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 Ganze Zahlen mit binärer arithmetischer Operation:

$$
\begin{array}{lcl}
\circ = + & : & 1 + 5 = 6 \\
\circ = - & : & 1 - 5 = -4 \neq 5 - 1 \\
 & & (12 - 3) - 7 = 3 = \neq 12 - (3 - 7) = 16 \\
\circ = \div & : & 12 \div 3 = 4 \neq 3 \div 12
\end{array}
$$

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 aufeinanderfogender Ausführung dieser Operationen
  - Die Menge der Permutationen ist abgeschlossen bezueglich aufeinanderfogender 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 Addtion 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 Addtion $-k$. 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 beliegige 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 bezeichen wir (von jetzt an) $\{G\}$ mit $\mathscr{G}$.
- Die Anzahl der Objekte in $\mathscr{G}$, 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 $\mathscr{G}$, falls gilt:

1. $F, G \in \mathscr{G} \Rightarrow GF \in \mathscr{G}$ (Abgeschlossenheit)

2. $F, G, H \in \mathscr{G} \Rightarrow (FG)H = F(GH)$ (Assoziativität)

3. $\exists E \in \mathscr{G}$, so dass $EG = GE = G, \forall G \in \mathscr{G}$ (Identität)

4. $\exists G^{-1} \in \mathscr{G}$, so dass $G^{-1}G = GG^{-1} = E, \forall G \in \mathscr{G}$ (inverse Elemente)

Gilt weiterhin

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

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

Beispiele für Gruppen

- Die ganzen Zahlen unter Addition (Abelsche Gruppe)
- Permutationen von N Objekten (symmetrische Gruppen $\mathscr{S}_3$)
- 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)

$$
\begin{aligned}
(123)\{X, Y, Z\} &= E\{X, Y, Z\} = \{X, Y, Z\} \\
(312)\{X, Y, Z\} &= A\{X, Y, Z\} = \{Z, X, Y\} \\
(231)\{X, Y, Z\} &= B\{X, Y, Z\} = \{Y, Z, X\} \\
(132)\{X, Y, Z\} &= C\{X, Y, Z\} = \{X, Z, Y\} \\
(321)\{X, Y, Z\} &= D\{X, Y, Z\} = \{Z, Y, X\} \\
(213)\{X, Y, Z\} &= F\{X, Y, Z\} = \{Y, X, Z\}
\end{aligned}
$$

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

$\Rightarrow$ Multiplikationstabelle

Multiplikationstabelle

$\mathscr{S}_3$	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 $\mathscr{S}_3$
- Die Produkte E liegen symmetrisch (auch für nicht Abelsche Gruppen)
- Assoziativität ist erfüllt
- $\mathscr{S}_3$ ist eine (nicht Abelsche) Gruppe der Ordnung 6

Multiplikationstabelle, Untergruppen

$\mathscr{S}_3$	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

- $\mathscr{S}_3$ 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

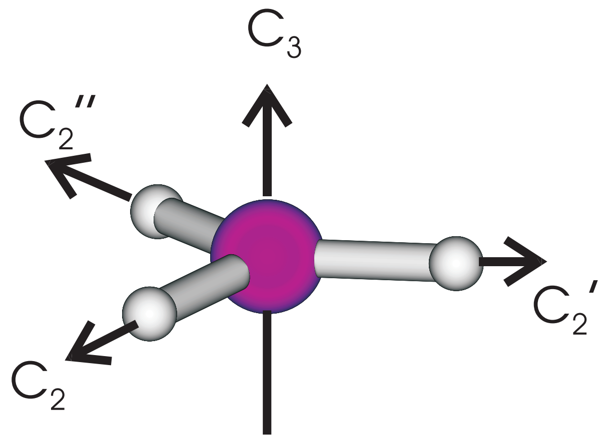
Die Ordnung h einer Untergruppe $\mathscr{H}$ von $\mathscr{G}$ muss ein Divisor der Ordnung g von $\mathscr{G}$ sein, d.h. $g/h = k$, wobei k eine ganze Zahl sein muss.

Beweis:

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

Die $\mathscr{D}_3$ Gruppe

AB$_3$-Molekül



$\mathscr{D}_3$	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 $\mathscr{S}_3 \Rightarrow \mathscr{D}_3$ ist zu $\mathscr{S}_3$ *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	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

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

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

- Für $g = 8$ existieren 3 Gruppenstrukturen.

Nebenklassen (Cosets)

- Falls $\mathscr{H} \subset \mathscr{G}$, und $G \notin \mathscr{H}$, aber $G \in \mathscr{G}$, dann ist $G\mathscr{H}$ ein *linkes Coset*, und $\mathscr{H}G$ ein *rechtes Coset* von $\mathscr{G}$ relativ zu $\mathscr{H}$.

- **Beispiel** $\mathscr{S}_3$**:** Untergruppe $\mathscr{H}$ sei $\mathscr{H} \equiv \{E, C\}$, G sei A.
Linkes Coset $A\mathscr{H} = \{A, F\}$, rechtes Coset $\mathscr{H}A = \{A, D\}$
$\Rightarrow$*Linkes und rechtes Coset sind im allgemeinen verschieden*.

- Linkes Coset $B\mathscr{H} = B\{E, C\} = \{B, D\}$
$\mathscr{H} \equiv \{E, C\}, A\mathscr{H} = \{A, F\}, B\mathscr{H} = \{B, D\}$
zerlegen $\mathscr{S}_3$ in drei *disjunkte* Untermengen.

- **Allgemein:** Ein Coset $G\mathscr{H}$ $G \neq E$ hat keine Elemente gemeinsam mit $\mathscr{H}$.

- Cosets $G\mathscr{H}$ und $F\mathscr{H}$ 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:

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

Eigenschaften:

- Jedes Element ist zu sich selbst konjugiert:
  $\exists X \in \mathscr{G}$, so dass $G = XGX^{-1}, \forall G \in \mathscr{G}$
  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.
  $\exists X \in \mathscr{G}$ mit $H = XGX^{-1}$, dann folgt daraus $\exists Y \in \mathscr{G}$ 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 $\mathscr{G}$, in der alle Elemente zueinander konjugiert sind, wird als *Klasse* bezeichnet.

Beispiel: Klassen in $\mathscr{S}_3$

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

- $EEE^{-1} = E, AEA^{-1} = E, \ldots$
  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.

- $\mathscr{S}_3$ 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.