

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(y)$	$\sigma_v(x)$	
A_1	1	1	1	1	Z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	X
B_2	1	-1	-1	1	Y

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	Z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	X, Y

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A_1	1	1	1	1	
B_1	1	1	-1	-1	Z
B_2	1	-1	1	-1	Y
B_3	1	-1	-1	1	X

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma_h(z)$	$\sigma_h(y)$	$\sigma_h(x)$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	Y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	X

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	X, Y
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	Z
E''	2	-1	0	-2	1	0	

物性化学

分子軌道について考える

① 原子価結合

② 分子軌道 (同核2原子分子)

③ 双極子モーメント

④ 分子軌道 (異核2原子分子)

⑤ 分子の構造

⑥ VSEPRモデル

⑦ 分子の対称性

⑧ キャラクター表

⑨ 多原子分子の分子軌道

⑩ 遷移金属錯体の構造

⑪ 金属錯体の電子状態

①

Valence bond (VB) theory

(例) H_2

原子価結合法 各原子間の相互作用から分子が構成されると考える。

$H-H$ 2. 2つの水素原子の相互作用を考える。

$H^+ H^+$ 1. 2つの水素原子核を H_A, H_B と区別する。

$H:H$ 2. 2つの電子を 1, 2 と区別する。

→ 共有結合



①-② 2つの原子が遠く離れている

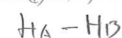
①

②

⇒ 1 は H_A の周り、2 は H_B の周りに存在する。

① ②

⇒ この状態も波動関数を ψ_1 とする。



①-② 2つの原子が近づくとき

⇒ 1, 2 も H_A, H_B も区別できなくなる。

⇒ この状態を ψ_2 とする。

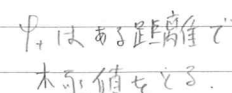
このとき H_2 分子は $\psi_{\text{covalent}} = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ と書ける。

$$N = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}} \quad \text{規格化定数} \quad \psi_{\text{covalent}} = N (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = \psi_+$$

$$\psi_{\text{covalent}} = N (c_1 \psi_1 - c_2 \psi_2) = \psi_-$$

ψ は ↑↑

ψ_- は ψ_+ より高エネルギー
(不安定)



→ ψ_{+1} について $r = 87 \text{ pm}$
 実数値 74 pm \swarrow この差はなぜ? \searrow

- ① 各電子はそれぞれ電子が近くに存在しているため核との相互作用を弱めている。
- ② 電子1, 2 は H_A , H_B それぞれだけでなく、もう一つの核に移動する状態をとる。
⇒ 電子移動

$$\underbrace{H_A^{(+)} - H_B^{(-)}}_{\psi_3}, \underbrace{H_A^{(-)} - H_B^{(+)}}_{\psi_4} \text{ 个存在する}$$

covalent
共有结合性

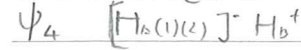
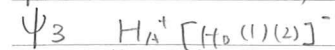
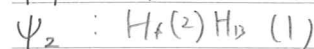
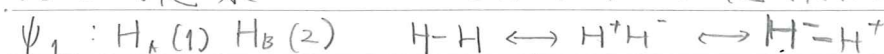
$$= N[\psi_{\text{covalent}} + C\psi_{\text{ionic}}]$$

これらの波動関数の寄与も4
に加える.

このモデルで計算すると

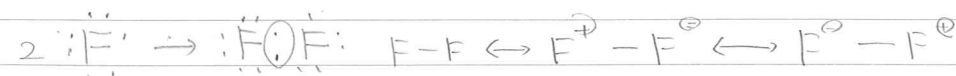
$$C = 0.25 \quad \gamma = 75 \mu m$$

H_2 はこれらの4つの状態が共存している



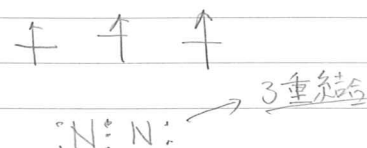
↑ 共鳴状態

$\boxed{[3][1]}$ F_2 $F_1 S^2 2S^2 2P^5$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow



例2 N_2

N	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$
---	--------	--------	--------



例3 O_2
 $O: 1s^2 2s^2 2p^4 \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ 実験結果
 O_2 は常磁性
 \Rightarrow 不対電子が2つ



Molecular Orbital $X-X$
(MO) _____

\textcircled{X} $X-X$

原子軌道の相互作用から

新しい軌道

分子全体に広がりを持つ

2原子軌道の間で相互作用が"起こる"条件

A. 原子軌道間の対称性が合っている

⇒このとき軌道間の重なりが産まれる。

B. 原子軌道間の重なりが大きい程相互作用は強い。

C. 原子軌道間のエネルギー準位が「近い程相互作用が強い」

物性化学

エネルギー準位図からわかること

1. 2つの電子は $\sigma_g(1s)$ に対して入った

⇒ 反磁性

2. H 原子間の結合の強さ

結合次数

$$\frac{1}{2} [\text{結合性軌道に入っている電子数}$$

$$- \text{反結合性軌道に入っている電子数}]$$

$$\text{ex } H_2 \Rightarrow \frac{1}{2} [2 - 0] = 1$$

H_2 の結合次数は 1

$$[H_2]^+ \Rightarrow \frac{1}{2} [1 - 0] = \frac{1}{2}$$

$$\Delta U(H_2) = 458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

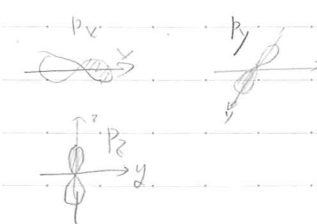
$$\Delta U(H_2^+) = 269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$d(H-H) = 74 \text{ pm}$$

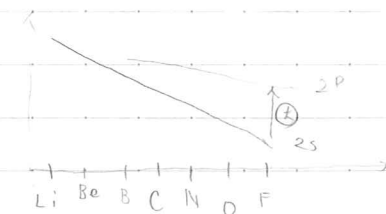
$$d(H-H^+) = 105 \text{ pm}$$

P 軌道が関わる分子軌道

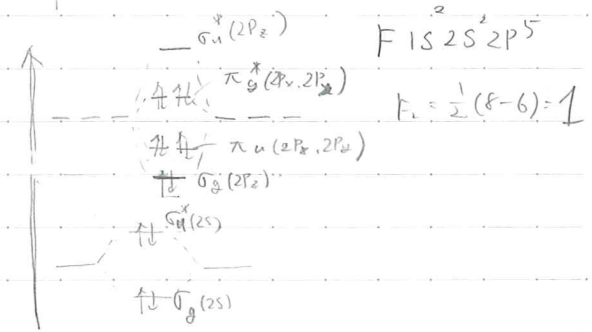
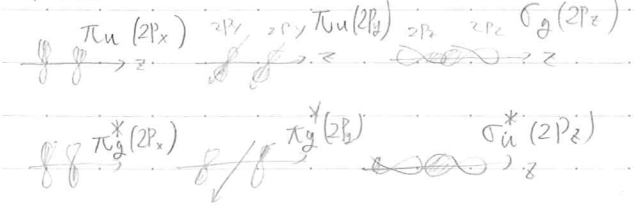
(F_2 , O_2) $P(P_x, P_y, P_z)$ $[F_2] 1s, 2s, 2p$



2s, 2p 間のエネルギーが離れてきているため
2s-2p 間の相互作用を無視できる



2p 軌道間の相互作用



$$F: 1s^2 2s^2 2p^5$$

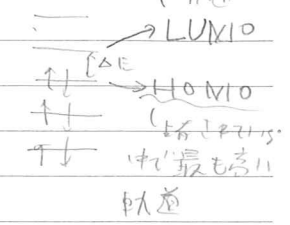
$$F_2: \frac{1}{2} (8 - 6) = 1$$

1. 分子軌道の数は基となる原子軌道の数と等しい

2. 電子は準位の低い MO から入っていく

3. 各軌道上の電子のエネルギー和

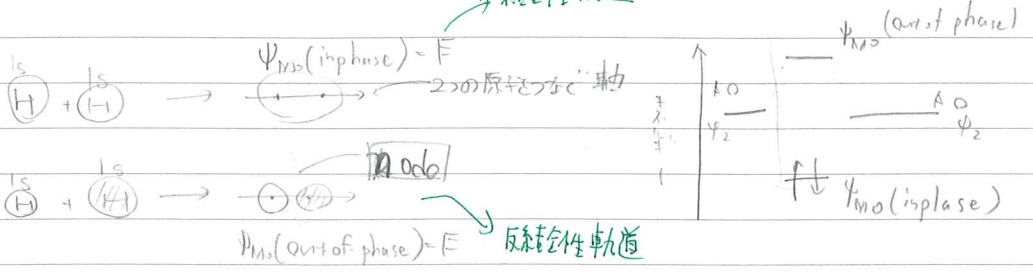
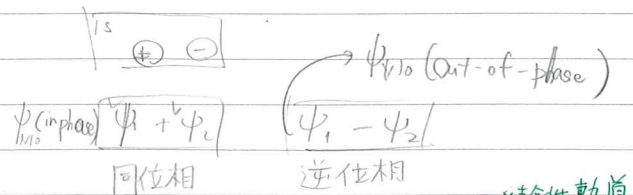
+ 電子間の相互作用のエネルギー



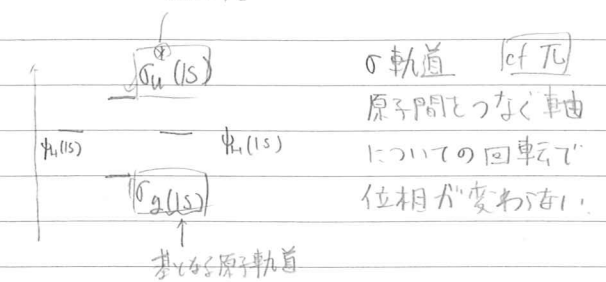
MO の作り方

基となる原子軌道の線形結合

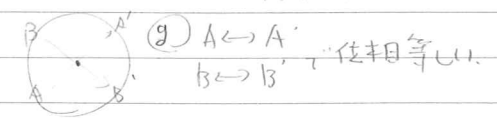
考える Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)



あと → 非結合性軌道



σ 軌道 $[cf. \pi]$
原子間をつなぐ軌道
についての回転で
位相が変わる
 g, u の意味 (1D 対称性)
対称性
 g (gerade)
 u (ungerade)
④ 中心対称の分子についてのみ付ける



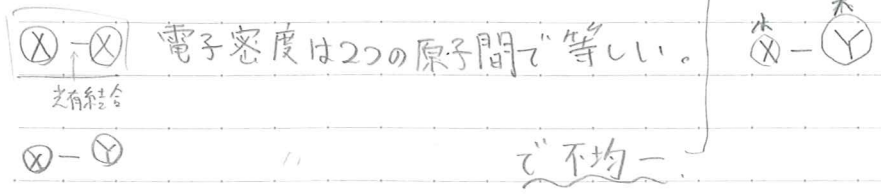
O: $1s^2 2s^2 2p^4$
[12電子]
結合次数
 $= \frac{1}{2} (6 - 2)$
 $= 2 \quad O=O$

B₂ は常磁性
B: $1s^2 2s^2 2p^1$
[6電子をX#3]
X
B₂ (正) [N₂まで]
2s-2p間の相互作用を
考える必要がある。

物性科学

異核2原子分子 (X-Y) を考える。

電子密度の偏りが生じる



Yの有効核電荷がXよりも大きい
⇒共有結合の電子Yの方に偏る。
すなわち $\delta^+ \text{X} \text{---} \delta^- \text{Y}$

これを考えるために電気陰性度を考える。

電気陰性度：分子中の原子が持つ電子吸引能力を表す。

② Pauling の定義 χ^P

電気陰性度の概念の発端は？
分子の気相における解離エンタルピー

(X_2, XY)

異核2原子分子 (XY) の解離エンタルピー

($D(XY)$)

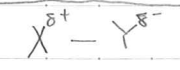
D_{X_2} : X_2 の 解離エンタルピー

D_{Y_2} : Y_2 " "

← $D(XY) = \frac{1}{2} \{ D_{X_2} + D_{Y_2} \}$ と仮定
ex. [H-F]
 $D_{H_2} = 436 \text{ kJ/mol}, D_{F_2} = 158 \text{ kJ/mol}$
すると $D(HF) = \frac{1}{2} (436 + 158) = 297 \text{ kJ/mol}$ 大きな差
実験値 $D_{HF} = 570 \text{ kJ/mol}$ ← ΔD

ΔD の意味

⇒ X-Y結合にイオン性がある。



$\Delta D \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \Rightarrow \text{eV単位へ変換}$

$\sqrt{\Delta D} = \Delta \chi^P = \chi^P(X) - \chi^P(Y)$

$\Delta \chi^P(H) = 2.2$ と決めて

他の原子 (X) の $\chi^P(X)$ を決める

② Mullikenの定義 (χ^M)

$$\chi^M = \frac{IE_1 + EA_1}{2} \quad \left\{ \begin{array}{l} IE_1: \text{第1イオン化エネルギー} \\ EA_1: \text{第1電子親和エネルギー} \end{array} \right.$$

③ Allred - Rochowの定義

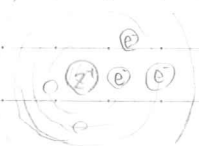
$$\chi^{Ar} = \left(3590 \times \frac{Z_{eff}}{r_{cov}^2} \right) + 0.1744$$

Z_{eff} : 有効核電荷

r_{cov} : 共有結合半径 (pm)

・有効核電荷: Z_{eff}

対象とする軌道にある電子が受ける正電荷の大きさ。



$$Z_{eff} = Z - S$$

核電荷 遮蔽定数

Sをどのように見積るか?

スレーター則 (経験則)

① 電子配置を書く

(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)

② 考えている軌道よりも上の軌道の寄与は無いとする。

③ ns, np軌道について

④ 他のns, np軌道の分は $S = 0.35$ とする。

⑤ 一つ下の軌道 $(n-1)s, (n-1)p$ 軌道の寄与は $S = 0.85$ とする。

⑥ $(n-2)$ 以下の軌道からの寄与は $S = 1.00$ とする。

④ nd, nf軌道に対する見積り方

⑤ 他のnd, nf軌道からの寄与は0.35

⑥ 下の軌道からの寄与は全て $S = 1.00$ とする。

物性化学

例1. $K \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

$Z = 19$

① $S = 0$

② $3s, 3p \Rightarrow 8$ 電子 $\Rightarrow S = 0.85 \times 8 = 6.8$

③ $1s^2 2s^2 2p^6 \Rightarrow 10$ 電子 $\Rightarrow S = 10$

$Z_{eff}(4s)$

$$= 19 - 6.8$$

$$= 12.2$$

$K: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

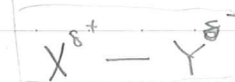
① $S = 0$

② 18 電子 $\Rightarrow S = 18$

$$Z_{eff}(3d) = 19 - 18 = 1.00$$

・双極子モーメント

異なる原子間で結合が形成されると各原子電気陰性度が異なるため電子に偏りが生じる。



双極子モーメント
(バクトル量)

例 Cl-F

Cl-F 結合長 = 163 pm

$$\begin{aligned} \mu &= q \times e \times d \\ &= 0.11 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ [C]} \\ &\quad \times 163 \times 10^{-12} \text{ [m]} \\ &= 2.87 \times 10^{-30} \text{ [C} \cdot \text{m]} \\ &= 0.86 \text{ D} \end{aligned}$$

① 双極子モーメントは μ と表す

② 双極子モーメント $\mu = q \times e \times d$ [C·m]

一般的に

$$\mu = \sum q_i \cdot r_i$$

原子間の電荷
電子素量
 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

③ μ を表す単位として D を使う

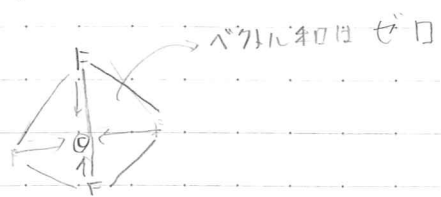
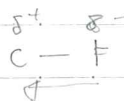
D (デバイ) debyes

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

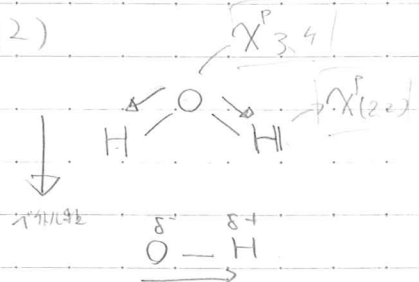
多原子分子の双極子モーメント

各結合の双極子モーメントの和

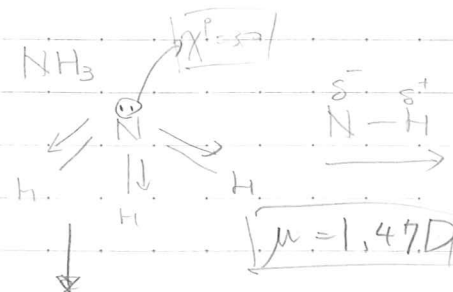
(例1) CF_4



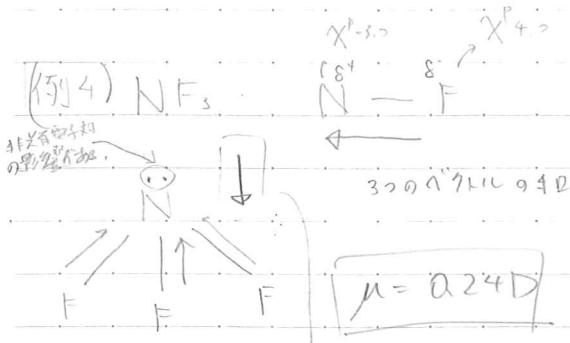
(例2)



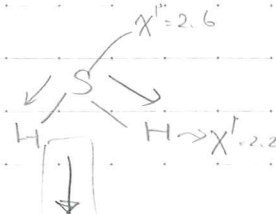
(例3) NH_3



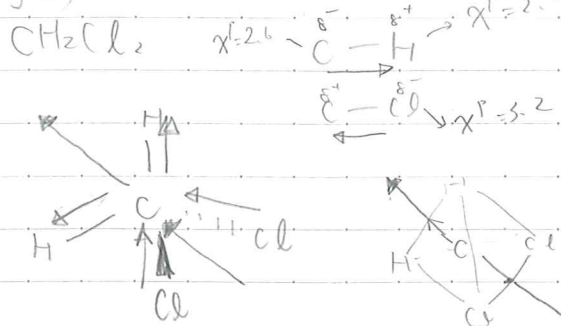
(例4) NF_3



(例5)



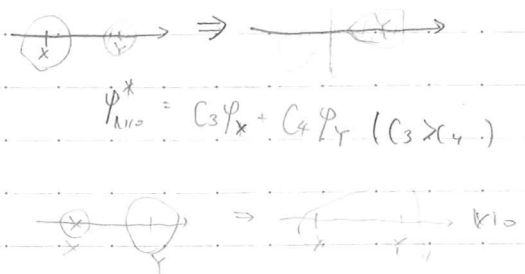
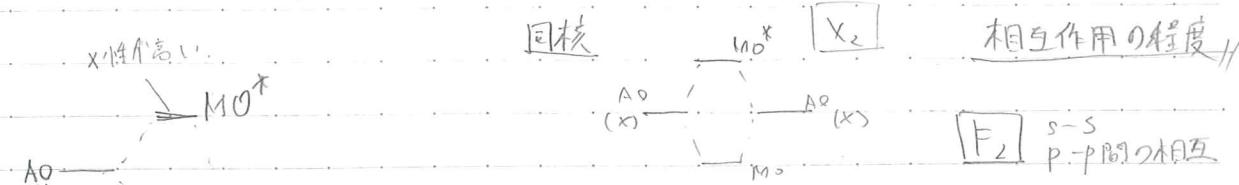
(例6)



物性化学

2つの異なる軌道の重なりにより分子軌道が出来る場合

2つのエネルギー準位が異なる



$\psi_{MO} = C_1\psi_X + C_2\psi_Y \quad (C_2 > C_1)$

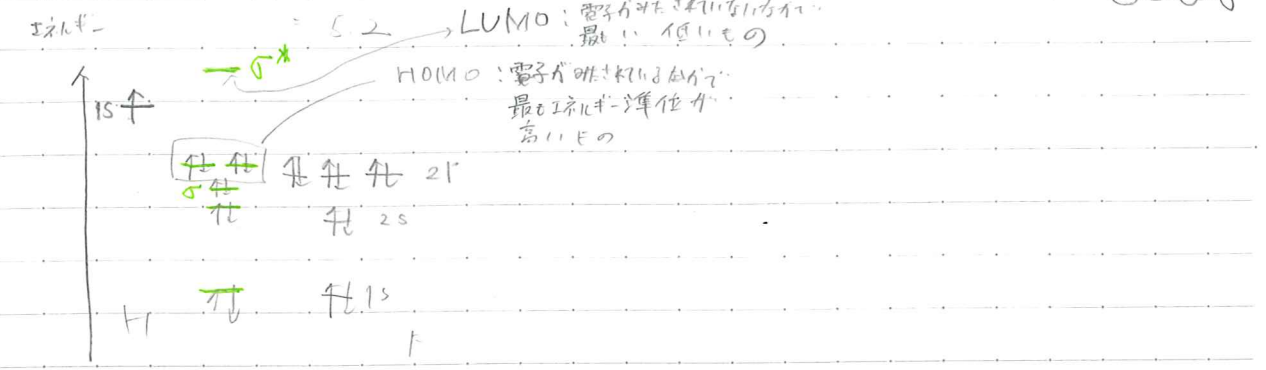
Z_{eff} (有効核電荷)
 $= Z - S$

HFの分子軌道

H: $1s^1$ $Z=1$
F: $1s^2 2s^2 2p^5$ $Z=9$

$Z_{eff} = 1.0$
 $1s \text{ の } Z_{eff} = 9 - 0.3 = 8.7$

$2s, 2p \text{ の } Z_{eff} = 9 - 6 \times 0.35 - 2 \times 0.85 = 5.2$

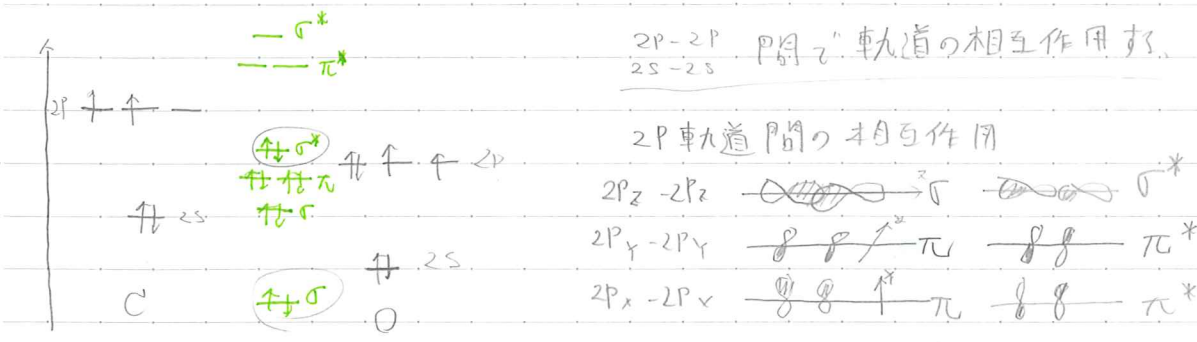


COの分子軌道

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ $Z=6$
O: $1s^2 2s^2 2p^4$ $Z=8$

$Z_{eff} \text{ (C)} = 6 - 0.30 = 5.7$
 $Z_{eff} \text{ (O)} = 8 - 0.3 = 7.7$

$2s, 2p \text{ の } Z_{eff} = 6 - 3 \times 0.35 - 2 \times 0.85 = 3.25$
 $2s, 2p \text{ の } Z_{eff} = 8 - 5 \times 0.35 - 2 \times 0.85 = 4.55$

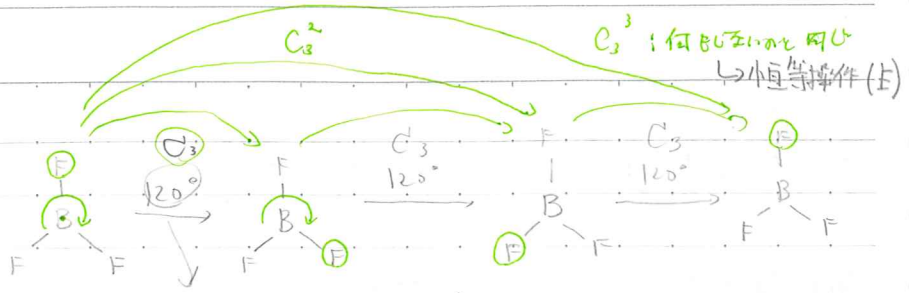


HOMO σ^* \Rightarrow Cの性質が強い
LUMO π^* \Rightarrow 元性が強い

COの結合次数 $= \frac{1}{2} \cdot (8 - 2) = 3$

分子の対称性

- 対称操作
- 対称要素

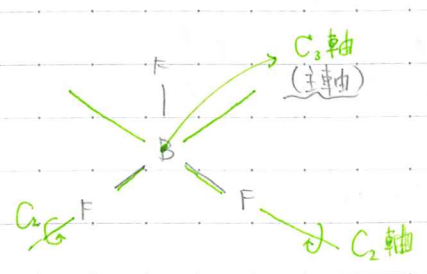


回転操作 (対称操作) $\frac{360^\circ}{n} = 120^\circ$ $(\frac{360^\circ}{n})$ 回転: n 回転

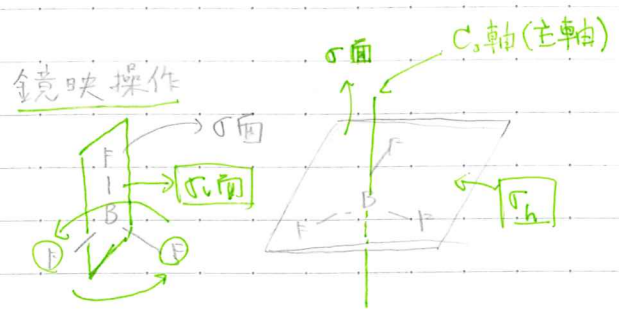
回転操作 C_n

3 回対称軸 (C_3 軸)

対称要素



主軸 C_n の n の、次々々の高い軸が主軸



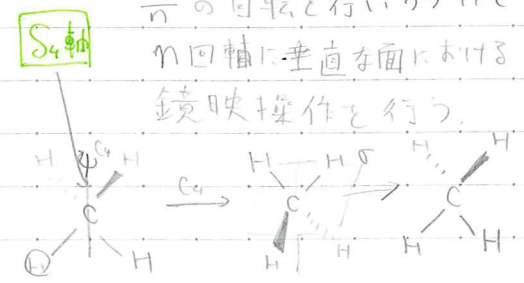
σ_h : 主軸に垂直な鏡映面

σ_v : 主軸を含む

反転操作 i 対称心

回映操作 (S) S_n

$\frac{360^\circ}{n}$ の回転を行いつつ、 n 回転に垂直な面における鏡映操作を行う。



(例) dis N_2F_2
trans N_2F_2



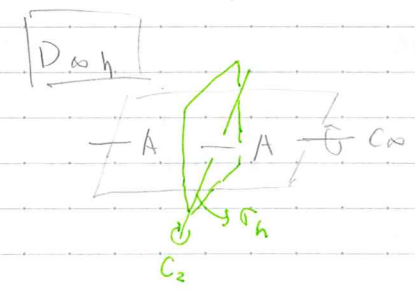
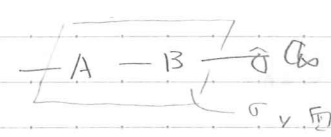
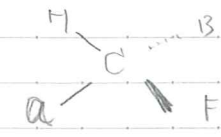
点群

対称操作の種類や数に分類

C , D , T_d , O_h , I_h

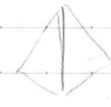
C_1 : 対称性が低い

$C_{\infty v}$: 直線構造



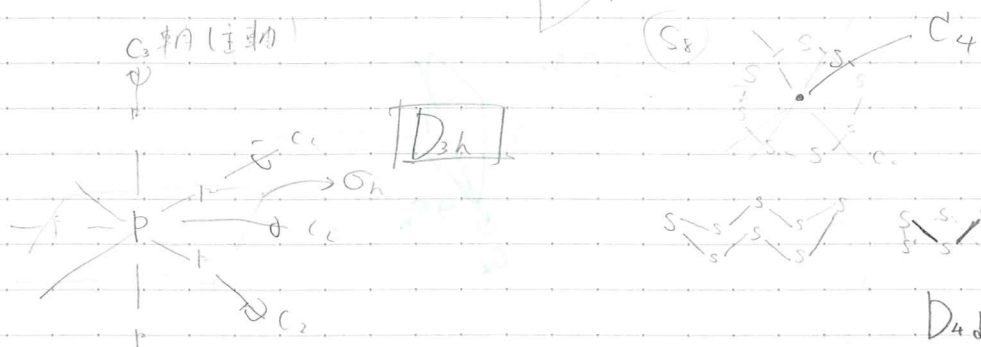
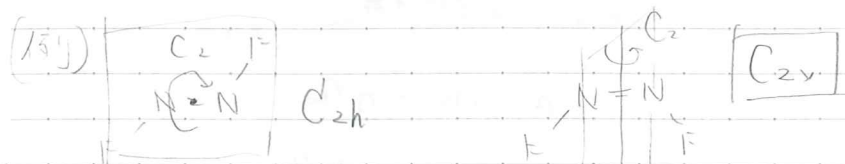
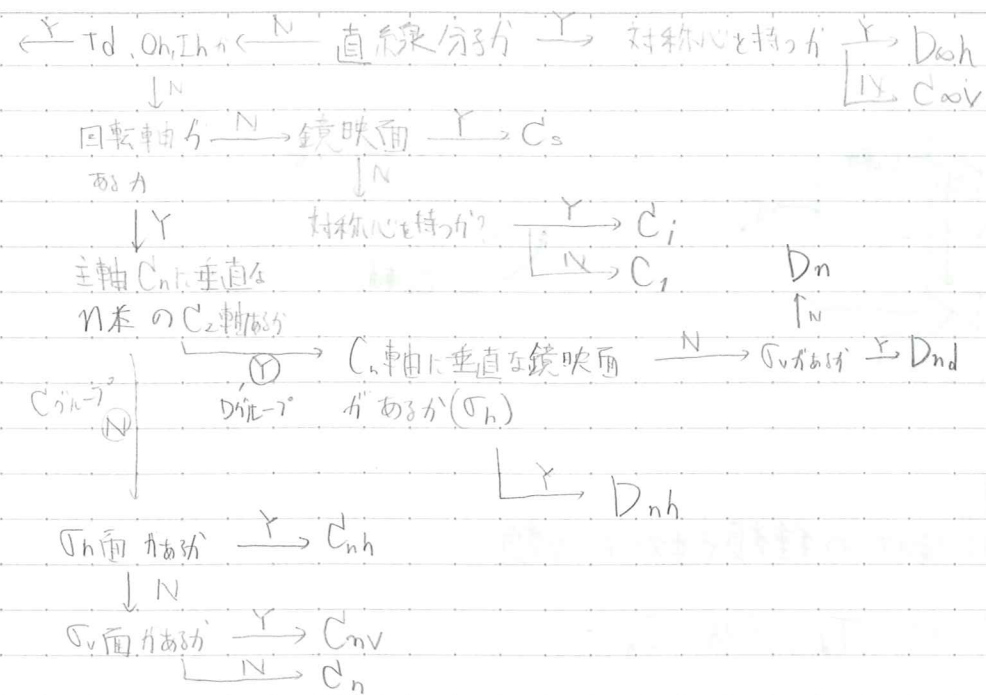
T_d 四面体

O_h 八面体



I_h (20面体)





物性化学 群論入門

集合: 対称操作をそれぞれを要素としてこれらの集まりを「集合」と呼ぶ。

(151) E, C_4, C_4^2, C_4^3 の4つの

対称操作がある

集合 $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\} \Rightarrow$ オーダー $n=4$ である。
要素の数を「オーダー」(n)という。

群: 集合の中で次の4つの条件を満たすとき、この集合を群と呼ぶ。

ルール: 対称操作はかけ算ができる (一般的に $A \cdot B \neq B \cdot A$)

$$C_4 \cdot C_4 \cdot C_4 = C_4^3$$

$$C_4 \cdot C_2 = C_4^3 = C_2 \cdot C_4 \text{ 交換則が成立}$$

集合が群になる条件

① クロージャ

任意の2つの要素の積

および自乗積によって作られる

要素がその集合に属する。

$$A \cdot B = C$$

$\{A, B, \dots\}$ にもこの集合の群。

$$A \cdot A = I$$

② 単位要素がある

E

③ 結合則が成り立つ

$$A \cdot B \cdot C = A(B \cdot C) = (A \cdot B)C$$

④ 逆要素も同一の集合の要素である。

$A \cdot B = E$ を満たす B を A の逆要素と呼び

A^{-1} と表す。

集合 $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ $n=4$

積表の性質・再配列定理

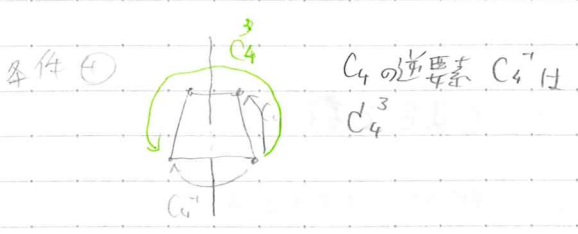
条件① $C_4 \cdot C_4^2 = C_4^3$
 $C_4 \cdot C_4^3 = C_4^2$

① 積表中の各行と列には群を構成する要素が必ず1個だけ現れる。

条件② Eがある

② 全ての行列は同一であることは、

条件③ O.K



点群 $C_3 = \{E, C_3, C_3^2\}$

C_3	E	C_3	C_3^2
E	E	C_3	C_3^2
C_3	C_3	C_3^2	E
C_3^2	C_3^2	E	C_3

集合 $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ は群を成す

積表 各要素間の積を表にしたもの

オーダー4の群として
④ $C_4 = \{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$

点 $C_2 = \{E, C_2\}$

一般にオーダー2の群の積表は

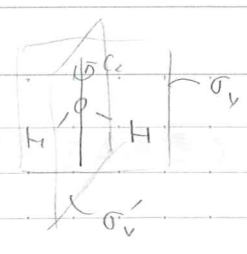
C_2	E	C_2
E	E	C_2
C_2	C_2	E

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

これは

C_4	E	C_4	C_4^2	C_4^3
E	E	C_4	C_4^2	C_4^3
C_4	C_4	C_4^2	C_4^3	E
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4
C_4^3	C_4^3	E	C_4	C_4^2

② $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$



C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

部分群

ある群の部分集合が群を成すとき、これを部分群と呼ぶ。

群 $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ の $\{E, C_4^2\}$ は部分群になる。

部分群の性質

ラグランジュの定理

部分群のオーダー, g とすると

$\frac{n}{g}$ は整数である。

$\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ の部分群 $\{E\}$, $\{E, C_4^2\}$

回群

群の要素が一般に

$\{A, A^2, \dots, A^{n-1}, E\}$ 回群

全ての要素に対して交換則が成り立つ

$AB = BA$

C_n 操作

アーベル群という

相似変換

任意の要素Rを用いて要素Aを次のようにBに変換することを相似変換という。

$R^{-1}AR = B$

R, A, Bが同じ群に属するときBはAと共役であるという。

共役な要素の性質

① すべての要素は自分自身に共役である

$E^{-1}AE = A$

② AがBに共役であるときBはAに共役である

$A = X^{-1}BX$

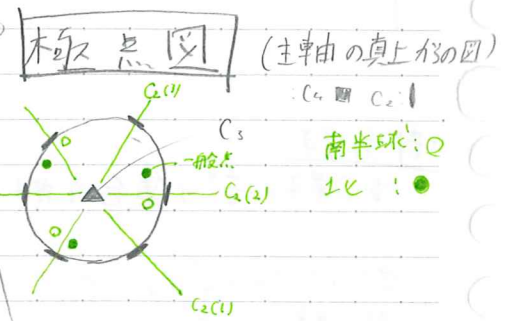
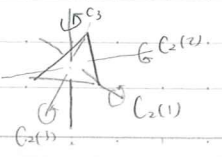
$XA X^{-1} = XX^{-1}BX X^{-1} = B$

③ AがB, Cと共役であると
BとCは互いに共役である。

クラス：共役な要素に対する対称要素の部分集合
必ずしも群にはならない。

群の要素を共役な要素の集合に分けよう

クラス
点群 D_3 をクラスに分類
 $\{E, C_3, C_3^2, C_2(1), C_2(2), C_2(3)\} h=6$



D_3 の積表をつくる

P_2	E	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	C_3	C_3^2
E	E	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	C_3	C_3^2
$C_2^{(1)}$	$C_2^{(1)}$	E	C_3	C_3^2	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$
$C_2^{(2)}$	$C_2^{(2)}$	C_3	E	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(2)}$
$C_2^{(3)}$	$C_2^{(3)}$	C_3^2	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	E	C_3
C_3	C_3	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	C_3^2	E
C_3^2	C_3^2	$C_2^{(3)}$	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	E	C_3

一般	鏡面	鏡面
G_6	E	A B C D F
E	E	A B C D F
A	A	E F D C B
B	B	D E F A C
C	C	F D E B A
D	D	B C A F E
F	F	C A B E D

Aに共役な要素があるか?

① $E^{-1}AE = A$

② $A^{-1}AA = A$

$BB = E$ なので $B = B^{-1}$ だと分る。

③ $B^{-1}AB = B^{-1}F$

$= BF = C$

A, B, C が共役で7クラス

④ $C^{-1}AC = C^{-1}D$

$= CD = B$

⑤ $D^{-1}AD = D^{-1}C = FC = B$

⑥ $F^{-1}AF = F^{-1}B = DB = C$

D, Fについて

① $E^{-1}DE = D$

② $A^{-1}DA = A^{-1}B = AB = F$

③ $B^{-1}DB = B^{-1}C = BC = F$

④ $C^{-1}DC = C^{-1}A = CA = F$

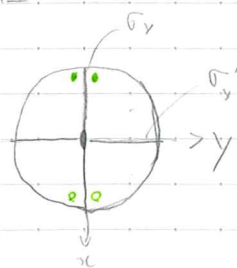
⑤ $D^{-1}DD = D^{-1}F = FF = D$

⑥ $F^{-1}DF = F^{-1}E = FE = D$

C_{2v} 対称操作のマトリックス表現

点群 C_{2v} $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$

極点 図



一般点 (x, y, z) を対称操作で変換するマトリックスを書きます。

$$\begin{aligned} (x, y, z) &\xrightarrow{E} (x, y, z) \\ (x, y, z) &\xrightarrow{C_2} (-x, -y, z) \\ (x, y, z) &\xrightarrow{\sigma_v} (x, -y, z) \\ (x, y, z) &\xrightarrow{\sigma_v'} (-x, y, z) \end{aligned}$$

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

$$\tilde{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\sigma}_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\sigma}_v' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

マトリックスから成る集合 $\{\tilde{E}, \tilde{C}_2, \tilde{\sigma}_v, \tilde{\sigma}_v'\}$ は群を成す

これを満たすマトリックスは無数にある

基本となる表現があると良い

⇒ 既約表現

・既約表現とは?

0. 等価な表現

オーダーが4の群 $\{E, A, B, C\}$

に $R^{-1}AR = A'$ なる相似変換

を行って作られる新しい集合

$\{E, A', B', C'\}$ は "等価な表現" と呼ぶ

既約表現

マトリックスを相似変換によって

多くの非対角項がゼロのマトリックス

に変換できる。

例えば

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

可約表現は既約表現の集まり

として表現できる

$$\Gamma_{red}$$

→ $[-1], [-1], [1]$

マトリックスになる

直和・可約なマトリックス $\Gamma_{red}(A)$ が A の2つの既約表現で表わされるとは

$$\Gamma_{red}(A) = \Gamma_1(A) \oplus \Gamma_2(A)$$

$$\Gamma_{red}(A) = \Gamma_1(A) \oplus \Gamma_2(A)$$

物性化学

C_{2v} について考える

点群 C_{2v} の積表を満たす既約表現を書き表すことができる。

既約表現 = Γ_i ($i=1, 2, 3, \dots$)

$$\tilde{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \tilde{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \tilde{\sigma}_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \tilde{\sigma}_v' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$[1] \oplus [1] \oplus [1]$$

$$\Gamma_4 = [1], [1], [-1], [-1]$$

$$\Gamma_1 \times \Gamma_2$$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	[1]	[1]	[1]	[1]
Γ_2	[1]	[-1]	[1]	[-1]
Γ_3	[1]	[1]	[-1]	[1]
Γ_4	[1]	[-1]	[-1]	[1]

← x 座標

どんな座標を変換しているのか

マリケン表記

① 既約表現の次元 l により X が決まる。

$$\begin{bmatrix} X^s \\ X_{ij} \end{bmatrix}$$

$$l = \begin{cases} 1 & A, B \\ 2 & E \\ 3 & T \end{cases}$$

② $l=1$ のとき、主軸 C_n の操作に対して

$$X(C_n) = \begin{cases} \text{対称} \Rightarrow A \\ \text{反対称} \Rightarrow B \end{cases}$$

③ i は主軸に垂直な C_2 軸 もしくは σ_v に対する対称性

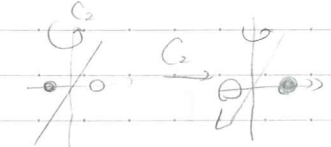
$$X(C_2, \sigma_v) = \begin{cases} \text{対称} \Rightarrow X_1 \\ \text{反対称} \Rightarrow X_2 \end{cases}$$

④ i はパリティ - (対称性)

$$X(i) = \begin{cases} \text{対称} \Rightarrow X_g \\ \text{反対称} \Rightarrow X_u \end{cases}$$

⑤ S は σ_h の対称性

$$X(\sigma_h) = \begin{cases} \text{対称} \Rightarrow X^+ \\ \text{反対称} \Rightarrow X^- \end{cases}$$



大直交定理

オーダー h の群 $\{E, A, B, C, \dots\}$
群の要素を一般に R とする $R = \{E, A, \dots\}$
 R が h 次元の既約なマトリクスで表わされる。

$$\Gamma(R)$$

行列 $\Gamma(R)$ の m 行 n 列の要素を

$$\Gamma(R)_{m,n}$$

R の既約なマトリクスはいくつあるのか

$\Gamma_i(R)$, $\Gamma_i(R)_{m,n}$ と表す。

$$R \quad \# \quad A \quad a_{h,n}^i \quad B \quad b_{h,n}^i$$

$$\Gamma_i \begin{bmatrix} a_{h,n}^i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{h,n}^i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{h,n}^i \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_i \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \end{bmatrix}$$

$c_{h,n}^i$

大直交定理から派生する定理

① 既約表現の次元 l_1, l_2, \dots の2乗の和は
そのオーダーに等しい。 (必ず C_{2v} は 4)

$$l_1^2 + l_2^2 + \dots = h$$

既約表現は 4 個
 $1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$

② 既約表現 Γ_i について各要素のキャラクターの
2乗和は群のオーダーに等しい。

$$C_{2v} \text{ の } A_2 \quad 1, 1, -1, -1$$

$$1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 4$$

$$\sum [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{m'n'}]$$

$$= \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mn} \delta_{m'n'}$$
$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases}$$

③ 任意の2つの既約表現のキャラクター
を成分とする h 次元のベクトルは直交

$$C_{2v}$$
$$A_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 + 1 + 1 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) = 0$$
$$A_2 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1$$

④ 同じクラスに属するマトリクスの
キャラクターは等しい

⑤ ある群の既約表現の数はその群
のクラスの数に等しい。

定理を試してみる。

C_{3v} の点群 $C_{3v} = \{E, \overset{\text{120}}{C_3}, \overset{\text{120}}{C_3}, \overset{\text{120}}{\sigma_v}, \overset{\text{120}}{\sigma_v}, \overset{\text{120}}{\sigma_v}\} \quad h=6$

$\Rightarrow \{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$

3つの既約表現がある

$$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$$

各既約表現の l_i
次元の2乗の和は
 $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$
 l_1, l_2, l_3 は $1, 1, 2$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	ω	2
Γ_3	2	ω^2	ω

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

互いに直交する

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

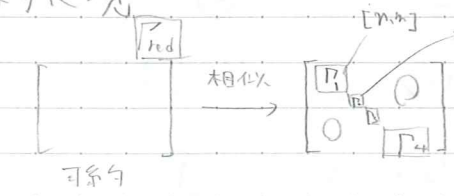
$$\Gamma_1 \cdot \Gamma_2 = 0$$

$$1 \times 1 + 2 \times 1 \times \omega + 3 \times 1 \times \omega^2 = 1 + 2\omega + 3\omega^2 = 0$$

$$\Gamma_1 \cdot \Gamma_3 = 0$$

$$\begin{cases} x=1, y=-1 \\ u=-1, v=0 \end{cases}$$

可約表現



Γ_i : 既約表現

$$\Gamma_{red} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$$

① ② ③ ④
 $1 \times 1 \quad 2 \times 2 \quad 3 \times 3$

対角項の和 = キャラクター

$$\Gamma_{\text{red}} = \sum_j a_j \chi_j$$

あるキャラクタ表を満たす

$$C_{2v} = A_1, A_2, B_1, B_2$$

4つの既約表現

$$\Gamma_{\text{red}} \text{ のキャラクタ } \chi_{\text{red}}(R)$$

$$\chi_{\text{red}}(R) = \sum_j a_j \chi_j(R)$$

$$\text{両辺に } \chi_i^*(R) \text{ を乗じ、 } h \text{ 群のオーダー}$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\text{red}}(R) \chi_i^*(R)$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

(例) C_{3v} の点群に属する可約表現を既約表現に分解しよう

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
Γ_a	5	2	1
$A_1 + A_2 + E$	7	1	-1
$h=6$			

$$\Gamma_a = a_{A_1} A_1 + a_{A_2} A_2 + a_E E$$

$$a_{A_1} = \frac{1}{6} \{ 5 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 3 \} = 2$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6} \{ 5 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 \} = 1$$

$$a_E = \frac{1}{6} \{ 5 \cdot 2 + 2 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 0 \cdot 3 \} = 1$$

$$\Gamma_a = 2A_1 + A_2 + E$$

$$\Gamma_b = a_{A_1} A_1 + a_{A_2} A_2 + a_E E$$

$$a_{A_1} = \frac{1}{6} \{ 7 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + (-1) \cdot 1 \cdot 3 \} = 1$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6} \{ 7 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + (-1) \cdot (-1) \cdot 3 \} = 2$$

$$a_E = \frac{1}{6} \{ 7 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 2 + (-1) \cdot 0 \cdot 3 \} = 2$$

$$\Gamma_b = A_1 + 2A_2 + 2E$$

直積: 関数 f_1, f_2 が既約表現 Γ_1, Γ_2 に属するとき Γ_1, Γ_2 の積からなる表現を Γ_1 と Γ_2 の直積と呼ぶ

$$\Gamma_{\text{DP}} = \Gamma_1 \otimes \Gamma_2$$

直積のキャラクタ = それぞれのキャラクタの積

$$C_{3v} \quad E \quad 2C_3 \quad 3C_2$$

A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$$E \otimes E \Rightarrow 4, 1, 0$$

$$\Rightarrow A_1 + A_2 + E$$

$$a_{A_1} = \frac{1}{6} \{ 4 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 0 \cdot 1 \cdot 3 \} = 1$$

$$\Gamma_{\text{DP}} = A_1 \otimes A_2 = A_2$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6} \{ 4 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 0 \cdot (-1) \cdot 3 \} = 1$$

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

C_{3v}	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	A_1	E
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$

射影演算子 (P_i)

ある点群の任意の既約表現

$$P_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i^*(R) \cdot R \rightarrow \propto \sum_R \chi_i^*(R) \cdot R$$

既約表現の
オーダー
対称操作 R
のキャラクタ中の
既約表現 i

$$[C_{2v}] \quad A_1 \text{ の射影演算子 } P_{A_1}$$

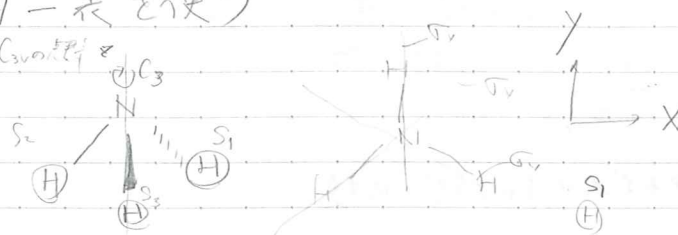
$$P_{A_1} \propto (1 \cdot E + 1 \cdot C_2 + 1 \cdot \sigma_v + 1 \cdot \sigma_v') = E + C_2 + \sigma_v + \sigma_v'$$

$$P_{A_2} \propto (1 \cdot E - 1 \cdot C_2 - \sigma_v - \sigma_v')$$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

キャラクター表を使う

1. NH_3 C_{3v} の軌道



グループ軌道

3つのHの軌道

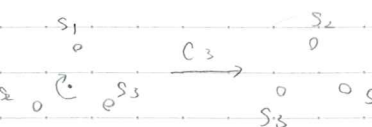
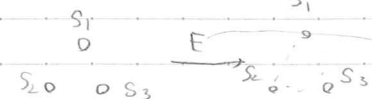
グループ軌道

考える

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	2
A_2	1	1	-1	0
E	2	-1	0	(2, 2)

Red 3 0 1 $\rightarrow A_1 + E$

位置の変わらない軌道の数 $\rightarrow 3$



可約表現 (3, 0, 1)

可約表現 (3, 0, 1) を既約化する

$$\alpha_{A_1} = \frac{1}{6} [3 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 1$$

$$\alpha_{A_2} = \frac{1}{6} [3 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 2 + (-1) \cdot (-1) \cdot 3] = 0$$

$$\alpha_E = \frac{1}{6} [3 \cdot 2 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 0 \cdot 3] = 1$$

$$P_{A_1} S_1 = E \cdot S_1 + C_3 S_1 + C_3^2 S_1 + \sigma_{v_1} S_1 + \sigma_{v_2} S_1 + \sigma_{v_3} S_1$$

$$= S_1 + S_3 + S_2 + S_1 + S_3 + S_2 = 2(S_1 + S_2 + S_3)$$

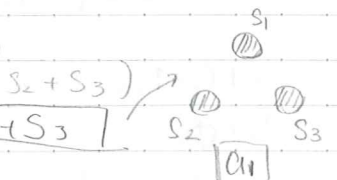
$$\Rightarrow [S_1 + S_2 + S_3]$$

$$P_{A_1} = E + C_3 + C_3^2 + \sigma_{v_1} + \sigma_{v_2} + \sigma_{v_3}$$

$$P_E = 2E - C_3 - C_3^2$$

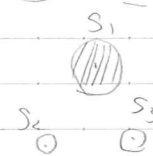
S_1 軌道が各対称操作でどのように変換されるかを覚えておく

	E	C_3	C_3^2	σ_{v_1}	σ_{v_2}	σ_{v_3}
S_1	S_1	S_3	S_2	S_1	S_3	S_2



$$P_E S_1 = 2E S_1 - C_3 S_1 - C_3^2 S_1$$

$$= 2S_1 - S_3 - S_2$$



* 縮重軌道は直交する

* 節面も直交する

残りのe軌道も求める。

2つのグループ軌道は直交する

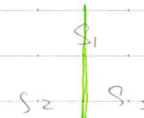
e既約表現と反対称にする

操作は C_3

$$C_3 \{ 2S_1 - S_2 - S_3 \} = 2S_3 - S_1 - S_2$$

$$\{ 2S_3 - S_1 - S_2 \} - \eta \{ 2S_1 - S_2 - S_3 \}$$

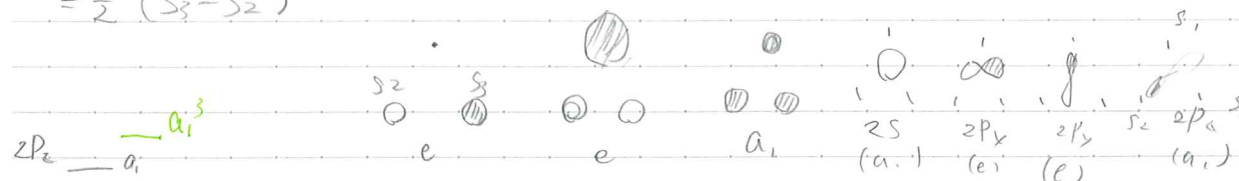
残りのe軌道の節面は



S_1 の係数はゼロ

$$2S_3 - S_1 - S_2 + \frac{1}{2} \{ 2S_1 - S_2 - S_3 \}$$

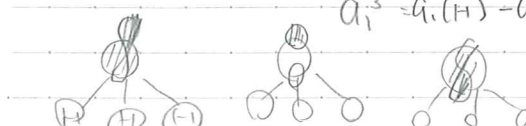
$$= \frac{3}{2} (S_3 - S_2)$$



$$a_1' = a_1(H) + a_1(2S) + a_1(2P_z)$$

$$a_1^2 = a_1(H) - a_1(2S) + a_1(2P_z)$$

$$a_1^3 = a_1(H) - a_1(2S) - a_1(2P_z)$$

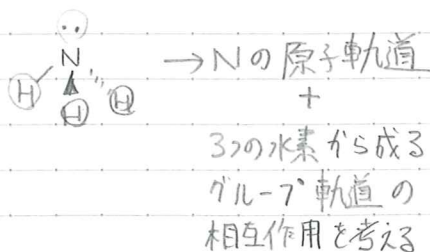


NH₃ の分子軌道 点群 C_{3v}

分子軌道の作り方

Nの原子軌道の
対称性を調べる

↓
キャラクター表から
調べられる!



3つの 1s 軌道

3つのグループ軌道が出来る。

C_{3v}
s 軌道
↓
全対称 → 表の一番上 (A₁)

p 軌道



(x, y) ⇒ E

P_x, P_y ⇒ E 対称
P_z ⇒ A₁
2s ⇒ A₁

物性化学

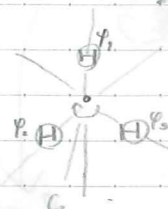
グループ軌道の対称性を調べる

(例) NH₃ の場合 C_{3v} {A₁, A₂, E}

① 可約な表現として表す

各対称操作で変化しない

原子の数を調べる



C_{3v} の要素 E, 2C₃, 3σ_v h=6

↓ ↓ ↓
3 0 1 ⇒ 可約表現 (Γ_{red})

$$\Gamma_{red} = A_1 A_1 + A_2 A_2 + E E$$

↓
調べます

↓
既約化する

$$A_1 = \frac{1}{6} \{ 1 \cdot 3 + 1 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 3 \} = 1 \Rightarrow \Gamma_{red} = A_1 + E$$

↑
1つの軌道

↑
2つの軌道

各軌道を求める (a_i, e)

(射影演算を使う)

A₁ 軌道を求めるには A₁ の射影演算子
を H の 12 の原子軌道にかけます。

各対称操作で φ_i がどのように変換するか

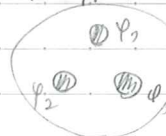
$$P_{A_1} \phi_1 = E \phi_1 + C_3 \phi_1 + C_3^2 \phi_1 + \sigma_{v1} \phi_1 + \sigma_{v2} \phi_1 + \sigma_{v3} \phi_1$$

$$= 2(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

↓
P_{A1} = 1つのグループ軌道 (a₁) = φ₁ + φ₂ + φ₃

対称操作	C _{3v}	E	C ₃	C ₃ ²	σ _{v1}	σ _{v2}	σ _{v3}
A ₁	1	1	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	1	-1	0	0	0	0
E ₁	2E - C ₃ - C ₃ ²						

1つのグループ軌道 (a₁) = φ₁ + φ₂ + φ₃

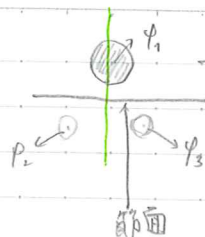
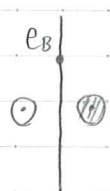


$$P_E \varphi_1 = (2E - C_s - C_s^2) \varphi_1$$

$$= 2E \varphi_1 - C_s \varphi_1 - C_s^2 \varphi_1$$

$$= 2\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_2$$

$$e_A \times e_B = 0$$



e軌道の1つ

残りのe軌道を求める

- 縮重する軌道は互いに直交する。
- 節面が直交する。

$\Rightarrow \varphi_1$ の係数はゼロ (節面上に軌道はない)
 φ_2 と φ_3 の位相が異なる。

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
E	2	-1	0

反対称

e軌道に C_2 操作を対称
 直交する軌道に変換できる。

e軌道に C_2 操作を行う

$$e_A = \{2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3\}$$

$$C_2 e_A = C_2 \{2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3\}$$

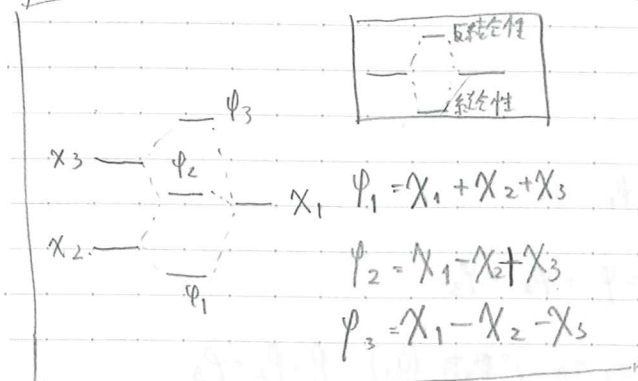
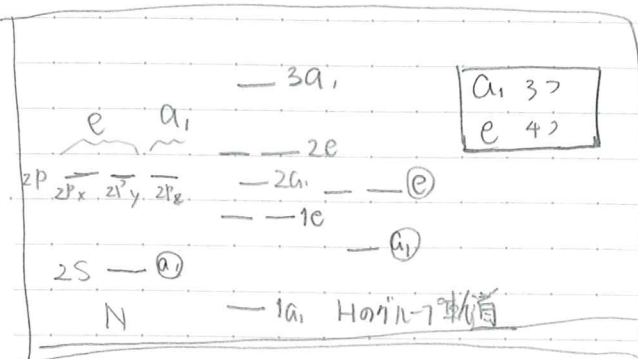
$$= \{2\varphi_3 - \varphi_1 - \varphi_2\}$$

e_Aとe_Bを含む

φ_1 の係数が
 セロになるように
 n をとる。

$$n = -\frac{1}{2} \text{ と } 3$$

φ_2 と φ_3 の
 係数が同じで
 $\varphi_2 - \varphi_3$ の位相が異なる。

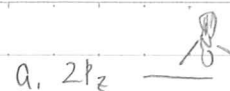
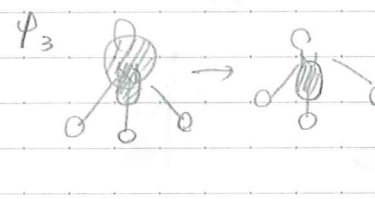
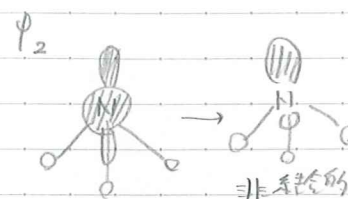
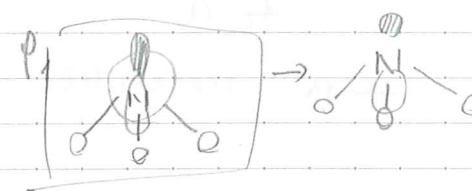
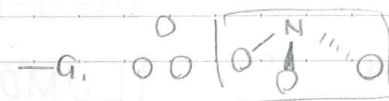


$$\varphi_1 = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3$$

$$\varphi_2 = \chi_1 - \chi_2 + \chi_3$$

$$\varphi_3 = \chi_1 - \chi_2 - \chi_3$$

物性化学

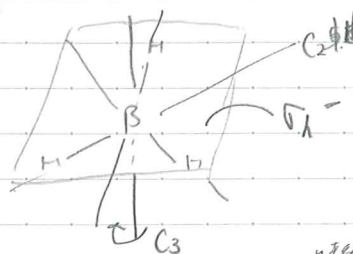
2s $\rightarrow a_1$ キャラクター表を使う BH_3 点群 D_{3h} オーク $(h) = 12$

① Bの2s, 2p軌道の対称性を用いる。

$$2s \rightarrow a_1' \quad (A_1')$$

$$2p_x, 2p_y \rightarrow e' \quad (X, Y)$$

$$2p_z \rightarrow a_2'' \quad (Z)$$



② グループ軌道について

$$E \quad C_3 \quad C_2 \quad \sigma_h \quad S_6 \quad \sigma_v$$

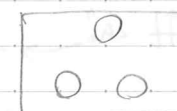
$$\Gamma_{red} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 1 & 3 & 0 & 1 \\ A_1' & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$a_{A_1'} = \frac{1}{12} \{ 1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 3 \} = 1$$

$$\Gamma_{red} - A_1' \Rightarrow \{ 2 \quad -1 \quad 0 \quad 2 \quad -1 \quad 0 \} \Rightarrow E'$$

$$\Gamma_{red} = A_1' + E'$$

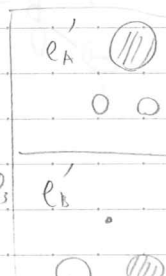
$$a_1' = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$$

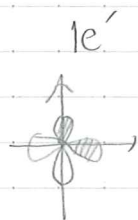
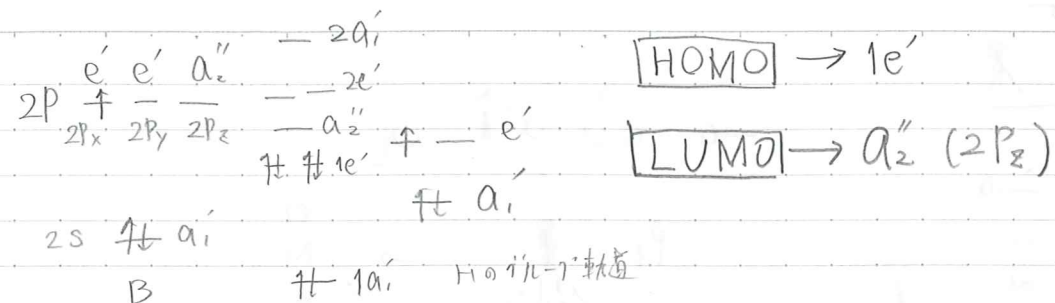


$$e' \text{ 軌道}$$

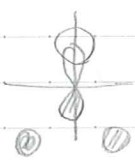
$$e_A' = 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3$$

$$e_B' = \varphi_3 - \varphi_2$$

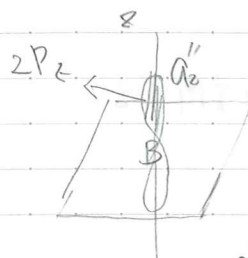
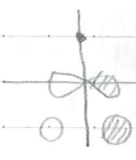




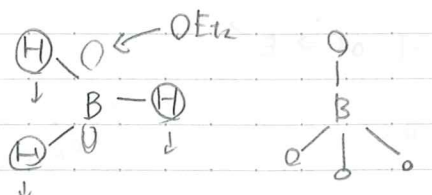
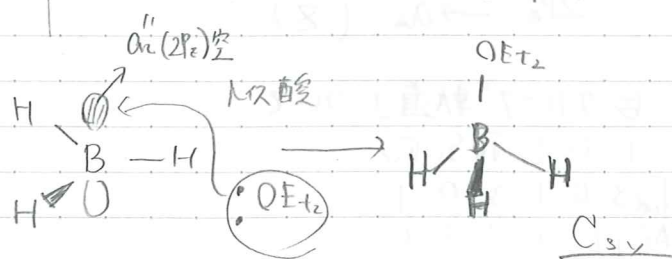
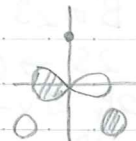
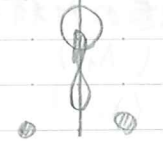
e_a



e_b



$2e'$



$a_2'' (D_{3h})$ は C_{3v} の $2a_1'$ と対応する。

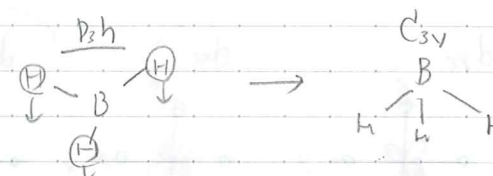
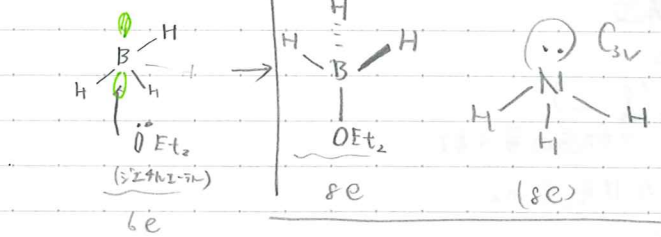
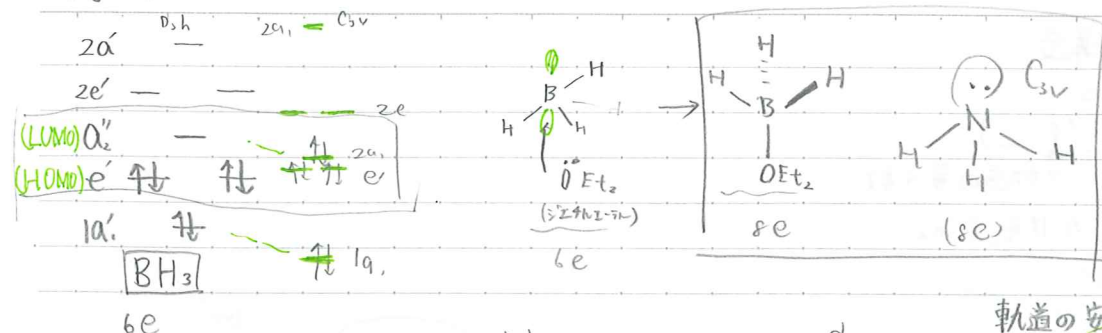
$BH_3 \rightarrow NH_3$

$1a_1' \rightarrow 1a_1$

$2a_2'' \rightarrow 2a_1$

$1a_1' \rightarrow 1a_1$

物性化学



軌道の安定性

$1e'$

$1a_1'$

$1e'$

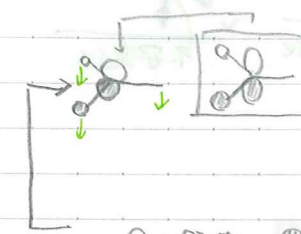
$1a_1'$

ΔE が小さい

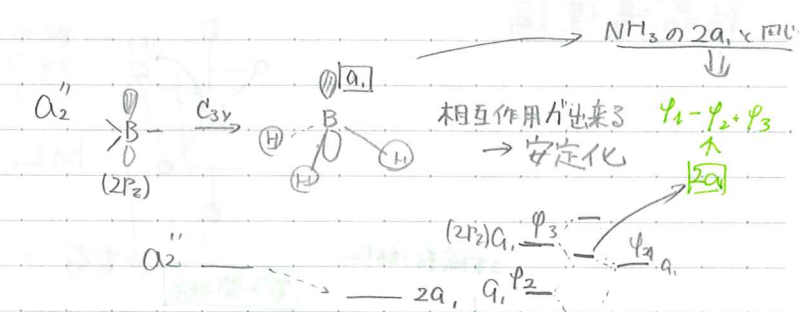
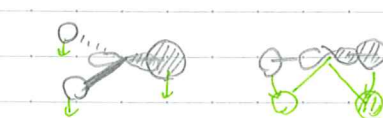
軌道の重なりが

大きい程良い

S



相互作用が
低下する



相互作用が出来る

\rightarrow 安定化

$\psi_1 - \psi_2, \psi_3$

$2a_1$

$(2p_z) a_1, p_3$

ψ_2, a_1

金属錯体の構造

d 軌道を考えるd 軌道 ($l=2$)

軌道の量子数

 $2l+1$ の状態がある

⑤

dxy

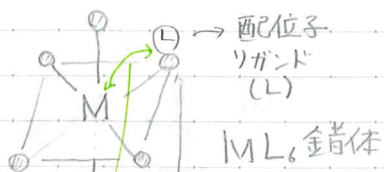
dyz

dxz

dx²-y²dz²(H²¹)_{xy} は g_x

金属錯体の構造 (例) 八面体型の錯体 (Oh) 点群

結晶場理論



2重縮短の軌道

電子間の反発

点電荷

$$\Delta_{oct} = 10Dq$$

dx²-y², dz²0.6 Δ_{oct}

dxy, dyz, dxz

-0.4 Δ_{oct} t_{2g}

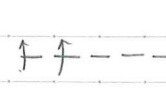
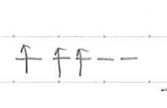
球状の静電場

八面体の静電場

物性化学

d₁ 錯体 Ti³⁺ (d¹)-0.4 Δ_{oct} だけ安定化した

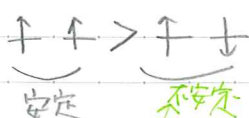
結晶場安定化エネルギー

d² (t_{2g})²0.8 Δ_{oct} 1.2 Δ_{oct}

+0.4 x 4 - P (高スピン)

1.6 Δ_{oct} - P+0.4 x 3 - 0.6 = 0.6 Δ_{oct}

⑤



エネルギー差 = P

電子対形成エネルギー

反平行のスピンは近づいた

電子間の反発が強くなる

不安定化

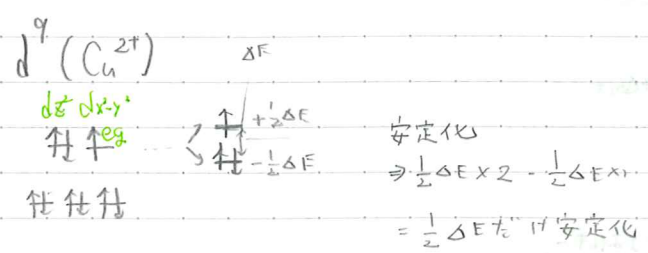
高スピンが得られるためには

$$0.6 \Delta_{oct} > 1.6 \Delta_{oct} - P$$

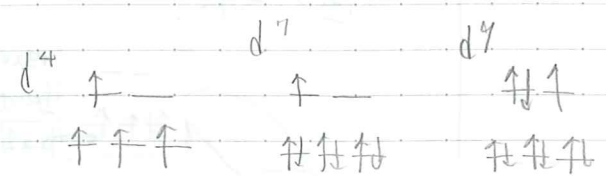
$$P > \Delta_{oct}$$

ヤン・テラー効果

軌道の縮重を解いて安定化する。

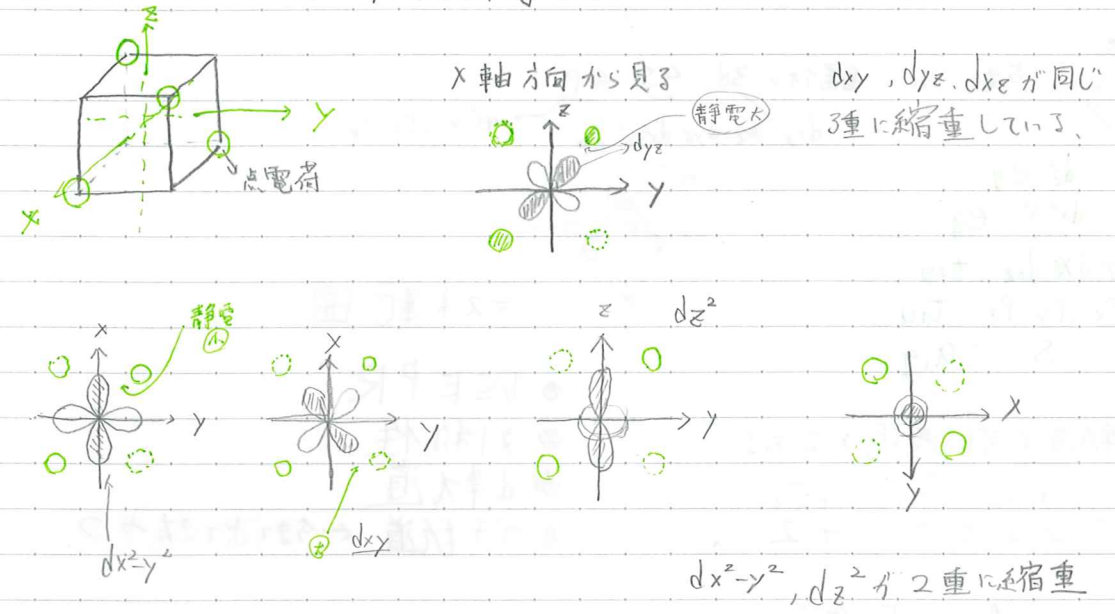


Cu^{2+} では強向に伸びる。

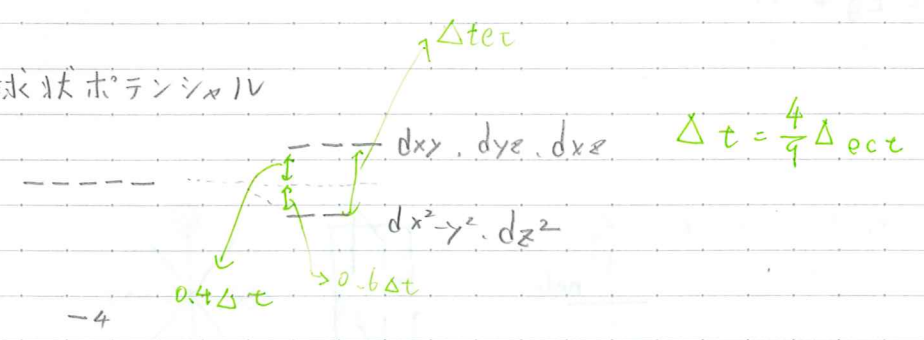


物性化学

四面体型錯体 (Td) 結晶場理論に基づいて考える



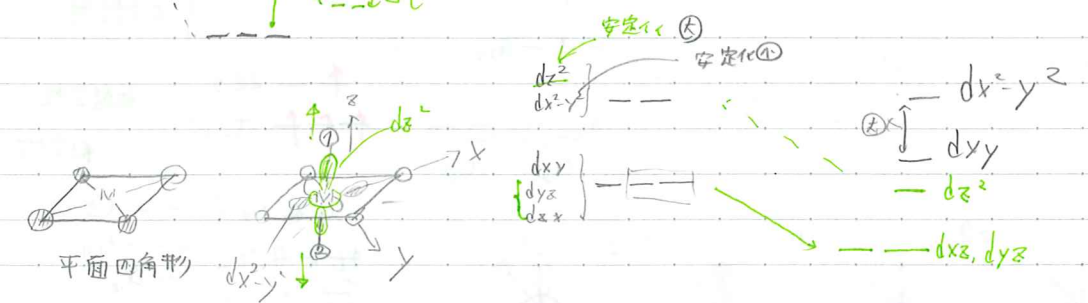
球状ポテンシャル



四面体

四面体
 Δt

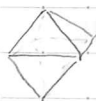
d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}



Yoshida

2019/07/10

分子軌道理論による八面体型錯体



点群 O_h

金属イオン $3d, 4s, 4p$

$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \rightarrow 4p_x, p_y, p_z$

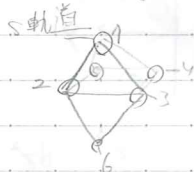
$d_{z^2} : e_g$

$d_{x^2-y^2} : e_g$

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

$p_x, p_y, p_z : t_{1u}$

$s : a_{1g}$



テスト範囲

① VSEPR

② 対称性

③ d軌道

④ 分子軌道 ← 今出てきたやつ

① g ル-7 $^{\circ}$ 軌道の可約表現を求めろ

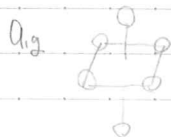
$E \ C_2 \ C_4 \ C_2 \ i \ S_4 \ S_6 \ \sigma_h \ \sigma_d$

6 0 0 2 2 0 0 0 4 2

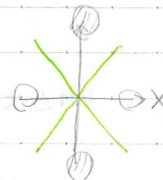
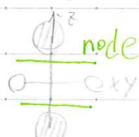
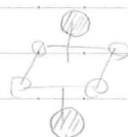
② 既約化 $\rightarrow A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$

1 2 3

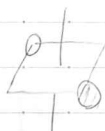
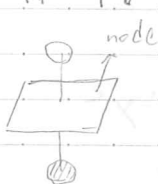
③ 射影演算



$e_g \ 2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 - \psi_4 - \psi_5 + 2\psi_6$



$t_{1u} \ \psi_1 - \psi_2$



$(n+1)p \rightarrow t_{1u}$
 $(n+1)s \rightarrow a_{1g}$

$nd \rightarrow t_{2g}, t_{1g}$

$2t_{1u}$

反結合性

$2e_g$

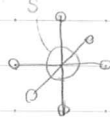
非結合性

t_{2g}

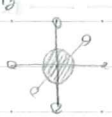
結合性

$1e_g$
 $1t_{1u}$
 $1a_{1g}$

a_{1g}



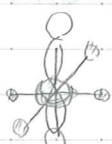
$2a_{1g}$



t_{1u}



$1e_g$



t_{2g}

