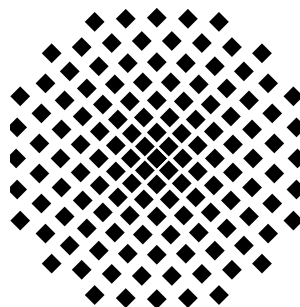


# Gruppentheorie und Symmetrie in der Chemie

Martin Schütz

Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart



Stuttgart, 26. April 2002

# Mathematische Definition

- Eine Menge  $\{G\}$  von abstrakten Objekten  $G$   
( $G$  können z.B. Zahlen, Variablen, oder Operatoren sein)
- Auf  $\{G\}$  ist eine binäre Operation  $\circ$  (Produkt) definiert, die es erlaubt, Elemente  $F, G \in \{G\}$  miteinander zu kombinieren ( $F \circ G$ ).

## Beispiele

- Menge der Ganzen Zahlen mit binärer arithmetischer Operation:

$$\circ = + \quad : \quad 1 + 5 = 6$$

$$\circ = - \quad : \quad 1 - 5 = -4 \neq 5 - 1$$

$$(12 - 3) - 7 = 3 \neq 12 - (3 - 7) = 16$$

$$\circ = \div \quad : \quad 12 \div 3 = 4 \neq 3 \div 12$$

## Beispiele: 2-D, 3-D Transformationen

- Transformationen (Translationen, Rotationen, Spiegelungen) eines Körpers im 2D oder 3D Raum. Hier verknüpft  $\circ$  aufeinanderfolgende Transformationen  $\Rightarrow$  Matrixmultiplikation.

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(Aufeinanderfolgende Drehungen um die selbe Achse kommutieren)

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & -\sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix}$$

(Aufeinanderfolgende Drehungen um verschiedene Achsen kommutieren nicht)

## Beispiele: Permutationen von Objekten

- $\{A, B, C\}$  sei eine Menge von drei Objekten
- Permutationen auf dieser Menge definiert als

$$(312)\{A, B, C\} = \{C, A, B\}$$

- Hier verknüpft  $\circ$  aufeinanderfolgende Permutationen

$$(312) \circ (213)\{A, B, C\} = (312)\{B, A, C\} = \{C, B, A\}$$

# Weitere mathematische Bedingungen für Gruppen

## 1. Abgeschlossenheit bezüglich Produkt:

- Wenn  $F, G \in \{G\}$ , dann folgt  $F \circ G \in \{G\}$  und  $G \circ F \in \{G\}$
- Beachte: Daraus folgt nicht notwendigerweise Kommutativität  $F \circ G = G \circ F$
- Beispiele:
  - Die ganzen Zahlen sind abgeschlossen unter Addition, Multiplikation, Subtraktion, aber nicht unter Division
  - Die Menge der Transformationen (Translationen, Rotationen, Spiegelungen) ist abgeschlossen bezüglich aufeinanderfolgender Ausführung dieser Operationen
  - Die Menge der Permutationen ist abgeschlossen bezüglich aufeinanderfolgender Ausführung dieser Operationen

# Weitere mathematische Bedingungen für Gruppen

## 2. Assoziativität bezüglich Produkt:

- Wenn  $F, G, H \in \{G\}$ , dann folgt  $(F \circ G) \circ H = F \circ (G \circ H)$
- Beispiele:
  - Addition und Multiplikation von ganzen Zahlen ist assoziativ, nicht aber die Subtraktion.
  - Aufeinanderfolgende Translationen, Rotationen, Spiegelungen sind assoziativ.
  - Aufeinanderfolgende Permutationen sind assoziativ.

# Weitere mathematische Bedingungen für Gruppen

## 3. Existenz eines neutralen Elements:

- $\{G\}$  muss ein neutrales Element  $E$  (Identität) enthalten, für das gilt  
 $E \circ G = G \circ E = G$
- Beispiele:
  - Bei ganzen Zahlen ist das neutrale Element bezüglich Addition 0, und bezüglich Multiplikation 1.
  - Für Translationen ist das neutrale Element die Nulloperation, für Rotationen/Spiegelungen die Identität, gegeben durch die Einheitsmatrix.
  - Für Permutationen ist das neutrale Element die Nullpermutation (123).

# Weitere mathematische Bedingungen für Gruppen

## 4. Existenz von Inversen Elementen:

- Für jedes Element  $G \in \{G\}$  muss ein inverses Element  $G^{-1}$  existieren, so dass gilt  $G^{-1} \circ G = G \circ G^{-1} = E$ .
- Beispiele:
  - Bei ganzen Zahlen ist das inverse Element zu  $k$  bezüglich Addition  $-k$ .  
Keine inversen Elemente existieren bezüglich Multiplikation
  - Für Translationen ist das inverse Element -1 mal die ursprüngliche Translation,  
für Rotationen ist das inverse Element die ursprüngliche Rotation in entgegengesetzter Richtung (Inverse Matrix),  
für Spiegelungen ist das inverse Element die ursprüngliche Spiegelung selbst.
  - Zu jeder Permutation existiert eine inverse Permutation, die die ursprüngliche Reihenfolge der Objekte wiederherstellt.

# Weitere mathematische Bedingungen

## 5. Kommutativität:

- Wenn für zwei beliebige Elemente  $F, G \in \{G\}$  der Menge  $\{G\}$  die Bedingung  $F \circ G = G \circ F$  erfüllt ist, dann *kommutieren* die Elemente von  $\{G\}$ .
- Beispiele:
  - Die Addition von ganzen Zahlen ist kommutativ.
  - Translationen sind kommutativ, aufeinanderfolgende Drehungen um dieselbe Achse sind kommutativ.
  - Permutationen von  $N$  Objekten sind im allgemeinen nicht kommutativ (ausser für  $N = 2$ ). Beispielsweise

$$(312) \circ (213)\{A, B, C\} = \{C, B, A\} \neq (213) \circ (312)\{A, B, C\} = \{A, C, B\}$$

# Gruppen, Definition

- Sind für die Menge  $\{G\}$  und das Produkt  $\circ$  die Bedingungen 1–4 (Abgeschlossenheit, Assoziativität, Existenz eines neutralen Elements, Existenz inverser Elemente) erfüllt, dann bildet  $\{G\}$  (bezüglich  $\circ$ ) eine *Gruppe*.
- Ist zusätzlich Bedingung 5 (Kommutativität) erfüllt, dann bildet  $\{G\}$  eine *Abelsche Gruppe*.
- Beispiele:
  - Die ganzen Zahlen bilden unter Addition eine Abelsche Gruppe.
  - Die Translationen bilden eine Abelsche Gruppe.  
Die Rotationen bilden eine Gruppe. Rotationen um dieselbe Drehachse bilden eine Abelsche (Unter)gruppe.
  - Die Permutationen von  $N$  Objekten bilden eine Gruppe, benannt als *symmetrische Gruppe* von  $N$  Objekten. Die symmetrischen Gruppen sind im allgemeinen *nicht* Abelsche Gruppen.

# Gruppen, Notation

- Bildet die Menge  $\{G\}$  unter dem Produkt  $\circ$  eine Gruppe, so bezeichnen wir (von jetzt an)  $\{G\}$  mit  $\mathcal{G}$ .
- Die Anzahl der Objekte in  $\mathcal{G}$ , die *Ordnung* der Gruppe, wird mit  $g$  bezeichnet.  $g$  ist nicht notwendigerweise eine endliche Zahl.
- Weiterhin wollen wir die Produktnotation  $F \circ G$  mit  $FG$  abkürzen.

# Gruppen, Definition

Die Elemente einer Menge  $\{G\}$  bilden unter einer binären Operation (Produkt) eine Gruppe  $\mathcal{G}$ , falls gilt:

1.  $F, G \in \mathcal{G} \Rightarrow GF \in \mathcal{G}$  (Abgeschlossenheit)
2.  $F, G, H \in \mathcal{G} \Rightarrow (FG)H = F(GH)$  (Assoziativität)
3.  $\exists E \in \mathcal{G}$ , so dass  $EG = GE = G, \forall G \in \mathcal{G}$  (Identität)
4.  $\exists G^{-1} \in \mathcal{G}$ , so dass  $G^{-1}G = GG^{-1} = E, \forall G \in \mathcal{G}$  (inverse Elemente)

Gilt weiterhin

5.  $GH = HG, \forall G, H \in \mathcal{G}$  (Kommutativität)

dann ist  $\mathcal{G}$  eine *Abelsche Gruppe*.

# Beispiele für Gruppen

- Die ganzen Zahlen unter Addition (Abelsche Gruppe)
- Permutationen von  $N$  Objekten (symmetrische Gruppen  $\mathcal{S}_3$ )
- Zyklische Gruppen:  $\{x^k; 0 \leq k \leq g - 1\}$  ( $x^g = x^0, x^{g+1} = x^1$ , etc.)
- Transformationen von 3-D Objekten (Punktgruppen)

## Beispiel: Permutationen von drei Objekten

- Gegeben sein eine Menge von drei Objekten  $\{X, Y, Z\}$
- Permutationen dieser drei Objekte definiert durch sechs Permutationsoperatoren  $(ijk)$

$$(123)\{X, Y, Z\} = E\{X, Y, Z\} = \{X, Y, Z\}$$

$$(312)\{X, Y, Z\} = A\{X, Y, Z\} = \{Z, X, Y\}$$

$$(231)\{X, Y, Z\} = B\{X, Y, Z\} = \{Y, Z, X\}$$

$$(132)\{X, Y, Z\} = C\{X, Y, Z\} = \{X, Z, Y\}$$

$$(321)\{X, Y, Z\} = D\{X, Y, Z\} = \{Z, Y, X\}$$

$$(213)\{X, Y, Z\} = F\{X, Y, Z\} = \{Y, X, Z\}$$

- Die Menge der sechs Permutationsoperatoren  $\{E, A, B, C, D, F\}$  bildet die symmetrische Gruppe  $\mathcal{S}_3$  (bezüglich aufeinanderfolgendes Ausführen der Permutationen)

⇒ **Multiplikationstabelle**

# Multiplikationstabelle

$\mathcal{S}_3$	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	F	C	D
B	B	E	A	D	F	C
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	C	B	E	A
F	F	C	D	A	B	E

- Jede Reihe/Spalte ist eine permutierte Liste der Elemente von  $\mathcal{S}_3$
- Die Produkte  $E$  liegen symmetrisch (auch für nicht Abelsche Gruppen)
- Assoziativität ist erfüllt
- $\mathcal{S}_3$  ist eine (nicht Abelsche) Gruppe der Ordnung 6

# Multiplikationstabelle, Untergruppen

$\mathcal{S}_3$	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	F	C	D
B	B	E	A	D	F	C
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	C	B	E	A
F	F	C	D	A	B	E

- $\mathcal{S}_3$  enthält *Untergruppen*, z.B.  
 $\{E, A, B\}$  (Ordnung 3), und  
 $\{E, C\}, \{E, D\}, \{E, F\}$  (alle Ordnung 2 und *isomorph* zueinander)
- *Untergruppen erfüllen alle Kriterien einer Gruppe.*
- *Verschiedene Untergruppen haben nur die Identität  $E$  gemeinsam.*

# Untergruppen, Satz von Lagrange

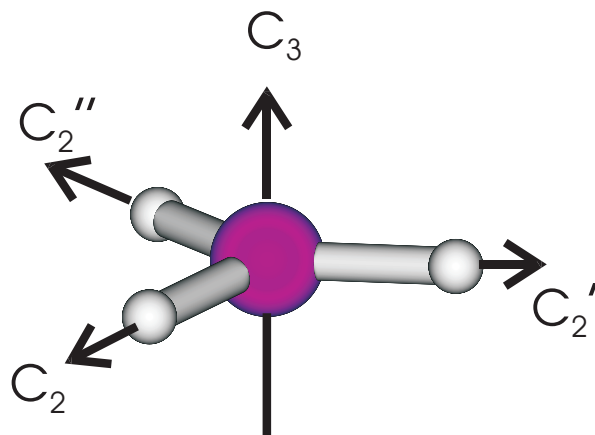
Die Ordnung  $h$  einer Untergruppe  $\mathcal{H}$  von  $\mathcal{G}$  muss ein Divisor der Ordnung  $g$  von  $\mathcal{G}$  sein, d.h.  $g/h = k$ , wobei  $k$  eine ganze Zahl sein muss.

Beweis:

- $\mathcal{H} = \{A_1, A_2, \dots, A_h\}$  sei Untergruppe von  $\mathcal{G}$
- Mit Element  $B_1 \in \mathcal{G}, B_1 \notin \mathcal{H}$  lassen sich  $h$  Elemente  $\{B_1A_1, B_1A_2, \dots, B_1A_h\} \notin \mathcal{H}$  von  $\mathcal{G}$  generieren (Coset)
- Mit dem nächsten Element  $B_2 \in \mathcal{G}, B_2 \notin \mathcal{H}, B_2 \notin \{B_1A_1, B_1A_2, \dots, B_1A_h\}$  lassen sich  $h$  weitere Elemente erzeugen, die weder in  $\mathcal{H}$ , noch im Coset  $\{B_1A_1, B_1A_2, \dots, B_1A_h\}$  liegen
- Weiter so, bis all Elemente von  $\mathcal{G}$  erzeugt sind (Anzahl Elemente nimmt immer um  $h$  zu)  $\Rightarrow h$  ist Divisor von  $g$ , q.e.d.

# Die $\mathcal{D}_3$ Gruppe

AB<sub>3</sub>-Molekül



$\mathcal{D}_3$	E	$C_3$	$C_3^2$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$
E	E	$C_3$	$C_3^2$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	E	$C_2''$	$C_2$	$C_2'$
$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3$	$C_2'$	$C_2''$	$C_2$
$C_2$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$	E	$C_3$	$C_3^2$
$C_2'$	$C_2'$	$C_2''$	$C_2$	$C_3^2$	E	$C_3$
$C_2''$	$C_2''$	$C_2$	$C_2'$	$C_3$	$C_3^2$	E

Multiplikationstabelle identisch zu  $\mathcal{S}_3 \Rightarrow \mathcal{D}_3$  ist zu  $\mathcal{S}_3$  isomorph.

# Gruppenstrukturen

- Wie viele verschiedene Gruppenstrukturen (Gruppen mit verschiedener Multiplikationstabelle) einer gegebenen Ordnung  $g$  existieren ?
- Falls  $g$  eine Primzahl ist: **nur eine**, isomorph zur zyklischen Gruppe der Ordnung  $g$   $\{x^k; 0 \leq k \leq g - 1\}$  (Abelsche Gruppe)
- Für  $g = 4$  existieren zwei Gruppenstrukturen, die zyklische Gruppe der Ordnung 4 und die Vierergruppe. Beides sind Abelsche Gruppen.

	E	A	B	C		E	A	B	C
E	E	A	B	C	E	E	A	B	C
A	A	B	C	E	A	A	E	C	B
B	B	C	E	A	B	B	C	E	A
C	C	E	A	B	C	C	B	A	E

- Für  $g = 6$  existieren Gruppenstrukturen, die zyklische Gruppe der Ordnung 6 und die symmetrische Gruppe  $\mathcal{S}_3$ .
- Für  $g = 8$  existieren 3 Gruppenstrukturen.

## Nebenklassen (Cosets)

- Falls  $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$ , und  $G \notin \mathcal{H}$ , aber  $G \in \mathcal{G}$ , dann ist  $G\mathcal{H}$  ein *linkes Coset*, und  $\mathcal{H}G$  ein *rechtes Coset* von  $\mathcal{G}$  relativ zu  $\mathcal{H}$ .
- **Beispiel  $\mathcal{S}_3$ :** Untergruppe  $\mathcal{H}$  sei  $\mathcal{H} \equiv \{E, C\}$ ,  $G$  sei  $A$ . Linkes Coset  $A\mathcal{H} = \{A, F\}$ , rechtes Coset  $\mathcal{H}A = \{A, D\}$   
 $\Rightarrow$  *Linkes und rechtes Coset sind im allgemeinen verschieden.*
- Linkes Coset  $B\mathcal{H} = B\{E, C\} = \{B, D\}$   
 $\mathcal{H} \equiv \{E, C\}$ ,  $A\mathcal{H} = \{A, F\}$ ,  $B\mathcal{H} = \{B, D\}$   
zerlegen  $\mathcal{S}_3$  in drei *disjunkte* Untermengen.
- **Allgemein:** Ein Coset  $G\mathcal{H}$   $G \neq E$  hat keine Elemente gemeinsam mit  $\mathcal{H}$ .
- Cosets  $G\mathcal{H}$  und  $F\mathcal{H}$  mit  $G \neq F$  haben keine Elemente gemeinsam (sind disjunkt).
- Kein Element tritt mehr als einmal auf in einem gegebenen Coset.

# Klassen von zueinander konjugierten Elementen

## Ähnlichkeitstransformation:

$G, X \in \mathcal{G}$  seien zwei Elemente der Gruppe  $\mathcal{G}$ . Das Element  $H = XGX^{-1}$  liegt innerhalb von  $\mathcal{G}$  (Ähnlichkeitstransformation).

$H$  ist dann *konjugiert* zu  $G$ .

### Eigenschaften:

- Jedes Element ist zu sich selbst konjugiert:

$\exists X \in \mathcal{G}$ , so dass  $G = XGX^{-1}, \forall G \in \mathcal{G}$

**Beweis:**  $GG^{-1} = E = XGX^{-1}G^{-1} = (XG)(GX)^{-1}$ , q.e.d.

Dies ist erfüllt für alle Elemente  $X$ , die mit  $G$  kommutieren (z.b.  $E$ )

- Wenn gilt, dass  $H$  konjugiert ist zu  $G$ , gilt auch, dass  $G$  konjugiert ist zu  $H$ .

$\exists X \in \mathcal{G}$  mit  $H = XGX^{-1}$ , dann folgt daraus  $\exists Y \in \mathcal{G}$  mit  $G = YHY^{-1}$

**Beweis:**  $YHY^{-1} = X^{-1}HX = X^{-1}XGX^{-1}X = G$ , q.e.d.

- Wenn  $G$  zu  $H$  und  $F$  konjugiert ist, dann ist auch  $H$  zu  $F$  konjugiert.

(Beweis als Übung)

Eine Untermenge von  $\mathcal{G}$ , in der alle Elemente zueinander konjugiert sind, wird als *Klasse* bezeichnet.

## Beispiel: Klassen in $\mathcal{S}_3$

Unter Benutzung der Multiplikationstabelle für  $\mathcal{S}_3$  erhält man:

- $EEE^{-1} = E, AEA^{-1} = E, \dots$   
 $E$  bildet eine Klasse der Ordnung 1 für sich allein (gilt immer).
- $EAE^{-1} = AAA^{-1} = BAB^{-1} = A,$   
 $CAC^{-1} = DAD^{-1} = FAF^{-1} = B$   
 $\{A, B\}$  bildet eine Klasse der Ordnung 2.
- $ECE^{-1} = CCC^{-1} = C,$   
 $BCB^{-1} = FCF^{-1} = D,$   
 $ACA^{-1} = DCD^{-1} = F$   
 $\{C, D, F\}$  bildet eine Klasse der Ordnung 3.
- $\mathcal{S}_3$  enthält somit *drei* Klassen der Ordnung 1, 2, und 3 ( $1 + 2 + 3 = 6$ ).  
Die Ordnungen der Klassen sind *Divisoren* der Ordnung der Gruppe.
- **Für Abelsche Gruppen gilt:**  $XGX^{-1} = G$ , und somit folgt aus  $H = XGX^{-1}$  unmittelbar  $H = G$ .  
Bei Abelschen Gruppen bildet jedes Element eine Klasse für sich allein.