

ガウシアンと群論

(名古屋工業大学) 川崎 晋司

ガウシアンの特徴

非経験的分子軌道計算

分子のシュレディンガー方程式をどう解くか

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

電子だけでなく原子核も入る。もちろん複数。



一電子波動関数の形にして解こう＝分子軌道法

例えばハートリー法では多電子波動関数 Ψ を一電子波動関数 ϕ の積で近似

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \phi(r_1)\phi(r_2) \dots$$

しかし、この近似ではパウリの原理(電子の入れ替えに反対称)を満足しない→スレーター行列を使う(HF法)

さらに電子相関も考慮して。。。 (MP2法、CI法)

入力、出力ファイル

入力

*.gif ファイル



*.chk ファイル

出力

*.log ファイル

バイナリ

テキスト

入力ファイル

なし: 一点計算
opt: 構造最適化
Freq: 振動計算

分子軌道の成分などを出力するときに必要(fullにしておけばすべての情報が出て良いと思う)

GaussViewからは
additional Keywords欄に入れる

```
%chk=C:\¥Work¥Kawasaki¥CH4.chk  
#opt mp2/6-31g geom=connectivity pop=full
```

Title Card Required

```
0 1  
C      0.00000000  0.00000000  0.00000000  
H      0.62475424  0.62475424  0.62475424  
H     -0.62475424 -0.62475424  0.62475424  
H     -0.62475424  0.62475424 -0.62475424  
H      0.62475424 -0.62475424 -0.62475424
```

```
1 2 1.0 3 1.0 4 1.0 5 1.0
```

```
2
```

```
3
```

```
4
```

```
5
```

計算方法

基底関数

Method

DFT とそれ以外に大別

電子密度汎関数

コーンシャム方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum \frac{Z_A}{r_A} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + VXC(r) \right\} \psi(r) = \epsilon\psi(r)$$

ハートリーフック方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum \frac{Z_A}{r_A} + \sum (J - K) \right\} \psi(r) = \epsilon\psi(r)$$

レベルは

HF << MP2 < CISD、MP4 < CCSD

DFT

DFT (分子軌道計算の場合)

B3LYP

交換汎関数、相関汎関数

普通はこれで
良いようだ

励起状態を扱う場合は
TDDFTが良いらしい

通常利用される汎関数では離れた電子間の相関をうまく取り込めないらしい(分散力の評価がうまくない)



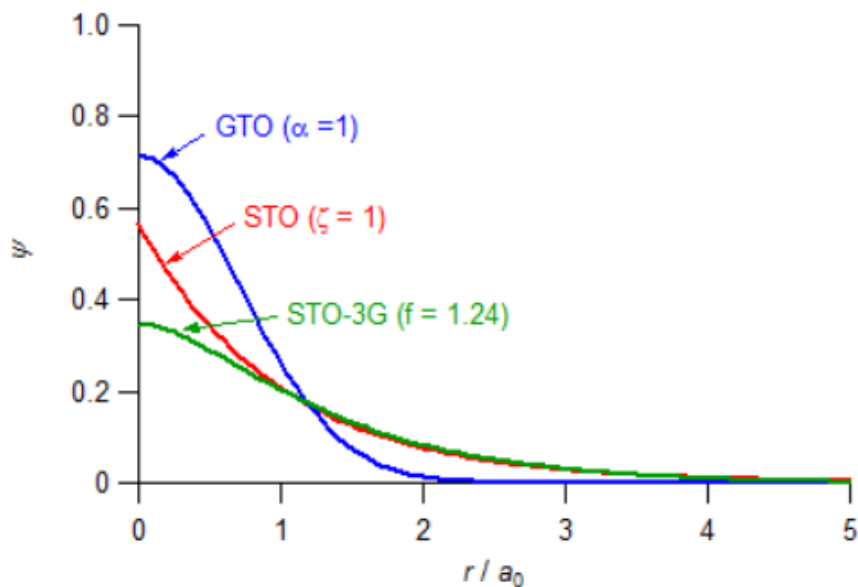
van der Waals 力の評価に問題あり

Basis Set

多電子原子の電子の軌道:

球面調和関数は水素と同様。動径関数の部分は近似関数としてスレータ型原子軌道(STO)がある。

$$R(r) = c' \times \left(\frac{2\xi}{a_0}\right)^{n^*-1} r^{n^*-1} e^{-\frac{\xi}{a_0}r}$$



このSTOは分子軌道計算を行う上で時間を食うのでガウシアンではこのSTOをいくつかのガウス関数(GTO)で近似する。



1つのSTOを複数のGTOで表したものを contracted GTO= CGTOという

DZ (Double-Zeta)

1つのAOに2つのCGTOをあてたもの

3-21G



内殻軌道を3つのガウス関数で表す



価電子は2つのCGTOを使う

(DZ)

内訳は2つのGでできたCGTOと
1つのGでできたCGTO

TZ (Triple-Zeta)

6-311G

内殻軌道: 6つのガウス関数

価電子軌道: 3つのCGTO

内訳は3つのGでできたCGTOと
1つのGでできたCGTOが2つ

分極関数と分散関数

(Polarization) (Diffuse)



大きいアニオンのように広がったもの
“+”をつけて示す。

例) 6-31G → 6-31+G

球対称からのずれを軌道を足して回避

DZ → DZP

例) 6-31G → 6-31G(d、p) = 6-31G**



水素以外は
d軌道を足す



水素にはp軌道を
足す

MP2

DFT-B3LYP

なら DZP 以上

MP4

CCSD

なら TZP 以上

らしい

遷移元素

cc-pVDZ

⇔ VZP

cc-pVTZ

⇔ TZP

ガウシアンで何を求める？

1. (熱力学)エネルギー
2. 分子軌道(各原子からの寄与)
3. 振動(IR、Raman)

振動計算

Freq=Raman でIRとRaman両方計算

(additional keywords の欄に入力)

2つの目的

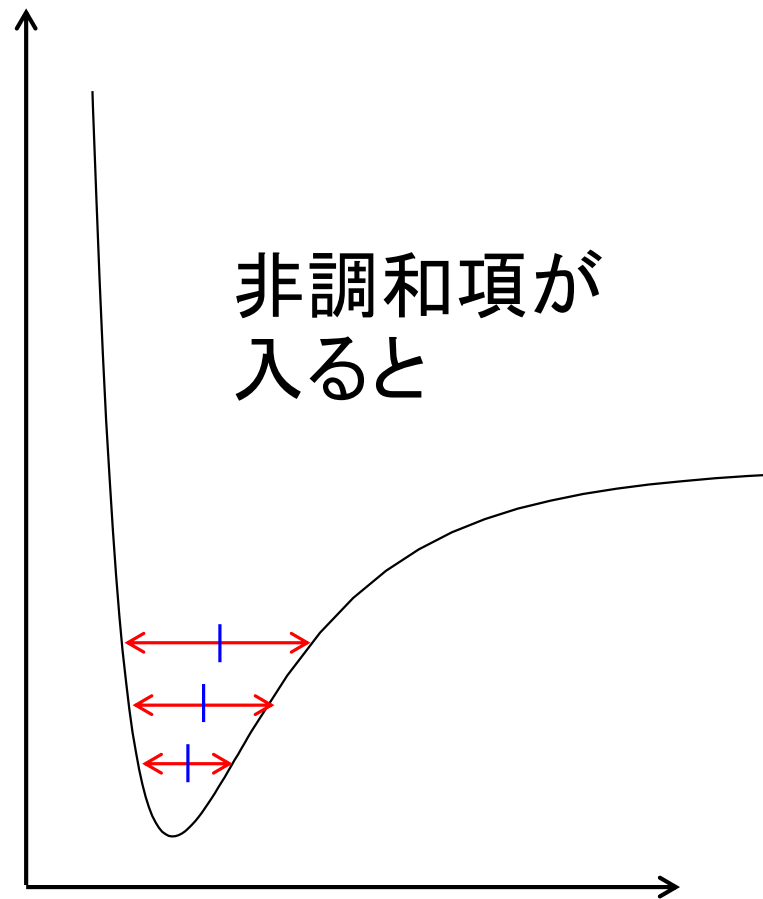
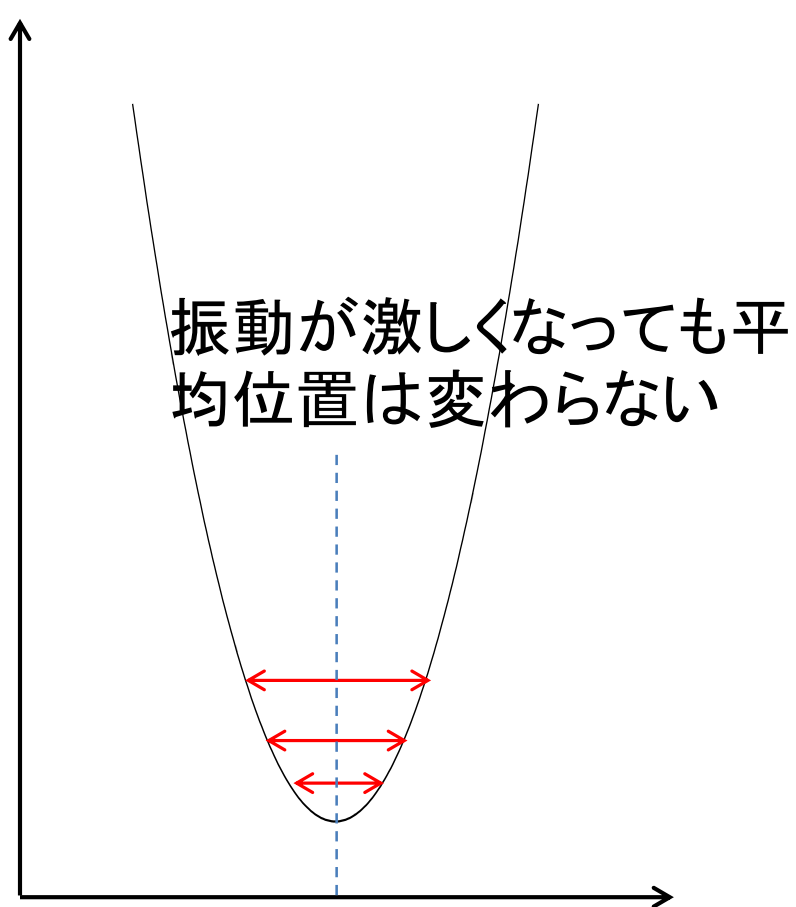
(1) 構造の正しさ評価

求めた固有振動数に負のものがあればダメ
(ただし、励起状態では1つだけ負)

(2) 振動スペクトル求める

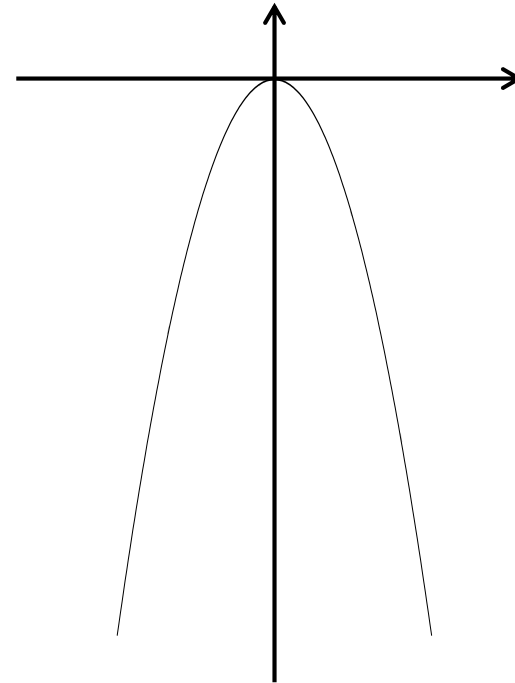
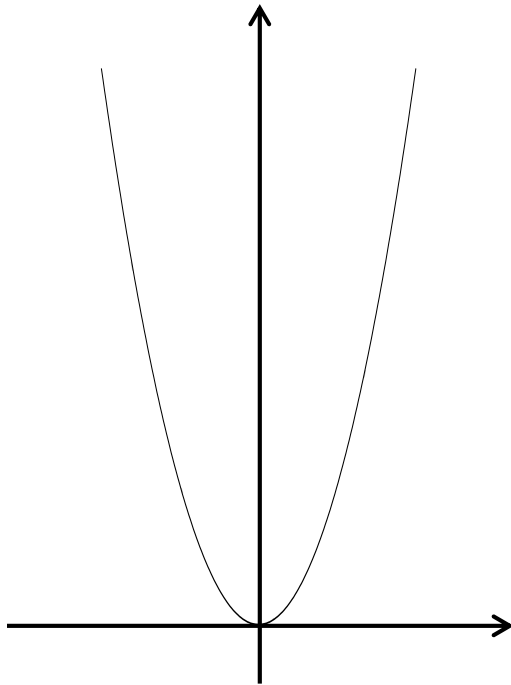
(IR, Raman)

調和振動子近似



構造最適化はポテンシャルミニマムを探すべく、微分係数がゼロとなるところを探すのですが。。。

このケースも微係数ゼロ



$$V = 1/2(-k)x^2$$



平方根が振動数:虚数

振動計算

Result → Vibration

赤外スペクトル

ラマンスペクトル

G3:M1:V1 - Vibrational Spectra

IR Spectrum

Raman Activity Spectrum

G3:M1:V1 - Display Vibrations

Mode #	Freq	Infrared	Raman Activity	D _e
28	890.98	0.0000	4.2845	
29	937.97	34.9995	0.0550	
30	969.29	0.0000	0.1745	
31	976.84	1.9022	1.0666	
32	1005.16	0.2158	0.5170	
33	1005.31	0.0000	0.2548	
34	1023.57	1.8254	0.2863	
35	1032.18	11.3631	57.0512	

Frequency (cm⁻¹) = 32.5909, D (10⁻⁴⁰ esu² cm²) = 0

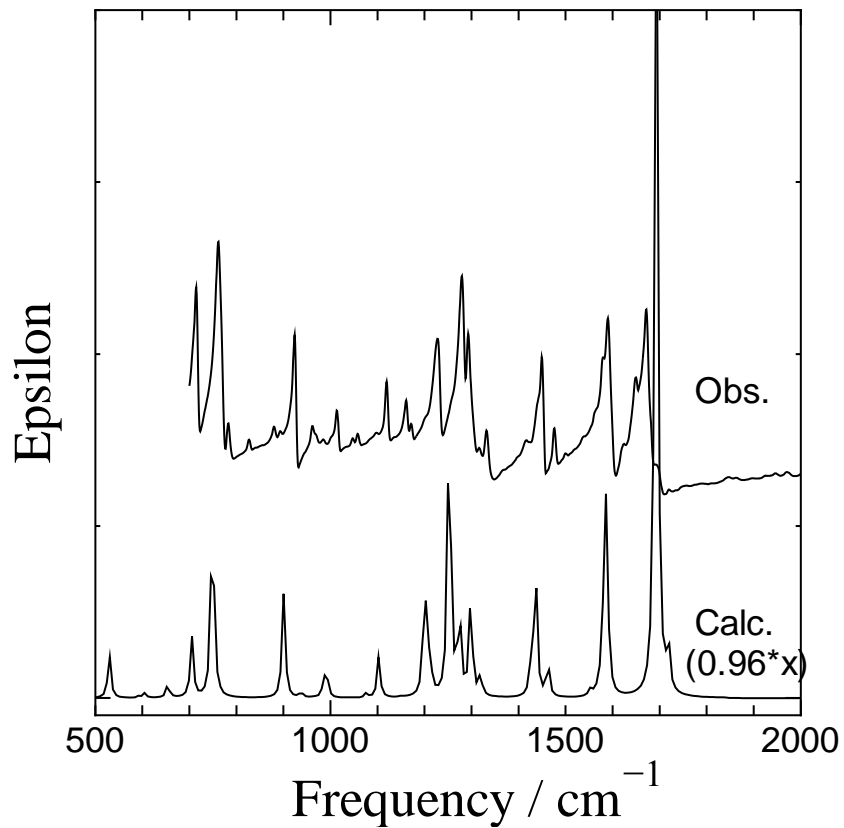
24 atoms, 108 electrons, neutral, singlet

25 atoms, 120 electrons, neutral, singlet

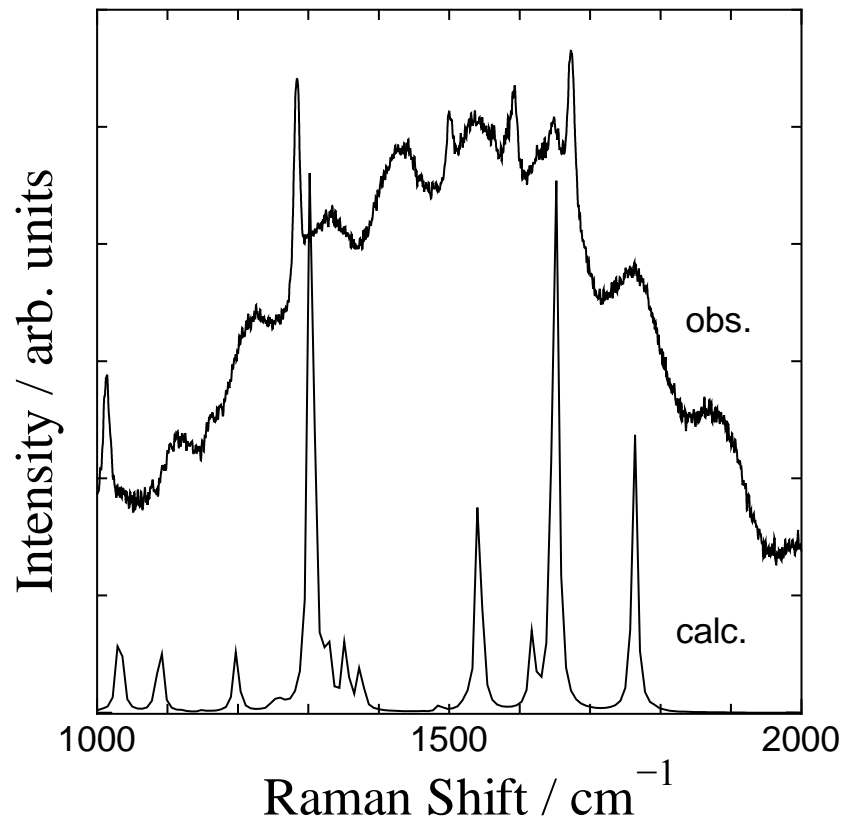
振動数
選ぶとグラフにマークする

選択した振動数のモードが動く

IRスペクトル



Ramanスペクトル



pop=full

(additional keywords 欄に入力)

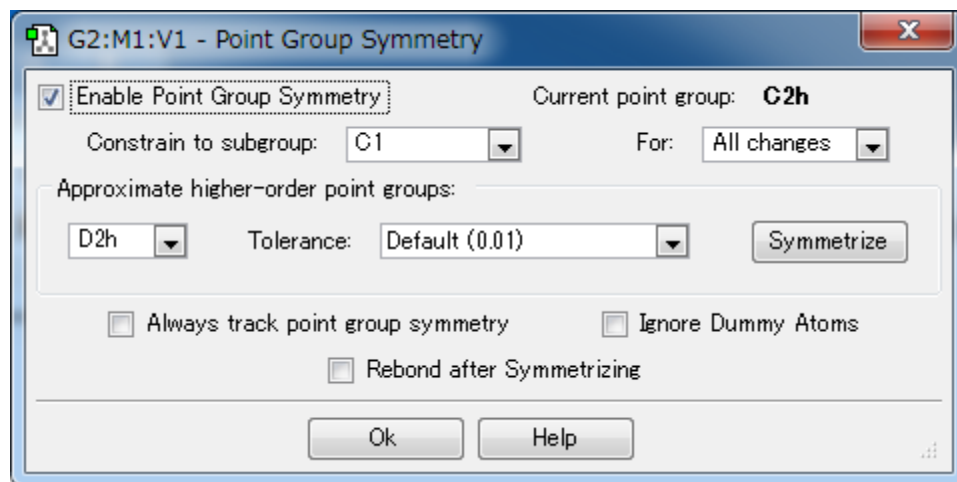
分子軌道の成り立ちを調べる

O:占有軌道

V:非占有軌道

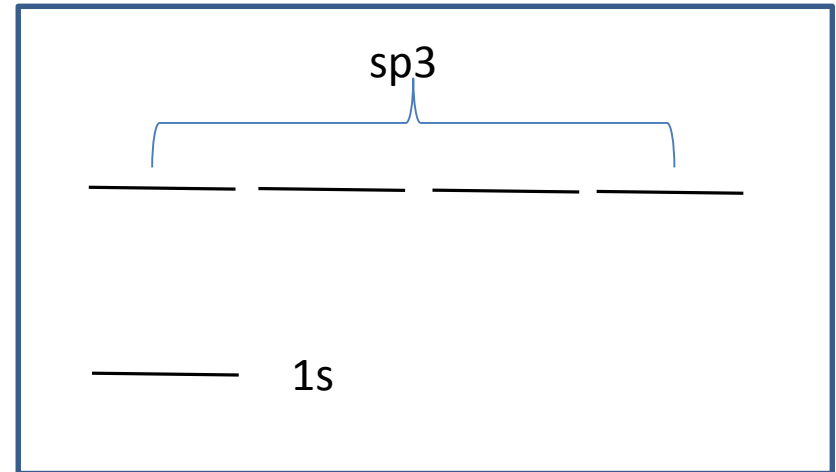
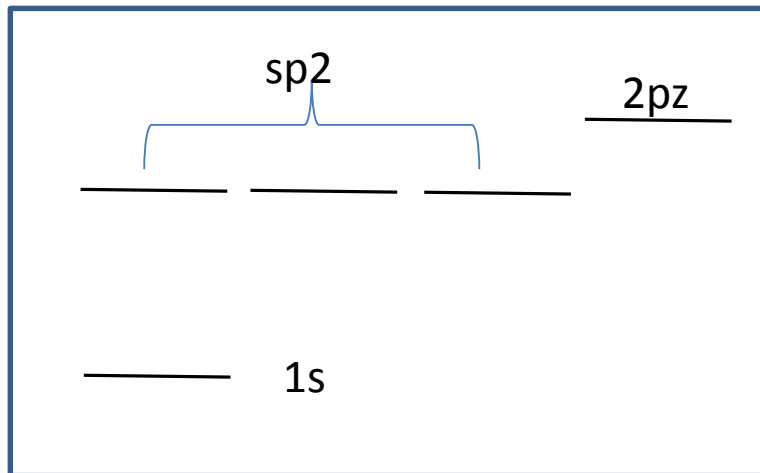
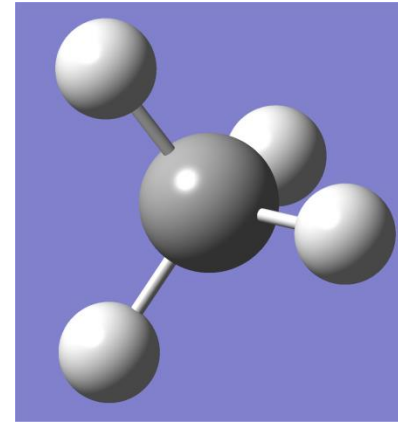
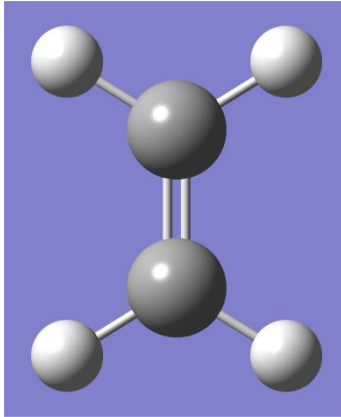
Alpha virt. eigenvalues --		1	2	3	4	5
Molecular Orbital Coefficients:↓		(AG)--O	(BU)--O	(AG)--O	(BU)--O	(BU)--O↓
1375						
1376						
1377						
1378						
1379	Eigenvalues --	-11.23726	-11.23575	-1.02755	-0.78955	-0.63551↓
1380	1 1 C 1S	0.70421	0.70458	-0.15658	-0.12106	0.00000↓
1381	2 2S	0.01660	0.01779	0.30967	0.24298	0.00000↓
1382	3 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.32185↓
1383	4 2PY	0.00012	-0.00030	-0.10903	0.16380	0.00000↓
1384	5 2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000↓
1385	6 3S	-0.00675	-0.01453	0.22999	0.24633	0.00000↓
1386	7 3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.12816↓
1387	8 3PY	-0.00081	0.00277	-0.00471	0.05613	0.00000↓
1388	9 3PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000↓
1389	10 2 H 1S	-0.00026	-0.00003	0.08410	0.14964	-0.15910↓
1390	11 2S	0.00192	-0.00181	0.01703	0.06872	-0.11008↓
1391	12 3 H 1S	-0.00026	-0.00003	0.08410	0.14964	0.15910↓
1392	13 2S	0.00192	0.00181	0.01703	0.06872	0.11008↓
1393	14 4 C 1S	0.70421	-0.70458	-0.15658	0.12106	0.00000↓
1394	15 2S	0.01660	-0.01779	0.30967	-0.24298	0.00000↓
1395	16 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.32185↓
1396	17 2PY	-0.00012	-0.00030	0.10903	0.16380	0.00000↓
1397	18 2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000↓
1398	19 3S	-0.00675	0.01453	0.22999	-0.24633	0.00000↓
1399	20 3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.12816↓
1400	21 3PY	0.00081	0.00277	0.00471	0.05613	0.00000↓
1401	22 3PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000↓
1402	23 5 H 1S	-0.00026	0.00003	0.08410	-0.14964	0.15910↓
1403	24 2S	0.00192	-0.00181	0.01703	-0.06872	0.11008↓
1404	25 6 H 1S	-0.00026	0.00003	0.08410	-0.14964	-0.15910↓
1405	26 2S	0.00192	-0.00181	0.01703	-0.06872	-0.11008↓
1406						
1407		(AG)--O	(AG)--O	(AU)--O	(BG)--V	(AG)--V↓
1408	Eigenvalues --	-0.58199	-0.49936	-0.36851	0.17016	0.26214↓
1409	1 1 C 1S	0.00961	0.00000	0.00000	0.00000	-0.07736↓
1410	2 2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000↓

構造最適化と対称性



混成軌道？

sp^2 , sp^3 と言いますが。。。



果たして等価な3つの sp^2 や等価な4つの sp^3 軌道は見えるのか？

NewDoc.txt[更新] - TepadEditor

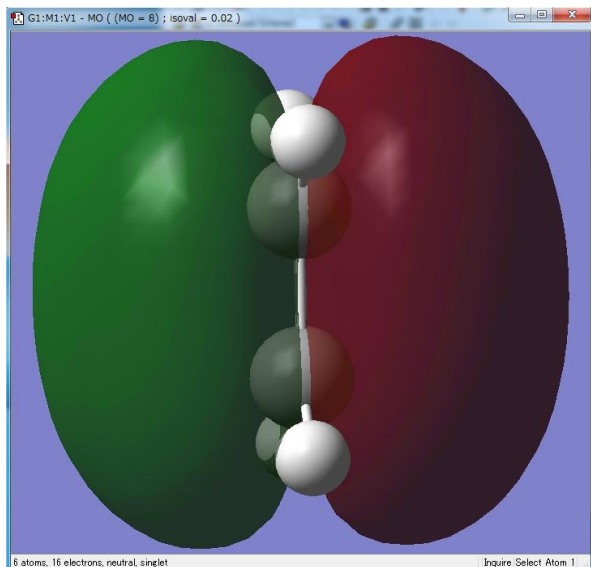
ファイル(F) 編集(E) 整形(O) 検索(S) 表示(V) ツール(T) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)

デフォルト

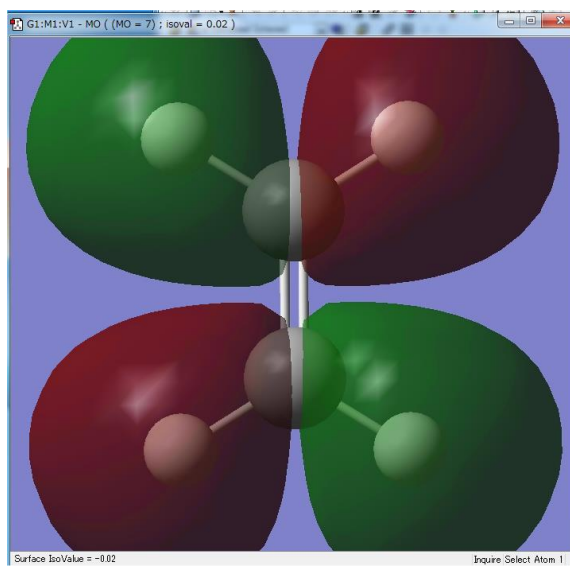
		(AG)--0	(BU)--0	(AG)--0	(BU)--0	(BU)--0	(AG)--0	(AG)--0	(AU)--0	(BG)--V	(AG)--V
5	Eigenvalues --	-11.23726	-11.23575	-1.02755	-0.78955	-0.63551	-0.58199	-0.49936	-0.36851	0.17015	0.26214
7	1 1 C 1S	0.70421	0.70458	-0.15658	-0.12106	0.00000	0.00961	0.00000	0.00000	0.00000	-0.07736
8	2 2S	0.01660	0.01779	0.30967	-0.24298	0.00000	-0.02632	0.00000	0.00000	0.00000	0.07875
9	3 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.32185	0.00000	0.30554	0.00000	0.00000	0.00000
10	4 2PY	0.00012	-0.00030	-0.10903	0.16380	0.00000	-0.41021	0.00001	0.00000	0.00000	0.14637
11	5 2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.37496	0.34911	0.00000
12	6 3S	-0.00675	-0.01453	0.22999	0.24633	0.00000	0.01542	0.00000	0.00000	0.00000	1.46406
13	7 3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.12816	0.00000	0.20136	0.00000	0.00000	0.00001
14	8 3PY	-0.00081	0.00277	-0.00471	0.05613	0.00000	0.14968	0.00000	0.00000	0.00000	0.63990
15	9 3PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.31207	0.72905	0.00000
16	10 2 H 1S	-0.00026	-0.00003	0.08410	0.14964	0.15910	0.12810	0.19587	0.00000	0.00000	-0.01715
17	11 2S	0.00192	0.00181	0.01703	-0.06872	-0.11008	0.10133	0.15248	0.00000	0.00000	-1.02546
18	12 3 H 1S	-0.00026	-0.00003	0.08410	0.14964	-0.15910	0.12810	-0.19587	0.00000	0.00000	-0.01715
19	13 2S	0.00192	0.00181	0.01703	0.06872	-0.11008	0.10133	-0.15247	0.00000	0.00000	-1.02545
20	14 4 C 1S	0.70421	-0.70458	-0.15658	0.12106	0.00000	0.00961	0.00000	0.00000	0.00000	-0.07736
21	15 2S	0.01660	-0.01779	0.30967	-0.24298	0.00000	-0.02632	0.00000	0.00000	0.00000	0.07875
22	16 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.32185	0.00000	-0.30554	0.00000	0.00000	0.00000
23	17 2PY	-0.00012	-0.00030	0.10903	0.16380	0.00000	-0.41021	-0.00001	0.00000	0.00000	-0.14637
24	18 2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.37496	-0.34911	0.00000
25	19 3S	-0.00675	0.01453	0.22999	-0.24633	0.00000	0.01542	0.00000	0.00000	0.00000	1.46406
26	20 3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.12816	0.00000	-0.20136	0.00000	0.00000	-0.00001
27	21 3PY	0.00081	0.00277	0.00471	0.05613	0.00000	-0.14968	0.00000	0.00000	0.00000	-0.63990
28	22 3PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.31207	-0.72905	0.00000
29	23 5 H 1S	-0.00026	0.00003	0.08410	-0.14964	-0.15910	0.12810	0.19587	0.00000	0.00000	-0.01715
30	24 2S	0.00192	-0.00181	0.01703	-0.06872	-0.11008	0.10133	0.15248	0.00000	0.00000	-1.02546
31	25 6 H 1S	-0.00026	0.00003	0.08410	-0.14964	0.15910	0.12810	-0.19587	0.00000	0.00000	-0.01715
32	26 2S	0.00192	-0.00181	0.01703	-0.06872	0.11008	0.10133	-0.15247	0.00000	0.00000	-1.02545

33行: 0桁 Shift-JIS CRLF 挿入 編集禁止

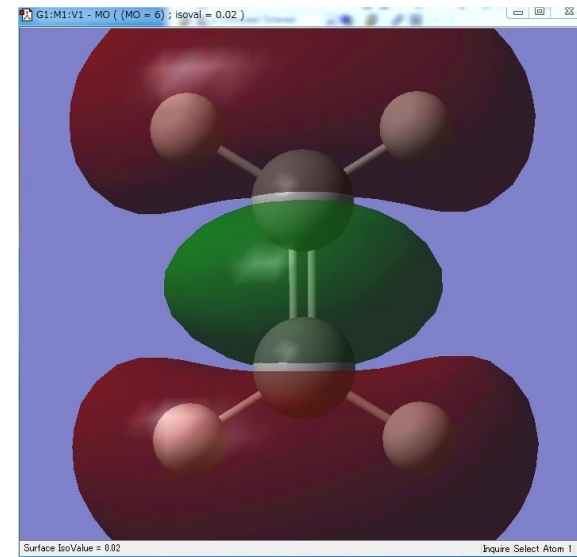
8=HOMO



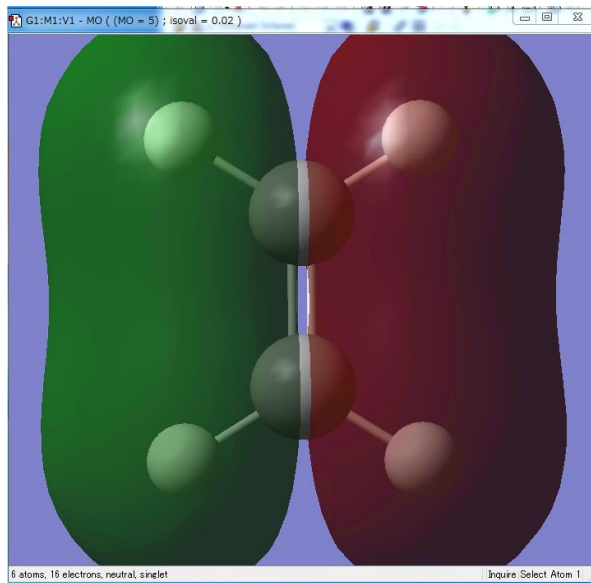
7



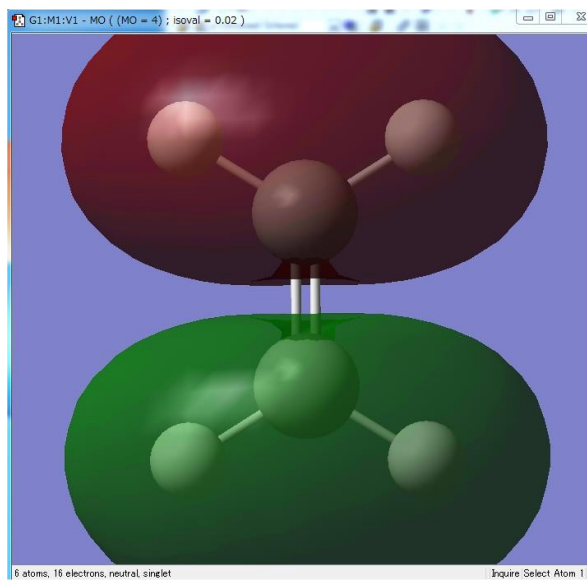
6



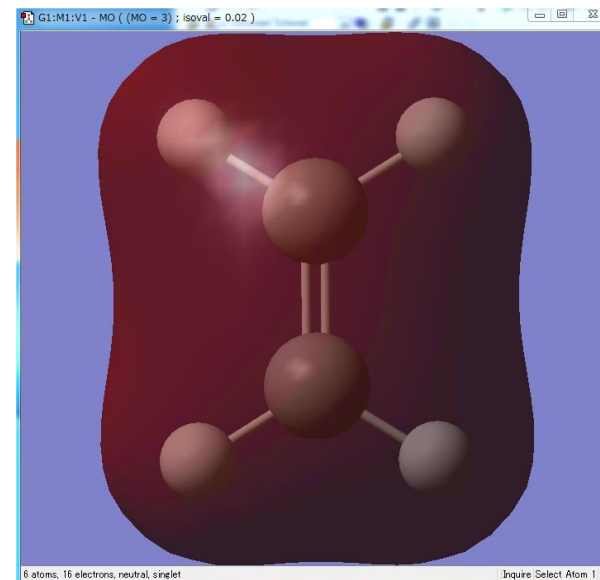
5



4



3



NewDoc.txt[更新] - TepadEditor

ファイル(F) 編集(E) 整形(O) 検索(S) 表示(V) ツール(T) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)

デフォルト

			(A1)--0	(A1)--0	(T2)--0	(T2)--0	(T2)--0	(A1)--V	(T2)--V	(T2)--V	(T2)--V	(T2)--V
5	Eigenvalues --		-11.21034	-0.94346	-0.54151	-0.54151	-0.54151	0.25337	0.32146	0.32146	0.32146	0.74610
7	1 1 C 1S		0.99617	-0.19663	0.00000	0.00000	0.00000	-0.15432	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
8	2 2S		0.02534	0.37267	0.00000	0.00000	0.00000	0.09758	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9	3 2PX		0.00000	0.00000	0.43489	0.00000	0.00000	0.00000	0.30266	0.00000	0.00000	0.00000
10	4 2PY		0.00000	0.00000	0.00000	0.43489	0.00000	0.00000	0.00000	0.30266	0.00000	0.00000
11	5 2PZ		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.43489	0.00000	0.00000	0.00000	0.30266	-0.78244
12	6 3S		-0.01618	0.38821	0.00000	0.00000	0.00000	2.72378	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13	7 3PX		0.00000	0.00000	0.22362	0.00000	0.00000	0.00000	1.48086	0.00000	0.00000	0.00000
14	8 3PY		0.00000	0.00000	0.00000	0.22362	0.00000	0.00000	0.00000	1.48086	0.00000	0.00000
15	9 3PZ		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.22362	0.00000	0.00000	0.00000	1.48086	1.46021
16	10 2 H 1S		-0.00010	0.13366	0.17319	0.17319	0.17319	0.00074	-0.04908	-0.04908	-0.04908	-0.31623
17	11 2S		0.00305	0.03362	0.14294	0.14294	0.14294	-1.02558	-1.14472	-1.14472	-1.14472	-0.10998
18	12 3 H 1S		-0.00010	0.13366	-0.17319	-0.17319	0.17319	0.00074	0.04908	0.04908	-0.04908	-0.31623
19	13 2S		0.00305	0.03362	-0.14294	-0.14294	0.14294	-1.02558	1.14472	1.14472	-1.14472	-0.10998
20	14 4 H 1S		-0.00010	0.13366	-0.17319	0.17319	-0.17319	0.00074	0.04908	-0.04908	0.04908	0.31623
21	15 2S		0.00305	0.03362	-0.14294	0.14294	-0.14294	-1.02558	1.14472	-1.14472	1.14472	0.10998
22	16 5 H 1S		-0.00010	0.13366	0.17319	-0.17319	-0.17319	0.00074	-0.04908	0.04908	0.04908	0.31623
23	17 2S		0.00305	0.03362	0.14294	-0.14294	-0.14294	-1.02558	-1.14472	1.14472	1.14472	0.10998

7行: 0桁 Shift-JIS CRLF 挿入 編集禁止

三中心四電子結合

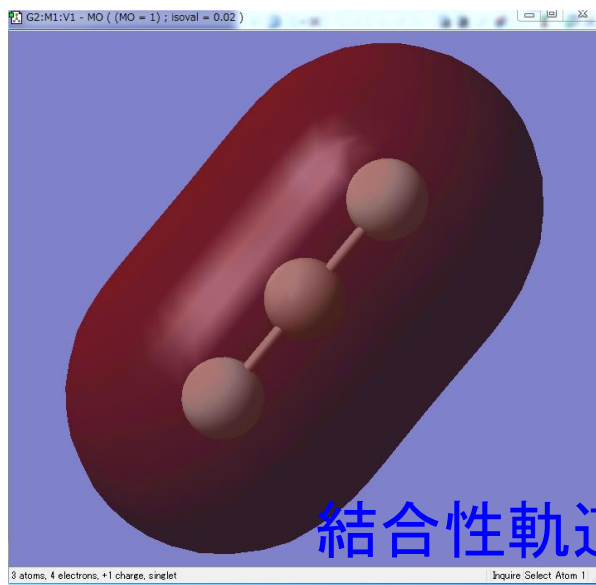


The screenshot shows a text editor window titled "NewDoc.txt[更新] - TepadEditor". The window contains the following text:

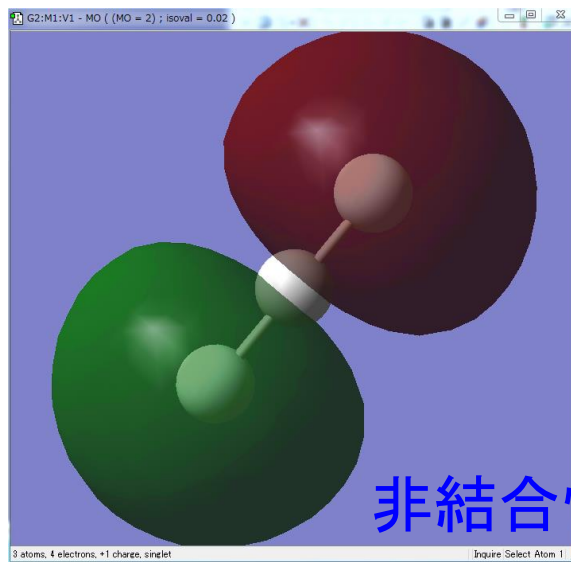
```
1          1          2          3          4          5↓
2 ↓
3          (SGG)--0 (SGU)--0 (SGG)--V (SGG)--V (SGU)--V↓
4 ↓
5      Eigenvalues -- -1.51031 -1.37985 -0.19943  0.48390  1.09998↓
6 ↓
7      1 1  H 1S      0.20161  0.00000  0.45280 -1.23803  0.00000↓
8      2 2  2S      0.05826  0.00000  1.21366  1.52711  0.00000↓
9      3 2  He 1S      0.40032  0.44566 -0.24129 -0.04851 -0.82299↓
10     4 2  2S      0.26007  0.35145 -0.64215 -0.27666  0.93312↓
11     5 3  He 1S      0.40032 -0.44566 -0.24129 -0.04851  0.82299↓
12     6 2  2S      0.26007 -0.35145 -0.64215 -0.27666 -0.93312
```

The status bar at the bottom of the window displays: 7行: 0桁 Shift-JIS CRLF 挿入 編集禁止

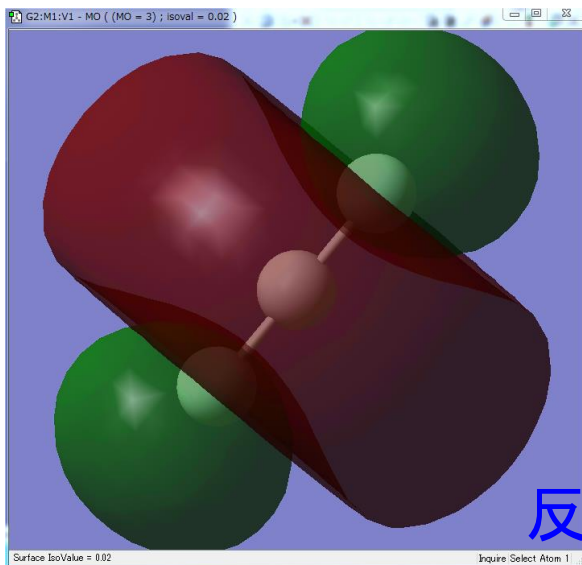
1



2=HOMO

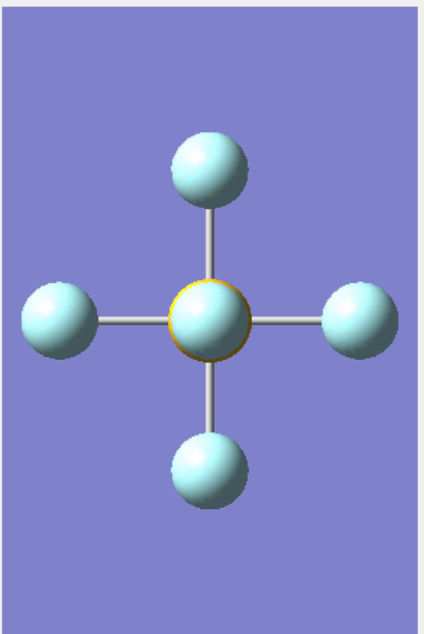


3=LUMO



G2:M1 - MOs

Current Surface: None



53	0.39555	54	0.39555	55	0.39555
50	0.37760	51	0.37760	52	0.37815
46	0.32726	47	0.32726	48	0.32726
44	0.27936	45	0.27936		
41	0.26675	42	0.26675	43	0.26675
40	0.11680				
37	0.09727	38	0.09727	39	0.09727
		36	0.05263		
33	-0.68708	34	-0.68708	35	-0.68708
30	-0.71443	31	-0.71443	32	-0.71443
		28	-0.72541	29	-0.72541
25	-0.72941	26	-0.72941	27	-0.72941
22	-0.82088	23	-0.82088	24	-0.82088
19	-0.91476	20	-0.91476	21	-0.91476
		18	-1.10825		
		16	-1.65652	17	-1.65652

Charge: 0 Spin: Singlet Gaussian MOs from: C:\Work\Kawasaki\SF6.chk

New MOs Visualize Calculation Diagram

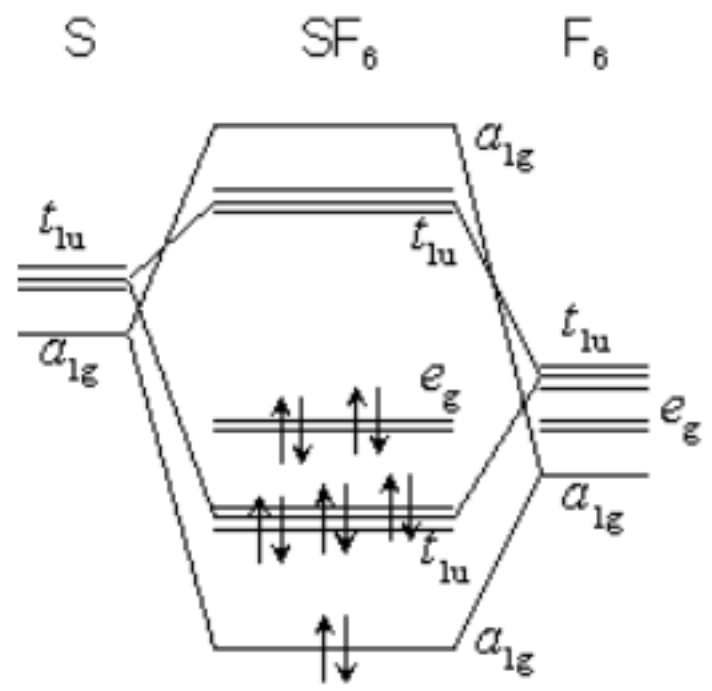
NewDoc.txt[更新] - TepadEditor

ファイル(F) 編集(E) 整形(O) 検索(S) 表示(V) ツール(T) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)

デフォルト

	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
	(T2U)--0	(T2U)--0	(EG)--0	(EG)--0	(T1U)--0	(T1U)--0	(T1U)--0	(T1G)--0	(T1G)--0	(T1G)--0	(A1G)--V	(T1U)--V	(T1U)--V	(T1U)--V	(A1G)--V
Eigenvalues --	-0.72941	-0.72941	-0.72541	-0.72541	-0.71443	-0.71443	-0.71443	-0.68708	-0.68708	-0.68708	0.05263	0.09727	0.09727	0.09727	0.11680
1 1 S 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04841	0.00000	0.00000	0.00000	-0.05486
2 2 S 2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.25646	0.00000	0.00000	0.00000	0.19877
3 3 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05571	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.02590	0.00000	0.00000	0.00000
4 4 2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05571	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.02590	0.00000
5 5 2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05571	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.02590	0.00000	0.00000
6 6 3S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.48974	0.00000	0.00000	0.00000	-0.86156
7 7 3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.14916	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05700	0.00000	0.00000	0.00000
8 8 3PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.14916	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05700	0.00000
9 9 3PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.14916	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05700	0.00000	0.00000
10 10 4S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.27318	0.00000	0.00000	0.00000	-0.14582
11 11 4PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.26544	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.87708	0.00000	0.00000	0.00000
12 12 4PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.26544	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.87708	0.00000
13 13 4PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.26544	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.87708	0.00000	0.00000	0.00000
14 14 5S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.34953	0.00000	0.00000	0.00000	3.19932
15 15 5PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05462	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.34557	0.00000	0.00000	0.00000
16 16 5PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05462	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.34557	0.00000
17 17 5PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05462	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.34557	0.00000	0.00000
18 18 6XX	0.00000	0.00000	0.13329	0.12087	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01784	0.00000	0.00000	0.01336
19 19 6YY	0.00000	0.00000	0.03803	-0.17587	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01784	0.00000	0.00000	0.01336
20 20 6ZZ	0.00000	0.00000	-0.17133	0.05500	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01336
21 21 6XY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
22 22 6XZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
23 23 6YZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
24 2 2 F 1S	0.00000	0.00000	-0.01367	0.00439	-0.00119	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.02846	0.00000	0.01386	0.00000	-0.01333
25 25 2S	0.00000	0.00000	0.04389	-0.01409	0.01902	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.07486	0.00000	-0.07136	0.00000	0.00075
26 26 2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.29187	0.00000	0.00000	0.00000	0.35177	0.00000	-0.04752	0.00000	0.00000	0.00000
27 27 2PY	0.33816	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.29187	0.00000	0.29187	0.35177	0.00000	0.00000	0.00000	-0.04752	0.00000
28 28 2PZ	0.00000	0.00000	0.34738	-0.11151	0.22742	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.14877	0.00000	-0.01852	0.00000	-0.18226
29 29 3S	0.00000	0.00000	0.01482	-0.00476	-0.04149	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.14014	0.00000	0.01267	0.00000	0.15503
30 30 3PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19585	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.24260	-0.02748	0.00000	0.00000	0.00000
31 31 3PY	0.23637	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19585	0.00000	0.19585	0.24260	0.00000	0.00000	0.00000	-0.02748	0.00000
32 32 3PZ	0.00000	0.00000	0.24194	-0.07767	0.19053	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.18861	0.00000	0.05113	0.00000	-0.13682
33 33 4S	0.00000	0.00000	0.00920	-0.00295	-0.14298	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.76081	0.00000	-1.25790	0.00000	-0.74846
34 34 4PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00244	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01352	0.00000	-0.31551	0.00000	0.00000
35 35 4PY	0.01701	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00244	0.00000	-0.01352	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.31551	0.00000
36 36 4PZ	0.00000	0.00000	0.01821	-0.00585	0.04017	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19906	0.00000	-0.00022	0.00000	-0.06044
37 37 5XX	0.00000	-0.00424	0.01185	-0.00234	0.01262	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00375	0.00000	-0.01464	0.00000	-0.00702
38 38 5YY	0.00000	0.00424	0.01100	-0.00499	0.01262	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00375	0.00000	-0.01464	0.00000	-0.00702
39 39 5ZZ	0.00000	0.00000	-0.01362	0.00437	-0.02322	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00863	0.00000	-0.01599	0.00000	-0.01826
40 40 5XY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
41 41 5XZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01213	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01439	0.00000	0.00544	0.00000	0.00000
42 42 5YZ	-0.01734	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.01213	0.00000	-0.01439	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00544	0.00000
43 3 F 1S	0.00000	0.00000	0.00303	-0.01403	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00119	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01386	-0.01333

7行: 4桁 Shift-JIS CRLF 挿入 編集禁止



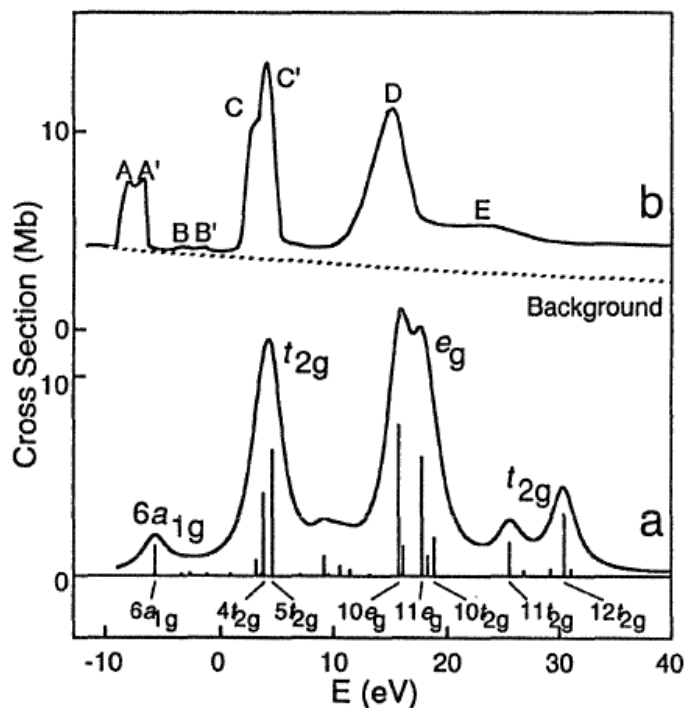


Fig. 2 Sulfur L_{2,3} X-ray absorption spectra for SF₆: (a) theoretical spectra and levels¹⁰⁾ and (c) experimental spectrum¹¹⁾. The vertical bar is proportional to oscillator strength. The zero of energy is the ionization threshold.

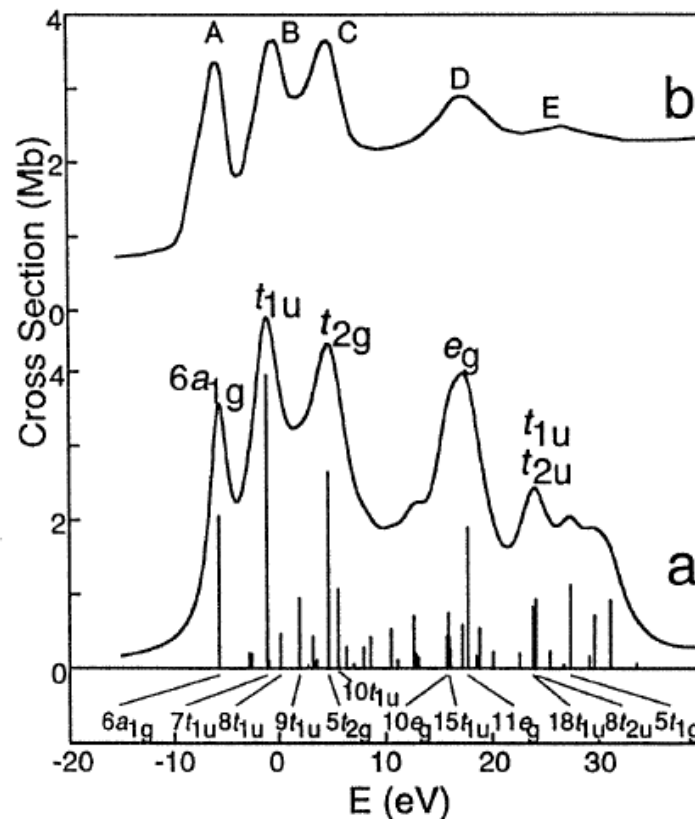


Fig. 3 Fluorine K X-ray absorption spectra for SF₆: (a) theoretical spectrum and levels,¹⁰⁾ and (b) experimental.¹¹⁾

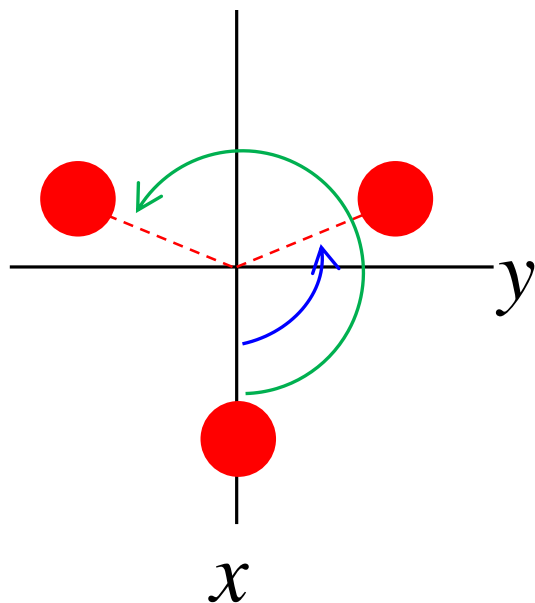
中松博英、向山毅、XANESと分子軌道法、
放射光、7、289、(1994)

群論

目標: マリケンの記号の意味を少しだけ理解する

注意！

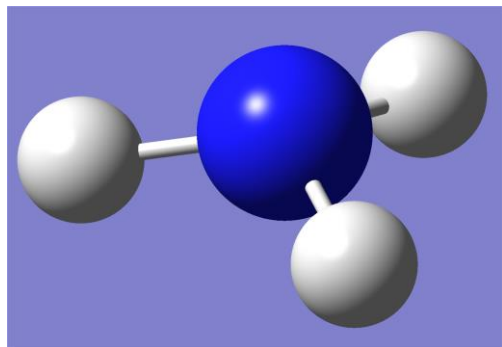
本稿を通じて例として取り上げている C_{3v} について：



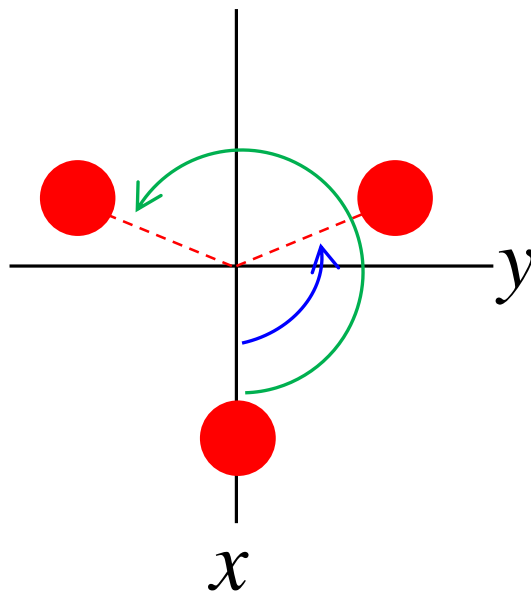
左図のように x 軸上にH原子がのっているように x, y 軸を取りました。しかし、どうも一般的には y 軸上にH原子をのせるようです。

軸の取り方によってももちろん結論は変わりませんが行列(表現)は変わってきます。他書との比較ではその点を気をつけてください。

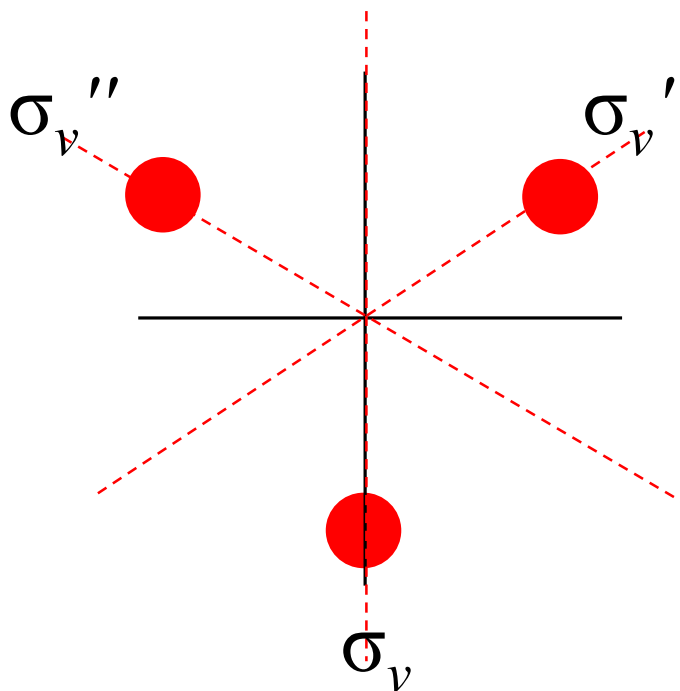
NH₃



C_{3v}



Nを含むz軸が
主軸(3回軸)

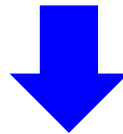


3枚の主軸を
含む鏡面

対称操作(群の要素)

C_{3v} には以下の要素がある。

- ① 恒等操作E(すべての群にある)
何もしないという操作
- ② 3回軸
120° 回す C_3 と240° 回す C_3^2 の2つ
- ③ 鏡面(主軸を含む)
前頁のように $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$



E, C_3 , C_3^2 , σ_v , σ_v' , σ_v'' の6つ

対称操作(要素)の行列表現

対称操作による(x,y,z)座標の変換を例として考えると

恒等操作 Eは

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

表現 基底

同様に120° 回すC3は以下のように表せる

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ & 0 \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

C_{3v} の表現

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

$$C_3 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

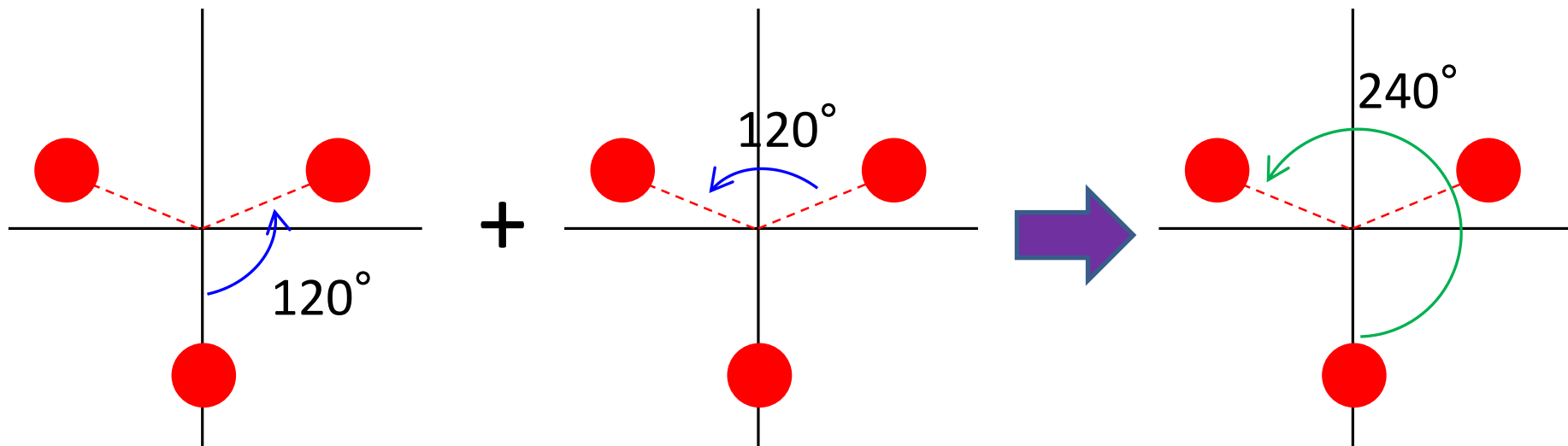
$$C_3^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

$$\sigma_v' \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v'' \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

要素の掛け算 (対称操作2回)



$$C_3^2 = C_3 \times C_3$$

掛け算表(積表)

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E

← 先

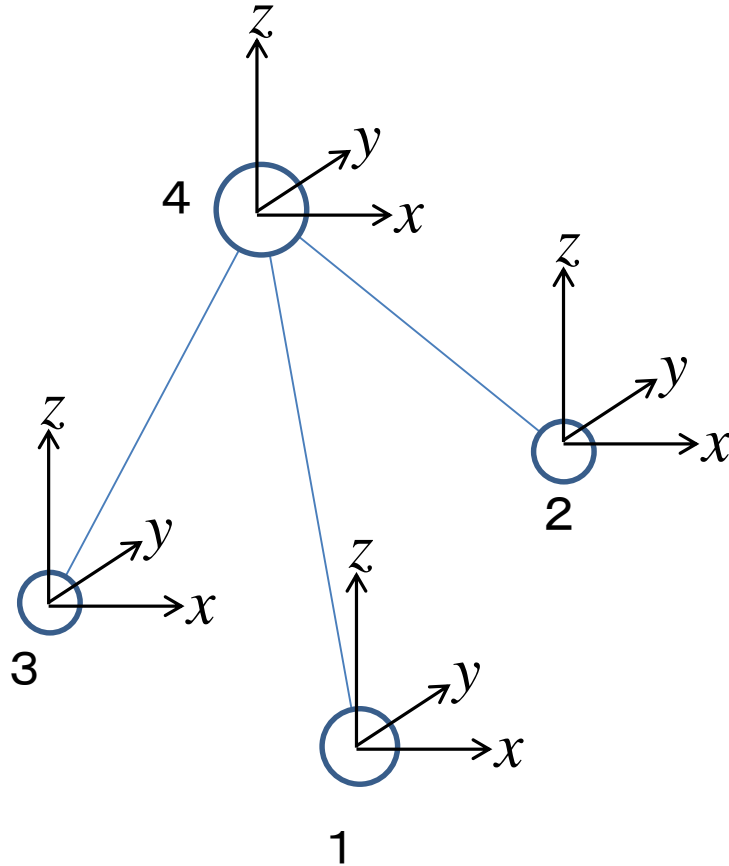
↑
後

表現の掛け算

$C_3^2 = C_3 \times C_3$ を表現行列でも確認

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

大きな行列表現



各原子の座標変位
ベクトルを基底とす
る表現を考える

大きな行列表現

座標変位ベクトルに対するC3表現

$$\begin{pmatrix} x1' \\ y1' \\ z1' \\ x2' \\ y2' \\ z2' \\ x3' \\ y3' \\ z3' \\ x4' \\ y4' \\ z4' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x1 \\ y1 \\ z1 \\ x2 \\ y2 \\ z2 \\ x3 \\ y3 \\ z3 \\ x4 \\ y4 \\ z4 \end{pmatrix}$$

相似変換

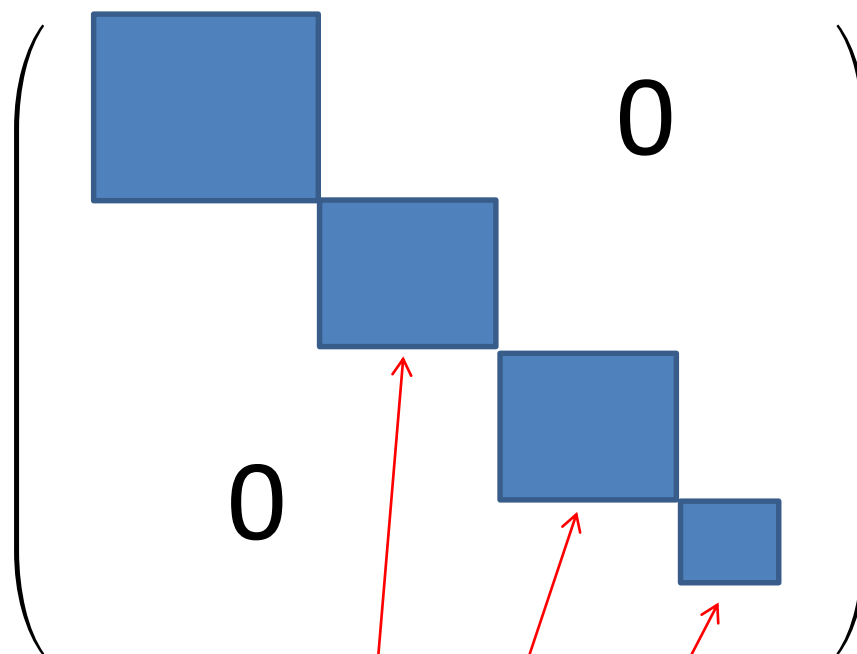
行列Aに対してある行列Xとその逆行列 X^{-1} をつぎのように作用させることを相似変換という

$$\begin{pmatrix} A' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \end{pmatrix}$$

もし、A, B, C.....がある群の要素である時、
A', B', C'.....もまた、その群の表現となる。

表現行列の区画因数化

大きな行列においてうまく相似変換により次のような表現を見つけることができることがある。



可約表現

もとの大きい行列

規約表現

指標

行列の対角成分を足し算したものを指標という

$$E \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{この行列では} \\ 1+1+1 = 3 \text{ が指標}$$

$$C_3 \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix} \quad \text{この行列では} \\ -1/2-1/2+1 = 0 \text{ が指標}$$

指標表

C_{3v} の指標表

類(要素)

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

基底の例

既約表現
の組

指標

既約表現の記号

一次元の表現は A か B。二次元は E, 三次元は T。

1. 主軸の C_n 軸の回転に対して対称的 A、反対称的 B
2. 添え字の 1, 2 は主軸に垂直な C_2 軸 (または σ_d) に対して対称的 1、反対称的 2
3. プライム、二重プライムは σ_h に対する対称性
4. 対称心がある群では反転に対して対称 g、反対称 u

指標表に関するルール

1. 既約表現の数は類(要素の固まりの数)の数と同じ
2. 表現の次元の二乗和が位数 h (要素の数)に等しい
3. 既約表現の指標の二乗和は位数 h (要素の数)に等しい
4. 2つの規約表現の指標のベクトルは直交

指標表の決め方

C_{3v} : E, $2C_3$, $3\sigma_v$ 類の数3 → 規約表現は3組



規約表現は3組

表現の次元を l_1, l_2, l_3 とする。位数は6。

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = h = 6 \longrightarrow l_1 = l_2 = 1, l_3 = 2$$

(1次元2つと2次元1つ)



	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	a	b
Γ_3	2	c	d

どの群にも恒等表現がある

$$1^2 + 2 \times a^2 + 3 \times c^2 = 6$$

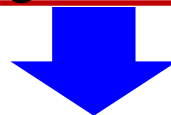
$$2^2 + 2 \times c^2 + 3 \times d^2 = 6$$

連立して解く

$$(1,1,1) \cdot (1,a,b) = 0, (1,1,1) \cdot (2,c,d) = 0,$$

$$(1,a,b) \cdot (2,c,d) = 0$$

次元と同じになる

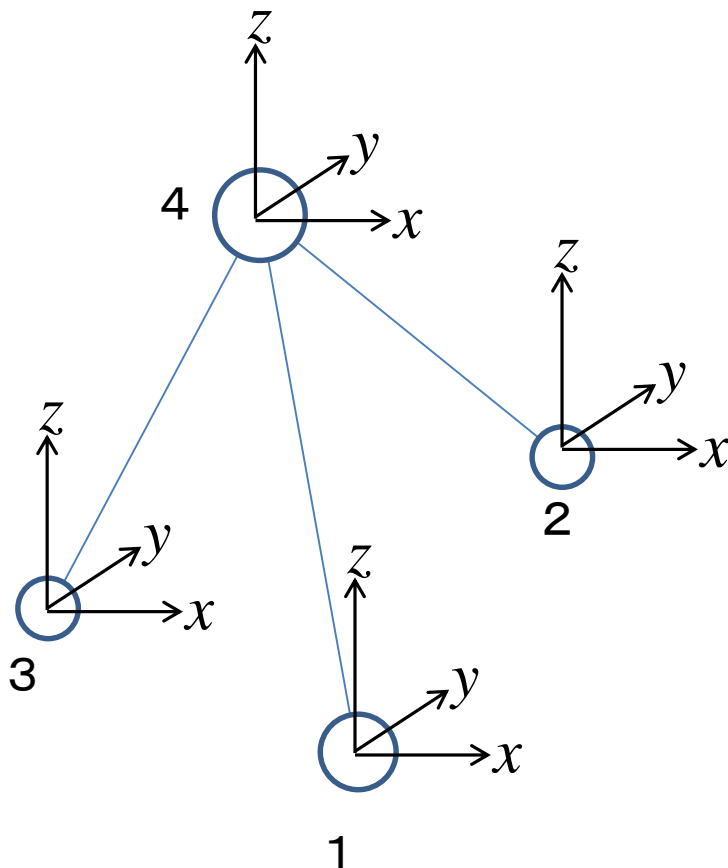


前頁の指標表

指標表の使い方①

-振動モードの解析-

IRやラマン活性モードを調べる



各原子の座標変位
ベクトルを基底とする

NH3

	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	$(x,y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$
$\Gamma_{\text{振動}}$	12	0	2		

この $\Gamma_{\text{振動}}$ の中にどんな規約表現があるかを数えます。

これには便利な規則があって次のようにして数えます。

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi(R) \chi_i(R)$$

↖ 位数 ↖ 指標表の指標

$$a_1 = \frac{1}{6} \{1(1)(12) + 2(1)(0) + 3(1)(2)\} = 3$$

$$a_2 = \frac{1}{6} \{1(1)(12) + 2(1)(0) + 3(-1)(2)\} = 1$$

$$a_3 = \frac{1}{6} \{1(1)(12) + 2(-1)(0) + 3(0)(2)\} = 4$$

指標表の指標

可約表現の指標

$\Gamma_{\text{振動}} = 3A_1 + A_2 + 4E$ が得られた

NH3

$$\Gamma_{\text{振動}} = 3A_1 + A_2 + 4E \quad \text{とわかりましたが、これは多すぎます。}$$

なぜなら非直線型の4原子分子の基準振動の数は
自由度 $3 \times 4 \text{原子} - 6 = 6$ 個 だからです。

6を引いていますが、これは分子全体の並進と回転です。

すべての原子がx、y、zの同じ方向に
動くときなので、指標表でx、y、zが基
底となるものを探す

$$A_1 + E$$

同じ理屈で、指標表で
Rx、Ry、Rzが基底となるもの
を探す

$$A_2 + E$$

これを引くと

$$\Gamma_{\text{振動}} = 2A_1 + 2E$$

赤外活性とラマン活性

例外もあるので注意！

赤外活性：励起される振動がデカルト座標と同じ表現に属する



指標表で基底が x, y, z のものを探す

ラマン活性：振動が分極率テンソル成分と同じ表現に属する



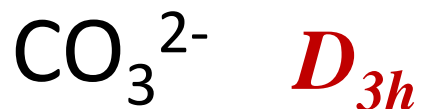
$x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ のものを探す

NH3

基準振動は $\Gamma_{\text{振動}} = 2A_1 + 2E$ とわかった。

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

前頁のルールから、赤外活性:A1, E、ラマン活性:A1, E



コトンの「群論の化学への応用」の例そのまま

	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	Rz	
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	(Rx,Ry)	(xz,yz)
$\Gamma_{\text{振動}}$	12	0	-2	4	-2	2		

$\Gamma_{\text{振動}} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$ 並進と回転をとると

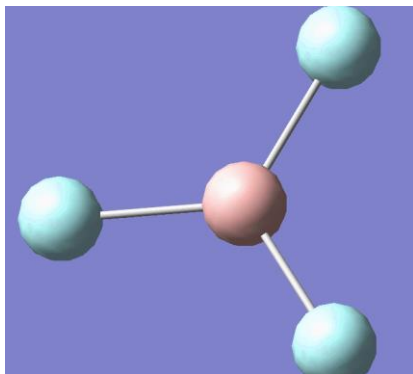
$\Gamma_{\text{振動}} = A_1' + 2E' + A_2''$

赤外活性: $2E' + A_2''$

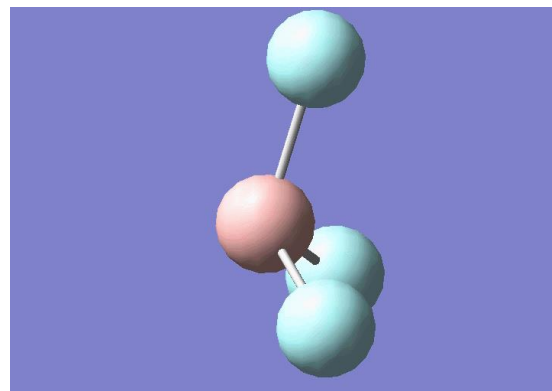
ラマン活性: $A_1' + 2E'$

BF₃ (*D*_{3h}) 分子の振動計算(ガウシアン)

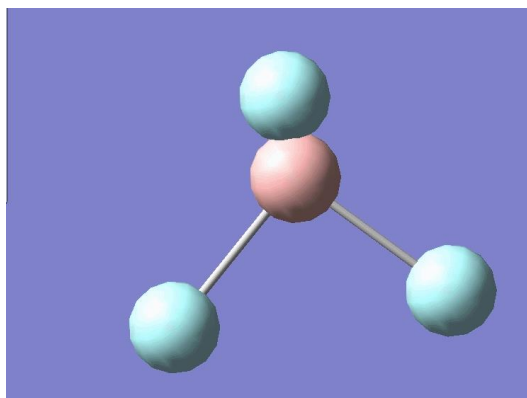
A₁' ラマン活性



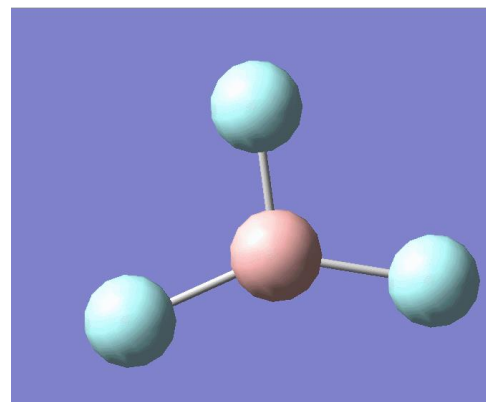
A₂'' 赤外活性



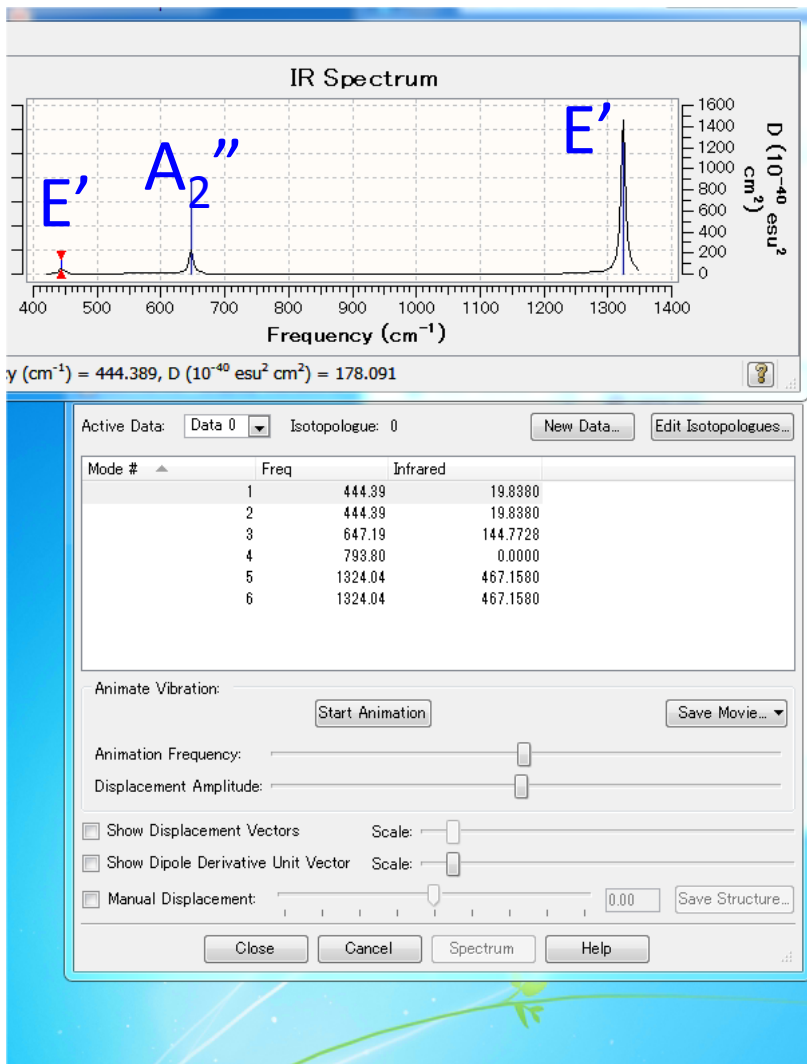
E' 赤外活性 ラマン活性



E'' 赤外活性 ラマン活性



BF3分子の振動計算(ガウシアン)



更新日時 種類 サイズ

2014/08/28 14:06 Gaussian Input ... 1 KB

2014/08/28 14:07 LOG ファイル 31 KB

BF3.LOG - 秀丸

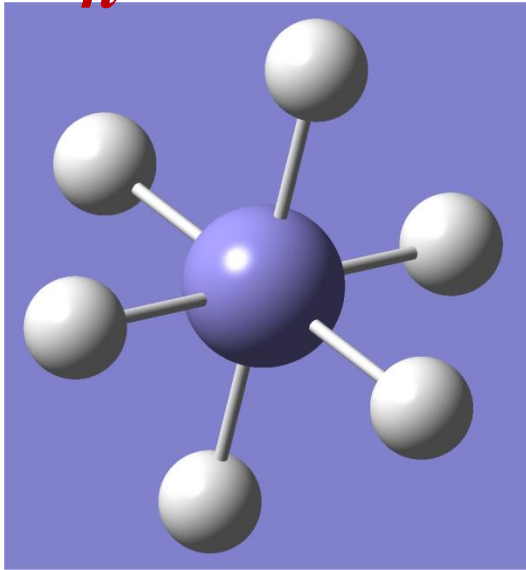
activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1	2	3
	E'	E'	A2''
400	Frequencies -- 444.3891	444.3891	647.1896↓
401	Red. masses -- 17.8552	17.8552	11.8135↓
402	Frc consts -- 2.0775	2.0775	2.9154↓
403	IR Inten -- 19.8380	19.8380	144.7728↓
404	Atom AN X Y Z	X Y Z	X Y Z
405	1 5 -0.38 -0.04 0.00	-0.04 0.38 0.00	0.00 0.00 0.95↓
406	2 9 0.60 -0.05 0.00	0.07 0.45 0.00	0.00 0.00 -0.18↓
407	3 9 -0.24 -0.42 0.00	0.43 -0.39 0.00	0.00 0.00 -0.18↓
408	4 9 -0.14 0.49 0.00	-0.48 -0.28 0.00	0.00 0.00 -0.18↓
409		4	5
410		A1'	E'
411	Frequencies -- 793.7974	1324.0400	1324.0400↓
412	Red. masses -- 18.9984	12.3034	12.3034↓
413	Frc consts -- 7.0532	12.7080	12.7080↓
414	IR Inten -- 0.0000	467.1580	467.1580↓
415	Atom AN X Y Z	X Y Z	X Y Z
416	1 5 0.00 0.00 0.00	-0.07 0.91 0.00	0.91 0.07 0.00↓
417	2 9 0.00 0.58 0.00	0.00 -0.33 0.00	-0.03 -0.03 0.00↓
418	3 9 -0.50 -0.29 0.00	-0.11 -0.09 0.00	-0.26 -0.14 0.00↓
419	4 9 0.50 -0.29 0.00	0.15 -0.11 0.00	-0.24 0.12 0.00↓
420			6
421			E'
422	- Thermochemistry -↓		
423			
424	Temperature 298.150 Kelvin.	Pressure 1.00000 Atm.↓	
425	Atom 1 has atomic number 5 and mass 11.00931↓		
426	Atom 2 has atomic number 9 and mass 18.99840↓		
427	Atom 3 has atomic number 9 and mass 18.99840↓		

指標表の使い方②

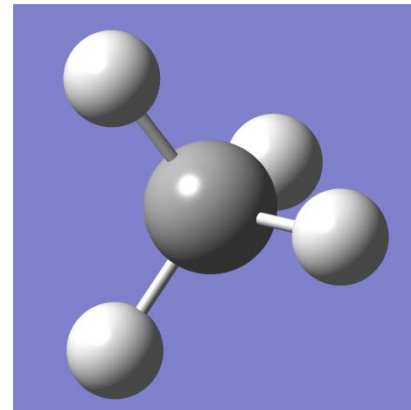
-錯体のd電子の分裂-

O_h

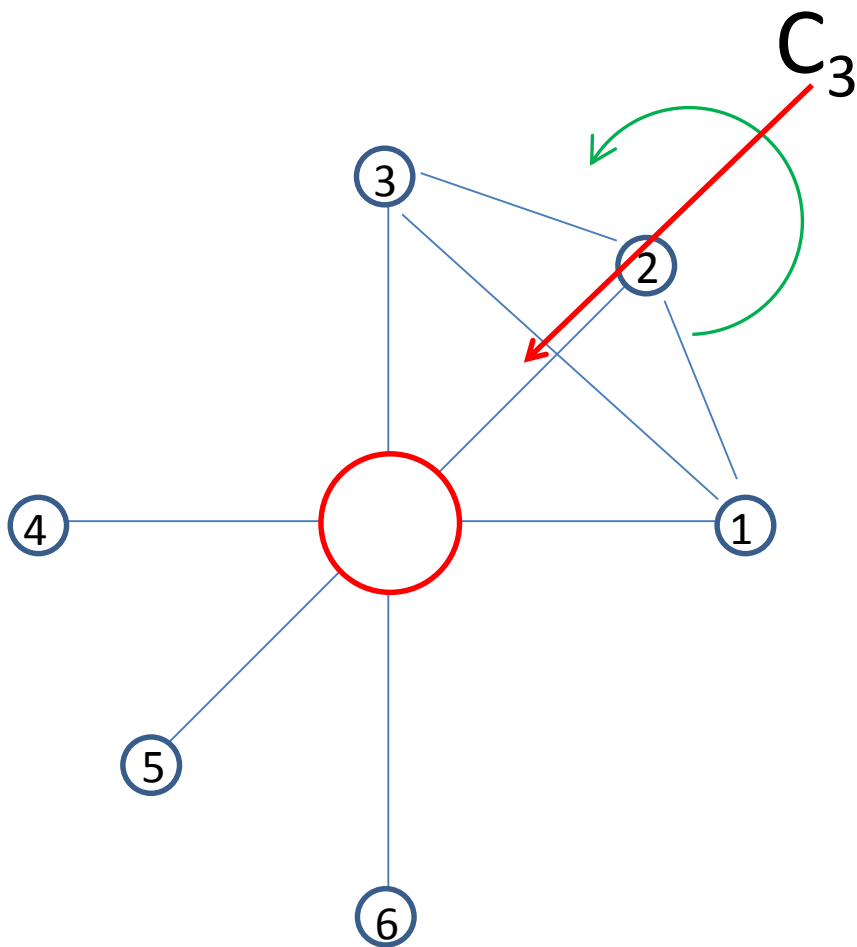


八面体配位

T_d

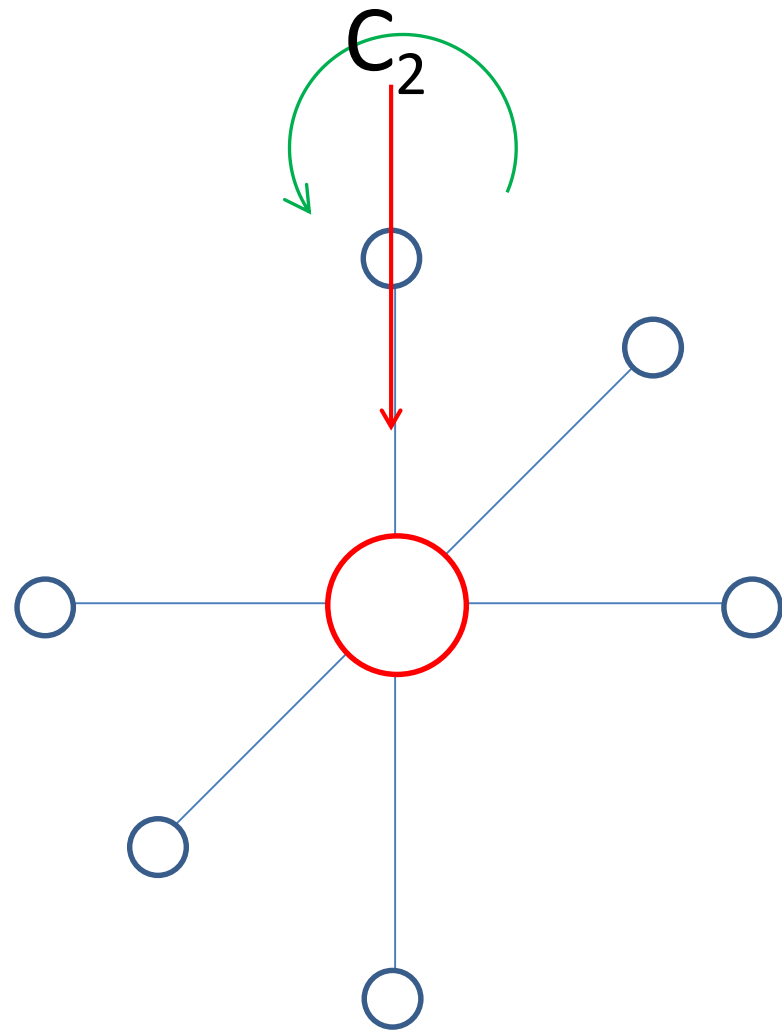


四面体配位



1→2、2→3、3→1
4→5、5→6、6→4

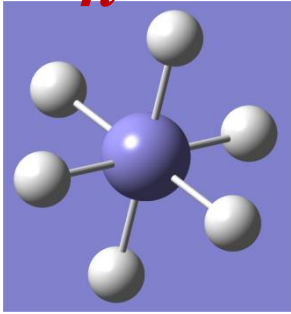
指標はゼロ



1→4、2→5、3→3
4→1、5→2、6→6

指標は2

O_h



中心金属イオンの電子について考える

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1	(Rx,Ry,Rz)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz,yz,xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x,y,z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

指標表から

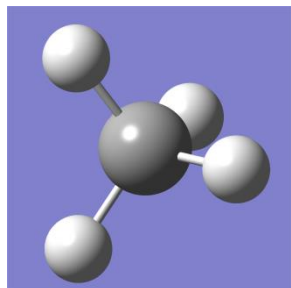
$$s : A_{1g}$$

$$p : T_{1u}$$

$$dxy, dxz, dyz : T_{2g}$$

$$dz^2, dx^2-y^2 : E_g$$

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)	(xz, yz, xy)

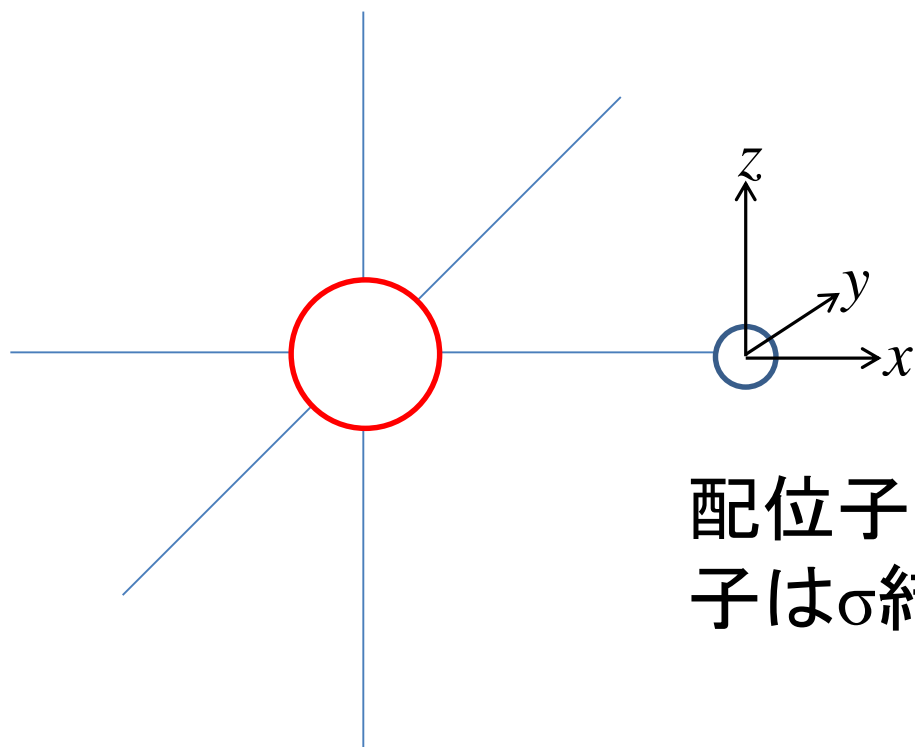
$s : A_1$

$p : T_2$

$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} : T_2$

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2} : E$

配位子の電子(ただし、sとpだけ) について考える



配位子のs電子と px 電子は σ 結合を形成する

π 結合について考える

配位子の s を基底として指標をとる

(p_x を基底としてとって同じ)

対称操作によって原子の位置が動いてしまうようなものは表現の対角成分が0になることに注意すれば意外に簡単に指標を取れる。

例えば反転対称があるもの (i, S_4, S_6) や原子を通らない回転軸 ($8C_3, 6C_2$ (八面体の辺の中心を通る)) の場合は直ちに指標がゼロとわかる。

$$\Gamma_{s(px)} \quad 6 \quad 0 \quad 0 \quad 2 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 4 \quad 2$$

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1	(Rx, Ry, Rz)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

$$\Gamma_{s(px)} \quad 6 \quad 0 \quad 0 \quad 2 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 4 \quad 2$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi(R)\chi_i(R) \quad \text{でひたすら数え上げると}$$

$$a_{1g} = \frac{1}{48} \{1(1)(6) + 6(1)(2) + 3(1)(2) + 3(1)(4) + 6(1)(2)\} = 1$$

$$e_g = \frac{1}{48} \{1(2)(6) + 6(0)(2) + 3(2)(2) + 3(2)(4) + 6(0)(2)\} = 1$$

$$t_{1u} = \frac{1}{48} \{1(3)(6) + 6(1)(2) + 3(-1)(2) + 3(1)(4) + 6(1)(2)\} = 1$$

$$\text{他はすべてゼロで} \quad \Gamma_s = A_{1g} + E_g + T_{1u} \quad \text{とわかる}$$

配位子のpy, pz を基底として指標をとる

振動座標のときと同様、対称操作で動かない原子にだけ注目すればよい

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1	(Rx, Ry, Rz)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

$$\Gamma_{py,pz} \quad 12 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad -4 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$\Gamma_{py,pz} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

中心金属イオンの T_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})と π 結合形成
 T_{1u} のp電子は σ 結合に使用される

