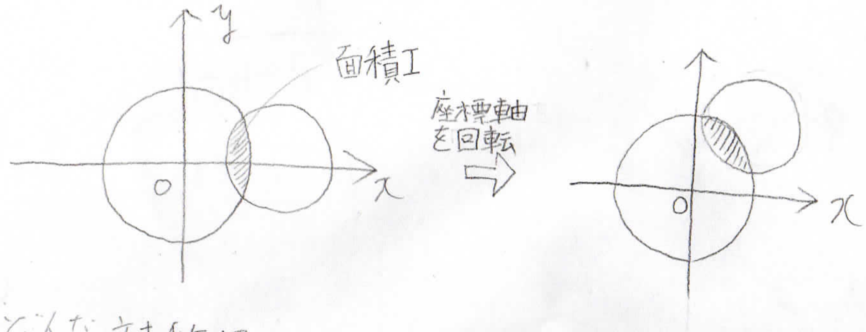
指標表の利用法 前編

☆ 積分の消滅

○ 二次元における2つの円の重なり



どんな対称操作をしても面積Iは変化しない（I→I）
⟺ Iは対称種A_1の表現の基底である

○ 三次元空間における二原子分子

$$I = \int f_1 f_2 \, d\tau$$

I：重なり積分
f_1, f_2：それぞれの原子の原子軌道

・I=0のとき、分子軌道関数は生じない。
・体積素片$d\tau$はどの対称操作についても不変。
・$f_1 f_2$がある対称操作で符号を変えるとき、I=0となるため、$f_1 f_2$に対するあらゆる対称操作の指標は+1となる。（$f_1 f_2 \to f_1 f_2$）

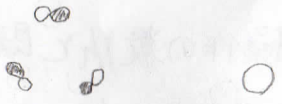
○ $f_1 f_2$の対称種がA_1となるか調べる方法
① 個々の関数f_1, f_2の指標を2つの行に書く。
② 3行目に、それぞれの指標の積を書く
③ 分子の点群の指標表を見て、f_1とf_2の指標の積が、その群のA_1を含む指標の和で表せるか調べる

例：C_{3v}群（アンモニアなど）AB_3

f_1　　　f_2

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
f_1	1	1	1
f_2	1	1	1
$f_1 f_2$	1	1	1

← A_1の指標と同じ
I=0とは限らない
※ A_1を含んでいても、原子間距離が長い場合は$I \approx 0$となる。



f_1　　　f_2

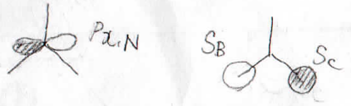
	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
f_1	1	1	−1
f_2	1	1	1
$f_1 f_2$	1	1	−1

← A_2の指標と同じ
I=0と判別できる

☆ 直積の分解

多くの場合、$f_1 f_2$は既約表現の和を張る

例）NH_3分子



f_1　　　f_2

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
f_1	2	−1	0
f_2	2	−1	0
$f_1 f_2$	4	1	0

$f_1 f_2$ の指標 4, 1, 0 は、対称種 A_1, A_2, E の指標の和に等しい。

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0
A_1+A_2+E	4	1	0

$E \times E = A_1 + A_2 + E$ と表す (直積の分解)
($\times$：直積、$+$：直和) $\otimes$, $\oplus$ と表すことも多い
和に A_1 を含むため、$I \neq 0$ となりうる.

指標が大きな値のとき、

$$n(\Gamma) = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R) \chi(R)$$

(R：対称操作　Γ：調べたい既約表現
χ：指標　n：直和に Γ が現れる回数)

R	E	C_2	σ_v	σ_v'	← すべての R (同じ類でも書く)
$f_1 f_2$	8	−2	−6	4	← $\chi(R)$
$\Gamma \to A_2$	1	1	−1	−1	← $\chi^{(\Gamma)}(R)$
	8	−2	6	−4	← $\chi^{(\Gamma)}(R)\chi(R)$

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R)\chi(R) = \frac{1}{4}(8-2+6-4) = 2$$

直積の分解には A_2 が2回現れる

☆練習問題

(1) C_{3v} 群に属する分子で、$f_1 f_2$ の指標が 8, 2, 2 だったとき、$f_1 f_2$ はどんな既約表現の和を張る?

(2) C_{2v} 群の分子について、$\int (d_{z^2}) x (d_{xy}) d\tau = 0$ を示せ。

答え (1)

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
$f_1 f_2$	8	2	2	2	2	2
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1	−1
E	2	−1	−1	0	0	0

$$n(A_1) = \frac{1}{6}(8+2+2+2+2+2) = 3$$

$$n(A_2) = \frac{1}{6}(8+2+2-2-2-2) = 1$$

$$n(E) = \frac{1}{6}(16-2-2+0+0+0) = 2$$

$f_1 f_2$ は、$3A_1 + A_2 + 2E$ を張る

(2) $f_1 = d_{z^2}$, $f_2 = x$, $f_3 = d_{xy}$, $I = \int f_1 f_2 f_3 d\tau$ とする。

	E	C_2	σ_v	σ_v'	
f_1	1	1	1	1	
f_2	1	−1	1	−1	
f_3	1	1	−1	−1	
$f_1 f_2 f_3$	1	−1	−1	1	← B_2 の指標と一致 A_1 を含まないため、$I=0$