

群論と結晶場

1. 対称要素と対称操作

分子或は結晶には、ある場所である操作を行うと元の形と区別がつかなくなることがある。このとき、ある操作を「対称操作」といい、その場所には「対称要素」という。

対称要素	記号	対称操作
回転軸	C_n	その軸の周りの $2\pi/n$ 回転
対称面	σ	その平面に対する鏡映(反射)
対称心	i	その点に関する反転
回映軸	S_n	その軸の周りの $2\pi/n$ 回転、つづいてそれに直交する平面での鏡映

補助記号

v : 主軸(一般に z 軸) を含む対称面を持つ

h : 主軸(一般に z 軸) に直交する対称面を持つ

d : 二面体面

右図のような物体(NH_3 etc)について考えてみる

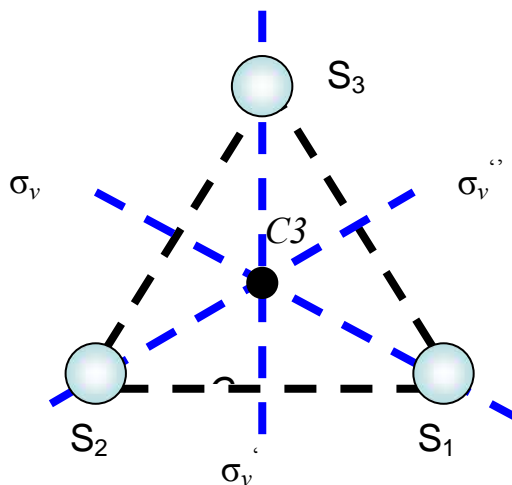
中心にある C_3 の対称操作を施すと、

$S_1 \Rightarrow S_2$ 、 $S_2 \Rightarrow S_3$ 、 $S_3 \Rightarrow S_1$ に移動

これを行列とベクトルで表現すると

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 \\ S_3 \\ S_1 \end{pmatrix}$$

対称操作は行列で表現される



このような対称操作の集まりは群を形成する

演習

1. H_2O 分子に存在する対称操作を挙げよ
2. CH_4 分子に存在する対称操作を挙げよ

2. 群(Group)の定義

定義

1. 要素：群を構成するもので、恒等操作を含めた対称操作
2. 集合：群は要素の集合で、有限群と無限群に区別される
3. 操作の組み合わせ：1回にただ2つの操作の掛け算をする
4. 一義性：操作の掛け算は必ず1つの操作を与える
5. 閉じている：要素の積に結果は必ずその群の要素の中に発見される
6. 結合則： $A(BC)=(AB)C$
7. 単位要素： $EA=AE=A$ となる E がその群の中にある
8. 逆要素： $AA^{-1}=A^{-1}A=E$ となる A^{-1} がその群の中にある

ここで、

部分群：群の中に別群がある場合

群の位数：要素の数

例 NH₃分子(前述の例と同じ)

点群： C_{3v}

対称操作： $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$

位数：6

C_3, C_3^2 の組、 $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ の組のような類似の群を類という

類の一般論

群の要素の中の任意の要素を X とする。

X による要素 A の相似変換を施すと、

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

となる B が必ずある。 A と B は共役であるという。

1. 全ての要素は自分自身に共役である
2. A は B に共役であるならば、 B は A に共役である
3. A が C と共役、 B が C と共役なら、 A と B も共役である

1つの群の中で互いに共役な要素の集合を類という

演習

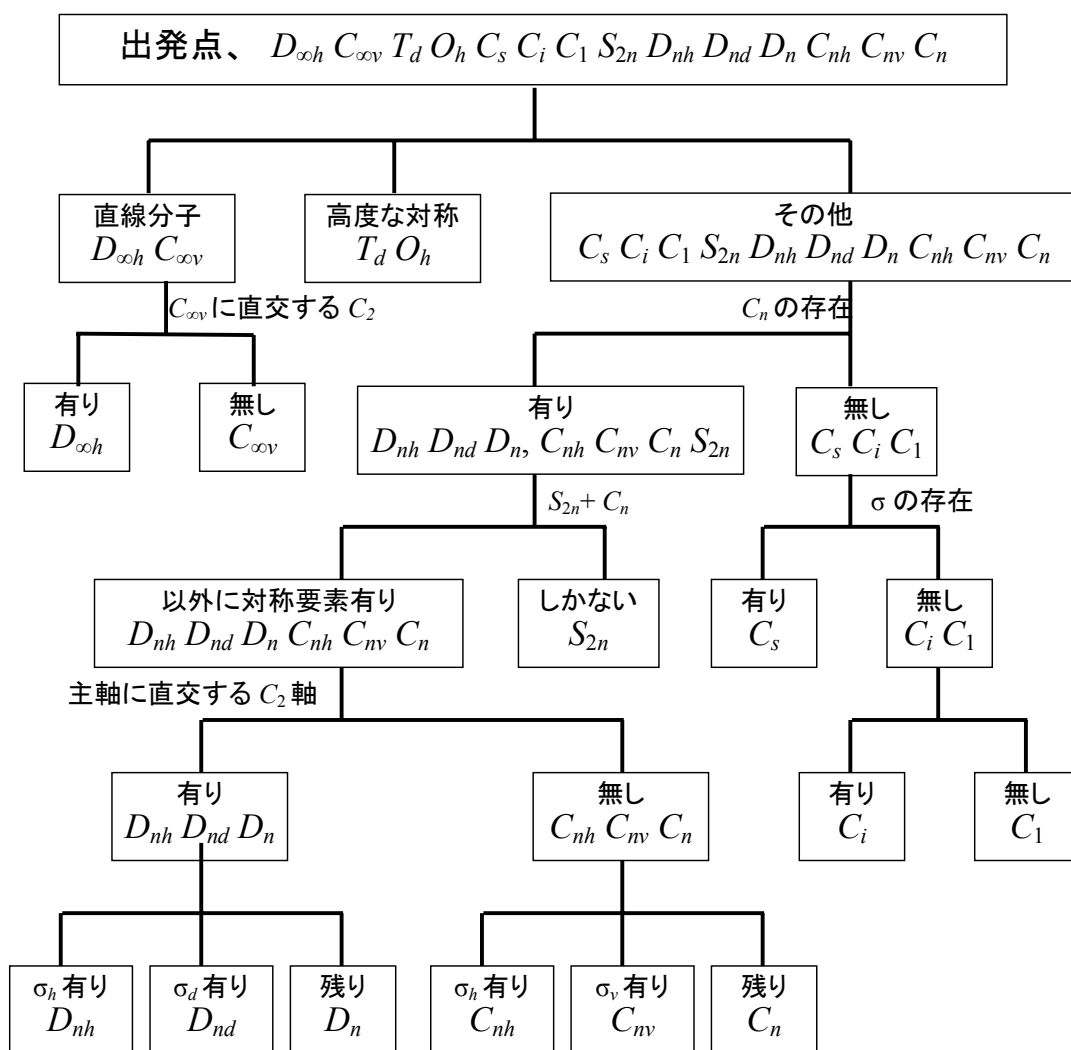
1. ゼロと正負全部の整数からなる集合を考える。操作の掛け算を「足し算」とすると、この集合は群を形成するか
2. 1の問いで、操作の掛け算を「掛け算」とするとどうなるか
3. σ_v と σ_v' が互いに共役であることを示せ

3. 点群

どのような対称操作によっても移動しない共通の点を有するものに存在する対称操作の集合を点群という

点群を表す記号：Shönflies の記号

- C_n 群、 D_n 群、 C_{nv} 群、 C_{nh} 群、
- D_{nh} 群、 D_{nd} 群、 S_n 群、
- 多面体群 (T 、 T_h 、 T_d 、 O 、 O_h) など



演習

1. H_2O 、 CH_4 、 PF_5 (三方両錐)の点群は何か
2. 次の点群のそれぞれに、下記に示した対称操作を加える(或は削除)ことによってどんな点群が得られるか

C_{3v} の全ての対称操作を書き表す表

群の表現	対称操作					
Γ	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''

Γ : 群に可能な表現という。

一般的には Γ : を使うが、点群については Mulliken の記号(後述) を使う

それぞれの対称操作は下記のような行列となる

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_v'' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

行列の対角要素の和を **指標**(character)という

C_{3v} の指標表は

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
Γ	3	0	0	1	1	1

演習

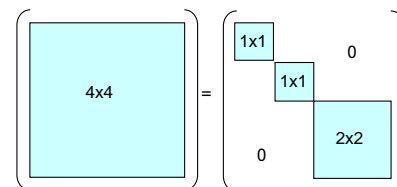
1. H_2O 、 CH_4 、 PF_5 (三方両錐)の点群の可約表現の指標表を作れ

可約表現と既約表現

右図のように行列要素がブロック対角化されていない行列を可約表現という

ブロック対角化された個右々の行列を既約表現という

簡約: 可約表現を既約表現にすること



簡約化の方法 (難しい方法):

A : 可約行列、 X : A と同じ次元の行列、 B : A の対角化行列、 E : A と同じ次元の単位行列とすると、

$$X^{-1}AX=B \quad \text{ユニタリー変換、ただし、} X^{-1}X=E$$

行列 B は簡約されたブロック対角化行列となる。

X と X^{-1} を見つけるのが難しい

この方法を C_{3v} の簡約化してみる(途中がややこしいので、結果だけを示す)

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Γ_2	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

ただし、 X として

$$X = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(-\frac{1}{\sqrt{3}}-1) & \frac{1}{2}(-\frac{1}{\sqrt{3}}+1) & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{2}(-\frac{1}{\sqrt{3}}+1) & \frac{1}{2}(-\frac{1}{\sqrt{3}}-1) & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

簡約化された表現の指標表を作ると

	C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0	0
Γ	3	0	0	1	1	1	1

指標の足し算と引き算より、

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_3$$

であることがわかる

簡約表現の性質

簡約表現を、 $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$ とすると、

1. 表現行列の次元を l 、点群の位数を h とすると、

$$\sum_{i=1}^n l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_n^2 = h$$

2. $\sum_{k=1}^h [\chi_i(R_k)]^2 = h$

3. $\sum_{k=1}^h \chi_i(R_k) \chi_j(R_k) = 0 \quad (i \neq j)$

4. ある表現の中で同じ類に属する表現行列の指標は等しい

5. 点群に可能な簡約表現の数は、その類の数に等しい

これらの性質を C_{3v} について確かめてみる

1番目の性質
 Γ_1 と Γ_2 の次元は1、
 Γ_3 の次元は2である
 ので
 $1^2+1^2+2^2=6$

2番目の性質
 $2^2+(-1)^2+(-1)^2+0^2+0^2+0^2=6$

3番目の性質
 $1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) = 0$

4番目の性質

5番目の性質
 C_3 と C_3^2 、並びに σ_v 、 σ_v' 及び σ_v'' はそれぞれ同じ類である
 類の数=簡約表現の数=3

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	-1	-1	-1
3	2	-1	-1	0	0	0

演習

1. H_2O 、 CH_4 、 PF_5 (三方両錐)の点群の簡約表現について、1~5の簡約表現の性質を確かめよ

既約表現の記号

Mulliken の記号

1. 一次元既約表現は、 A or B で表す
 主軸の回転に対して対称の場合 A (指標が 1)
 主軸の回転に対して反対称の場合 B (指標が -1)
 主軸に垂直な C_2 軸 (D 対称) や主軸に平行な σ 面をもつとき、
 対称=下付数字 1
 反対称=下付数字 2
2. 二次元既約表現は、 E で表す
 三次元既約表現は、 T で表す
 下付数字は数学的に決めるが複雑なので、任意と考がえてよい
3. 肩付き符号 ($'$)、($''$) は、主軸に垂直な σ_h 面に対して表し、
 対称 = ($'$)
 反対称 = ($''$)
4. 反転 (i) に対して、
 対称 = 下付(g)
 反対称 = 下付 (u)

表としてまとめると、

指数表の Mulliken の記号				
記号	次元			
A, B	1			
E	2			
$T(F)$	3			
	記号			
	C_n	C_2' 又は $\sigma_v(\sigma_d)$	σ_v	i
対称	A	1	'	g
反対称	B	2	''	u

指標表による可約表現の簡約化

可約表現を $\Gamma = a_1\Gamma_1 + a_2\Gamma_2 + \dots + a_n\Gamma_n$ とする

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{k=1}^h g_k \chi_i(R_k) \chi(R)$$

h : 群の位数 (指標表の対称要素の合計数)

g_k : 対称操作 (R_k) の類の次数 (指標表の対称操作の前にある数)

$\chi_i(R_k)$: 指標表の対称操作 (R_k) の指標

$\chi(R)$: 可約表現の対称操作 (R) の指標

C_{3v} について既約表現の係数を求める

まず、既約表現と可約表現の指標表を類毎にまとめ直すと、

既約表現				可約表現			
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1	Γ	3	0	1
A_2	1	1	-1				
E	2	-1	0				

上記の関係式を使うと、

$$A_1 \quad a_1 = \{1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1\} / 6 = 1$$

$$A_2 \quad a_2 = \{1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times (-1) \times 1\} / 6 = 0$$

$$E \quad a_3 = \{1 \times 2 \times 3 + 2 \times (-1) \times 0 + 3 \times 0 \times 1\} / 6 = 1$$

$$\therefore \Gamma = A_1 + E$$

このようにすると、

「対称操作行列の具体的な中身を知る必要はない」

ということができ、可約表現を簡約化できる

指標表の見方

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x,y), (R_x, R_y), (x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

右の領域 - 基底となる関数

基底: 群のある表現 (Γ_1, A_1 など) を満足する関数やベクトル

x, y, z : 座標、 $x \Rightarrow p_x, y \Rightarrow p_y, z \Rightarrow p_z$

$$x^2 + y^2 \Rightarrow d_{x^2+y^2}, \quad 2z^2 - x^2 - y^2 \Rightarrow d_{z^2}$$

$$xy \Rightarrow d_{xy}, \quad xz \Rightarrow d_{xz}, \quad yz \Rightarrow d_{yz}$$

R : 添え字で示した軸周りの回転

演習

1. H_2O 、 CH_4 、 PF_5 (三方両錐)の点群の可約表現を上記の方法で簡約せよ
2. ベンゼン、フェロセンの点群の可約表現を上記の方法で簡約せよ

直積

Γ_i と Γ_j を群の既約表現とすると、直積とは $\Gamma_i\Gamma_j$ (或は $\Gamma_i \times \Gamma_j$) で表される。

ここで、可約表現の類 k の指標 χ_k については

$$\chi_k' = \chi_{ik} \chi_{jk}$$

の関係がある。

既約表現の直積はその既約表現の線形結合で表現できる。

$$\Gamma_i \Gamma_j = \sum_l n_l \Gamma_l$$

C_{3v} の例

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
A_1A_2	1	1	-1	A_2
A_1E	2	-1	0	E
A_2E	2	-1	0	E
A_1A_2E	2	-1	0	E
EE	4	1	0	A_1+A_2+E

量子力学における直積の重要性

$$\int \phi_a \phi_b d\tau$$

この積分がゼロでないのは、非積分関数とその分子の属する群の全ての操作のもとで不変でなければならない。このとき、この関数はその群の全対称表現の基底をなすという。

定理

直積表現 $\Gamma_i\Gamma_j$ は、既約表現 Γ_i が既約表現 Γ_j に等しいときのみ、全対称表現を含んでいる。

非ゼロ行列要素の同定

エネルギー積分、 $\int \psi_i H \psi_j d\tau$ は ψ_i と ψ_j が、その分子の点群の同じ既約表現に属するときのみゼロでない。 H が対称表現であるから。

演習

- C_{4v} 点群において、 A_1A_2 、 B_1E 、 A_1EB_2 、 EE の直積の指標を書き、それを簡約せよ
- D_{6h} 点群において、 $A_{1g}B_{1g}$ 、 $A_{1u}A_{1u}$ 、 $E_{1g}B_{2g}A_{2u}E_{1u}$ の直積の指標を書き、それを簡約せよ

4. 群論と分子軌道法

LCAO-分子軌道法の一般論

n 個の原子軌道 ϕ_i からなる MO を $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n$ で近似する。

$$\text{Schrödinger 方程式、} \mathbf{H}\psi = E\psi, \quad \therefore E = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

クーロン積分 : $H_{ii} = \int \phi_i \mathbf{H} \phi_i d\tau$ 、共鳴積分 : $H_{ij} = \int \phi_i \mathbf{H} \phi_j d\tau$ 、重なり積分 :

$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$ と定義して、

係数 c_i についての変分法 ($\partial E / \partial c_i = 0$)、を適用すると

次の永年方程式が得られる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

演習

1. Schrödinger 方程式から変分法を経て永年方程式が得られるまでの過程を示せ

Hückel 近似

i 番目と j 番目の原子が隣り合っていないとき $H_{ij} = \int \phi_i \mathbf{H} \phi_j d\tau = 0$ 、重なり積分は $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij}$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

この永年方程式を適当な変換をして、ブロック対角化をして E を求める。

群論の教えるところでは、

「共鳴積分と重なり積分がゼロにならないのは ψ_i と ψ_j が同じ表現に属しているとき」

このとき永年方程式のブロック対角化に群論を適用できる

演習

1. ベンゼンの π 電子系に Hückel 近似を適用した場合に得られる永年方程式を示せ

NH₃ 分子の MO の作り方

NH₃ 分子 : C_{3v} 対称

用いる原子軌道

N 原子 : 2s、2p_x、2p_y、2p_z

H 原子 : 1s

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v		
A ₁	1	1	1	z	x ² +y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	R _z	
E	2	-1	0	(x,y),(R _x ,R _y)	(x ² -y ² ,xy)(xz,yz)

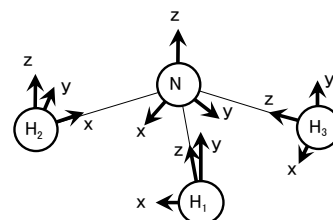
前述したように、NH₃ 分子の可約表現は、Γ=A₁+E に簡約できる
右図のように各原子の座標軸をとる

N の原子軌道について

2s^N は全対称 (どの対称操作によっても不変) であるから ⇒ A₁

2p_z^N も全対称 ⇒ A₁

2p_x^N と 2p_y^N は組になっているから ⇒ E



H の原子軌道について

これまでの例から、Γ(s^{H1}、s^{H2}、s^{H3})=A₁+E

3 つの H 原子のどの組み合わせが A₁ と E になるかを考える

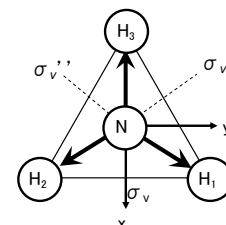
3 つの H の 1s 軌道を 3 つのベクトルと考える

A₁ (全対称関数) ⇒ c₁ (s^{H1}+s^{H2}+s^{H3})

E は xy 軸方向のベクトルと同じ表現であるから、

$$E \begin{cases} x \text{ 軸方向対称関} \Rightarrow c_2(s^{H2}/2+s^{H3}/2-s^{H1}) \\ y \text{ 軸方向対称関} \Rightarrow c_3(s^{H3}-s^{H2}) \end{cases}$$

係数 c_i は規格化よりもとめられる。



分子軌道の形

規格化された対称関数

	水素原子	窒素原子
A ₁ 表現	$\psi_z=(1/3)^{1/2}(s^{H1}+s^{H2}+s^{H3})$	2s ^N 、2p _z ^N
E 表現	$\psi_x=(1/6)^{1/2}(s^{H2}+s^{H3}-2s^{H1})$ $\psi_y=(1/2)^{1/2}(s^{H3}-s^{H2})$	2p _x ^N 2p _y ^N

このような MO を対称性適応線形結合(symmetry-adapted linear combination, SLAC)という

演習

1. 上記の係数、c₁、c₂、c₃ を求める過程を示せ。

この SLAC を用いて永年方程式を作る

永年方程式

	A ₁			E		E	
	s	p _z	ψ _z	p _x	ψ _x	p _y	ψ _y
s	α _s -E	0	β ₁	0	0	0	0
p _z	0	α _p -E	β ₂	0	0	0	0
ψ _z	β ₁	β ₂	α _H -E	0	0	0	0
p _x	0	0	0	α _p -E	β ₃	0	0
ψ _x	0	0	0	β ₃	α _H -E	0	0
p _y	0	0	0	0	0	α _p -E	β ₃
ψ _y	0	0	0	0	0	β ₃	α _H -E

ただし、α=H_{ii}、β=H_{ij}

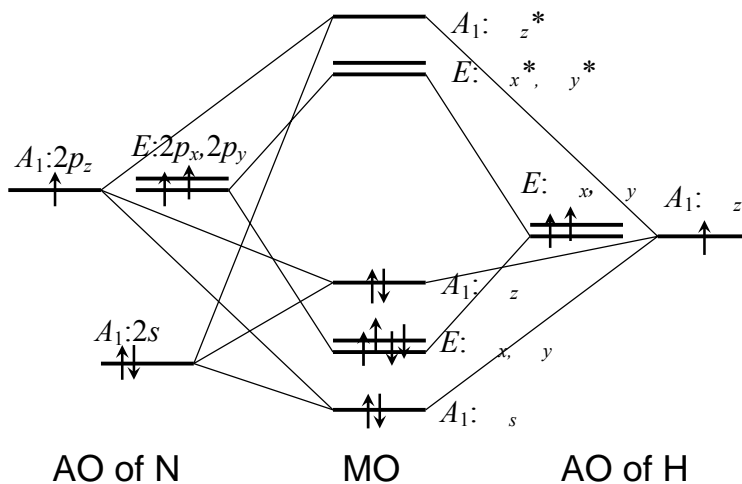
分子軌道関数

A₁ 表現 ψ₁=c₁(2s^N)+c₂(2p_z^N)+c₃(1/3)^{1/2}(s^{H1}+s^{H2}+s^{H3})

E 表現 ψ₂=c₂(2p_x^N)+c₅(1/6)^{1/2}(s^{H2}+s^{H3}-2s^{H1})

ψ₃=c₆(2p_y^N)+c₇(1/2)^{1/2}(s^{H3}-s^{H2})

これらより、定性的な分子軌道のエネルギー準位図を作ると、



演習

1. 上記の方法を用いて、PF₅(三方両錐)の分子軌道関数とエネルギー準位図をもとめよ

5. 群論による配位子群軌道の形成

1. 錯体が属する点群を決める。ここでは、正八面体型の錯体 ML_6 を考える
2. 関与する配位子の軌道を選ぶ。ここでは、中心金属と σ 結合を形成する軌道を選ぶ。
すなわち、各配位子 L の中心金属 M に向いている軌道 ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$) を選び、各 L 上の座標は、M 方向を z に選ぶ。
3. 各対称要素の可約表現の指標を求める。
4. 可約表現にどの既約表現が何個含まれるかを計算する。
5. 4 で求めた既約表現に属する分子軌道の基底をつくる。
6. 5 で求めた基底をもとにその LCAO で分子軌道をつくる。
7. 永年方程式を解いて分子軌道を求める。

原子座標の取り方

金属—配位子結合に関与する個々の原子軌道金属原子： s, p, d 軌道配位子

金属原子と結合する配位子 L の軌道($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$)は x, y, z 軸上から金属原子の方向に、直接 σ 軌道のみを向けて相互作用する場合を考える (σ ドナー型)

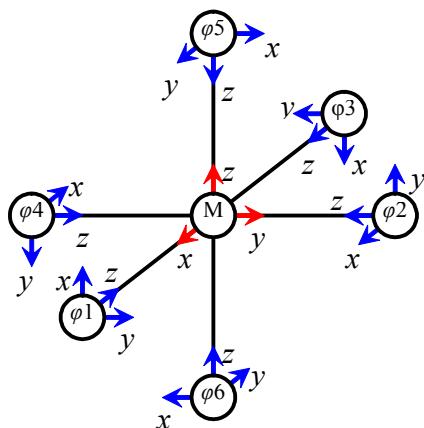


Fig. 1 正八面体型錯体(ML_6)の各軌道

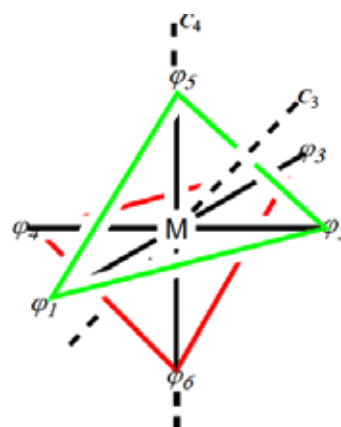


Fig. 2 正八面体型錯体の対称要素

正八面体場(O_h)の指標表

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	3σ	6σ	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

O_h における配位子 σ 結合の可約表現

配位子の p_x 、 p_y 、 p_z 軌道を図のベクトルと考える

配位子の s 軌道は点と考える

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad C_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad etc$$

上記の結果から可約表現は

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

既約表現のそれぞれの係数を求める

$$a_{A_{1g}} = \frac{1}{48} \{1 \times 1 \times 6 + 8 \times 1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0 + 6 \times 1 \times 2 + 3 \times 1 \times 2 + 1 \times 1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 4 + 6 \times 1 \times 2\} = 1$$

$$a_{E_g} = \frac{1}{48} \{1 \times 2 \times 6 + 8 \times -1 \times 0 + 6 \times 0 \times 0 + 6 \times 0 \times 2 + 3 \times 2 \times 2 + 1 \times 2 \times 0 + 6 \times 0 \times 0 + 8 \times -1 \times 0 + 3 \times 2 \times 4 + 6 \times 0 \times 2\} = 1$$

$$a_{T_{1u}} = \frac{1}{48} \{1 \times 3 \times 6 + 8 \times 0 \times 0 + 6 \times -1 \times 0 + 6 \times 1 \times 2 + 3 \times -1 \times 2 + 1 \times -3 \times 0 + 6 \times -1 \times 0 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times 4 + 6 \times 1 \times 2\} = 1$$

これより、

$$\Gamma(\sigma) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

O_h における中心金属の可約表現

指標表の右側の記号

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 + z^2 &\Leftrightarrow s \\ 2z^2 - x^2 - y^2 &\Leftrightarrow d_{z^2} \\ x^2 - y^2 &\Leftrightarrow d_{x^2-y^2} \\ xy &\Leftrightarrow d_{xy} \\ xz &\Leftrightarrow d_{xz} \\ yz &\Leftrightarrow d_{yz} \\ x &\Leftrightarrow p_x \\ y &\Leftrightarrow p_y \\ z &\Leftrightarrow p_z \end{aligned}$$

より、既約表現に対応する原子軌道は、

軌道の既約表現

$$\begin{aligned} A_{1g} &\Leftrightarrow s \\ E_g &\Leftrightarrow d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \\ T_{2g} &\Leftrightarrow d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \\ T_{1u} &\Leftrightarrow p_x, p_y, p_z \end{aligned}$$

以上の結果をもとにして MO をつくる

八面体錯体 $ML_6(O_h)$ の MO 関数

配位子 : s 、 p 軌道

σ 結合

$$\Gamma(s\sigma) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\Gamma(p\sigma) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

π 結合

$$\Gamma(p\pi) = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

SLAC

$$\psi_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \quad \phi_i = s^i \text{ or } p_z^i \Leftrightarrow \{s\}A_{1g}$$

$$\psi_{E_g} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_5 + 2\phi_6 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \end{array} \right\} \Leftrightarrow \text{metal} \left\{ \begin{array}{l} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{array} \right\} E_g$$

$$\psi_{T_{1u}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5 - \phi_6) \end{array} \right\} \Leftrightarrow \text{metal} \left\{ \begin{array}{l} p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \right\} T_{1u}$$

$$\psi_{T_{2g}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}(p_y^1 + p_x^5 + p_x^3 + p_y^6) \\ \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^5 + p_y^4 + p_x^6) \\ \frac{1}{2}(p_x^1 + p_y^2 + p_y^3 + p_x^4) \end{array} \right\} \Leftrightarrow \text{metal} \left\{ \begin{array}{l} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{array} \right\} T_{2g}$$

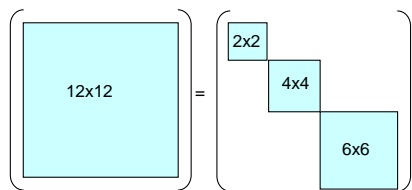
演習

SLAC を求める過程を具体的に示せ

永年方程式

(金属の T_{2g} は非結合軌道を作るので含まれていない)

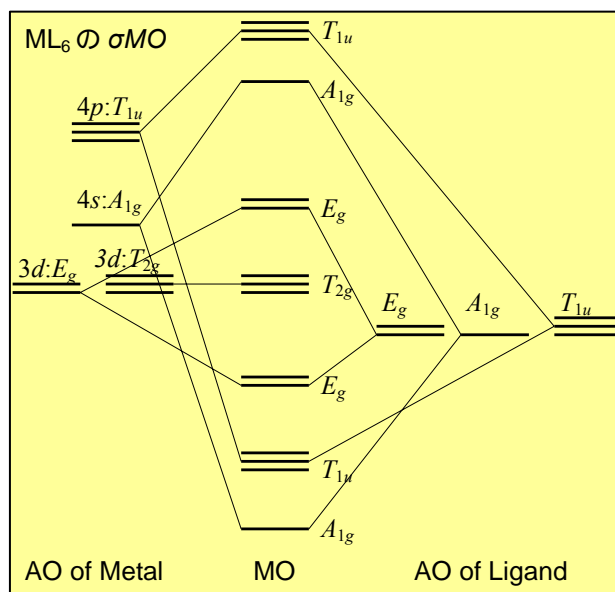
	s	A_{1g}	d_{z^2}	$E_g(1)$	$d_{x^2-y^2}$	$E_g(2)$	p_x	$T_{1u}(1)$	p_y	$T_{1u}(2)$	p_z	$T_{1u}(3)$
s	$1-E$	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A_{1g}	12	$2-E$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
d_{z^2}	0	0	$3-E$	34	35	36	0	0	0	0	0	0
$E_g(1)$	0	0	34	$4-E$	45	46	0	0	0	0	0	0
$d_{x^2-y^2}$	0	0	35	45	$5-E$	56	0	0	0	0	0	0
$E_g(2)$	0	0	36	46	56	$6-E$	0	0	0	0	0	0
p_x	0	0	0	0	0	0	$7-E$	78	79	710	711	712
$T_{1u}(1)$	0	0	0	0	0	0	78	$8-E$	89	810	811	812
p_y	0	0	0	0	0	0	79	89	$9-E$	910	911	912
$T_{1u}(2)$	0	0	0	0	0	0	710	810	910	$10-E$	1011	1012
p_z	0	0	0	0	0	0	711	811	911	1011	$11-E$	1112
$T_{1u}(3)$	0	0	0	0	0	0	712	812	912	1012	1112	$12-E$



12 個の原子軌道から、singlet の MO が 2 つ、doublet の MO が 2 つ、triplet の MO が 2 つできる。それぞれに結合性軌道と反結合性軌道がある。

模式的に MO を描くと、右図になる

金属の T_{2g} は結合する相手がいないので、MO 中では非結合成軌道となる



O_h における配位子 π 結合の可約表現

座標の取り方は右図

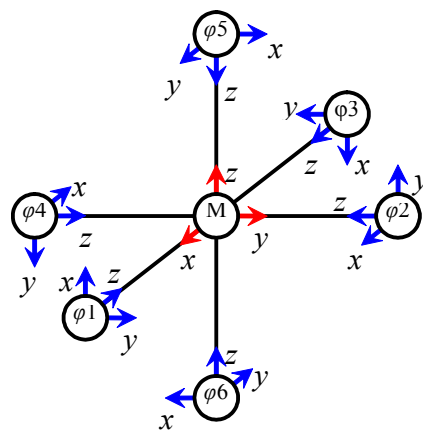
σ 結合の場合と同様にして、

可約表現

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

簡約化

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma(\pi)$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1
$T_{1g}+T_{2g}+T_{1u}+T_{2u}$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0



既約表現は、 $\Gamma(\pi) = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$ となる

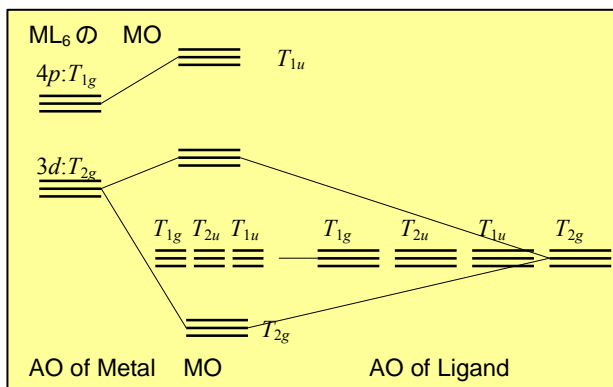
金属の原子軌道について

$$t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) \Leftrightarrow T_{2g}$$

$$t_{1u}(p_x, p_y, p_z) \Leftrightarrow T_{1u}$$

t_{1g} と t_{2u} に相当する軌道はない

π 結合の MO のエネルギーレベル図(σ 結合は描かれていない)

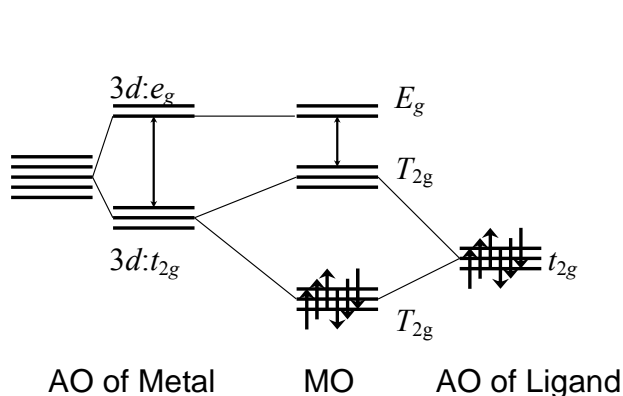


π 結合性が重要な働きを発揮するのは、 d 軌道の t_{2g} と結合する配位子の T_{2g} のエネルギー準位の位置による Δ_0 の影響である (下図)

T_{1u} は p 軌道と結合するので重要ではない

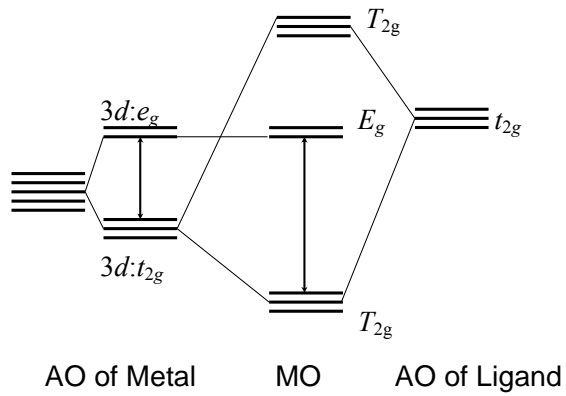
配位子が π ドナーの場合

H_2O, OH^- etc



配位子が π アクセプターの場合

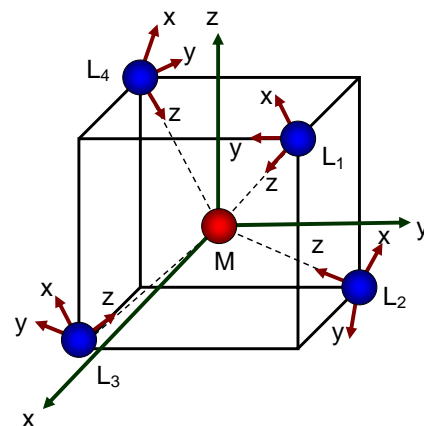
CO, CN^- etc



T_d における可約表現

既約表現と座標の取り方

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$
A_1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(xy, xz, yz)



σ 結合について、配位子の可約表現

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad etc$$

この指標表

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma(\sigma)$	4	1	0	0	2

簡約化

T_d	E	$8C_3$	$6C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma(\sigma)$	4	1	0	0	2
A_1	1	1	1	1	1
T_2	3	0	-1	-1	1
A_1+T_2	4	1	0	0	2

従って、 σ 結合の表現は

$$\Gamma(\sigma) = A_1 + T_2$$

同様にして、 π 結合については、

$$\Gamma(\pi) = E + T_1 + T_2$$

中心金属の軌道の表現は

- A_1 : s
- E : $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$
- T_2 : p_x, p_y, p_z
- T_2 : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

四面体錯体 $ML_4(T_d)$ の MO

配位子: s, p 軌道

σ 結合

$$\Gamma(s\sigma) = A_1 + T_2, \quad \Gamma(p\sigma) = A_1 + T_2$$

π 結合

$$\Gamma(p\pi) = E + T_1 + T_2$$

SLAC

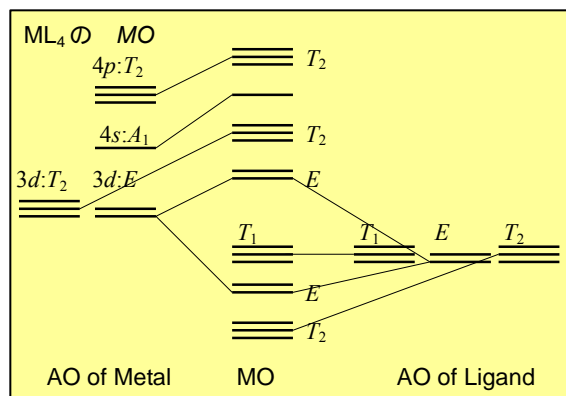
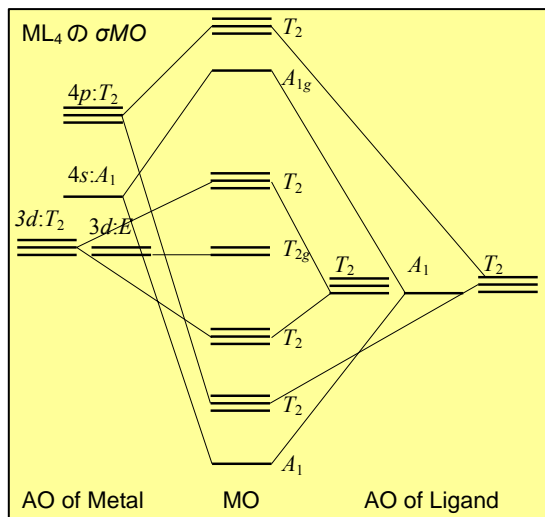
$$\psi_{A_1} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad \phi_i = s^i \text{ or } p_z^i \quad \Leftrightarrow \text{metal}\{s\}A_1$$

$$\psi_E = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}(p_x^1 - p_x^2 - p_x^3 + p_x^4) \\ \frac{1}{2}(p_y^1 - p_y^2 - p_y^3 + p_y^4) \end{array} \right\} \Leftrightarrow \text{metal} \left\{ \begin{array}{l} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{array} \right\} E$$

$$\psi_{T_{2(\sigma)}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) \\ \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) \end{array} \right\} \Leftrightarrow \text{metal} \left\{ \begin{array}{l} p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \right\} T_2$$

$$\psi_{T_{2(\pi)}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4}(p_x^1 + p_x^2 - p_x^3 - p_x^4) \\ \quad + \frac{\sqrt{3}}{4}(-p_y^1 - p_y^2 + p_y^3 + p_y^4) \\ \frac{1}{4}(p_x^1 - p_x^2 + p_x^3 - p_x^4) \\ \quad + \frac{\sqrt{3}}{4}(p_y^1 - p_y^2 + p_y^3 - p_y^4) \\ \frac{1}{2}(p_x^1 + p_x^2 + p_x^3 + p_x^4) \end{array} \right\} \Leftrightarrow \text{metal} \left\{ \begin{array}{l} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{array} \right\} T_{2g}$$

定性的な MO のエネルギー準位図



6. 群論によるスペクトルの取り扱い

スペクトルの種類とエネルギー領域

電子遷移：1~10eV	紫外可視
振動遷移：10 ⁻² ~10 ⁻¹ eV	赤外
回転遷移：10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁴ eV	マイクロ波

電子スペクトルの選択則

$$\text{遷移確率 } Q \quad Q \propto \int \psi' r \psi d\tau$$

r ：遷移演算子(双極子モーメント演算子(x 、 y 、 z 軸方向ベクトル)、奇関数(反対称))
 これらの固有関数と演算子を基底とする既約表現を $\Gamma(\Psi)$ 、 $\Gamma(r)$ 、 $\Gamma(\Psi')$ とすると、 Q がゼロでないためには直積 $\Gamma(\Psi)\Gamma(r)\Gamma(\Psi')$ は全対称にならなければならない。

パリティ遷移則 (Laporte 選択則とも言う) $-\Gamma(\Psi)$ と $\Gamma(\Psi')$ のどちらかが偶(g)であれば、一方は奇(u)である必要がある。

八面体場では d^n 配置から生じる全ての状態は g 性を持つから、基本的には $d-d$ 遷移は禁制となる。しかし実際にはこの禁制は僅かに破られて $d-d$ 遷移は観測されている。四面体場では $d-d$ 遷移は許容である。

振動電子結合(vibronic coupling) — 電子遷移が振動遷移とカップリングして許容遷移を与える

$$Q \propto \int \psi_e' r \psi_e d\tau \cong \int (\psi_e' \psi_v') r (\psi_e \psi_v) d\tau$$

$\Gamma(\Psi_e)\Gamma(\Psi_e')$ も同様は全対称であるので、 $\Gamma(\Psi_e')\Gamma(r)=\Gamma(\Psi_v)$ であれば Q はゼロにならない。

スピン選択則

$$\begin{aligned} Q &\propto \int \psi_e' r \psi_e d\tau \cong \int (\psi_e' \psi_v') r (\psi_e \psi_v) d\tau \cong \int (\psi_e' \psi_v' \psi_s') r (\psi_e \psi_v \psi_s) d\tau \\ &= \int (\psi_s' \psi_s d\tau_1) \int (\psi_e' \psi_v') r (\psi_e \psi_v) d\tau_2 \end{aligned}$$

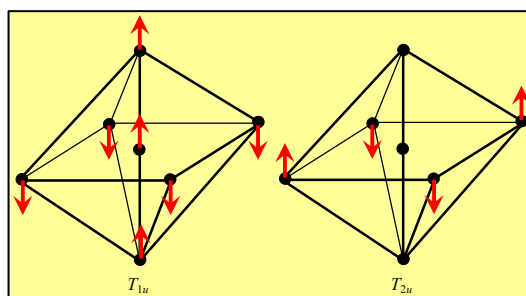
スピン関数は規格直交系をなすから

$$\int \psi_{si}' \psi_{sj} d\tau_1 = \delta_{ij}$$

遷移する2つの状態間のスピン状態が等しいとき
 遷移は許容となる

振動電子結合(vibronic coupling)

八面体場では右図のような振動モードが可能



例 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

基底状態 $\Psi_e - {}^1A_{1g}$ ($S=0$)

2つの励起状態 ${}^1T_{1g}$ 、 ${}^1T_{2g}$ (ともに $S=0$)

$r(x,y,z) - T_{1u}$

八面体の AB_6 の分子基準振動: A_{1g} 、 E_g 、 $2T_{1u}$ 、 T_{2g} 、 T_{2u}

●第1励起状態(T_{1g})について

直積 $\Gamma(\Psi^e)\Gamma(r)\Gamma(\Psi) = T_{1g} T_{1u} A_{1g} = T_{1g} T_{1u} = A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$

$T_{1u} + T_{2u}$ は両方に共通して存在している。純粋な ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ は禁制であるが、 T_{1u} あるいは T_{2u} 振動の同時励起がある全ての遷移は許容される。

●第2励起状態(T_{2g})について

直積 $\Gamma(\Psi^e)\Gamma(r)\Gamma(\Psi) = T_{2g} T_{1u} A_{1g} = T_{2g} T_{1u} = 2A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$

T_{1u} あるいは T_{2u} 振動の同時励起があれば、 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ 遷移も起こりうる。

7. 群論と結晶場理論

電子と原子の角運動量についての復習

	軌道角運動量	スピン角運動量
角運動量ベクトル	l	s
角運動量ベクトルの絶対値	$l^2 = l(l+1)\hbar$	$s^2 = s(s+1)\hbar$
角運動量ベクトルの z 成分	$l_z = m\hbar$	$s_z = m_s\hbar$
量子数	$l(= 0,1,2,\dots)$	$s(= 1/2)$
z 成分の量子数	$m(= -l,\dots,l)$	$m_s(= \pm 1/2)$

	軌道角運動量		スピン角運動量		全角運動量
	電子	原子	電子	原子	原子
角運動量ベクトル	l_i	$L = \sum l_i$	s_i	$S = \sum s_i$	$J = L + S$
角運動量ベクトルの z 成分	l_{zi}	$L_z = \sum l_{zi}$	s_{zi}	$S_z = \sum s_{zi}$	$J_z = L_z + S_z$
角運動量子数	l_i	$L = l_1 + l_2, \dots, l_1 - l_2 $	s_i	$S = s_1 + s_2, \dots, s_1 - s_2 $	$J = L + S, \dots, L - S $
z 成分の量子数	m_i	$M_L = \sum m_i$	m_{zi}	$M_S = \sum m_{zi}$	$M_J = M_L + M_S$
磁気量子数	$-l_i, \dots, l_i$	$-L, \dots, L$	$\pm 1/2$	$-S, \dots, S$	$M = -J, \dots, J$

結晶場理論 — 多電子原子の電子状態 —

軌道角運動量とスピン角運動量が相互作用

LS カップリング、 $\lambda L \cdot S$

合成角運動量、 $J=L+S$

スペクトル項の記号

$$2S+1 L_J$$

ただし、

$L=$	0	1	2	3	4	5	6
	S	P	D	F	G	H	I

フントの規則 (基底状態)

1. 電子スピンはパウリの排他律に従いつつ、合成スピン S が最大になるように占める。
2. パウリの排他律を満たした状態で、合成軌道角運動量 L も最大になるように占める。
3. 全角運動量 J は、電子数が電子殻の半分以下の場合は $|L - S|$ となり、電子数が半分以上の場合には $L + S$ となる。

d^2 の場合について

縮退している軌道に対しては Pauli の排他律と Fund 規則がきいてくるので、

$$L=4(l_1=2 \text{ と } l_2=2) \text{ では } S=0 \text{ だけ } \Rightarrow {}^1G$$

$$L=3(l_1=2 \text{ と } l_2=1) \text{ では } S=1 \text{ だけ } \Rightarrow {}^3F$$

$$L=2(l_1=1 \text{ と } l_2=1) \text{ では } S=0 \text{ だけ } \Rightarrow {}^1D$$

$$L=1(l_1=1 \text{ と } l_2=0) \text{ では } S=1 \text{ だけ } \Rightarrow {}^3P$$

$$L=0(l_1=0 \text{ と } l_2=0) \text{ では } S=0 \text{ だけ } \Rightarrow {}^1S$$

基底状態は 3F

自由イオンにおける d 軌道の電子項

電子配置	電子項
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3, d^7	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D \times 2, {}^2P$
d^4, d^6	${}^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F \times 2, {}^3D, {}^3P \times 2, {}^1I, {}^1G \times 2, {}^1F, {}^1D \times 2, {}^1S \times 2$
d	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G \times 2, {}^2F \times 2, {}^2D \times 3, {}^2P, {}^2S$

演習

上記の方法で d^3 において現れる全ての項を導け(上記のように 8 通りある)

群論による d 軌道の表現

結晶場における原子軌道の属する既約表現 (一電子の場合) を求める

O_h 点群内の $3d$ 軌道の表現

水素原子型の多電子原子固有関数

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{nl}(r)P_{lm}(\cos \theta)\Phi_m(\phi)$$

$3d$ 軌道は次の形をとる

$$\Psi_{32m}(r, \theta, \phi) = R_{32}(r)Y_{2m}(\theta, \phi) = R_{32}(r)P_{2m}(\cos \theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

この軌道の O 点群 (O_h 点群の部分群) の中での挙動を見る

O 点群は回転操作のみであるから、その回転軸を z 軸として調べる(変化するのは ϕ だけ)

z 軸の ω の回転操作を R_ω とすると、 $R_\omega \Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi + \omega)$

5 つの d 軌道については $m(2, 1, 0, -1, -2)$ であるから、

$$\begin{pmatrix} e^{2i\omega} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\omega} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\omega} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^0 \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{2i(\phi+\omega)} \\ e^{i(\phi+\omega)} \\ e^0 \\ e^{-i(\phi+\omega)} \\ e^{-2i(\phi+\omega)} \end{pmatrix}$$

上式中の行列は 5 つの d 軌道を基底とする表現となっている

この行列の指標は

$$\chi(\omega) = e^{2i\omega} + e^{i\omega} + e^0 + e^{-i\omega} + e^{-2i\omega}$$

これを一般論に拡張すると

$$\chi(\omega) = e^{i\omega} + e^{i(l-1)\omega} + \dots + e^{-il\omega}$$

$$= e^{-il\omega} \sum_{j=0}^{2l} (e^{i\omega})^j = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\omega\right]}{\sin\left(\frac{\omega}{2}\right)}$$

これら軌道の O 点群の全ての回転操作の指標

$\chi(C_2)=1 \quad (\omega=\pi)$	O	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2$		
$\chi(C_4)=-1 \quad (\omega=\pi/2)$	A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
$\chi(C_3)=-1 \quad (\omega=2\pi/3)$	A_2	1	-1	1	1	-1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
	E	2	0	2	-1	0	(x,y,z)	
	T_1	3	1	-1	0	-1		
	T_2	3	-1	-1	0	1		(xy, xz, yz)

回転操作の可約表現は指標表を用いて、

O	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2$
$\Gamma(d)$	5	-1	1	-1	1

これらの結果より、 d 軌道の既約表現は、

$$\Gamma(d \text{ 軌道}) = E + T_2$$

O_h 点群では O のそれに g つけて、

$$\Gamma(d \text{ 軌道}, O_h) = E_g + T_{2g}$$

同様にして他の軌道の可約表現の指標と軌道の既約表現を求めると、

O	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	O	E	C_3	C_2	C_4	既約表現
s	1	1	1	1	1	s	1	1	1	1	A_1
p	-1	0	1	$2\cos 36^\circ$	2	p	3	0	-1	1	T_1
d	1	-1	-1	0	1	d	5	-1	1	-1	$E + T_2$
f	-1	1	-1	$-2\cos 36^\circ$	-1	f	7	1	-1	-1	$A_2 + T_1 + T_2$
g	1	0	1	-1	-2	g	9	0	1	1	$A_1 + E + T_1 + T_2$
h	-1	-1	1	1	-1	h	11	-1	-1	1	$E + 2T_1 + T_2$
i	1	1	-1	$2\cos 36^\circ$	1	i	13	1	1	-1	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$

演習

上記の方法で f 軌道の O における既約表現を求めよ(答えは $A_2 + T_1 + T_2$)

O_h と T_d についてまとめると、

	O_h	T_d
s	A_{1g}	A_1
p	T_{1u}	T_2
d	$E_g + T_{2g}$	$E + T_2$
f	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$	$A_2 + T_1 + T_2$
g	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
h	$E_u + 2T_{1u} + T_{2u}$	$E + 2T + T_2$
i	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$

多電子系の結晶場における原子軌道の属する既約表現

d^2 自由イオンの電子項の分裂について考えてみる

多電子系では電子は LS カップリングしている

個々の電子の m を合計した合計磁気量子数 M を用いて

$$\Phi_M = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi}$$

を使う。

スピン多重度：スピン関数は座標に依存しないから対称操作によって変換されない。スピン多重度は対称場に入れても不変である。

一電子系と同様にすると、 d^2 では、

	O_h	T_d
1S	$^1A_{1g}$	1A_1
1G	$^1A_{1g} + ^1E_g + ^1T_{1g} + ^1T_{2g}$	$^1A_1 + ^1E + ^1T_1 + ^1T_2$
3P	$^3T_{1g}$	3T_1
1D	$^1E_g + ^1T_{2g}$	$^1E + ^1T_2$
3F	$^3A_{2g} + ^3T_{1g} + ^3T_{2g}$	$^3A_2 + ^3T_1 + ^3T_2$

その他の d^n 系についてはスピン多重度だけが異なる。

八面体場におけるエネルギー準位図の組立て

d^2 の場合について

(1) 自由イオンの項(エネルギーの低い順)

$$^3F \quad ^1D \quad ^3P \quad ^1G \quad ^1S$$

それぞれの項の O_h における分裂

D 項 - T_{2g} 、 E_g

P 項 - T_{1g}

S 項 - A_{1g}

F 項 - T_{1g} 、 T_{2g} 、 A_{2g}

G 項 - T_{1g} 、 T_{2g} 、 E_g 、 A_{1g}

この場合、軌道は分裂していないので、

スピン多重度は変わらない

(2) 強い場(極限)の配置(エネルギーの低い順)

$$t_{2g}^2 \quad t_{2g}e_g \quad e_g^2$$

ここで直積を用いる(右図)と

$$t_{2g}^2 = t_{2g} \times t_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$t_{2g}e_g = t_{2g} \times e_g = T_{1g} + T_{2g}$$

$$e_g^2 = e_g \times e_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

(O_h の代わりに O でも良い。全て g 関数だから)

O	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	-1	1	1	-1	
E	2	0	2	-1	0	
T_1	3	1	-1	0	-1	
T_2	3	-1	-1	0	1	
$T_2 T_2$	9	1	1	0	1	$A_1 + E + T_1 + T_2$
$E T_2$	6	0	-2	0	0	$T_1 + T_2$
$E E$	4	0	4	1	0	$A_1 + A_2 + E$

軌道は既に分裂しているので、

スピン多重度はまだわからない

多重度については ${}_m C_n = \frac{m!}{(m-n)!n!}$ を用いる

t_{2g}^2 の場合、

軌道縮重度=3、スピン縮重度=2 であるから、 ${}_6 C_2=15$ 通り。

これが分裂した A_{1g} 、 E_g 、 T_{1g} 、 T_{2g} の合計した縮重度も 15 通りある。

$${}^a A_{1g} + {}^b E_g + {}^c T_{1g} + {}^d T_{2g}$$

とすると、

$$1x a + 2x b + 3x c + 3x d = 15$$

ここで、 a 、 b 、 c 、 d は 1 か 3 のいずれか (Pauli 則) であるので、

	a	b	c	d
I	1	1	1	3
II	1	1	3	1
III	3	3	1	1

詳しい議論はしないが、この場合は II となる。

$$\therefore {}^1 A_{1g} + {}^1 E_g + {}^3 T_{1g} + {}^1 T_{2g}$$

他の場合も同様にして考えることができる。

二重群

角運動量子数 l (或は L) に対する基底をなす表現の指標は、

$$\chi(\omega) = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\omega\right]}{\sin\left(\frac{\omega}{2}\right)}$$

これは整数の量子数に対して成立する

しかし一部の希土類イオン (J が良い量子数) のような半整数の J をとる場合には適用できない
 例えば、 l を J に置き換えて、 $J=J+1/2$ (ただし、 J は任意の整数) を代入すると、

$$\chi(\omega + 2\pi) = \frac{\sin[(J+1/2)(\omega + 2\pi)]}{\sin\left(\frac{\omega + 2\pi}{2}\right)} = \dots = -\chi(\omega)$$

新しい対称操作 R 、 $「2\pi$ だけの回転が対称操作であるが高等操作ではない」、を導入する
 そうすると、純回転群 C_n^m に RC_n^m ($C_n^m R$ でも良い、直積表現) が新たに加わる

詳しい議論はしないが、例えば D_4 点群では、

D_4 点群	E		C_4	C_4^3	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
				\downarrow			
D_4' 点群	E	R	C_4	C_4^3	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
			$C_4^3 R$	$C_4 R$	$C_2 R$	$2C_2' R$	$2C_2'' R$

D_4' 点群を二重群という

l'Hospital's 則により、

E の指標、 $\chi(0)=2J+1$

R の指標、 $\chi(2\pi)=2J+1$ J が整数のとき

$\chi(2\pi)=-2J+1$ J が半整数のとき

$m2\pi/n$ の回転の場合

$C_n^m R$ 指標、 $\chi(m2\pi/n+2\pi)=\chi((n-m)2\pi/n)$

D_4' 点群の指標表

O'	E	R	C_4	C_4^3	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
			$C_4^3 R$	$C_4 R$	$C_2 R$	$2C_2' R$	$2C_2'' R$
$\Gamma_1 A_1'$	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A_2'$	1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 B_1'$	1	1	-1	-1	1	1	-1
$\Gamma_4 B_2'$	1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma_5 E_1'$	2	2	0	0	-2	0	0
$\Gamma_6 E_2'$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
$\Gamma_7 E_3'$	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

O' 点群の指標表

O'	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2 R$	$4C_3 R$	$3C_2 R$	$3C_4^3 R$	$3C_4 R$	$6C_2' R$
$\Gamma_1 A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A_2'$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 E'$	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma_4 T_1'$	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma_5 T_2'$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma_6 E_2'$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma_7 E_3'$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_8 G'$	4	-4	-1	1	0	0	0	0

例 O 点群下での $J=5/2$ 項の可約表現

$$J=5/2 \quad \chi(\omega) = \frac{\sin\left(\left(\frac{5}{2} + \frac{1}{2}\right)\omega\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}\omega\right)} = \frac{\sin(3\omega)}{\sin\left(\frac{\omega}{2}\right)}$$

- $E \quad \chi(0)=6$
- $R \quad \chi(2\pi)=-6$
- $C_3^2R \quad \chi\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \frac{\sin(2\pi)}{\sin\left(\frac{\pi}{3}\right)} = 0$
- $C_3R \quad \chi(4\pi/3)=0$
- $C_2R \quad \chi(\pi)=0$
- $C_4^3R \quad \chi(\pi/2)=-2^{1/2}$
- $C_4^1R \quad \chi(3\pi/2)=2^{1/2}$
- $C_2'R \quad \chi(\pi)=0$

O'	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4^3$	$6C_2'$
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$6C_2'R$
$\Gamma_1 \quad A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 \quad A_2'$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 \quad E'$	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma_4 \quad T_1'$	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma_5 \quad T_2'$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma_6 \quad E_2'$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma_7 \quad E_3'$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_8 \quad G'$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$D_{5/2}$	6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0

上記の指標表より、

$$\Gamma(J=5/2) = \Gamma_7 + \Gamma_8 = E_3' + G'$$

O 点群下での全ての J 項の可約表現

$J=0$	$A_1 \quad (\Gamma_1)$	$J=1/2$	$E_2' \quad (\Gamma_6)$
$J=1$	$T_1 \quad (\Gamma_4)$	$J=3/2$	$G' \quad (\Gamma_8)$
$J=2$	$E+T_2 \quad (\Gamma_3+\Gamma_5)$	$J=5/2$	$E_3'+G' \quad (\Gamma_7+\Gamma_8)$
$J=3$	$A_2+T_1+T_2 \quad (\Gamma_2+\Gamma_4+\Gamma_5)$	$J=7/2$	$E_2'+E_3'+G' \quad (\Gamma_6+\Gamma_7+\Gamma_8)$
$J=4$	$A_1+E+T_1+T_2 \quad (\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5)$	$J=9/2$	$E_2'+2G' \quad (\Gamma_6+2\Gamma_8)$
$J=5$	$E+2T_1+T_2 \quad (\Gamma_3+2\Gamma_4+\Gamma_5)$	$J=11/2$	$E_2'+E_3'+2G' \quad (\Gamma_6+\Gamma_7+2\Gamma_8)$
$J=6$	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2 \quad (\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5)$	$J=13/2$	$E_2'+2E_3'+2G' \quad (\Gamma_6+2\Gamma_7+2\Gamma_8)$
$J=7$	$A_2+E+2T_1+2T_2 \quad (\Gamma_2+\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5)$	$J=15/2$	$E_2'+E_3'+3G' \quad (\Gamma_6+\Gamma_7+3\Gamma_8)$
$J=8$	$A_1+2E+2T_1+2T_2 \quad (\Gamma_1+2\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5)$		

演習 $\Gamma(J=7/2)$ の既約表現を求めよ

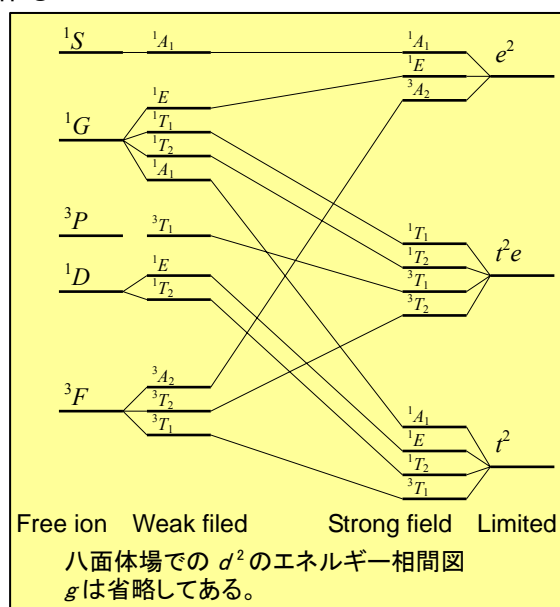
エネルギー相間図

自由イオンの項と強い配位子場の項とを結びつけた図

規則：

- ・ 同じ状態同士を結ぶ
- ・ 対称性の同じ状態は交差しない
(non-crossing rule)

この規則を用いてエネルギー相間図を作る



演習

上記の方法で八面体場における d^3 のエネルギー相間図を求めよ

参考書

1. 分子の対称性と群論、中崎昌雄著、東京化学同人、1973
2. 群論の化学への応用、F.A.Cotton 著、中原勝儼訳、丸善、1980
3. 配位子場理論とその応用、上村洸、菅野暁、田辺行人著、裳華房、1990