3.) Systematik der molekularen Punktgruppen

Satz: Die Menge der Symmetrieoperationen eines Moleküls (Körpers) mit der Hintereinanderausführung als Verknüpfung (Multiplikation) ist eine Gruppe, die Symmetriegruppe des Moleküls.

Alle 4 Eigenschaften von oben lassen sich sofort verifizieren.
Bei Molekülen (endlichen Körpern) haben alle Symmetrieachsen und –ebenen einen gemeinsamen Punkt, anderenfalls würde Produkt von 2 Operationen eine Verschiebung erzeugen $\rightarrow$ Punktgruppen.

Klassifikation:

1) Molekül ohne Symmetrie
   Triviale Gruppe: $C_1 = \{E\}$
2) Nur eine Spiegelebene σ
   $\sigma^2 = E \quad : \quad C_s = \{E, \sigma\}$
3) Nur ein Inversionszentrum
   $i^2 = E \quad : \quad C_i = \{E, i\}$
4) Nur eine n-fache Drehachse
   $C_n = \{E, C_n, C_n^2 \ldots C_n^{n-1}\}$ zyklisch. Häufig ist n=2,3,4,6.
5) n-fache Drehachse und horizontale Spiegelebene
   $C_{nh} = \{E, C_n \ldots C_n^{n-1}, \sigma_h, S_n, \sigma_h C_n^2, \ldots \sigma_h C_n^{n-1}\}$
   Ordnung h=2n ; $C_{nh} = C_n \times C_s$
   Gruppe abelsch (sog. direktes Produkt)
6) n-fache Drehachse plus n vertikale Symmetrieebenen durch die Achse
   $C_{nv} = \{E, C_n, \ldots C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \ldots, \sigma_v^{(n)}\}$
   Ordnung h=2n ; nicht abelsch (außer C_{2v})

7) n-fache Drehspiegelachse

$S_n = \{E, S_n, S_n^2, ..., S_n^{n-1}\}$ zyklisch.

Stellt nur für gerades n eine neue Gruppe dar.

n ungerade: $S_n^n = \sigma_h$, $S_n = C_{nh}$

8) n-fache Drehachse plus n 2-fache Achsen senkrecht dazu

$D_n = \{E, C_n, ..., C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, ..., C_2^{(n)}\}$

h = 2n ; speziell $D_2 = V$ (Vierergruppe)

i.a. nicht abelsch abelsch

9) zu D_n noch horiz. Spiegelebene σ_h ;

enthält n 2-fache Achsen $\rightarrow$ n vertikale SE

$$D_{nh} = \{E, C_n, ..., C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, ..., C_2^{(n)}, \sigma_h, S_n, \sigma_h C_n^2, ..., \sigma_v^{(1)}, ..., \sigma_v^{(n)}\}$$

$D_{nh} = D_n \times C_s$; h = 4n

Zweizählige Achsen $C_2^{(l)}$ liegen in vertikalen Spiegelebenen $\sigma_v^{(l)}$; nicht abelsch (außer D_{2h})

10) zu D_n noch n vertikale Symmetrieebenen, die den Winkel zwischen benachbarten 2- zähligen Achsen halbieren

$$D_{nd} = \{E, C_n, ..., C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, ..., C_2^{(n)}, \sigma_d^{(1)}, ..., \sigma_d^{(n)}, S_{2n}, ..., S_{2n}^{2n-1}\}$$

h = 4n; alle nicht abelsch.

Beispiel für D_{2d} : Allen

Mehrere mehrzählige Achsen:

11) Tetraedergruppen T, T_d, T_h

a) Einfache Tetraeder (rotations) gruppe: T

Nur Rotationsachsen:

3 2 – zählige Achsen (Kante-Kante)

4 3 – zählige Achsen (Ecke-Seite)

$T = \{E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_3^{(1)}, C_3^{(1)\,2}, ..., C_3^{(4)}, C_3^{(4)\,2}\}$
h = 12

b) Volle Tetraedergruppe : T_d
zusätzlich Spiegelungen und Drehspiegelungen:
6 Spiegelungen (Diag. Ebenen des einbettenden Würfels)
Weitere Drehspiegelachsen (analog D_{nd})
$T_d = T \cup \{\sigma_d^{(1)}, ..., \sigma_d^{(6)}, S_4^{(1)}, ..., S_4^{(6)}\}$

c) zusätzlich Inversion : T_h
Mit allen Kombinationen : $T_h = T \times C_i$
T_d und T_h haben 24 Elemente.
T_h nicht Symmetriegruppe des Tetraeders
(keine Inversion – z.B. Tetraeder + invert. Tetraeder)

12) Oktaedergruppen O, O_h
a) Gruppe aller Rotationsoperationen des Oktaeders (Würfels): O
3 vierzählige Achsen → 9 (3 Flächenpaare)
4 dreizählige Achsen → 8 (4 Raumdiagonalen)
6 zweizählige Achsen → 6 (6 Kantenpaare)
----
1 + 23 Elemente

b) Gruppe aller SO des Würfels (Oktaeders) : O_h
Hinzufügen der Inversion i ergibt noch 8 Drehspiegelungen, 9 Spiegelebenen und 6 Operationen $C_4\sigma_h$

$O_h = O \times C_i$ 48 Elemente

13) Ikosaedergruppen I, I_h

20 Flächen, 12 Ecken, 30 Kanten

6 C_5 – Achsen

10 C_3 – Achsen 60 Elemente (I)

15 C_2 – Achsen

$I_h = I \times C_i$ h = 120

Symmetriegruppe des Ikosaeders bzw. Dodekaeders
(20 Dreiecke) (12 Fünfecke)

14) Lineare Moleküle: formal C_∞

Keine Symmetrieebene $\perp$ Drehachse (z.B. CO)

$C_{\infty v} = \{E, C_\infty^{\varphi}, \infty\sigma_v\}$

Zusätzlich Symmetrieebene $\perp$ Drehachse (z.B. N_2)

$D_{\infty h} = \{E, C_\infty^{\varphi}, \infty\sigma_v, \sigma_h, S_\infty^{\varphi}, \infty C_2\}$

Beispiel für Äquivalenzklassen anhand von T (Tetraeder-Rotationsgruppe):

Geometrische Überlegungen : $C_3'^{-1} C_3 C_3' = C_3''$
(C_3 und C_3'' haben identischen Drehsinn)
Analog : $C_2'^{-1} C_2 C_2' = C_2''$

$\Rightarrow$ Klassen: $\{E\}, \{4C_3\}, \{4C_3^{\,2}\}, \{3C_2\}$

In T_d bilden C_3 und C_3^2 eine Klasse.
(Explizite Verifikation mit Multiplikations-Tafel)