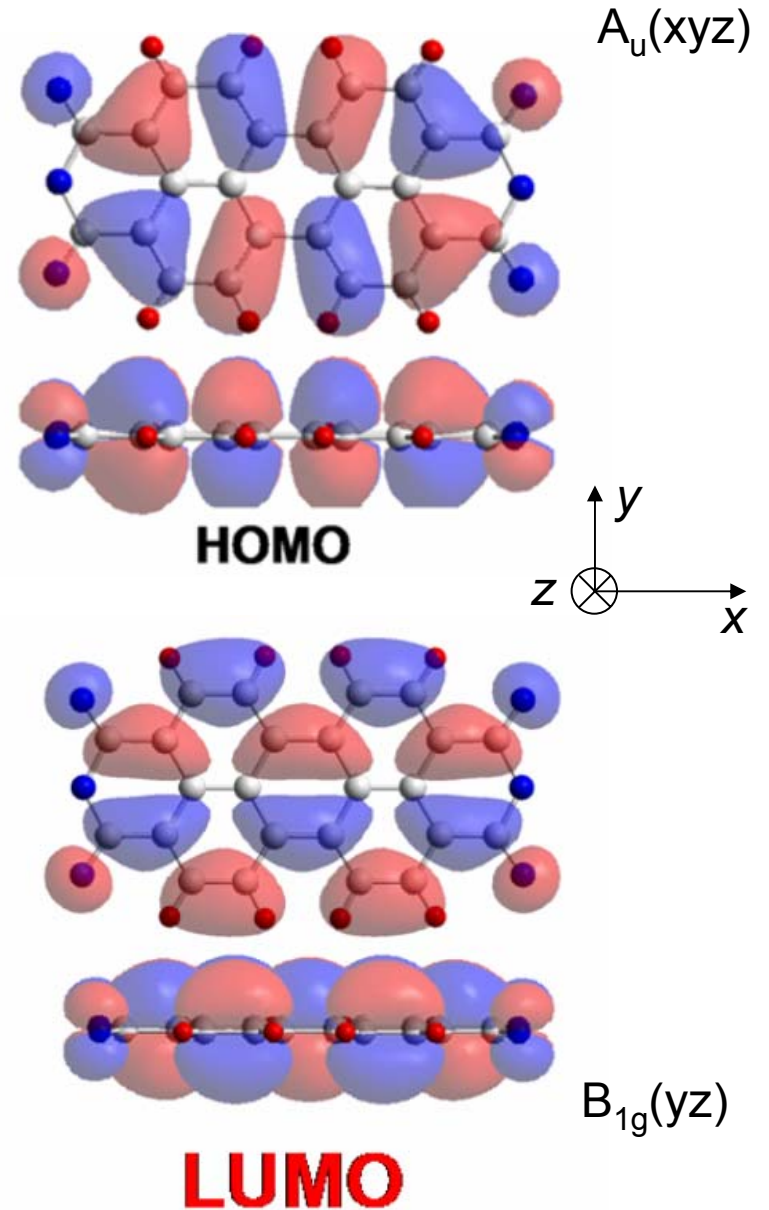
*DiMe-PTCDI*



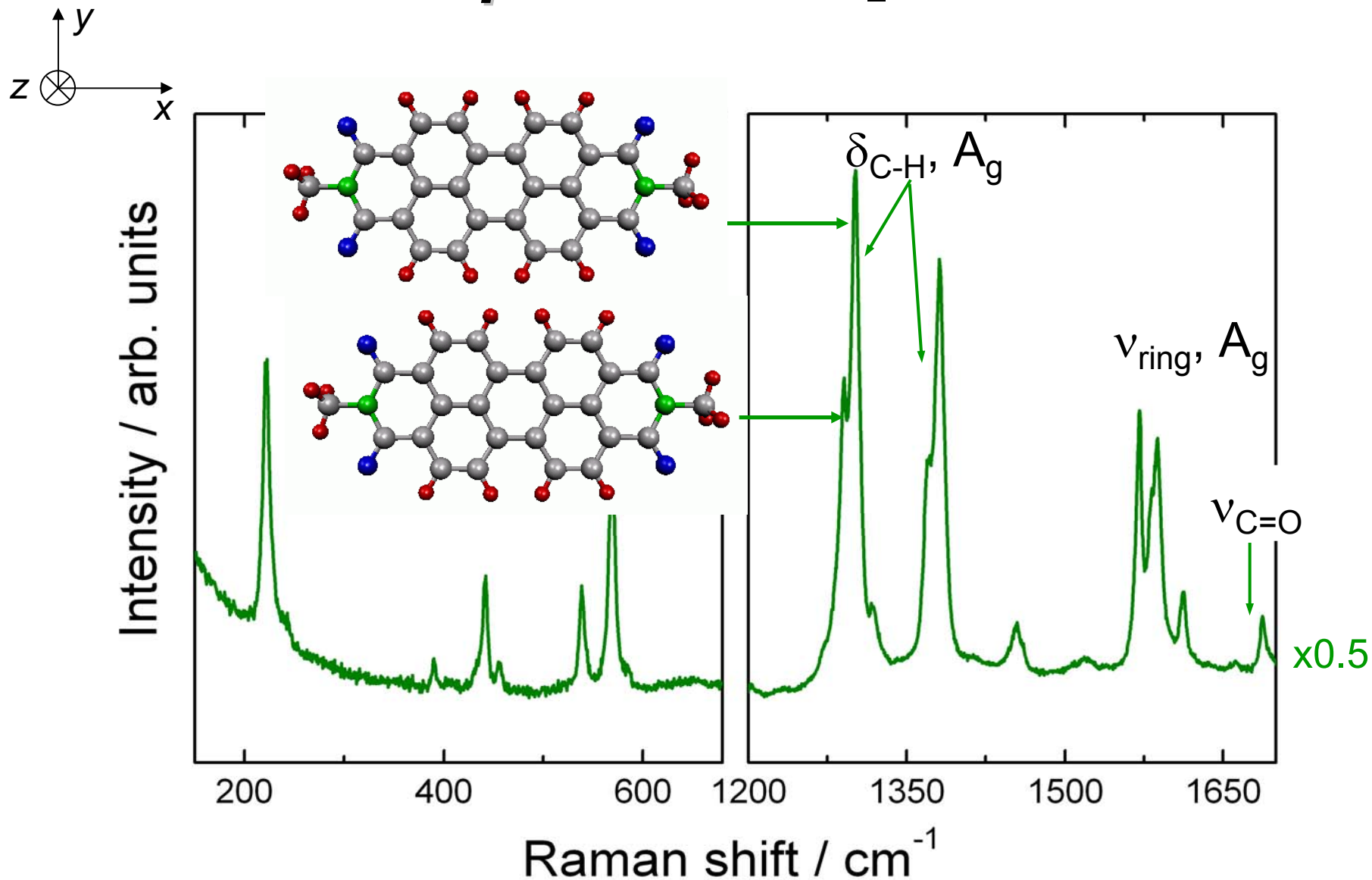
# Elektronische Niveaus von PTCDA



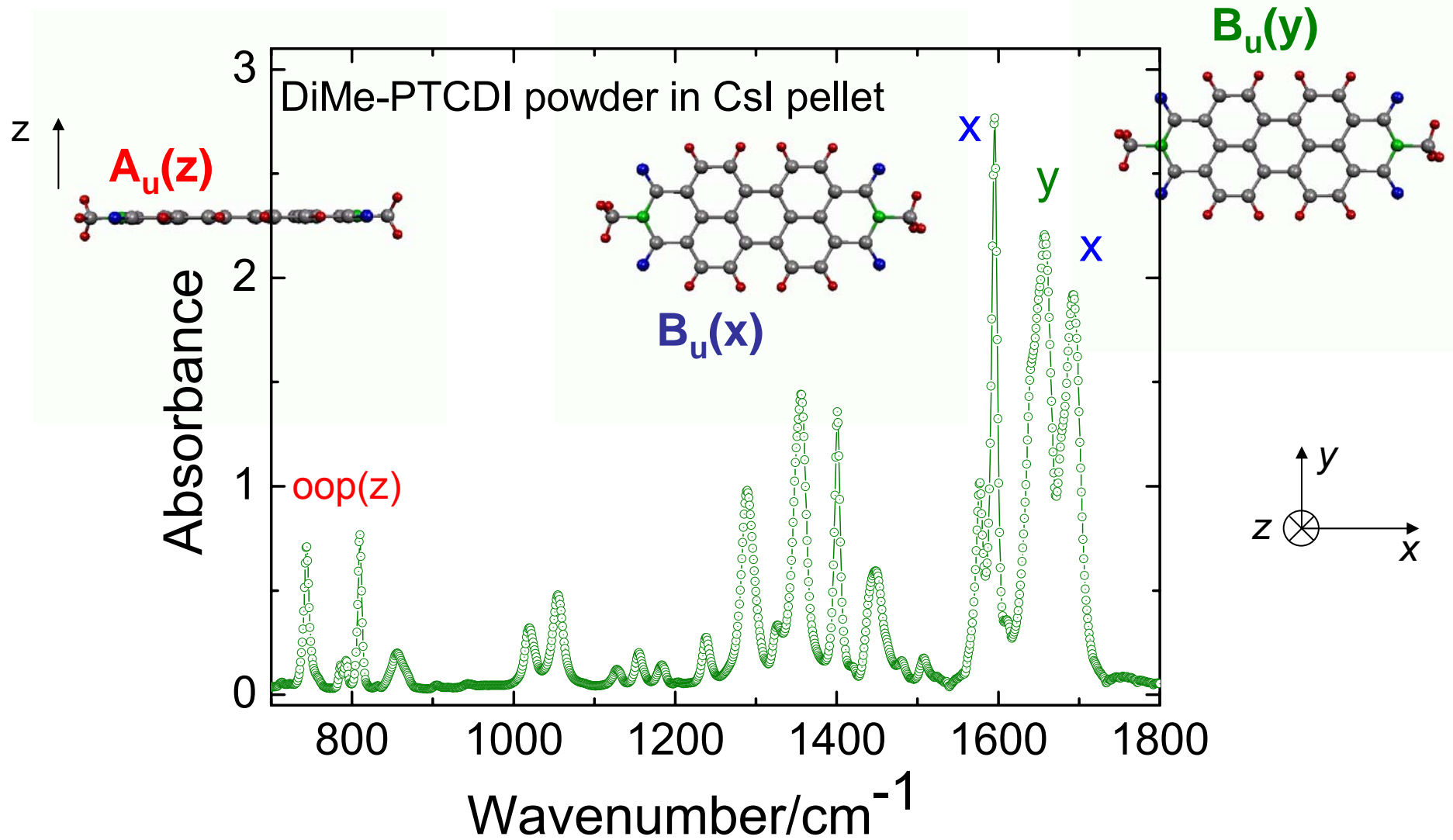
- $S_0$ : HOMO ( $A_u$ )
- $S_1$ : LUMO ( $B_{1g}$ )
- $S_2$ : LUMO+1 ( $B_{3u}$ )



# Raman-Spektrum von *DiMe-PTCDI*

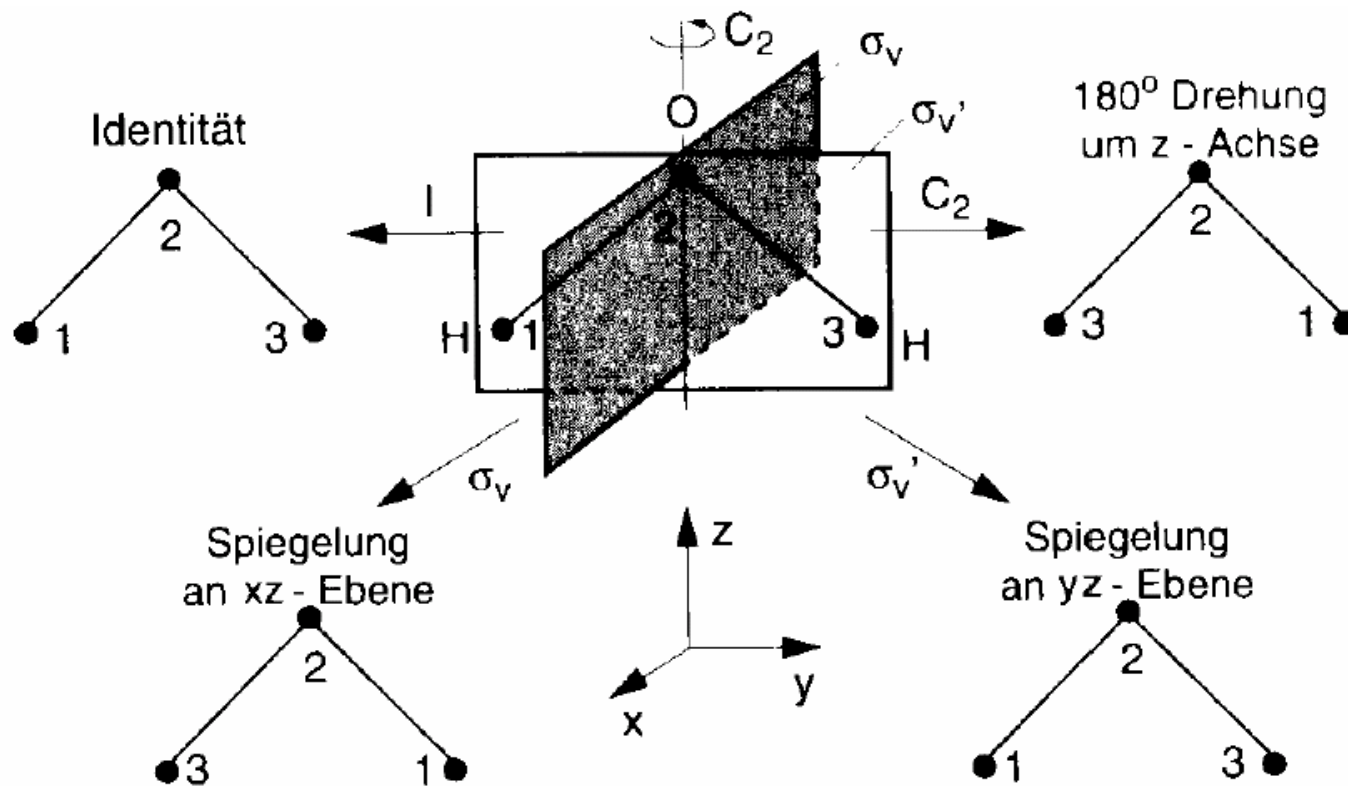


# IR-Spektrum von *DiMe-PTCDI*



# 3.1. Symmetrieoperationen

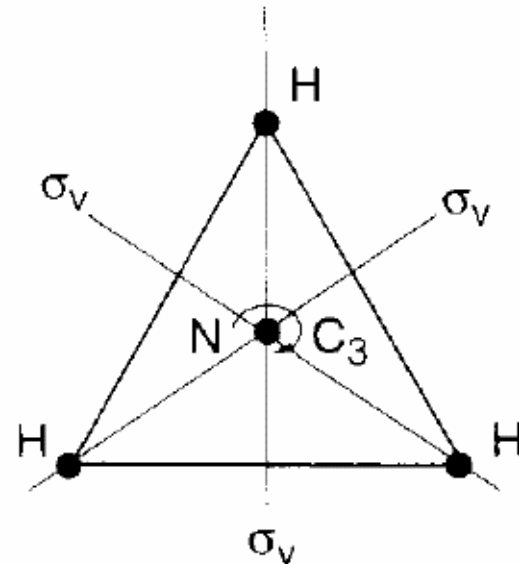
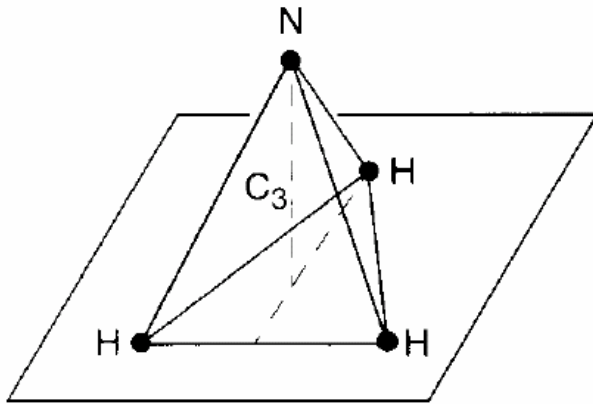
Symmetrieoperation: Abbildung bei der das starre Molekül als Ganzes wieder in sich übergeht



Symmetrieoperationen des H<sub>2</sub>O-Moleküls

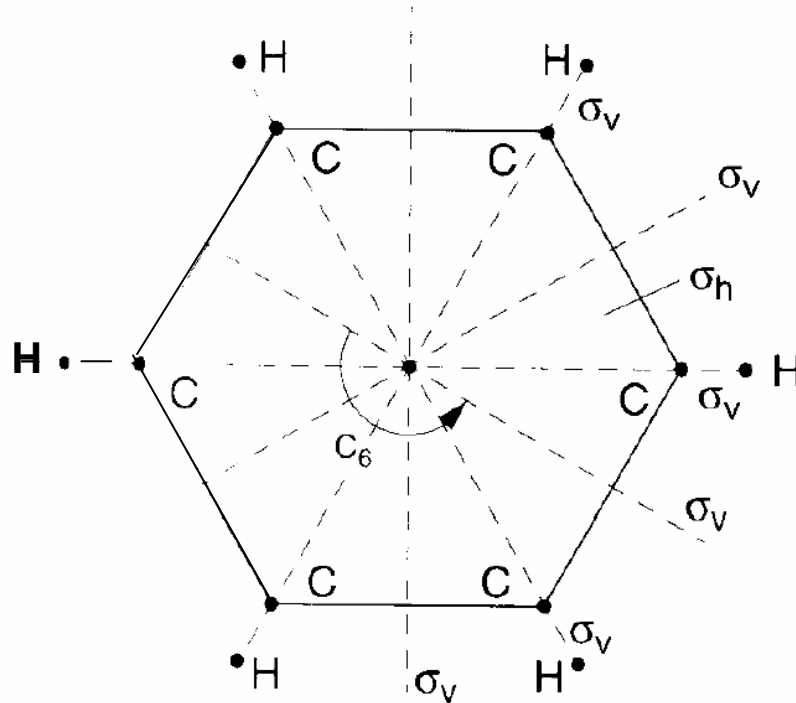
## 3.2. Symmetrieelemente Schönflies-Nomenklatur

- Symmetrieachsen  $C_n$  ( $n$ -fache Rotations-Symmetrie-Achse):  
das Molekül geht bei einer Drehung um den Winkel  $\alpha = 2\pi/n$  wieder  
in sich über.  
- Die Achse  $C_n$  mit größtem  $n$  wird in die vertikale Richtung gelegt.



$C_3$ -Achse des  $\text{NH}_3$ -Moleküls

- Symmetrieebenen  $\sigma$ :  
das Molekül geht bei der Spiegelung aller Kernkoordinaten an dieser Ebene wieder in sich über.



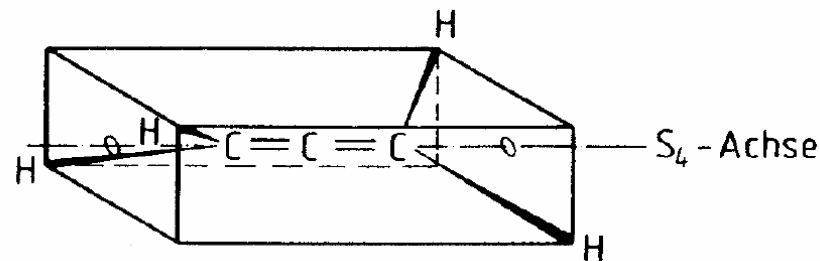
C<sub>6</sub>-Achsen und  $\sigma$  Symmetrieebenen des Benzol-Moleküls (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)



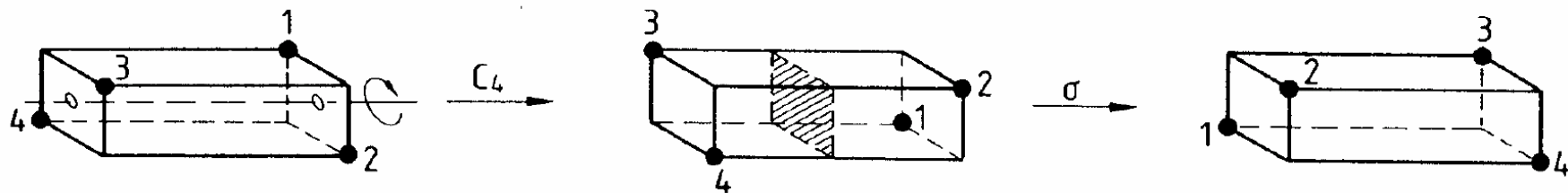
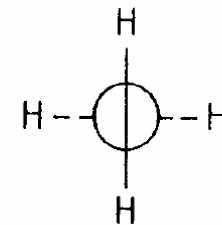
- Symmetrieebenen  $\sigma$ :  
das Molekül geht bei der Spiegelung aller Kernkoordinaten an dieser Ebene wieder in sich über.
- Vertikale Symmetrieebene  $\sigma_v$ : enthält die Symmetrieachse höchster Zähligkeit
- Horizontale Symmetrieebene  $\sigma_h$ : Symmetrieebene senkrecht zur Symmetrieachse höchster Zähligkeit
- Alle ebenen Moleküle haben wenigstens eine Symmetrieebene, in der alle Kerne liegen!

- Drehspiegelsymmetrieachsen  $S_n$  ( $n$ -fache Drehspiegel-Achse): das Molekül geht bei einer Drehung um den Winkel  $\alpha = 2\pi/n$  mit nachfolgender Spiegelung aller Kerne an einer Ebene senkrecht auf diese Achse wieder in sich über.

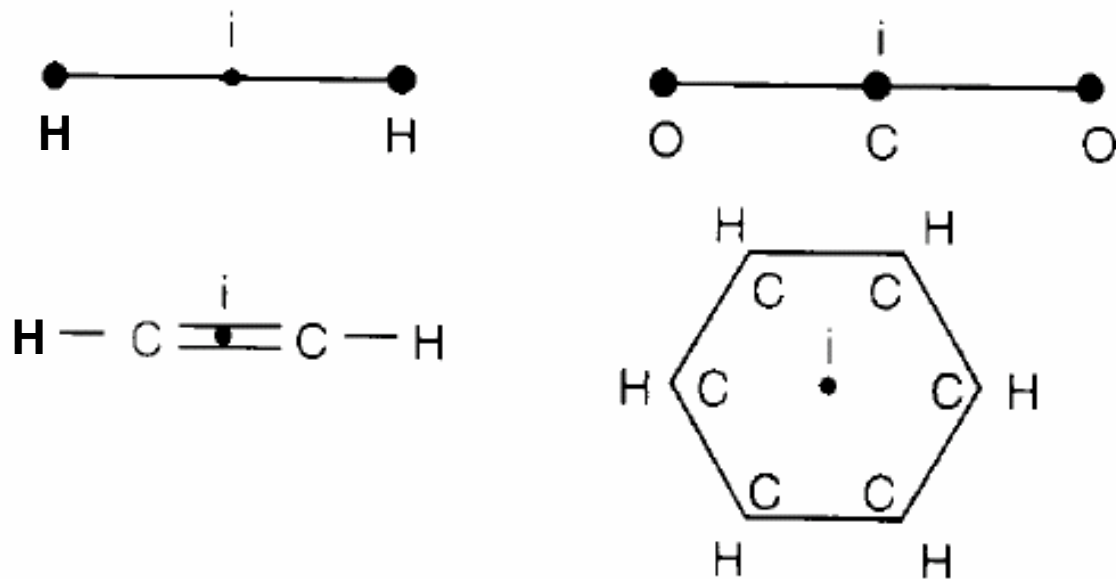
Das Allen-Molekül  $C_3H_4$



Blick auf die  $S_4$ -Achse



- Inversionszentrum  $i$  (Symmetriepunkt):  
das Molekül geht bei einer Spiegelung aller Kerne an diesem Zentrum wieder in sich über.



Das Inversionszentrum liegt im Schwerpunkt des Kerngerüsts, der als Null-Punkt des molekülfesten Koordinatensystems gewählt wird.

## 3.3. Gruppen

- Gegeben seien  $N$  Operatoren  $A_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, N$ ) zwischen denen es eine Verknüpfungsrelation (z. B. Multiplikation,  $\times$ ) gibt. Diese Operatoren bilden eine multiplikative Gruppe, wenn folgende Gruppenaxiome erfüllt sind:

1. Es existiert ein Einheitsoperator  $E$  (Neutralement), so dass:

$$E \times A_n = A_n \times E = A_n$$

2. Wenn  $A_i, A_k \in G \rightarrow (A_i \times A_k) = A_n \in G$

3.  $A_i \times (A_k \times A_j) = (A_i \times A_k) \times A_j$  Assoziativität

4. Zu jedem Operator  $A_n \in G$  existiert der inverse Operator  $A_n^{-1} \in G$

$$A_n \times A_n^{-1} = A_n^{-1} \times A_n = E$$

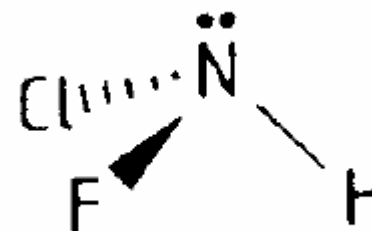
**$N$  = Ordnung der Gruppe**

Eine Gruppe, in der die Multiplikationsreihenfolge keine Rolle spielt, heißt kommutative oder abelsche Gruppe.

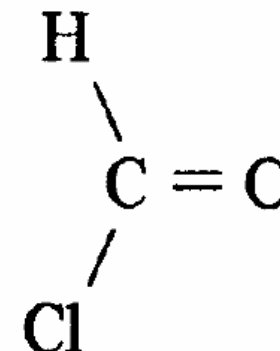
- Gelten bereits für eine Teilmenge von  $n$  Gruppenelemente ( $n < N$ ) die Gruppenaxiome 1-4, so heißt diese Teilmenge eine **Untergruppe** von  $G$ .
- Die Ordnung  $n$  der Untergruppe ist Teiler der Ordnung  $N$  der Gruppe.
- Zwei Gruppenelemente  $(A_i, A_j)$  werden konjugiert genannt, wenn sie durch eine Ähnlichkeitstransformation einander zugeordnet sind:  
$$A_i = X A_j X^{-1} \quad \text{mit } X \in G$$
- **Klasse**: kompletter Satz von Operatoren die miteinander konjugiert sind.

## 3.3.1. Molekulare Punktgruppen

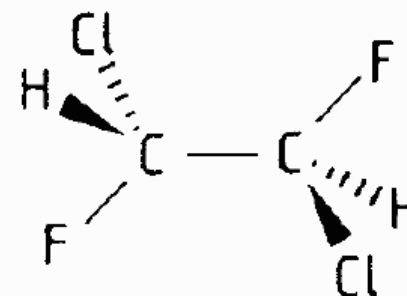
Punktgruppe  $C_1$ : Moleküle, die keine Symmetrie enthalten



Punktgruppe  $C_s$ : Moleküle, deren einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene ist

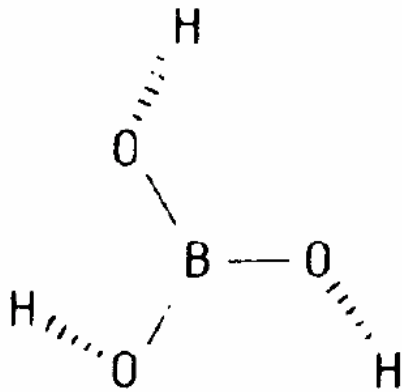


Punktgruppe  $C_i$ : Moleküle, die lediglich ein Inversionszentrum besitzen



Punktgruppen  $C_n$ : Moleküle, die lediglich eine n-fache Drehachse besitzen

Beispiel: Gruppe  $C_3$ : Molekül  $BO_3H_3$

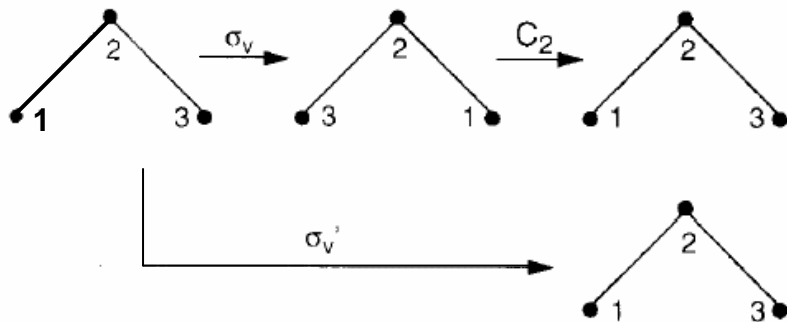
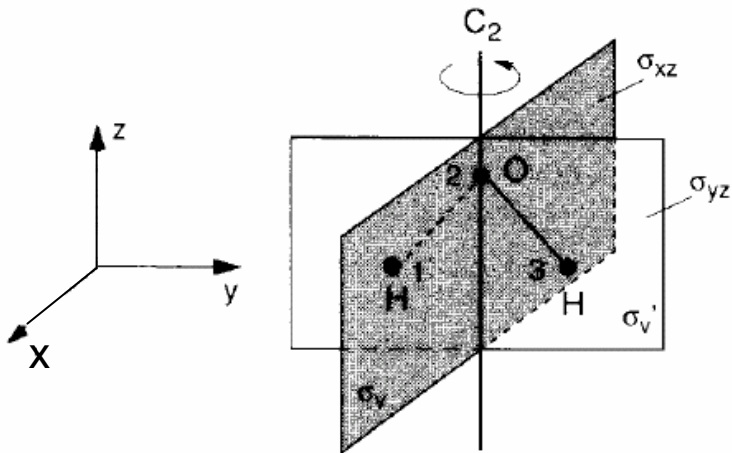


Multiplikationstabelle

	E	$C_3$	$C_3^2$
E	E	$C_3$	$C_3^2$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	E
$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3$

Punktgruppen  $C_{nv}$ : Symmetrieelemente: E,  $C_n$ ,  $\sigma_v$

Beispiel: Gruppe  $C_{2v}$ : das Wasser-Molekül



$$C_2 \times \sigma_v = \sigma_v'$$

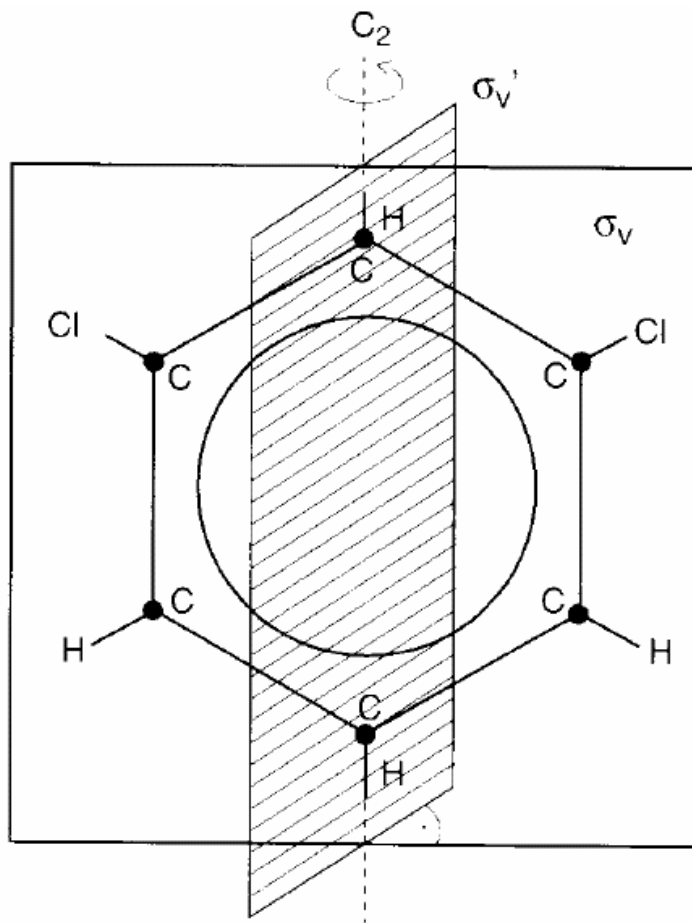
Multiplikationstabelle

	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
E	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	E	$C_2$
$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	E



Punktgruppen  $C_{nv}$ : Symmetrieelemente: E,  $C_n$ ,  $\sigma_v$

Beispiel: Gruppe  $C_{2v}$ : 1,3-Dichlorbenzol



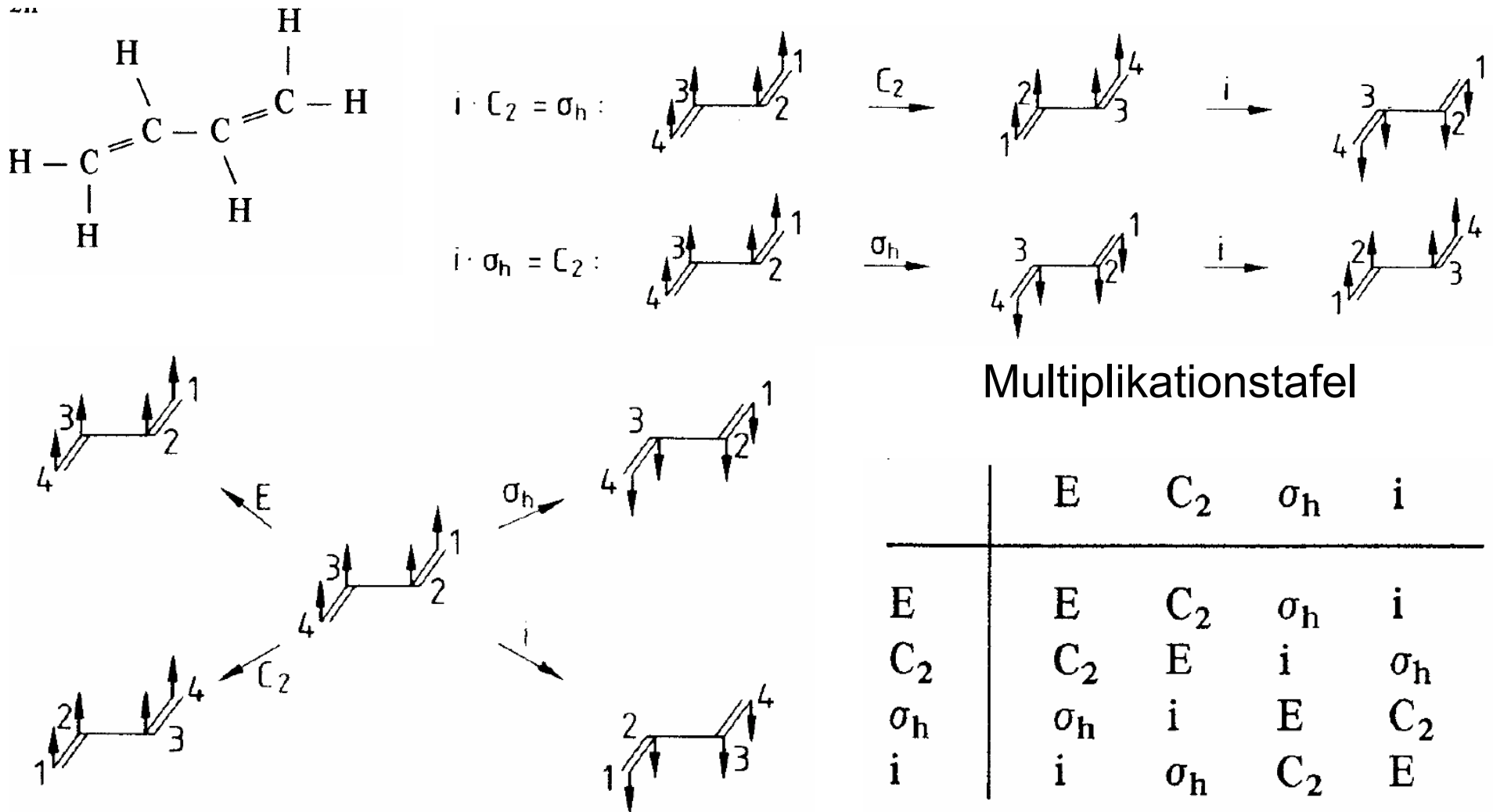
$$C_2 \times \sigma_v = \sigma_v'$$

### Multiplikationstabelle

	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
E	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	E	$C_2$
$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2$	E

Punktgruppen  $C_{nh}$ : Symmetrieelemente: E,  $C_n$ ,  $\sigma_h$

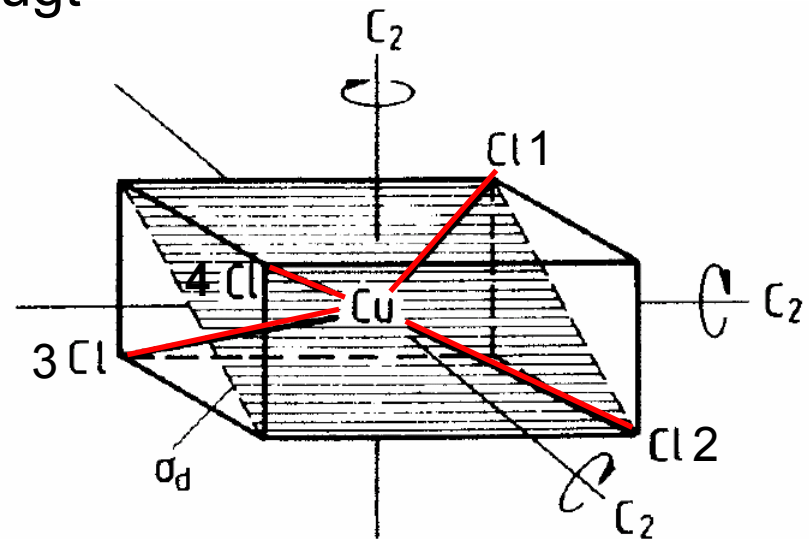
Beispiel: Gruppe  $C_{2h}$ : das Butadien-Molekül



Punktgruppen  $D_n$ : werden durch eine  $C_n$ -Achse und  $n$   $C_2$ -Achsen senkrecht zu der  $C_n$ -Achse, die sich unter den Winkel  $\pi/n$  schneiden, erzeugt

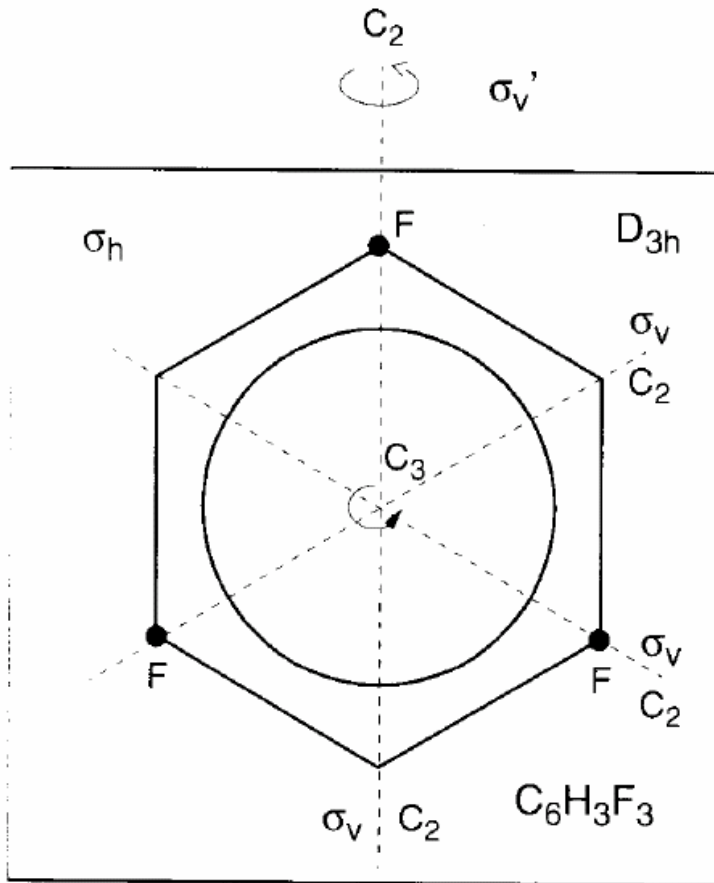
Punktgruppen  $D_{nd}$ : werden durch eine  $C_n$ -Achse, dazu  $n$  senkrechten  $C_2$ -Achsen und einer  $\sigma_d$ -Ebene erzeugt

Beispiel: Das Anion  $[\text{CuCl}_4]^-$ ,  $D_{2d}$

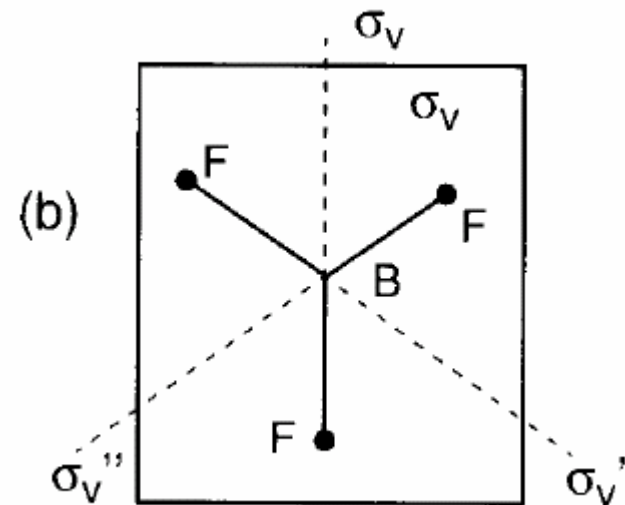


Punktgruppen  $D_{nh}$ : werden durch eine  $C_n$ -Achse, dazu  $n$  senkrechten  $C_2$ -Achsen und einer horizontalen  $\sigma_h$ -Ebene erzeugt

Trifluorbenzol  $C_6H_3F_3$ ,  $D_{3h}$



Bortrifluorid  $BF_3$ ,  $D_{3h}$

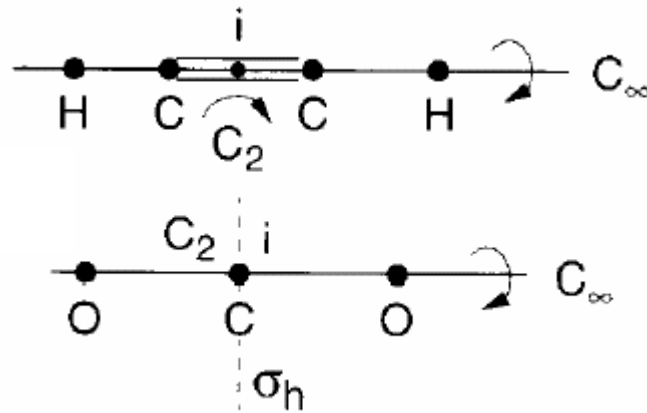


Punktgruppen  $S_n$ : werden von einer  $S_n$ -Achse erzeugt

$n = 2 \rightarrow S_2 \equiv C_i$ ; Wenn  $n$  – ungerade:  $S_n$  - gleich mit  $C_{nh} \rightarrow S_4, S_6, S_8, \dots$

## - Spezielle Punktgruppen -

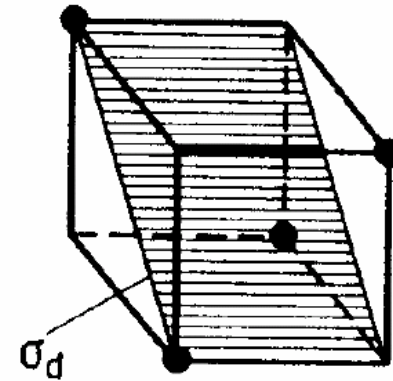
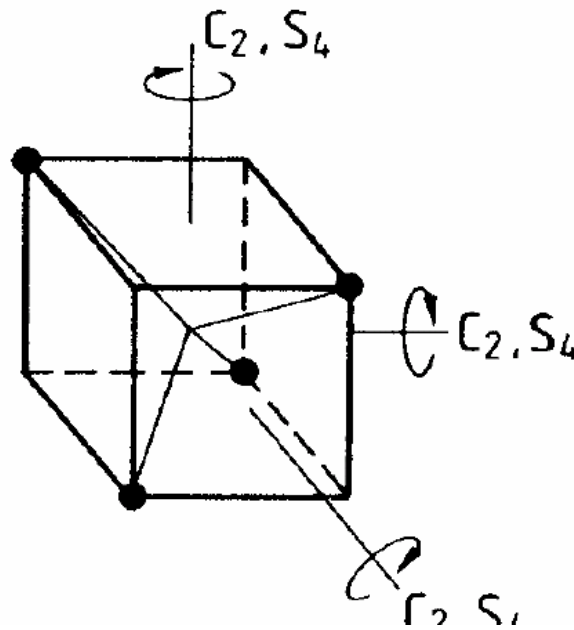
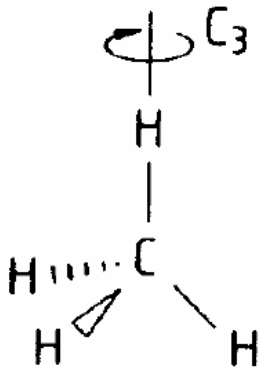
Punktgruppen  $D_{\infty h}$ : lineare Moleküle mit einem Inversionszentrum, homonukleare zweiatomige Moleküle



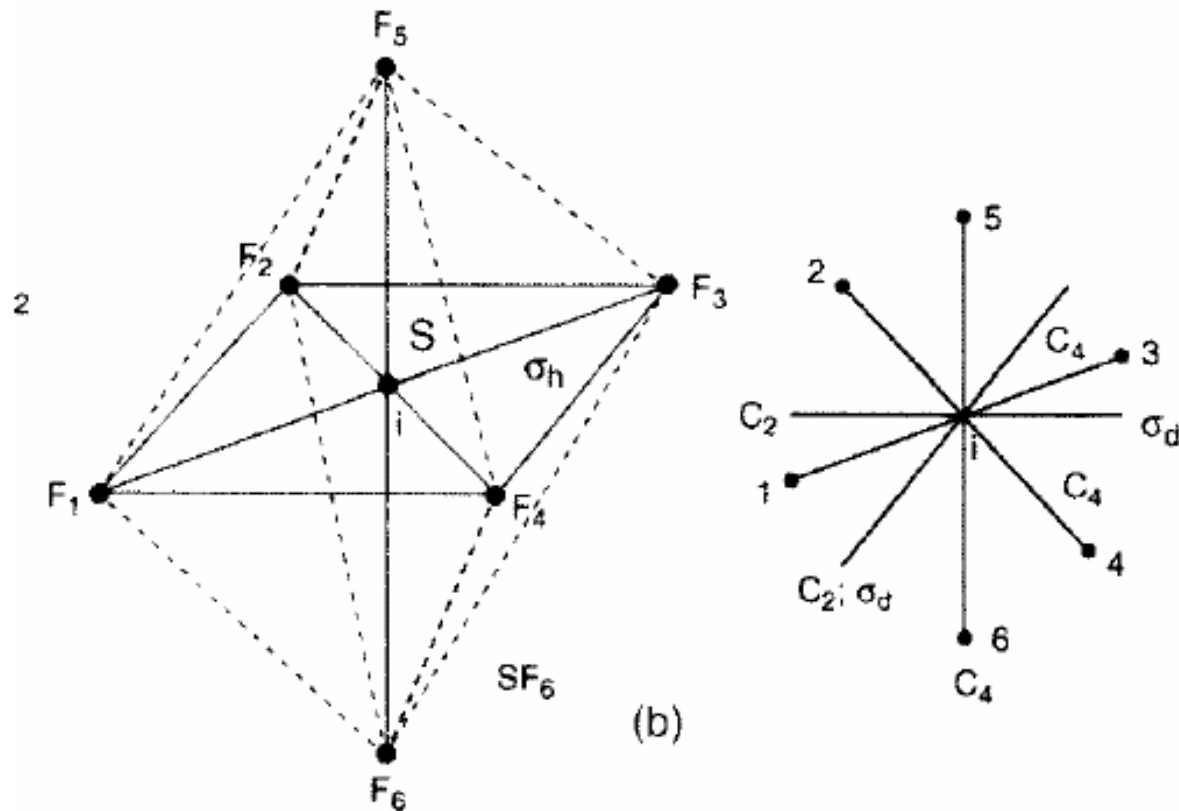
Punktgruppen  $C_{\infty v}$ : heteronukleare zweiatomige Moleküle

Punktgruppen  $T_d$ : Tetraeder - Moleküle

24 Operationen, z.B.:  $E$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $S_4$ ,  $\sigma_d$



# Punktgruppen $O_h$ :



Nützlicher Link: <http://www.phys.ncl.ac.uk/staff/njpg/symmetry/index.html>

Operations	Order	Schönflies Symbol	International Symbol	Full Symmetry Symbol	Correlation Table	Irred. Rep. products	$\times i$	Isomorph. with
<b>Cubic</b>								
$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$	12	$\underline{T}$	$\underline{23}$	$\underline{23}$		$\otimes$	$\underline{T}_h$	
$E, 8C_3, 3C_2, 3\sigma_v, i, 8S_6$	24	$\underline{T}_h$	$\underline{m3}$	$\frac{2}{m} \bar{3}$		$\otimes$	$\underline{T}_h$	
$E, 6C_4, 8C_3, 3C_2, 6C_2'$	24	$\underline{O}$	$\underline{432}$	$\underline{432}$		$\otimes$	$\underline{O}_h$	$\underline{T}_d$
$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	24	$\underline{T}_d$	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	$\mapsto$	$\otimes$	$\underline{O}_h$	$\underline{O}$
$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2', i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$	48	$\underline{O}_h$	$\underline{m3m}$	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	$\mapsto$	$\otimes$	$\underline{O}_h$	



# Klassifikation von Molekülen in Punktgruppen

