群の定義と化学との関わり

☆ 置換

A：行列，a_{ij}：Aのij成分

$$\det A = \prod_{S_n \in \sigma} \mathrm{sgn}(\sigma) a_{1\sigma_1} a_{2\sigma_2} a_{3\sigma_3} \cdots$$

σ：置換，sgn：符号関数

例 $S_3 \in \sigma$，S_3：すべての3次置換

- 奇置換（奇数個の互換の積）

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

- 偶置換（偶数個の互換の積）

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}}_{\text{恒等置換}(1_n)}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

○ 置換の積 $\sigma\tau$

$\sigma, \tau \in S_n$

$\sigma\tau(i) = \sigma(\tau(i))$

○ 逆置換 σ^{-1}

$\sigma^{-1}\sigma = \sigma\sigma^{-1} = 1_n$

$\sigma^{-1} \in S_n$

} $\sigma \in S_n$について積の演算ができる

☆ 剰余類

自然数 a, n, r，整数q

$$a = qn + r \quad (0 \leq r < n)$$

異なる自然数 a', r'，整数q

$$a' = q'n + r' \quad (0 \leq r' < n)$$

余りが同じ値（$r = r'$）のとき

$$a \equiv a' \mod n$$ （aとa'は、nを法として合同である）

nを法としてaと合同となる自然数の集合$[a]$

$$[a] = \{a + kn ; k \in \mathbb{Z}\} = a + n\mathbb{Z}$$ とおく

（$\mathbb{Z}$：整数全体）

$[a]$はnを法とした剰余類と呼ばれる。

例）$[3] = \{\cdots, -2n+3, -n+3, 3, n+3, 2n+3, \cdots\}$

和を定義

$$[a] + [b] = [a + b]$$

結合法則

$$([a] + [b]) + [c] = [a] + ([b] + [c])$$

交換法則

$$[a] + [b] = [b] + [a]$$

成立

$[0] = n\mathbb{Z}$とすると，$[a] + [0] = [0] + [a] = [a]$

$-[a] = [-a]$とすると $[a] + \{-[a]\} = [a - a] = [0]$

剰余類同士で和の演算ができる

☆「群」の定義

Cayleyによる定義

集合Gの2つの元 a, b に対して、$a \times b \in G$ が与えられており、

(i) 結合法則 $a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$ が成立する

(ii) すべての $a \in G$ に対して、$e \times a = a \times e = a$ となる単位元 $e \in G$ が存在する

(iii) 各 $a \in G$ に対して、$a^{-1} \times a = a \times a^{-1} = e$ となる逆元 $a^{-1} \in G$ が存在する

とき、集合Gを群と呼ぶ。

☆ 群の性質

- $e \in G$ はすべての $a \in G$ に対して一意的に決まる
- $a^{-1} \in G$ はそれぞれの $a \in G$ に対して、一意的に決まる
- $(ab)^{-1} = b^{-1}a^{-1}$
- 交換法則 $ab = ba$ が成立する群と成立しない群に分けられる。

　成立 → 可換群（アーベル群）

　不成立 → 非可換群

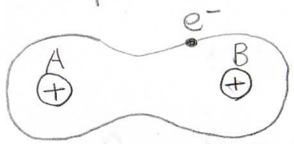
例）置換は非可換

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

☆ 群論と化学

分子軌道法



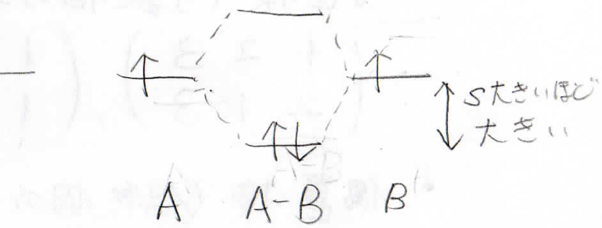
$$\varphi = C_A\phi_A + C_B\phi_B$$

$$\alpha = \int \phi_A \hat{H} \phi_A dV = \int \phi_B \hat{H} \phi_B dV$$

$$\beta = \int \phi_A \hat{H} \phi_B dV = \int \phi_B \hat{H} \phi_A dV$$

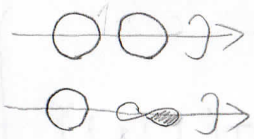
$$S = \int \phi_A \phi_B dV$$

$$E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$



$S \neq 0$ となるためには、ϕ_A と ϕ_B がABを結ぶ軸に関して同じ対称性を持つ必要がある

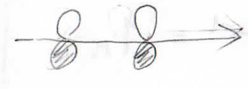
例）　σ結合



軸が回転しても同じ

元と重なる操作
＝対称操作

π 結合



軸を180°回すと位相が反転

対称でない

$S = 0$

「ある分子に対して可能なすべての対称操作を群として分類すると、相互作用がわかりやすい！