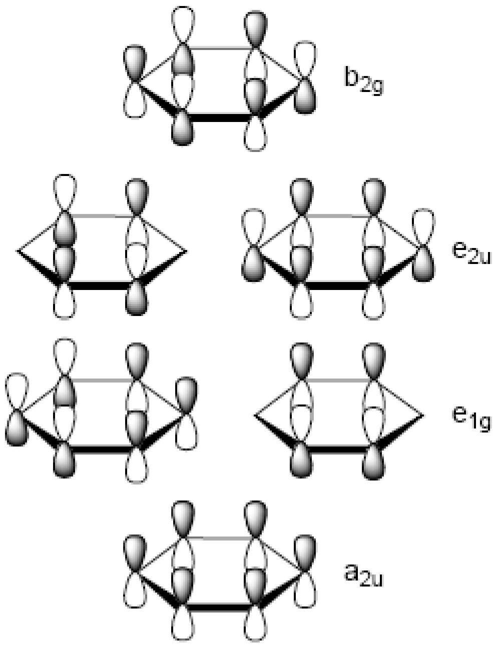
Kapitel 1 Symmetrie

Die Kenntnis der Symmetrie hat für viele Teilgebiete der Chemie große Bedeutung. Sie ist wichtiges Hilfsmittel zur Klärung des geometrischen Aufbaus der Moleküle und Kristalle und der elektronischen Struktur von chemischen Verbindungen. Man kann 4 Klassen von Symmetrie unterscheiden – abgeleitet aus der Gruppentheorie:

1. **Symmetrie der Elektronenverteilung**
   a) Orbitalsymmetrie (bez. mit a, b, e, t, Indices 1, 2, g, u, ’, ”)



z.B.

b) Elektronensymmetrie
(Bezeichnung analog nur mit Großbuchstaben: A_{1g}. T_{2g})

2. Symmetrie der Bindungen (Elektronenverteilung zwischen den Atomen)
Bezeichnungen: σ, π, δ

3. Molekülsymmetrie
Bezeichnungen: Punktgruppen (Kombination von Symmetrieelementen): von C_1 bis I_h

4. Kristallsymmetrie
Bezeichnungen: 7 Kristallsysteme – 14 Bravaisgitter – 32 Punktgruppen - 230 Raumgruppen

1.1 Molekülsymmetrie

Wir unterscheiden zwischen **Symmetrieelementen** und **Symmetrieoperationen.**

Symmetrieelemente sind geometrische Objekte innerhalb eines Moleküls: Geraden, Ebenen und Punkte. An ihnen lassen sich Symmetrieoperationen ausführen.

Symmetrieoperationen sind Bewegungen, die bezüglich der Geraden, Ebenen und Punkte am Molekül ausgeführt werden können und dabei das Molekül in eine gegenüber der Ausgangsanordnung ununterscheidbare äquivalente oder identische Anordnung überführen.

Anmerkung: Auf die enge Beziehung zwischen Symmetrieelement und Symmetrie-Operation sei besonders hingewiesen. Beide bedingen sich gegenseitig. Eine Symmetrieoperation kann nur in bezug auf ein Symmetrieelement definiert und ausgeführt werden, während das Vorhandensein eines Symmetrieelementes nur gezeigt werden kann, wenn dazu entsprechende Symmetrie-Operationen existieren.

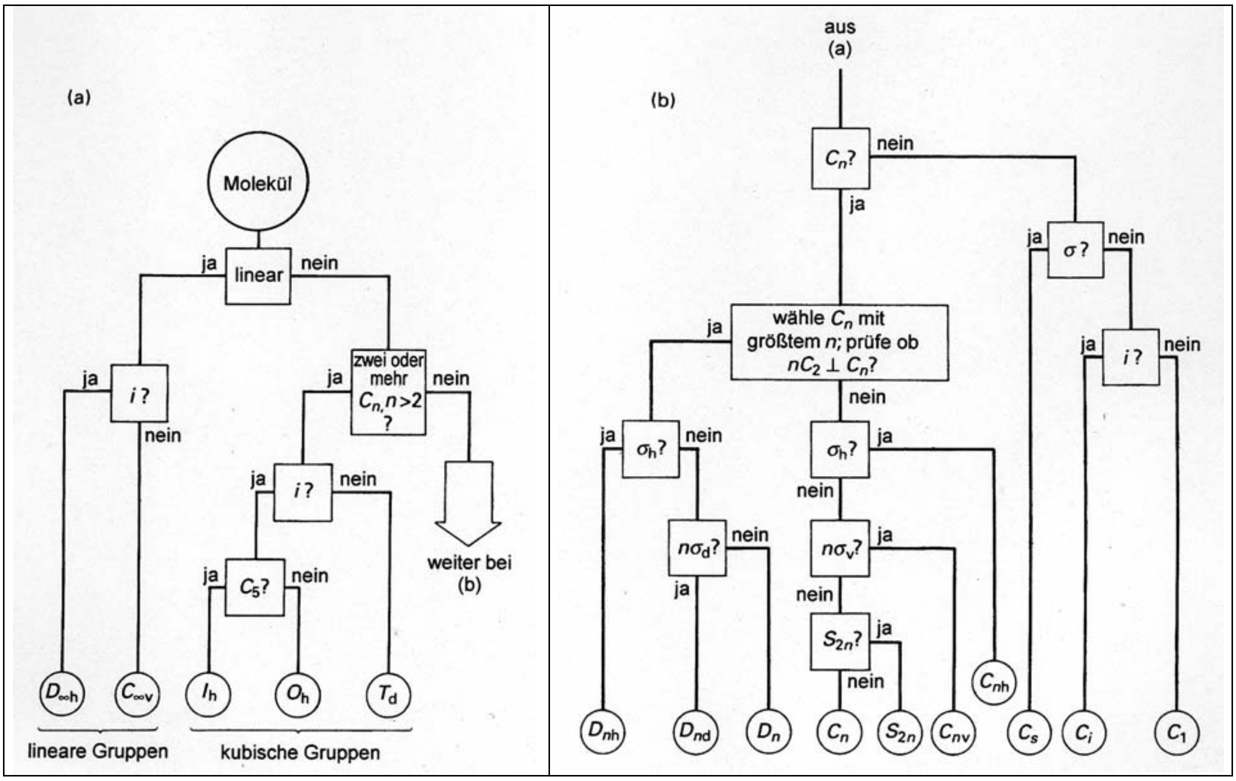
Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen werden mit den gleichen Symbolen bezeichnet.

Symmetrieoperationen, die zur identischen (Ausgangs-) Anordnung führen, werden als **Identitätsoperationen E** bezeichnet. In der folgenden Übersicht sind die Symmetrieelemente und die von ihnen erzeugten Symmetrieoperationen zusammengefasst:

Symmetrieelement	Schoenflies-Symbol	Symmetrieoperation
Drehachse n-ter Zähligkeit	$\mathbf{C_n}$	Eine oder mehrere Drehungen um den Winkel 2*p*/n um diese Achse n definiert sich auch aus dem Winkel $\alpha = 360/n$
Symmetrieebene	σ	n-fache Spiegelung an der Symmetrieebene
Symmetriezentrum	**I**	Inversion aller Atome am Symmetriezentrum
Drehspiegelachse n-ter Ordnung	$\mathbf{S_n}$	Drehspiegelung, d.h. Drehung um den Winkel 2*p*/n und Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse

- Neben der Schoenflies'schen Schreibweise (nach Arthur Moritz Schoenflies) gibt es auch die Schreibweise nach Hermann-Mauguin (nach Karl Hermann und Charles Mauguin): C_s heißt hierin m. C_{2v} = 2 mm; T_d = -4 3 m; O_h = m 3 m. In der Spektroskopie sind aber die Schoenfliesschen Symbole geläufiger.
- Punktgruppen sind eine Zusammenfassung von Symmetrieoperationen zu einer (mathematischen, vollständigen) Gruppe.
- Es gibt 32 Punktgruppen.
- Innerhalb der 32 Punktgruppen gibt es eine Hierarchie, die befähigt höhere und niederere Symmetrie zweier Moleküle zu definieren.

Die Punktgruppe lässt sich empirisch ermitteln anhand gebräuchlicher Schemata:



Fließdiagramm zur Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls. Nach Durchlaufen von Teil a) geht man, falls notwendig zu Teil b) über (aus Shriver, Atkins, Langford, Anorganische Chemie).

1.2 Mathematischer Hintergrund der Punktgruppen

Selbstverständlich lassen sich die Punktgruppen auch mathematisch herleiten (was wir hier aber nicht tun wollen).

- Das Produkt von Symmetrieoperationen ist die Nacheinanderausführung dieser Symmetrieoperationen.
- Das Produkt zweier Symmetrieoperationen entspricht wieder einer Symmetrieoperation.
  Den vollständigen Satz aller an einem gegebenen Molekül ausführbaren Symmetrieoperationen bezeichnet man als Symmetriepunktgruppe. Die Bezeichnung Punktgruppe folgt aus zwei Gründen:
- Es bleibt stets mindestens ein Punkt des Raumes in seiner Lage unverändert. Die Punktgruppe erfüllt die Kriterien einer mathematischen Gruppe. Für Moleküle sind theoretisch unendlich viele Punktgruppen denkbar, von denen jedoch in der Praxis nur eine bestimmte Anzahl vorkommt. Die Ermittlung der Symmetriepunktgruppe eines Moleküls erfolgt mit Hilfe eines Bestimmungsalgorithmus, der darauf beruht, dass man die Punktgruppen 1. nach der Art der vorhandenen Drehachsen in verschiedene Typen einteilen kann. Die Punktgruppen linearer und kubischer Symmetrie zeichnen sich durch ihre hohe Symmetrie aus und sind als solche erkennbar. 2. durch Berücksichtigung weiterer

Symmetrieelemente, die sich bei Existenz mehrerer Achsen auf die Haupt- oder Referenzachse beziehen, endgültig bestimmt.

Art der vorhandenen Drehachse	Punktgruppe	Beispiel
Eine C_∞ (lineare Moleküle)	$D_{\infty h}$	CO_2
	$C_{\infty v}$	HCN
mehrere C_n mit $n \geq 3$ (kubische Moleküle)	I_h	$B_{12}H_{12}^{2-}$
	O_h	$[CrCl_6]^{3-}$, SF_6
	T_d	CH_4
eine C_n mit $n \geq 2$	S_{2n}	C_6H_6, BF_3
	D_{nh}	para-disubst. Benzol, $[PtCl_4]^{2-}$, XeF_4
	D_{nd}	C_2H_4 gestaffelt, Ferrocen
	D_n	$[Co(en)_3]^{3+}$
	C_{nh}	*trans*- Dichlorethylen
	C_{nv}	H_2O, NH_3, $[CrCl_5H_2O]$, o- und m- disubst. Benzol
	C_n	H_2O_2
keine C_n mit $n \geq 2$	C_i	*trans*-(HClBr-C-CBrClH)
	C_s	R-SCN
	C_1	FClSO

Symmetrieoperationen in Matrixdarstellung:

E Identität; Charakter = 3

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

σ Spiegelung an einer Ebene; Charakter = 1
z.B. σ_{xy}

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

C_n Drehung um n-zählige Achse (z-Achse)
z.B. C_2.(180°)

$$\begin{pmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) & 0 \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

S_n Drehung um n-zählige Achse +
Spiegelung an Ebene $\perp$ zur Drehachse
z.B. S_3.(120°); Charakter -2

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

i Inversion (= S_2); Charakter = -3

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Verknüpfungstabelle von Symmetrieoperationen:

∘	E	C_2	σ_1	σ_2
E	E	C_2	σ_1	σ_2
C_2	C_2	E	σ_2	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	E	C_2
σ_2	σ_2	σ_1	C_2	E

Kriterien für eine Gruppe:

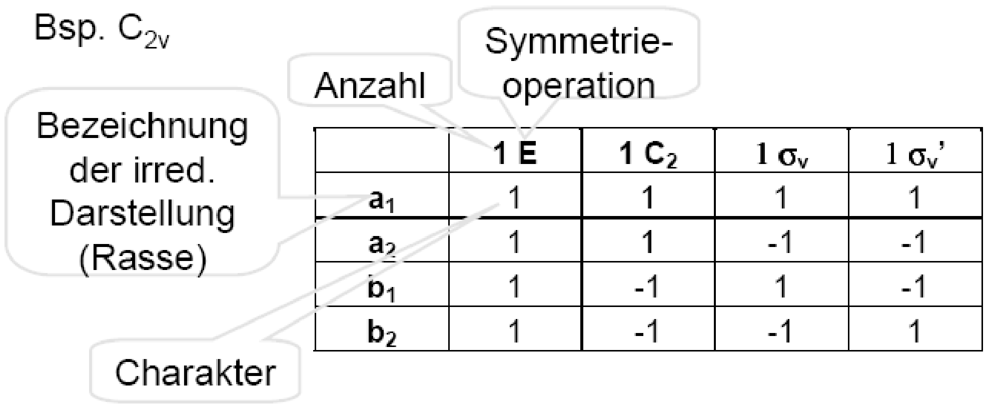
Abgeschlossenheit

Assoziativgesetz: $C_2(\sigma_2\sigma_2) = (C_2\sigma_1)\sigma_2$

Existenz der Identität E

Existenz eines inversen Elements $(C_2)^{-1} = C_2$

Daraus folgen dann die Charaktertafeln:



	1 E	1 C_2	1 σ_v	1 σ_v'
a_1	1	1	1	1
a_2	1	1	-1	-1
b_1	1	-1	1	-1
b_2	1	-1	-1	1

irreduzible Darstellung: einfachste Darstellung
Ordnung der Punktgruppe = Anzahl der Klassen (Operationen)
hier: 4

Literatur:

1) D. Steinborn; *Symmetrie und Struktur in der Chemie*; Wiley-VCH, Weinheim, **1993**; ISBN: 3527284184.
2) S. F. A. Kettle; *Symmetrie und Struktur*; Teubner Verlag, Stuttgart, 1994.*
3) S. F. A. Kettle; Symmetry and Structure: (Readable Group Theory for Chemists), 2nd Edition, Wiley, Chichester, 1995; ISBN: 0-471-95476-4.
4) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke; *Schwingungsspektroskopie*, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1988**; ISWBN 3-13-625102-4.*
5) F. A. Cotton; *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd Edition, Wiley, **1990**; ISBN: 0-471-51094-7.

*Beim Verlag nicht mehr erhältlich

Web-Seiten:

1) http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/symmetrie_2_5_1.html
2) http://www.chem.uni-potsdam.de/molsym/inhalt.html