11　対称性、群論、表現論、および化学への応用

⋆　分子対称性

対称性は次のように使用できます。
① 計算時間を短縮する 例 $\int f_{\mathrm{odd}} f_{\mathrm{even}} dr =$ 。
② 赤外線、ラマン活性振動モードの予測。
③ 分子軌道の生成および分類。
④ 結合の特性 例 np 軌道の寄与。
など。

⋆ 典型的な質問

$2s$、p_x、p_z などを混ぜた場合、分子軌道はどの種類の対称性を持ちますか？

$$\int \psi_{\substack{sym\\type1}} \psi_{\substack{sym\\type2}} dr = ?$$

11.1　対称操作

対称操作は、分子を変更せずに原子の置換を指します。我々は回転 (C_n)、反射 (σ)、反転 (i)、不適切な回転 (S_n)、および恒等操作 (E) を見ます。

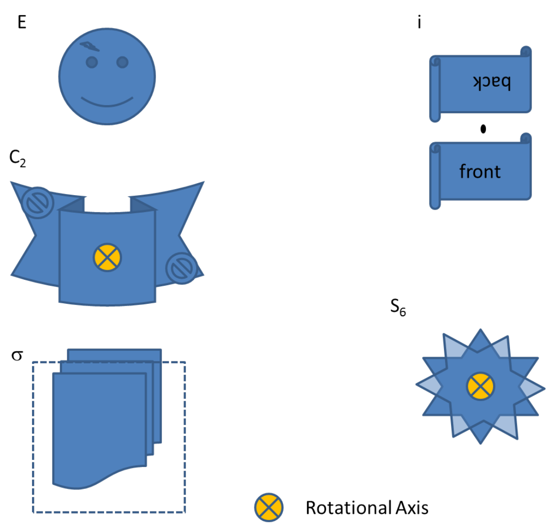
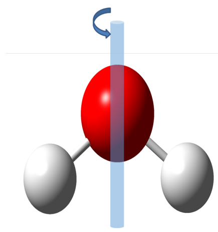


Figure 33: 基本的な対称操作

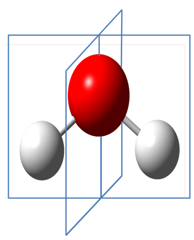
対称操作 E は何もしません。この笑顔の顔は、元の図形を元に戻す対称操作がありません。操作 C_2 は回転操作で、回転軸（この紙に垂直）を中心に回転します。C_2 は元の図形を元に戻します。反射操作は、鏡面に対する反射です（点線の平面）。これも元の図形を元に戻します。反転操

作 i は、どの点を原点の反対側に移動させる操作です（黒い点）。最後に、不適切な回転 S_6 は点を 60° 回転させ、σ 平面に対して反射します（2 つの六芒星の間の平面）。注意：鏡面は回転軸に垂直です。

例 H_2O 上の対称操作のセット



180° & 360° で　同じ構造
360° 中に 2 回
$\boxed{C_2}$ $\boxed{C_2^2}$



この紙面の対称面上の対称操作
σ_v'
↑↖ 対称面に主軸を含む
対称面

この紙に垂直な平面上の対称操作
主軸を含む対称面
σ_v

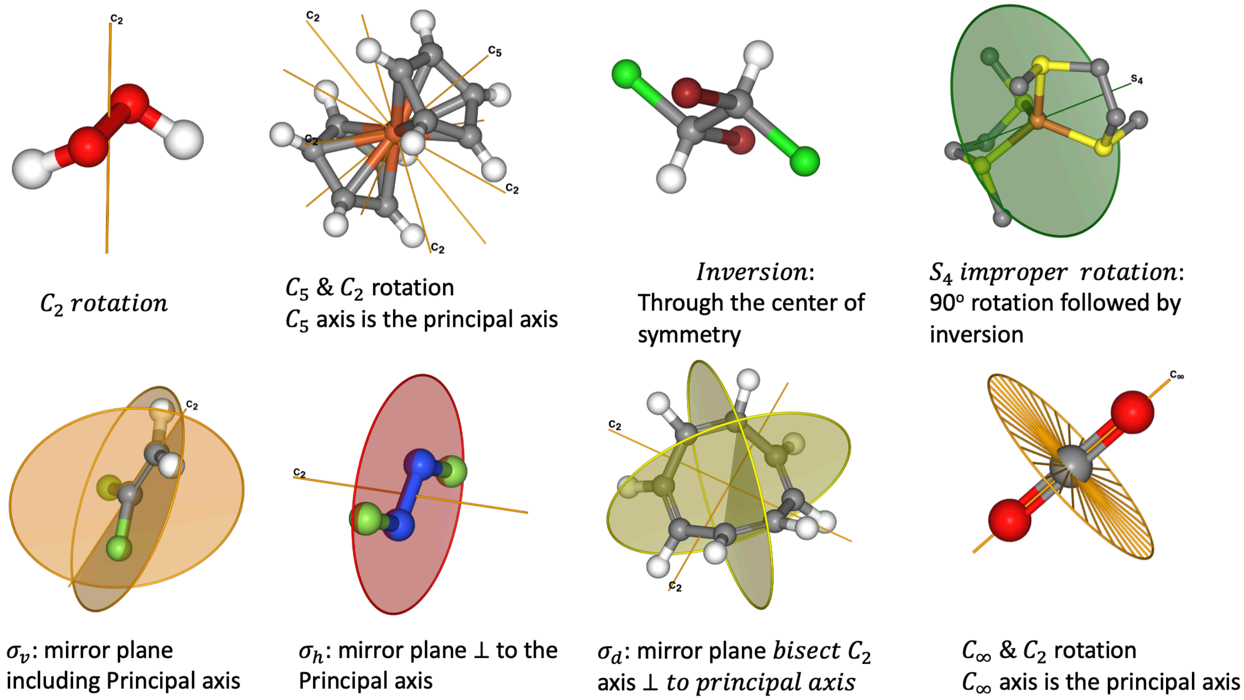


Figure 34: 对称操作

11.2　対称性：点群の識別

次のフローチャートを使用して点群を決定します。原子の位置によって分子の点群の決定が分類されます。対称操作の分類は、原子軌道を使用するかもしれません。

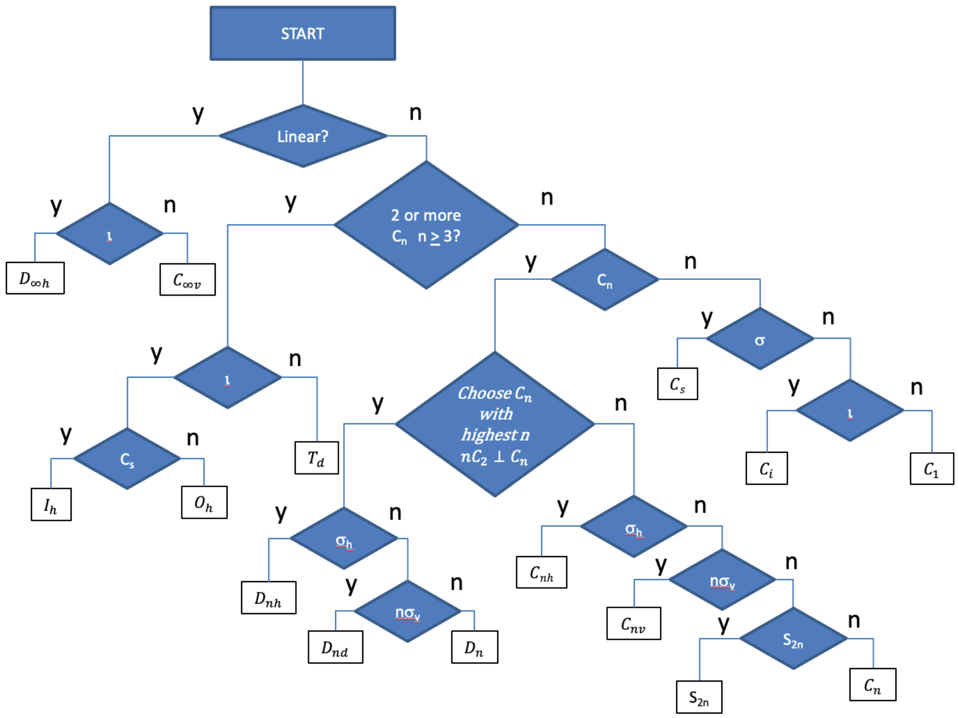
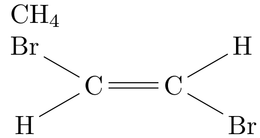


Figure 35: 点群の識別

<u>HW</u> これらの分子の点群を識別してください。

H_2O
NH_3
Bz
CH_4



11.3 群論

群論は純粋な数学のトピックです。
基本的に、
群は以下を満たす変換の集合です:

① 集合には" 単位元" $= I$（何もしない）が含まれる

② すべての変換 R には、" 逆" 変換 R^{-1} があり、$RR^{-1} = R^{-1}R = I$

③ 集合内の変換の任意の組み合わせも集合内にある
$RR' = R'' \rightarrow$ 集合内にもある

④ 結合法則
$(RR')R'' = R(R'R'')$

★ H_2O 分子を考える
対称性 $\Rightarrow$ C_{2v}
対称要素

$$\hat{E} \quad \hat{C}_2 v \quad \hat{\sigma}_v \quad \hat{\sigma}_{v'}$$

これらは群を形成しますか？
① ✓
② ✓
③ ✓構成 $\otimes$ 表
④ ✓$\otimes$ 表を見る i.e. 2nd 1st
$(\hat{\sigma}_v \hat{\sigma}_{v'}) \hat{C}_2 = \hat{E}$ 　2nd 　1st
$\hat{C}_2$ 　$\hat{\sigma}_v \left(\hat{\sigma}_{v'} \hat{C}_2\right)$
$\hat{\sigma}_v$

2nd op\1st op	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_{v'}$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_{v'}$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_{v'}$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_{v'}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}_{v'}$	$\hat{\sigma}_{v'}$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$

はい、彼らは群を形成します。

11.4　表現論

これは数学の一分野です。表現は、抽象的な代数的対象を行列で記述することによって、より具体的にします。

i.e.

私たちはすべての $\underbrace{\text{群の要素}}_{\text{対称操作}}$ を行列で置き換えることができます。

注意

3×3 行列は C_{2v} 点群の唯一の表現ではありません。多くの表現があります。私たちは最も単純な表現を見つけます。

↓

これらは既約表現と呼ばれます。

⋆　表現論で行列を使用して対称操作を表現できますか？

いくつかのベクトル $v = \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix}$ を考えてください

何もしない

$$\hat{E}v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix} \checkmark$$

z 軸周り

$$\hat{C}_2 v = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -u_x \\ -u_y \\ u_z \end{bmatrix}$$

xz 平面で反射

$$\hat{\sigma}_v v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_x \\ -u_y \\ u_z \end{bmatrix}$$

yz 平面

$$\hat{\sigma}_v v = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -u_x \\ u_y \\ u_z \end{bmatrix}$$

HW これらの行列が群を形成するか確認してください。

完全に対称なオブジェクトタイプ、例えば z ベクトルの場合。
すべての対称操作を 1 で表現できます。

$$\hat{E}=1 \;\; \hat{C}_2=1 \;\; \hat{\sigma}_v=1 \;\; \hat{\sigma}_{v'}=1$$

<u>チェック</u>
乗算 $\hat{C}_2\hat{\sigma}_v=1\cdot 1=1=\hat{\sigma}_{v'}$ 一貫しています。
結局、C_{2v} に属するオブジェクトは 4 つしかないことがわかります

$\uparrow$

これの # は常に対称操作の # と等しいです。

C_{2v} のこれらの 4 つのオブジェクトタイプの既約表現

$\downarrow$

		$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_{v'}$	例
1st type	A_1	1	1	1	1	z
2nd type	A_2	1	1	-1	-1	R_z
3rd	B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
4th	B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

$\uparrow$

$x-$ 軸周りの回転

<u>チェック</u>
$|x|$ 行列の正則な積を確認します。
すべての表内の乗算は整合しています。
1 と -1 の使用は最も単純なので　これらは
C_{2v} の既約表現を見つけました
A_1, A_2, B_1, B_2

$\star$ 通常、これらの手順に従いません。
私たちはポイントグループを識別するとすぐに、<u>キャラクターテーブル</u>（書籍内）に直接移動します。

補足

Td	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
R_2	3	0	-1	-1	1

order = 点群の対称操作の #
order(Td) = 24 = 1 + 8 + 3 + 6 + 6
次元の二乗の合計とも等しい

$$= 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24$$

11.5 応用: 原子軌道によって生成される分子軌道の既約表現の決定 (既約表現 Γ)

11.5.1 各タイプごとに何個の対象ができるか？

i.e. H_2O $\quad C_{2v}$

$\underline{\text{MO を形成するために使用される}}$ 原子軌道

$\downarrow$

価電子のみ

$$\hat{E}\begin{bmatrix}1s_1\\1s_1\\2s\\2p_x\\2p_y\\2p_z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0&0&0&0\\0&1&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\0&0&0&0&1&0\\0&0&0&0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\\\\\\\\\\\\\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1s_1\\1s_1\\2s\\2p_x\\2p_y\\2p_z\end{bmatrix}$$

$tr(\hat{E})=\sum_{i=1}^{n}\left(\hat{E}_{ii}\right)=6$

$$\hat{C}_2=\begin{bmatrix}0&1&0&0&0&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&-1&0&0\\0&0&0&0&-1&0\\0&0&0&0&0&1\end{bmatrix}$$

$tr(\hat{C}_2)=$

$$\hat{\sigma}_v=\begin{bmatrix}0&1&0&0&0&0\\1&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\0&0&0&0&-1&0\\0&0&0&0&0&1\end{bmatrix}$$

$tr(\hat{\sigma}_v)=2$

$$\hat{\sigma}_{v'}=\begin{bmatrix}1&0&0&0&0&0\\0&1&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&-1&0&0\\0&0&0&0&1&0\\0&0&0&0&0&1\end{bmatrix}$$

$tr(\hat{\sigma}_{v'})=4$

$\Gamma=a_1A_1+a_2A_2+a_3B_1+a_4B_2$($\leftarrow$ 既約表現の LC)

$a_1:A_1$ 表の行

$$\underset{\substack{\uparrow\\ order}}{\tfrac{1}{4}}(\underset{E}{6\cdot1}+\underset{C_2}{0\cdot1}+\underset{\sigma_v}{2\cdot1}+\underset{\sigma_{v'}}{4\cdot1})=3$$

$a_2:A_2$ 表

$$\tfrac{1}{4}(\underset{E}{6\cdot1}+\underset{C_2}{0\cdot1}+\underset{\sigma_v}{2\cdot(-1)}+\underset{\sigma_{v'}}{4\cdot(-1)})=\emptyset$$

$\Gamma = 3A_1 + B_1 + 2B_2$ を得ます。

始めに	6 軌道	&	6 軌道
	↓		↓
	既約表現		分子軌道 特徴づけ される 既約表現によって

ここで各対称型の次元が重要であることに注意してください。たとえば、対称型の 1 つが単位演算子で 2 のテーブル値を持っている場合、その次元は 2 であり、そのタイプの関数の数は 2 倍になります。分子軌道の対称型を分類することで計算時間が大幅に削減されます。

$$\int A_1 A_2 dr = 0$$

6 軌道で始まり、6 軌道で終わります

これは、価電子原子軌道から分子軌道を生成する一般的な手順を始めるのに十分です。

1. 対称群を特定する
2. 価電子原子軌道のベクトルを作成する
3. 期待される MO 対称性を特定する
4. 生成演算子を使用して MO を生成する

11.5.2 対称採用軌道の生成方法

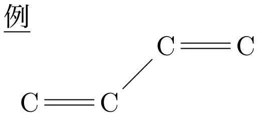
生成演算子　j 番目の既約表現の次元

$$\hat{P}_j = \frac{d_j}{h} \sum_{\hat{R}} \underbrace{\chi_j(\hat{R})} \hat{R}$$

次数　対称操作のキャラクターテーブル内の値　対称操作

ここで、$\frac{d_j}{h}$ は、BYS を正規化することを選択した場合は無視できます。また、演算子がキャラクターテーブルの 1 つの列に複数の演算子を持つ場合は、その操作ごとにこの操作を行います。

例



Huckel と同様に、p_z を使用

C_{2h}　ポイントグループ

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{Ag}\psi_1 &= \frac{1}{4}\left(1\cdot\hat{E}\psi_1 + 1\cdot\hat{C}_2\psi_1 + 1\cdot\hat{i}\psi_1 + 1\cdot\hat{\sigma}_h\psi_1\right) \\
&= \frac{1}{4}(\psi_1 + \psi_4 - \psi_4 - \psi_1) \\
&= 0 \\
\hat{P}_{Ag}\psi_2 &= \frac{1}{4}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_3 - \psi_2) = 0 \\
\hat{P}_{Bg}\psi_1 &\quad \cdots
\end{aligned}$$

C_{2h}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{i}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	−1	1	−1
A_u	1	1	−1	−1
B_u	1	−1	−1	1

HW これらを完成させ、対称性を確認してください。期待される軌道の # を得ます。

実験 8: 期末プロジェクト 付録参照