指標表

☆類

アンモニア分子のすべての対称操作

$$\{E\},\ \{C_3,\ C_3^{2}\},\ \underbrace{\{\sigma_v,\ \sigma_v',\ \sigma_v''\}}_{1つの類}$$

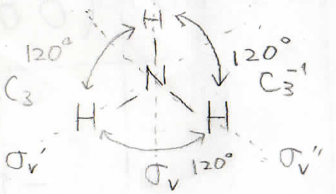
類の定義

ある群Gの構成要素R, R′について

$$R' = S^{-1} R S$$

となる $S \in G$ が存在するとき、RとR′は同じ類に属するという。

主軸方向から見たNH_3



$$\sigma_v' = C_3 \sigma_v$$

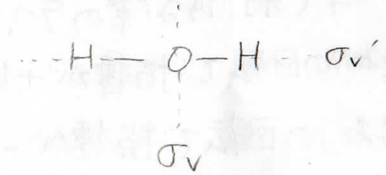
$$\sigma_v^{-1} C_3 \sigma_v = \sigma_v^{-1}\sigma_v' = C_3^{-1}\ (= C_3^{2})$$

「C_3とC_3^{-1}は同じ類に属する」

水分子のすべての対称操作

$\{E\}, \{C_2\}, \{\sigma_v\}, \{\sigma_v'\}$

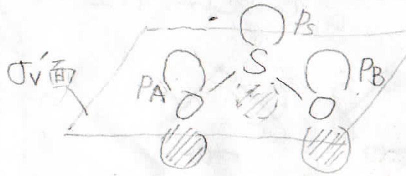
主軸方向から見たH_2O



$\sigma' = S^{-1}\sigma S$ となるSが存在しない

☆対称操作の行列表現

例) SO_2分子(C_{2v})



対称操作

$E,\ C_2,\ \sigma_v,\ \sigma_v'$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{E} \underbrace{\begin{pmatrix} P_S \\ P_A \\ P_B \end{pmatrix}}_{変換前} = \underbrace{\begin{pmatrix} P_S \\ P_A \\ P_B \end{pmatrix}}_{変換後}$$

同様に、

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

いずれもブロック対角形の行列になる

$$\begin{pmatrix} ■ & 0 & 0 \\ 0 & ■ & ■ \\ 0 & ■ & ■ \end{pmatrix}$$

各行列の(1, 1)成分を$\Gamma^{(1)}$とすると、$\Gamma^{(1)}$は

$E: 1,\quad C_2: -1,\quad \sigma_v: 1,\quad \sigma_v': -1$

1行目と1列目を除いた余因子$\Gamma^{(2)}$は、

$E: \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},\ C_2: \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_v: \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_v': \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

もとの三次元行列表現を$\Gamma^{(3)}$とすると、

$$\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}$$

「$\Gamma^{(3)}$は、P_Sが張る一次元表現$\Gamma^{(1)}$と、(P_A, P_B)が張る二次元表現$\Gamma^{(2)}$の直和に簡約された」

$\Gamma^{(1)}$に対するP_S、$\Gamma^{(2)}$に対する(P_A, P_B)は基底という。

$\Gamma^{(1)}$：一次正方行列

これ以上簡約できない

$\Gamma^{(1)}$は群の既約表現である
irrep

$\Gamma^{(2)}$は、p_Aとp_Bの線形結合(p_A+p_B, p_A-p_B)を基底として簡約できる(可約である)

$p_1 = p_A + p_B$ $\qquad$ $p_2 = p_A - p_B$

$$C_2 \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 \\ -p_2 \end{pmatrix}$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v' = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

すべて対角行列

p_1とp_2が張る一次元表現をそれぞれ$\Gamma^{(1)'}$、$\Gamma^{(1)''}$とすると、

$$\Gamma^{(3)} = \underbrace{\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(1)'} + \Gamma^{(1)''}}_{\text{すべて既約表現}}$$

☆指標と対称種

指標…対称操作の行列表現における対角和
簡約する前後で変化しない

R：対称操作，$D(R)$：Rの行列表現

$\chi(R)$：Rの指標，$\Gamma^{(1)}$に対する$\chi(R)$は$\Gamma^{(1)}$

R	E	C_2	σ_v	σ_v'
$D(R)$	$\begin{pmatrix} 1&0&0 \\ 0&1&0 \\ 0&0&1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0 \\ 0&0&-1 \\ 0&-1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1&0&0 \\ 0&0&1 \\ 0&1&0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1&0&0 \\ 0&-1&0 \\ 0&0&-1 \end{pmatrix}$
$\mathrm{tr}\,\Gamma^{(1)}$	1	−1	1	−1
$\mathrm{tr}\,\Gamma^{(1)'}$	1	−1	1	−1
$\mathrm{tr}\,\Gamma^{(1)''}$	1	1	−1	−1
$\chi(R)$	3	−1	1	−3

対称種… $\Gamma^{(n)}$の記号を化学で利用する際のラベル

A：一次元表現。主軸まわりの回転で指標が+1

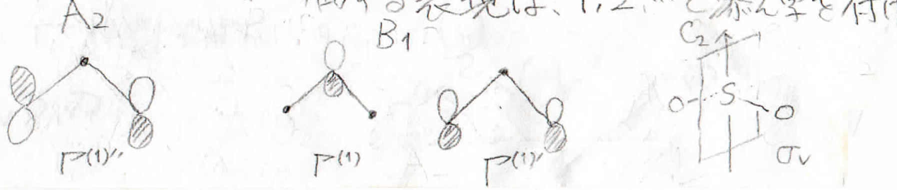
B：一次元表現。主軸まわりの回転で指標が−1

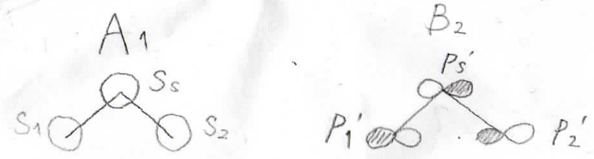
E：二次元の既約表現 ローマ体で書く

T：三次元の既約表現

今回は、σ_vに対して
+1→1
−1→2

※同じ対称種に属する表現は、1, 2…と添え字を付ける

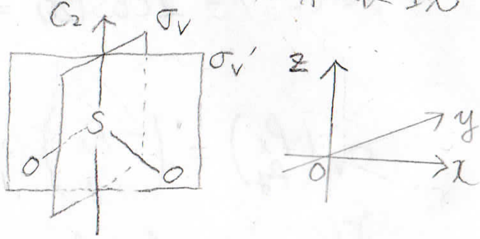


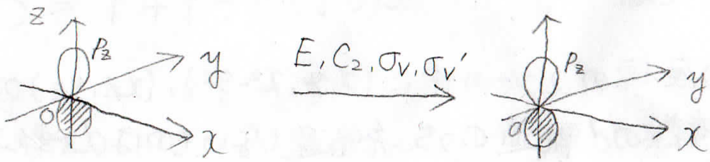


最終的な C_{2v} 群の指標は、

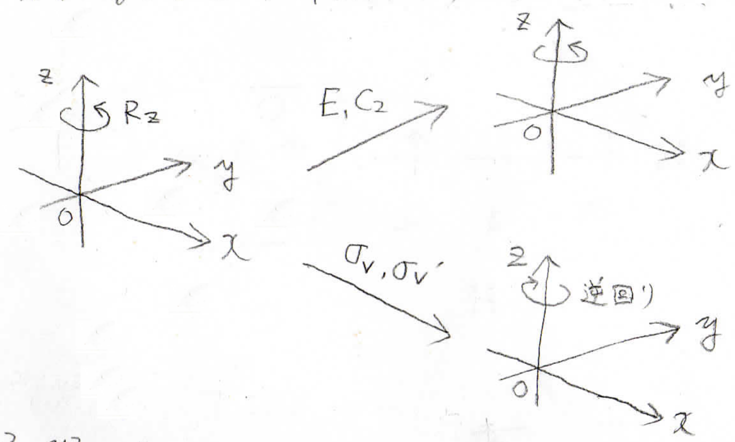
C_{2v}, 2mm	E	C_2	σ_v	σ_v'	h=4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

- (対称種の数) = (類の数)
- 位数 h : 対称操作の数
  対称種 $\Gamma^{(i)}$ の次元 i との関係は、
  $h = \Sigma i^2$ となる。
  C_{2v} : $4 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2$
  C_{3v} : $6 = 1^2 + 1^2 + 2^2$
- x, y, z : 既約表現の座標

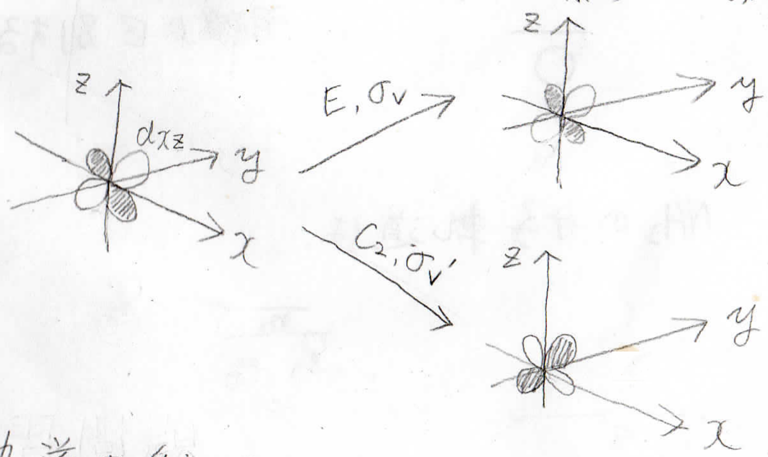




- R_x, R_y, R_z : 軸まわりの回転



- $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$: 座標の2次の項

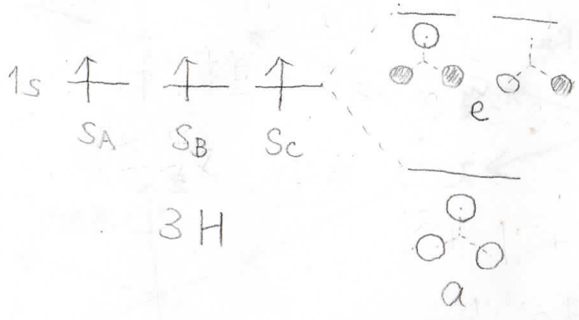


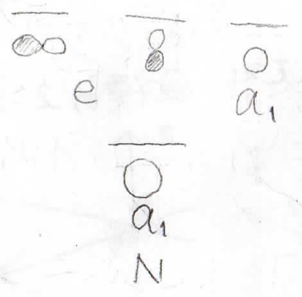
☆ 軌道の縮退
恒等操作 E の指標は、その対称種でラベルされる対称種をもつ軌道の縮退度に等しい

A, B → 1 (縮退なし)
E → 2
T → 3

SO_2 や H_2O には、軌道の縮退はない

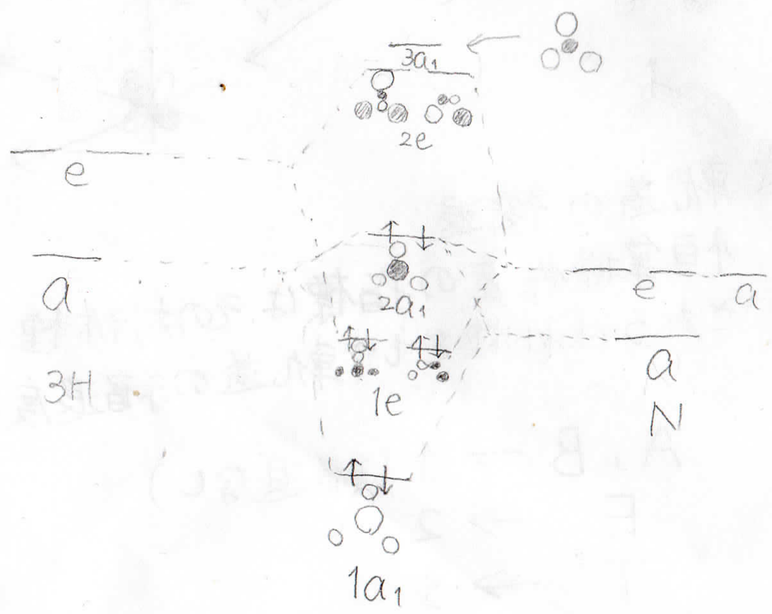
例 NH_3（対称種 A_1, A_2, E）





※混成軌道の考え方と明確に区別する

NH_3 の分子軌道は、



☆練習問題

(1) C_{3v} 群の指標表は？

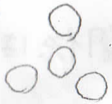
C_{3v}, 3m	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	h=6	
A_1	1			z	x^2+y^2, z^2
A_2	1			R_z	
E	2			$(x,y),(R_x,R_y)$	$(xy, x^2-y^2),(xz,yz)$

(2) C_{3v} 群に属する AB_3 分子がある。原子Aのd軌道のうち、縮退する分子軌道に寄与しないものは？

答え

(1)

A_1

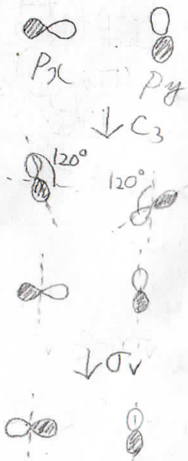


$\chi(C_3)=1$
$\chi(\sigma_v)=1$

A_2

$\chi(C_3)=1$
$\chi(\sigma_v)=-1$

E



$$C_3\begin{pmatrix}p_x\\p_y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\cos120^\circ p_x+\sin120^\circ p_y\\-\sin120^\circ p_x+\cos120^\circ p_y\end{pmatrix}$$

$$\chi(C_3)=2\cos120^\circ=-1$$

$$\sigma_v\begin{pmatrix}p_x\\p_y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-p_x\\p_y\end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_v)=-1+1=0$$

(2) Eの座標の二次の項に (xy, x^2-y^2), (xz, yz) があるため、5種類のd軌道のうち縮退しないものは d_{z^2} 軌道となる。