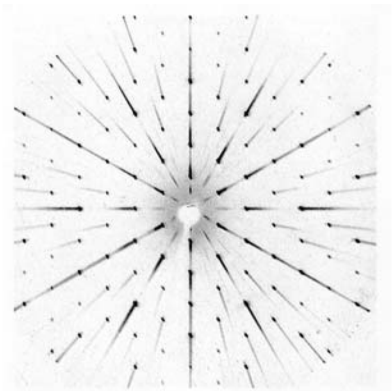
Symmetrie - Molekülsymmetrie - Punktgruppen

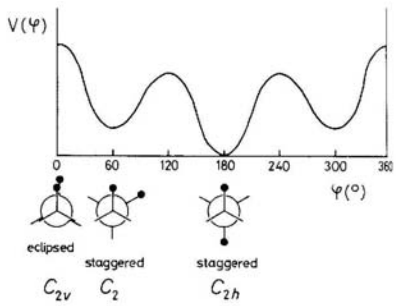
Was ist Symmetrie?

Symmetrie (griechisch = Ebenmaß, Gleichmaß) bedeutet die gesetzmäßige Wiederholung eines Motivs und damit die Übereinstimmung von Teilen eines Ganzen (Abb. 1).



Präzessionsaufnahme von $LiAlSiO_4$
(a*b*-Ebene, Symmetrie 6mm)

Eiskristall
(Symmetrie ~6mm)

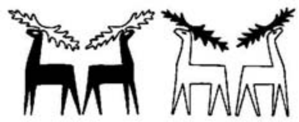


Rotation von $ClH_2C\text{-}CH_2Cl$
(Symmetrie C_2, C_{2v} oder C_{2h})

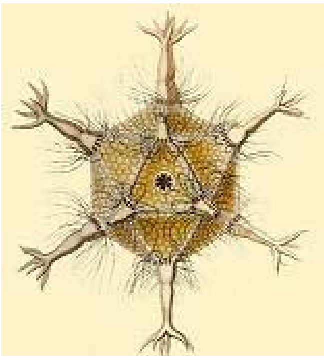
$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

Matrix für Vektorrotation

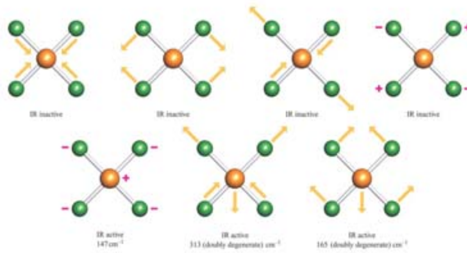
J.S. Bach, Die Kunst der Fuge



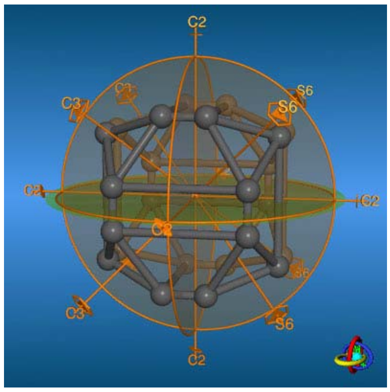
Antisymmetrie



Radiolarienschale (Circogonia icodaedra) mit Icosaedersymmetrie



Normalschwingungen von XeF_4
(Symmetriegruppe D_{4h})



3D-Objekte
(csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immel/)

Abb.1 Beispiele symmetrischer Objekte

Unter Symmetrie kann man aber auch Harmonie von Proportionen, Stabilität, Ordnung und Schönheit verstehen.

Eine Figur (Körper, Gegenstand, Funktion, Eigenschaft) hat außer der identischen Abbildung weitere Kongruenzabbildungen, die die Figur auf sich abbilden. Diese Kongruenzabbildungen nennt man Symmetrien der Figur.

Symmetrie ist das Vorhandensein von Regelmäßigkeiten bestimmter räumlicher oder sonstiger Strukturen, derart, daß nach Ausführung bestimmter Operationen diese Strukturen wieder in sich übergehen.
Diese Operationen nennt man Symmetrieoperationen. Die Gesamtheit der Symmetrieoperationen eines Objekts etc. bildet eine Symmetriegruppe.
Zeichnet sich bei der Symmetrieoperation eine Ebene, eine Gerade oder ein Punkt dadurch aus, daß sie bei der Operation am Orte verbleiben, dann nennt man diese Ebene, Gerade oder Punkt das zugehörige Symmetrieelement. Die entsprechende Symmetriegruppe wird Punktgruppe genannt.

Auftreten und Bedeutung von Symmetrien

Zahlreiche Gegenstände und Probleme in den Naturwissenschaften und der Technik sowie der Mathematik, Physik, Medizin, Philosophie, Literatur, Kunst und Musik weisen gewisse Symmetrien auf. Ihre Berücksichtigung bzw. mathematische Behandlung kann zu Vereinfachungen führen.
Mathematische Grundlage des Symmetriekonzepts ist die Gruppentheorie.
Das Symmetriekonzept hilft Aufbau und Struktur sowie Gemeinsamkeiten und Unterscheide von Räumen, Objekten, Eigenschaften, Bewegungen, Funktionen, oder Operatoren zu erkennen und zu beschreiben.
Symmetrische Räume, Objekte etc. können in Teile geteilt werden, die untereinander gleich und in bestimmter Weise zueinander angeordnet sind.
Damit ermöglicht die Symmetrie eine Einteilung eines Objektes etc. in ein Motiv und in Gesetzmäßigkeiten, wie dieses Motiv wiederholt wird.

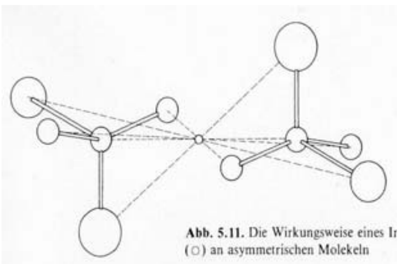
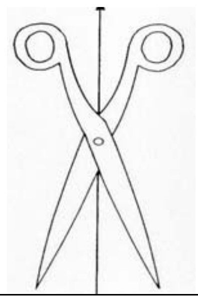
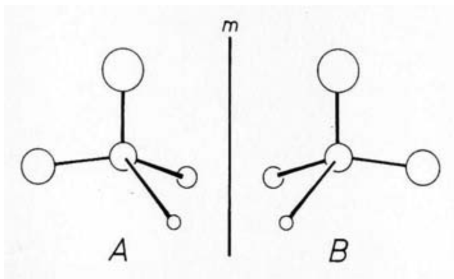
In der Chemie ist die Symmetrie wichtiges Hilfsmittel zur Klärung und Beschreibung des geometrischen Aufbaus der Moleküle und Kristalle, der elektronischen und der Spin-Struktur chemischer Verbindungen und von Atom-, Molekül- und Festkörperschwingungen, wie sie in der IR- und Raman-Spektroskopie behandelt und untersucht werden.
Die Symmetrie von Atomen, Ionen und Molekülen und ihrer räumlichen Anordnung bestimmt wesentliche Eigenschaften fester Stoffe wie z.B. die Polarität, die Chiralität und die nichtlinearen mechanischen, dielektrischen und optischen (ferroischen) Eigenschaften.

Definition und Notation

Ein Objekt ist symmetrisch, wenn es hinsichtlich einer Transformation invariant ist, d.h., vor und nach der Transformation nicht unterscheidbar also deckungsgleich ist. Zur Transformation gehören Symmetrieoperationen bzw. Symmetrieelemente. Die Gesamtheit der relevanten Symmetrieoperationen eines Objekts etc. bildet eine Symmetriegruppe.
Die zu einer Symmetrieoperation oder Symmetriegruppe gehörende Anzahl der identischen Wiederholungen wird Ordnung der Symmetrieoperation oder Symmetriegruppe genannt.
Symmetrieelemente, -operationen und –gruppen werden nach der Symbolik bzw. Notation von Arthur Moritz Schoenflies (1853-1928) oder von Carl Hermann (1898-1961) und Charles-Victor Mauguin (1878-1958) gekennzeichnet. Für Moleküle wird die Notation nach Schoenflies verwendet, für Kristalle die internationale Notation nach Hermann-Mauguin.

Welche Symmetrieoperationen bzw. Symmetrieelemente gibt es?

Es gibt Spiegelungen an einem Punkt, einer Achse oder einer Ebene (Abb.2). Die Spiegelung an einem Punkt wird auch Inversion genannt, die Spiegelung an einer Achse ist identisch mit einer Drehung n um eine Drehachse x, y oder z um den Winkel $2\pi/n$ (360°/n), wobei n die Ordnung der Drehung ist.

		
Spiegelung an einem Punkt Inversionszentrum in 0, 0. 0 x, y, z → -x, -y, -z Symmetrieelement*: i ($\bar{1}$) Symmetrieoperation*: C_i ($\bar{1}$)	Spiegelung an einer Achse 2-zählige Drehachse parallel x-Achse: x, y, z → x, -y, -z y-Achse: x, y, z → -x, y, -z z-Achse: x, y, z → -x, -y, z Symmetrieelement*: C_n (n) Symmetrieoperation*: C_n (n)	Spiegelung an einer Ebene Spiegelebene senkrecht x-Achse: x, y, z → -x, y, z y-Achse: x, y, z → x, -y, z z-Achse: x, y, z → x, y, -z Symmetrieelement*: σ (m) Symmetrieoperation*: C_s (m)

* Notation nach Schoenflies für Moleküle. In Klammern die internationale Notation nach Hermann-Mauguin für Kristalle.

Abb. 2 Beispiele mit Punkt-, Achs-, und Ebenensymmetrie

Achsspiegelungen bzw. Drehungen n um eine Drehachse x, y oder z um den Winkel 2π/n (360°/n) sind die eigentlichen Symmetrieoperationen (englisch „proper“). Sie sind von n-ter Ordnung und werden wie die entsprechenden Symmetrieelemente und –gruppen nach Schoenflies bzw. Hermann-Mauguin (in Klammern) mit C_n (n) bezeichnet. Die Identitäts- bzw. Einheitsoperation C_1 (1) mit dem Drehwinkel 2π/1 wird nach Schoenflies auch E genannt.

Spiegelungen an Punkt oder Ebene also Inversion oder „Spiegelung“ gehören zu den uneigentlichen Symmetrieoperationen (englisch „improper“). Sie sind von 2-ter Ordnung und werden wie die entsprechenden Symmetriegruppen mit C_i ($\bar{1}$) bzw. C_s (m) bezeichnet, die zugehörigen Symmetrieelemente mit σ (m) bzw. σ_v oder σ_h (s.u.).

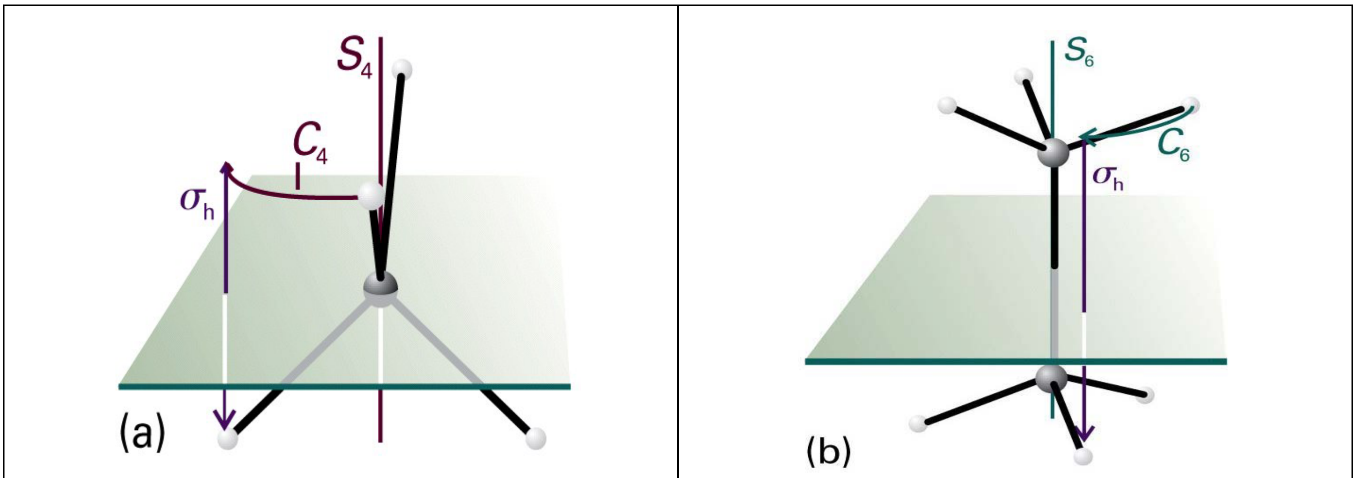
Durch Koppelung dieser Symmetrieelemente bzw. –operationen entstehen weitere Symmetrieelemente bzw. –operationen (s. Abb. 3 und 4).

Koppelung von Symmetrieoperationen bzw. Symmetrieelementen

Die **Koppelung** von Drehungen C_n (n) mit Spiegelung σ (m) oder Inversion i ($\bar{1}$) führt zu Drehspiegelachsen S_n (nur bei Schoenflies) oder zu Drehinversionsachsen $\bar{n}$ (nach Hermann-Mauguin). Diese neuen Symmetrieelemente bzw. –operationen sind Drehungen 2. Art (englisch „improper rotation“).

- Drehspiegelung S_n (n = 1, 2, 3, …) (s. Abb. 3)

n · (Drehung um 2π/n (360°/n) und Spiegelung an σ (σ_h in 000) ⊥ zu C_n)



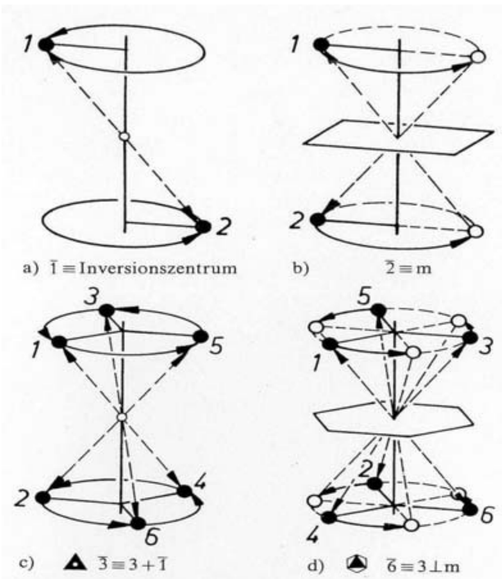
Drehspiegelachse S_4 4 · (Drehung um 90° und Spiegelung an Spiegelebene σ_h senkrecht zu S_4)	Drehspiegelachse S_6 6 · (Drehung um 60° und Spiegelung an Spiegelebene σ_h senkrecht zu S_6)

Abb. 3 Koppelung von Drehung und Spiegelung zu Drehspiegelachsen

Die Koppelung von Symmetrieelementen ist nur paarweise möglich. Die Ausführung geschieht hintereinander als ein Vorgang. Es entsteht eine neue Symmetrieoperation. Hilfspunkte werden nicht realisiert.

- Drehinversion $\bar{n}$ bzw. (n = 1, 2, 3, …) (s. Abb. 4) (I_n bei Schoenflies)

n · (Drehung um 2π/n (360°/n) und Inversion an $\bar{1}$ auf n (in 000))



Wirkungsweise der Drehinversionsachsen
$\bar{1}$ (a), $\bar{2} \equiv m$ (b), $\bar{3} \equiv 3 + \bar{1}$ (c), $\bar{6} \equiv 3 + m \perp$ zu 3 (d) auf den Punkt 1.
Die nicht ausgefüllten Kreise kennzeichnen die Lage von „Hilfspunkten“, die bei der Koppelung nicht realisiert werden.

Abb. 4 Koppelung von Drehung und Inversion zu Inversionsdrehachsen $\bar{n}$

Inversionsdrehachsen werden bevorzugt nach Hermann-Mauguin notiert und für Kristalle verwendet.
Symmetrieelenente und Symmetrieoperationen, die durch Koppelung von Drehungen oder Spiegelung mit Translationen entstehen, also die sog. Schraubenachsen oder Gleitspiegelebenen (s. Teil Kristallsymmetrie) treten nur bei Körpern mit Translationssymmetrie wie den Kristallen auf.

Drehspiegelungen lassen sich als Drehinversionen darstellen und vice versa:

$$S_1 \equiv \bar{2} \equiv m,\ S_2 \equiv \bar{1} \equiv i,\ S_3 \equiv \bar{6} \equiv 3/m,\ S_4 \equiv \bar{4},\ S_5 \equiv \overline{10},\ S_6 \equiv \bar{3} \equiv (3 + \bar{1})$$

Drehspiegelachsen S_n und Inversionsdrehachsen $\bar{n}$ mit geradzahligen n haben die Ordnung n, die mit ungeradem n die Ordnung 2n. Inversionsdrehachsen $\bar{n}$ mit ungeradzahligen n enthalten auch ein Symmetriezentrum.

Zusammenfassung der Punktsymmetrieelemente und -operationen

Symmetrietransformationen, Symmetrieoperationen, Symmetrieelemente
(Notation nach Schönflies und internationale Notation nach Hermann/Mauguin)

Symbol*		Symmetrieoperation
Sch	HM	* Symmetrieelement-Notation nach Schönflies (Sch für Moleküle) und Internationale Notation nach Hermann/Mauguin (HM, Kristalle)
e	1	Identität E (E von "Einheit") ($x, y, z \rightarrow x, y, z$ in kartesischen Koordinaten)
C_n	n	Drehung 1. Art (eigentlich, proper) um einen Winkel $2\pi/n$ (360°/n)
S_n		Drehung 2. Art (uneigentlich, improper) um einen Winkel $2\pi/n$ (360°/n) gefolgt von einer Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse (Drehspiegelachse)
	$\bar{n}$	Drehung 2. Art (uneigentlich, improper) um einen Winkel $2\pi/n$ (360°/n) gefolgt von einer Spiegelung an einem Punkt auf der Drehachse (Drehinversionsachse)
i	$\bar{1}$	Inversion (Punktspiegelung) ($\bar{1} \equiv S_2$) ($x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ in kartesischen Koordinaten)
σ	m	Spiegelung an einer (nicht näher spezifizierten) Ebene
σ_h		horizontale Spiegelung an einer Ebene durch den Ursprung und senkrecht zur Achse mit der höchsten Symmetrie
σ_v		vertikale Spiegelung an einer Ebene durch den Ursprung und parallel zur Achse mit der höchsten Symmetrie
σ_d		diagonale Spiegelung an einer Ebene wie σ_v, die den Winkel zwischen den zweizähligen Achse senkrecht zur Achse mit der höchsten Symmetrie halbiert
	$\vec{t}$	Translation $\vec{t} = n_1 \cdot \vec{a} + n_2 \cdot \vec{b} + n_3 \cdot \vec{c}$ (nur für Kristalle)

Die Kombination von Symmetrieoperationen bzw. Symmetrieelementen (1. und/oder 2. Art) führt zu weiteren Symmetriegruppen (s.u.).

Hat eine Symmetriegruppe, ein Molekül, Körper, Polyeder oder Kristall mehrere Drehachsen, so wird diejenige mit dem größten n als Haupt(dreh)-achse bezeichnet. Sie zeigt nach oben (vertikal). Alle anderen Symmetrie-elemente sind in Bezug auf sie beschrieben. Daher werden vertikale Spiegel-ebenen (parallel zur Hauptachse) mit σ_v und horizontale Spiegelebenen (senkrecht zur Hauptachse) mit σ_h bezeichnet.

Darstellung von Symmetrieeigenschaften

Zur Darstellung von Symmetrieeigenschaften dreidimensionaler Gebilde (z.B. Moleküle, beliebige Körper, Polyeder, Kristalle) in der Ebene benutzt man Projektionen wie z.B. die stereographische Projektion (Abb. 5).

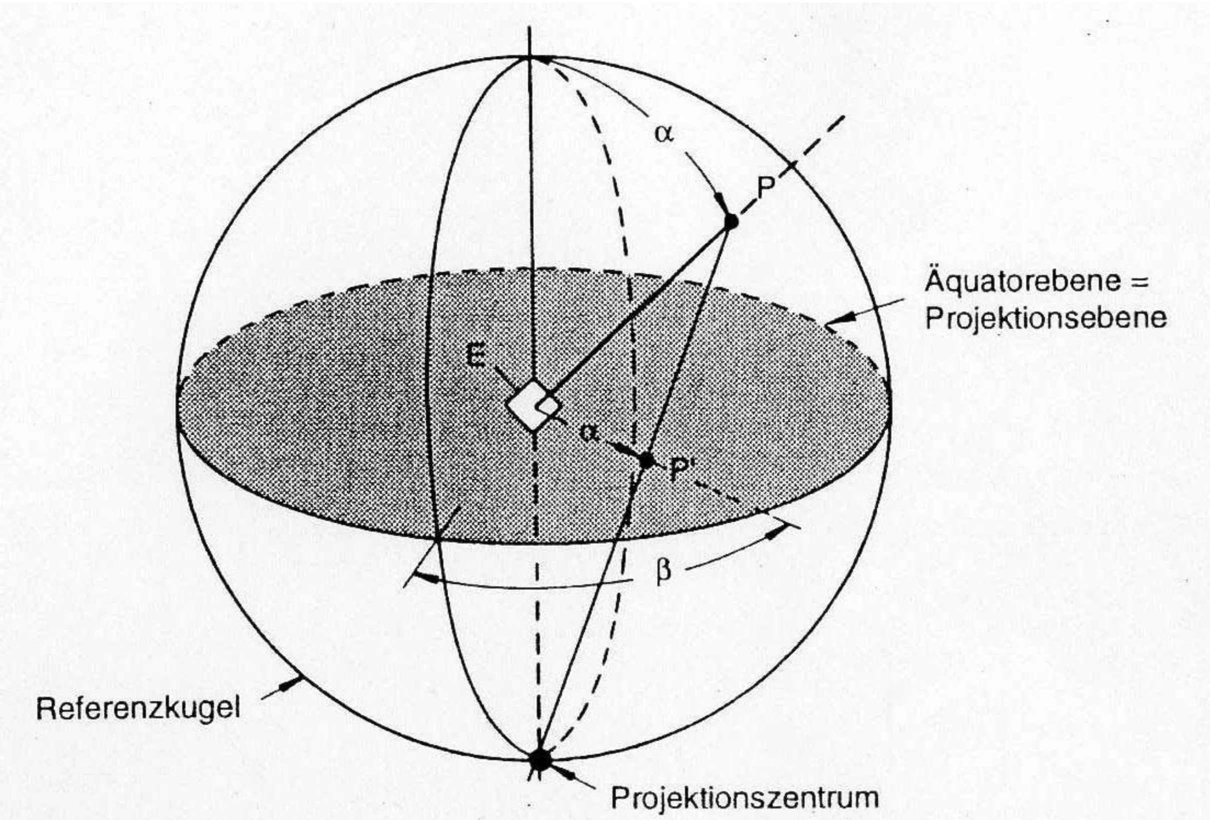


Abb. 5 Prinzip der stereographischen Projektion

Der zu betrachtende Körper, Kristall etc. befindet sich im Zentrum einer Kugel derart, dass seine Hauptachse (die Achse höchster Symmetrie, s.o.) senkrecht auf der Äquatorebene steht. Seine Flächennormalen oder Mittelpunktsstrahlen durchstoßen die Kugeloberfläche in den Punkt- oder Flächenpolen P. Wird der Punkt- oder Flächenpol P mit dem gegenüberliegenden (Nord- oder Süd-) Pol der Kugel verbunden, so schneidet diese Verbindungslinie die Äquatorebene im stereographischen Projektionspunkt P' des Punkt- oder Flächenpols P.
Der Winkel zwischen zwei Flächenpolen entspricht dem Winkel zwischen zwei Mittelpunktsstrahlen bzw. dem Normalenwinkel zweier Körperober- oder Kristallflächen (Normalenwinkel = 180° - Flächenwinkel).
Die stereographische Projektion ist also winkeltreu (s. Abb. 6 und 7).

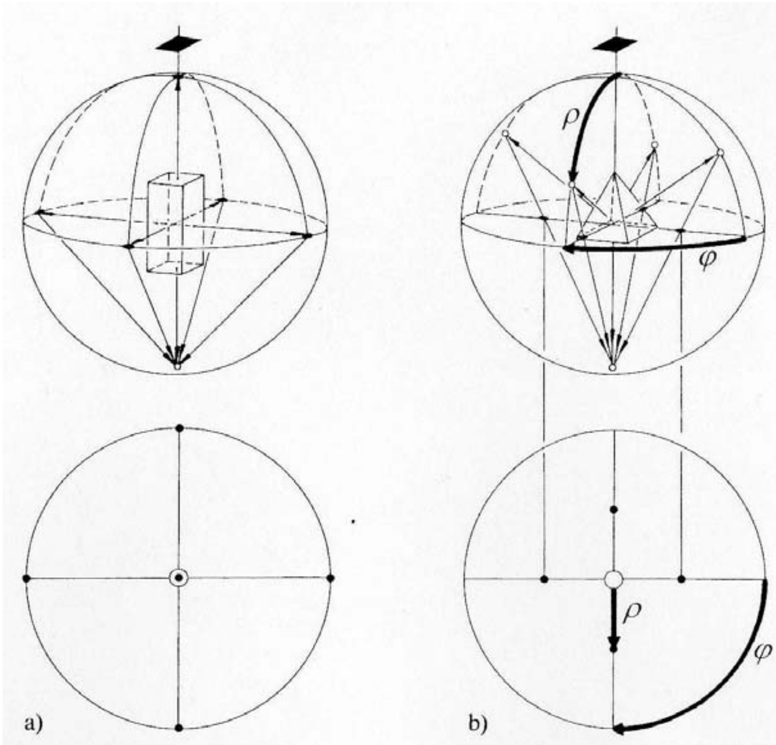


Abb. 6 Stereographische Projektion von tetragonalem Prisma (a) und tetragonaler Pyramide (b). Für die Pyramidenfläche sind die Winkelkoordinaten φ und δ angegeben.

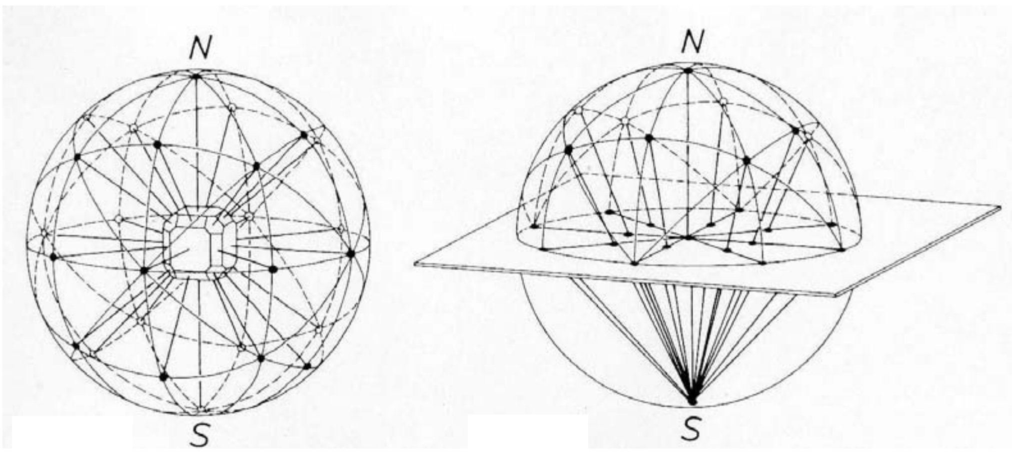


Abb. 7 Flächenpole und stereographische Projektion eines Galenitkristalls

Die Flächenpole eines Kristalls liegen meist auf wenigen Großkreisen. Die zugehörigen Flächen gehören zu einer sog. Zone. Die Zonenachse steht auf der Ebene des jeweiligen Großkreises senkrecht.
Mit Hilfe der stereographischen Projektion sind also die Flächenpole, die Flächenwinkel und damit die Symmetrieeigenschaften von Molekülen, Polyedern oder Kristallen darstellbar.

Kombination von Symmetrieoperationen bzw. Symmetrieelementen Punktgruppen

Zu jeder der bisher genannten Symmetrieoperationen gehört eine Symmetrie-gruppe. Die **Kombination** dieser Symmetrieoperationen bzw. -elemente führt im Gegensatz zur Koppelung nicht zu weiteren Symmetrieelementen sondern – unter Erhalt der einzelnen Symmetrien- zu weiteren Symmetrie-gruppen und zwar zu **Punktgruppen** (ohne Translation) oder **Raumgruppen** (mit Translation, s. Kristallsymmetrie) (s. Abb.8).
Die Punktgruppen beschreiben die Symmetrie der Körperoberflächen, die Raumgruppen die der Inhalte (und die daraus ableitbare der Oberflächen).

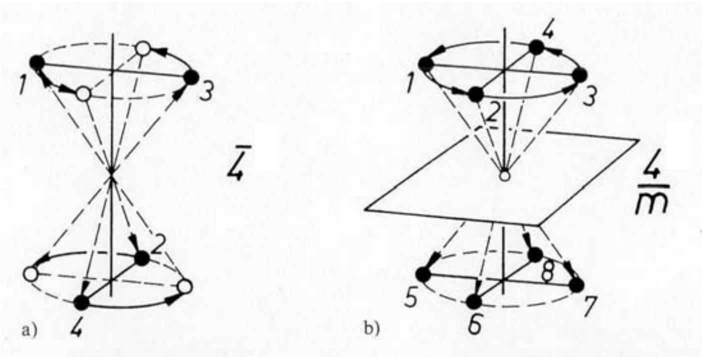


Abb. 8 Koppelung (a) und Kombination (b) von 4-zähliger Drehung (4) und Inversion ($\bar{1}$). Die nicht ausgefüllten Kreise kennzeichnen nicht realisierte „Hilfspunkte" (a). Bei der Kombination entsteht im Symmetriezentrum eine Spiegelebene senkrecht zur Drehachse (b). 4/m wird „4 über m" gelesen.

Die **Punktgruppen** werden nach der **Notation von Schoenflies** eingeteilt in:

Drehgruppen: C	Drehspiegelgruppen: S	Diedergruppen: D
Tetraedergruppen: T	Oktaedergruppen: O	Ikosaedergruppen: I

Zur Beschreibung der Gesamtsymmetrie werden die Punktgruppensymbole mit einem zusätzlichen, tief gestellten Index versehen:

Spiegelebene: s	horizontale Spiegelebene: h
vertikale Spiegelebene: v	diagonale Spiegelebene: d*
Inversionszentrum: i	

* nur bei gleichzeitigem Auftreten von zweizähligen horizontalen Drehachsen, die nicht auf den Spiegelebenen liegen

Je nach Bedarf wird die Zähligkeit n der Achse oder ein Symbol für andere Symmetrieelemente mit einem tief gestellten Index angeben. Damit ergeben sich für Moleküle und Polyeder die in Tabelle 1 gezeigten Punktgruppen.

Tabelle 1 Mögliche Punktgruppen von Molekülen und Polyedern*

Punktgr.	**SymElm***	**h*****	**Punktgr.**	**SymElm***	**h*****
C_1	E	1	C_i	i	2
C_s	σ	2	C_n	C_n	n
S_n	S_n	n	C_{nv}	C_n, $n\sigma_v$	2n
C_{nh}	C_n, σ_h	2n	D_n	C_n, $nC_2 \perp C_n$	
D_{nd}	C_n, $nC_2 \perp C_n$, $n\sigma_d$	4n	D_{nh}	C_n, $nC_2 \perp C_n$, σ_h, $n\sigma_v$	4n
$C_{\infty v}$	linear ohne i	∞	$D_{\infty h}$	linear mit i	∞
T T_d T_h	tetraedrisch	12 24 24	O O_h	oktaedrisch (kubisch)	24 48
I I_h	ikosaedrisch	60 120	K_h	sphärisch	∞

* Schoenflies-Notation, ** wichtige Symmetrieelemente, *** Ordnung h (Anzahl der Wiederholungen)

Die Punktgruppen einiger anorganischer und organischer Verbindungen und schematische Darstellungen der Symmetrien wichtiger Punktgruppen für verschiedene Objekte und Polyeder mit den Ordnungen (Wiederholungen) n = 2, 3, 4, 5, 6 und ∞ sind in den Abbildungen 9a und 9b gezeigt.

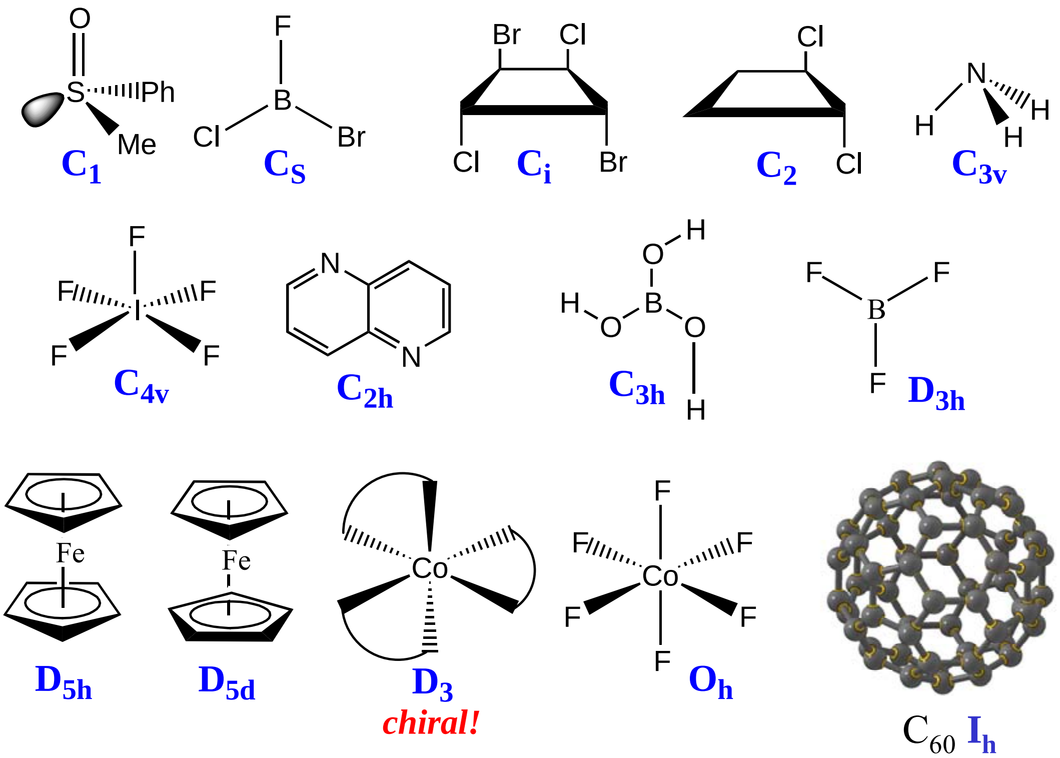


Abb. 9a Punktgruppen von anorganischen und organischen Molekülen

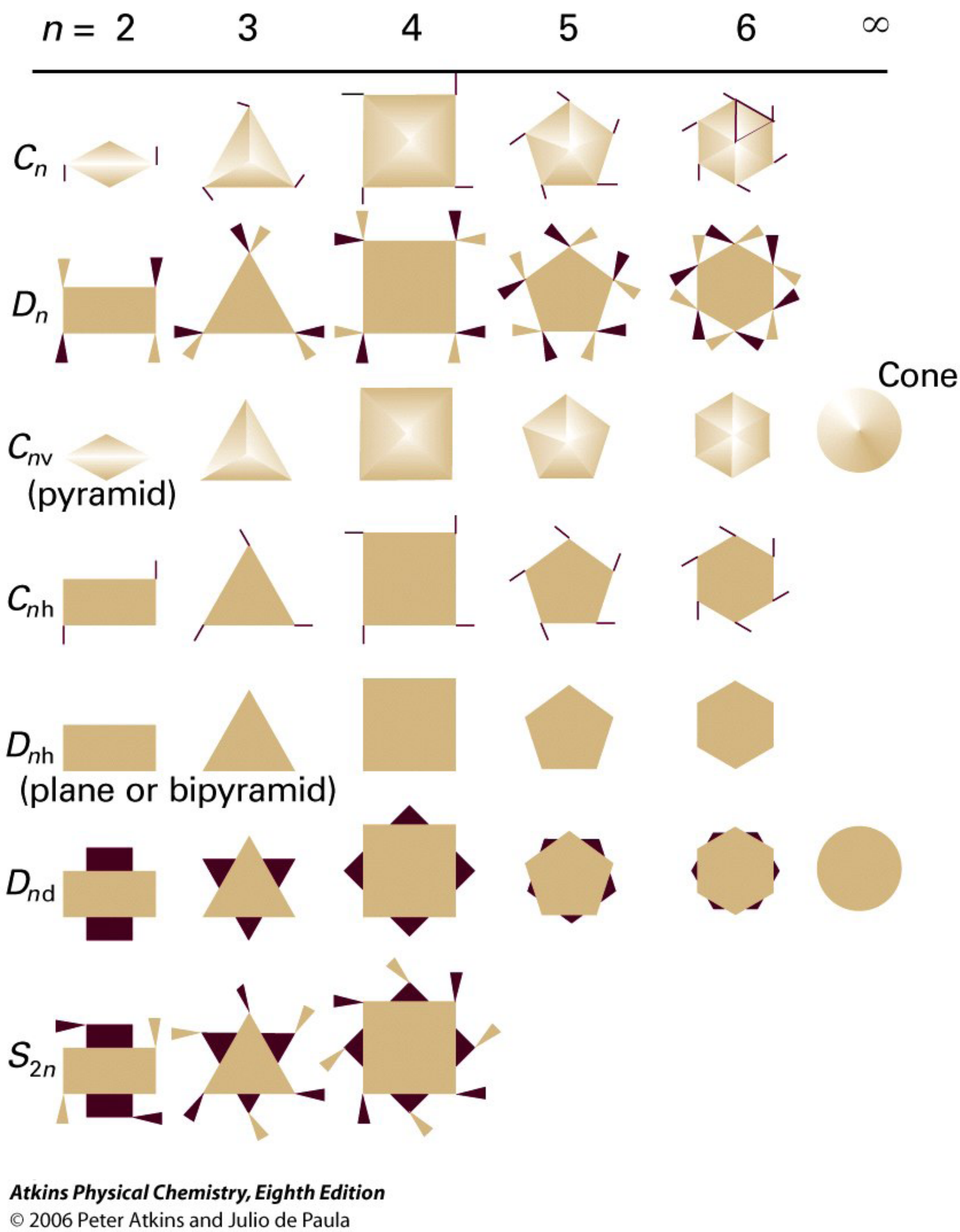


Abb. 9b Schematische Darstellung verschiedener Körper und Polyeder mit ihren Symmetrieeigenschaften, Ordnungen n und Punktgruppen

Die Punktgruppennotation nach Hermann-Mauguin wird im Teil Kristall-symmetrie behandelt.

Zur Übung (finden, bezeichnen und systematisieren) sind in Abb. 10 die Symmetrieelemente und Punktgruppen verschiedener Moleküle aufgelistet. Die freien Elektronenpaare sind fortgelassen.

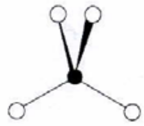
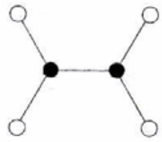
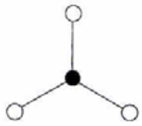
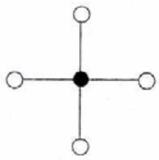
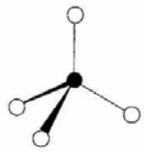
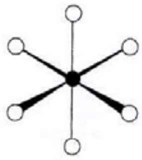
Punkt-gruppe	Symmetrieelemente	Struktur	Beispiel
C_1	E		SiBrClFI
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v$		H_2O, SO_2Cl_2
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$		NH_3, PCl_3, $POCl_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_2, 2C_{\phi}, \ldots \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, C_2(x,y,z), \sigma(xy,yz,zx), i$		N_2O_4, B_2H_6
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_3$		BF_3, PCl_5
D_{4h}	$E, C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF_4, *trans*-MA_4B_2
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \ldots, \infty\sigma_v, i, S_{\infty}, \ldots, \infty C_2$		H_2, CO_2, C_2H_2
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma_d, 4S_4$		CH_4, $SiCl_4$
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 4S_6, 3S_4, i, 3\sigma_h, 6\sigma_d$		SF_6

Abb. 10 Punktgruppen und Symmetrieelemente verschiedener Moleküle

Zur Bestimmung der Punktgruppen von Molekülen oder Polyedern bedient man sich geeigneter Punktgruppen-Bestimmungsdiagramme. Ein solches Bestimmungsdiagramm zeigt Abb. 11. Mit den in Abb. 12 wiedergegebenen Molekülen und Körpern kann das Auffinden von Symmetrieelementen und die Bestimmung der zugehörigen Punktgruppen geübt werden.

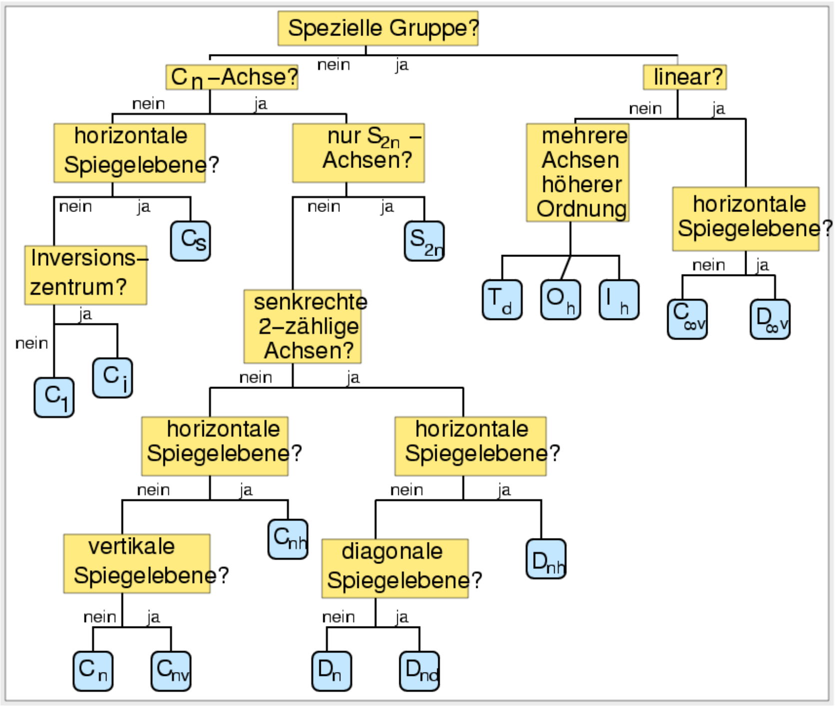


Abb.11 Punktgruppen-Bestimmungsdiagramm

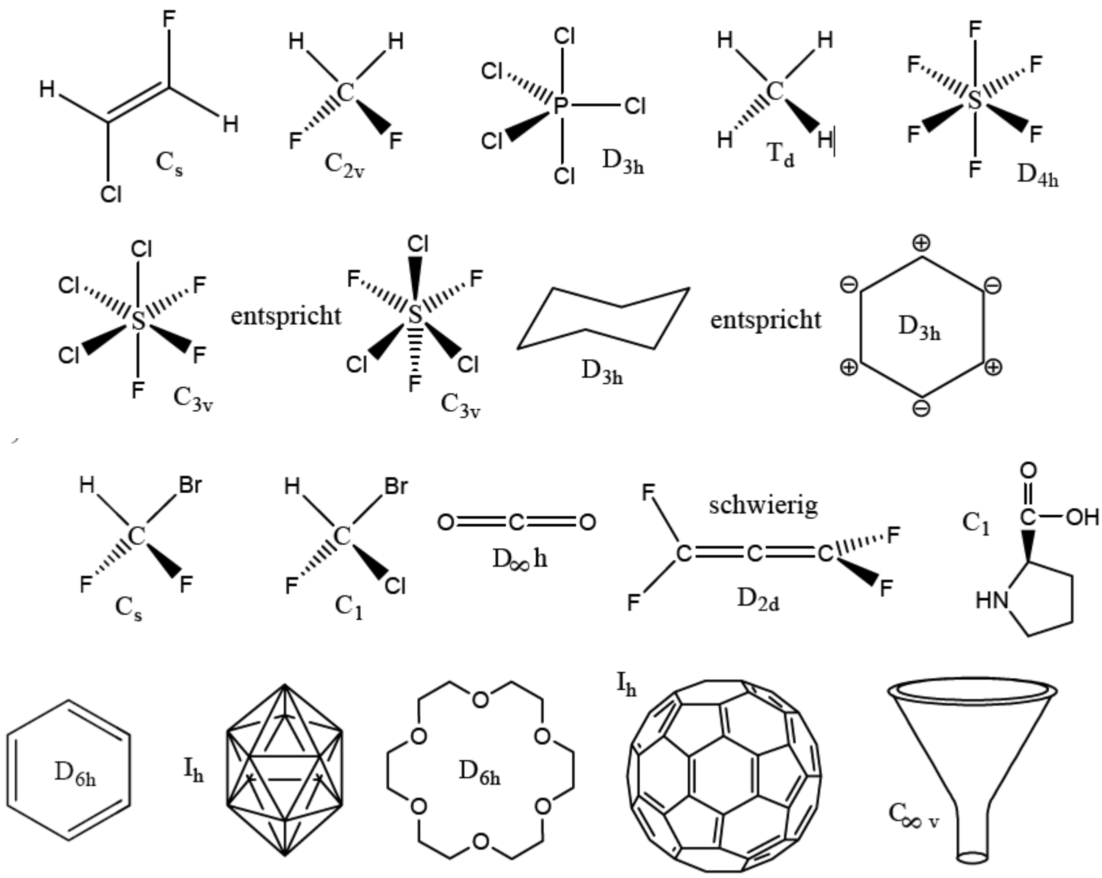


Abb. 12 Beispiele von Molekülen und Körpern mit ihren Punktgruppen

Literatur zum Thema Symmetrie (1-4: für Liebhaber, 5-7: empfohlen)

1. A. Zschunke, Molekülstrukturen (Spektrum)
2. H. Brunner, Rechts oder Links (WILEY–VCH)
3. I. Hargittai / M. Hargittai, Symmetry through the Eyes of a Chemist (VHC)
4. International Tables for Crystallography, Vol. A
5. K. Sielaff, Einführung in die Theorie der Gruppen (Salle)
6. J. M. Hollas, Die Symmetrie von Molekülen (de Gruyter Lehrbuch)
7. W. Borchardt–Ott, Kristallographie (Springer)

Nützliche (und auch lustige) Internetadressen zum Thema Symmetrie

Allgemeines und Geschichte

http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_IV/Allgemein.html

http://bastian16.tripod.com/PDF/punktgruppen.pdf (Bestimmen von Punktgruppen)

http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/goss/symmetry/Symmetry.html

http://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/index.html (Point Group Symmetry)

Anwendungen in der Physik

http://www.dpg-physik.de/veroeffentlichung/reise_zum_urknall/pix/spaan.pdf

http://www.mpi-hd.mpg.de/hfm/wh/pams/Lohse.pdf

Anwendungen in der Chemie

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/symmetrie_0.html

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/PDF_Demos/so_mathe.pdf

http://www.tu-chemnitz.de/physik/OHL/vl_sc/VL02.pdf (Gruppen)

http://www-schuetz.chemie.uni-regensburg.de/files/grouptheory/theochem_grouptheory_part1.pdf (Gruppen)

http://jones.math.unibas.ch/~walser/Stud_Arbeiten/Kunst/Haldimann.pdf

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/symmetrie_2_5_1.html (Punktgruppen)

http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Punktgruppen/Punktgruppen.htm (Charaktertabellen)

http://online-media.uni-marburg.de/chemie/bioorganic/stereo/kapitel1.html (Stereochemie)