

## 6.1 分子軌道法の概要

分子軌道法では、分子全体に広がった分子軌道 (M.O : Molecular Orbital) があり、その軌道が分子の構造や性質を決めていると考えます。シュレーディンガー方程式を解いて M.O を直接求めるのは実際には不可能に近いので、原子軌道 (A.O : Atomic Orbital) 関数の 1 次結合で近似しようというのが LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 分子軌道法<sup>45</sup>です。

簡単のために A, B 2 種類の原子からなる 2 原子分子を考えます。M.O を  $\psi$ , A.O をそれぞれ  $\phi_A, \phi_B$  とすると  $\psi$  は  $\phi_A, \phi_B$  の 1 次結合

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \quad (6.1)$$

で表わされます。ただし、係数  $c_A, c_B$  は  $\psi$  の規格直交条件より

$$c_A^2 + c_B^2 = 1 \quad (6.2)$$

を満たさねばなりません。この系のハミルトニアンを  $H$  とすると、エネルギー  $E$  はシュレーディンガー方程式を形式的に解いて

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (6.3)$$

で与えられます。これに (6.1) を代入して  $E$  を極小にするような M.O を求めるという手順を踏んでいきます。具体的には変分法を使って  $E$  を極小化する係数  $c_A, c_B$  を求めていきます。その過程で係数に関する次の「永年方程式」(secular equation) がでてきます<sup>46</sup>。

$$\begin{aligned} c_A(H_{AA} - ES_{AA}) + c_B(H_{AB} - ES_{AB}) &= 0 \\ c_A(H_{BA} - ES_{BA}) + c_B(H_{BB} - ES_{BB}) &= 0 \end{aligned} \quad (6.4)$$

$c_A = c_B = 0$  は自明の解で無視するとして、 $c_A, c_B$  がともにゼロでない値となるには

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.5)$$

でなければなりません。この行列式は「永年行列式」(secular determinant) と呼ばれます。これを解いて  $E$  を求め、(6.4) に代入して係数  $c_A, c_B$  を決めて (6.1) より M.O を求めます。以上が概略の手順で、上にでてきた各記号の中身と名称は次の通りです。

$$\begin{cases} H_{AA} = \int \phi_A H \phi_A d\tau, & H_{BB} = \int \phi_B H \phi_B d\tau & : \text{クーロン積分} (\alpha) \\ H_{AB} = \int \phi_A H \phi_B d\tau, & H_{BA} = \int \phi_B H \phi_A d\tau & : \text{共鳴積分} (\beta) \\ S_{AA} = \int \phi_A^2 d\tau = 1, & S_{BB} = \int \phi_B^2 d\tau = 1 & : \text{規格化条件} \\ S_{AB} = \int \phi_A \phi_B d\tau = 1, & S_{BA} = \int \phi_B \phi_A d\tau & : \text{重なり積分} (S) \end{cases} \quad (6.6)$$

<sup>45</sup>原子軌道の線形結合 (LCAO) による分子軌道の近似はジョン・エドワード・レナード=ジョーンズ (John Edward Lennard-Jones : 1894-1954, イギリスの数学者、理論化学者) によって 1929 年に導入された。

<sup>46</sup>係数  $c_i$  についての変分法  $\partial E / \partial c_i = 0$

$\int \phi_A H \phi_B d\tau$  などの共鳴積分は、群論の知識を使えば直接計算するまでもなくゼロかどうかの判定ができますね。 $\phi_A$  と  $\phi_B$  が分子の点群の同じ既約表現に属していなければゼロです。

上の議論を拡張して

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n \quad (6.7)$$

とした場合、変分法による永年方程式は

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + \cdots + c_n(H_{1n} - ES_{1n}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + \cdots + c_n(H_{2n} - ES_{2n}) &= 0 \\ &\vdots \\ c_1(H_{n1} - ES_{n1}) + c_2(H_{n2} - ES_{n2}) + \cdots + c_n(H_{nn} - ES_{nn}) &= 0 \end{aligned} \quad (6.8)$$

永年行列式は

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.9)$$

これをまともに解くのは大変なので次のヒュッケル近似を導入します。

$$\text{ヒュッケル近似} \begin{cases} \text{重なり積分} & S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij} \\ \text{クーロン積分} & H_{ii} = \int \phi_i H \phi_i d\tau = \alpha_i \\ \text{共鳴積分} & H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau = 0 \\ & (i \text{ 番目と } j \text{ 番目の原子が隣り合っていないとき}) \end{cases} \quad (6.10)$$

そうすると (6.9) の永年行列式は

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.11)$$

とすっきりした形になります。ハミルトニアン of 行列要素である共鳴積分  $H_{ij}$  がゼロでない値をとるのは  $\phi_i, \phi_j$  が同じ既約表現に属する場合だけでした。したがって、 $\phi_i, \phi_j$  がその分子の点群のどの既約表現に属するかが分かれば計算がうんと楽になります。この続きは次節でフォローしていきます。

## 6.2 水分子 $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$  は点群  $C_{2v}$  の対称性に属し、 $C_{2v}$  には  $A_1, A_2, B_1, B_2$  の4個の1次元既約表現だけがありました。したがって、群論から次の結論が導かれます。

- $\text{H}_2\text{O}$  が  $C_{2v}$  対称性を保持する限り、すべての励起状態も含めて  $\text{H}_2\text{O}$  の M.O は  $A_1, A_2, B_1, B_2$  4個の既約表現の基底となるもの以外にはない

- 1次元表現だけなので縮退もない

さて、最初に  $\text{H}_2\text{O}$  の M.O として 2 個の水素原子  $a, b$  の  $1s$  軌道と酸素原子の  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  軌道の 1 次結合を考えましょう<sup>47</sup>。

$$\psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 2s + c_4 2p_x + c_5 2p_y + c_6 2p_z \quad (6.12)$$

各原子軌道が点群  $C_{2v}$  の 4 つの既約表現  $A_1, A_2, B_1, B_2$  のどれに属するかは指標表から読み取ると、酸素原子の  $2s, 2p_z$  は  $A_1$ ,  $2p_x$  は  $B_1$ ,  $2p_y$  は  $B_2$  に属することが分かります。

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$		O	H
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$\rightarrow 2s, 2p_z$	$\phi_a$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	-	-
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$\rightarrow 2p_x$	$\phi_b$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$\rightarrow 2p_y$	-

表 6.1:  $C_{2v}$  の指標表

次に 2 つの水素原子の  $1s_a, 1s_b$  軌道ですが、単独では点群  $C_{2v}$  の表現の基底とはなりません。そこで  $1s_a$  か  $1s_b$  の一方に射影演算子を作用させて  $C_{2v}$  の既約表現に属する軌道を作ると

$$\left\{ \begin{array}{l} P^{(A_1)} 1s_a = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v + \sigma'_v) 1s_a = \frac{1}{4}(1s_a + 1s_b + 1s_b + 1s_a) = \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b) \\ P^{(A_2)} 1s_a = \frac{1}{4}(E + C_2 - \sigma_v - \sigma'_v) 1s_a = 0 \\ P^{(B_1)} 1s_a = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v - \sigma'_v) 1s_a = 0 \\ P^{(B_2)} 1s_a = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v + \sigma'_v) 1s_a = \frac{1}{4}(1s_a - 1s_b - 1s_b + 1s_a) = \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b) \end{array} \right. \quad (6.13)$$

となり、 $A_1, B_1$  に属する規格化された軌道として

$$\begin{aligned} \phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a + 1s_b) \\ \phi_b &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a - 1s_b) \end{aligned} \quad (6.14)$$

が得られます (注参照)。このように分子の対称性を満たすように原子軌道を組み合わせた軌道を「対称軌道」(symmetry orbital) といいます。

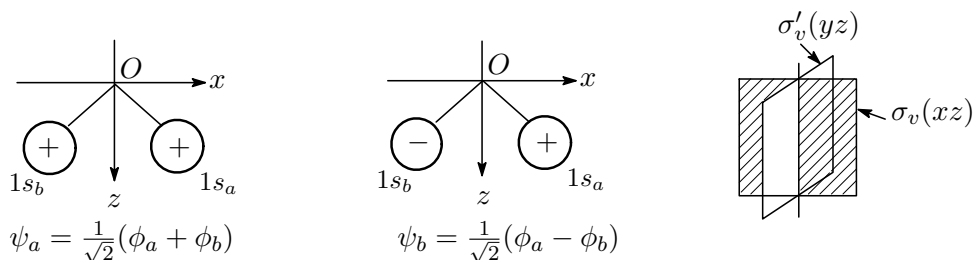


図 6.1: 対称軌道

<sup>47</sup> 酸素原子の  $1s$  軌道は原子核近傍に束縛されていて化学結合には寄与しないと考える。

注： $1s_a$  に射影演算子を作用させて  $P^{(A_1)}1s_a = \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b)$  となったことに吃驚された方もおられるかもしれませんが、しかし、 $1s_a = \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b) + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b)$  と考えれば、射影演算子  $P^{(A_1)}$  は  $1s_a$  に含まれている  $\frac{1}{2}(1s_a + 1s_b)$  を取りだしていると考えれば納得できると思います。  $1s$  軌道関数  $1s_a, 1s_b$  と対称軌道  $\phi_a, \phi_b$  に  $C_{2v}$  の対称操作を施した結果を下表に示します。

	$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	既約表現
$1s_a$		$1s_a$	$1s_b$	$1s_a$	$1s_b$	—
$1s_b$		$1s_b$	$1s_a$	$1s_b$	$1s_a$	—
$\phi_a$		$\phi_a$	$\phi_a$	$\phi_a$	$\phi_a$	$\rightarrow A_1$
$\phi_b$		$\phi_b$	$-\phi_b$	$\phi_b$	$-\phi_b$	$\rightarrow B_1$

(注：終わり) //

$H_2O$  の M.O は点群  $C_{2v}$  の対称性を持たなければならないので、(6.12) の分子軌道の代わりに 2 つの対称軌道と酸素の原子軌道を組み合わせた

$$\begin{aligned} \psi &= \{c_1(2s) + c_2(2p_z) + c_3\phi_a\} + \{c_4(2p_x) + c_5\phi_b\} + c_6(2p_y) \\ &= \{c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3\} + \{c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5\} + c_6\varphi_6 \end{aligned} \quad (6.15)$$

を分子軌道として採用することにします。{ } は同じ既約表現  $A_1, B_1, B_2$  のそれぞれに属する軌道であることを明示するために付けました。永年行列式は

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E & H_{45} & H_{46} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} - E & H_{56} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.16)$$

この 6 次元の行列式をまともに解くのは大変ですが、異なる既約表現に属するハミルトニアン of 行列要素  $H_{ij}$  (共鳴積分) はゼロ

$$\begin{cases} H_{14} = H_{15} = H_{16} = 0, & H_{41} = H_{42} = H_{43} = H_{46} = 0 \\ H_{24} = H_{25} = H_{26} = 0, & H_{51} = H_{52} = H_{53} = H_{56} = 0 \\ H_{34} = H_{35} = H_{36} = 0, & H_{61} = H_{62} = H_{63} = H_{64} = H_{65} = 0 \end{cases} \quad (6.17)$$

また、酸素原子の  $2s$  と  $2p_z$  は直交しているので  $H_{12} = H_{21} = 0$  となることから、上の永年行列式は同じ既約表現に属するもの間の行列要素だけを残し、表現  $A_1, B_1, B_2$  に関連した 3 つのブロックに簡約されます。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & H_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E & H_{23} & 0 & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E & H_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{54} & H_{55} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{66} - E \end{vmatrix} = 0$$

7 次の永年方程式は各既約表現で分割された次の 3 つの永年行列式に簡約されます。つまり、分子軌道として

$$\begin{cases} \Psi^{(a_1)} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 \\ \Psi^{(b_1)} = c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5 \\ \Psi^{(b_2)} = c_6\varphi_6 \end{cases} \quad (6.18)$$

をとることに相当します。

$$A_1: \begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & H_{13} \\ 0 & H_{22} - E & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0, \quad B_1: \begin{vmatrix} H_{44} - E & H_{45} \\ H_{54} & H_{55} - E \end{vmatrix} = 0, \quad B_2: |H_{66} - E| = 0$$

これを解いて  $A_1$  表現の行列式からは 3 つの  $E$  の値が、 $B_1$  表現のそれからは 2 つの  $E$ 、 $B_2$  表現のそれからは 1 つの  $E$  の値が得られ、合計 6 つのエネルギー準位が求められます。各準位に属する分子軌道関数は次のようになります<sup>48</sup>。

$$A_1 \begin{cases} \psi_1^{(a_1)} = c_{11}\varphi_1 + c_{12}\varphi_2 + c_{13}\varphi_3 = c_{11}2s + c_{12}2p_z + c_{13}\phi_a \\ \psi_2^{(a_1)} = c_{21}\varphi_1 + c_{22}\varphi_2 + c_{23}\varphi_3 = c_{21}2s + c_{22}2p_z + c_{23}\phi_a \\ \psi_3^{(a_1)} = c_{31}\varphi_1 + c_{32}\varphi_2 + c_{33}\varphi_3 = c_{31}2s + c_{32}2p_z + c_{33}\phi_a \end{cases} \quad (6.19)$$

$$B_1 \begin{cases} \psi_4^{(b_1)} = c_{41}\varphi_4 + c_{42}\varphi_5 = c_{41}2p_x + c_{42}\phi_b \\ \psi_5^{(b_1)} = c_{51}\varphi_4 + c_{52}\varphi_5 = c_{51}2p_x + c_{52}\phi_b \end{cases} \quad (6.20)$$

$$B_2 \begin{cases} \psi_6^{(b_2)} = 2\varphi_6 = 2p_y \end{cases} \quad (6.21)$$

なお、係数は各エネルギー準位に応じて決めていきます。

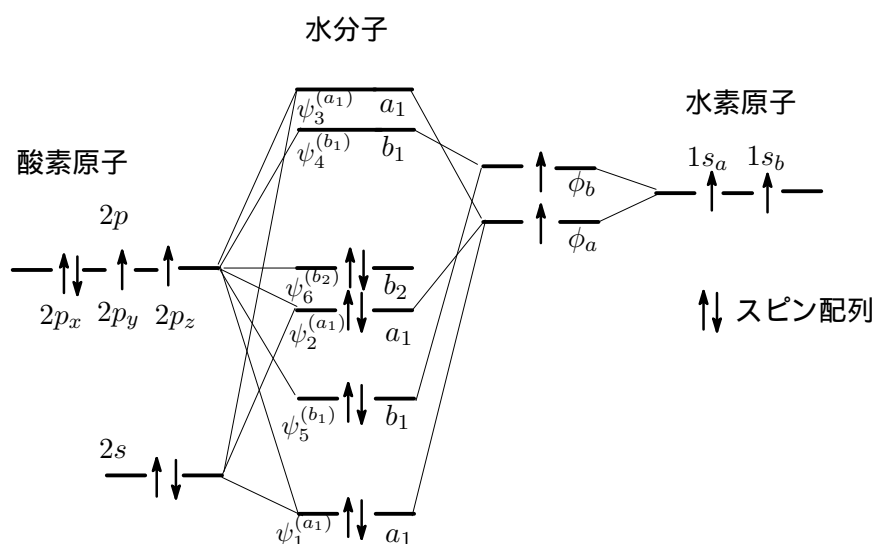


図 6.2:  $\text{H}_2\text{O}$  の分子軌道とエネルギー準位

<sup>48</sup> 分子軌道の場合、既約表現は  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  等と小文字で書く慣例です。

注：水分子の H - O - H 結合角は  $90^\circ$  ではなく  $104.5^\circ$  に広がっています。O-H の結合が  $2p_x, 2p_y$  と  $1s$  だけからなるとすると  $90^\circ$  から広がった  $104.5^\circ$  の結合角は説明できません。原子価結合法 (VB 法: Valence Bond theory) ではこれを説明するのに酸素原子は  $sp^3$  混成軌道が生じ、これが水素原子の  $1s$  軌道と結合すると考えました。分子軌道法では上で見てきたように酸素原子の  $2s$  軌道も結合に関与させるので、この結果結合角は  $104.5^\circ$  に広がるわけです。水の分子軌道は  $2s$  と  $2p_z$  軌道が別々に水素の対称軌道と作用し合って混然一体となって分子軌道を作ると考える点が VB 法と異なっています。

### 6.3 アンモニア分子 $\text{NH}_3$

$\text{NH}_3$  は  $C_{3v}$  の対称性を持ちます。 $C_{3v}$  の既約表現は 1 次元の  $A_1, A_2$  と 2 次元の  $E$  で縮退を含むことが分かります。さて、N 原子の  $1s$  軌道は原子核に強く束縛されて結合には関与しないとして  $\text{NH}_3$  の分子軌道を考えます。この分子軌道は当然  $C_{3v}$  の対称性をもつものでなければなりません。水分子のところでやったように分子軌道として各原子軌道の 1 次結合

$$\psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 1s_c + c_4 2s + c_5 2p_x + c_6 2p_y + c_7 2p_z \quad (6.22)$$

の分子軌道はこの候補から外れますね。まず、N 原子の  $2s, 2p$  軌道ですが、§ 3.3-D) より  $2s$  軌道と  $2p_z$  軌道は  $A_1$  に、 $2p_x$  と  $2p_y$  軌道は  $E$  に属することが分かります。次に 3 個の H 原子の  $1s$  軌道の取り

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$

扱いですが、これら単独では  $C_{3v}$  の表現の基底とはならないので 3 つの  $1s$  軌道を線形結合した対称軌道を考える必要があります。そこで射影演算子<sup>49</sup>を使って対称軌道を作ります。 $1s_a$  軌道に射影演算子を作用させると

$$\left\{ \begin{array}{l} P^{(A_1)} 1s_a = \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^2 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) 1s_a = \frac{1}{3}(1s_a + 1s_b + 1s_c) \\ P^{(A_2)} 1s_a = \frac{1}{6}(E + C_3 + C_3^2 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) 1s_a = 0 \\ P_1^{(E)} 1s_a = \frac{2}{6}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2 + \sigma_1 - \frac{1}{2}\sigma_2 - \frac{1}{2}\sigma_3) 1s_a = \frac{1}{6}(1s_a + 1s_c - 2 \times 1s_b) \\ P_2^{(E)} 1s_a = \frac{2}{6}(E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2 - \sigma_1 + \frac{1}{2}\sigma_2 + \frac{1}{2}\sigma_3) 1s_a = \frac{1}{6}(1s_a - 1s_c) \end{array} \right. \quad (6.23)$$

が得られます。これから規格化された対称軌道は

<sup>49</sup> (復習) 射影演算子を使えばどのような状態が既約表現の固有状態になるのかがわかるのでした。

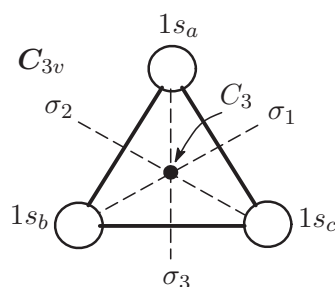


図 6.3: H 原子の 1s 軌道

$$A_1: \phi_1^{(a_1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s_a + 1s_b + 1s_c) \quad (6.24)$$

$$E: \begin{cases} \phi_2^{(e)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(1s_a + 1s_c - 2 \times 1s_b) \\ \phi_3^{(e)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_b - 1s_c) \end{cases} \quad (6.25)$$

と求められ、以上の話を整理すると

	H 原子	N 原子
$A_1$ 表現	$\phi_1^{(a_1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s_a + 1s_b + 1s_c)$	$2s, 2p_z$
$E$ 表現	$\phi_2^{(e)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(1s_a + 1s_c - 2 \times 1s_b)$	$2p_x$
	$\phi_3^{(e)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_b - 1s_c)$	$2p_y$

したがって、求める分子軌道関数は

$$A_1: \psi_1^{(a_1)} = c_1 2s + c_2 2p_z + c_3 \frac{1}{\sqrt{3}}(1s_a + 1s_b + 1s_c) \quad (6.26)$$

$$E: \begin{cases} \psi_2^{(e)} = c_4 2p_x + c_5 \frac{1}{\sqrt{6}}(1s_a + 1s_c - 2 \times 1s_b) \\ \psi_3^{(e)} = c_6 2p_y + c_7 \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_b - 1s_c) \end{cases} \quad (6.27)$$

$A_1$  から 3 つのエネルギー準位が得られ、 $E$  からは 4 つのエネルギー準位が得られますがそのうち同じ準位が 2 つあり、各 2 重縮退しています。分子軌道とエネルギー準位を下図に示します。

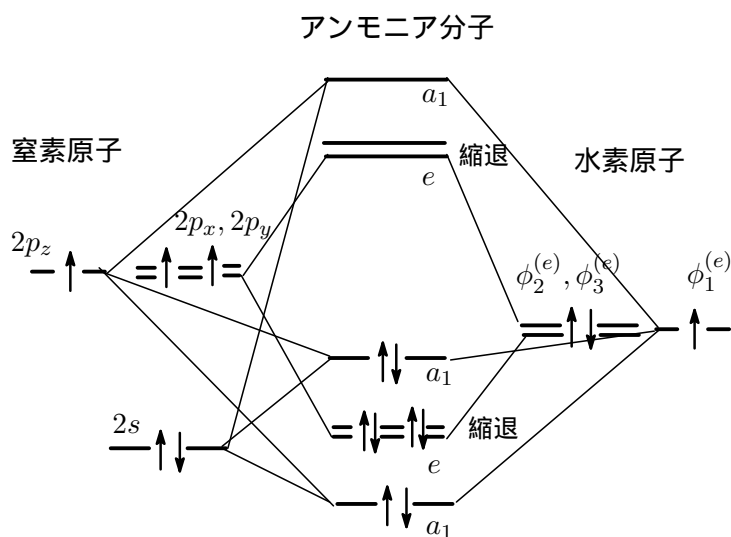


図 6.4: NH<sub>3</sub> の分子軌道とエネルギー準位

## 6.4 π 電子系

### A. ブタジエン

LCAO Hückel 近似 ヒュッケル近似を使ったブタジエンの π 電子の分子軌道計算は大抵のテキストに載っていますが、簡単にレビューしておきます。分子軌道を各炭素原子の  $2p_z$  軌道 ( $\phi_i$ ) の 1 次結

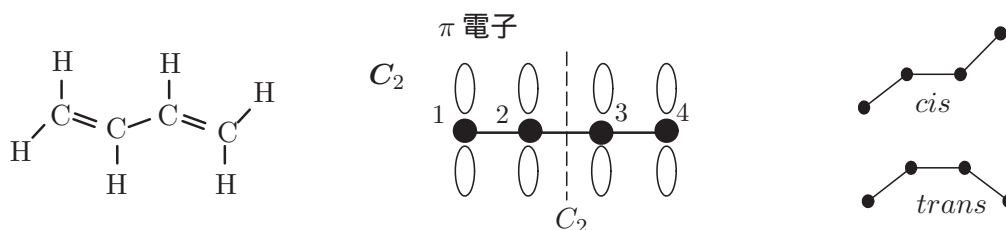


図 6.5: ブタジエンの骨格と π 電子

合をとり

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (6.28)$$

とし、各 C 原子につき 1 個、合計 4 個の π 電子の系からなります。永年方程式は

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta &= 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \quad (6.29)$$

永年行列式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.30)$$



4 次の行列式を解いて  $E$  を求め, (6.29) に代入して係数  $c_i$  を求めます。その結果, ブタジエンのエネルギー準位とそれに属する分子軌道はエネルギー準位の高い方から書くと<sup>50</sup>

$$\begin{cases} E_4 = \alpha - 1.618\beta & \psi_4 = 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4 \\ E_3 = \alpha - 0.618\beta & \psi_3 = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4 \\ E_2 = \alpha + 0.618\beta \quad \uparrow\downarrow & \psi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4 \\ E_1 = \alpha + 1.618\beta \quad \uparrow\downarrow & \psi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4 \end{cases} \quad (6.31)$$

となります。

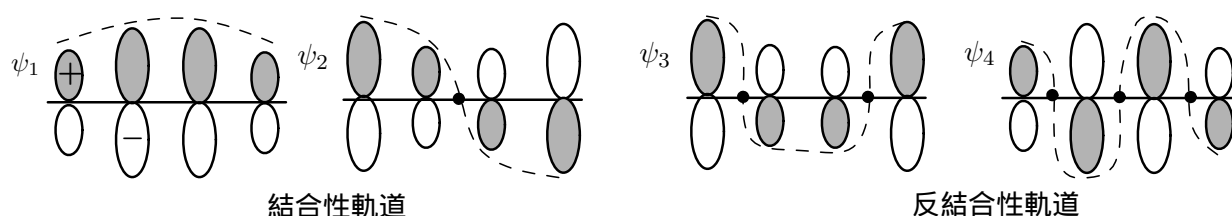


図 6.6: ブタジエンの分子軌道

ブタジエンに群論を適用 ブタジエンにはシス型とトランス型がありますが,  $\pi$  電子系にのみ注目すれば直線分子と見做すことができ  $C_2 = \{E, C_2\}$  の対称性を持ちます。対称操作で位置を変えない原子の数を  $N_R$  とするとブタジエンの指標は  $\chi(E) = 4, \chi(C_2) = 0$  となります。

$C_2$	$E$	$C_2$	$C_2$	$E$	$C_2$
$N_R$	4	0	$A$	1	1
$\chi(R)$	4	0	$B$	1	-1
					$z, R_x$
					$x, y, R_x, R_y$

(4.7) より, 点群  $C_2$  の指標表を使って既約表現に簡約すると

$$D(R) = 2A + 2B$$

となり, 2 種類の 1 次元既約表現が得られ, 2 種類の非縮退の固有状態が存在することが分かります。射影演算子を原子軌道  $\phi_1, \phi_2$  にさせると

$$\begin{cases} P^{(A)}\phi_1 = \frac{1}{2}(E + C_2)\phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4) \\ P^{(A)}\phi_2 = \frac{1}{2}(E + C_2)\phi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3) \\ P^{(B)}\phi_1 = \frac{1}{2}(E - C_2)\phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4) \\ P^{(B)}\phi_2 = \frac{1}{2}(E - C_2)\phi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3) \end{cases} \quad (6.32)$$

となり, これから規格化した対称軌道として

$$\begin{aligned} A &: \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4), & \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3) \\ B &: \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4), & \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) \end{aligned} \quad (6.33)$$

<sup>50</sup> 共鳴積分  $\beta < 0$

が得られます。異なる既約表現に属するハミルトニアン of 行列要素はゼロとおいた永年行列式は

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - E & H_{34} \\ 0 & 0 & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.34)$$

ただし

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j d\tau \rightarrow \begin{cases} H_{11} = \int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{44}) = \alpha \\ H_{12} = \int \varphi_1 H \varphi_2 d\tau = \frac{1}{2}(H_{12} + H_{13} + H_{42} + H_{43}) = \beta \\ H_{21} = H_{12} = \beta \\ H_{22} = \int \varphi_2 H \varphi_2 d\tau = \frac{1}{2}(H_{22} + H_{23} + H_{32} + H_{33}) = \alpha + \beta \\ H_{33} = \int \varphi_3 H \varphi_3 d\tau = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{44}) = \alpha \\ H_{34} = H_{43} = \int \varphi_3 H \varphi_4 d\tau = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{44}) = \beta \\ H_{44} = \int \varphi_4 H \varphi_4 d\tau = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{44}) = \alpha - \beta \end{cases}$$

これを (6.34) に入れて簡略化した永年行列式を解くと,  $\lambda = (\alpha - E)/\beta$  として

$$\begin{aligned} A: & \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (\alpha - E)/\beta & 1 \\ 1 & (\alpha - E)/\beta + 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda + 1 \end{vmatrix} = 0 \\ B: & \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (\alpha - E)/\beta & 1 \\ 1 & (\alpha - E)/\beta - 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda - 1 \end{vmatrix} = 0 \end{aligned}$$

これから

$$\begin{cases} A: \lambda = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = 0.618, \quad -1.618 \\ B: \lambda = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, \quad -0.618 \end{cases} \quad (6.35)$$

ところで簡略化した永年行列式は (6.33) の表現  $A, B$  に属する対称軌道性

$$A: \begin{cases} c_1(H_{11} - E) + c_2 H_{12} = 0 \\ c_1 H_{21} + c_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases} \quad (6.36)$$

$$B: \begin{cases} c_3(H_{33} - E) + c_4 H_{34} = 0 \\ c_3 H_{43} + c_4(H_{44} - E) = 0 \end{cases} \quad (6.37)$$

の永年行列式にあたります。したがって, ブタジエンの分子軌道は次の2つ

$$\psi^{(a)} = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{c_1(\phi_1 + \phi_4) + c_2(\phi_2 + \phi_3)\} \quad (6.38)$$

$$\psi^{(b)} = c_3 \varphi_3 + c_4 \varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{c_3(\phi_1 - \phi_4) + c_4(\phi_2 - \phi_3)\} \quad (6.39)$$

で表せ,  $\psi^{(a)}, \psi^{(b)}$  からそれぞれ 2 個の合計 4 つのエネルギー準位が得られることとなります。係数  $c_i$  は上で求めた  $\lambda$  の数値を (6.36), (6.37) に入れ, 規格化条件  $c_1^2 + c_2^2 = 1, c_3^2 + c_4^2 = 1$  を課して求めていくと

$$A : \begin{cases} c_1\lambda + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2(\lambda + 1) = 0 \end{cases} \quad B : \begin{cases} c_3\lambda + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4(\lambda + 1) = 0 \end{cases}$$

$$c_2 = -c_1\lambda, \quad c_1^2 + c_2^2 = (1 + \lambda^2)c_1^2 = 1$$

$$\therefore c_1 = 1/\sqrt{1 + \lambda^2} \quad \begin{cases} \lambda = -1.618 & c_1 = 0.526, c_2 = 0.851 & E = \alpha + 1.618\beta \\ \lambda = 0.618 & c_1 = 0.851, c_2 = -0.526 & E = \alpha - 0.618\beta \end{cases}$$

$$c_4 = -c_3\lambda, \quad c_3^2 + c_4^2 = (1 + \lambda)^2 c_3^2 = 1$$

$$\therefore c_3 = 1/\sqrt{1 + \lambda^2} \quad \begin{cases} \lambda = 1.618 & c_3 = 0.372, c_4 = -0.602 & E = \alpha - 1.618\beta \\ \lambda = -0.618 & c_3 = 0.602, c_4 = 0.372 & E = \alpha + 0.618\beta \end{cases}$$

したがって各エネルギー準位とその分子軌道関数は

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1.618\beta & \psi_1^{(a)} = 0.372(\phi_1 + \phi_4) + 0.601(\phi_2 + \phi_3) \\ E_2 = \alpha + 0.618\beta & \psi_2^{(b)} = 0.602(\phi_1 - \phi_4) + 0.372(\phi_2 - \phi_3) \\ E_3 = \alpha - 0.618\beta & \psi_3^{(a)} = 0.602(\phi_1 + \phi_4) - 0.372(\phi_2 + \phi_3) \\ E_4 = \alpha - 1.618\beta & \psi_4^{(b)} = 0.372(\phi_1 - \phi_4) - 0.602(\phi_2 - \phi_3) \end{cases} \quad (6.40)$$

となります。これは (6.31) と一致します。

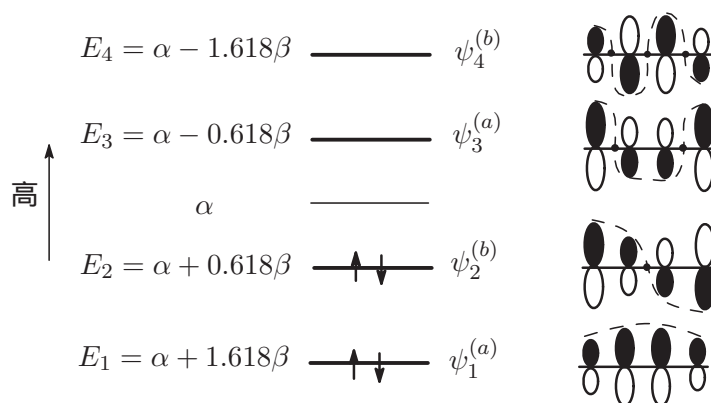


図 6.7: ブタジエンのエネルギー準位と MO

## B) シクロブタジエン

LCAO Hückel 近似 シクロブタジエンの  $\pi$  電子分子軌道を各 C 原子の  $2p_z$  軌道の 1 次結合で表し

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (6.41)$$

と近似すると次の永年方程式が得られます。

$$\begin{aligned}
 c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + c_3(H_{13} - ES_{13}) + c_4(H_{14} - ES_{14}) &= 0 \\
 c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + c_3(H_{23} - ES_{23}) + c_4(H_{24} - ES_{24}) &= 0 \\
 c_1(H_{31} - ES_{31}) + c_2(H_{32} - ES_{32}) + c_3(H_{33} - ES_{33}) + c_4(H_{34} - ES_{34}) &= 0 \\
 c_1(H_{41} - ES_{41}) + c_2(H_{42} - ES_{42}) + c_3(H_{43} - ES_{43}) + c_4(H_{44} - ES_{44}) &= 0
 \end{aligned} \tag{6.42}$$

ヒュッケル近似を使えばこの永年行列式は容易に解くことができ

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \frac{1}{\beta} \begin{vmatrix} \lambda & 1 & 0 & 1 \\ 1 & \lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \lambda & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = \frac{1}{\beta} \lambda^2 (\lambda^2 - 4) = 0$$

$\therefore \lambda = 0, \lambda = \pm 2$  (ただし  $\lambda = (\alpha - E)/\beta$ )

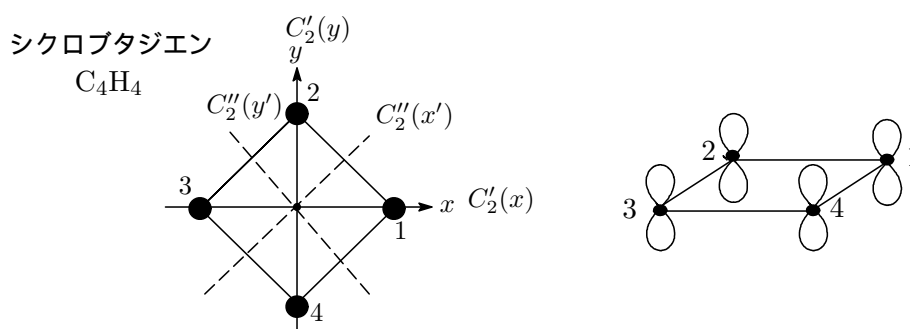


図 6.8: シクロブタジエン

これから 3 つのエネルギー準位が得られ, 各エネルギー準位に属する  $\pi$  電子の分子軌道関数は

- $E = \alpha + 2\beta$ :  $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{2}$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad (\text{結合性軌道}) \tag{6.43}$$

- $E = \alpha$ :  $c_1 = -c_3, c_2 = c_4 = 0$  または  $c_1 = c_3 = 0, c_2 = -c_4$  (2 重縮退)

$$\begin{cases} \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4) \end{cases} \quad (\text{非結合性軌道}) \tag{6.44}$$

- $E = \alpha - 2\beta$ :  $c_1 = c_3 = \frac{1}{2}, c_2 = c_4 = -\frac{1}{2}$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \quad (\text{反結合性軌道}) \tag{6.45}$$

と求められます。クーロン積分  $\alpha$ , 共鳴積分  $\beta$  はいずれも負の値をとるので,  $\pi$  電子のエネルギー準位は低い方から  $\alpha + 2\beta, \alpha, \alpha - 2\beta$  の順となり, また,  $E = \alpha$  の準位に属する分子軌道関数は  $\psi_2$  と  $\psi_3$  の

2個で2重縮退しています。ちなみに $\pi$ 電子軌道を構成している各原子軌道関数の正負の符号と空間的な対称性に注目してみると、縮退が起こるのは図6.9に示すようにシクロブタジエンの空間的な対称性によるものであることがわかります。鎖状構造のブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ では縮退はありません。

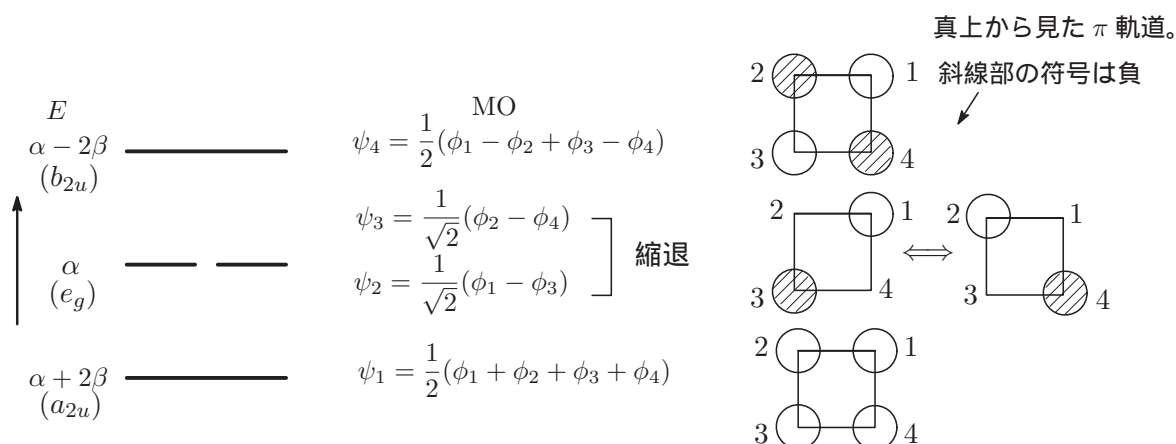


図 6.9: シクロブタジエンの $\pi$ 電子エネルギー準位とMO

4個の $\pi$ 電子はパウリの排他原理に従ってエネルギー準位の低い方から順に詰まっていきます。ただし、 $E = \alpha$ の準位は2重縮退しているので、図6.10に示すようにAのスピンの配置をとります。

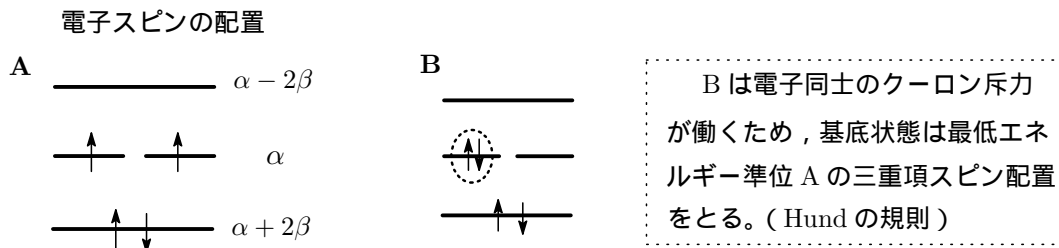


図 6.10: 電子スピンの配置

ところで、量子力学によれば、縮退準位の固有関数にはいろいろな表し方があり、(6.44)の $\psi_2$ と $\psi_3$ の代わりにこれらの勝手な一次結合を選ぶことができます。例えば係数が複素数となるようなもの

$$\begin{aligned}\psi'_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + i\psi_3) = \frac{1}{2}\{(\phi_1 - \phi_3) + i(\phi_2 - \phi_4)\} \\ \psi'_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - i\psi_3) = \frac{1}{2}\{(\phi_1 - \phi_3) - i(\phi_2 - \phi_4)\}\end{aligned}\quad (6.46)$$

をとっても構いません。これらは規格直交な関数系 $\{\psi_2, \psi_3\}$ から別の規格直交系 $\{\psi'_2, \psi'_3\}$ へのユニタリ変換となっています。

$$\begin{pmatrix} \psi'_2 \\ \psi'_3 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix}, \quad U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} : \text{ユニタリ行列} \quad UU^\dagger = 1$$

シクロブタジエンに群論を適用 シクロブタジエンは点群  $D_{4h} = \{E, 2C_4, C_2, 2C'_2, 2C''_2, I, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$  に属し,  $D_{4h}$  の指標は対称操作  $R$  によって位置を変えない原子の数  $N_R$  に着目すれば

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$I$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$N_R$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
$\chi(R)$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0

と書けます<sup>51</sup>。そこで, 点群  $D_{4h}$  の指標表

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$I$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

表 6.2:  $D_{4h}$  指標表

を使って既約分解すると, (4.9) より

$$\begin{cases} c_{A_{2u}} = \frac{1}{16}(1 \times 1 \times 4 + 2 \times (-1) \times (-2) + 1 \times (-1) \times (-4) + 2 \times 1 \times 2) = 1 \\ c_{B_{2u}} = \frac{1}{16}(1 \times 1 \times 4 + 2 \times (-1) \times (-2) + 1 \times (-1) \times (-4) + 2 \times 1 \times 2) = 1 \\ c_{E_g} = \frac{1}{16}(1 \times 2 \times 4 + 1 \times (-2) \times (-4)) = 1 \\ \text{else } c_\alpha = 0 \end{cases}$$

となり

$$D = A_{2u} + B_{2u} + E_g \quad (6.47)$$

が得られます<sup>52</sup>。これからシクロブタジエンの  $\pi$  電子エネルギー準位は 3 個あり, その内の  $E_g$  は 2 重縮退していることが分かります。これは先ほど得た結果と完全に一致します。エネルギーの値や分子軌道の具体的な形については一切触れずに, 分子の対称性だけからこの結論が得られるというのが群論の威力ですね!

<sup>51</sup>  $\sigma_h$  では  $N_R = 4$  ですが  $2p_z$  軌道の符号が変わるのでマイナス符号が付きます。

<sup>52</sup> 分子中の対称中心を通る反転によって分子軌道の位相が変化しない場合, MO は偶 (g, ドイツ語: gerade) 対称性を持つと言われる。分子中の対称中心を通る反転によって分子軌道の位相が変化する場合, MO は奇 (u, ドイツ語: ungerade) 対称性を持つと言われる。Wiki

シクロブタジエンの点群は  $D_{4h}$  ですが，その既約表現の基底関数となる原子軌道関数の数は4個にすぎないので，対称要素が4個の部分群  $C_4 = \{E, C_4, C_2, C_4^3\}$  として取り扱うことにします（注）。

	$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$
$A$	1	1	1	1	1
$B$	1	-1	1	-1	-1
$E$	1	$i$	-1	$-i$	$-i$
	1	$-i$	-1	$i$	$i$

$C_4$  の射影演算子を  $\phi_1$  に作用させると

$$\begin{aligned}
 P^{(A)}\phi_1 &= \frac{1}{4}(E + C_4 + C_2 + C_4^3)\phi_1 = \frac{1}{4}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \\
 P^{(B)}\phi_1 &= \frac{1}{4}(E - C_4 + C_2 - C_4^3)\phi_1 = \frac{1}{4}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\
 P_1^{(E)}\phi_1 &= \frac{1}{4}(E + iC_4 - C_2 - iC_4^3)\phi_1 = \frac{1}{4}\{(\phi_1 - \phi_3) + i(\phi_2 - \phi_4)\} \\
 P_2^{(E)}\phi_1 &= \frac{1}{4}(E - iC_4 - C_2 + iC_4^3)\phi_1 = \frac{1}{4}\{(\phi_1 - \phi_3) - i(\phi_2 - \phi_4)\}
 \end{aligned} \tag{6.48}$$

となり，各分子軌道を規格化して

$$A: \quad \psi^{(a)} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \tag{6.49}$$

$$E: \quad \begin{cases} \psi_1^{(e)} = \frac{1}{2}\{(\phi_1 + \phi_3) + i(\phi_2 - \phi_4)\} \iff \psi_1^{(e)'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \\ \psi_2^{(e)} = \frac{1}{2}\{(\phi_1 - \phi_3) - i(\phi_2 - \phi_4)\} \iff \psi_2^{(e)'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4) \end{cases} \tag{6.50}$$

$$B: \quad \psi^{(b)} = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \tag{6.51}$$

が得られます。LCAO 近似で得られた分子軌道関数 (6.43),(6.44),(6.45),(6.46) と一致します。このように直接分子軌道が先に求められました。各分子軌道に対応するエネルギー値は  $E = \int \psi H \psi d\tau$  であたえられるので

$$\begin{aligned}
 A &: E = \frac{1}{4} \int \psi^{(a)} H \psi^{(a)} d\tau = \frac{1}{4}(4\alpha + 8\beta) = \alpha + 2\beta \\
 E &: E = \frac{1}{2} \int \psi_1^{(e)'} H \psi_1^{(e)'} d\tau = \frac{1}{2}(\alpha + \alpha) = \alpha \\
 B &: E = \frac{1}{4} \int \psi^{(b)} H \psi^{(b)} d\tau = \frac{1}{4}(4\alpha - 8\beta) = \alpha - 2\beta
 \end{aligned} \tag{6.52}$$

注： $D_{4h}$  の射影演算子ではなくその部分群  $C_4$  の射影演算子を使うことに“？”を感じられるかも知れませんが，その理由を以下に説明しておきます。(2.2) で示したように点群  $D_{4h}$  は  $D$  と  $C_i$  の直積で与えられます。

$$D_{4h} = D_4 \times C_i \quad (\equiv D_4 + ID_4) \quad C_i = \{E, I\} \quad I: \text{反転}$$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$I$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$D_4$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$ID_4$						$I$	$2IC_4$	$IC_2$	$2IC_2'$	$2IC_2''$

( $S_4 = IC_4$ ,  $\sigma_h = IC_2$ , etc)

さらに,  $D_4 = C_4 + C_2'(x)C_4$

$D_4$	$E$	$C_4$	$C_4^3$	$C_2$	$C_2'(x)$	$C_2'(y)$	$C_2''(x')$	$C_2''(y')$
$C_4$	$E$	$C_4$	$C_4^3$	$C_2$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$C_2'(x)C_4$					$C_2'(x)$	$C_2'(x)C_4$	$C_2'(x)C_4^3$	$C_2'(x)C_2$

上の表から分かるように,  $D_{4h}$  から反転  $I$  が関係する元を除くと群は  $D_4$  に下がり, さらにこの  $D_4$  からダッシュのついた覆転軸<sup>53</sup>を消すと群  $C_4$  となります。これらの既約表現の間には次の関係があります。

$D_{4h}$		$\rightarrow$	$D_4$		$\rightarrow$	$C_4$	
$A_{1g}$	$A_{1u}$	$\rightarrow$	$A_1$	$\rightarrow$	$A$		
$A_{2g}$	$A_{2u}$	$\rightarrow$	$A_2$	$\nearrow$			
$B_{1g}$	$B_{1u}$	$\rightarrow$	$B_1$	$\rightarrow$	$B$		
$B_{2g}$	$B_{2u}$	$\rightarrow$	$B_2$	$\nearrow$			
$E_g$	$E_u$	$\rightarrow$	$E$	$\rightarrow$	$E^1$		
						$E^2$	

表 6.3: 既約表現の関係

つまり, 何がしたいのかというと, 部分群  $C_4$  の既約表現の基底, 例えば  $\psi^{(a)}$  は  $D_{4h}$  の既約表現  $A_{1g,1u}, A_{2g,2u}$  のいずれかの基底になっているということで,  $D_{4h}$  の部分群である  $C_4$  の射影演算子を使って分子軌道関数を求めてもそれは系の対称性を保持しているということです。分子の正確な点群の対称性を用いるのではなく部分群を用いるやり方は煩雑さも省けて大変便利です。//

### C) ベンゼン

ベンゼンの  $\pi$  電子準位を求めていきます。ベンゼンは点群  $D_{6h}$  に属していますが, 基底となる原子軌道関数の数は6個にすぎないので, 対称要素を6個もつ部分群  $C_6$  として取り扱うことにします。

$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$
$A$	1	1	1	1	1	1
$B$	1	-1	1	-1	1	-1
$E_1$	1	$\omega$	$-\omega^*$	-1	$-\omega$	$\omega^*$
	1	$\omega^*$	$-\omega$	-1	$-\omega^*$	$\omega$
$E_2$	1	$-\omega^*$	$-\omega$	1	$-\omega^*$	$-\omega$
	1	$-\omega$	$-\omega^*$	1	$-\omega$	$-\omega^*$
$\chi(R)$	6	0	0	0	0	0

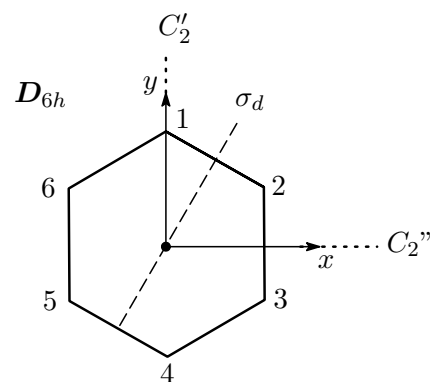


図 6.11: ベンゼン

$C_6$  の単純指標  $\chi(R)$  を上表に示しました。これは対称操作で位置を変えない原子の数に注目すればすぐに得られます。既約分解すると

$$D = A + B + E_1 + E_2 \quad (6.53)$$

<sup>53</sup>主軸 ( $z$ ) に垂直で, そのまわりの回転は覆転と呼ばれます。  $C_2'(x), C_2'(y), C_2''(x'), C_2''(y')$  は覆転。



となり，ベンゼンの  $\pi$  電子準位は  $A, B, E_1, E_2$  の 4 個あり，そのうち  $E_1, E_2$  の 2 個はいずれも 2 重縮退していることが分かります。 $C_6$  の射影演算子を  $\phi_1$  に作用させ，得られる対称軌道を規格化すると分子軌道関数は次のようになります。

$$\begin{aligned}
 A &: \psi^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\
 B &: \psi^{(b)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \\
 E_1 &: \begin{cases} \psi_1^{(e_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \omega\phi_2 - \omega^*\phi_3 - \phi_4 - \omega\phi_5 + \omega^*\phi_6) \\ \psi_2^{(e_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \omega^*\phi_2 - \omega\phi_3 - \phi_4 - \omega^*\phi_5 + \omega\phi_6) \end{cases} \\
 E_2 &: \begin{cases} \psi_1^{(e_2)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \omega^*\phi_2 - \omega\phi_3 + \phi_4 - \omega^*\phi_5 - \omega\phi_6) \\ \psi_2^{(e_2)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \omega\phi_2 - \omega^*\phi_3 + \phi_4 - \omega\phi_5 - \omega^*\phi_6) \end{cases}
 \end{aligned} \tag{6.54}$$

縮退準位の分子軌道関数は複素数<sup>54</sup>を係数として含むので，同じ準位の軌道関数の適当な 1 次結合をとれば実数係数にすることができます<sup>55</sup>。

$$E_1 : \begin{cases} \psi_1^{(e_1)'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 + \psi_4) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) \\ \psi_2^{(e_1)'} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_3 - \psi_4) = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) \end{cases} \tag{6.55}$$

$$E_2 : \begin{cases} \psi_1^{(e_2)'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_5 + \psi_6) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\ \psi_2^{(e_2)'} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_5 - \psi_6) = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \end{cases} \tag{6.56}$$

各分子軌道に対するエネルギー値は

$$\begin{cases} A &: E = \int \psi^{(a)} H \psi^{(a)} d\tau = \frac{1}{6}(6\alpha + 12\beta) = \alpha + 2\beta \\ B &: E = \int \psi^{(b)} H \psi^{(b)} d\tau = \frac{1}{6}(6\alpha - 12\beta) = \alpha - 2\beta \\ E_1 &: E = \int \psi_1^{(e_1)'} H \psi_1^{(e_1)'} d\tau = \frac{1}{4}(\alpha + \beta) = \alpha + \beta \\ E_2 &: E = \int \psi_2^{(e_2)'} H \psi_2^{(e_2)'} d\tau = \frac{1}{4}(4\alpha - 4\beta) = \alpha - \beta \end{cases} \tag{6.57}$$

なお，縮退準位は同じエネルギー値となるので計算の簡単な方の MO をとりました。

<sup>54</sup> $\omega = \exp(2\pi i/6) = \cos(2\pi/6) + i \sin(2\pi/6)$ ,  $\omega\omega^* = 1$ ,  $\omega + \omega^* = 1$ ,  $\omega - \omega^* = i\sqrt{3}$ ,  $\omega^2 + \omega^{2*} = -1$

<sup>55</sup>ユニタリ変換

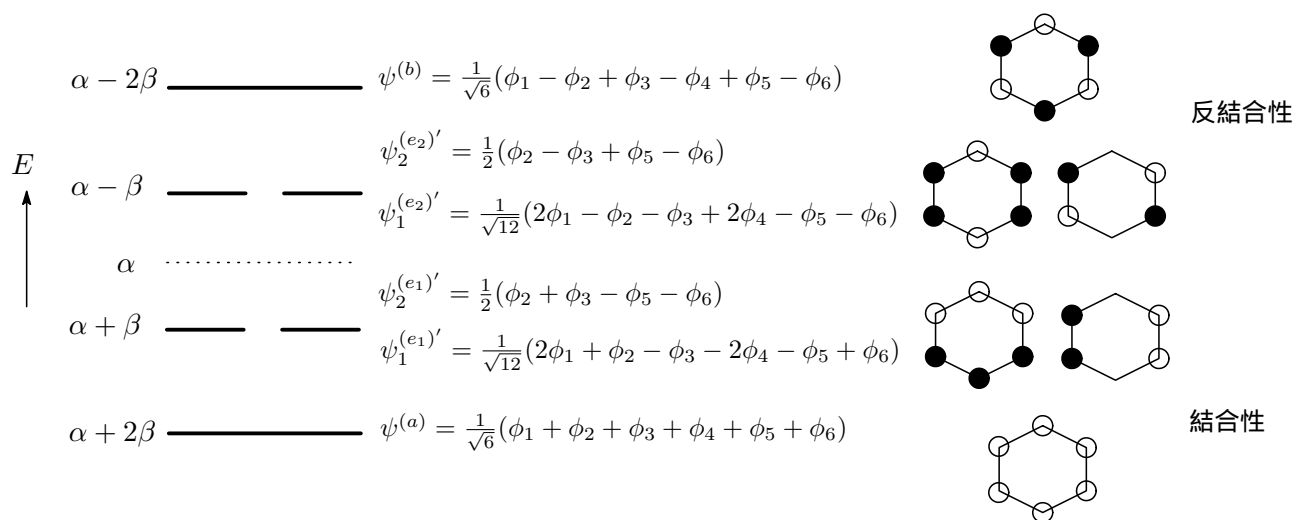


図 6.12: ベンゼンの  $\pi$  電子エネルギー準位と MO

## 参考文献

- [1] 藤永茂・成田進「やさしい群論入門」岩波書店(2001)
- [2] 中島昌男「分子の対称と群論」東京化学同人(1977)
- [3] 大岩正芳「群論と分子」化学同人(1974)
- [4] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝「応用群論」裳華房(S.51)