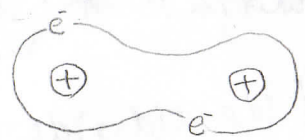


指標表の利用法 後編

★ LCAO の構築



厳密に解けないため、
 $\psi = C_a \psi_a + C_b \psi_b$
 とするなどの方法がとられる。

使われる原子波動関数の重なりが0のとき、

$\psi = \sum_i C_i \psi_i$ 直交

$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \begin{cases} 1 & (i=j, \text{規格化されているとき}) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$ 規格直交系

$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_i C_i^2$ 単純な式になる

ψ_i と ψ_j が同じ対称性を持っていたとき、

例) C_{3v} 群の分子

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
ψ_i	2	-1	0
ψ_j	2	-1	0
$\psi_i \psi_j$	4	1	0

$\leftarrow \underbrace{A_1 + A_2 + E}$
 $\int \psi_i \psi_j d\tau = 0$
 とは言えない

- ψ_i と ψ_j ($i \neq j$) は異なる対称性をもつ必要がある。
- 同じ対称性の軌道同士でのみ結合を形成する。

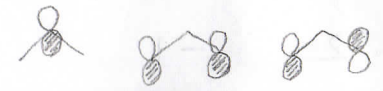
★ 対称・適合線形結合 (SALC) の構築

特定の対称性をもつ線形結合

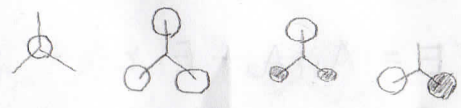
$\psi = C_a \psi_a + C_b \psi_b + C_c \psi_c + C_d \psi_d$

任意の基底や原子軌道の組から係数を決定

例) • C_{2v} 群



• C_{3v} 群



それぞれの SALC は、LCAO の構成単位となる

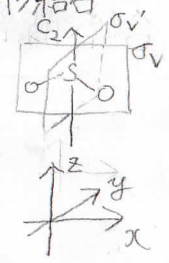
SALC 構築の方法

$\psi_m^{(\Gamma)} = P^{(\Gamma)} \chi_0, \quad P^{(\Gamma)} = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R) R$

$\psi_m^{(\Gamma)}$: 対称種 Γ の SALC R : 対称操作
 $P^{(\Gamma)}$: Γ の射影演算子 h : 位数
 χ_0 : 任意の関数の組 $\chi^{(\Gamma)}$: Γ の指標 (列ベクトル)

例) SO_2 分子 (C_{2v} 群) の A_2 対称適合線形結合

	$p_{y,S}$	$p_{y,A}$	$p_{y,B}$
E	$p_{y,S}$	$p_{y,A}$	$p_{y,B}$
C_2	$-p_{y,S}$	$-p_{y,B}$	$-p_{y,A}$
σ_v	$-p_{y,S}$	$-p_{y,A}$	$-p_{y,B}$
σ_v'	$p_{y,S}$	$p_{y,B}$	$p_{y,A}$



それぞれに A_2 の指標 $1 \ 1 \ -1 \ -1$ をかけると.

	$p_{y,S}$	$p_{y,A}$	$p_{y,B}$
E	$p_{y,S}$	$p_{y,A}$	$p_{y,B}$
C_2	$-p_{y,S}$	$-p_{y,B}$	$-p_{y,A}$
σ_v	$p_{y,S}$	$p_{y,A}$	$p_{y,B}$
σ_v'	$-p_{y,S}$	$-p_{y,B}$	$-p_{y,A}$

各列の和は、 $0, 2p_{y,A}-2p_{y,B}, 2p_{y,B}-2p_{y,A}$
 $\times(-1)$ 独立でない

んで割ると

$$\psi_m = \frac{1}{2} (p_{y,A} - p_{y,B}) \quad A_2 \text{ の SALC}$$

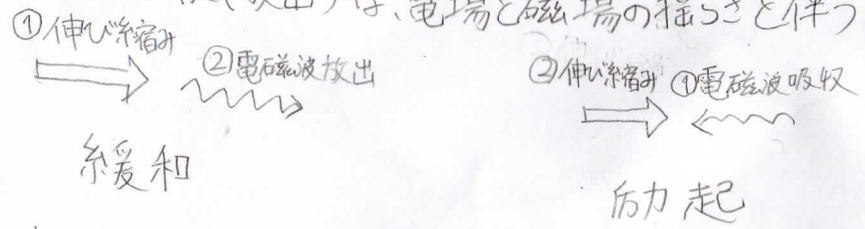
★選択律

状態1から2への遷移で生じるスペクトル強度 I

$$I \propto |\vec{\mu}|^2, \quad \vec{\mu} = -e \int \psi_2^* \hat{u} \psi_1 d\tau$$

($\vec{\mu}$: 遷移双極子モーメント)

光子の吸収(放出)は、電場と磁場の揺らぎを伴う.



$\psi_1, \hat{u}, \psi_2$ の指標の積が、 A_1 の指標を含まない和となった場合、その遷移は禁制となる。

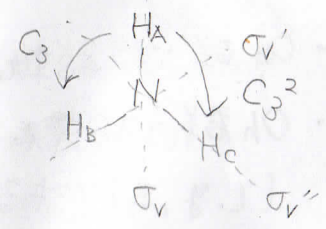
★練習問題

- (1) NH_3 分子について、対称種 E の SALC は?
- (2) O_h 群に属する SF_6 分子について、6つのF原子の2p軌道は、 $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ を張った。S原子のどの軌道が、これとOではない重なりをもつか?
- (3) 正四面体の環境で、 $p_x \rightarrow p_y$ の遷移は許容?

答え

(1)

	S_N	S_A	S_B	S_C
E	S_N	S_A	S_B	S_C
C_3	S_N	S_B	S_C	S_A
C_3^2	S_N	S_C	S_A	S_B
σ_v	S_N	S_A	S_C	S_B
σ_v'	S_N	S_C	S_B	S_A
σ_v''	S_N	S_B	S_C	S_C



対称種 E の指標 $2, -1, -1, 0, 0, 0$ をそれぞれの行にかけて、各列の和をとると、 $0, 2S_A - S_B - S_C, 2S_B - S_C - S_A, 2S_C - S_A - S_B$ となる。

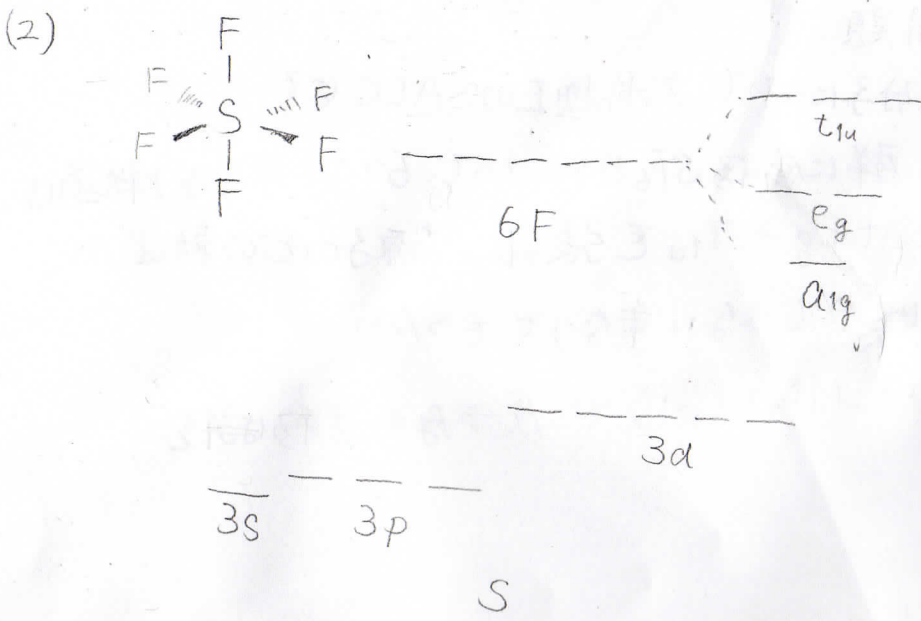
$$(2S_A - S_B - S_C) + (2S_B - S_C - S_A) = -(2S_C - S_A - S_B)$$

となるため、これらは線形独立でない、

$$(2S_B - S_C - S_A) - (2S_C - S_A - S_B) = 3S_B - 3S_C$$

$3S_B - 3S_C$ は、 $2S_A - S_B - S_C$ と線形独立.

位数6で割ると、 E の SALC は $\frac{1}{6}(2S_A - S_B - S_C)$ と $\frac{1}{2}(S_B - S_C)$ となる



- Oh 群で、3s 軌道は A_{1g} を張る。
- Oh 群の指標表より、対称種 T_{1u} の座標は、 (x, y, z) である。よって $3p_x, 3p_y, 3p_z$ 軌道は、 T_{1u} を張る
- T_{2g} の座標の2次の項は (xy, xz, yz) であるため、 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 軌道は T_{2g} を張り、 SF_6 分子の非結合性軌道となる。残った $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 軌道が、 E_g を張っていることになる。

したがって、O ではない重なりをもつ組み合わせは、
 3s と a_{1g} 、3p と t_{1u} 、3d と e_g となる。

(3) $\hat{u} = (x, y, z)$ とし $\int p_x \hat{u} p_y d\tau$ が 0 になるか調べる。
 $f_1 = p_x, f_2 = z, f_3 = p_y$ 、 $I = \int f_1 f_2 f_3 d\tau$ とする

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	
f_1	3	0	-1	1	-1	$\leftarrow T_2$
f_2	3	0	-1	-1	1	$\leftarrow T_1$
f_3	3	0	-1	1	-1	$\leftarrow T_2$
$f_1 f_2 f_3$	27	0	-1	-1	1	
A_1	1	1	1	1	1	
	27	0	-1	-1	1	

$$n(A_1) = \frac{1}{24} (27 + 0 - 3 - 6 + 6) = 1$$

$n(A_1) \neq 0$ より、 $I \neq 0$

$p_x \rightarrow p_y$ の遷移は許容である。