

# Inhalt

Vorwort — V

Liste der Abkürzungen — XIII

- 1 Einleitung — 1
  
- 2 Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen — 3
  - 2.1 Symmetriebegriff — 3
  - 2.2 Symmetrieelemente (in der Schoenflies-Notation) — 4
    - 2.2.1 Identität  $E$  — 4
    - 2.2.2 Drehung  $C_n$  — 4
    - 2.2.3 Spiegelung  $\sigma$  — 5
    - 2.2.4 Inversion  $i$  — 6
    - 2.2.5 Drehspiegelung  $S_n$  — 7
  - 2.3 Übungsaufgaben — 8
  
- 3 Theorie der Punktgruppen — 9
  - 3.1 Gruppentheorie — 9
    - 3.1.1 Gruppenaxiome — 9
    - 3.1.2 Ordnung der Gruppe — 10
    - 3.1.3 Zyklische Gruppen — 11
    - 3.1.4 Untergruppen — 11
    - 3.1.5 Klassen — 12
    - 3.1.6 Isomorphie, Homomorphie — 13
    - 3.1.7 Das direkte Produkt — 13
    - 3.1.8 Nebengruppe (oder Nebenklasse) — 13
  - 3.2 Klassifikation von Punktgruppen — 15
  - 3.3 Anwendung der Gruppenaxiome auf Punktgruppen — 17
  - 3.4 Punktgruppen und Molekülbeispiele — 19
    - 3.4.1 Illustration von Punktgruppen — 20
    - 3.4.2 Klassifikation von Molekülen in Punktgruppen — 21
      - 3.4.2.1 Nicht axiale Gruppen,  $C_1$ ,  $C_s$  und  $C_i$  — 21
      - 3.4.2.2 Axiale Gruppen,  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$  — 21
      - 3.4.2.3 Diederische Gruppen,  $D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$  — 24
      - 3.4.2.4 Lineare Gruppen:  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  — 27
      - 3.4.2.5 Polyeder-Gruppen:  $T$ ,  $T_h$ ,  $T_d$ ,  $O$ ,  $O_h$ ,  $I$ ,  $I_h$  — 27
  - 3.5 Symmetrierniedrigung und Untergruppen — 30
    - 3.5.1 Störung des Oktaeders — 31
    - 3.5.2 Störungen des Tetraeders — 31

3.5.3	Symmetrie und Chiralität — 32
3.5.4	Besetzungsmöglichkeiten im Würfel — 33
3.6	Übungsaufgaben — 34
<b>4</b>	<b>Darstellung von Gruppen — 35</b>
4.1	Vektoren und Matrizen — 35
4.1.1	Vektorielle Darstellung von Bewegungen — 35
4.1.2	Matrizendarstellung — 37
4.2	Symmetrieeoperationen — 38
4.2.1	Allgemeine Ableitung der Matrix für beliebige Drehungen, $C_n$ um die z-Achse — 38
4.2.2	Drei Typen von Umorientierungsmatrizen — 40
4.2.3	Permutationsmatrizen — 41
4.2.4	Operationsmatrizen — 42
4.2.5	Transformationsmatrizen — 43
4.3	Ermittlung der Charaktere unter Verwendung der $\cos \varphi$ -Formeln — 44
4.4	Übungsaufgaben — 45
<b>5</b>	<b>Darstellungen und Charaktertafeln — 47</b>
5.1	Charaktere — 47
5.2	Orthogonalitätstheorem — 48
5.3	Die zyklischen Gruppen — 51
5.4	Die Gruppen linearer Moleküle und Atome — 52
5.5	Systematik der Bezeichnungen bei den irreduziblen Darstellungen — 53
5.6	Reduktionsformel — 54
5.7	Umgang mit den Charaktertafeln — 56
5.7.1	Produkte von nicht entarteten Rassen — 57
5.7.2	Rechenregeln — 57
5.7.3	Produkte von nicht entarteten und entarteten Rassen — 58
5.7.4	Produkte von entarteten Rassen — 58
5.8	Übungsaufgaben — 60
<b>6</b>	<b>Externe und innere Koordinaten — 61</b>
6.1	Translationen — 61
6.2	Rotationen — 62
6.3	Innere Koordinaten — 64
6.4	Symmetrische Tensoren als Basen — 67
6.5	Übungsaufgaben — 70
<b>7</b>	<b>Schwingungsspektroskopie — 71</b>
7.1	Das Übergangsmoment — 71

- 7.1.1 IR-aktive Schwingungen — 72
- 7.1.2 Raman-aktive Schwingungen — 74
- 7.1.3 Ausschlussprinzip — 75
- 7.2 Systematische Vorgehensweise — 75
- 7.2.1 Die Anwendung des Verfahrens auf die Normalschwingungen von Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  — 76
- 7.2.2 Die Anwendung des Verfahrens auf die Normalschwingungen vom Ammoniak,  $\text{NH}_3$  — 79
- 7.2.3 Die Anwendung des Verfahrens auf die Normalschwingungen von Xenontetrafluorid,  $\text{XeF}_4$  — 81
- 7.3 Normalschwingungen von linearen Molekülen — 84
- 7.3.1 Das Molekül  $\text{N}_2$  in der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  — 85
- 7.3.2 Das Molekül  $\text{CO}_2$  in der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  — 85
- 7.4 Schwingungsspektren von  $\text{AB}_n$ -Molekülen — 86
- 7.4.1 Trigonal pyramidale Moleküle der Punktgruppe  $C_{3v}$  — 87
- 7.4.2 Trigonal planare Moleküle der Punktgruppe  $D_{3h}$  — 87
- 7.4.3 Schwingungsspektren polyedrischer Moleküle — 89
- 7.4.4 Oktaedrische Moleküle des Typs  $\text{AB}_6$  in der Punktgruppe  $O_h$  — 90
- 7.4.5 Tetraedrische Moleküle des Typs  $\text{AB}_4$  in der Punktgruppe  $T_d$  — 91
- 7.4.6 Ikosaedrische Moleküle. Beispiel: Fulleren,  $\text{C}_{60}$  in der Punktgruppe  $I_h$  — 92
- 7.5 Abzählregeln bei Schwingungsspektren — 93
- 7.5.1 Ableitung der Abzähltabellen — 93
- 7.5.2 Anwendung der Abzähltabellen — 94
- 7.5.3 Strukturbestimmung von  $\text{XeF}_4$  — 97
- 7.6 Rotations-Schwingungsspektroskopie in der Gasphase — 98
- 7.7 Kristallschwingungen — 102
- 7.7.1 Translation  $T$  — 103
- 7.7.2 Schraubung  $n_m$  — 104
- 7.7.3 Gleitspiegelung — 104
- 7.8 Molekülsymmetrie in der Raumgruppe — 105
- 7.8.1  $T_d/C_{3v}$ -Korrelation — 107
- 7.8.2  $O_h/D_{4h}$ -Korrelation — 107
- 7.8.3  $D_{4h}/D_4/D_{2d}$ -Korrelation — 108
- 7.9 Molekülschwingungen im Kristallgitter — 109
- 7.10 Übungsaufgaben — 110
  
- 8 Elektronenstruktur des freien Ions — 113
- 8.1 Das Einelektronensystem — 113
- 8.2 Mehrelektronensysteme — 119
- 8.3 Termermittlung über Mikrozustandskarten — 123
- 8.4 Übungsaufgaben — 132

**9 Ionen im Ligandenfeld — 133**

- 9.1 Symmetrieverhalten von Atomorbitalen — **133**
- 9.2 Allgemeine Ableitung der Orbitalaufspaltung — **135**
- 9.2.1 Weitere Beispiele — **138**
- 9.3 Termaufspaltung im schwachen Ligandenfeld — **141**
- 9.4 Termaufspaltung im starken Ligandenfeld — **149**
- 9.5 Termdiagramme — **154**
- 9.6 Auswahlregeln bei Elektronenübergängen — **158**
- 9.6.1 Spinauswahlregel (Spinverbot) — **158**
- 9.6.2 Bahnauswahlregel (Bahnverbot) — **160**
- 9.7 Diskussion des Ligandenfeldparameters  $10 Dq$  — **164**
- 9.8 Diskussion des Elektronenwechselwirkungsparameters  $B$  — **166**
- 9.9 Das Theorem von Jahn-Teller — **167**
- 9.10 Übungsaufgaben — **172**

**10 Anwendungen der Symmetrieregeln auf NMR-Spektren — 173**

- 10.1 Homotope, enantiotopie und diastereotope Protonen, Gruppen oder Seiten — **173**
- 10.1.1 Homotope Gruppen und Seiten — **173**
- 10.1.1.1 Der Substitutionstest — **174**
- 10.1.1.2 NMR-Spektroskopie — **174**
- 10.1.2 Enantiotopie Gruppen und Seiten — **175**
- 10.1.2.1 Der Substitutionstest — **176**
- 10.1.2.2 NMR-Spektroskopie — **176**
- 10.1.3 Diastereotope Gruppen und Seiten — **176**
- 10.1.3.1 Der Substitutionstest — **177**
- 10.1.3.2 NMR-Spektroskopie — **178**
- 10.1.4 Weiterführende Überlegungen — **179**
- 10.1.4.1 Der Substitutionstest — **180**
- 10.2 Symmetrieüberlegungen bei NMR-Spinsystemen — **183**
- 10.2.1 Das Zweispinsystem  $AX$  oder  $AB$  — **183**
- 10.2.2 Dreispinsysteme  $AMX$  oder  $ABC$  — **185**
- 10.2.3 Vierspinsysteme — **186**
- 10.2.4 Magnetische Nichtäquivalenz — **187**
- 10.2.5 Weitere  $[AB]_2$  oder  $AA'BB'$ -Systeme — **189**
- 10.2.6 Symmetriebruch bei  $^1H$ -gekoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektren — **193**
- 10.2.7 Experimentelle Herausforderungen — **195**
- Literatur — **196**

**A Charakterentafeln — 199**

- A.1 Nicht axiale Gruppen — **199**
- A.2 Axiale Gruppen  $C_n$  ( $n = 2 \dots 8$ ) — **199**

A.3	Axiale Gruppen $D_n$ ( $n = 2 \dots 6$ ) —	201
A.4	$C_{nv}$ -Gruppen ( $n = 2 \dots 6$ ) —	202
A.5	$C_{nh}$ -Gruppen ( $n = 2 \dots 6$ ) —	203
A.6	$D_{nh}$ -Gruppen ( $n = 2 \dots 6$ ) —	204
A.7	$D_{nd}$ -Gruppen ( $n = 2 \dots 6$ ) —	206
A.8	$S_n$ -Gruppen ( $n = 4, 6, 8$ ) —	207
A.9	Kubische Gruppen $T, T_h, T_d, O, O_h$ —	208
A.10	Ikosaeder-Gruppen $I, I_h$ —	209
A.11	$C_{\infty v}$ - und $D_{\infty h}$ -Gruppen für lineare Moleküle —	209
A.12	Kugelsymmetrie $K_h$ —	210
<b>B</b>	<b>Abzähltabellen —</b>	<b>211</b>
<b>C</b>	<b>Tanabe-Sugano-Diagramme —</b>	<b>217</b>
<b>D</b>	<b>Lösungen der Übungsaufgaben —</b>	<b>219</b>
	<b>Literatur —</b>	<b>241</b>
	<b>Stichwortverzeichnis —</b>	<b>243</b>