

# ガウシアンと群論

名古屋工業大学 川崎晋司

## はじめに

毎年、夏休みにテーマを決めて自分の視点で勝手なまとめをつくることを宿題としてきました。今年はガウシアンを使い始めたのでその備忘録をまとめてみようと思いましたが。アントラセンキノンをナノチューブに内包させてリチウムやナトリウムをキノン分子に捕獲させるということを卒論の学生にやってもらっています。捕獲（したつもり）前後で IR スペクトルの一部が変化するというのでその振動モードが期待した部位であることを確かめたかったのですが良い方法を思いつかずにいました。ひょっとしたらガウシアンで振動解析できるのではないかと、使い始めたところいろいろなことができそうだなと（知識もないのに）感じました。普段無機化学の教科書に書いてあって知ったかぶりをして講義しているいくつかのことについても実際に計算して確かめたりしているうちに夏休みはとっくに終わって冬休みに入ってしまった。思っていた方向とは違うところへ進んでいき抑えるべきところを書けず希薄化する内容に嫌気しながらも本業に支障がでそうなので筆をおくことにしました。

(2014 冬 記)

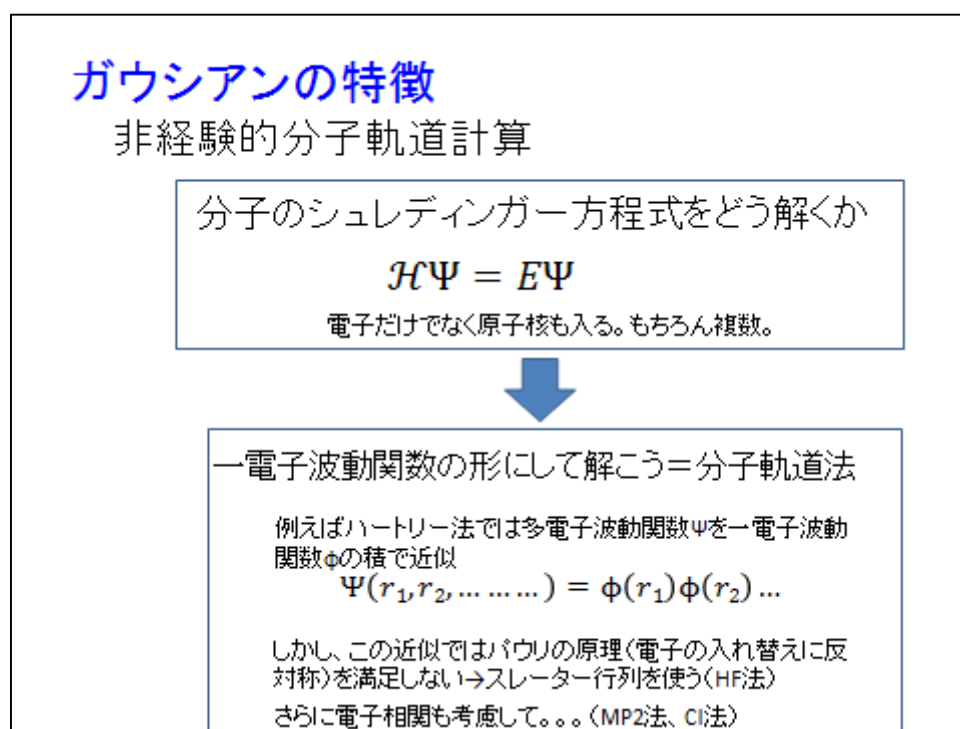
## 目次

1. ガウシアンの特徴	1
2. 基底関数	4
3. 入力・出力ファイル	5
4. ガウシアンで何を計算する？	6
5. 群論（マリケンの記号を理解することを目標に）	7
6. 可約表現と規約表現	16
7. 指標表	19

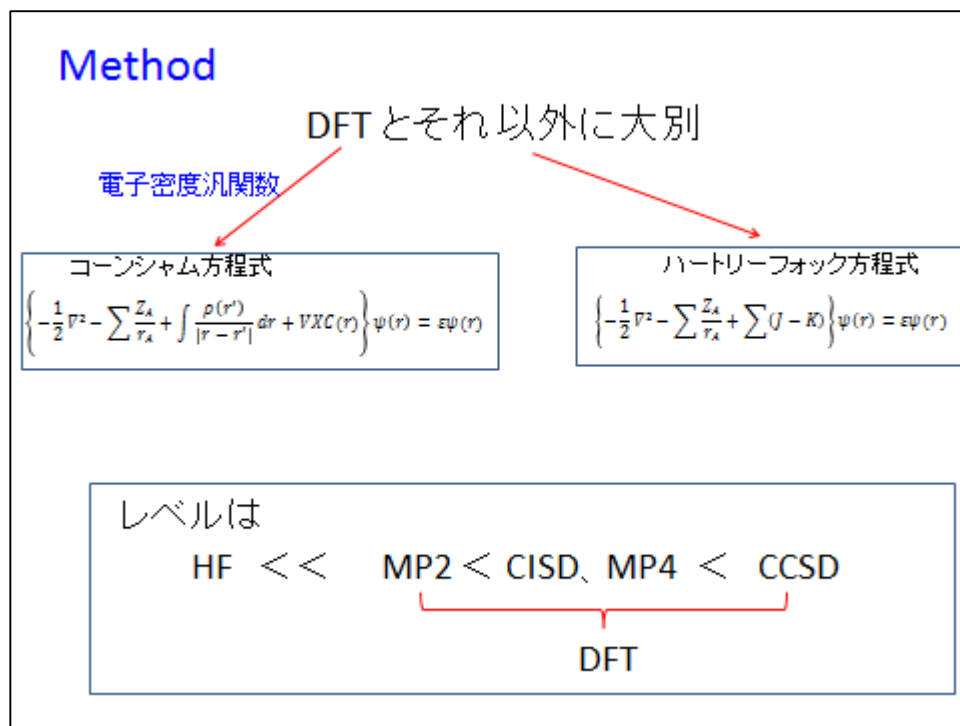
## 1. ガウシアンの特徴（何をどう解くか）

ガウシアンを使って計算するときには MP2/6-31G とか DFT(B3LYP)/DZP などと呪文のような言葉が使われます。計算方法と基底関数を表すのですが、この2つはどういうものなのか、まずは「方法」からみていこう。

ガウシアンを使って何を計算しているのかという問いかけに対してはさまざまな答えが考えられる。しかし、ここでは分子中の電子の波動関数を解いていると答えることにしたい。周期境界条件を入れたり、クラスターを計算するなどして結晶などについても計算できるでしょうが、ガウシアンがもっとも得意なのは分子だと決めつけます。では、分子中の電子の波動関数をどう解くかという次の質問は私にはかなり難問です。シュレディンガー方程式を解くというのですが分子中の電子をすべて含むような波動関数というものをそもそもイメージできないし、それに対応するハミルトニアンはどうなるのかさっぱりわからない。さっぱりわからないのですが、どうやらこの感覚は間違いではなく分子中の電子をすべて含むような波動関数（すべての電子の座標？の関数）は実質的に解くことが不可能と考えてよいようだ。そのまま解けないとなると何らかの近似が必要になってくるが、どういう近似をするのかというのが計算「方法」（HF 法、MP2 法、CI 法）と呼ばれる。



分子中の電子をすべて含むような波動関数はそのままでは解けないので一電子波動関数で近似するというアプローチがまずとられた。最も簡単なのは一電子波動関数の積（ハートリー積）で表すものであるが電子はフェルミ粒子であり電子の座標入れ替えて符号が反転しなければいけないという規則に反する。この入れ替えに対して反対称という性質を一電子波動関数の積の線形結合で取り入れたものがスレーター行列式である。このスレーター行列式を最初のシュレディンガー方程式に入れて変分原理により得られた一電子に関するシュレディンガー方程式を導いたものがハートリーフォック方程式である。



一見悪くない近似のように思われるのですが、このシンプルな HF 法ではあまり計算精度は良くないようです。その理由は分子中の電子をすべて含むような波動関数をたったひとつのスレーター行列で表したことにあるらしいです。何がいけないかというと電子間相互作用を正しく評価できていないことにあるようで、これをより正確に見積もろうという試みがいろいろと工夫されてきたようです。詳細は成書に譲ることにして電子相関をより正しく見積もれる順は MP2, CISD, MP4, CCSD となるようです。当然ながら計算コストはこの順に大きくなります。

さて、実はこれまで述べてきたアプローチとは全く異なる方法として密度汎関数法 (DFT) があります。DFT の本質的なところはものすごく難しいので表面的なところだけを述べる。いままでシュレディンガー方程式をいかに解いて波動関数を求めるかという道筋を書いてきたがそれとは違うアプローチを取ります。新しいアプローチでは電子の全エネルギーが電子密度の関数で書けるといところからスタートする (ただし、その形はわかっておらず、そのようにしてよいという Hohenberg-Kohn の定理が原点)。電子密度は座標の関数であるのでエネルギーは関数の関数となり汎関数と呼ばれる。

DFT の特長として計算が速く精度もそれなりに高いということがよく言われる。(1) 計算速度が速くなるのは全ての電子座標が入るハートリーフォック方程式を解くのではなく電子密度だけの方程式を解くからだということができる(実は後述のように、現実的にはややこしいこととなります)。(2) 一方、計算精度が高いのはハートリーフォックのアプローチでは配置換相互作用の補正を加えるなど最後に問題になった電子相関のエネルギーがエネルギー汎関数に最初から組み込まれているからである。実は(1)も(2)も実際の計算をどう行うかが大きな問題です。(2)は局所密度近似(LDA)という方法でかなりうまくいっているようであるがその理論的根拠は相当に難しいようです。(1)については実際に計算を行ってもDFT計算は早いと感じるのであるが波動関数を解いていないという説明に違和感を抱く方も多いのではないかと思います。と言うのも一般にDFTというとKohn-Shamのアプローチが示される。ここではKohn-Sham軌道が用いられる。図に示すようにKohn-Sham方程式はハートリーフォック方程式ときわめてよく似ておりKohn-Sham軌道はハートリーフォック方程式の波動関数のように見て取れる。しかし、Kohn-Sham軌道は電子密度汎関数である全エネルギーを得るために苦肉の策として導入されたものであり、はじめに波動関数ありきのハートリーフォック方程式とは出どころが違うのである。実際それぞれの軌道エネルギーの意味は異なりハートリーフォックの場合は(ひとつの電子を取り除いても他の軌道は影響を受けないという仮定のもとで)

$$\varepsilon_i = E(\dots, n_i, \dots) - E(\dots, n_{i-1}, \dots)$$

一方、Kohn-Sham軌道の場合は

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

となる。前者をクープマンの定理、後者をJanakの定理という。しかし、そのような違いはあってもKohn-Sham方程式とハートリーフォック方程式はきわめて似ていてどうしてDFTで計算速度が速くなるのかわからなくなるがKohn-Sham軌道は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

として軌道の組として組み込まれているので全ての電子の座標が入るハートリーフォック方程式を解くよりずっと簡単になるらしい。

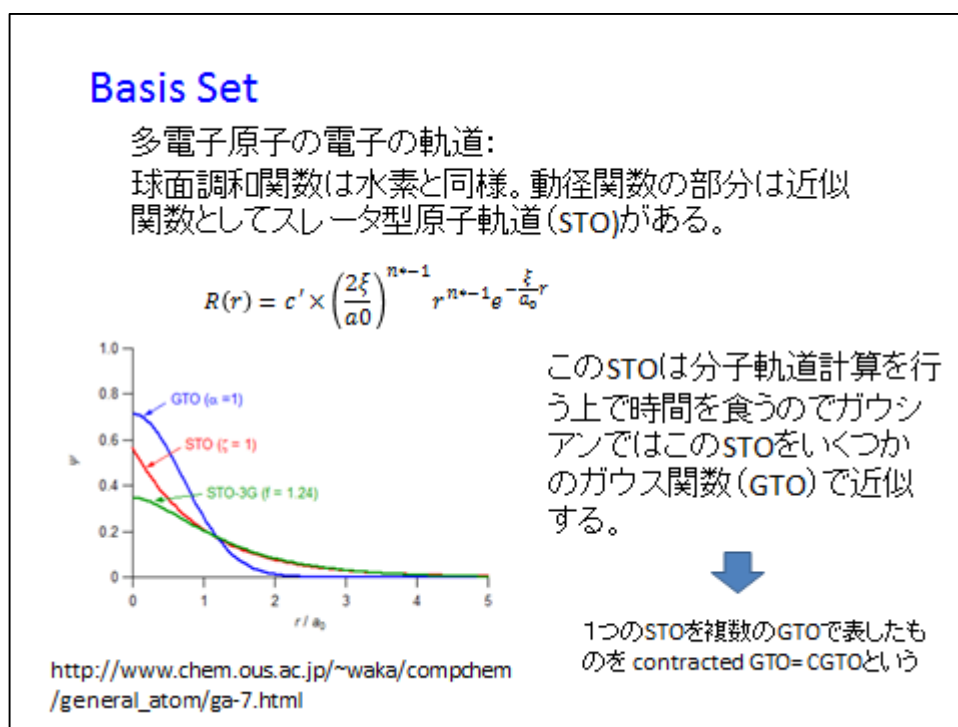
さて、化学の世界では DFT 計算と言うと B3LYP が使われることが多い。B3LYP というのはエネルギー汎関数（とくに交換相互作用の項を）をどのように表すかというひとつのやり方である。この B3LYP 近似はなかなか優秀で一つの分子の計算を行う場合には大抵の場合この方法でよいようである。しかし、分子間相互作用（ファンデルワールス力など）をうまく取り込めていないようでこうしたケースには別の近似が必要となる。



## 2. 基底関数

前節で MP2/3-21G とか B3LYP/6-311G とかの MP2 の部分、すなわち計算方法について記した。次にここでは 3-21G の部分について述べる。この部分は基底関数や Basis Set という呼ばれ方をする。

量子化学の講義の最初のほうで水素原子のシュレディンガー方程式を解く。極座標を導入して動径部分と角度の部分に分けて 1s 軌道はこうなりますと学習する。多電子原子になると解析的に解けなくなるはずですが角度の部分は水素と同様に球面調和関数でよいようです。動径部分についてはスレーター型軌道 (STO) が良い近似として知られているようです。しかし、分子軌道計算においてはこの STO はあまり具合がよくないようで実際の分子軌道計算ではこの STO をさらに近似して計算する必要があるようです。ガウシアンではその名の由来でもあるガウス関数で近似します。このガウス関数で近似した STO を CGTO という。もちろん多くの CGTO を使用した方が高精度が期待できるはずであるが計算コストとの兼ね合いということもあるし、計算方法の近似の程度とも関係してくる。また、CGTO の数だけでなく球対称からのずれや広がりをお互い合わせるために分極関数や分散関数が導入される。





## 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

### 3. 入力・出力ファイル

実際に計算を行うためには入力ファイルを作成してガウシアンを実行するという手続きが必要になる。しかし、Gausviewのようなグラフィックインターフェイスを利用していると入力ファイルを特に意識しなくても計算できてしまう。解析においても Gausview はきわめて便利である。しかしながら、やはり時には入力ファイルを直接エディットしたり出力ファイルから必要部分を抜き出したりした方が簡単ということもある。入力・出力ファイルについて一通り確認しておくことはガウシアンに限らず重要であると思う。

**入力ファイル**

なし:一点計算  
opt:構造最適化  
Freq:振動計算

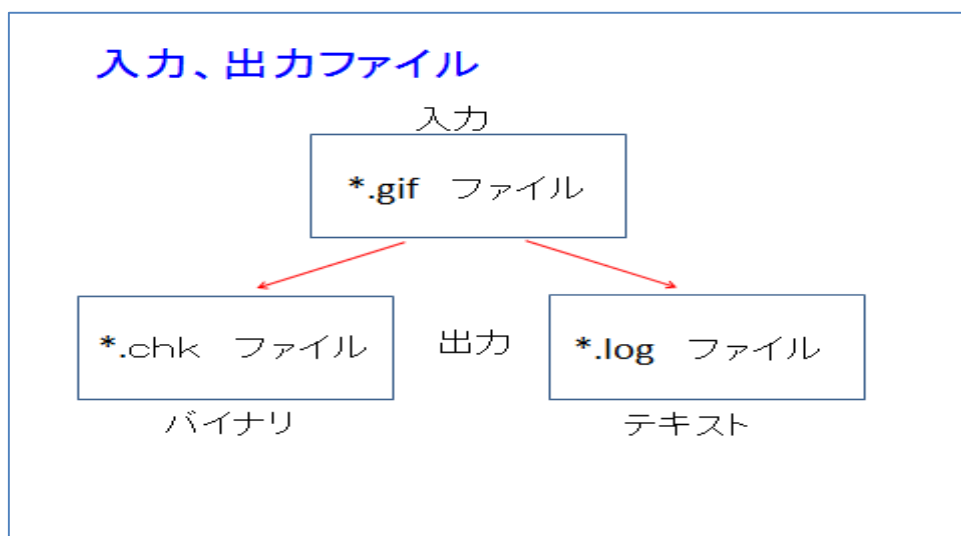
分子軌道の成分などを出力するときに必要(full)しておけばすべての情報が出て良いと思う

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



## 4. ガウシアンで何を計算する

ガウシアンは実に多くの情報を与えてくれる。どういう情報をどうやって得るかということは当然ながら研究者ごとに異なる。私的な備忘録であるので勝手をご容赦いただきたいが、ここでは IR やラマンスペクトル解析に必要な振動計算について述べる。振動計算はスペクトル解析に便利と書いたが実はそれだけではなく熱力学的エネルギーの評価や最適化した構造が意味のあるものかどうか、あるいは遷移状態を正しく計算できているかどうかといったことを評価できる。

ガウシアンでは調和振動子近似のもとで振動計算ができる。調和振動子近似は原子-原子間にバネのような力が働き変位に対してその二乗でポテンシャルが与えられるような近似である。よく知られているようにこのような近似では熱膨張というものをうまく表現できないと言った問題があり、とくに高温のところで近似が悪くなる。また、私が計算した限りでは多くの場合振動数は実験とぴったりとは一致しないので実験値との比較においては注意が必要である。多くの How to もので解説がある通り振動計算は一通り最適化計算を行った後で実施する。単に Freq をキーワードに入れただけだと IR スペクトルしか計算してくれない。ラマンスペクトルが必要な場合は Freq=Raman と入力する (Gausview なら additional keywords の欄に入力する、直接\*.gif ファイルの 2 行目に書き込んでもよい)。ガウシアンの偉いところはきちんと分子の対称性を入力していれば振動モードの対称性も評価してくれ、マリケンの記号もふってくれる。また、各々の振動モードをアニメーション表示することも可能である。実際に分子振動を可視化して確認できるのは強力である。

はじめに述べたようにこの振動計算を行うと熱力学パラメータも同時に計算してくれるので反応解析にはこの計算を行わなければならない。また、振動計算で固有振動数を求めたときに虚数の振動数が含まれている場合にはその構造が不安定であると考えられる (遷移状態を計算している場合には虚数が含まれる)。

**振動計算** Result → Vibration

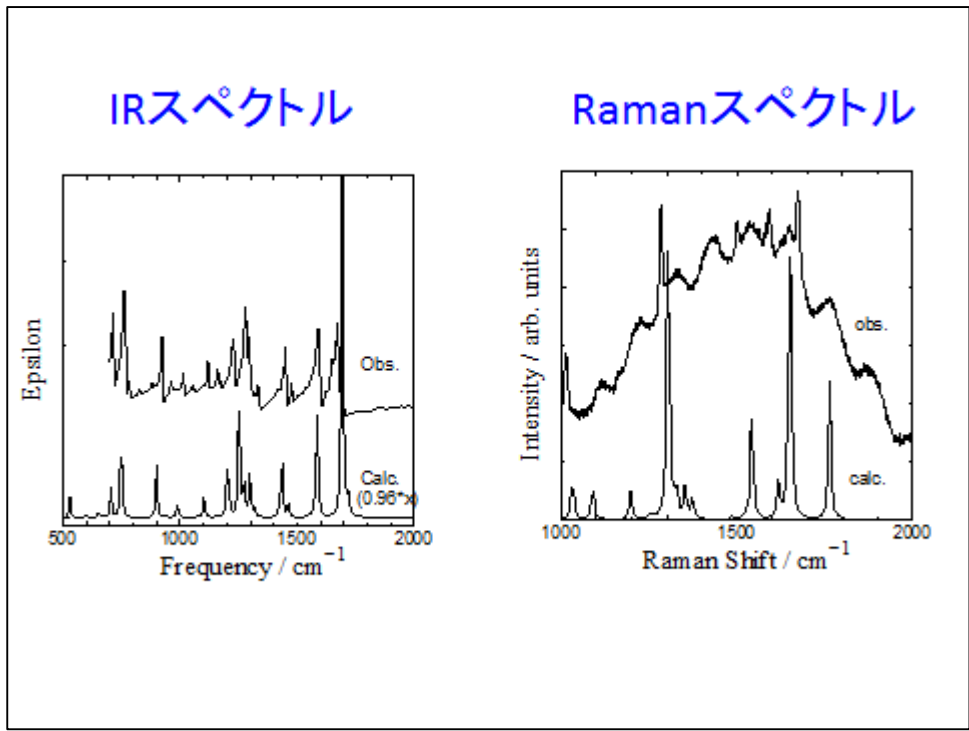
赤外スペクトル      ラマンスペクトル

The screenshot shows the Gaussian 03 software interface. On the left, there are two plots: 'IR Spectrum' and 'Raman Activity Spectrum'. In the center, a table lists vibrational frequencies and activities. On the right, a 3D ball-and-stick model of a molecule is shown. Red arrows point from the labels '赤外スペクトル' and 'ラマンスペクトル' to their respective plots. A blue arrow points from '振動数' to the table. A red arrow points from '選択した振動数のモードが動く' to the 'Start Animation' button. A blue arrow points from the same text to the molecular model.

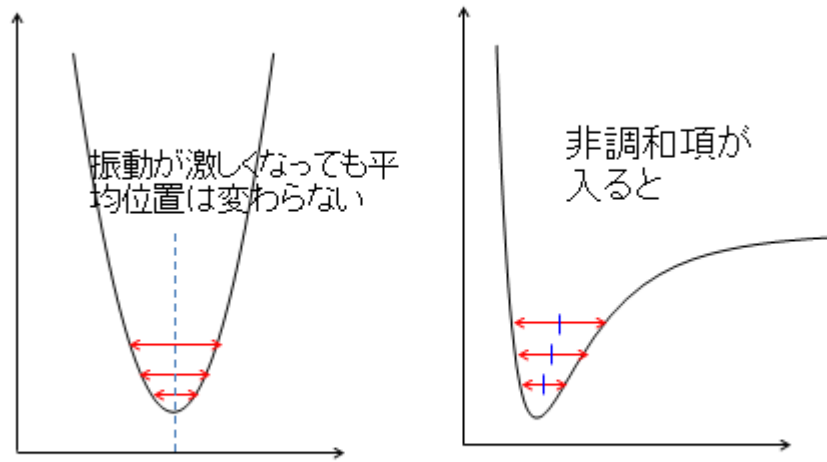
Mode #	Freq	IR Inten	Raman Actvty
1	3057.00	1000	0.0000
2	3057.00	1000	0.0000
3	3057.00	1000	0.0000
4	3057.00	1000	0.0000
5	3057.00	1000	0.0000
6	3057.00	1000	0.0000
7	3057.00	1000	0.0000
8	3057.00	1000	0.0000
9	3057.00	1000	0.0000
10	3057.00	1000	0.0000
11	3057.00	1000	0.0000
12	3057.00	1000	0.0000
13	3057.00	1000	0.0000
14	3057.00	1000	0.0000
15	3057.00	1000	0.0000
16	3057.00	1000	0.0000
17	3057.00	1000	0.0000
18	3057.00	1000	0.0000
19	3057.00	1000	0.0000
20	3057.00	1000	0.0000
21	3057.00	1000	0.0000
22	3057.00	1000	0.0000
23	3057.00	1000	0.0000
24	3057.00	1000	0.0000
25	3057.00	1000	0.0000
26	3057.00	1000	0.0000
27	3057.00	1000	0.0000
28	3057.00	1000	0.0000
29	3057.00	1000	0.0000
30	3057.00	1000	0.0000
31	3057.00	1000	0.0000
32	3057.00	1000	0.0000
33	3057.00	1000	0.0000
34	3057.00	1000	0.0000
35	3057.00	1000	0.0000
36	3057.00	1000	0.0000
37	3057.00	1000	0.0000
38	3057.00	1000	0.0000
39	3057.00	1000	0.0000
40	3057.00	1000	0.0000
41	3057.00	1000	0.0000
42	3057.00	1000	0.0000
43	3057.00	1000	0.0000
44	3057.00	1000	0.0000
45	3057.00	1000	0.0000
46	3057.00	1000	0.0000
47	3057.00	1000	0.0000
48	3057.00	1000	0.0000
49	3057.00	1000	0.0000
50	3057.00	1000	0.0000
51	3057.00	1000	0.0000
52	3057.00	1000	0.0000
53	3057.00	1000	0.0000
54	3057.00	1000	0.0000
55	3057.00	1000	0.0000
56	3057.00	1000	0.0000
57	3057.00	1000	0.0000
58	3057.00	1000	0.0000
59	3057.00	1000	0.0000
60	3057.00	1000	0.0000
61	3057.00	1000	0.0000
62	3057.00	1000	0.0000
63	3057.00	1000	0.0000
64	3057.00	1000	0.0000
65	3057.00	1000	0.0000
66	3057.00	1000	0.0000
67	3057.00	1000	0.0000
68	3057.00	1000	0.0000
69	3057.00	1000	0.0000
70	3057.00	1000	0.0000
71	3057.00	1000	0.0000
72	3057.00	1000	0.0000
73	3057.00	1000	0.0000
74	3057.00	1000	0.0000
75	3057.00	1000	0.0000
76	3057.00	1000	0.0000
77	3057.00	1000	0.0000
78	3057.00	1000	0.0000
79	3057.00	1000	0.0000
80	3057.00	1000	0.0000
81	3057.00	1000	0.0000
82	3057.00	1000	0.0000
83	3057.00	1000	0.0000
84	3057.00	1000	0.0000
85	3057.00	1000	0.0000
86	3057.00	1000	0.0000
87	3057.00	1000	0.0000
88	3057.00	1000	0.0000
89	3057.00	1000	0.0000
90	3057.00	1000	0.0000
91	3057.00	1000	0.0000
92	3057.00	1000	0.0000
93	3057.00	1000	0.0000
94	3057.00	1000	0.0000
95	3057.00	1000	0.0000
96	3057.00	1000	0.0000
97	3057.00	1000	0.0000
98	3057.00	1000	0.0000
99	3057.00	1000	0.0000
100	3057.00	1000	0.0000

振動数  
選ぶとグラフにマークでる

選択した振動数のモードが動く

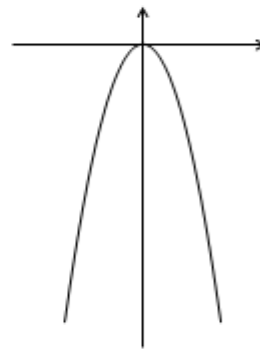
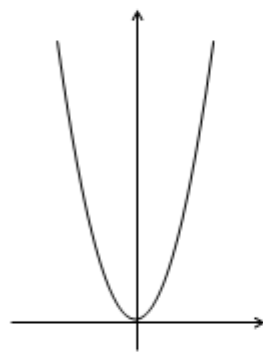


## 調和振動子近似



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場所を探すのですが。。。

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

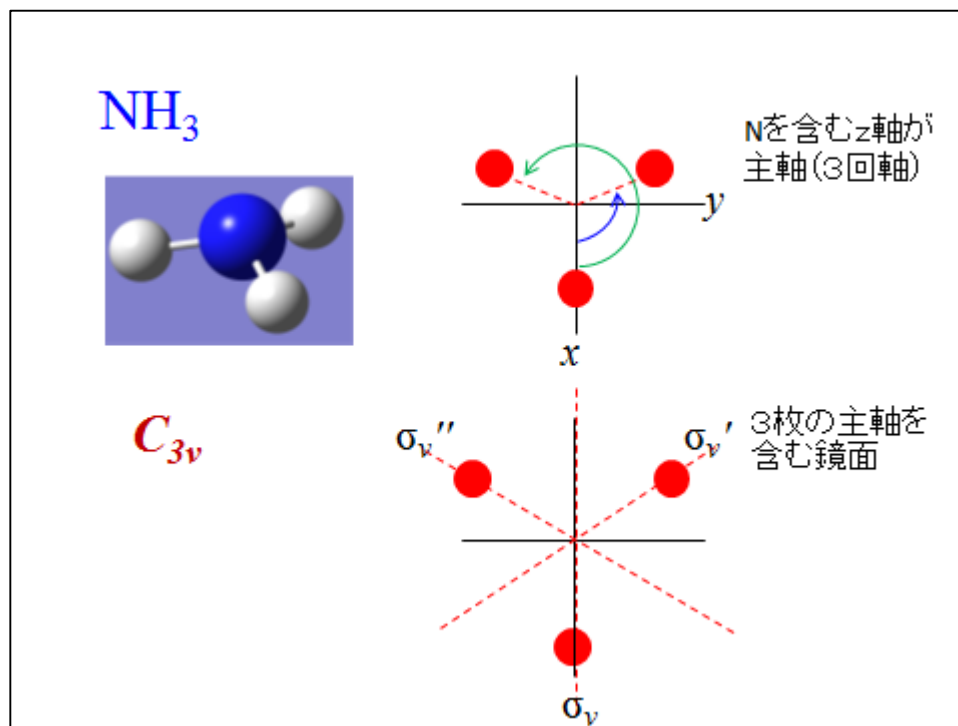
## 5. 群論（マリケンの記号を理解することを目標に）

ガウシアン計算を終えて得られた分子軌道を眺めると  $A_{1g}$ 、 $E_{2g}$  といった表記が出てくる。ガウシアン計算をしなくとも IR やラマンのスペクトルに関する論文を読んでいると同じような記号に出くわすし、無機化学の教科書で錯体の金属イオンの d 電子が八面体配位るときに  $t_{2g}$  と  $e_g$  に四面体配位するときには  $t_2$  と  $e$  に分裂すると必ず習う。これらの記号はマリケンの記号という。このマリケンの記号の意味を、どのようにこの記号が割り振られるかをみることで少しだけ理解しようというのが狙いである。

当面の目標はマリケンの記号がどのようにしてアサインされていくかを理解することにおいた。このためには指標表を理解することが重要である。指標とは何で指標表とはなにかということ言葉をではなく事例を通して理解していくことを試みる（このようなやり方は完全性に欠け、時にまどろっこしいことになるかもしれないけれど）。

### (1) 対称操作と表現

群論と聞いて点群や空間群を連想された方は多いであろう。分子や結晶の構造を対称性で分類するというもので点群や空間群はもちろん重要であるがここでは直接は取り扱わない。しかし、なじみあるいくつかの分子の対称性を例にとりながら目標となる指標表の理解を目指そう。



さっそく、NH<sub>3</sub>分子をとりあげて考えていくことにしよう。図に示すような構造で点群は  $C_{3v}$  になる。N からまっすぐにおろした点線が主軸であり、この軸のまわりに3回軸がある。また、この軸を含み H を通る面が鏡面になる。ちょっとだけ面倒な話は3回軸のほうは対称操作としては主軸の回りに120度回転と240度回転の2つがあり、鏡面のほうは3つのHを含む3つの鏡面が対称操作としてあるということである。さらにどのような点群にも“何もしない”対称操作 ( $E$ : 恒等操作) もある。つまり、 $C_{3v}$  について  $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$  の6つの対称操作がある。この対称操作の一つ一つを群の「要素」という。要素の数のことは「位数」と言い、要素の中で  $C_3$  と  $C_3^2$  のようなものを「類」という。きちんとした類の定義や証明はなくとも見当はつくと思うのでここでは省略する。 $C_{3v}$  には  $E, (C_3, C_3^2), (\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'')$  の3つの類がある。この類の数はのちに出てくる規約表現の数に等しい。さて、対称操作を2つ続けて行くとそれは一つの対称操作と同じになる。この対称操作の掛け算を実際にやってみると図の表のようになり、どの列にも一度ずつ対称操作が表れてくる。これを再配列の定理というらしいが証明は成書に譲りここでは実際に掛け算をやってみることにする。



## 対称操作(群の要素)

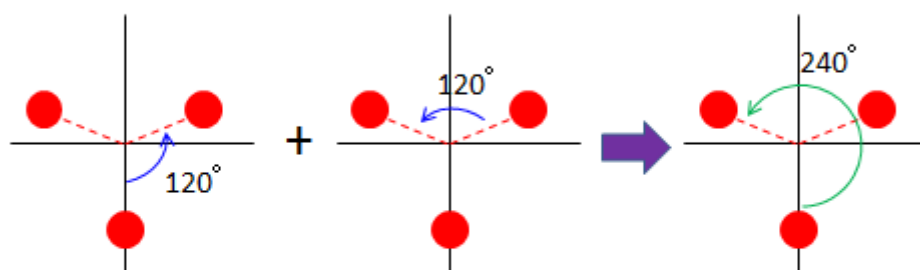
$C_{3v}$ には以下の要素がある。

- 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,  $C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$  の6つ

## 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	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
E	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	E	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	E	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$C_3^2$	E	$C_3$
$\sigma_v''$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$C_3$	$C_3^2$	E

←先

↑  
後

さてNH<sub>3</sub>にもどろう。主軸（すなわちC<sub>3</sub>軸）をz軸にとり、x軸上にHをひとつおく配置で考えていく。最初に書いておくとこれから群の表現ということを考えていくのであるが、端的にいうと対称操作を行列で表記しようということである。このように書き、以下のことを眺めていると一つの対称操作にひとつの表現があるかのように誤解してしまうかもしれないので注記しておきたいのは表現は3行3列に限らず、きわめてたくさんあるということである。

さて、実際にC<sub>3v</sub>の表現をみていくのであるが、原子座標の変換がわかりやすいのでまずこれについて考えよう。C<sub>3v</sub>の要素にはE, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub><sup>2</sup>, σ<sub>v</sub>, σ<sub>v</sub>', σ<sub>v</sub>''があった。まず恒等操作Eについてはどの原子もこの操作により位置を変えない。したがって、その変換を下記のように書くことができる。

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

このとき、 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ をEの表現という。次にC<sub>3</sub>について考えよう。図に示すようにこの操作によりH1はH2に移動する。これを行列で表すと次のようになる。

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

同じようにC<sub>3</sub><sup>2</sup>の表現は上の行列の120のところを240に代えればよい。C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub><sup>2</sup>の表現は以下のようなになる。

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

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

のこりの  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$ ,  $\sigma_v''$  の表現はなかなか面倒だが高校生に戻ってごちゃごちゃやると次のようなものが得られる。

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

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

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

これらの表現が正しいかどうかはさきに確認した対称操作の掛け算表がこれらの行列でも再現できるかチェックすればよい。例えば、 $C_3$  を 2 回行えば  $C_3^2$  になるはずである。

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

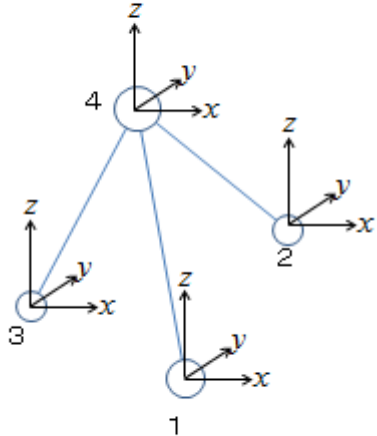
同様に  $\sigma_v$  後に  $\sigma_v'$  を実施すると  $C_3^2$  になるがこれも行列の掛け算で確認できる。

## 6. 可約表現と規約表現

### (1) 大きな行列の表現

ここまででなかなか美しくまとまっているので最初の注意を忘れてしまいそうだが表現は3行3列に限らないことを再確認しよう。図に示すような各原子を起点とするカーテシアン座標軸の変換を考えよう。いささか変な例だと思われるかもしれないが赤外吸収分光 (IR 分光) やラマン分光の振動モードの解析にはこのような変換を考える必要がある。C<sub>3</sub>の表現はどうなるかというとなんやら面倒ではあるが下記のようになる。

### 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C<sub>3</sub>表現

$$\begin{pmatrix} x1' \\ y1' \\ z1' \\ x2' \\ y2' \\ z2' \\ x3' \\ y3' \\ z3' \\ x4' \\ y4' \\ z4' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x1 \\ y1 \\ x2 \\ y2 \\ x3 \\ y3 \\ x4 \\ y4 \\ z3 \\ z4 \end{pmatrix}$$

この大きな行列も繰り返しになるが表現である。

## (2) 相似変換

言葉が難しいがある行列を別の行列とその逆行列で挟んで積をとることを相似変換という。ある群の表現としての行列が  $E, A, B, \dots$  のとき、同じ相似変換をするとその変換後の行列もまた、その群の表現となる[2]。

### 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

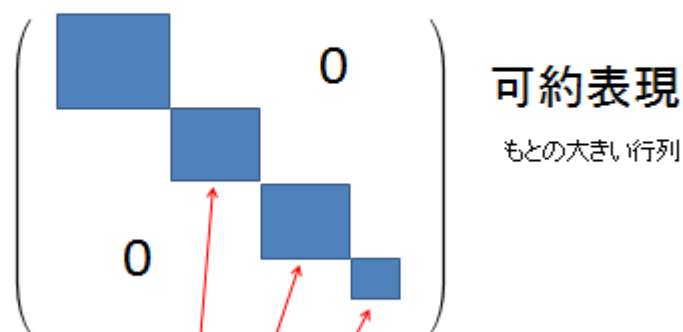
$$\begin{pmatrix} A' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \end{pmatrix}$$

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

この相似変換のなかでうまくすると、さきにみたような大きな行列を図のように対角に区画整理されたような行列に変換することができる（区画因数化という）。この区画整理された部分の行列はそれ自体が群の表現となっている[2]。この区画整理される前の大きな行列を可約表現といい、一方、これ以上区画整理できない小さい行列を既約表現という。

### 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

既約表現

群の表現にはたくさんのものであるとすでに述べたが、この規約表現については限りがあり、“規約表現の数は類の数に等しい”という規則がある。例えばさきほどから見ている  $C_{3v}$  という群では類の数は3であるから規約表現は3つということになる。なお、可約表現から規約表現をえるための相似変換を見つけるのは大変ではないかと思われた方も多いのではないかと思います。実際にはこの相似変換を見つける作業は必要ではなく（必要な場合もちろんあると思いますが、少なくとも本書の中では必要ではない）後で述べるようなトリックのような方法で規約表現の数や種類を決めることができる。

### (3) 指標

さきほど、トリックのようなと書いたが、実はトリックでもなんでもなくきちんと数学的に証明できるのであろうが、素養のない私にはトリックのように感じてしまうのが、この指標である。この指標というのは何のことなのかというと、先ほどまで扱っていた表現の行列の対角成分を足し算したものです。そんなものに何の意味があるのかと思われた方は、私と同じ感覚です。ところがこの指標はものすごく強力で群論の中でもっとも重要なのではないかと、指標の数学的意味が理解できない私が言ってもダメですね。くどいですが、行列の対角成分のただの足し算が指標です。

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

の指標は1ですし、

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

の指標は0です。

## 指標

行列の対角成分を足し算したものを指標という

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

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

## 7. 指標表

指標の説明から一足飛びに指標表の説明に行くのは普通の群論の教科書ではありえないが、もともと教科書ではないのでお許しいただくことにする。群論の教科書においては巻末にこの指標表がずらっと並んでいます。いままでの知識でこの指標表が何をまとめたものかということは理解できるのでこれをまず説明します。しかし、この指標表がいかに強力であるのかといったことや、どうやったらこの指標表を作り上げることができるのかといったことはいままでの知識だけではさっぱり理解できないと思いますが、これらについては後回しにすることにいたします。

**指標表**

$C_{3v}$ の指標表

	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	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

類(要素)

図に書き込んだ説明を読んでもらえばすぐにはわかると思いますが、表の上段に群の対称操作が書かれています。左の列には  $A_1$  とか  $E$  とかが書かれています。これは規約表現の組を表します。マリケンの記号と呼ばれます。A, B は一次元の表現、E は 2 次元、T は 3 次元の表現に対応します。右の 2 列は説明が難しいのですが、規約表現の組に対応する基底（そのものでも良いし、それに対応するものでも良い）になる。ややこしい言い回しになりますが、例えば  $C_{3v}$  においては“座標  $z$  は  $A_1$  のように変換される”といっています。説明を飛ばしてしまった表の中央部の 1 とか -1、2 といった数字は対応する規約表現の指標になります。



## 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  $\sigma_d$ ) 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  $\sigma_h$  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

## 指標表に関わるルール

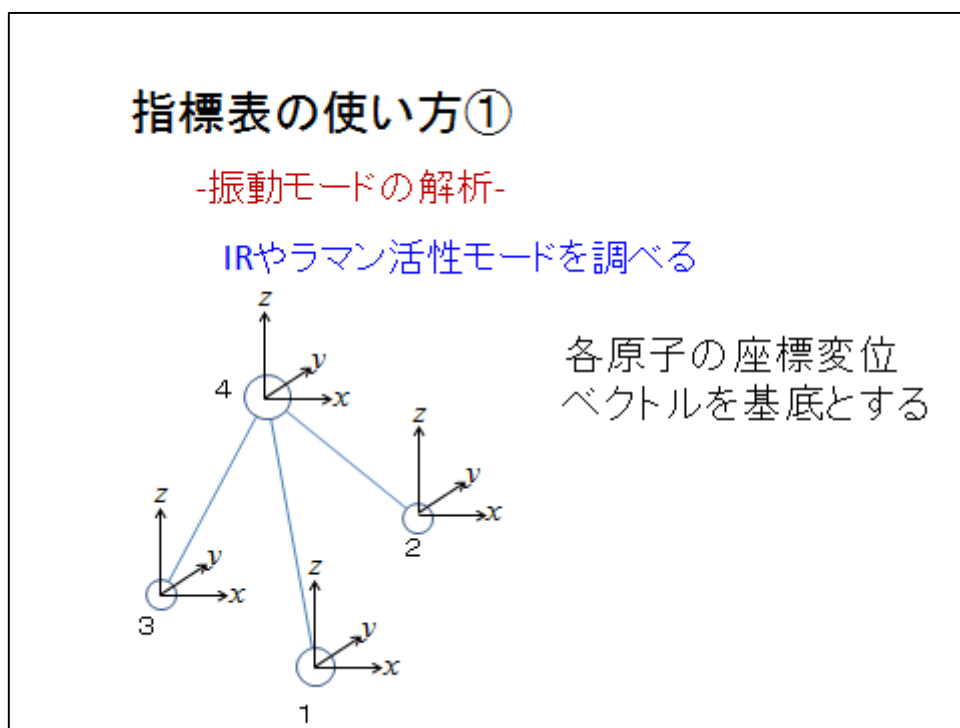
1. 既約表現の数は類 (要素の固まりの数) の数と同じ
2. 表現の次元の二乗和が位数  $h$  (要素の数) に等しい
3. 既約表現の指標の二乗和は位数  $h$  (要素の数) に等しい
4. 2つの規約表現の指標のベクトルは直交

### (1) 指標表の強かさ

何が強力なのかさっぱりわからない方も多いと思いますので、指標表で何ができるのかをいくつか確認していきたいと思います。まずは分子の構造が決まった時許される IR, Raman 振動モードを予測してみよう。振動は原子位置の変位であるので最初に分子を構築する全ての原子の位置の変化を考える。図に示したように各原子の座標変位を基底とし対称操作に対応する表現を考えその表現の指標を求める。このように書くとその作業は絶望的に大変であるように思うかもしれない。しかし、指標は表現の対角成分の和であることを改めて思い浮かべてみると実際の作業量は思ったほど大変ではない。何を言っているのか? と思った方は NH<sub>3</sub> 分子で C<sub>3</sub> 対称について座標変位ベクトルを基底として実際に指標を求めてみるとよい。H 原子のところは直ちに考えなくてよいことに気がつくはずだ。なぜなら 1 番の H 原子は 2 番の H 原子の所に移動してしまうので x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub>, z<sub>1</sub> は x<sub>2</sub>, y<sub>2</sub>, z<sub>2</sub> で書くことになり対角成分にはゼロが並ぶことになるからである。するとあとは N 原子について考えればよいことになる。z 軸は C<sub>3</sub> で不変であるからその対角成分は 1 になる。一方、x, y については 120° 回るので高校生に戻って

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

となる。つまり、指標はこの部分だけで -1 である。z 軸のところに 1 があったから合計でゼロとなる。



**指標を数える**

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

12×12 なので対角成分に12個1が並ぶ  
指標  $\chi(E) = 12$

$\sigma_v$  については2つの原子(1, 4)のみが対角成分に関わる。

$C_3$  指標  $\chi(C_3) = 0$ とわかる

指標  $\chi(\sigma_v) = 2$ とわかる

NH<sub>3</sub>分子の対称性はすでに調べたように C<sub>3v</sub> であり、その対称要素 (類) には E, C<sub>3</sub>, σ<sub>v</sub> がある。今、座標変位について C<sub>3</sub> の指標がゼロとわかった。のこりの対称要素 E, σ<sub>v</sub> についても考えていこう。まず、E であるがこれはいつの場合も行列の大きさですぐに決まる。今は 12×12 であるのでその指標は 12 となる (対角成分に 1 が 12 個ならぶ)。次は σ<sub>v</sub> であるが 1 番の H 原子を切るように鏡面を考えてみよう。2 番と 3 番の H 原子は入れかわってしまうので対角成分はゼロになることは容易にわかる。1 番の H 原子と N 原子は z 軸と y 軸が不変で x 軸は反転することになるので

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

のようになりこの部分は指標は 1 となる (1 番の H 原子と N 原子の合計となるので指標は 2 とわかる)。

以上の作業により、NH<sub>3</sub> の振動変位については指標をまとめると図のように E=12, C<sub>3</sub>=0, σ=2 と決まった。これがわかると先ほどまで見ていた 12×12 の行列がいくつの規約表現であらわせるかを求めることができる。これを求めるには図に示した

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

というのを実施すればよい。[2]

### NH3

	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>		
A <sub>1</sub>	1	1	1	z	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	R <sub>z</sub>	
E	2	-1	0	(x,y) (R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy) (xz, yz)
Γ <sub>振動</sub>	12	0	2		

この Γ<sub>振動</sub> 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。

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

指標表の指標

位数

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

規約表現の指標

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

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

Γ<sub>振動</sub> = 3A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + 4E が得られた

### NH3

Γ<sub>振動</sub> = 3A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + 4E 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 × 4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<sub>1</sub> + E

同じ理屈で、指標表で  
R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>が基底となるもの  
を探す

A<sub>2</sub> + E

これを引くと

$$\Gamma_{\text{振動}} = 2A_1 + 2E$$

NH<sub>3</sub>分子の場合は図に示したように

$$\textcircled{1} \Gamma_{\text{振動}} = 3A_1 + A_2 + 4E$$

となる（すなわち4つの一次元、4つの二次元規約表現）。これで解決かと言うとそうではなく、ここから真の（意味のある）振動を抜き出す必要があります。何を言っているのかと言うと上の規約表現の中には分子の並進や回転が含まれているのでこれを取り除くのです。取り除く作業は指標表で x, y, z が基底になっているもの (A<sub>1</sub> と E) と R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub> が基底となっているもの (A<sub>2</sub> と E) を探し出すことになります。①から (A<sub>1</sub> と E) + (A<sub>2</sub> と E) を引くと

$$\Gamma = 2A_1 + 2E$$

が得られます。これが NH<sub>3</sub> の振動モードということになります。

## 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<sup>2</sup>, y<sup>2</sup>, z<sup>2</sup>, xy, yz, zx のものを探す

## NH<sub>3</sub>

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

	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>		
A <sub>1</sub>	1	1	1	z	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	R <sub>z</sub>	
E	2	-1	0	(x, y) (R <sub>x</sub> R <sub>y</sub> )	(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy) (xz, yz)

前頁のルールから、赤外活性: A<sub>1</sub>, E、ラマン活性: A<sub>1</sub>, E

続いて IR 活性と Raman 活性について調べてみましょう。これらの活性については一次の近似のもとで IR 活性は

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）

Raman 活性は

振動が分極率テンソル成分と同じ表現に属する（指標表で  $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$  のものを探す）

のようになります[2]。NH<sub>3</sub>分子は実はあまり面白くない例になってしまいますが CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>については同じように活性を調べると

IR 活性：2E' + A<sub>2</sub>'

Raman 活性：A<sub>1</sub>' + 2E'

となります。

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  $D_{3h}$

コトンの「群論の化学への応用」の例そのまま

	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>		
A <sub>1</sub> '	1	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub> '	1	1	-1	1	1	-1	Rz	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y)	(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)
A <sub>1</sub> ''	1	1	1	-1	-1	-1		
A <sub>2</sub> ''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(Rx,Ry)	(xz,yz)
Γ <sub>振動</sub>	12	0	-2	4	-2	2		

Γ<sub>振動</sub> = A<sub>1</sub>' + A<sub>2</sub>' + 3E' + 2A<sub>2</sub>'' + E'' 並進と回転をとると

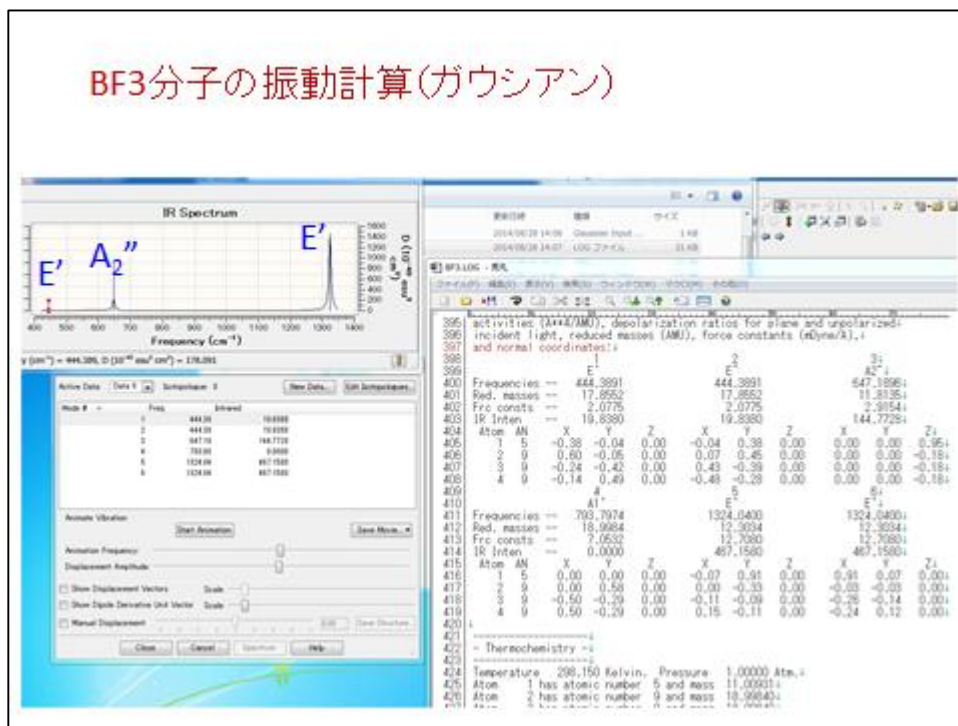
Γ<sub>振動</sub> = A<sub>1</sub>' + 2E' + A<sub>2</sub>''

赤外活性: 2E' + A<sub>2</sub>''

ラマン活性: A<sub>1</sub>' + 2E'

BF<sub>3</sub>分子について実際にガウシアンで振動計算して IR スペクトルを描くと図のようになり予測した通り 1つの A<sub>2</sub>'と 2つの E'がみえる。ガウシアンが強力なところはどのようにスペクトル計算ができるだけでなくその振動モードをどのような振動かを可視化してくれることです (別添のパワーポイントで実際の動きを確認できます)。

## BF<sub>3</sub>分子の振動計算(ガウシアン)



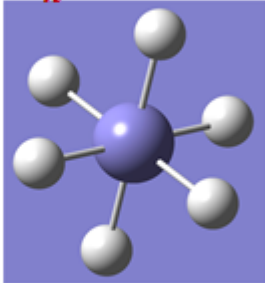
次に錯体の中心金属イオン、配位子の電子準位を指標表を使ってアサインし、中心金属-配位子の  $\sigma$  結合、 $\pi$  結合がそれぞれどういう組み合わせになるかを調べてみよう。錯体については典型的な八面体配位 ( $O_h$ ) と四面体配位 ( $T_d$ ) について考えていこう。

中心金属イオンは簡単で指標表に全てが記されている。指標表で  $x^2+y^2+z^2$  は s 軌道、 $x$  は  $P_x$  軌道と探していただくだけでよい。八面体配位で d 軌道は  $e_{2g}$  と  $e_g$  となることもこれにより理解できるであろう。

### 指標表の使い方②

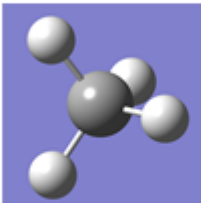
-錯体のd電子の分裂-

**$O_h$**




八面体配位

**$T_d$**



四面体配位

**$O_h$**



### 中心金属イオンの電子について考える

	$E$	$8C_2$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_6$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	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	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1	$(xz, yz, xy)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
$A_{1u}$	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

$s : A_{1g}$

$p : T_{1u}$

$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} : T_{2g}$

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





	$E$	$8C_2$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	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	$(x, y, z)$ $(xz, yz, xy)$

$s : A_1$   
 $p : T_2$   
 $dx_y, dx_z, dy_z : T_2$   
 $dz^2, dx^2-y^2 : E$

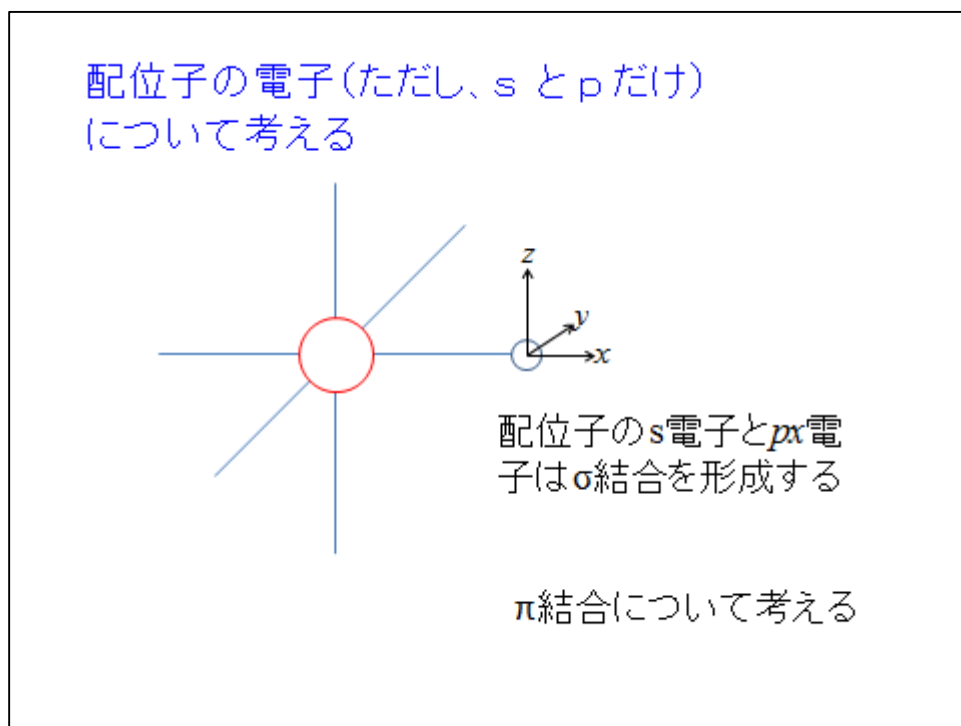
配位子のほうは少々面倒ですがさきの振動モードを調べたのと同じように表現を考えて指標を求めていく。八面体配位子の s 電子について考えてみよう。配位子 1~6 の s 電子を  $s_1 \sim s_6$  としてこれを基底とする表現を考えてみよう。この場合原子が動くような対称操作では対角成分がゼロになることを思い出しておく。例えば  $C_3$  では

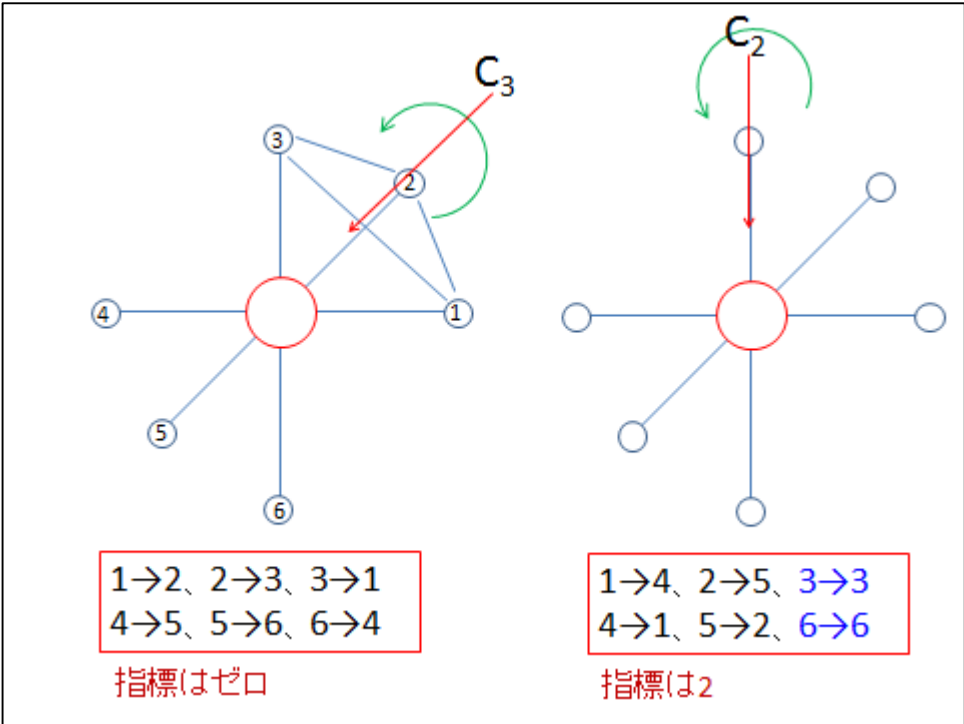
$$\begin{pmatrix} s_{1'} \\ s_{2'} \\ s_{6'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & & \\ & 0 & 1 & & & \\ 1 & & 0 & & & \\ & & & 0 & 1 & \\ & & & & 0 & 1 \\ & & & 1 & & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_6 \end{pmatrix}$$

のようになるので指標はゼロである（すべての原子が動いてしまう）。一方、軸中心を通る  $C_2$  では 2 つの配位子は位置を変えない。つまり表現は

$$\begin{pmatrix} s_{1'} \\ s_{2'} \\ s_{6'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & & & & & \\ & 0 & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & 0 & & \\ & & & & 0 & \\ & & & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_6 \end{pmatrix}$$

のようになり指標は 2 ととれる。対称操作で原子位置が変わるかどうか注意して考えていくと図のように全ての対称操作に対する指標を意外と簡単に求めることができる。





指標を求めたらこれを振動解析のときと同様に

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

により規約表現の何がいくつあるかを調べればよい。ひとつひとつ数え上げていくと図のように  $A_{1g} + E_g + T_{1u}$  になる。さきに調べたように中心金属イオンは  $s(A_{1g})$ ,  $P(T_{1u})$ ,  $d(T_{2g}$  と  $E_g)$  であるので中心金属イオンが典型元素の時 (すなわち価電子が  $s$  か  $p$ ) は  $A_{1g}$ ,  $T_{1u}$  で  $\sigma$  結合をとり、中心金属イオンが遷移金属の時は  $E_g$  でということになる (注: 配位子の価電子が上で見た  $s$  または  $p_x$  のとき)。

## 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も同じ)

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。

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

	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	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	
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x, y, z)$
$A_{2u}$	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	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

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

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

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

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

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

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

同様のやり方で配位子の p 電子についても調べることができる。ただし、配位子から中心金属に向けた p 電子（ここではかりに  $P_x$  とする）については s と同様な変換になります。6 個の配位子について  $P_y$  と  $P_z$  がありますので  $12 \times 12$  の表現を考えるので少々面倒ですが s 電子のときと同じように原子が移動してしまう変換に対しては対角成分がゼロとなりますのでそう大変ではありません。  $C_2$  で指標に関係するのは  $(P_y3, P_z3)$ ,  $(P_y6, P_z6)$  ですがこれらの 2 組はともに

$$\begin{pmatrix} P_y3' \\ P_z3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_y3 \\ P_z3 \end{pmatrix}$$

のようになりますから指標はあわせて -4 となります。  $C_4$  については同様に

$$\begin{pmatrix} P_y3' \\ P_z3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_y3 \\ P_z3 \end{pmatrix}$$

ですので指標はゼロになる。このようにして全ての対称操作について指標を求めると図のようになります。ここから規約表現も図のように求まります。中心金属イオンの電子の対称性をあわせて考えると d 電子の  $T_{2g}$  が  $\pi$  結合に使われるということになります。

### 配位子の $p_y, p_z$ 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	$6S_6$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$(R_x, R_y, R_z)$	$x^2+y^2+z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(xz, yz, xy)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1		
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
$A_{1u}$	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	$(x, y, z)$	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		
$\Gamma_{p_y, p_z}$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0		

$\Gamma_{p_y, p_z} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$

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

## 参考文献

- [1] 「すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル」、平尾公彦、講談社サイエンティフィク
- [2] 「群論の化学への応用」 F.Albert Cotton (著), 中原 勝儼 (翻訳)、丸善