Inhalt

Vorwort zur 2. Auflage — V

Vorwort zur 1. Auflage — 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 σ — 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 Diedrische 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
4	Darstellung von Gruppen — 35
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
5	Darstellungen und Charaktertafeln — 47
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
6	Externe und innere Koordinaten — 61
6.1	Translationen — 61
6.2	Rotationen — 62
6.3	Innere Koordinaten — 64
6.4	Symmetrische Tensoren als Basen — 67
6.5	Übungsaufgaben — 70

7	Schwingungsspektroskopie — 71
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, H_2O — 76
7.2.2	Die Anwendung des Verfahrens auf die Normalschwingungen vom Ammoniak, NH_3 — 79
7.2.3	Die Anwendung des Verfahrens auf die Normalschwingungen von Xenontetrafluorid, XeF_4 — 81
7.3	Normalschwingungen von linearen Molekülen — 84
7.3.1	Das Molekül N_2 in der Punktgruppe $D_{\infty h}$ — 85
7.3.2	Das Molekül CO_2 in der Punktgruppe $D_{\infty h}$ — 85
7.4	Schwingungsspektren von 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 AB_6 in der Punktgruppe O_h — 90
7.4.5	Tetraedrische Moleküle des Typs AB_4 in der Punktgruppe T_d — 91
7.4.6	Ikosaedrische Moleküle. Beispiel: Fulleren, 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 XeF_4 — 97
7.6	Rotations-Schwingungsspektroskopie in der Gasphase — 98
7.7	Die wahren Symmetrieeigenschaften eines schwingenden und rotierenden Moleküls — 102
7.7.1	Elektronenspinfunktionen — 105
7.7.2	Kernspinfunktionen — 107
7.7.3	Die Gesamtwellenfunktionen — 108
7.7.4	Parität — 108
7.7.5	Die molekulare Symmetriegruppe — 110
7.8	Kristallschwingungen — 114
7.8.1	Translation T — 115
7.8.2	Schraubung n_m — 116
7.8.3	Gleitspiegelung — 116
7.9	Molekülsymmetrie in der Raumgruppe — 117
7.9.1	T_d/C_{3v} -Korrelation — 118
7.9.2	O_h/D_{4h} -Korrelation — 119

- 7.9.3 $D_{4h}/D_4/D_{2d}$ -Korrelation — 120
- 7.10 Molekülschwingungen im Kristallgitter — 120
- 7.11 Übungsaufgaben — 122

- 8 Elektronenstruktur des freien Ions — 125**
 - 8.1 Das Einelektronensystem — 125
 - 8.2 Mehrelektronensysteme — 131
 - 8.3 Termmittlung über Mikrozustandskarten — 135
 - 8.4 Übungsaufgaben — 144

- 9 Ionen im Ligandenfeld — 145**
 - 9.1 Symmetrieverhalten von Atomorbitalen — 145
 - 9.2 Allgemeine Ableitung der Orbitalaufspaltung — 147
 - 9.2.1 Weitere Beispiele — 150
 - 9.3 Term-aufspaltung im schwachen Ligandenfeld — 154
 - 9.4 Term-aufspaltung im starken Ligandenfeld — 161
 - 9.5 Termdiagramme — 166
 - 9.6 Auswahlregeln bei Elektronenübergängen — 170
 - 9.6.1 Spinauswahlregel (Spinverbot) — 170
 - 9.6.2 Bahnauswahlregel (Bahnverbot) — 172
 - 9.7 Diskussion des Ligandenfeldparameters $10 Dq$ — 176
 - 9.8 Diskussion des Elektronenwechselwirkungsparameters B — 178
 - 9.9 Das Theorem von Jahn-Teller — 179
 - 9.10 Übungsaufgaben — 184

- 10 Anwendungen der Symmetrieregeln auf NMR-Spektren — 185**
 - 10.1 Homotope, enantiotope und diastereotop Protonen, Gruppen oder Seiten — 185
 - 10.1.1 Homotope Gruppen und Seiten — 185
 - 10.1.1.1 Der Substitutionstest — 186
 - 10.1.1.2 NMR-Spektroskopie — 186
 - 10.1.2 Enantiotop Gruppen und Seiten — 187
 - 10.1.2.1 Der Substitutionstest — 188
 - 10.1.2.2 NMR-Spektroskopie — 188
 - 10.1.3 Diastereotop Gruppen und Seiten — 188
 - 10.1.3.1 Der Substitutionstest — 189
 - 10.1.3.2 NMR-Spektroskopie — 190
 - 10.1.4 Weiterführende Überlegungen — 191
 - 10.1.4.1 Der Substitutionstest — 192
 - 10.2 Symmetrieüberlegungen bei NMR-Spinsystemen — 195
 - 10.2.1 Das Zweispinsystem AX oder AB — 195
 - 10.2.2 Dreispinsysteme AMX oder ABC — 197

- 10.2.3 Vierspinsysteme — 198
- 10.2.4 Magnetische Nichtäquivalenz — 199
- 10.2.5 Weitere $[AB]_2$ oder $AA'BB'$ -Systeme — 201
- 10.2.6 Symmetriebruch bei ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren — 205
- 10.2.7 Experimentelle Herausforderungen — 207
- 10.3 Dynamische Stereochemie — 209
- 10.3.1 Einführung — 209
- 10.3.2 Dynamik von Molekülfragmenten — 210
- 10.3.3 Temperaturabhängigkeit der Molekülsymmetrie — 214
- Literatur — 219

11 Kristallstrukturen und Raumgruppen — 223

- 11.1 Kristallstrukturen — 223
 - 11.1.1 Gitter — 224
 - 11.1.2 Die Wahl der Elementarzelle — 226
 - 11.1.3 Die asymmetrische Einheit — 226
 - 11.1.4 Die sieben Kristallsysteme — 227
 - 11.1.5 Die 14 Bravais-Typen — 227
 - 11.1.6 Die 32 Punktgruppen (Kristallklassen) — 228
 - 11.1.7 Schoenflies- oder Hermann-Mauguin-Symbole — 229
 - 11.1.8 Die 230 Raumgruppen — 230
- 11.2 Symmetrie, Abbildung und Isometrie — 234
 - 11.2.1 Die Symbole der Symmetrieeoperationen — 234
 - 11.2.2 Die Symmetrieeoperationen — 234
- 11.3 Die International Tables of Crystallography (IT) — 242
 - 11.3.1 Transformationen — 246
- 11.4 Die Bestimmung der Raumgruppe — 250
 - 11.4.1 Die Laue-Klasse und Friedelsches Gesetz — 250
 - 11.4.2 Die Indizierung der Beugungsreflexe — 252
- 11.5 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen — 255
 - 11.5.1 Punktgruppen — 255
 - 11.5.2 Raumgruppen — 256
 - 11.5.3 Stammbäume zur Erklärung der Strukturverwandtschaft — 257
 - 11.5.4 Phasenübergänge — 258
 - Literatur — 271

A Charaktertafeln — 273

- A.1 Nicht axiale Gruppen — 273
- A.2 Axiale Gruppen C_n ($n = 2 \dots 8$) — 273
- A.3 Axiale Gruppen D_n ($n = 2 \dots 6$) — 275
- A.4 C_{nv} -Gruppen ($n = 2 \dots 6$) — 276
- A.5 C_{nh} -Gruppen ($n = 2 \dots 6$) — 277

XII — Inhalt

- A.6 D_{nh} -Gruppen ($n = 2 \dots 6$) — **278**
- A.7 D_{nd} -Gruppen ($n = 2 \dots 6$) — **280**
- A.8 S_n -Gruppen ($n = 4, 6, 8$) — **281**
- A.9 Kubische Gruppen T, T_h, T_d, O, O_h — **282**
- A.10 Ikosaeder-Gruppen I, I_h — **283**
- A.11 $C_{\infty v}$ - und $D_{\infty h}$ -Gruppen für lineare Moleküle — **283**
- A.12 Kugelsymmetrie K_h — **284**

B Abzähltabellen — 285

C Tanabe-Sugano-Diagramme — 291

D Lösungen der Übungsaufgaben — 293

Literatur — 315

Stichwortverzeichnis — 317