

Ingo-Peter Lorenz, Norbert Kuhn, Stefan Berger, Dines Christen, Eberhard Schweda

**Symmetrie in der instrumentellen Analytik**

De Gruyter Studium

## Weitere empfehlenswerte Titel



### *Physikalische Chemie Kapieren*

Sebastian Seiffert und Wolfgang Schärfl, 2021

ISBN 978-3-11-069826-8, e-ISBN 978-3-11-071322-0



### *Inertgastechnik*

Uwe Böhme, 2020

ISBN 978-3-11-062703-9, e-ISBN 978-3-11-062704-6



### *Einführung in die Physikalische Chemie*

Michael Springborg, 2020

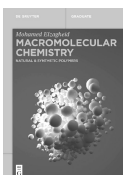
ISBN 978-3-11-063691-8, e-ISBN 978-3-11-063693-2



### *Allgemeine und Anorganische Chemie*

Erwin Riedel und Hans-Jürgen Meyer, 2018

ISBN 978-3-11-058394-6, e-ISBN 978-3-11-058395-3



### *Macromolecular Chemistry*

Mohamed Elzagheid, 2022

ISBN 978-3-11-076275-4, e-ISBN 978-3-11-076276-1

Ingo-Peter Lorenz, Norbert Kuhn,  
Stefan Berger, Dines Christen,  
Eberhard Schweda

# **Symmetrie in der instrumentellen Analytik**

---

2. Auflage

**DE GRUYTER**

**Autoren**

Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz  
Landsberger Str. 6c  
82205 Gilching  
ipb.lorenz@gmx.de

Prof. Dr. Norbert Kuhn  
Eberhard Karls Universität Tübingen  
Institut für Anorganische Chemie  
Auf der Morgenstelle 18  
72076 Tübingen  
norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Prof. Dr. Stefan Berger  
Herrenackerstr. 23  
72379 Hechingen  
stberger@rz.uni-leipzig.de

Prof. Dr. Dines Christen  
Holderweg 7  
72116 Mössingen  
dines.christen@uni-tuebingen.de

Prof. Dr. Eberhard Schweda  
Eberhard Karls Universität Tübingen  
Institut für Anorganische Chemie  
Auf der Morgenstelle 18  
72076 Tübingen  
eberhard.schweda@uni-tuebingen.de

ISBN 978-3-11-073635-9  
e-ISBN (PDF) 978-3-11-073636-6  
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-073115-6

**Library of Congress Control Number: 2022935928**

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2022 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston  
Umschlaggestaltung: MF3d / iStock / Getty Images Plus  
Satz: le-tex publishing services GmbH, Leipzig  
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

[www.degruyter.com](http://www.degruyter.com)

## Vorwort zur 2. Auflage

Der Leser mag sich wundern, dass sieben Jahre nach Erscheinen des Buches „Molekülsymmetrie und Spektroskopie“ nunmehr eine 2. Auflage mit geändertem Titel vorgelegt wird.

Neben dem erfreulichen Erfolg der 1. Auflage war für die Autoren der Wunsch nach einer Ergänzung des Inhalts bestimmend. So wurde der Molekülsymmetrie nun die Festkörpersymmetrie zur Seite gestellt. Dies machte die Änderung des Titels erforderlich. Die Abfassung des zugehörigen Kapitels, das neben der Entwicklung der Raumgruppen als Anwendungsbeispiel die Röntgendiffraktometrie enthält, hat mit Eberhard Schweda ein gleichfalls in Tübingen tätiger Kollege übernommen.

Darüber hinaus waren, abgesehen von einem neu verfassten Unterkapitel zur temperaturabhängigen Kernresonanz sowie einem Unterkapitel zur Symmetrie eines rotierenden und schwingenden Moleküls, im vorhandenen Bestand der 1. Auflage nur geringfügige Korrekturen erforderlich.

Unser Dank gebührt der Redaktion (Frau *Kristin Berber-Nerlinger*) für die sorgfältige Editierung des Manuskripts sowie Herrn *Klaus Eichele* für dessen kritische Durchsicht.

Ingo-Peter Lorenz  
Norbert Kuhn  
Stefan Berger  
Dines Christen  
Eberhard Schweda

## Vorwort zur 1. Auflage

Das vorliegende Buch basiert auf einem zweiwöchigen Kompaktkurs, der ab 1987 ursprünglich von *Ingo-Peter Lorenz* an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, später an der Ludwig-Maximilians-Universität München für Studierende der Studiengänge Chemie abgehalten wurde. Als Hilfestellung für die Studierenden erschien im Jahr 1991 im Attempto-Verlag (Tübingen) ein schon bald vergriffenes Taschenbuch mit dem Titel *Gruppentheorie und Molekülsymmetrie – Anwendung auf Schwingungs- und Elektronenzustände*, der den damaligen Inhalt der Lehrveranstaltung wiedergibt.

Im Jahre 1994 wurde der Kurs an der Universität Tübingen von *Norbert Kuhn* übernommen und inhaltlich den geänderten Erfordernissen angepasst. Hierbei entfielen einige Abschnitte zur Orbitalsymmetrie und Molekülgestalt zugunsten der in Forschung und Lehre nunmehr stärker gewichteten kernmagnetischen Resonanz. Beibehalten wurde das grundlegende Konzept, spektroskopische Befunde mithilfe der Molekülsymmetrie zu erklären und umgekehrt aus Messdaten Informationen zur Molekülsymmetrie zu erhalten. Der Abschnitt zur kernmagnetischen Resonanz wur-

de von *Stefan Berger* verfasst. *Dines Christen* hat die Kapitel zur Symmetrietheorie und Gruppentheorie sowie Schwingungsspektroskopie einer kritischen Überarbeitung unterzogen.

Das Buch beginnt mit einem Abschnitt zu Definitionen und Erklärungen des Symmetriebegriffs und der hiermit verbundenen Symmetrioperationen, deren Zusammenfassung zu Punktgruppen nach den Gesetzen der Gruppentheorie nachfolgend behandelt wird. Anschließend werden mit Schwerpunkt auf die Anorganische Chemie die Schwingungsspektroskopie, Elektronenspektroskopie und die kernmagnetische Resonanz in ihrer Symmetrieabhängigkeit besprochen. Eine mathematisch korrekte Darstellung wird angestrebt; jedoch werden nicht alle Gesetzmäßigkeiten abgeleitet.

Schwierige Sachverhalte werden im Text anhand von Beispielen verdeutlicht. Jeweils am Kapitelende werden Übungsaufgaben eingefügt, deren Lösungen sich im Anhang finden. Gleichfalls dort sind Empfehlungen zur weiterführenden Literatur aufgelistet.

Die Autoren, mittlerweile sämtlich im Ruhestand, verbindet eine frühere, allerdings nicht immer zeitgleiche Tätigkeit an der Universität Tübingen. Es ist unser Anliegen, den mit der Komplexität des Stoffes belasteten Studierenden entgegenzukommen, da ein kompaktes Buch über dieses Thema auf dem deutschsprachigen Markt derzeit nicht verfügbar ist. Inzwischen ist der Stoff an den meisten Universitäten Pflicht im Bachelor- und Masterstudiengang Chemie.

Die Bearbeitung des ursprünglich mit dem Textverarbeitungsprogramm LaTeX erstellten Manuskript erforderte, insbesondere unter Berücksichtigung zahlreicher Korrekturen und Zeichnungen, die Mitarbeit von Frau *Isabel Walker* und *Fabian Uhlemann*, ohne deren Erfahrung und Einsatz den Autoren die Erstellung des Buches nicht möglich gewesen wäre. Hierfür gebührt ihnen, wie auch der Redaktion (Frau *Julia Lauterbach* und Frau *Sabina Dabrowski*) unser Dank. Sachliche Hinweise und Verbesserungsvorschläge werden gerne entgegengenommen.

Mai 2015

Ingo-Peter Lorenz  
Norbert Kuhn  
Stefan Berger  
Dines Christen

# Inhalt

Vorwort zur 2. Auflage — V

Vorwort zur 1. Auflage — V

Liste der Abkürzungen — XIII

**1      Einleitung — 1**

**2      Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen — 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      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        |
| <b>4</b> | <b>Darstellung von Gruppen —</b>                                                | <b>35</b> |
| 4.1      | Vektoren und Matrizen —                                                         | 35        |
| 4.1.1    | Vektorielle Darstellung von Bewegungen —                                        | 35        |
| 4.1.2    | Matrizendarstellung —                                                           | 37        |
| 4.2      | Symmetrioperationen —                                                           | 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 —</b>                                      | <b>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 —</b>                                         | <b>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 $\text{C}_{3v}$ — 87                                  |
| 7.4.2    | Trigonal planare Moleküle der Punktgruppe $\text{D}_{3h}$ — 87                                     |
| 7.4.3    | Schwingungsspektren polyedrischer Moleküle — 89                                                    |
| 7.4.4    | Oktaedrische Moleküle des Typs $\text{AB}_6$ in der Punktgruppe $\text{O}_h$ — 90                  |
| 7.4.5    | Tetraedrische Moleküle des Typs $\text{AB}_4$ in der Punktgruppe $\text{T}_d$ — 91                 |
| 7.4.6    | Ikosaedrische Moleküle. Beispiel: Fulleren, $\text{C}_{60}$ in der Punktgruppe $\text{I}_h$ — 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      | 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    | $\text{T}_d/\text{C}_{3v}$ -Korrelation — 118                                                      |
| 7.9.2    | $\text{O}_h/\text{D}_{4h}$ -Korrelation — 119                                                      |

|           |                                                                            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------|
| 7.9.3     | $D_{4h}/D_4/D_{2d}$ -Korrelation — 120                                     |
| 7.10      | Molekülschwingungen im Kristallgitter — 120                                |
| 7.11      | Übungsaufgaben — 122                                                       |
| <b>8</b>  | <b>Elektronenstruktur des freien Ions — 125</b>                            |
| 8.1       | Das Einelektronensystem — 125                                              |
| 8.2       | Mehrelektronensysteme — 131                                                |
| 8.3       | Termermittlung über Mikrozustandskarten — 135                              |
| 8.4       | Übungsaufgaben — 144                                                       |
| <b>9</b>  | <b>Ionen im Ligandenfeld — 145</b>                                         |
| 9.1       | Symmetrieverhalten von Atomorbitalen — 145                                 |
| 9.2       | Allgemeine Ableitung der Orbitalaufspaltung — 147                          |
| 9.2.1     | Weitere Beispiele — 150                                                    |
| 9.3       | Termaufspaltung im schwachen Ligandenfeld — 154                            |
| 9.4       | Termaufspaltung 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                                                       |
| <b>10</b> | <b>Anwendungen der Symmetrieregeln auf NMR-Spektren — 185</b>              |
| 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    | Enantiotopie Gruppen und Seiten — 187                                      |
| 10.1.2.1  | Der Substitutionstest — 188                                                |
| 10.1.2.2  | NMR-Spektroskopie — 188                                                    |
| 10.1.3    | Diastereotopie 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 ( $n = 2 \dots 6$ ) —                             | <b>278</b> |
| A.7  | $D_{nd}$ -Gruppen ( $n = 2 \dots 6$ ) —                             | <b>280</b> |
| A.8  | $S_n$ -Gruppen ( $n = 4, 6, 8$ ) —                                  | <b>281</b> |
| A.9  | Kubische Gruppen $T, T_h, T_d, O, O_h$ —                            | <b>282</b> |
| A.10 | Ikosaeder-Gruppen $I, I_h$ —                                        | <b>283</b> |
| A.11 | $C_{\infty v}$ - und $D_{\infty h}$ -Gruppen für lineare Moleküle — | <b>283</b> |
| A.12 | Kugelsymmetrie $K_h$ —                                              | <b>284</b> |

|          |                         |            |
|----------|-------------------------|------------|
| <b>B</b> | <b>Abzähltabellen —</b> | <b>285</b> |
|----------|-------------------------|------------|

|          |                                  |            |
|----------|----------------------------------|------------|
| <b>C</b> | <b>Tanabe-Sugano-Diagramme —</b> | <b>291</b> |
|----------|----------------------------------|------------|

|          |                                      |            |
|----------|--------------------------------------|------------|
| <b>D</b> | <b>Lösungen der Übungsaufgaben —</b> | <b>293</b> |
|----------|--------------------------------------|------------|

|                    |            |
|--------------------|------------|
| <b>Literatur —</b> | <b>315</b> |
|--------------------|------------|

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| <b>Stichwortverzeichnis —</b> | <b>317</b> |
|-------------------------------|------------|

# Liste der Abkürzungen

|                  |                                     |                |                                                |
|------------------|-------------------------------------|----------------|------------------------------------------------|
| $A, a$           | Symbol für Symmetrierrasse          | $\Delta\alpha$ | Deformationskoordinaten                        |
| $a$              | axial, aktiv                        | $\Delta H$     | Enthalpieänderung                              |
| $\alpha$         | Polarisierbarkeit                   | $\Delta l$     | Bahnverbot                                     |
| ab               | antibindend                         | def            | Deformationsschwingung                         |
| $a, b, c$        | Gleitspiegelebenen                  | dia            | diamagnetisch                                  |
| ac               | Acetyl                              | dien           | Dienligand                                     |
| acac             | Acetylacetonat                      | $D_n$          | Punktgruppe                                    |
| $a_m$            | Zahl der irreduziblen Darstellungen | dp             | depolarisiert                                  |
| AO               | Atomorbital                         | dppe           | 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan                |
| Ar               | Aryl                                | 10 Dq          | Ligandenfeldparameter                          |
| as               | antisymmetrisch                     | $\Delta r$     | Valenzkoordinaten                              |
|                  |                                     | $\Delta s$     | Spinverbot                                     |
| b                | bindend, Bindigkeit                 | $E$            | Energie, Termsymbol, Identität                 |
| B                | Racah-Parameter                     | e              | äquatorial                                     |
| B                | Symmetrierrasse                     | $e_{(g)}$      | Orbitalsymbol                                  |
| $\beta$          | nephelauxetisches Verhältnis        | $\varepsilon$  | $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$ |
| BH               | Bor-Wasserstoff-Gruppe              | $\varepsilon$  | Extinktionskoeffizient                         |
| BHB              | 2e3c-BHB-Bindung                    | ebp            | exo-bonding-pair                               |
| $B^B_B$          | 2e3c-BBB-Bindung (offen)            | 2e3c           | Zweielektronen-Dreizentrenbindung              |
| $B^B_{\perp B}$  | 2e3c-BBB-Bindung (geschlossen)      | EN             | Elektronegativität                             |
| BM               | Bohrsches Magneton                  | en             | Alkenligand                                    |
| BO               | Bindungsordnung                     | en             | 1,2-Diaminoethan                               |
| bpy              | 2, 2'-Bipyridyl                     | Et             | Ethyl                                          |
| Bu               | Butyl                               | ev             | Elektronenschwingungszustand (Index)           |
| BW               | Bindungswinkel                      | EZ             | Elektronenzahl (von Liganden)                  |
| c                | Ladungszahl (bei Boranaten)         | $f$            | Funktion von, fest                             |
| C                | Racah-Parameter                     | f              | ligandenabhängiger Teil von 10 Dq              |
| CA               | Chemical Abstracts                  | F              | (altes) Termsymbol $\cong T$                   |
| cap              | monocapped (überdacht)              | fac            | facial (aee)                                   |
| CDT              | 1,5,9-Cyclododekatrien              | FG             | Freiheitsgrad(e)                               |
| $\Gamma_i$       | irreduzible Darstellung             | fl             | flüssig                                        |
| $\text{cm}^{-1}$ | Wellenzahl                          | G              | Termsymbol                                     |
| $C_n$            | Drehachse, Punktgruppe              | $G$            | Gesamtfreiheitsgrade                           |
| Cp               | Cyclopentadienyl                    | g              | gasförmig                                      |
| Cp*              | Pentamethylcyclopentadienyl         | g              | gerade, symmetrisch zu $i$ (Index)             |
| $\Gamma_r$       | reduzible Darstellung               | H              | Termsymbol                                     |
| Cy               | Cyclohexyl                          | $H$            | Hamiltonoperator                               |
| D                | 2e-Donorligand                      | $h$            | Ordnung der Gruppe                             |
| D                | Diedergruppe                        | h              | horizontal (Index)                             |
| D                | Termsymbol                          | $\eta$         | hapto, pro Atom bindend                        |
| $d$              | d-Orbital, diedrisch, diagonal      | HG             | Hauptgruppe                                    |
| $\delta$         | Deformationsschwingungsfrequenz     |                |                                                |
| $\Delta$         | Laplace-Operator, Änderung          |                |                                                |
| $\Delta$         | Termsymbol (lineare Gruppen)        |                |                                                |

# XIV — Liste der Abkürzungen

|           |                                                   |           |                                                     |
|-----------|---------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------|
| HM        | Hermann–Mauguin                                   | $\nu$     | Valenzschwingungsfrequenz                           |
| HOMO      | highest occupied MO                               | nb        | nicht bindend                                       |
|           |                                                   | nm        | Nanometer, Wellenlänge                              |
| $I$       | Intensität                                        | $n_m$     | Schraubenachse                                      |
| $I, I_h$  | Ikosaedergruppe                                   | $N_r$     | Zahl der ortsfesten Atome                           |
| $i$       | Inversionszentrum                                 | NS        | Normalschwingungen                                  |
| ia        | inaktiv                                           |           |                                                     |
| IK        | Innere Koordinaten                                | o         | ortho                                               |
| IR        | Infrarot                                          | $O, O_h$  | Oktaedergruppe                                      |
|           |                                                   | OZ        | Ordnungszahl                                        |
| $j, J$    | Gesamtquantenzahl                                 |           |                                                     |
| $J$       | Niveau (Index)                                    | p         | para, polarisiert, p-Orbital                        |
|           |                                                   | P         | Termsymbol                                          |
| $K$       | Symmetrieklasse                                   | $\pi$     | Bindungscharakter                                   |
| $K_h$     | Punktgruppe                                       | $\Pi$     | Termsymbol                                          |
| KZ        | Koordinationszahl                                 | para      | paramagnetisch                                      |
|           |                                                   | PG        | Punktgruppe                                         |
| L         | Ligand                                            | Ph        | Phenyl                                              |
| $l$       | Bahnquantenzahl                                   | phen      | o-Phenanthrolin                                     |
| $\lambda$ | Wellenlänge [nm bzw. $\mu\text{m}$ ]              | $p_l$     | Bahndrehimpuls                                      |
| $\lambda$ | Spin-Bahn-Kopplungskonstante                      | pm        | Pikometer                                           |
| LF        | Ligandenfeld                                      | pr        | Propyl                                              |
| LFSE      | Ligandenfeldstabilisierungsenergie                | $p_s$     | Spindrehimpuls                                      |
| LUMO      | lowest unoccupied MO                              |           |                                                     |
|           |                                                   | $Q$       | el. Übergangsmoment                                 |
| M         | Metall                                            | $q$       | el. Ladung                                          |
| $m$       | Zahl der bindenden Elektronenpaare (Gillespie)    |           |                                                     |
| $\mu$     | verbrückend                                       | R         | Organylsubstituent, Organoligand                    |
| $\mu$     | Dipolmoment                                       | $R$       | Rotationsfreiheitsgrad                              |
| $\mu$     | magnetisches Bahnmoment in BM                     | $r$       | Radius                                              |
| Me        | Methyl                                            | $\varrho$ | Deformationsschwingung (wagging, rocking, twisting) |
| $m_j$     | magnetische Gesamtquantenzahl                     | RA        | Raman                                               |
| $m_l$     | magnetische Bahnquantenzahl                       | $R(r)$    | Radialfunktion                                      |
| $m_s$     | magnetische Spinquantenzahl                       |           |                                                     |
| $M^L$     | Bahnmultiplizität                                 | $s$       | Spinquantenzahl, s-Orbital                          |
| $M^S$     | Spinmultiplizität                                 | $s$       | symmetrisch                                         |
| MO        | Molekülorbital                                    | S         | Termsymbol                                          |
| MZ        | Mikrozustand                                      | $S_n$     | Punktgruppe                                         |
|           |                                                   | S         | Solvens(molekül)                                    |
| $n$       | normal, Hauptquantenzahl                          | $\sigma$  | Bindungscharakter                                   |
| $n$       | Ligandenzahl, Zahl der CH-Einheiten bei Polyenen  | $\sigma$  | Spiegelebene                                        |
| $n_x$     | Symbol für spezielle Atomlagen (bei Abzählregeln) | $\sum$    | Summe von                                           |
| $N$       | Normierungsfaktor                                 | $\Sigma$  | Termsymbol                                          |
| $N$       | Elektronenzahl (Exponent)                         | Sch       | Schoenflies-Symbolik                                |
| $N$       | Atomzahl (FG)                                     | styx      | Bindungsbausteine bei Boranen                       |
| $\bar{n}$ | Drehinversionsachse                               |           |                                                     |
|           |                                                   | $t$       | Orbitalsymbol, tertiär                              |
|           |                                                   | $T$       | Symmetrierasse, Termsymbol                          |

|                 |                                          |                         |                                       |
|-----------------|------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| <i>T</i>        | Translation(sfreiheitsgrad)              | VS                      | Valence Shell                         |
| <b><i>T</i></b> | Tensor                                   | VSEPR                   | Valence Shell Electron Pair Repulsion |
| THF             | Tetrahydrofuran                          |                         |                                       |
| tp              | teilpolarisiert                          | W                       | Wahrscheinlichkeit                    |
|                 |                                          | WW                      | Wechselwirkung                        |
| u               | ungerade, antisymmetrisch gegen <i>i</i> |                         |                                       |
| ÜM              | Übergangsmetall                          | X                       | Halogenligand                         |
| UV              | Ultraviolett                             | <i>x</i>                | Koordinatenachse                      |
|                 |                                          | $\chi_i$                | irreduzibler Charakter                |
| <b><i>v</i></b> | Vektor                                   | $\chi_r$                | reduzierbarer Charakter               |
| <i>v</i>        | vertikal (Index), verboten               |                         |                                       |
| <i>V</i>        | Schwingung                               | <i>y</i>                | Koordinatenachse                      |
| val             | Valenzschwingung                         | $Y(\varphi, \vartheta)$ | Winkelfunktion                        |
| VB              | Valence Bond                             |                         |                                       |
| VE              | Valenzelektronen                         | <i>z</i>                | Koordinatenachse                      |
| VEK             | Valenzelektronenkonzentration            | ZA                      | Zentralatom                           |
| VIS             | sichtbarer Spektralbereich               |                         |                                       |





# 1 Einleitung

Man lege der Materie Unkundigen eine Anzahl zweidimensionaler geometrischer Figuren, beispielsweise Raute, Rechteck, Kreis, gleichschenkliges und gleichseitiges Dreieck, Ellipse, Quadrat u. a. vor und lasse sie diese in eine Ordnung fallender Symmetrie bringen. Fast immer wird man ein „korrektes“ Ergebnis erhalten, allerdings ohne jede Begründung. Das Symmetriempfinden scheint folglich uns Menschen angeboren zu sein.

Normalerweise verstehen wir unter Symmetrie die allgemeine Formeigenschaft eines Objekts, d. h. eine regelmäßige Form oder ein periodisches Muster. Unter Symmetrie versteht man auch Harmonie von Proportionen, Stabilität, Ordnung, Schönheit oder gar Perfektion; sie ist aber mehr: Die Symmetrie ist eines der fundamentalsten Prinzipien der Naturwissenschaften. Ihre Begründung erfährt sie durch die Gruppentheorie, ihre Auswirkung zeigt sie in makroskopischen und mikroskopischen Relationen, sie findet sich in allen Lebensbereichen, sie verbindet Natur- und Geisteswissenschaften, sie ist gemeinsames Thema von Mathematik, Physik, Kristallografie, Chemie, Biologie, Pharmazie, Medizin, Technologie, Philosophie, Religion, Literatur, Bildender Kunst, Musik und Sport.

Symmetrie wird außerdem durch den sogenannten „Urknall“ mit der Geschichte des Kosmos in Verbindung gebracht. Symmetrie und ihre mathematische Anwendung ist für die Naturwissenschaften die Basis zur Vereinfachung von Phänomenen und Problemen. In der Chemie spielen Symmetriebetrachtungen eine dominierende Rolle; Untersuchungen der Strukturen von Materie liefern räumliche Beziehungen der Atome in Molekülen bzw. der Moleküle in Kristallen. Neben den rein räumlichen Symmetrien, die durch klassische Symmetrietransformationen – Drehung, Spiegelung, Verschiebung – charakterisiert werden, gibt es auch die sog. inneren Symmetrien, d. h. andere als räumlich geometrische Eigenschaften; zu diesen gehören z. B. die Ladungskonjugation (Elektron/Positron) oder die Parität (räumliche Spiegelung).

Typische Anwendungsbeispiele für Symmetriebetrachtungen in der Chemie sind im Falle von Schwingungsübergängen die Infrarot- und Raman-Spektroskopie, von Elektronenübergängen die UV/VIS- und Photoelektronenspektroskopie, von Kernübergängen die NMR- und Mößbauer-Spektroskopie, von Röntgenbeugung an Kristallen die Kristallstrukturanalyse, von Symmetrieeerfordernissen die optische Aktivität und von Energiezuständen die Ligandenfeld- und Molekülorbitaltheorie sowie die Woodward-Hoffmann-Regeln.

Von diesen Anwendungen werden im folgenden beispielhaft die Schwingungsspektroskopie (IR/Raman), ganz kurz die Rotationsspektroskopie (Mikrowellen), die *d-d*-Elektronenspektroskopie (UV/VIS), die Kernresonanzspektroskopie (NMR) sowie die Röntgenbeugung zur Ermittlung und Behandlung von Molekül- und Festkörperstruktur und -symmetrie erläutert.

Mehr an der Praxis orientiert, bilden die wichtigsten, notwendigen gruppentheoretischen Grundlagen lediglich die Basis für einen möglichst weit gespannten Rahmen der Anschaulichkeit, die Symmetriebetrachtungen und -ableitungen, Molekülbeispiele und Diskussionen von Spektren und Term-Diagrammen umfasst. Der vorliegende Text erhebt deshalb keinen Anspruch auf mathematische Exaktheit oder Raffinesse: Aussagen und Gleichungen werden z. T. ohne Beweis mitgeteilt. Schwerpunkt und Zielrichtung sind die physikalischen Zusammenhänge und die Anwendungen von Symmetriebetrachtungen und -überlegungen auf Moleküle und Komplexe.

Im folgenden Kapitel soll zunächst Symmetrie quantifizierbar gemacht, d. h. mit abzählbaren Kriterien versehen werden. Hierzu werden Symmetrieeoperationen, die den betrachteten Gegenstand in einen vom Ursprung nicht unterscheidbaren Zustand überführen, definiert. Eine Zusammenfassung dieser sog. Äquivalenzen nach den Gesetzen der Gruppentheorie führt zu bestimmten Sammlungen von Symmetrieeoperationen, den sog. Punktgruppen, die den Gesetzen der Gruppentheorie gehorchen. Hierzu ergibt die Anzahl der vorliegenden Äquivalenzen, die sog. Gruppenordnung,  $h$ , das gesuchte Sortierungskriterium zur Quantifizierung der Symmetrie. Die zur Anwendung auf Probleme der Spektroskopie erforderliche Verknüpfung der Symmetrieeoperationen führt zu ihrer Darstellung in Matrizenform. Hieraus lassen sich die Symmetrieeigenschaften der Punktgruppen in Form ihrer Charaktertafeln gewinnen. Hieran anschließend wird die Anwendung der so gewonnenen Erkenntnisse auf ausgewählte Probleme der Schwingungsspektroskopie, Elektronenspektroskopie, Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie und Röntgenbeugung erarbeitet.

Über die Anwendung der Symmetriebetrachtungen auf stationären Systemen hinaus, werden auch dynamische Systeme in Betracht gezogen.

Bei der Schwingungsrotationsspektroskopie werden Systeme mit sogenannten Großamplitudenbewegungen behandelt. Die „wahren“ Symmetriegruppen sind dann nicht mehr Punktgruppen, sondern Permutationsgruppen, die jedoch isomorph zu Punktgruppen sind. Somit weicht dieses Kapitel von den übrigen in der Nomenklatur nicht ab.

Bei der NMR-Spektroskopie wird die Temperaturabhängigkeit der Spektren analysiert. Es zeigt sich, dass sich die Spektren von Molekülen, die interne Bewegungen mit geringen Barrieren besitzen, bei Temperaturveränderungen verändern können. Dies wird auf Strukturveränderungen der Moleküle durch Mittelung über die Bewegungen erklärt. Dabei müssen die „dynamischen“ Strukturen mit den „stationären“ verknüpft sein.

Den Abschluss bildet ein Abschnitt zur symmetrieabhängigen Betrachtung der Molekülorbitale.

## 2 Symmetrieelemente und Symmetrioperationen

### 2.1 Symmetriebegriff

*Symmetrie* ist eine allgemeine Eigenschaft von konkreten oder abstrakten Objekten. Als umfassendes Naturprinzip wirkt sie beim Aufbau des Universums wie bei den Elementarteilchen. Sie ermöglicht sowohl einen Aufbau durch Wiederholung als auch eine Analyse durch Vereinfachung. Symmetrie kann verschieden definiert werden; eine speziell für Symmetrieuntersuchungen an Molekülen geeignete Definition lautet:

**Definition.** Ein Objekt (Molekül) ist symmetrisch, wenn es nach einer Operation (Umorientierung) in einen nicht unterscheidbaren Zustand überführt werden kann. Wir können folglich nicht feststellen, ob die Operation durchgeführt wurde. Die Abbildung durch die Operation führt zu einer äquivalenten Orientierung.

Die Art der Umorientierung nennt man Symmetrioperation, den zugehörigen Operator Symmetrieelement. Symmetrieelemente sind Drehungen, Spiegelungen und Inversionen bezüglich Punkten, Linien oder Flächen.

Man unterscheidet:

*Einfache Symmetrieelemente bzw. Symmetrioperationen:*

Drehung, Spiegelung, Inversion

*Zusammengesetzte Symmetrieelemente bzw. Symmetrioperationen:*

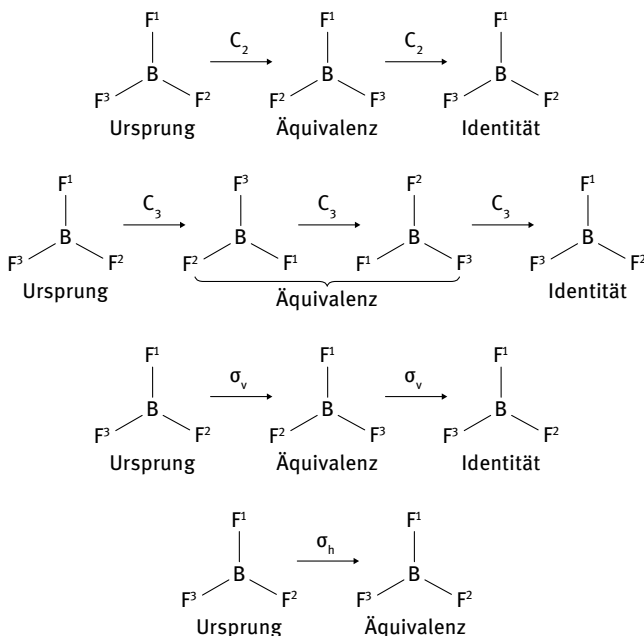
Drehspiegelung

Letztere entstehen entweder durch Kopplung (nicht realisierte Zwischenzustände, beteiligte Symmetrioperationen verlieren ihre Eigenständigkeit) oder durch Kombination aus einfachen Symmetrioperationen (realisierte Zwischenzustände, beteiligte einfache Symmetrioperationen behalten ihre Eigenständigkeit).

Beispiele für die Drehung um eine Achse bzw. Spiegelung an einer Ebene sind in der Abbildung 2.1 dargestellt.

Oft werden die geometrischen Elemente wie die Symmetrioperationen bezeichnet.

Wie später (vgl. Kapitel 4.2) gezeigt wird, sind zur Erzeugung von Äquivalenz nicht nur der Platzwechsel von Atomlagen sondern auch die Änderung von Atomkoordinaten (z. B. die Vertauschung von Vorder- und Rückseite) geeignet. Diese tritt, abgesehen von der Operation  $C_1$  bei allen möglichen Operationen auf. Aus diesem Grund führt die in Abbildung 2.1 gezeigte Operation  $\sigma_h$  nicht zur Identität, sondern zu einer Äquivalenz.



**Abb. 2.1:** Drehung des  $\text{BF}_3$ -Moleküls um  $180^\circ$  bzw.  $120^\circ$  und Spiegelung an zwei unterschiedlichen Ebenen.

## 2.2 Symmetrieelemente (in der Schoenflies-Notation)

### 2.2.1 Identität $E$

Die einfachste Operation überhaupt ist die *Identitätsoperation*  $E$ , d. h. die Drehung der Moleküle um eine beliebige Drehachse mit dem Winkel  $0^\circ$  (das „Nichtstun“) oder  $360^\circ$ ; das Molekül bleibt unverändert ( $0^\circ$ ) oder wird in den identischen Zustand überführt ( $360^\circ$ ). Führt man die Nomenklatur  $C_n$  = Drehung um den Winkel  $\varphi = 360^\circ/n$  ein, kann man die Drehung um  $360^\circ$  als  $C_1$  bezeichnen.

### 2.2.2 Drehung $C_n$

Diese Operation ist allgemein die Drehung um eine Achse mit dem Winkel  $\varphi = 2\pi/n$ . Der Index  $n$  (Zähligkeit) gibt den Bruchteil einer kompletten Drehung an, der zu Äquivalenz führt. Die Drehung erfolgt konventionell im Uhrzeigersinn.  $n$   $C_n$ -Drehungen führen zur Identität  $E$ . Bei mehreren räumlich verschiedenen Drehachsen ist diejenige mit der höchsten Zähligkeit die *Hauptachse* (Abbildungen 2.2 und 2.3).

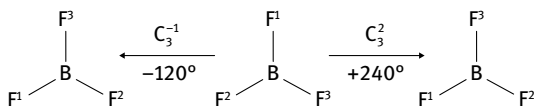


Abb. 2.2: Drehoperationen,  $C_n$  ( $n = 3$ ) anhand von  $\text{BF}_3$ .

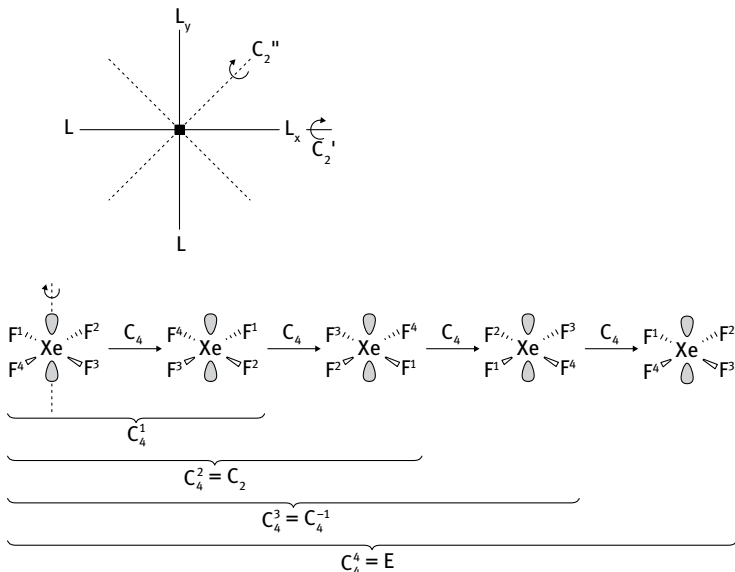
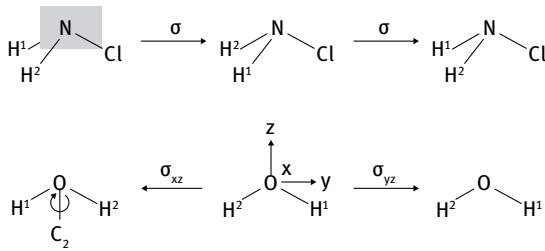


Abb. 2.3: Drehoperationen,  $C_n$  ( $n = 4$ ) anhand von  $\text{XeF}_4$ .

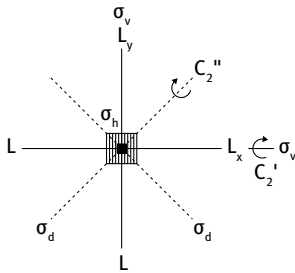
### 2.2.3 Spiegelung $\sigma$

Diese Operation ist eine Spiegelung an einer Ebene; entsprechende Atome vertauschen gegebenenfalls ihre Position. Wird zweimal an einer Ebene gespiegelt, resultiert die Identität.

Man unterscheidet zwischen *vertikalen*,  $\sigma_v$  (Spiegelebene parallel zur Hauptachse), *horizontalen*,  $\sigma_h$  (Spiegelebene senkrecht zur Hauptachse), und *diagonalen*,  $\sigma_d$  (Spiegelebene zwischen zwei zweizähligen Achsen,  $C_2$  senkrecht zur Hauptachse), Spiegelebenen.  $\sigma_d$  treten bei höherer und gerader Zähligkeit der Hauptachse auf ( $n = 4, 6, \dots$ ). Die Zuordnung von  $\sigma_v$  und  $\sigma_d$  ist willkürlich. Wichtig ist nur, dass zwischen zwei Sätzen von Spiegelungen unterschieden wird. Bei  $n = 2$  bezeichnet man die Spiegelungen lediglich mit  $\sigma_v$  und  $\sigma_v'$  (Abbildungen 2.4 und 2.5).



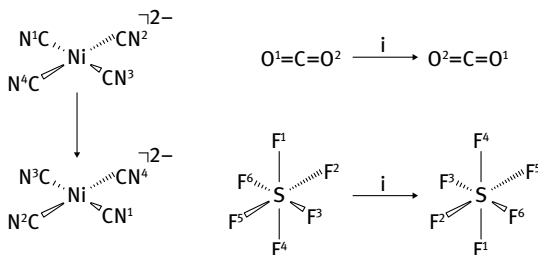
**Abb. 2.4:** Spiegelungen anhand von  $\text{NH}_2\text{Cl}$  (1 Spiegelebene) und  $\text{H}_2\text{O}$  (2 Spiegelebenen).



**Abb. 2.5:** Unterscheidung von Spiegelebenen  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$  und  $\sigma_d$ .

### 2.2.4 Inversion $i$

Die Operation ist eine Spiegelung am Molekülzentrum (Punktspiegelung), dem sog. *Inversionszentrum*,  $i$  (Abbildung 2.6).

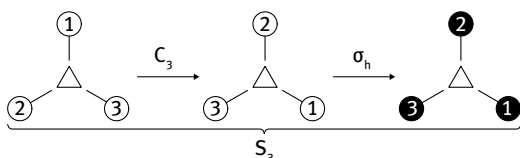


**Abb. 2.6:** Die Auswirkung der Inversion an verschiedenen Beispielen.

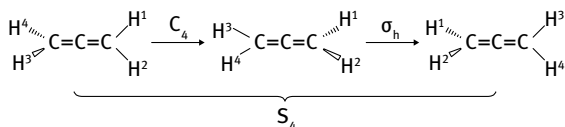
### 2.2.5 Drehspiegelung $S_n$

Die Drehspiegelung ist eine Kopplung oder Kombination von  $C_n$  und  $\sigma_h$ , d. h. eine *Drehung*,  $C_n$ , um eine Drehachse mit dem Winkel  $\varphi = 2\pi/n$ , gefolgt von einer *Spiegelung* an der hierzu *horizontalen Spiegelebene*,  $\sigma_h$  (senkrecht auf der Drehachse). Da die Teiloperationen für sich allein nicht existieren müssen, dürfen sie im Allgemeinen nicht getrennt werden. Eine Ausnahme bilden planare Moleküle, wo  $C_n$  und  $\sigma_h$  unabhängig voneinander existieren.

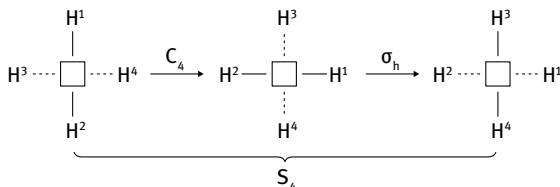
Eine  $S_n$  ( $n$  gerade) erzeugt  $n$  Symmetrieeoperationen. Eine  $S_n$  ( $n$  ungerade) erzeugt  $2n$  Symmetrieeoperationen. Das Inverse von  $S_n^m$  ist  $S_n^{n-m}$  ( $n$  gerade) bzw.  $S_n^{2n-m}$  ( $n$  ungerade) (Abbildungen 2.7, 2.8 und 2.9).



**Abb. 2.7:** In  $\text{BF}_3$  (trigonal planar) kann  $S_3$  aufgefasst werden als  $\sigma_h \times C_3$ , weil beide Operationen Teil der Punktgruppe sind.



Projektion des Allens: Blickrichtung auf  $\text{C}=\text{C}$



**Abb. 2.8:** In Allen,  $\text{C}_3\text{H}_4$ , ist  $S_4$  eine Symmetrieeoperation, obwohl weder  $\sigma_h$  noch  $C_4$  Symmetrieeoperationen sind. Manchmal ist die Aufsicht (Projektion auf eine Ebene) anschaulicher als ein perspektivisches Modell des Moleküls.

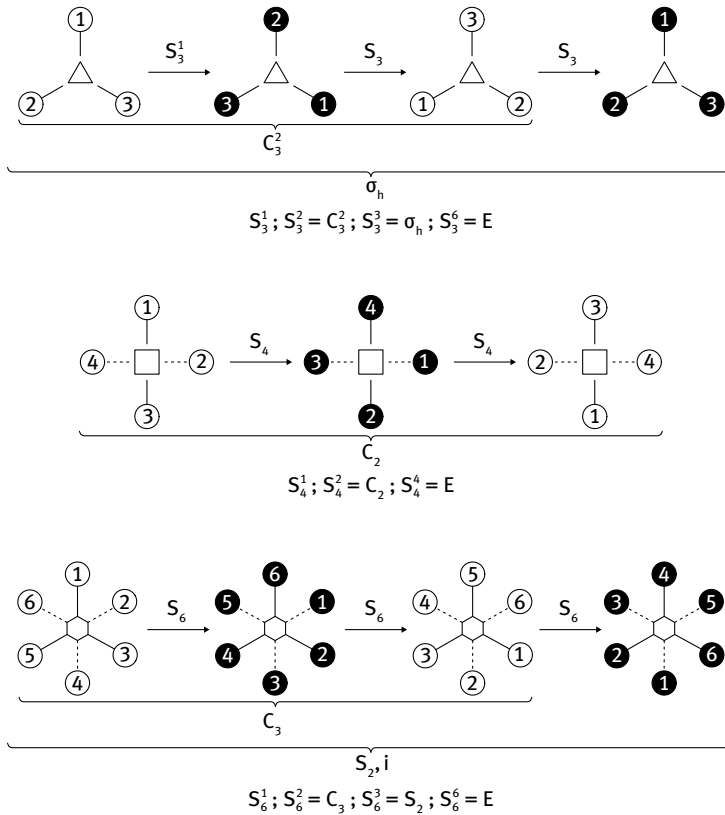


Abb. 2.9: Die Wirkung von  $S_n$ -Operationen.

## 2.3 Übungsaufgaben

1. Schreiben Sie die Symmetrieelemente von Ferrocen,  $(C_5H_5)_2Fe$ , auf.
2. Erklären Sie den Unterschied zwischen Kombination und Kopplung von Symmetrieeoperationen
3. Warum wird zwischen eigentlichen und nicht eigentlichen Symmetrieeoperationen unterschieden?
4. Ordnen Sie folgende Moleküle in das Koordinatensystem ein:  
 $PF_5$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $SF_4$ ,  $XeF_6$
5. Warum sind für ungerade Werte von  $n$  in  $S_n$   $2n$  Drehungen zum Erreichen der Identität erforderlich?



## 3 Theorie der Punktgruppen

Grundlage für die Anwendung der Symmetrieelemente aus Kapitel 2 zu Aussagen über bestimmte Moleküleigenschaften ist die *Gruppentheorie*. Weil aber die Gesamtheit aller Symmetrieeoperationen eines Moleküls wenigstens einen Punkt im Raum unverändert lässt, durch den alle Symmetrieelemente verlaufen, spricht man hier von *Punktgruppen*. Jedes Molekül lässt sich einer Punktgruppe zuordnen. Den unterschiedlichen Symmetrieelementen der Moleküle entsprechen hierbei unterschiedliche Punktgruppen.

### 3.1 Gruppentheorie

Eine Gruppe enthält eine endliche oder unendliche Menge von Operationen, die bestimmte Bedingungen erfüllen. Diese Operationen bilden die Elemente einer Gruppe. Hierzu müssen folgende Voraussetzungen (Axiome) erfüllt sein:

#### 3.1.1 Gruppenaxiome

- (0) Es besteht ein Verknüpfungsgesetz,  $\times$ , das *Produkt* genannt wird (nicht notwendigerweise identisch mit der Rechenoperation Multiplikation).
- (1) Es gilt das Gesetz der *Abgeschlossenheit*, jedes *Produkt* zweier Elemente oder das Produkt eines Elements mit sich selbst ist wieder ein Element der Gruppe.
- (2) Es gilt das *Assoziativgesetz*. Das Produkt von Operatoren ist assoziativ, d. h., Operationen können beliebig zusammengefasst werden, solange die Reihenfolge erhalten bleibt. Das Produkt dreier Elemente  $A, B, C$  ist unabhängig davon, ob man das Produkt  $A \times B$  mit  $C$  oder  $A$  mit dem Produkt  $B \times C$  bildet.
- (3) Die Menge besitzt ein *Einselement*  $E$  mit folgenden Eigenschaften:  
 $E \times A = A \times E = A$ .
- (4) Jedes Element der Menge besitzt ein *inverses* Element. Das *Produkt* eines Elements (Operators) mit seinem Inversen ergibt die Identität.

Die Erfüllung der Axiome (1) bis (4) besagt, dass die Operatoren eine *Gruppe* bilden.

Die Erfüllung eines fünften Axioms (5), das *Kommutativgesetz*, ist keine Bedingung dafür, dass die Elemente eine Gruppe bilden, kann aber sehr nützlich für die Analyse eines Problems sein. Man redet in dem Fall von einer *kommutativen* oder *abelschen* Gruppe:

- (5) Es gilt das *Kommutativgesetz*. Die Reihenfolge von Operatoren spielt keine Rolle für den Wert eines Produkts.

Bei nicht abelschen Gruppen muss aber die Reihenfolge der Elemente bei der Produktbildung unbedingt eingehalten werden.

Bei Operatoren sind Produkte *von rechts nach links* zu lesen, d. h., bei  $A \times B$  ist zuerst  $B$  und danach  $A$  auszuführen.

Beispiele für allgemein bekannte Gruppen sind:

- (1) Die Menge aller ganzen positiven und negativen Zahlen (einschließlich 0) mit dem Verknüpfungsgesetz ADDITION. 0 ist das Einselement. Das inverse Element zu  $A$  ist  $-A$ . Die Gruppe ist unendlich, aber abzählbar. Die Gruppe ist abelsch.
- (2) Die Menge aller reellen Zahlen außer 0 mit dem Verknüpfungsgesetz MULTIPLIKATION. 1 ist das Einselement. Das inverse Element zu  $A$  ist  $1/A$ . Die Gruppe ist unendlich und kontinuierlich (eine Lie-Gruppe). Die Gruppe ist abelsch.

### 3.1.2 Ordnung der Gruppe

Man versteht unter *Ordnung*  $h$  der Gruppe  $H$  die Anzahl der Elemente dieser Gruppe.

Die kleinste Gruppe überhaupt besteht aus einem Element,  $E$ . Es ist in diesem Fall sehr leicht einzusehen, dass die Gruppenaxiome erfüllt sind. Diese Gruppe ist eine zyklische Gruppe,  $C_1$ .

Oft möchte man bildlich darstellen, dass die Gruppe *abgeschlossen* ist; dies lässt sich sehr bequem über eine *Multiplikationstabelle* bewerkstelligen:

- (1) Reihenfolge  $A \times B$ : Spalte  $\times$  Zeile.
- (2) Das erste Element in der Spalte bzw. Zeile ist  $E$ , somit stimmen erste Spalte und erste Zeile mit Eingangsspalte bzw. Eingangszeile überein.
- (3) Jedes Element ist in jeder Zeile und in jeder Spalte nur einmal vorhanden.
- (4) Die Einselemente liegen symmetrisch zur Hauptdiagonalen (gegebenenfalls auf ihr).
- (5) Bei einer abelschen Gruppe sind die Elemente symmetrisch zur Hauptdiagonalen angeordnet.

Als Beispiele sind eine (allgemeine) Gruppe,  $H$  (wobei z. B.  $A \times B$  auch ein Element der Gruppe ist), sowie eine zyklische Gruppe  $C_4$  gezeigt.

| $G$ | $E$ | $A$          | $B$          | $C$          | $C_4$   | $E$     | $C_4$   | $C_2$   | $C_4^3$ |
|-----|-----|--------------|--------------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $E$ | $E$ | $A$          | $B$          | $C$          | $E$     | $E$     | $C_4$   | $C_2$   | $C_4^3$ |
| $A$ | $A$ | $A \times A$ | $A \times B$ | $A \times C$ | $C_4$   | $C_4$   | $C_2$   | $C_4^3$ | $E$     |
| $B$ | $B$ | $B \times A$ | $B \times B$ | $B \times C$ | $C_2$   | $C_2$   | $C_4^3$ | $E$     | $C_4$   |
| $C$ | $C$ | $C \times A$ | $C \times B$ | $C \times C$ | $C_4^3$ | $C_4^3$ | $E$     | $C_4$   | $C_2$   |

### 3.1.3 Zyklische Gruppen

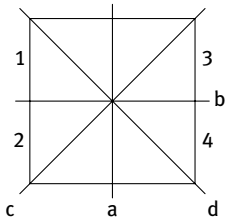
Zyklische Gruppen sind abelsche Gruppen, deren Operationen nur aus Potenzen eines einzigen Elements bestehen. Ein Beispiel ist  $C_4$ . Weil die Rotationen alle um dieselbe Achse stattfinden, sind alle Operatoren vertauschbar.

### 3.1.4 Untergruppen

Ein Blick auf die Multiplikationstabelle (z. B.  $C_4$ ) zeigt, dass einige Elemente sich so verhalten, dass sie unter sich abgeschlossen sind; sie bilden unter sich eine Gruppe (da alle anderen Axiome ohnehin erfüllt sind), man spricht von einer *Untergruppe*. Von den Untergruppen gibt es immer zwei, die *trivial* oder *uneigentlich* sind:  $\{E\}$  und  $\{H\}$ . Es gibt aber oft auch *eigentliche* Untergruppen. In  $C_4$  würden  $E$  und  $C_2$  eine solche Untergruppe bilden. Die Ordnung der Gesamtgruppe ist 4, die Ordnung der Untergruppe  $\{E, C_2\}$  ist 2. Es gibt eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit nach der die Ordnung einer eigentlichen Untergruppe ein echter Teiler der Gesamtgruppenordnung sein muss. Das Verhältnis zwischen Ordnung der Untergruppen und der Ordnung der gesamten Gruppe wird *Index* genannt. Hat die Gruppe  $H$  die Ordnung  $h$  und die dazugehörige Untergruppe  $G$  die Ordnung  $g$ , ist der Index:

$$I = g/h$$

Schauen wir als Beispiel die Gruppe  $D_4$ :  $\{E, C_4, C_2, C_4^3, C_2^a, C_2^b, C_2^c, C_2^d\}$  an: Die Multiplikationstabelle sieht folgendermaßen aus:



| $D_4$   | $E$     | $C_4$   | $C_2$   | $C_4^3$ | $C_2^a$ | $C_2^b$ | $C_2^c$ | $C_2^d$ |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $E$     | $E$     | $C_4$   | $C_2$   | $C_4^3$ | $C_2^a$ | $C_2^b$ | $C_2^c$ | $C_2^d$ |
| $C_4$   | $C_4$   | $C_2$   | $C_4^3$ | $E$     | $C_2^c$ | $C_2^d$ | $C_2^b$ | $C_2^a$ |
| $C_2$   | $C_2$   | $C_4^3$ | $E$     | $C_4$   | $C_2^b$ | $C_2^a$ | $C_2^d$ | $C_2^c$ |
| $C_4^3$ | $C_4^3$ | $E$     | $C_4$   | $C_2$   | $C_2^d$ | $C_2^c$ | $C_2^a$ | $C_2^b$ |
| $C_2^a$ | $C_2^a$ | $C_2^d$ | $C_2^b$ | $C_2^c$ | $E$     | $C_2$   | $C_4^3$ | $C_4$   |
| $C_2^b$ | $C_2^b$ | $C_2^c$ | $C_2^a$ | $C_2^d$ | $C_2$   | $E$     | $C_4$   | $C_4^3$ |
| $C_2^c$ | $C_2^c$ | $C_2^a$ | $C_2^d$ | $C_2^b$ | $C_4$   | $C_4^3$ | $E$     | $C_2$   |
| $C_2^d$ | $C_2^d$ | $C_2^b$ | $C_2^c$ | $C_2^a$ | $C_4^3$ | $C_4$   | $C_2$   | $E$     |

Bei der Gruppe  $D_4$  gibt es folgende Untergruppen:

$$\begin{array}{ll}
 \{E\} & \text{(uneigentliche Untergruppe)} \\
 \{E, C_2\} & \\
 \{E, C_4, C_2, C_4^3\} & \\
 \{E, C_2^a\} & \\
 \{E, C_2^b\} & \\
 \{E, C_2^c\} & \\
 \{E, C_2^d\} & \\
 \{E, C_4, C_2, C_4^3, C_2^a, C_2^b, C_2^c, C_2^d\} & \text{(uneigentliche Untergruppe)}
 \end{array}$$

Die Einteilung von Elementen einer Gruppe in Untergruppen ergibt möglicherweise Überschneidungen, da ein Element mehreren Untergruppen angehören kann.  $E$  gehört z. B. jeder Untergruppe an, weil sie ja sonst nicht den Gruppenaxiomen gehorchen würde.

### 3.1.5 Klassen

Eine andere Einteilung der Elemente einer Gruppe, die die Elemente in getrennten Mengen ordnet, ist die *Klasseneinteilung*.

Der Begriff der *Klasse* gründet sich auf dem Begriff der *konjugierten Elemente*. Wählt man ein Element  $A$  der Gruppe  $H$  sowie ein weiteres Element  $X$  mit dessen inversen Element  $X^{-1}$ , kann man folgende Transformation oder Abbildung bilden:

$$B = X^{-1}AX$$

(wobei das Verknüpfungszeichen „ $\times$ “ weggelassen wurde). Es zeigt sich, dass  $B$  nicht nur  $H$  angehört, sondern auch ein Element derselben Klasse wie  $A$  ist. Solche Elemente sind zueinander *konjugiert*, und konjugierte Elemente gehören derselben Klasse an.

Unter konjugierten Elementen gelten folgende Beziehungen (Äquivalenzrelationen):

- (1) Wenn  $A$  zu  $B$  konjugiert ist, ist auch  $B$  zu  $A$  konjugiert.
- (2) Wenn sowohl  $B$  als auch  $C$  zu  $A$  konjugiert sind, sind  $B$  und  $C$  auch zueinander konjugiert.
- (3)  $E$  bildet eine Klasse für sich.
- (4) Kein Element kann mehr als einer Klasse angehören.
- (5) In abelschen Gruppen besteht jede Klasse aus *einem* Element.
- (6) Das zu  $A$  inverse Element  $A^{-1}$  gehört nicht notwendigerweise zur selben Klasse wie  $A$ . Es ist oft nützlich die Klassen von  $A$  und  $A^{-1}$  in einer gemeinsamen *Oberklasse* zusammenzufassen.
- (7) Die Zahl der Elemente einer Klasse ist Teiler der Gruppenordnung  $h$ .
- (8) Es gibt die Konstruktion des *Kommutators*,  $X^{-1}AXA^{-1}$ . Wenn  $A$  und  $X$  kommutieren (vertauschbar sind), hat der Kommutator den Wert  $E$ . (Auch in der Algebra

gibt es den Kommutator-Begriff:  $[A, B] = AB - BA$ . Der algebraische Kommutator hat den Wert null, wenn  $A$  und  $B$  kommutieren).

### 3.1.6 Isomorphie, Homomorphie

Manchmal sieht man beim Vergleich zweier Multiplikationstabellen derselben Ordnung, dass eine Übereinstimmung besteht. Nehmen wir z. B. die zwei Gruppen  $H(E, A, B, C)$  und  $H^*(E, \alpha, \beta, \gamma)$ . Wenn folgender Zusammenhang in der Gruppe  $H$ ,  $C = A \times B$ , darauf schließen lässt, dass in  $H^*$   $\gamma = \alpha \times \beta$  sowie umgekehrt, d. h.  $C = A \times B \Leftrightarrow \gamma = \alpha \times \beta$ , dann herrscht zwischen beiden Gruppen eine *Isomorphie* oder treue Korrespondenz. In diesem Falle können Überlegungen zu Untergruppen und Klassen direkt aus den Überlegungen zu einer Gruppe auf die andere übertragen werden. Kann man aber nur in eine Richtung eine Korrespondenz herbeiführen, redet man von einer Homomorphie oder untreuen Korrespondenz.

### 3.1.7 Das direkte Produkt

Aus zwei Gruppen, die außer  $E$  keine Elemente gemeinsam haben, kann man durch Bildung eines direkten Produkts eine neue Gruppe schaffen. In diesem Fall kommutieren nämlich die Elemente, die mit einander multipliziert werden. So kann z. B.  $C_6$  aus dem direkten Produkt  $C_2 \otimes C_3$  gebildet werden:

$$\begin{aligned} \{E, C_2\} \otimes \{E, C_3, C_3^2\} &= \{EE, EC_3, EC_3^2, C_2E, C_2C_3, C_2C_3^2\} = \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2C_3, C_2C_3^2\} \\ &= \{E, C_6^2, C_6^4, C_6^3, C_6^5, C_6\} = C_6 \end{aligned}$$

### 3.1.8 Nebengruppe (oder Nebenklasse)

Nebengruppen sind keine Gruppen, weil sie kein Einselement beinhalten. Sie entstehen auf folgende Weise: Man greift eine Untergruppe  $G$  von  $H$  mit den Elementen  $A_1 \equiv E, A_2, \dots, A_g$  heraus, sodann ein Element von  $H$ ,  $X$ , das dieser Untergruppe *nicht* angehört und bildet dann alle Produkte  $A_i \times X$  ( $i = 1, 2, \dots, g$ ). Die entstehenden Elemente bilden Nebengruppen (engl. cosets). Alle Elemente einer Nebengruppe unterscheiden sich von den Elementen aus der Untergruppe  $G$  (weil  $X \notin G$ ). Zwei Nebengruppen zu  $G$  sind entweder völlig identisch oder völlig verschieden.

Nun können alle  $h - g$  Elemente von  $H$  in Nebengruppen einer bestimmten Untergruppe  $G$  aufgeteilt werden. Jede dieser Nebengruppen muss  $g$  verschiedene Elemente enthalten. Sind nun, bei einer solchen Aufteilung, noch Elemente aus  $H$  übrig, die nicht in einer der schon gebildeten Nebengruppen enthalten sind, wird ein solches Element aufgegriffen, z. B.  $Z$ , und es wird eine neue Nebengruppe (ausgehend von  $Z$ )

gebildet. Weil  $H$  endlich ist, kann sich dieser Schritt höchstens endlich oft wiederholen. Jedes mal sind  $g$  Elemente betroffen; somit gilt:

$$h = m \cdot g$$

Wobei in  $m$  auch die Untergruppe  $G$  mitgezählt wird.

Das eben beschriebene Verfahren zeigt, dass es nur ein Ergebnis der Aufteilung in Nebengruppen geben kann, wenn  $H$  und  $G$  gegeben sind.

Unter den Untergruppen einer Gruppe gibt es welche, die eine Sonderrolle spielen. Um dies zu erläutern, soll von einer Untergruppe  $G$  der Gruppe  $H$  ausgegangen werden. Alle Elemente der Untergruppe  $G\{\dots, A_i, A_j, \dots\}$  werden mit einem fest gewählten Element  $T$  der Gruppe  $H \setminus G$  transformiert, indem die zu den  $G$ -Elementen konjugierten Elemente gebildet werden:  $\dots TA_i T^{-1}, TA_j T^{-1}, \dots$

Auch diese Elemente bilden eine Untergruppe von  $H$ . Diese Untergruppe  $G'$  ist isomorph mit  $G$ . Es kann sogar sein, dass  $G'$  und  $G$  identisch sind. In diesem Fall enthält  $G$  also alle zu  $A_i$  konjugierten Elemente, mit  $A_i$  somit auch dessen ganze Klasse. Solche Untergruppen heißen *invariant* oder *Normalteiler*,  $N$  von  $H$ .

Alle Untergruppen mit Index 2 sind Normalteiler. Die Faktoren eines direkten Produkts sind Normalteiler.

#### Beispiele (aus $D_4$ ).

- |                                                |                                          |
|------------------------------------------------|------------------------------------------|
| (1) Untergruppe $G_1: \{E, C_2\};$             | Element $X: C_2^a$                       |
| $C_2^a E C_2^a = E$                            |                                          |
| $C_2^a C_2 C_2^a = C_2$ usw.                   | Diese Untergruppe ist ein Normalteiler.  |
| (2) Untergruppe $G_2: \{E, C_4, C_2, C_4^3\};$ | Element $X: C_2^a$                       |
| $C_2^a C_4 C_2^a = C_4^3$                      |                                          |
| $C_2^a C_2 C_2^a = C_2$                        |                                          |
| $C_2^a C_4^3 C_2^a = C_4$ .                    | Diese Untergruppe ist ein Normalteiler.  |
| (3) Untergruppe $G_3: \{E, C_2^c\};$           | Element $X: C_2^c$                       |
| $C_2^c E C_2^c = E$                            |                                          |
| $C_2^c C_2^a C_2^c = C_2^b !!!$                | Diese Untergruppe ist kein Normalteiler. |

Aus dem Begriff des Normalteilers einer Gruppe entwickelt sich der Begriff der *Faktorgruppe*. Die Faktorgruppe enthält als Elemente nicht irgendwelche Elemente der Gruppe  $H$  selbst, sondern die Nebengruppen eines Normalteilers (zusammen mit dem Normalteiler), wobei die Nebengruppen zu individuellen Einheiten zusammengefasst werden, und die Einzelelemente, aus denen sie bestehen, nicht mehr als Individuen auftreten. Die Faktorgruppe hat so viele Elemente als Nebengruppen (mit ihrem Normalteiler, der das Einselement darstellt).

Im Falle von  $D_4$  mit zwei verschiedenen Normalteilern kann man somit zwei unterschiedliche Faktorgruppen konstruieren, wobei die Nebengruppen nach dem englischen „coset“ mit Co (und das erzeugende Element) gekennzeichnet sind.

$F_1$ : Normalteiler  $N_1: \{E, C_2\}$ ,

Nebengruppen:  $\text{Co } C_4: \{C_4, C_4^3\}$ ,  $\text{Co } C_2^a: \{C_2^a, C_2^b\}$ ,  $\text{Co } C_2^c: \{C_2^c, C_2^d\}$

Multiplikationstabelle:

| $F_1$              | $N_1$              | $\text{Co } C_4$   | $\text{Co } C_2^a$ | $\text{Co } C_2^c$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $N_1$              | $N_1$              | $\text{Co } C_4$   | $\text{Co } C_2^a$ | $\text{Co } C_2^c$ |
| $\text{Co } C_4$   | $\text{Co } C_4$   | $N_1$              | $\text{Co } C_2^c$ | $\text{Co } C_2^a$ |
| $\text{Co } C_2^a$ | $\text{Co } C_2^a$ | $\text{Co } C_2^c$ | $N_1$              | $\text{Co } C_4$   |
| $\text{Co } C_2^c$ | $\text{Co } C_2^c$ | $\text{Co } C_2^a$ | $\text{Co } C_4$   | $N_1$              |

$F_2$ : Normalteiler  $N_2: \{E, C_4, C_2, C_4^3\}$ ;

Nebengruppe:  $\text{Co } C_2^a: \{C_2^a, C_2^b, C_2^c, C_2^d\}$

Multiplikationstabelle:

| $F_2$              | $N_2$              | $\text{Co } C_2^a$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| $N_2$              | $N_2$              | $\text{Co } C_2^a$ |
| $\text{Co } C_2^a$ | $\text{Co } C_2^a$ | $N_2$              |

Der Begriff der Faktorgruppe ist bei den Punktsystemen ohne größere Bedeutung, obwohl er bei der Aufstellung einer *Charaktertafel* gute Dienste leisten kann; aber bei der Anwendung der Gruppentheorie auf die Verhältnisse in einem Kristallgitter wird sich die Faktorgruppe als entscheidendes Hilfsmittel erweisen. Hier liegt der große Nutzen der Faktorgruppe darin, dass sie eine Gruppe mit *unendlich* vielen Elementen in *endlich* viele Nebengruppen aufteilen kann (die ihrerseits dann unendlich sein müssen). In diesem Fall bestünde möglicherweise eine Homomorphie oder sogar eine Isomorphie zwischen der endlichen Faktorgruppe und einer schon bekannten endlichen Gruppe; dies könnte zu erheblichen Vereinfachungen führen, weil die bekannten Eigenschaften einfach auf die Faktorgruppe übertragen werden können.

## 3.2 Klassifikation von Punktgruppen

Eine Punktgruppe besteht aus einem Satz von Symmetrieelementen, die einem gemeinsamen Punkt besitzen, der sich bei der Ausführung der Symmetrieeoperationen nicht verändert. Die wichtigsten Punktgruppen sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet, während die geometrischen Elemente, auf denen sich die Symmetrieeoperationen beziehen, in der Tabelle 3.2 aufgeführt sind.

Tab. 3.1: Die wichtigsten Punktgruppen

| Typ               | Schoenflies-<br>Notation | Symmetrieelemente                                                                  | Gruppen-<br>ordnung                                    |    |
|-------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----|
| nicht axial       | $C_1$                    | $E$                                                                                | 1                                                      |    |
|                   | $C_s = S_1$              | $E, \sigma_h$                                                                      | 2                                                      |    |
|                   | $C_i = S_2$              | $E, i$                                                                             | 2                                                      |    |
| axial, zyklisch   | $C_2$                    | $E, C_2$                                                                           | 2                                                      |    |
|                   | $C_3$                    | $E, 2C_3$                                                                          | 3                                                      |    |
|                   | $C_4$                    | $E, 2C_4, C_2$                                                                     | 4                                                      |    |
|                   | $C_5$                    | $E, 2C_5, 2C_5^2$                                                                  | 5                                                      |    |
|                   | $C_6$                    | $E, 2C_6, 2C_3, C_2$                                                               | 6                                                      |    |
|                   | $S_4$                    | $E, 2S_4, C_2$                                                                     | 4                                                      |    |
|                   | $S_6 = C_{3i}$           | $E, 2C_3, i, 2S_6$                                                                 | 6                                                      |    |
|                   | $C_{nh}$                 | $C_{2h}$                                                                           | $E, C_2, i, \sigma_h$                                  | 4  |
| $C_{3h} = S_3$    |                          | $E, 2C_3, \sigma_h, 2S_3$                                                          | 6                                                      |    |
| $C_{4h}$          |                          | $E, 2C_4, C_2, i, 2S_4, \sigma_h$                                                  | 8                                                      |    |
| $C_{5h} = S_5$    |                          | $E, 2C_5, 2C_5^2, \sigma_h, 2S_5, 2S_5^2$                                          | 10                                                     |    |
| $C_{nv}$          | $C_{6h}$                 | $E, 2C_6, 2C_3, C_2, i, 2S_3, 2S_6, \sigma_h$                                      | 12                                                     |    |
|                   | $C_{2v}$                 | $E, C_2, 2\sigma_v$                                                                | 4                                                      |    |
|                   | $C_{3v}$                 | $E, 2C_3, 3\sigma_v$                                                               | 6                                                      |    |
|                   | $C_{4v}$                 | $E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d$                                               | 8                                                      |    |
|                   | $C_{5v}$                 | $E, 2C_5, 2C_5^2, 5\sigma_v$                                                       | 10                                                     |    |
|                   | $C_{6v}$                 | $E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3\sigma_v, 3\sigma_d$                                         | 12                                                     |    |
| diederisch, $D_n$ | $D_2$                    | $E, C_2, 2\sigma_v$                                                                | 4                                                      |    |
|                   | $D_3$                    | $E, 2C_3, 3C_2$                                                                    | 6                                                      |    |
|                   | $D_4$                    | $E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2''$                                                      | 8                                                      |    |
|                   | $D_5$                    | $E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2$                                                            | 10                                                     |    |
|                   | $D_6$                    | $E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2''$                                                | 12                                                     |    |
|                   | $D_{nh}$                 | $D_{2h}$                                                                           | $E, C_2, C_2', C_2'', i, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$ | 8  |
|                   |                          | $D_{3h}$                                                                           | $E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$             | 12 |
| $D_{4h}$          |                          | $E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$             | 16                                                     |    |
| $D_{5h}$          |                          | $E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, \sigma_h, 2S_5, 2S_5^2, 5\sigma_v$                         | 20                                                     |    |
| $D_{6h}$          |                          | $E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_3, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$ | 24                                                     |    |
| $D_{nd}$          | $D_{2d}$                 | $E, C_2, 2C_2', 2\sigma_d, 2S_4$                                                   | 8                                                      |    |
|                   | $D_{3d}$                 | $E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d$                                                | 12                                                     |    |
|                   | $D_{4d}$                 | $E, 2S_8, 2C_4, 2S_8^3, C_2, 4C_2', 4\sigma_d$                                     | 16                                                     |    |
|                   | $D_{5d}$                 | $E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, i, 2S_{10}^3, 2S_{10}, 5\sigma_d$                          | 20                                                     |    |
|                   | $D_{6d}$                 | $E, 2S_{12}, 2C_6, 2S_4, 2C_3, 2S_{12}^5, C_2, 6C_2', 6\sigma_d$                   | 24                                                     |    |
|                   | kubisch                  | $T$                                                                                | $E, 8C_3, 3C_2$                                        | 12 |
| $T_h$             |                          | $E, 8C_3, 3C_2, i, 8S_6, 3\sigma_h$                                                | 24                                                     |    |
| $T_d$             |                          | $E, 8C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 6S_4$                                                   | 24                                                     |    |
| $O$               |                          | $E, 8C_3, 3C_2, 6C_2', 6C_4$                                                       | 24                                                     |    |
| $O_h$             |                          | $E, 8C_3, 3C_2, 6C_2', 6C_4, i, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d, 6S_4$                  | 48                                                     |    |
| ikosaedrisch      | $I$                      | $E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2$                                                  | 60                                                     |    |
|                   | $I_h$                    | $E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma$        | 120                                                    |    |
| linear            | $C_{\infty v}$           | $E, 2C_{\infty}^{\phi}, \dots, \infty\sigma_v$                                     | $\infty$                                               |    |
|                   | $D_{\infty h}$           | $E, 2C_{\infty}^{\phi}, \dots, i, 2S_{\infty}^{\phi}, \infty C_2$                  | $\infty$                                               |    |



**Tab. 3.2:** Geometrische Elemente in Bezug zu den Symmetrioperationen

| Punktgruppe | Lage der Achsen und Ebenen                                                                                                              |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_n$       | nur in eine Achsenrichtung                                                                                                              |
| $S_n$       | nur in eine Achsenrichtung                                                                                                              |
| $C_{nh}$    | $C_n, \sigma_h \perp C_n$                                                                                                               |
| $C_{nv}$    | $C_n, n\sigma_v \parallel C_n$ , die sich unter $\pi/n$ schneiden                                                                       |
| $D_n$       | $C_n, nC_2 \perp C_n$ mit gleichen $\pi/n$ zueinander                                                                                   |
| $D_{nh}$    | $C_n, nC_2 \perp C_n$ mit gleichen $\pi/n$ zueinander, $\sigma_h \perp C_n, n\sigma_v \parallel C_n$ , die sich unter $\pi/2$ schneiden |
| $D_{nd}$    | $C_n, nC_2 \perp C_n$ mit gleichen $\pi/n$ zueinander; $S_{2n}; n\sigma_d \parallel C_n$ , die sich unter $\pi/2$ schneiden             |
| $T_d$       | Tetraedersymmetrie, $C_3$ und $C_2$                                                                                                     |
| $O_h$       | Oktaedersymmetrie, $C_4, C_3$ und $C_2$                                                                                                 |
| $I_h$       | Ikosaedersymmetrie, $C_5, C_3$ und $C_2$                                                                                                |

### 3.3 Anwendung der Gruppenaxiome auf Punktgruppen

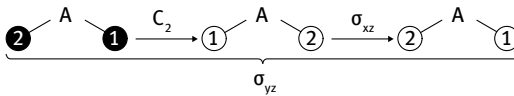
Die Gruppenaxiome werden nun an zwei konkreten Beispielen erläutert:

**Beispiel 1** ( $H_2O$ , gewinkeltes  $AB_2$ -Molekül).

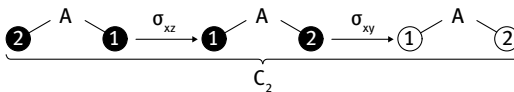
Die Punktgruppe ist  $C_{2v} : \{E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}\}$

(0) und (1): Verknüpfungsgesetz und Abgeschlossenheit:

$$\sigma_{xz} \times C_2 = \sigma_{yz}$$



$$\sigma_{xy} \times \sigma_{xz} = C_2$$



(2): Assoziativgesetz:

$$C_2 \times (\sigma_{yz} \times \sigma_{xz}) = (C_2 \times \sigma_{yz}) \times \sigma_{xz} = C_2 \times C_2 = \sigma_{xz} \times \sigma_{xz} = E$$

(3): Identität

$$E \times C_2 = C_2 \times E = C_2; \quad E \times \sigma_{xz} = \sigma_{xz} \times E = \sigma_{xz}$$

(4): Inverse Elemente

$$C_2 \times C_2 = C_2^2 = E; \quad \sigma_{xz} \times \sigma_{xz} = E$$

(5): Kommutativgesetz

$$C_2 \times \sigma_{yz} = \sigma_{yz} \times C_2 = \sigma_{xz}$$

Das Kommutativgesetz ist erfüllt, weshalb  $C_{2v}$  eine abelsche Gruppe darstellt.

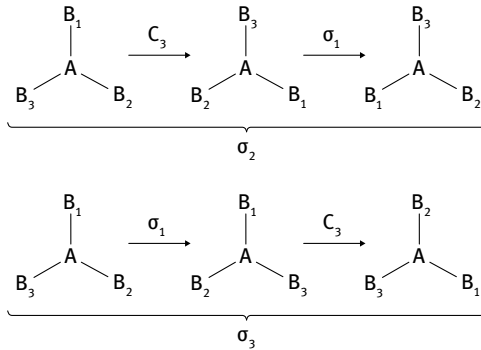
**Beispiel 2** ( $\text{NH}_3$ , trigonal-pyramidales Molekül).

Die Punktgruppe ist  $C_{3v}$ :  $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ .

(0) und (1): Verknüpfung und Abgeschlossenheit:

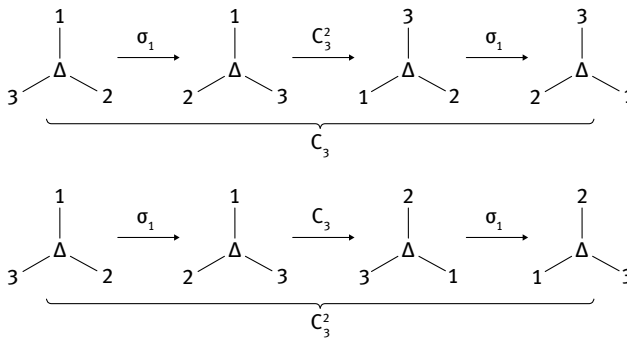
$$\sigma_1 \times C_3 = \sigma_2 \quad \text{bzw.} \quad C_3 \times \sigma_1 = \sigma_3 .$$

Das Kommutativgesetz ist nicht erfüllt.



Konjugierte Elemente:  $C_3$  und  $C_3^2$  sowie  $\sigma_1, \sigma_2$  und  $\sigma_3$  sind zu einander konjugiert.

$$C_3 = \sigma_1 \times C_3^2 \times \sigma_1; \quad C_3^2 = \sigma_1 \times C_3 \times \sigma_1 .$$



$$\sigma_3 = C_3 \times \sigma_1 \times C_3^2; \quad \sigma_1 = C_3^2 \times \sigma_3 \times C_3 .$$

Folglich gibt es eine Aufteilung der Elemente in drei Klassen:  $\{E\}$ ,  $\{C_3, C_3^2\}$ ,  $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ ; oft werden diese Angaben abgekürzt:  $E$ ,  $2C_3$  und  $3\sigma_v$ .