

Ein neues programmierbares Schema zur Bestimmung der Molekülsymmetrie

Alois Fadini* und Frank-M. Schnepel

Institut ITV, D-7799 Heiligenberg, Bundesrepublik Deutschland,
Institut für Lebensmittelchemie der Universität,
D-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 28. Juni 1985. Angenommen 8. Oktober 1985)

A New Programmable Algorithm for the Determination of Molecular Symmetry

The symmetry of molecules can be determined, when their structure is known, using schemes of questions (algorithms), by means of which the existence of certain elements of symmetry is checked. In this paper, a new algorithm is presented, which renders feasible the prompt determination of symmetry point groups and visualizes relations between different types of symmetry. The application of the algorithm is demonstrated by means of a graphic scheme and a Pascal computer version.

(*Keywords: Symmetry of molecules; Determination of symmetry; Point groups; Algorithms; Programming*)

Einleitung

Neben ihren oft sehr augenfälligen Erscheinungsformen im makroskopischen Bereich ist die Symmetrie als grundlegendes Bauprinzip der Atome, Moleküle und Kristallstrukturen von Bedeutung: Einige Eigenschaften der chemischen Stoffe hängen auch mit ihrer Molekülsymmetrie zusammen, so daß deren Ermittlung zur Klärung naturwissenschaftlicher Fragestellungen beitragen kann.

Die Kenntnis der Symmetrie kann beispielsweise dazu benutzt werden, die räumliche Struktur eines „einzelnen“, d. h. isoliert gedachten Moleküls näher zu charakterisieren wie auch die Anordnung von Atomen und Molekülen im Kristallverband zu beschreiben. Zur Bestimmung der Symmetrie werden einige Symmetrieoperationen darauf überprüft, ob sie auf die Molekül- bzw. Kristallstruktur anwendbar sind: Dies bedeutet im

* Korrespondenz und Sonderdruckanforderungen an: Dr. A. Fadini, Breuningstraße 31, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland.

positiven Fall, daß durch die Symmetrieeoperation die untersuchte Atom-anordnung in eine von der ursprünglichen nicht unterscheidbare überführt wird.

Alle auf ein isoliertes Molekül positiv anwendbaren Symmetrieeoperationen bilden im mathematischen Sinn eine Gruppe, die allgemein als Symmetrie-*Punktgruppe* bezeichnet wird, da bei jeder Operation ein Punkt des Moleküls, sein Schwerpunkt, erhalten bleibt; die Punktgruppe wird jeweils durch ein Symbol gekennzeichnet (siehe Abb. 1).

Die Punktgruppe eines Moleküls, die seine Symmetrieverhältnisse eindeutig beschreibt, wird durch Prüfung auf bestimmte Symmetrieeoperationen (Drehung, Spiegelung usw.) bzw. auf die zugehörigen Symmetrieelemente (Drehachse, Spiegelebenen usw.) festgestellt; diese Prüfung erfolgt am einfachsten anhand eines festgelegten Schemas (Algorithmus).

Die folgenden Algorithmen, die sich teilweise in der Reihenfolge der abzufragenden Symmetrieeoperationen unterscheiden, haben sich dabei als praktikabel erwiesen:

Algorithmus von Zeldin[1]

Einer der ersten Algorithmen zur Bestimmung der Symmetrie-Punktgruppe wurde von *Zeldin* entwickelt: Das Schema geht von einer Haupteinteilung in lineare und nicht lineare Punktgruppen sowie solche mit spezieller Symmetrie aus; durch die jeweiligen Verzweigungen in der Reihenfolge der Fragen wird eine Anordnung der Punktgruppen nach ihrem Symmetriecharakter bereits angedeutet. Die Punktgruppen höherer Symmetrie sind jedoch nur unvollständig vertreten und nicht durch entsprechende Prüfung auf Symmetrieeoperationen abgeleitet, so daß der Algorithmus nicht universell anwendbar ist.

Auf dem Ansatz von *Zeldin* basiert auch das von *Borsdorf* et al. [2] angegebene Schema: Es führt zu einer ähnlichen Anordnung der Punktgruppen, unterscheidet sich teilweise jedoch geringfügig in der Auswahl der zu überprüfenden Symmetrieeoperationen. Auch in diesem Fall wird auf eine vollständige Ableitung der Punktgruppen höherer Symmetrie verzichtet.

Algorithmus von Salthouse und Ware [3]

Im Gegensatz zu den obengenannten Algorithmen werden mit diesem Schema alle Punktgruppen erfaßt; es handelt sich jedoch um ein stärker verzweigtes Abfragesystem, bei dem die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Punktgruppen und eine Anordnung nach deren Symmetriecharakter nicht leicht zu erkennen sind.

Ergebnisse und Diskussion

Vorteile des neuen Algorithmus [4]

Der in Abb. 1 vorgestellte Algorithmus erfaßt ebenfalls alle Punktgruppen, kommt jedoch mit einer geringeren Anzahl von Fragen aus und bewirkt durch die Systematik der Verzweigungen, daß eine übersichtliche Anordnung der Punktgruppen nach annähernd abnehmender Symmetrie

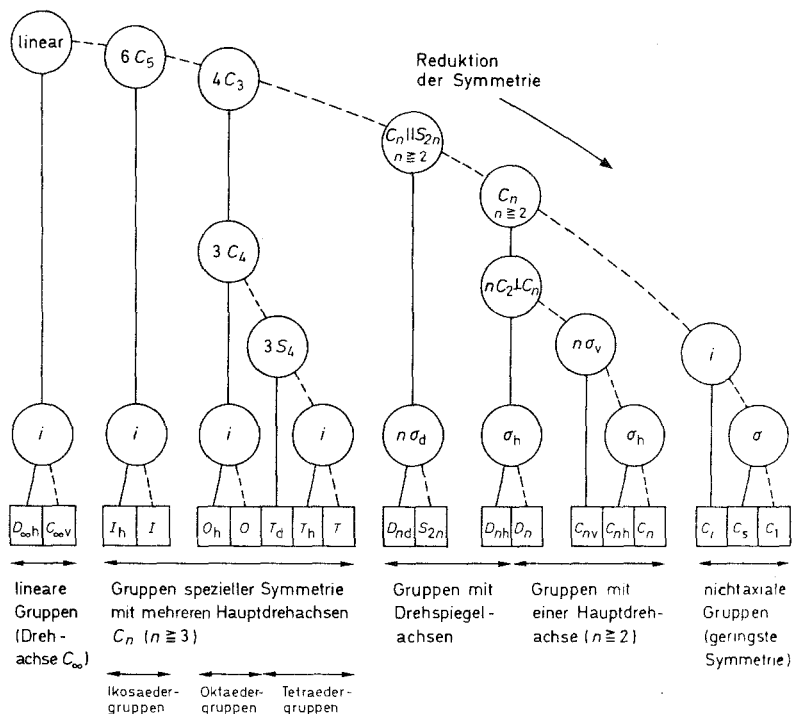


Abb. 1. Algorithmus zur Bestimmung der Symmetrie-Punktgruppe: — Symmetrieelement ist vorhanden, ---- Symmetrieelement ist nicht vorhanden (Abb. aus [4] mit freundlicher Genehmigung des Georg Thieme Verlages)

resultiert: Dieses „Symmetriegefälle“ wird graphisch durch den abnehmenden Ast der Hauptfragen veranschaulicht. Außerdem zeigt die Reihe der Punktgruppen deutlicher die Zusammenhänge zwischen Gruppen ähnlicher Symmetrie, da sich unmittelbar eine Einteilung nach dem Symmetriecharakter (gemäß linear, ikosaedrisch, oktaedrisch, tetraedrisch, mit Drehspiegelachse, mit Drehachse und nichtaxial) ergibt.

Für die Erfassung des gesamten Punktgruppen-Systems sind 18 Fragen nach der Anwendbarkeit von Symmetrieeoperationen erforderlich; die Bestimmung der jeweiligen Punktgruppe ist mit zwei bis maximal acht Fragen möglich.

Wie auch bei den anderen Algorithmen ist die vollständige Bestimmung aller Symmetrieelemente eines Moleküls i. a. nicht erforderlich; vielmehr genügt die Prüfung auf wenige bestimmte, aus der Logik der Fragenfolge resultierende Elemente.

Programm

Der hier vorgestellte Algorithmus zur Bestimmung der Punktgruppe wurde in der weit verbreiteten höheren Sprache Pascal, Version UCSD-Pascal, programmiert und ist durch deren weitgehende Selbstdokumentation hinreichend kommentiert (siehe Anhang). Als Programmrechner wurde ein Apple-IIe-Rechner verwendet.

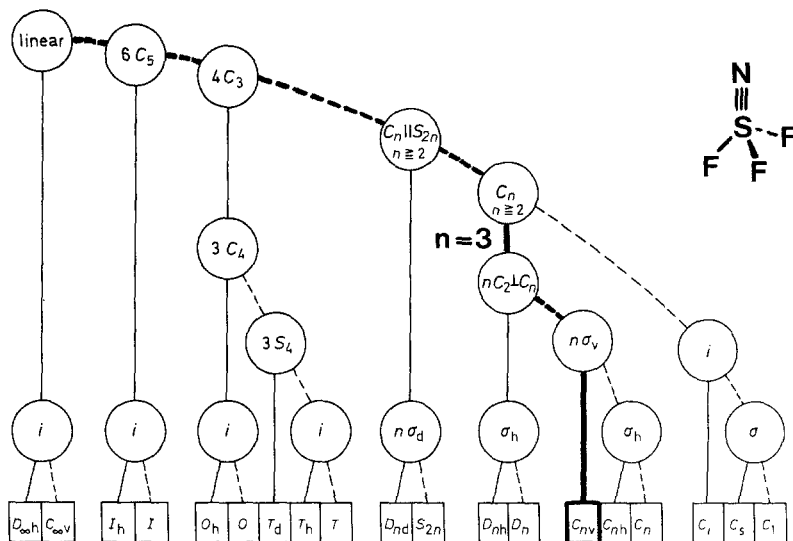


Abb. 2. Anwendung des Algorithmus auf das Molekül NSF₃ (Abb. aus [4] mit freundlicher Genehmigung des Georg Thieme Verlages)

Anwendungsbeispiel

Die Bestimmung der Molekülsymmetrie beginnt mit der Prüfung auf Linearität (im Algorithmus oben links) und führt dann zu weiteren Fragen, indem bei positiven Antworten nach unten (durchgezogene Linien) bzw. im negativen Fall nach rechts (gestrichelte Linien) verzweigt wird, bis das Symbol der Symmetrie-Punktgruppe in einem der rechteckigen Felder erreicht ist.

Die Anwendung des Algorithmus ist in Abb. 2 am Beispiel des Moleküls NSF₃ veranschaulicht: Nach sieben Fragen, von denen nur die nach einer Hauptdrehachse und nach vertikalen Spiegelebenen positiv zu beantworten sind, wird die Punktgruppe C_{nv} mit n = 3 (Zähligkeit der Drehachse) erreicht.

Für die Bestimmung der Molekülsymmetrie anhand des Pascal-Programms sind die drei Eingaben 5, N (= nein), J (= ja) erforderlich; als Anzeige resultiert ebenfalls C_{nv}.

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Symmetrie freier, d. h. isoliert betrachteter Moleküle erfolgt bei bekannter Struktur am einfachsten anhand eines Abfrageschemas (Algorithmus), bei dem mit festgelegter Reihenfolge auf das Vorhandensein bestimmter Symmetrieelemente geprüft wird. Der vorgestellte neue Algorithmus ermöglicht die schnelle Bestimmung von Symmetrie-Punktgruppen und veranschaulicht die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Symmetrietypen.

Die Anwendung des Algorithmus wird sowohl anhand des graphischen Schemas wie auch an der in Pascal programmierten Fassung verdeutlicht.

Anhang: Pascal-Programmierung des Algorithmus zur Bestimmung der Molekülsymmetrie

```

PROGRAM MOLEKUELSYMMETRIE (INPUT, OUTPUT);
VAR I: INTEGER;
    C: CHAR;
    S: STRING;

PROCEDURE Hauptfaelle;
BEGIN
  WRITELN('Ist das Molekuel linear? (1) ');
  WRITELN('oder besitzt es 6 fuenfzaehlige Drehachsen? (2) ');
  WRITELN('oder weist es 4 dreizaehlige Drehachsen auf? (3) ');
  WRITELN('oder ist die Drehachse Cn parallel zur ');
  WRITELN('Drehspiegelachse S2n mit n >= 2? (4) ');
  WRITELN('oder liegt eine n-zaehlige Drehachse ');
  WRITELN('mit n >= 2 vor? (5) ');
  WRITELN('oder ist als einziges Symmetrieelement ');
  WRITELN('ein Symmetriezentrum i (6) ');
  WRITELN('oder eine Spiegelebene sigma vorhanden? (7) ');
  WRITELN('oder liegt kein Symmetrieelement vor? (8) ');
  WRITELN;
  WRITELN('Bitte geben Sie die erste zutreffende ');
  WRITELN('ganze Zahl ein: ');
  READLN(I)
END;

PROCEDURE Element;
BEGIN
  WRITELN(S, ' (J/N)');
  READLN(C)
END;

PROCEDURE Fall5;
BEGIN
  S := 'Stehen n 2-zaehlige Drehachsen senkrecht auf der
        n-zaehligen Drehachse?';
  Element;
  IF C = 'J'
  THEN
    BEGIN
      S := 'Ist eine horizontale Spiegelebene vorhanden? ';
      Element;
    END
  END;

```

```

    IF C = 'J'
      THEN S := 'Dnh'
      ELSE S := 'Dn'
    END
  ELSE
    BEGIN
      S := 'Sind n vertikale Spiegelebenen vorhanden? ';
      Element;
      IF C = 'J'
        THEN S := 'Cnv'
        ELSE
          BEGIN
            S := 'Liegt eine horizontale Spiegelebene vor? ';
            Element;
            IF C = 'J'
              THEN S := 'Cnh'
              ELSE S := 'Cn'
            END
          END
        END
      END;
    END;
  END;
PROCEDURE Unterfaelle;
BEGIN
  CASE I OF
    1: BEGIN
      S := 'Ist ein Symmetriezentrum vorhanden? ';
      Element;
      IF C = 'J'
        THEN S := 'Doh'
        ELSE S := 'Coh'
      END;
    2: BEGIN
      S := 'Ist ein Symmetriezentrum vorhanden? ';
      Element;
      IF C = 'J'
        THEN S := 'Ih'
        ELSE S := 'I'
      END;
    3: BEGIN
      S := 'Sind 3 vierzaehlige Drehachsen vorhanden? ';
      Element;
      IF C = 'J'
        THEN
          BEGIN
            S := 'Ist ein Symmetriezentrum vorhanden? ';
            Element;
            IF C = 'J'
              THEN S := 'Oh'
              ELSE S := 'O'
            END
          END
        ELSE
          BEGIN
            S := 'Sind 3 vierzaehlige Drehspiegelachsen
              vorhanden? ';
            Element;
            IF C = 'J'
              THEN S := 'Td'
              ELSE
                BEGIN
                  S := 'Ist ein Symmetriezentrum vorhanden?';
                  Element;
                END
              END
            END
          END
        END
      END;
    END;
  END;

```

```

        IF C = 'J'
            THEN S := 'Th'
            ELSE S := 'T'
        END
    END
END;
4: BEGIN
    S := 'Sind n diagonale Spiegelebenen vorhanden? ';
    Element;
    IF C = 'J'
        THEN S := 'Dnd'
        ELSE S := 'S2n'
    END;
5: Fall5;
6: S := 'Ci';
7: S := 'Cs';
8: S := 'C1'
END (*Case*)
END;
PROCEDURE Ergebnis;
BEGIN
    WRITELN;
    WRITE('Die Symmetrie des Molekuels ist: ',S)
END;

BEGIN (*Hauptprogramm*)
    Hauptfaelle;
    Unterfaelle;
    Ergebnis
END.

```

Literatur

- [1] *Zeldin M* (1966) *J Chem Educ* 43:17
- [2] *Borsdorf R, Dietz F, Leonhardt G, Reinhold J* (1973) Einführung in die Molekülsymmetrie. Geest und Portig, Leipzig, S 107
- [3] *Salthouse JA, Ware MJ* (1972) Point group character tables and related data. University Press, Cambridge, S 29
- [4] *Fadini A, Schnepel F-M* (1985) Schwingungsspektroskopie. Methoden. Anwendungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S 79—82