

第5章 分光実験の理解に知っているると便利な知識

(1) 結晶の対称性

- ① 論文を読み始めてわかる対称性の重要性
- ② 格子点に原子があると限らない
- ③ 空間群の国際記号（ヘルマンモーガンの記号）の読み方

(2) 逆空間

- ① 回折条件から逆格子の必要性を知る
- ② 結晶による X 線の回折は原子の中の電子の散乱からはじまる
- ③ 1 個の原子による散乱（原子散乱因子）
- ④ 1 個の単位格子からの散乱（構造因子）
- ⑤ 複数の単位格子（結晶）からの散乱の足し合わせ
- ⑥ ラウエ条件と逆格子
- ⑦ エワルドの反射球
- ⑧ 一次元結晶の逆格子
- ⑨ 二次元結晶の逆格子とブリルアンゾーン
- ⑩ 結晶内の電子状態と逆格子
- ⑪ ブロッチ関数

(3) 群論（ラマンの A_{1g} とか錯体の t_{2g} , e_g とか）

- ① マリケンの記号
- ② 対称操作と表現
- ③ 大きな行列の表現
- ④ 相似変換
- ⑤ 指標
- ⑥ 指標表
- ⑦ 指標表の強かさ（IR、Raman の振動モード予測）
- ⑧ 錯体の心金属イオン、配位子の電子準位

(1) 結晶の対称性

論文を読み始めてわかる対称性の重要性

格子点に原子があると限らない

空間群の国際記号（ヘルマンモーガンの記号）の読み方

論文を読み始めてわかる対称性の重要性

分子や結晶の対称性は化学のさまざまな分野で利用されていますが、群論がきちんと講義として組み込まれている学科は少ないのではないかと思います。分子の対称性は点群に分類され、結晶の対称性は 230 の空間群で表される、などということだけ無機化学の最初のほうで講義されたけどさして重要とは思えなかったという方も多いと思います。

4年生で研究室に配属されて、有機化学や錯体の研究室に入ると単結晶 X 線構造解析を自身で行ったり、そうでなくても構造解析の論文を読むことは必須で空間群と無縁ではいられなくなります。そのほかの研究室でも結晶構造や分子構造と関係ない、というところは少ないでしょう。自分で結晶構造や分子構造を描いたり、計算科学を進める時など、点群・空間群と再会することが多いと思います。本稿で問題にしている分光実験においても電子の許容・禁制遷移を考えたり、振動分光実験に欠かせない振動モードの分類をする際に対称性の理解は不可欠になります。

ここでは、点群・空間群に関するメモ書きを残しておきます。

まず、分子の点群ですが、無機化学や物理化学の最初の方でフローチャートにしたがって分子の対称性を分類したことがあるという方は多いでしょう。何回回転軸があるかとか対称心があるかないかなどをやっていって、 C_3 とか D_{2h} のようなシェーンフリースの記号というものを学習します。孤立した分子を扱うことが多い化学では点群の記号と言えばこちらになると思います。ただし、この記号自体に大きな意味はないと思います。分光実験や計算科学を行う上ではこの対称性の指標表を読むことが重要だと思います。これについては少し先の (3) で見ていきます。

次に結晶の点群というのもみていきましょう。無機化学の授業で（別に無機化学に限定ではないのですが）固体化学の入り口のところで結晶構造を扱います。このとき 7 つの結晶系があって、14 個のブラベー格子がありますなどと習うのですが、とてもつまらないと思います。とてもつまらないのだけれど、実はとても有益だと知るのは 4 年生で研究室に入ってすぐくらいかもしれません。構造解析には不可欠な知識であり、有機や錯体は分子の世界だと思っていいたら分子構造を正確に求めるために単結晶 X 線解析実験が必要になる。物性評価や分光実験においても対称性の記号がついてまわります。しかし、そう気づいたときに無機化学の教科書を開いても残念ながらほとんど無力です。コトンの「群論の化学への応用」、今野の「物質の対称性と群論」をお勧めします。いきなりそんなことを言われてもという方には本章の (3) をスタートにしてもらえれば良いかなと思います。

格子点に原子があると限らない

ブラベー格子を学んだ時に格子点というものがでてきます。この格子点について無機化学の教科書とかにはくわしい説明がありません。また、なぜブラベー格子を学ばなければならないのかを感じられるタイミングでの講義ではないので、格子点について考えることがないのだと思います。そのためか、格子点に原子がいると誤解している学生が多いようです。アルミニウムの構造が面心立方構造 (FCC) だということはみんな理解するのですが NaCl 構造が FCC だということはすぐに理解できない学生が多いように思います。

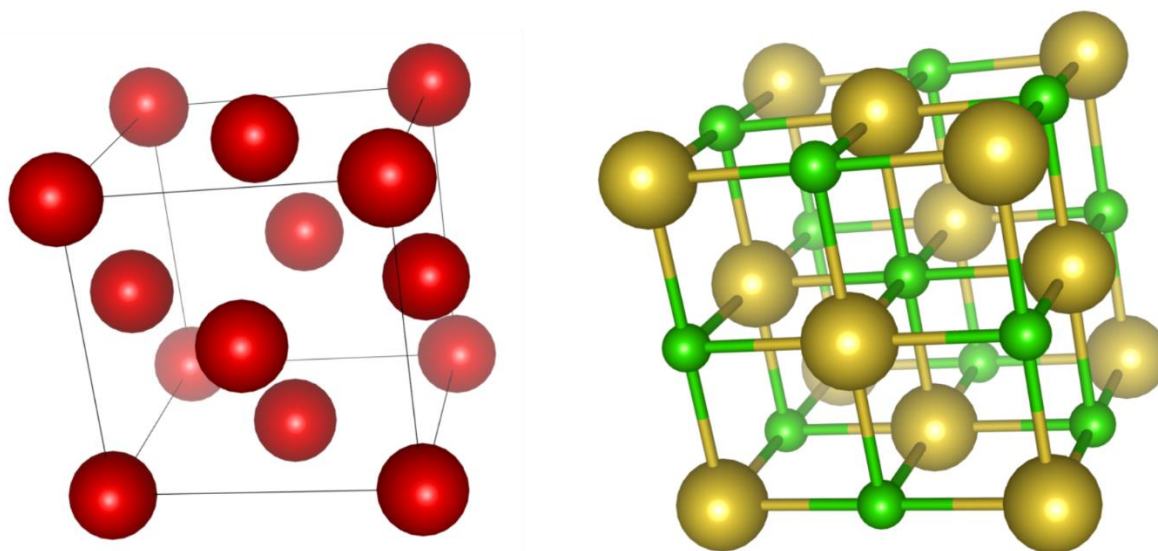


図1 アルミニウムの結晶構造(左)と NaCl の結晶構造 (右)。

アルミニウムの方はまさに FCC の格子点の上に原子がのっているので FCC だとすぐに納得できるのですが、NaCl だと格子点以外のところにも原子があります。それを FCC と呼んでよいのだろうか、と躊躇してしまう気持ちもわからなくはないですね。

格子点の意味を考えてみましょう。図2は2次元的に描いた結晶構造で色をつけたところが基本単位格子です。この色をつけたところは、そこじゃないといけない理由はもちろんありません。あたりまえですが隣の菱形のところでもよいので色をつけるのを隣にずらしてもよいということです。図2の右の格子点というのは、色をつけた単位格子の頂点をここに移動してもいいですよ、という点です。

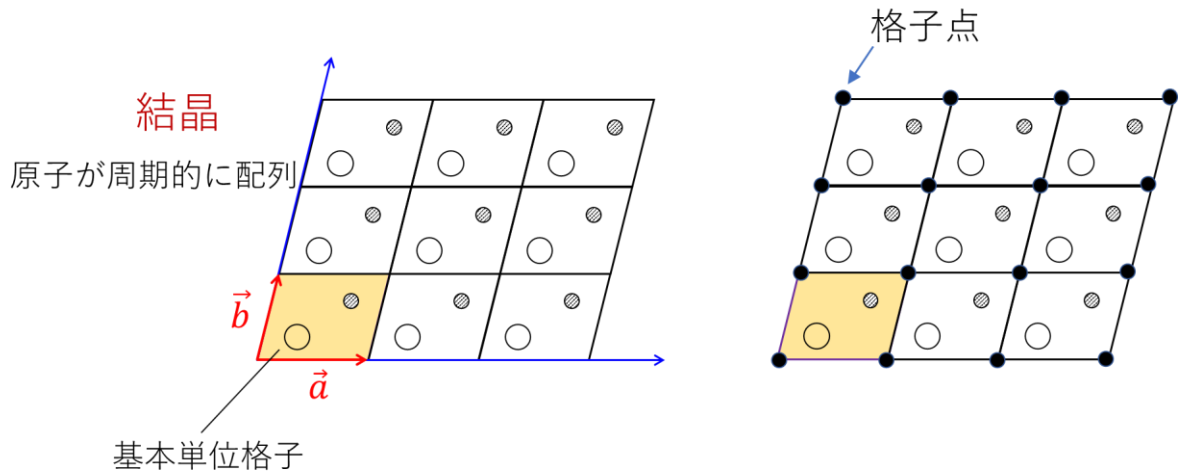


図2 基本単位格子（左）と格子点（右）。

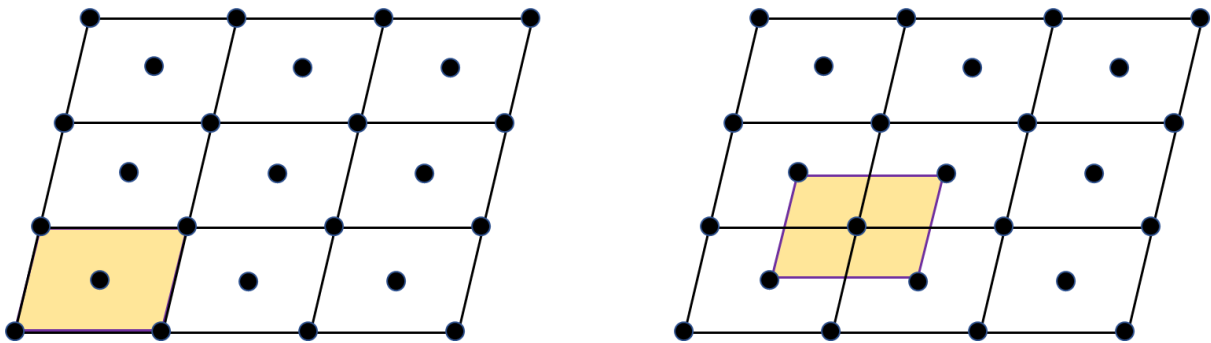


図3 左の基本単位格子を右のようにずらすことができる。

格子点が単位格子の頂点を移してもいいですよという点だと理解すると面心に格子点があるというのは図3のようにずらしてもよいと理解できます。これを3次元化したものがブラベー格子です。FCC というのは単位格子をどの面心の位置にずらしても構造が変わらない、ということだと理解できます。そうした目でもう一度 NaCl の構造を眺めれば確かに FCC だと理解できると思います。

空間群の国際記号（ヘルマンモーガンの記号）の読み方

$\Lambda \alpha \beta \gamma$ (Fm3m、R3、P21 のようなもの)

Λ : ブラベー格子 (P, F, I, C, R など)

α : [001]軸周りの対称操作

β : 主軸とは異なる軸の対称操作 (立方晶は[111]軸、正方晶は[100]軸)

γ : もう一つの軸周りの対称操作 (正方晶、立方晶では[110]軸)

らしいのですが、これでは全然わからないという方のために下記のものを示します。

立方晶:

Fm-3m のように、対称要素の 2 番目に 3 または-3 がくると立方晶。

正方晶 :

P4/mbm のように、最初に 4 か-4 がくると正方晶。

六方晶 :

P621 のように、最初に 6 か-6 がくると六方晶。

三方晶 :

P322 のように、最初に 3 か-3 がくると三方晶。

斜方晶 :

上のどれでもなく、かつ Cmm2 のように対称要素が 3 つあれば斜方晶。(m と m と 2 の 3 つ)

単斜、三斜晶系

上のどれでもないもの。

(2) 逆空間

回折条件から逆格子の必要性を知る

結晶による X 線の回折は原子の中の電子の散乱からはじまる

1 個の原子による散乱 (原子散乱因子)

1 個の単位格子からの散乱 (構造因子)

複数の単位格子 (結晶) からの散乱の足し合わせ

ラウエ条件と逆格子

エワルドの反射球

一次元結晶の逆格子

二次元結晶の逆格子とブリルアンゾーン

結晶内の電子状態と逆格子

ブロッホ関数

回折条件から逆格子の必要性を知る

本稿ではかなり最初のほうから、運動量空間、 k 空間、逆空間、逆格子という言葉を使ってきました。おもに、回折実験のところで逆格子という言葉が登場し、結晶の電子状態をあらわすバンド構造のところで運動量空間、 k 空間という言葉を使ったと思います。振動分光のところでもフォノンの分散関係というものを取り扱いましたが、これも波数 k の関数としてフォノンのエネルギーを見ていました。

化学系の学科ではひょっとすると逆空間という概念に触れることがなかったという方も少なくないかもしれません。化学系でも単結晶 X 線回折実験を行うことは多いのですが、あくまで分子の構造を知るためのツールという認識かもしれません。一方、固体物理系の学科ではさまざまところで使うから、ということなのかいきなり逆格子ベクトルの定義がでてきて面食らうという学生も多いのではないかと思います。ここでは X 線回折の回折強度をもとめる過程で逆格子を考えると簡単になりますよということを示します。

3 章で一度書いたことの繰り返しになりますが、X 線回折を一個の電子による散乱からスタートしそれを結晶全体で足し合わせていくと回折強度が得られるということをもう一度確認します。そこで要求される回折するための条件を考えるとときに逆格子というものを考えると幾何学で回折角度を求めることができますよ、ということを見ていきます。

結晶による X 線の回折は原子の中の電子の散乱からはじまる

結晶に波長 λ の X 線が入射すると、X 線の入射方向と結晶の向きがある条件を満たすと入射方向とは別の方向に回折 X 線が出ていくことをみてきました。そこで説明したことを振り返ります。まず、1 個の電子について考えます。電子に X 線が入射すると、X 線の電場により電子が単振動させられます。単振動した電子からは入射 X 線と同じ波長 λ の X 線が出ていきます。遠くから見ていると電子により X 線が散乱したように見えます。

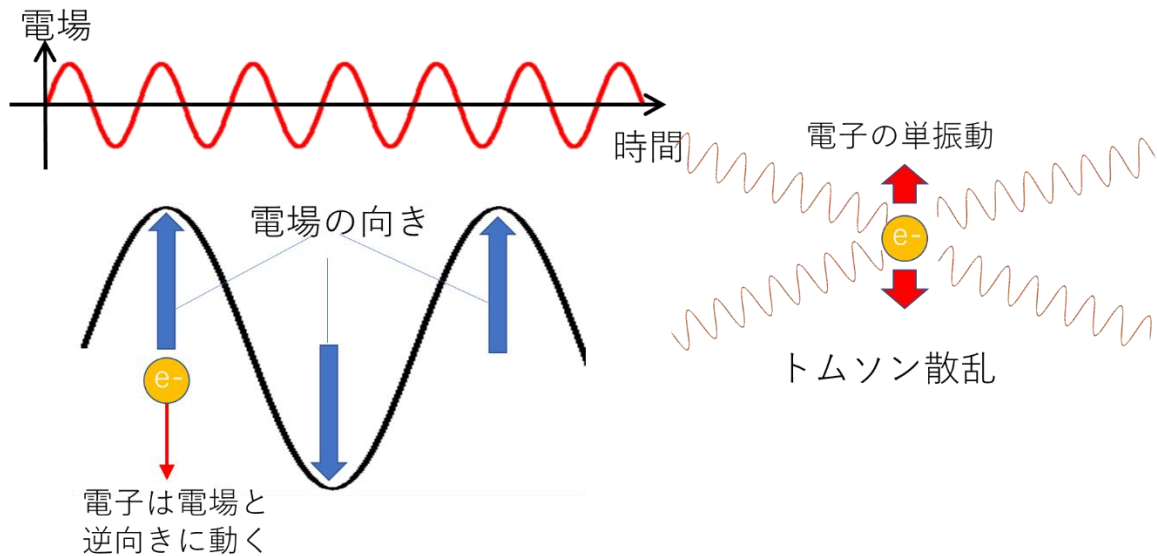


図1 1 個の電子による X 線の散乱。

1 個の原子による散乱（原子散乱因子）

原子には複数の電子が含まれています。電子の数が多いほど X 線の散乱強度は大きくなります。この原子による散乱強度を角度の関数で表したものが原子散乱因子です。

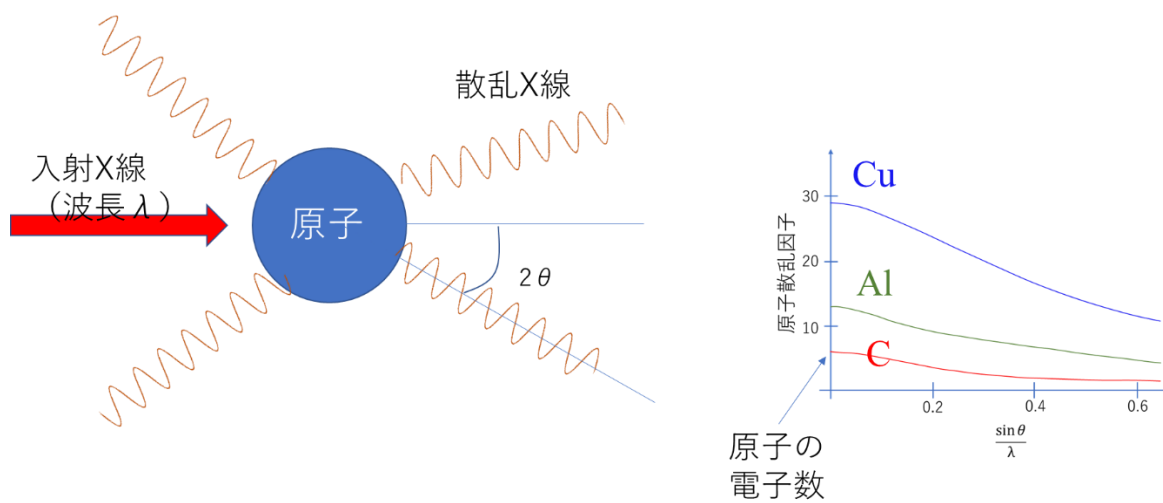


図 2 原子散乱因子。

1 個の単位格子からの散乱（構造因子）

結晶は一般に複数の種類の原子が周期的に配列したものです。単位格子内の原子の位置を決めてしまえばあとは前後左右に単位格子をずらしていけば結晶内のすべての原子を描くことができます。図 2 にみたように原子の種類により散乱強度が異なります。また、単位格子内の位置により散乱の位相差がでますので単位格子全体からの散乱強度はこの原子位置を取り込んだ構造因子というもので表します。

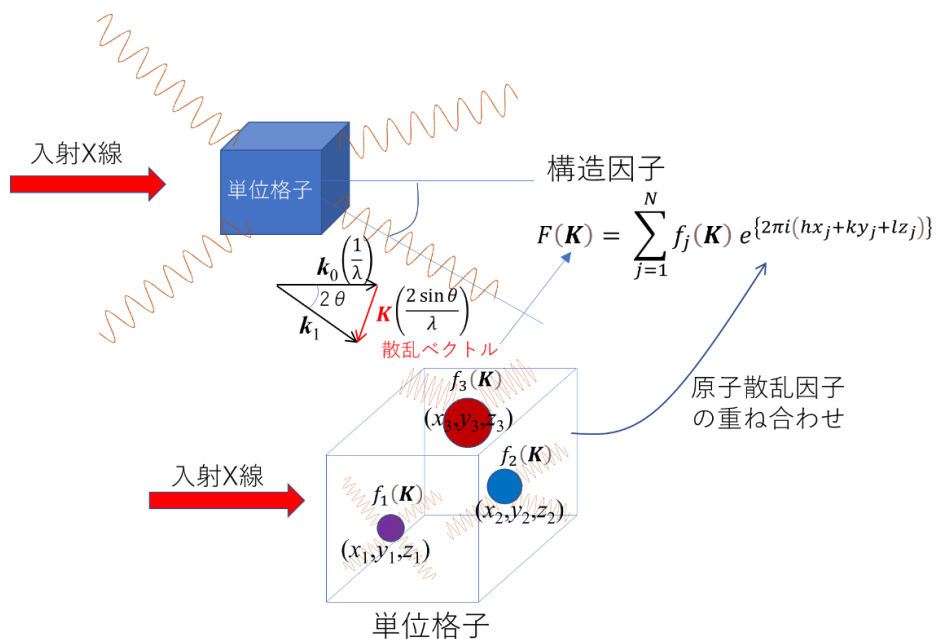


図 3 構造因子。

複数の単位格子（結晶）からの散乱の足し合わせ

最後に結晶全体での散乱の足し合わせになりますが、結晶が単位格子をたてよこに並べたものであることに注意すると比較的容易に図4の結論を得ることができます。

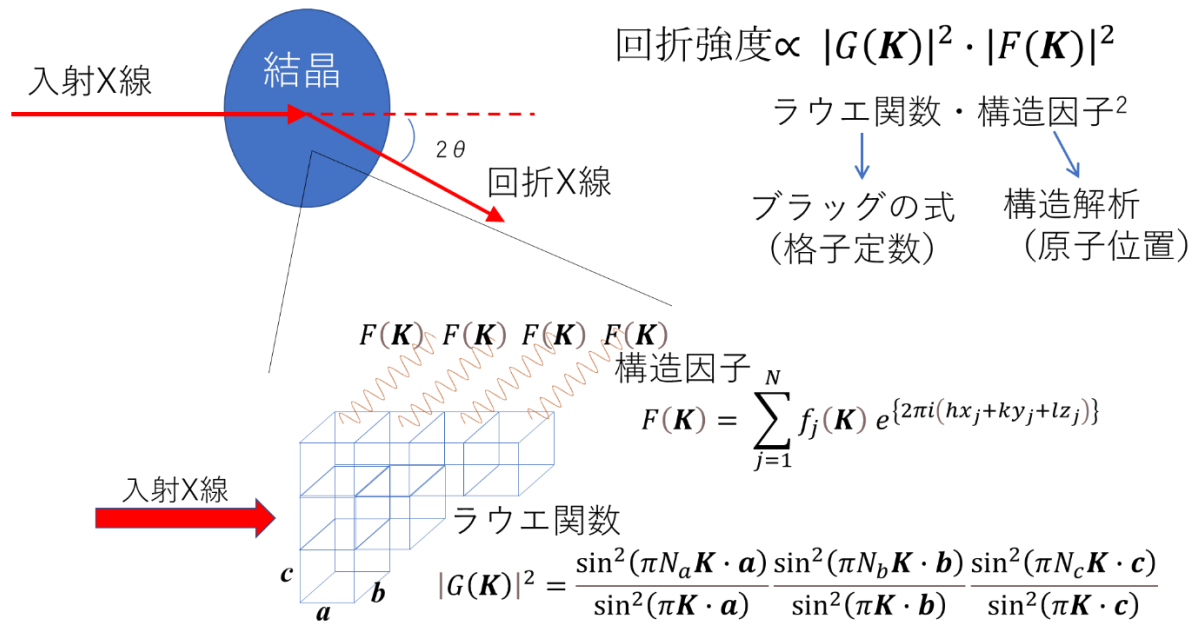


図4 回折強度はラウエ関数と構造因子で表すことができる。

ラウエ条件と逆格子

長々と復習を行ってきましたが、今回欲しかった結論はこの図4のラウエ関数の部分です。このラウエ関数は N_a など表している単位格子が a, b, c 軸方向にいくつ並んでいるかという数が50くらいに大きくなるとデルタ関数的にふるまうことが知られています。X線回折実験で扱う結晶は単結晶X線回折の場合は小さくても数10 μm ですし、粉末X線回折の場合でも0.1 μm くらいはあると思います。一方、単位格子の長さはせいぜい1 nm くらいでしょうから N_a は100 くらいはありそうです。そうするとデルタ関数のようになり $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}$ などの部分が整数以外の場合はラウエ関数はゼロになり回折強度がゼロ、すなわち回折しないということになります。

逆にいうと回折するための条件は $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}$ などの部分がすべて整数だということになります。

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = h$$

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = k$$

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = l$$

この条件を満たすには散乱ベクトル \mathbf{K} がつぎのようになっていればOKです。

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

ただし、ここの $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ がつぎのようになっていなければなりません。

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1 \quad \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0$$

$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \quad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1 \quad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0$$

$$\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \quad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

この条件を満足する $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ は次のようになります。

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})}$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})}$$

これは逆格子ベクトルの定義に他なりません。長さの逆数のディメンジョンを持つというところで違和感をもつ、すっきりしないという方の気持ちは大変よくわかります。しかし、この点に目をつぶれば回折を理解するうえで逆格子はとても便利な存在になります。上の \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* という 3 つの逆格子ベクトルを使って、結晶の回折条件は散乱ベクトル \mathbf{K} (図 3 に小さく示したように入射 X 線の \mathbf{K}_0 と回折 X 線の \mathbf{K}_1 の差ベクトル) が下記のように書けること、となります。

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

散乱ベクトル \mathbf{K} の大きさは $\frac{2\sin\theta}{\lambda}$ であることと、 $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ の大きさが $\frac{1}{d_{hkl}}$ であることに注意すると実空間でのブラッグの条件と同じだとわかります。

逆空間のほうの条件は図解することができます。3 次元はややこしいので 2 次元で描きますが上の条件は図 5 のようになります。

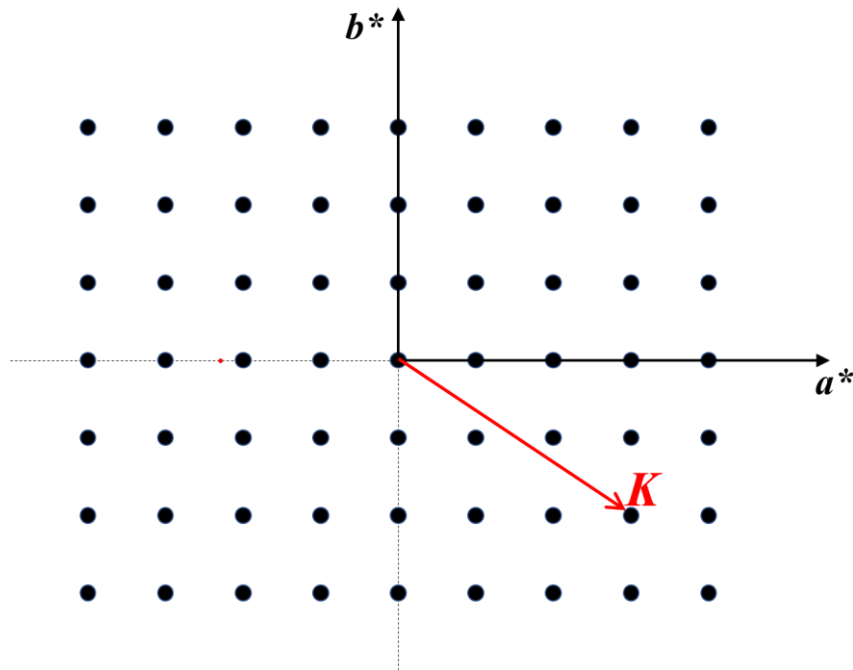


図 5 回折条件は散乱ベクトル \mathbf{K} の先端が逆格子点 (黒丸) のところにくること。

エワルドの反射球

図 5 のキャプションに書いたように逆空間での回折条件は散乱ベクトル \mathbf{K} の先端が逆格子点（黒丸）のところにくることになります。どこでもよいので黒丸のところ \mathbf{K} がくると回折します。さて、同じことですが散乱ベクトル \mathbf{K} の定義が入射 X 線の \mathbf{K}_0 と回折 X 線の \mathbf{K}_1 の差ベクトルであることを思い出して図 5 を書き直します。

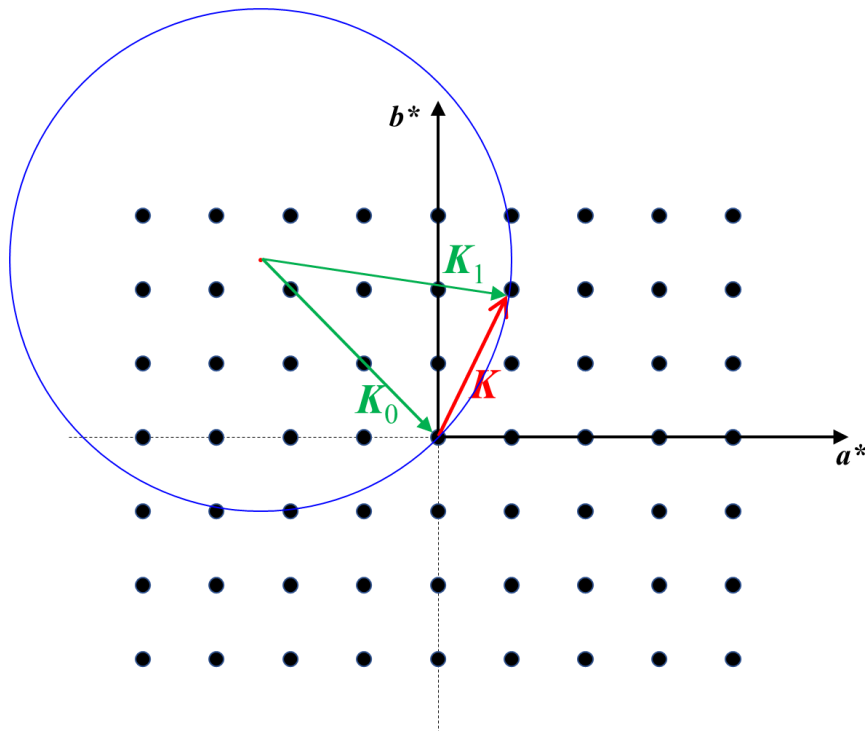


図 6 エワルドの反射球と逆格子点、散乱ベクトルの関係。

図 6 で描いた青色の円はエワルドの反射球と呼ばれるもので、回折を幾何学的に理解するうえでとても便利なものです。エワルド球は必ず逆格子原点にのるように描きます。エワルド球の中心からこの逆格子原点へ引いたベクトルが \mathbf{K}_0 になります。つまり、X 線が結晶軸（図では逆格子軸ですが）に対してこの向きで入射していることを示しています。結晶を回転させると逆格子原点のまわりで逆格子軸が回転します。うまく回転させると図 6 のように原点以外の逆格子点がエワルド球の上にあります。このとき \mathbf{K}_1 方向に指数 120 の回折 X 線が出ていきます。回折角は \mathbf{K}_0 と \mathbf{K}_1 の開き角になります。実際には 3 次元なので少々複雑ですが、幾何学的に考えることができるというのが逆空間で回折を考える利点です。

一次元結晶の逆格子

この辺から（もっと前から？）心もとなくなりますが、具体的な例をみていきましょう。まずは簡単そうな一次元結晶です。この逆格子は面になります。だいぶ自信がないのですが、多くの書物にそう書いているので多分大丈夫です。説明があやふやになってしまいますが、なにせ下の \mathbf{b} や \mathbf{c} がないのでどうしたものかと悩んでしまいます。

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})}$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})}$$

たぶんですが、 \mathbf{b} や \mathbf{c} 軸については長さ ∞ ととらえて \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* については大きさ $\neq 0$ でずっと並んでいるととらえるのかと思います。 \mathbf{a}^* についてもちょっと悩みますが $\frac{1}{a}$ の大きさでよいのかと思います。

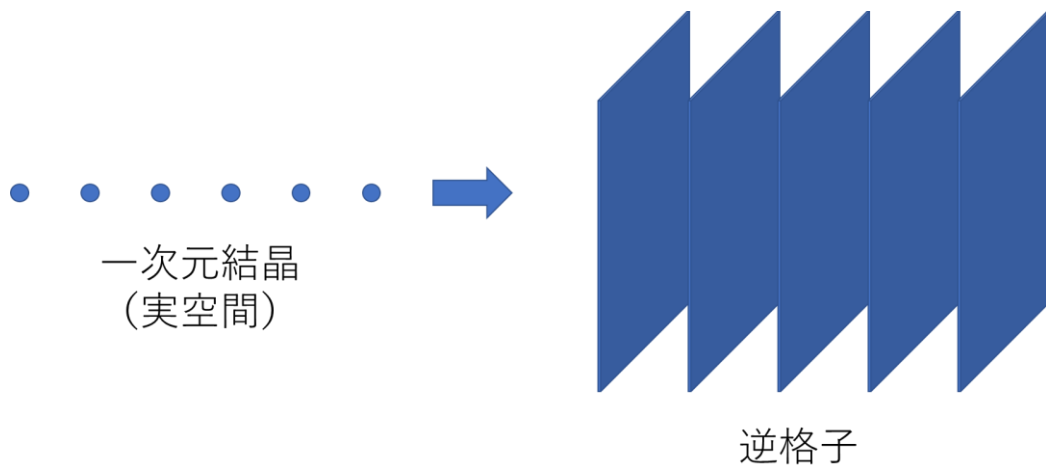


図7 一次元結晶の逆格子は面になる。

この一次元結晶の逆格子を図7の上から、もしくは横から眺めると線状になります。

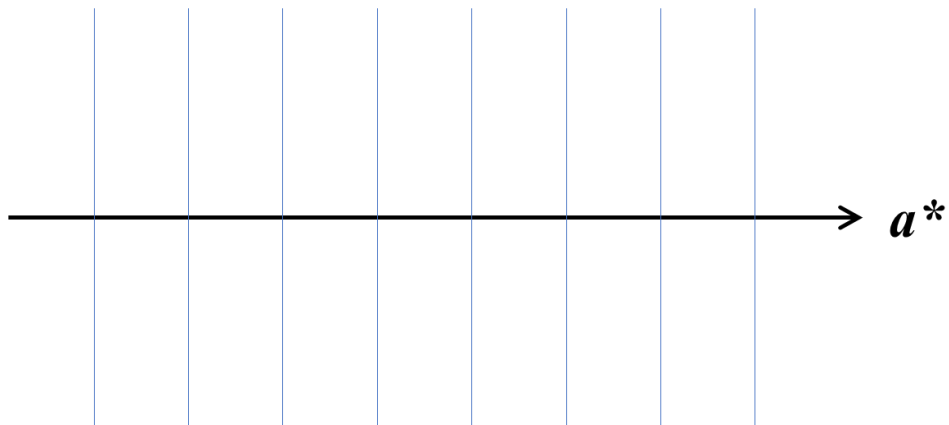


図8 一次元結晶の逆格子を例えば a^* 軸方向から眺めたと考える。

ここに図6 で見ていたエワルド球をのせるとどこに回折線が出ていくかがわかるのですが、図6 と異なり線になっていますからいろんな角度で回折条件を満足してしまうことがわかってと思います。

実際に一次元結晶などないから確かめようがないようですが、 C_{60} ピーポッドというものがあります。 C_{60} ピーポッドはカーボンナノチューブにフラーレン C_{60} を内包したものです。内包するとチューブ内で C_{60} 分子が一次元状に整列します（面白いことに C_{60} 分子の分子間距離はバルク試料の場合より短くなるのが知られていて擬高圧効果などと呼ばれます）。このピーポッド試料の電子線回折図形を測定すると図9 のように線状の回折が観測され、図8 を確認することができます。

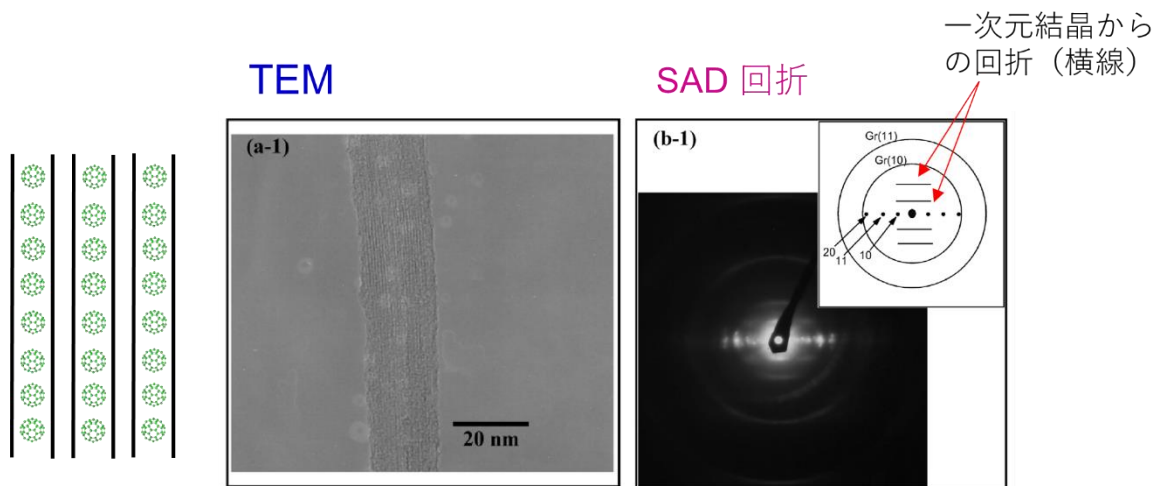


図9 C_{60} ピーポッド一次元結晶の電子線回折像。

二次元結晶の逆格子とブリルアンゾーン

一次元結晶の逆格子が面になったので、二次元結晶の場合は線だろうと予測できると思います。

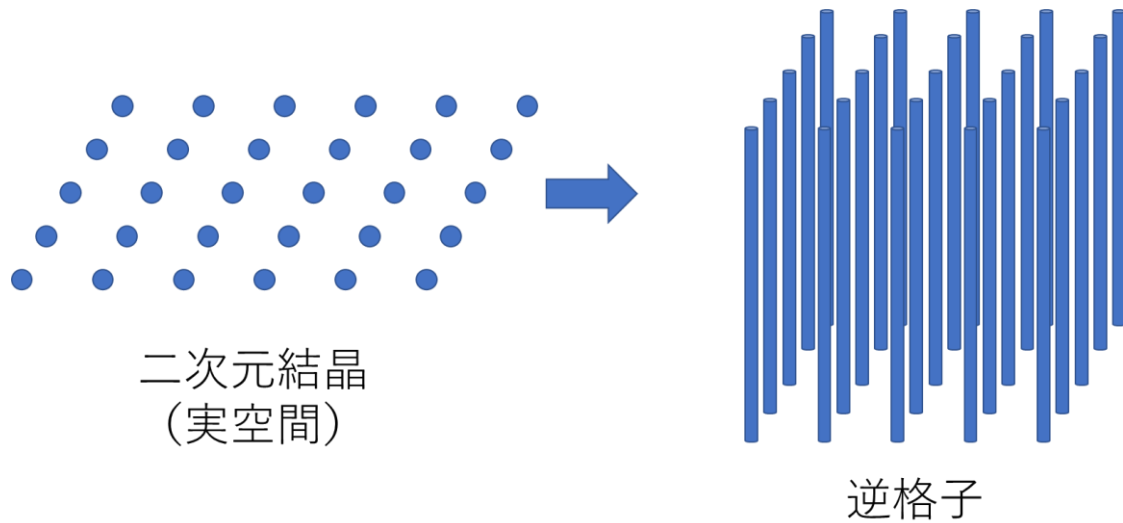


図 10 二次元結晶の逆格子は線になる。

図 10 を上から (c^* 軸方向から) 眺めると点状の二次元逆格子になります。ここまでなんとなく直方晶 (立方、正方、斜方) 系の逆格子をイメージしてきたのですが、ここで変化球をみていきましょう。2次元六方晶について考えてみましょう。

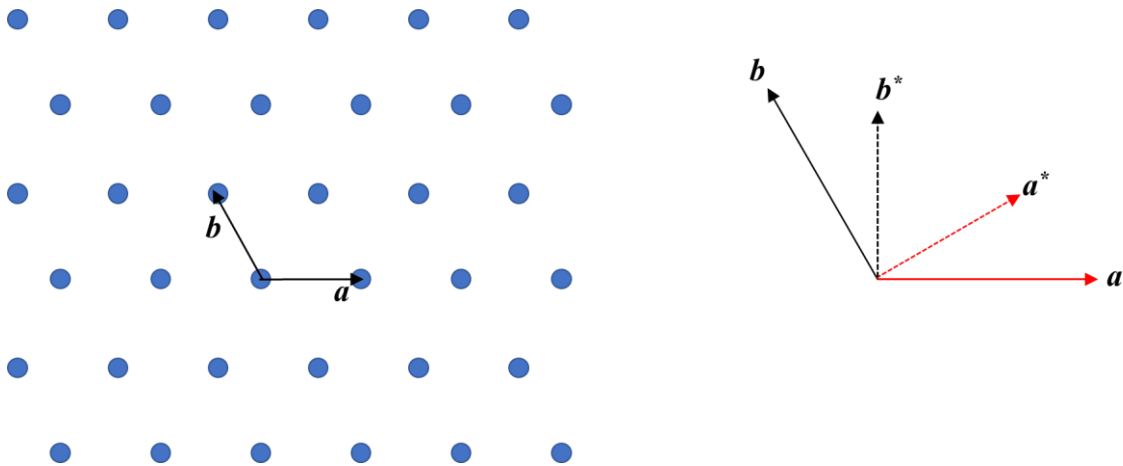


図 11 二次元六方晶の a 軸 b 軸 (左) と a^* 軸 b^* 軸と逆格子軸の関係。

図 11 のように 2次元六方晶の a 軸 b 軸を取ります。 a^* 軸は下記の定義により b 軸と c 軸とに垂直になります ($b \times c$ なので)。

$$a^* = \frac{b \times c}{a \cdot (b \times c)}$$

そうすると図 11 の赤色の点線の方に、 a^* 軸がでていきます（長さは適当）。同様に、 b^* 軸は a 軸と c 軸とに垂直になり、黒色の点線のようになります。ちょっとわかりにくいかもしれませんが、もともと a 軸 b 軸の開き角が 120° だったのが、 a^* 軸 b^* 軸の開き角は 60° になっています。

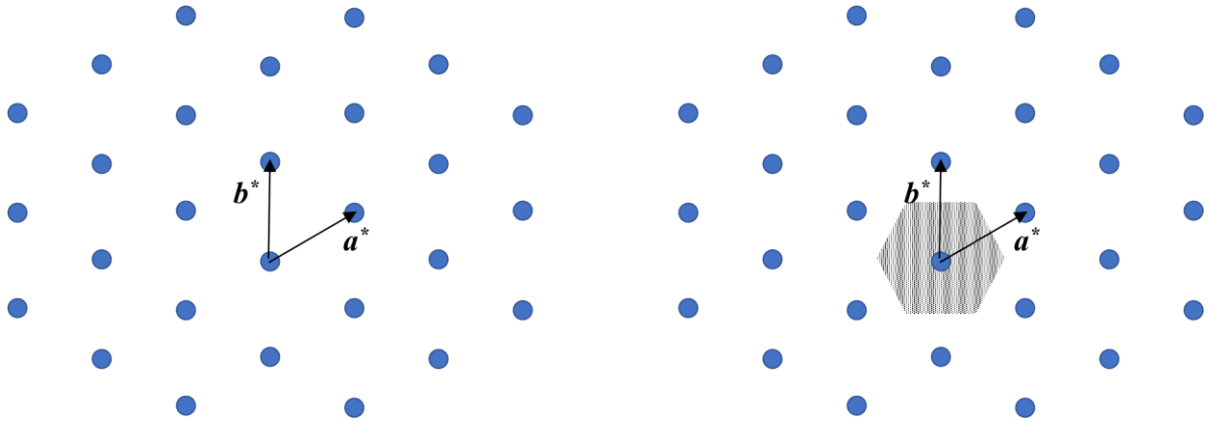


図 12 二次元六方晶の逆格子（左）と第一ブリルアンゾーン（右）。

図 12 には二次元六方晶の逆格子を描いています。図 11 を 30° 回したような図になっています。逆格子の原点からまわりの逆格子点に線をひき、それを垂直に二等分する線を引いていくと図 12（右）に灰色で示したような六角形が現れます。この六角形を第一ブリルアンゾーンと呼びます。第一ブリルアンゾーンの面積は逆空間で逆格子点 1 個が占める面積に対応しています。

結晶内の電子状態と逆格子

第1章で固体の電子状態、バンド構造をあらわす図をいくつかみてきました。その中でもっとも情報量が多いと思われるものが、電子のエネルギー準位を波数の関数としてとらえた $E(k) - k$ の分散関係の図だと思えます。すでに何度も述べてきたようにこのように電子のエネルギーを波数の関数で描くことを運動量空間あるいは k 空間のバンドともいいますが、逆空間での表現になっていることに気がつくと思えます。このように描くことで群速度の予測ができたり、直接ギャップか間接ギャップかといったことが読めるなどいくつものメリットがあります。このような $E(k) - k$ の分散関係の分散関係は固体物理の教科書ではブロッホ関数の話から始めるのが常道ですが、化学の学生向けの本稿では分子軌道の拡張で話を進めてきました (図 13-14)。詳しくは第1章をご参照ください。

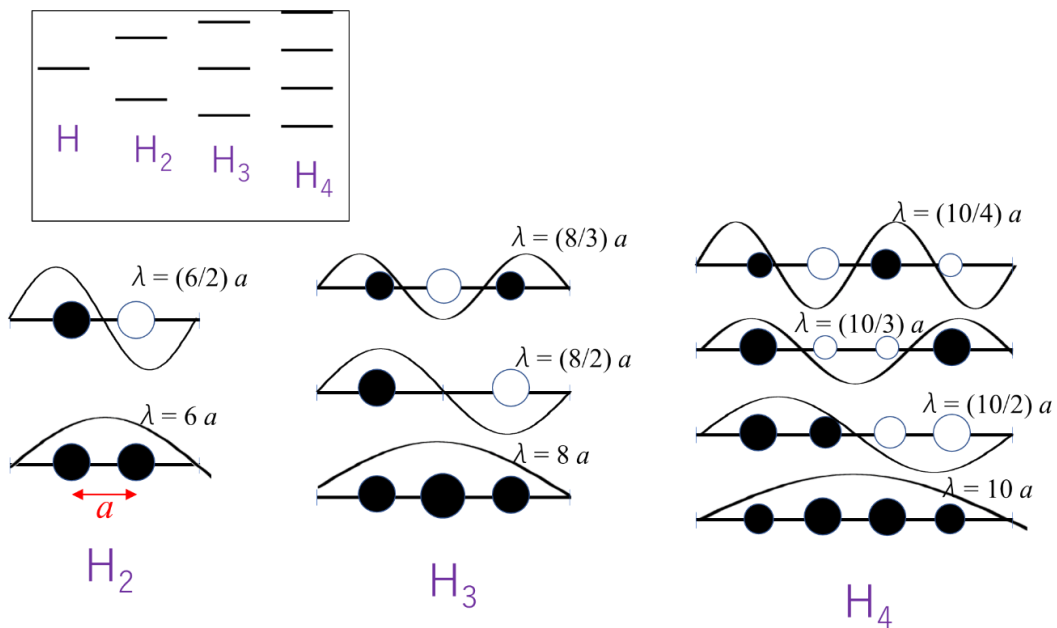


図 13 水素一次元分子の分子軌道を波で表したものと、その波長。

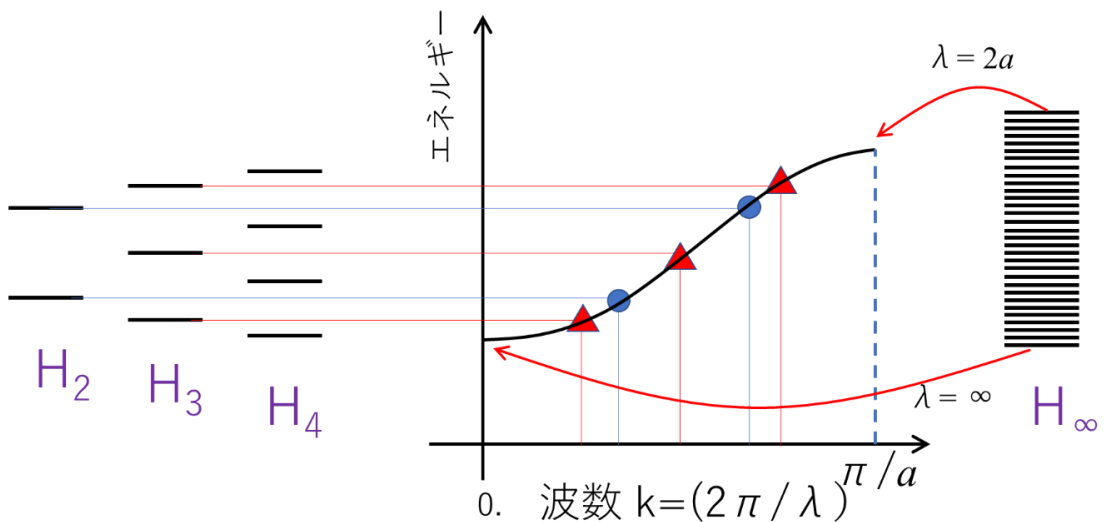


図 14 波数の関数としてのエネルギーバンドを分子軌道からもとめたもの。

ブロッホ関数

同じような感じ(?)ですが、固体物理の教科書では一次元結晶の周期的なポテンシャルに注目し話を進めていきます。

一次元結晶

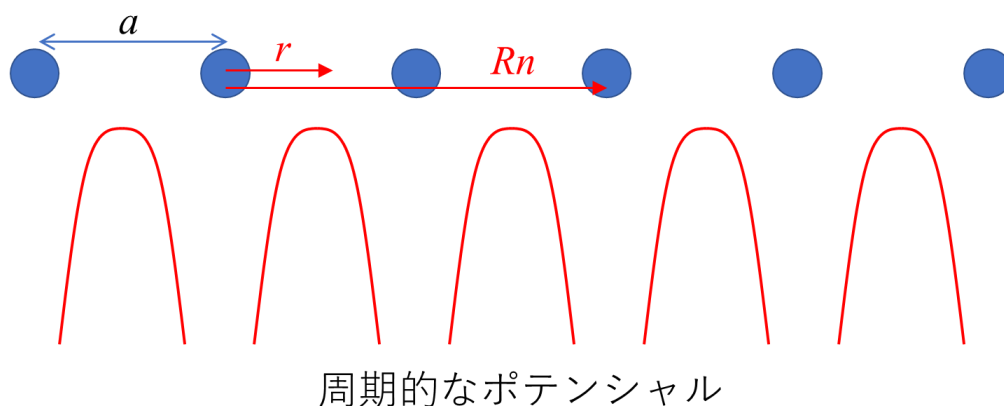


図 15 一次元結晶と電子が感じる周期的なポテンシャル: $u_k(r + Rn) = u_k(r)$ 。

ブロッホの定理によれば、このような周期的なポテンシャルのもとで電子の波動関数は次のような関係を満たすという。

$$\varphi_k(r) = u_k(r)e^{2\pi ikr}$$

おなじ意味で次のように書くこともできる。

$$\varphi_k(r + Rn) = \varphi_k(r)e^{2\pi ikrn}$$

そこには $\exp(2\pi i\mathbf{k}\cdot Rn)$ という波 (基本的には図 13 のような波と考えるとよいと思います) で変調を受けることが示されています。ここで波数があらわれてきたし、先ほど述べたように群速度や運動量なども \mathbf{k} の関数として得られるので、電子のエネルギーを \mathbf{k} の関数として捉えると便利そうなので $E(\mathbf{k}) - \mathbf{k}$ の分散関係の図を取ります。とこのように説明することで、ここでの目的は達成できているようなのですが、もう少しだけ続けます。

ここで X 線回折のところから導いた逆格子ベクトルを持ち出してきました。

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

\mathbf{G} は逆格子の格子点へ向かうようなベクトルです。さて、ここで $\varphi_k(r + Rn)$ に \mathbf{k} のかわりに $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ をいれてみます。そうすると

$$\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(r + Rn) = \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(r)e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{G})Rn} = \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(r)e^{2\pi i\mathbf{k}Rn}$$

この結果は $\varphi_k(r + Rn)$ と $\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(r + Rn)$ がほぼ同じということを言っているらしい。このことは波動関数として意味があるのは \mathbf{G} の並進がいらなくなるまでということになり図 12 (右) でみてきた、逆空間で逆格子点 1 個が占有する範囲すなわちブリルアンゾーン内ということになります。

さて、回折のところで光路差が1波長分のところでちょうど散乱波がうまく干渉して強め合うということを見てきました。結晶の中の電子の波にもこのブラッグ反射があるということです。

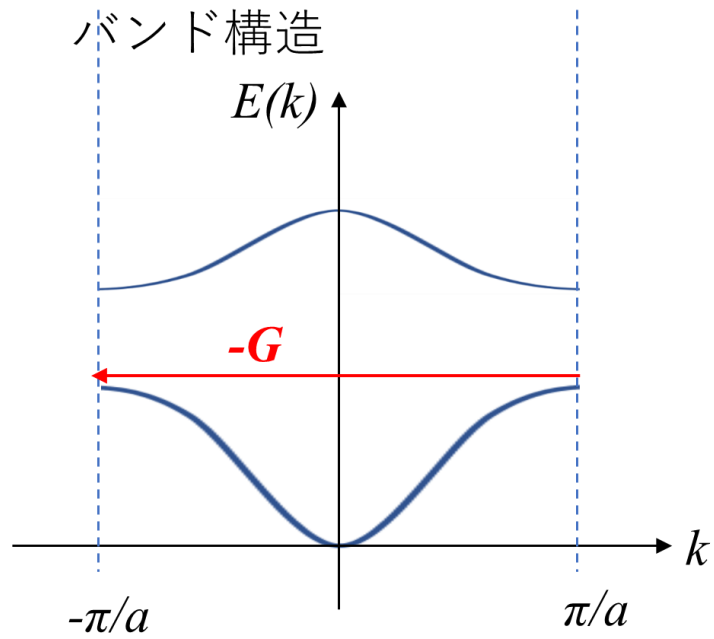


図 16 ブリルアンゾーン境界で電子のブラッグ反射が起こる。

これは k と $k + G$ の状態間を移動できるという意味にとらえてよいのかと思います。

(3) 群論 (ラマンの A_{1g} とか錯体の t_{2g}, e_g とか)

マリケンの記号

対称操作と表現

大きな行列の表現

相似変換

指標

指標表

指標表の強かさ (IR、Raman の振動モード予測)

錯体の心金属イオン、配位子の電子準位

マリケンの記号

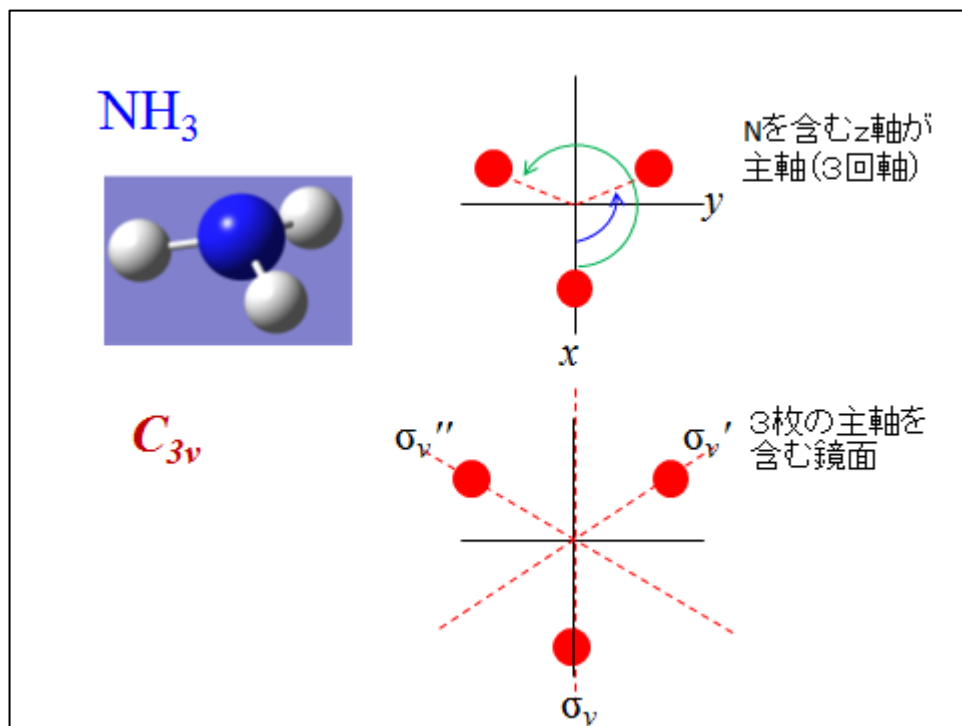
理論計算の論文の分子軌道に a_{1g} 、 e_{2g} といった表記が出てくるなと思うと、同じ記号がラマンなどの振動分光の論文にもでてきます。無機化学の教科書で錯体の金属イオンの d 電子が八面体配位のとときに t_{2g} と e_g に四面体配位のとときには t_2 と e に分裂すると必ず習うと思います。これらの記号はマリケンの記号といいます。とってつけたような説明を書けば以下のようになります。

- ① 一次元既約表現は A or B で表し、主軸に対して対称な場合は A (指標が 1)、主軸に対して反対称な場合は B (指標が -1) で表す。主軸に垂直な C_2 を持つとき、これに対称なものは下付数字 1 を反対称なものは下付数字 2 をつける。
- ② 二次元既約表現は E で表し、三次元既約表現は T で表す。
- ③ 主軸に垂直な σ_h 面に対して対称なものに ' をつけ、反対称なものに " をつける。
- ④ 反転に対して対称なものに下付 g を、反対称なものに下付 u をつける。

とこんな感じなのですが、規約表現や指標、1次元とか2次元とかといきなり言われても困るという方も多いと思います。この節ではこうしたものがどのようなものであるのかをみていきます。きわめて個人的な見解になりますが、群論はいろいろと役にたつのですが、とりわけ指標表というものがきわめて強力だと思います。ここでは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実例を通して理解していくことを試みてみます (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)。

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しょう。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すがここでは直接は取り扱いません。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しましょう。



さっそく、NH₃分子をとりあげて考えていくことにしましょう。図に示すような構造で点群はC_{3v}になります。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回軸があります。また、この軸を含みHを通る面が鏡面になります。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す。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)もあります。つまり、C_{3v}についてE, C₃, C₃², σ_v, σ_v', σ_v''の6つの対称操作があります。この対称操作の一つ一つを群の「要素」といいます。要素の数のことは「位数」と言い、要素の中でC₃とC₃²のようなものを「類」といいます。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します。C_{3v}にはE, (C₃, C₃²), (σ_v, σ_v', σ_v'')の3つの類があります。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ります。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きます。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します。

対称操作(群の要素)

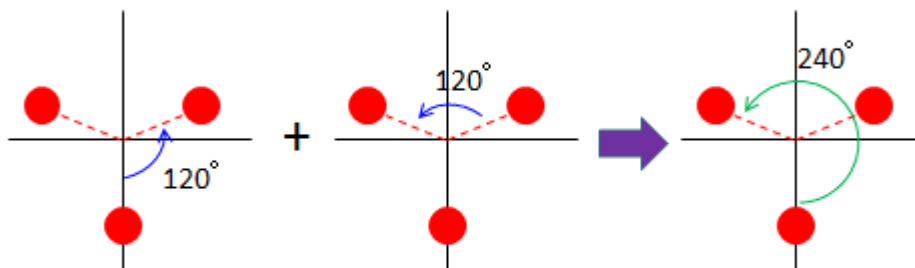
C_{3v} には以下の要素がある。

- 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	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

さて NH_3 にもどろりしましょう。主軸 (すなわち C_3 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きます。最初に書いておくところから群の表現ということを考えていくのですが、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す。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す。

さて、実際に C_{3v} の表現をみていくのですが、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ましょう。 C_{3v} の要素には $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ がありました。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ません。したがって、その変換を下記のように書くことができます。

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

このとき、 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ を E の表現といいます。次に C_3 について考えましょう。図に示すようにこの操作により H_1 は H_2 に移動します。これを行列で表すと次のようになります。

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

同じように C_3^2 の表現は上の行列の 120 のところを 240 に代えればよい。 C_3, C_3^2 の表現は以下のようになります。

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

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

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と思います。

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

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

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

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 になるはずです。

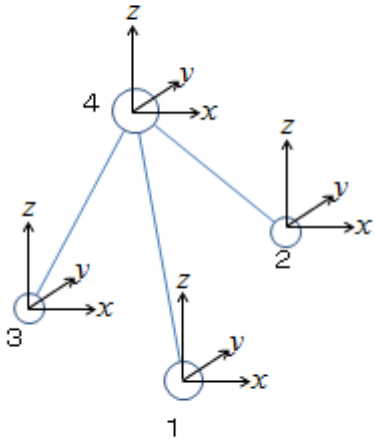
$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}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

同様に σv 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ます。

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ましょう。図に示すような各原子を起点とするカーテンアン座標軸の変換を考えましょう。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ります。C₃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になります。

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

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

この大きな行列も繰り返しになるが表現です。

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い

ます。ある群の表現としての行列が E,A,B...のとき、同じ相似変換をするとその変換後の行列もまた、その群の表現となります[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

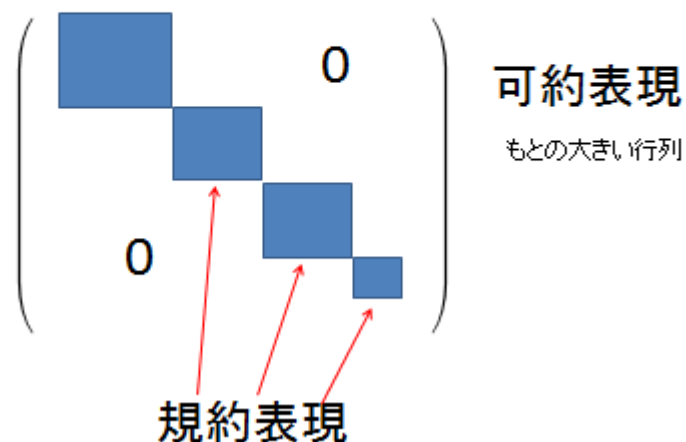
$$\begin{pmatrix} A' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \end{pmatrix}$$

もし、A, B, C.....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。

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あります（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ます[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います。

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ねることができることがある。



群の表現にはたくさんのものがあるとすでに述べましたが、この既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”という規則があります。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つということになります。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ます。

指標

さきほど、トリックのようなど書いたが、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だと思いますが、素養のない私にはトリックのように感じてしまうのが、この指標です。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、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

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

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

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します。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分かると思いますが、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）になります。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”とあります。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 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

指標表の強かさ (IR、Raman の振動モード予測)

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ましょう。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ます。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ます。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ませんが、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ありません。何を言っているのか? と思った方は NH₃ 分子で C₃ 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と思います。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ですが。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 x₁, y₁, z₁ は x₂, y₂, z₂ 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す。するとあとは N 原子について考えればよいことになります。z 軸は C₃ で不変であるからその対角成分は 1 になります。一方、x, y については 120° 回るので高校生に戻って

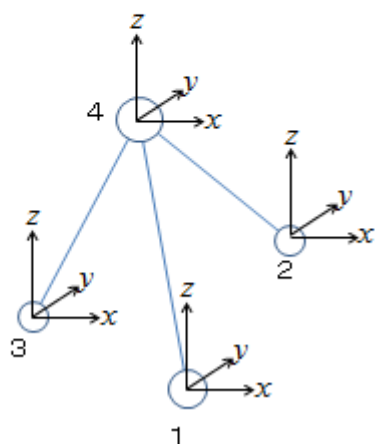
$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

となります。つまり、指標はこの部分だけで -1 です。z 軸のところは 1 があったから合計でゼロとなります。

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

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

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

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

NH3

$\Gamma_{\text{振動}} = 3A_1 + A_2 + 4E$ 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 $3 \times 4 \text{原子} - 6 = 6$ 個 だからです。

6を引いています、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

同じ理屈で、指標表で
 R_x, R_y, R_z が基底となるもの
を探す

$A_1 + E$

$A_2 + E$

これを引くと

$$\Gamma_{\text{振動}} = 2A_1 + 2E$$

NH₃分子の場合は図に示したように

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

となります(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(A₁とE)とR_x,R_y,R_zが基底となっているもの(A₂とE)を探し出すことになります。①から(A₁とE)+(A₂とE)を引くと

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

が得られます。これがNH₃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



x², y², z², 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	3σ _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

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]。NH₃ 分子は実はあまり面白くない例になってしまいますが CO₃²⁻については同じように活性を調べると

IR 活性：2E' + A₂''

Raman 活性：A₁' + 2E'

となります。

CO₃²⁻ D_{3h}

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	3σ _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)
Γ _{振動}	12	0	-2	4	-2	2		

Γ_{振動} = A₁' + A₂' + 3E' + 2A₂'' + E'' 並進と回転をとると

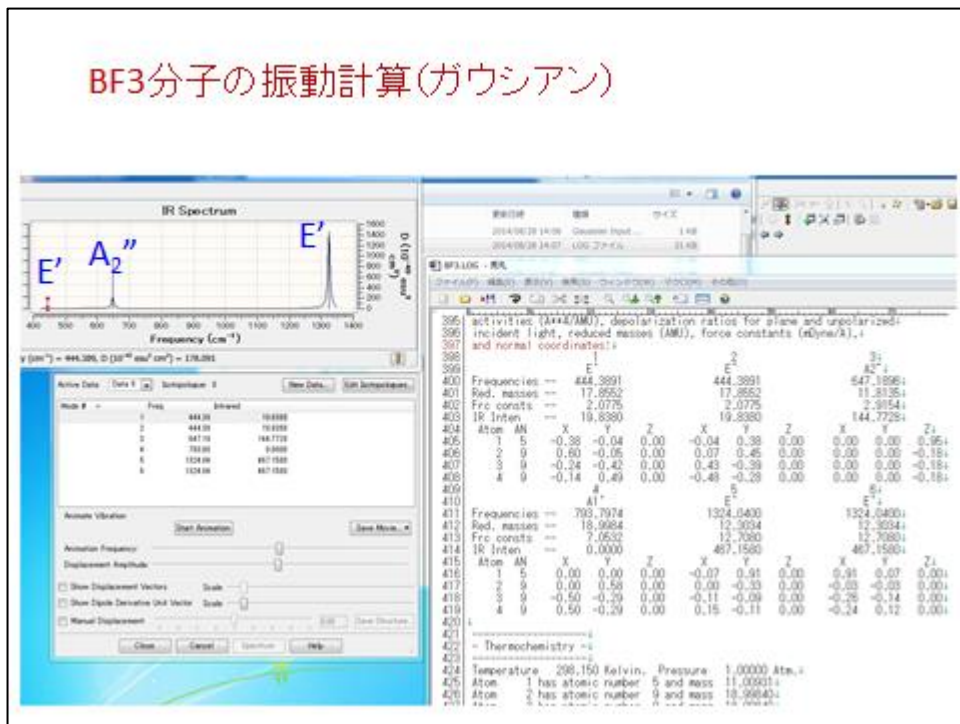
Γ_{振動} = A₁' + 2E' + A₂''

赤外活性: 2E' + A₂''

ラマン活性: A₁' + 2E'

BF₃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 A₂'と 2つの E'がみえます。ガウシアンが強力なところはこ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。

BF₃分子の振動計算(ガウシアン)



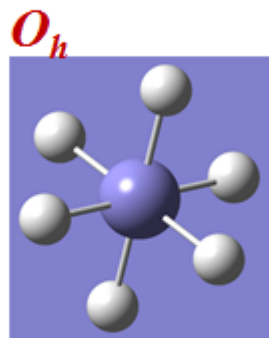
錯体の心金属イオン、配位子の電子準位

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 σ 結合、 π 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ましょう。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) について考えていきましょう。

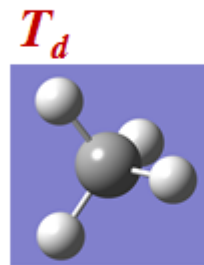
中心金属イオンは簡単で指標表に全てが記されています。指標表で $x^2+y^2+z^2$ は s 軌道、x は P_x 軌道と探していただくだけでよい。八面体配位で d 軌道は e_{2g} と e_g になることもこれにより理解できるでしょう。

指標表の使い方②

-錯体のd電子の分裂-



八面体配位



四面体配位



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	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
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	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
T_{2g}	3	0	-1	1	-1	3	-1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{1g}	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	

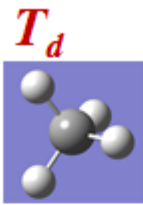
指標表から

$s : A_{1g}$

$p : T_{1u}$

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

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



	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	(xz, yz, xy)

$s : A_1$

$p : T_2$

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

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

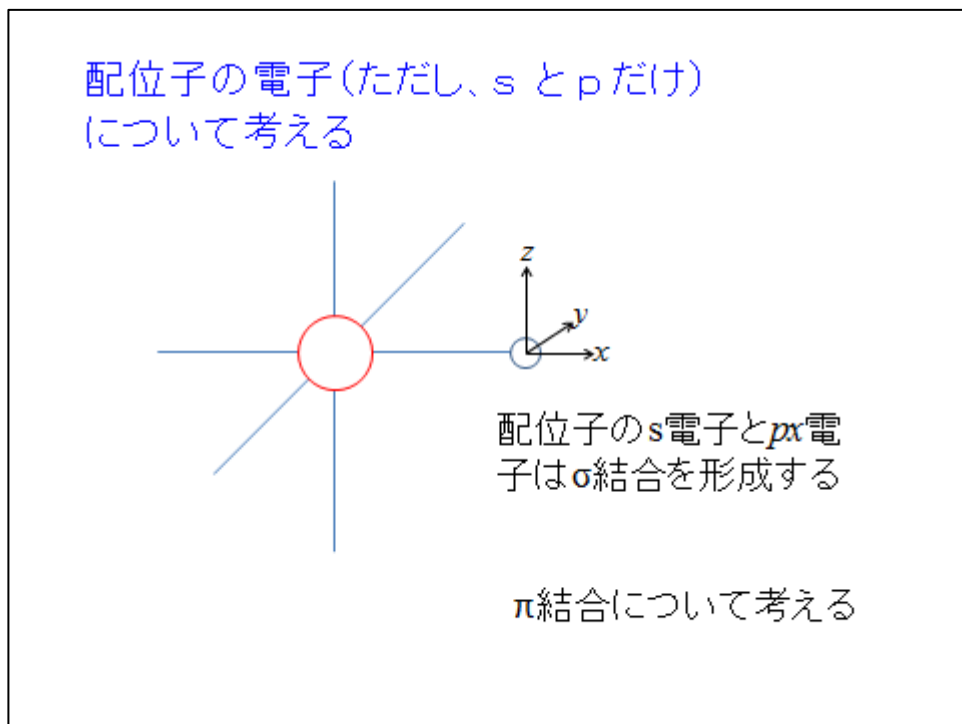
配位子のほうは少々面倒ですがさきの振動モードを調べたのと同じように表現を考えて指標を求めていきます。八面体配位子の s 電子について考えてみましょう。配位子 1~6 の s 電子を $s_1 \sim s_6$ としこれを基底とする表現を考えてみましょう。この場合原子が動くような対称操作では対角成分がゼロになることを思い出しておきます。例えば C_3 では

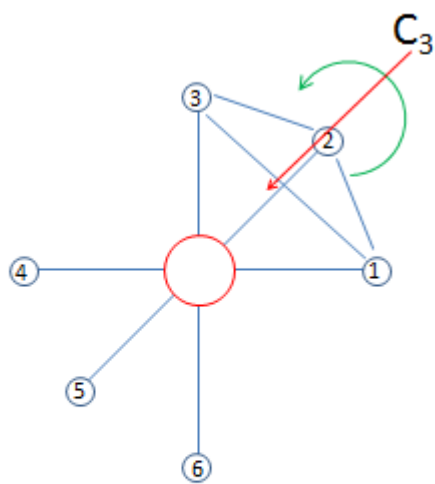
$$\begin{pmatrix} s_{1'} \\ s_{2'} \\ s_{6'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & & \\ & 0 & 1 & & & \\ & & & 0 & 1 & \\ & & & & 0 & 1 \\ 1 & & & & & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_6 \end{pmatrix}$$

のようになるので指標はゼロです (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ません。つまり表現は

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

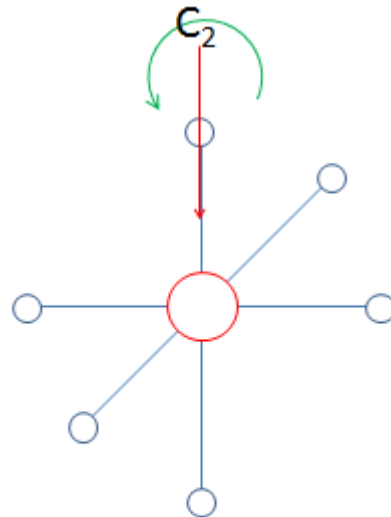
のようになり指標は 2 ととれます。対称操作で原子位置が変わるかどうか注意して考えていくと図のように全ての対称操作に対する指標を意外と簡単に求めることができます。





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

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 $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ になります。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 σ 結合をとり、中心金属イオンが遷移金属の時は E_g ということになります (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	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	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	

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

$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi(R) \chi_i(R)$ 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ます。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 Px 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 Py と Pz がありますので 12×12 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。C₂ で指標に関係するのは(Py3, Pz3), (Py6,Pz6)ですがこれらの 2 組はともに

$$\begin{pmatrix} Py3' \\ Pz3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Py3 \\ Pz3 \end{pmatrix}$$

のようになりますから指標はあわせて-4 となります。C₄ については同様に

$$\begin{pmatrix} Py3' \\ Pz3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Py3 \\ Pz3 \end{pmatrix}$$

ですので指標はゼロになります。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 π 結合に使われるということになります。

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 ₂	6C ₂	6C ₄	3C ₂	i	6S ₆	8S ₆	3σ _v	6σ _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		
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	(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		
Γ _{py,pz}	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0		

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

中心金属イオンの T_{2g} (dxy, dxz, dyz) と π 結合形成
T_{1u} の p 電子は σ 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ック
- [2] 「群論の化学への応用」 F.Albert Cotton (著), 中原 勝儼 (翻訳)、丸善