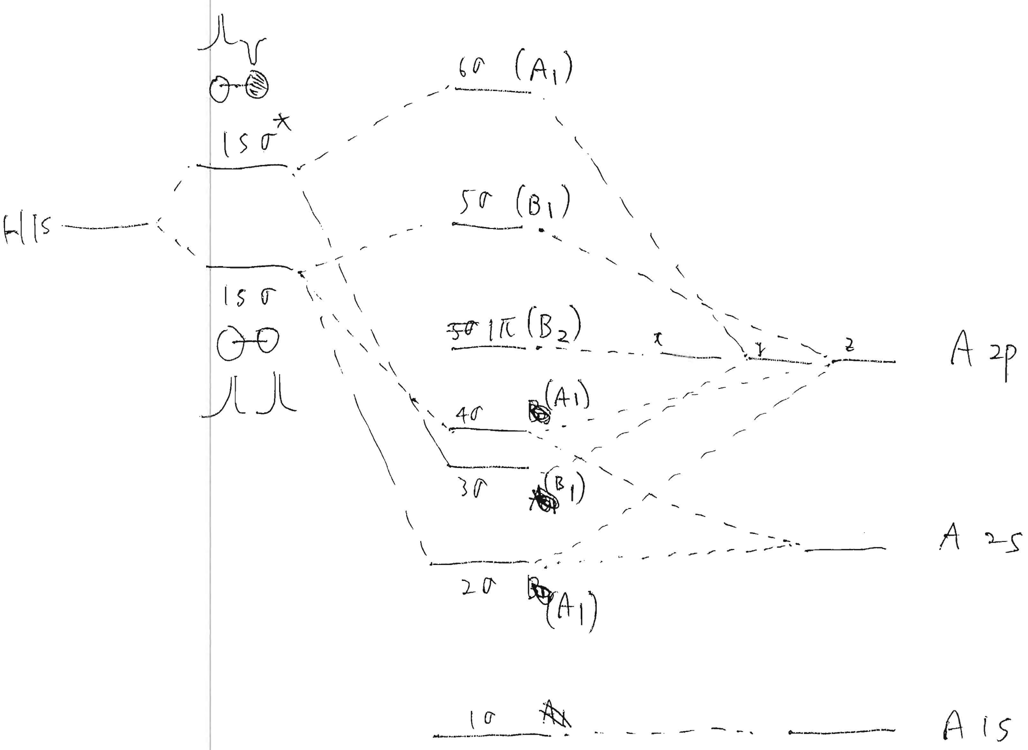
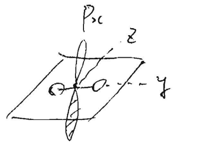
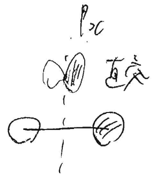
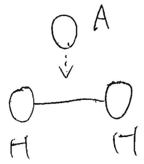
水分子 (H_2O)







今、AとしてC.N.O.F（第2周期）とする。

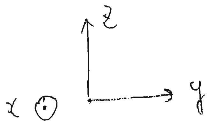


近づける

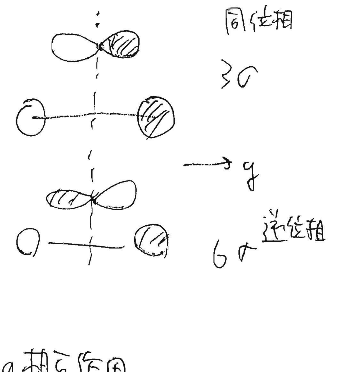
1°. H_2 1sσ, 1sσ* と対称が合わないもの → A $2p_x$

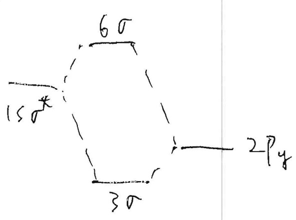
2°. H_2 1sσ* と対称が合うもの → A $2p_y$

3°. H_2 1sσ と 〃 → A 1s, 2s, $2p_z$

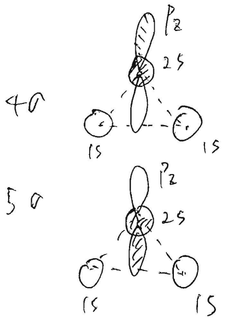


2°. 3σ, 6σについて

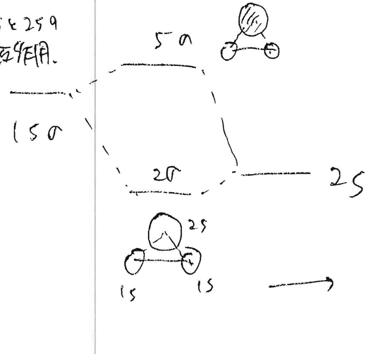




3°. A 2s, $2p_z$ と H_2 1s の相互作用

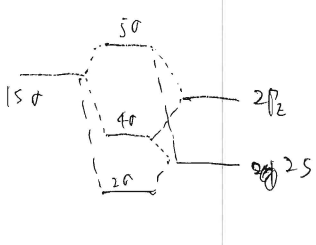


まず1sと2sの相互作用。



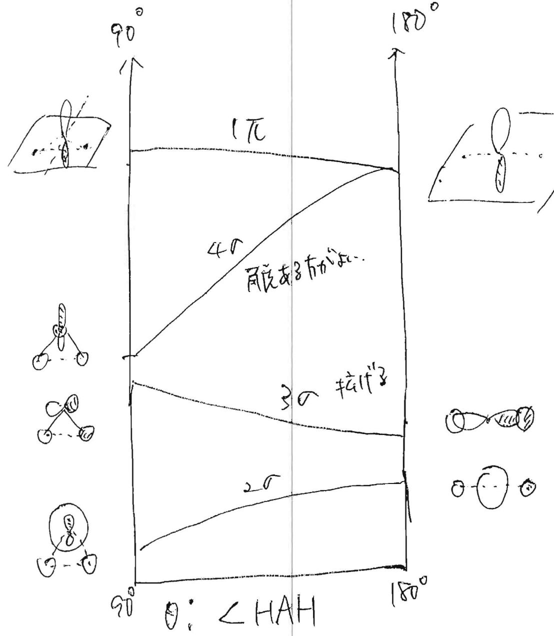
次に、$2p_z$を入れる

中間的な4σができる。



ウォルシュダイアグラム

結合角に関する議論.



4σは180°では1πと縮退する.

- 右上がり ⟶ 角度ある方が安定
- 右下がり ⟶ 直線型
- 水平 ⟶ 結合角に関与せず (1π)

4σの方が3σより2倍変化する

A原子の価電子数依存性をしらべる.

・BeH_2 では Be に 4つ ⟶ 3σまで収容 ⟶ 180°

・BH_2 では. 5つ 4σに1つ ⟶ 3σと4σの効果の競合

⟶ 中間の135°
(実際131°)

・CH_2 では. $(4\sigma)^2$ 一重項メチレン ⟶ 4σは結合角狭める 実際102.4°.

$(4\sigma)^1(1\pi)^1$ 三重項メチレン ⟶ BH_2と結合角同じ
(1πは効かない)
実際 136°

・NH_2 (アミノラジカル) では $(4\sigma)^2(1\pi)^1$ となる.

⟶ 結合角は一重項メチレンと変わらず, 実際 103.4°

・H_2O では. $(4\sigma)^2(1\pi)^2$ となるため. CH_2, NH_2と同程度
実際 104.5°

Aの電気陰性度が大きくなると. A-H間でAに偏りイオン性増す

⟶ A-H 結合弱くする ⟶ 結合キョリ小さくなる.

まとめ

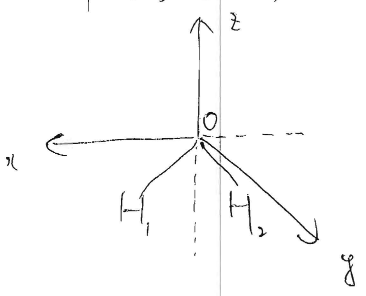
AH_2	価電子数	結合角	キョリ (pm)	電子配置 1σ	2σ	3σ	4σ	1π	スピン
BeH_2	4	180°	133	↑↓	↑↓	↑↓			singlet
BH_2	5	131°	118	↑↓	↑↓	↑↓	↑		doublet
CH_2	6	136°	108	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	triplet
CH_2 ~~NH_2~~	~~7~~6	102.4°	111	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		singlet
NH_2	7	103.4°	102	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	doublet
H_2O	8	104.5°	96	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	singlet

C, N, O と電気陰性度が大きくなり、Hから電子を引っぱられる
→ Hが正に帯電する
→ H間の反発により、90°からズレる

問 結合キョリ、結合角を実験的に求める方法は?

対称操作

水分子 (H_2O)



xz軸上にHがあるとする。原点にOがあるとする。

C_{2v} 点群 : E, C_2, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v'(yz)$

p_y を元にする。

$$C_2(p_y) = p_y' = (-1)\cdot p_y$$

p_z を元にする。

$$\sigma_v'(p_z) = p_z' = (1)\cdot p_z$$

	E	C_2	σ_v	σ_v'	
2s	1	1	1	1	Γ_1
$2p_x$	1	−1	1	−1	Γ_2
$2p_y$	1	−1	−1	1	Γ_3
$2p_z$	1	1	1	1	(Γ_1)
	1	1	−1	−1	Γ_4'

C_{2v}の表現は Γ_1 Γ_2 Γ_3 Γ_4'

- (s, p_x, p_y, p_z) を元にすると、

$$C_2\begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & +1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$ と書ける。

$$\Gamma_5 : \begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\ \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

- H_1, H_2 を元にする。

$$C_2\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_6 : \begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

$\sigma_v \sigma_v' = C_2$ $\quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ $\quad \Gamma_5$ 行列で同じ。

様々な表現方法がある ⟶ 統一したい　　そのために、指標の表がある。

(可約表現) ($\Gamma_1 \sim \Gamma_6 \cdots$)　　(規約表現)

C_{2v} 点群

指標の表 (与えられたものとする)

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	~~zx~~ yz

水分子の $2p_x, p_y, p_z$ を基底とした表現行列をつくる.

		χ (トレースのみ)	
E	そのまま	3	$\begin{pmatrix}1&&\\&1&\\&&1\end{pmatrix}$
C_2	$z \to z,\ x \to (-x),\ y \to (-y)$	−1	$\begin{pmatrix}-1&&\\&-1&\\&&1\end{pmatrix}$
σ_v	$z \to z,\ x \to x,\ y \to -y$	1	
σ_v'	$z \to z,\ x \to -x,\ y \to y$	1	

指標表を用いて簡約すると

$$\Gamma(A_1) = \frac{1}{4}\Big[\underset{E}{3\times \overset{\text{表列}}{1}} + \underset{C_2}{(-1)\times 1} + \underset{\sigma_v}{1\times 1} + \underset{\sigma_v'}{1\times 1}\Big] = 1$$

$$\Gamma(A_2) = \frac{1}{4}\Big[3\times 1 + (-1)\times 1 + 1\times(-1) + 1\times(-1)\Big] = 0$$

$$\Gamma(B_1) = \frac{1}{4}\Big[3\times 1 + (-1)\times(-1) + 1\times 1 + 1\times(-1)\Big] = 1$$

$$\Gamma(B_2) = \frac{1}{4}\Big[3\times 1 + (-1)\times(-1) + 1\times(-1) + 1\times 1\Big] = 1$$

よって. $\Gamma(p_x, p_y, p_z) = \Gamma(A_1) + \Gamma(B_1) + \Gamma(B_2)$

一方. H_1, H_2 について.

		χ
E	そのまま	2
C_2	$H_1 \to H_2$, $H_2 \to H_1$	0
σ_v		2
σ_v'	$H_1 \to H_2$, $H_2 \to H_1$	0

$\leftarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

$\Rightarrow \Gamma(H_1, H_2) = \Gamma(A_1) + \Gamma(B_1)$

$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$

$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$

$$C_2 \psi_B = C_2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_1)$$
$$= -\psi_B$$

B_1表現のC_2回転の表現行列 -1 が得られる.

	H	O	
$\Gamma(A_1)$	ψ_A	$2s$, $2p_z$	3×3
$\Gamma(B_1)$	ψ_B	$2p_x$	2×2
$\Gamma(B_2)$		$2p_y$	1×1

よって.

$$\begin{array}{c|cccccc|}
 & s & p_z & \psi_A & p_x & \psi_B & p_y \\
\hline
s & \alpha_s - E & & \beta_1 & & & \\
p_z & & \alpha_p - E & \beta_2 & & 0 & \\
\psi_A & \beta_1 & \beta_2 & \alpha_H - E & & & 0 \\
p_x & & & & \alpha_p - E & \beta_3 & \\
\psi_B & & 0 & & \beta_3 & \alpha_H - E & \\
p_y & & & & & & \alpha_p - E
\end{array} = 0 \longrightarrow \text{エネルギーが求まる}$$

各ブロックを対角化する.

$\psi_1 = C_{11}(2s) + C_{12}(2p_z) + C_{13}\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$

$\psi_2 = C_{21}(\quad) + C_{22}(\quad) + C_{23}(\quad)$

$\psi_3 = C_{23}(\quad) + C_{32}(\quad) + C_{33}(\quad)$

$\psi_4 = C_{41}(2p_x) + C_{42}\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$

$\psi_5 = C_{51}(\quad) + C_{52}(\quad)$

$\psi_6 = 2p_y$

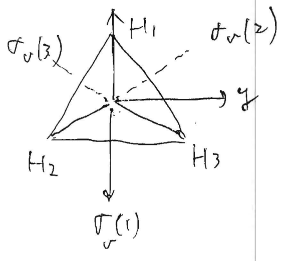
係数関係が求まった

結論

群論を用いると
永年方程式が解きやすくなる.

アンモニア分子 (NH$_3$)

C_{3v} 点群に属する



sp^3 混成

$C_3(s) = 1\cdot s + 0\cdot p_x + 0\cdot p_y + 0\cdot p_z$

$C_3(p_x) = 0\cdot s + \left(-\frac{1}{2}\right)p_x + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)p_y + 0\cdot p_z$

$C_3(p_y) = 0\cdot s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x + \left(-\frac{1}{2}\right)p_y + 0\cdot p_z$

$C_3(p_z) = 0\cdot s + 0\cdot p_x + 0\cdot p_y + 1\cdot p_z$

行列により表すと、

$$\begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \quad \overset{E}{\begin{pmatrix} 1&0&0&0 \\ &1&& \\ &&1& \\ &&&1 \end{pmatrix}} \quad \overset{C_3}{\begin{pmatrix} 1&&& \\ &-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}& \\ &\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}& \\ &&&1 \end{pmatrix}} \quad \overset{C_3^2}{\begin{pmatrix} 1&&& \\ &-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}& \\ &-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}& \\ &&&1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma_v(1)}{\begin{pmatrix} 1&&& \\ &1&0& \\ &0&-1& \\ &&&1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma_v(2)}{\begin{pmatrix} 1&&& \\ &-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}& \\ &-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}& \\ &&&1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma_v(3)}{\begin{pmatrix} 1&&& \\ &-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}& \\ &\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}& \\ &&&1 \end{pmatrix}}$$

$s, p_z, (p_x, p_y)$ にまとめられる.

$\chi(p_x, p_y, p_z) = \quad 3 \qquad 0 \qquad 0 \qquad 1 \qquad 1 \qquad 1$

C_{3v} の指標の表

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) (x^2-y^2, xy) (R_x,R_y) (xz,yz)

既約表現を求めると、

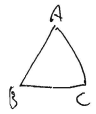
$\Gamma(A_1) = \frac{1}{6}\left(3\cdot 1 + 2\cdot(0\cdot 1) + 3(1\cdot 1)\right) = 1$

$\Gamma(A_2) = \frac{1}{6}\left(3\cdot 1 + 2(0\cdot 1) + 3(1\cdot(-1))\right) = 0$

$\Gamma(E) = \frac{1}{6}\left(3\cdot 2 + 2(0\cdot(-1)) + 3(1\cdot 0)\right) = 1$

よって. $\Gamma = \Gamma(A_1) + \Gamma(E)$ となる

行列を作らなくても.
χ は判る



$E\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1&& \\ &1& \\ &&1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$

$\rightarrow \chi = 3$

$C_3\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0&&1 \\ 1&0& \\ &1&0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$

$\rightarrow \chi = 0$

$\sigma\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1&& \\ &0&1 \\ &1&0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$

$\rightarrow \chi = 1$

A_1 表現 $\longrightarrow$ $c_1(H_1 + H_2 + H_3)$ 　　$2s$, $2p_z$ (N原子)

E 表現 $\longrightarrow$ x 方向 　$c_2\left(\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}H_3 - H_1\right)$ 　　$2p_x$ (N原子)

　　　　　　y 方向 　$c_3(H_3 - H_2)$ 　　$2p_y$ (N原子)

よって永年方程式は.

$$\begin{array}{c|c} & \begin{array}{ccccccc} s & p_z & \psi_z & p_x & \psi_x & p_y & \psi_y \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} A_1 \begin{cases} s \\ p_z \\ \psi_z \end{cases} \\ E \begin{cases} p_x \\ \psi_x \\ p_y \\ \psi_y \end{cases} \end{array} & \begin{vmatrix} \alpha_s - E & 0 & \beta_1 &&&& \\ 0 & \alpha_p - E & \beta_2 &&&& \\ \beta_1 & \beta_2 & \alpha_H - E &&&& \\ &&& \alpha_p - E & \beta_3 && \\ &&& \beta_3 & \alpha_H - E && \\ &&&&& \alpha_p - E & \beta_3 \\ &&&&& \beta_3 & \alpha_H - E \end{vmatrix} \end{array} = 0 \longrightarrow \text{エネルギーが求まる}$$

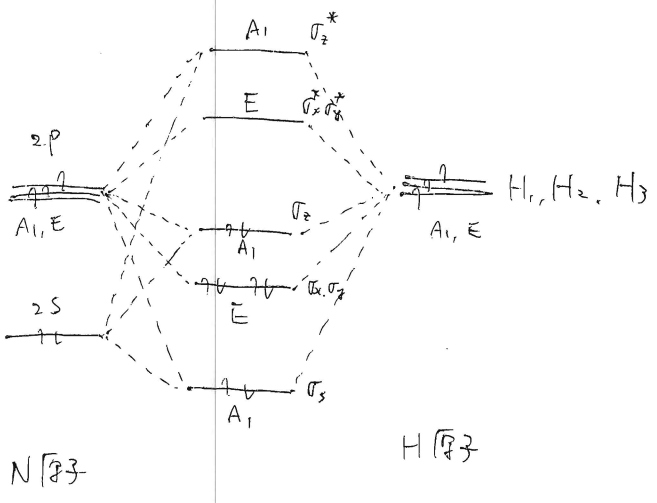
$A_1 \longrightarrow \psi_1 = c_1(2s) + c_2(2p_z) + c_3\frac{1}{\sqrt{3}}(H_1 + H_2 + H_3)$

$E \longrightarrow \psi_2 = c_4(2p_x) + c_5\frac{1}{\sqrt{6}}(H_2 + H_3 - 2H_1)$

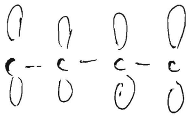
$\psi_3 = c_6(2p_y) + c_7\frac{1}{\sqrt{2}}(H_3 - H_2)$

波動関数もわかった.
(α_s, β_1, β_2, β_3 などの値が必要)

アンモニアの分子軌道


2p
A1, E
2S
A1
σ_z^*
E
$\sigma_x^*\sigma_y^*$
σ_z
A1
σ_x, σ_y
E
σ_s
A1
A1, E
H1, H2, H3
N原子
H原子

ブタジエンの分子軌道



$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$

Hückel近似における永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & & \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & \\ & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ & & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$\lambda = \dfrac{\varepsilon-\alpha}{\beta}$ $(\varepsilon = \alpha + x\beta)$ として

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow \lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0$$

$$\lambda^2 = \frac{1}{2}\left(3 \pm \sqrt{5}\right)$$

$$\lambda = \pm\sqrt{\frac{3\pm\sqrt{5}}{2}} = \pm 1.618,\ \pm 0.618$$

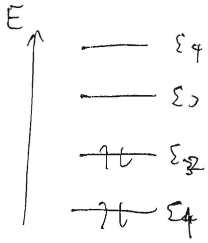
$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta$

$\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$

$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta$

$\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$

$\begin{pmatrix} \alpha = -7.2\,\mathrm{eV} \\ \beta = -3.0\,\mathrm{eV} \end{pmatrix}$



群論を用いたブタジエンの考察

点群C_2として扱う

指標

C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	−1

(given)

基底がどうなるか？

	E	C_2
ϕ_1	1	→ 4
ϕ_2	2	→ 3
ϕ_3	3	→ 2
ϕ_4	4	→ 1
χ	4	0

既約表現を求めると、$\Gamma(A) = \frac{1}{2}\{1\cdot1\cdot4 + 1\cdot1\cdot0\} = 2$

$\Gamma(B) = \frac{1}{2}\{1\cdot1\cdot4 + 1\cdot(-1)\cdot0\} = 2$

よって、$\Gamma = 2A + 2B$ となる。

このとき、

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3) \end{aligned}\right\} \text{表現A}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4) \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) \end{aligned}\right\} \text{B}$$

全体の分子軌道は

$\Psi = c_1'\psi_1 + c_2'\psi_2 + c_3'\psi_3 + c_4'\psi_4$ となる。

↓

$$\left|\begin{array}{cc|cc} H_{11}'-\varepsilon & H_{12}' & & \\ H_{21}' & H_{22}'-\varepsilon & \multicolumn{2}{c}{0} \\ \hline \multicolumn{2}{c|}{0} & H_{33}'-\varepsilon & H_{34}' \\ & & H_{43}' & H_{44}'-\varepsilon \end{array}\right| = 0$$

$H_{11}' = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \frac{1}{2}\int(\phi_1+\phi_4)H(\phi_1+\phi_4)d\tau = \frac{1}{2}[H_{11} + H_{44}] = \alpha$

$H_{22}' = \int \psi_2 H \psi_2 d\tau = \frac{1}{2}\int(\phi_2+\phi_3)H(\phi_2+\phi_3)d\tau = \frac{1}{2}[H_{22}+H_{23}+H_{32}+H_{33}] = \alpha+\beta$

$H_{33}' = \alpha$, $H_{44}' = \alpha - \beta$

$\Rightarrow \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & 1-\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - \lambda - 1 = 0$, $\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -1-\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + \lambda - 1 = 0$ を解けばよい。

$$\begin{cases} \lambda(a) = \frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{5}) = 1.618,\ -0.618 \\ \lambda(b) = \frac{1}{2}(-1 \pm \sqrt{5}) = 0.618,\ -1.618 \end{cases}$$

波動関数について、

$$\psi(A) = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

$$\psi(B) = c_3\psi_3 + c_4\psi_4$$

$$\left.\begin{aligned} -\lambda c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + (1-\lambda)c_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \longrightarrow c_2 = \lambda c_1 = 1.618 c_1$$

$$c_1^2 + c_2^2 = (1+\lambda^2)c_1^2 = 1$$

$$\downarrow$$

$$c_1^2 = \frac{1}{1+\lambda^2} = 0.2764$$

$$c_1 = 0.526$$

$$\left.\begin{aligned} -\lambda c_3 + c_4 &= 0 \\ c_3 - (1+\lambda)c_4 &= 0 \end{aligned}\right\}$$

よって、$\psi_1(A) = 0.526\psi_1 + 0.851\psi_2$

$\phi_1 \cdots \phi_4$ で表せば

$$\psi_1(A) = 0.372(\phi_1 + \phi_4) + 0.602(\phi_2 + \phi_3) \qquad \varepsilon_1$$

$$\psi_2(A) = 0.602(\phi_1 + \phi_4) - 0.372(\phi_2 + \phi_3) \qquad \varepsilon_2$$

$$\psi_1(B) = 0.602(\phi_1 - \phi_4) + 0.372(\phi_2 - \phi_3) \qquad \varepsilon_3$$

$$\psi_2(B) = 0.372(\phi_1 - \phi_4) - 0.602(\phi_2 - \phi_3) \qquad \varepsilon_4$$ に対応する。

このように、対称性を考えて、行列を小さくできることが判る

コメント　共役ポリエンの分子軌道を一般化すると、

(原子軌道 ϕ_i $(i = 1 \sim n)$)

$$\psi_k = \sum_{i=1}^{n} C_{ki}\phi_i$$

← C_{ki}は、k番目の分子軌道の中のi番目の原子軌道ϕ_iの係数。

$$C_{ki} = \sqrt{\frac{2}{n+1}}\sin\left(\frac{\pi k i}{n+1}\right)$$

ベンゼンの分子軌道 (Hückel法)

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6$$

$x = \dfrac{\alpha-\varepsilon}{\beta}$ として.
$$\begin{pmatrix} x & 1 & & & & 1 \\ 1 & x & 1 & & & \\ & 1 & x & 1 & & \\ & & 1 & x & 1 & \\ & & & 1 & x & 1 \\ 1 & & & & 1 & x \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0$$
を解く

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & -x & 1-x^2 \\ 0 & x & 1 & 0 & -1 & -x \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & -x & 1-x^2 \\ 0 & 1 & 0 & x^2-1 & x^3-2x \\ 0 & x & 1 & x & x^2-1 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \end{vmatrix}$$

1行目 − x×6行目
2行目 − 6行目

$$\begin{pmatrix} x & 0 & 0 & -x^2 & x-x^3 \end{pmatrix}$$
$$\ominus \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & -1 & -x \end{pmatrix}$$

2行目 − x×1行目
3行目 − 1行目

$$= -\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & -x & 1-x^2 \\ 0 & 1 & 0 & x^2-1 & x^3-2x \\ 0 & x & 1 & x & x^2-1 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} 0 & -x & x^2-2 & x^3-2x \\ 0 & 1-x^2 & 0 & x^2-1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \end{vmatrix}$$

1行目 − 3行目
2行目 − 3行目

$$= -\begin{vmatrix} -x & x^2-2 & x^3-2x \\ 1-x^2 & 0 & x^2-1 \\ 1 & x & 1 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} 0 & 2x^2-2 & x^3-x \\ 0 & x^3-x & 2x^2-2 \\ 1 & x & 1 \end{vmatrix}$$

1行目 + x×3行目
2行目 − $(1-x^2)$×3行目

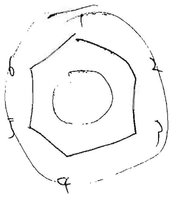
$$= -\begin{vmatrix} 2x^2-2 & x^3-x \\ x^3-x & 2x^2-2 \end{vmatrix} = -(2x^2-2)^2 + (x^3-x)^2$$
$$= (x-2)(x-1)^2(x+1)^2(x+2) = 0$$

よって $x = -2, -1$ (重解), 1 (重解), 2

1°. $x=2$ のとき ($\varepsilon = \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$)

このとき, $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}$ となる.

よって $\psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$

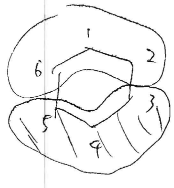


均等に存在.

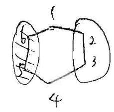
$2^\circ A$. $x=-1$ のとき $(\varepsilon=\varepsilon_2=\alpha+\beta)$

$$\begin{cases} c_1=\frac{1}{\sqrt{3}},\ c_4=-\frac{1}{\sqrt{3}} \\ c_2=c_6=\frac{1}{2\sqrt{3}},\ c_3=c_5=-\frac{1}{2\sqrt{3}} \end{cases} \quad もしくは, \quad \begin{cases} c_1=c_4=0 \\ c_2=c_3=\frac{1}{2} \\ c_5=c_6=-\frac{1}{2} \end{cases}$$

よって，$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1+\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_2-\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_3-\frac{1}{\sqrt{3}}\phi_4-\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5+\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_6$

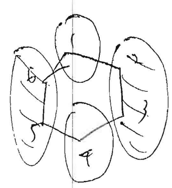


$\psi_2'=\frac{1}{2}\phi_2+\frac{1}{2}\phi_3-\frac{1}{2}\phi_5-\frac{1}{2}\phi_6$



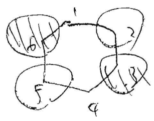
B°. $x=1$ のとき $(\varepsilon=\varepsilon_3=\alpha-\beta)$

$$\begin{cases} c_1=c_4=\frac{1}{\sqrt{3}} \\ c_2=c_3=c_5=c_6=-\frac{1}{2\sqrt{3}} \end{cases} \quad もしくは, \quad \begin{cases} c_1=c_4=0 \\ c_2=c_5=\frac{1}{2} \\ c_3=c_6=-\frac{1}{2} \end{cases}$$



よって $\psi_3=\frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1-\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_2-\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_3+\frac{1}{\sqrt{3}}\phi_4-\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5-\frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_6$

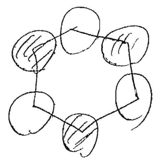
$\psi_3'=\frac{1}{2}\phi_2-\frac{1}{2}\phi_3+\frac{1}{2}\phi_5-\frac{1}{2}\phi_6$



4°. $x=2$ のとき $(\varepsilon=\varepsilon_4=\alpha-2\beta)$

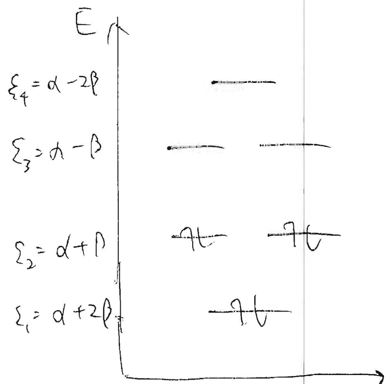
$$\begin{cases} c_1=c_3=c_5=\frac{1}{\sqrt{6}} \\ c_2=c_4=c_6=-\frac{1}{\sqrt{6}} \end{cases}$$

よって，$\psi_4=\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4+\phi_5-\phi_6)$



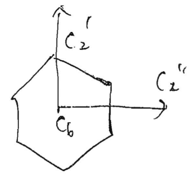
以上より，エネルギー図は下記となる

$(\beta<0$ であり $\varepsilon_1<\varepsilon_2<\varepsilon_3<\varepsilon_4)$



(π電子6コ)

群論を用いたベンゼンの考察



指標の表

D_6	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	1	−1	−1	1
E_1	2	−2	−1	1	0	0
E_2	2	2	−1	−1	0	0

(given)

自分で対称操作を考えると $\longrightarrow$

χ	6	0	0	0	2	0

$$\Gamma(A_1)=\frac{1}{12}\{1\cdot1\cdot6+3\cdot1\cdot2\}=1$$

$$\Gamma(A_2)=\frac{1}{12}\{1\cdot1\cdot6+3\cdot(-1)\cdot2\}=0$$

$$\Gamma(B_1)=\frac{1}{12}\{1\cdot1\cdot6+3\cdot1\cdot2\}=1$$

$$\Gamma(B_2)=\frac{1}{12}\{1\cdot1\cdot6+3\cdot(-1)\cdot2\}=0$$

$$\Gamma(E_1)=\frac{1}{12}\{1\cdot2\cdot6+3\cdot0\cdot2\}=1$$

$$\Gamma(E_2)=\frac{1}{12}\{1\cdot2\cdot6+3\cdot0\cdot2\}=1$$

よって、$\Gamma=A_1+B_1+E_1+E_2$ と既約表現になる.

C_6 として扱うと、次の指標の表を用いる.

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	−1	1	−1	1	−1
E_1	1	ω	$-\omega^*$	−1	$-\omega$	ω^*
	1	ω^*	$-\omega$	−1	$-\omega^*$	ω
E_2	1	$-\omega^*$	$-\omega$	1	$-\omega^*$	$-\omega$
	1	$-\omega$	$-\omega^*$	1	$-\omega$	$-\omega^*$

ここで $\omega=e^{\frac{2\pi i}{6}}$, $\omega^*=e^{-\frac{2\pi i}{6}}$

$\omega\omega^*=1$, $\omega+\omega^*=1$, $\omega^2+\omega^{*2}=-1$

$$A\rightarrow|\alpha+2\beta-\varepsilon|=0\longrightarrow\varepsilon=\alpha+2\beta$$

$$B\rightarrow|\alpha-2\beta-\varepsilon|=0\longrightarrow\varepsilon=\alpha-2\beta$$

$$E_1\rightarrow\begin{vmatrix}\alpha+\beta-\varepsilon & 0\\ 0 & \alpha+\beta-\varepsilon\end{vmatrix}=0\longrightarrow\varepsilon=\alpha+\beta\ (\text{重解})$$

$$E_2\rightarrow\begin{vmatrix}\alpha-\beta-\varepsilon & 0\\ 0 & \alpha-\beta-\varepsilon\end{vmatrix}=0\longrightarrow\varepsilon=\alpha-\beta\ (\text{重解})$$

Ⓐ

Ⓐ $\longrightarrow$ 永年方程式 (6×6) と同じ解となる.

※ $\psi_1=\frac{1}{\sqrt6}(\phi_1+\phi_2+\phi_3+\phi_4+\phi_5+\phi_6)$

$\psi_2=\frac{1}{\sqrt6}(\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4+\phi_5-\phi_6)$

$\psi_3=\frac{1}{\sqrt6}(\phi_1+\omega\phi_2-\omega^*\phi_3-\phi_4-\omega\phi_5+\omega^*\phi_6)$

$\psi_4=\frac{1}{\sqrt6}(\phi_1+\omega^*\phi_2-\omega\phi_3-\phi_4-\omega^*\phi_5+\omega\phi_6)$

⋮

複素数を含まない形に変形する.

$\psi_3'=\frac{1}{\sqrt2}(\psi_3+\psi_4)=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1+\phi_2-\phi_3-2\phi_4-\phi_5+\phi_6)$

$\psi_4'=\frac{1}{i\sqrt2}(\psi_3-\psi_4)=\frac{1}{2}(\phi_2+\phi_3-\phi_5-\phi_6)$

$\psi_5'=\frac{1}{\sqrt2}(\psi_5+\psi_6)=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3+2\phi_4-\phi_5-\phi_6)$

$\psi_6'=\frac{1}{i\sqrt2}(\psi_5-\psi_6)=\frac{1}{2}(\phi_2-\phi_3+\phi_5-\phi_6)$ Ⓐ

このとき、$H_{11}'=\alpha+2\beta$　$H_{22}'=\alpha-2\beta$

$H_{33}''=H_{44}'=\alpha+\beta$,　$H_{55}'=H_{66}'=\alpha-\beta$

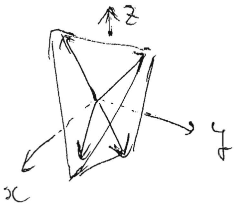
例えば

$$H_{33}'=\int\psi_3^*H\psi_3d\tau=\int\psi_4H\psi_3d\tau$$
$$=\frac{1}{6}\{H_{11}+\omega\omega^*(H_{22}+H_{33})+H_{44}+\omega\omega^*(H_{55}+H_{66})$$
$$+\omega(H_{12}+H_{45}+H_{34}+H_{61})+\omega^*(H_{21}+H_{54}+H_{43}+H_{16})$$
$$-\omega^2(H_{32}+H_{65})-\omega^{*2}(H_{23}+H_{56})\}$$
$$=\frac{1}{6}\{\alpha(2+4\omega\omega^*)+4\beta(\omega+\omega^*)-2\beta(\omega^2+\omega^{*2})\}$$
$$=\alpha+\beta$$

結論 群論を用いることで、永年方程式が対角化されたブロックになることで解きやすくなる!

群論を用いたsp^n軌道の考察

sp^3について



メタンなどAB_4型（中心にA）⟶ T_d群

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
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	x, y, z	xy, yz, zx

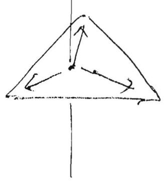
(given)

自分で対称操作を考えると、→ Γ 4   1   0   0   2

既約表現に簡約すると、$\Gamma = \Gamma(A_1) + \Gamma(T_2)$

$\Gamma(A_1) \downarrow s$ $\Gamma(T_2) \downarrow p_x, p_y, p_z$

sp^2について（三方性(trigonal)）



D_{3h}群

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

対称操作を考えると、→ Γ 3   0   1   3   0   1

$\Rightarrow \Gamma = A_1' + E'$

$A_1' \downarrow s$ $E' \downarrow p_x, p_y$

(or d_{z^2} $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$)