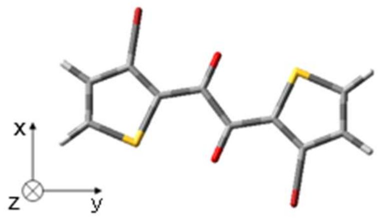
ツイート光化学まとめ（79 - 110）:「指標表の利用例 1」

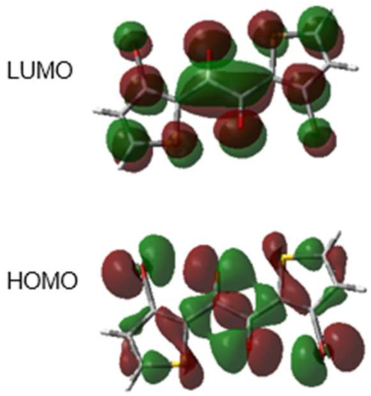
九州大学大学院　理学研究院　化学部門　分光分析化学研究室
宮田潔志

分光分析化学研究室＠九州大学のツイッターアカウント（@SpecChem_Kyushu）で連載？している在宅学習応援企画「#ツイート光化学」のまとめです。

79.’
一つ実践演習をしてみましょう！

最近報告された、この 1,2-ジケトン誘導体の HOMO-LUMO 遷移が許容か禁制か判断してください。点群は C2h で、指標表も用意しました。
なお、ちょっと見えにくいかもですが、LUMO は分子の平面の上下で位相が反転しており、HOMO は反転していません。





C_{2h}の指標表

	E	$C_2(z)$	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x,y

Tani, Komura, Ogawa, *Chem. Comm.* 2020
DOI: 10.1039/D0CC01949F

80.’

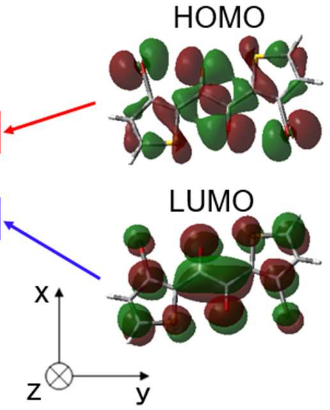
それぞれの軌道が、どの対称性に属するか見極めます。

σ_h（分子平面に対する反転）と C_2（180 度面内回転）がイメージしやすいと思うのでこれで絞り込みます。どちらも C_2 操作には不変なので a_g か b_g の二択になり、σ_h の操作で HOMO は a_g, LUMO は b_g に属すると判断できます。

C_{2h}の指標表

	E	$C_2(z)$	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x,y

Tani, Komura, Ogawa, *Chem. Comm.* 2020
DOI: 10.1039/D0CC01949F



81.’

一方、電場は x 軸,y 軸であれば b_u, z 軸は b_g の対称性です。

遷移強度の積分を考えてやると、どの電場が来ても、積分の中身（三つの対称性の積）が全対称 a_g になりません（80 の指標表参照）。

従って、この分子の平面構造時の HOMO-LUMO 遷移は「禁制」ということになります。

$\mathbf{a_u} \otimes$ $\mathbf{a_u}$ (z軸) or $\mathbf{b_u}$ (x,y軸) $\otimes\ \mathbf{a_g} = \mathbf{a_g}$ (z軸の場合) 許容！！

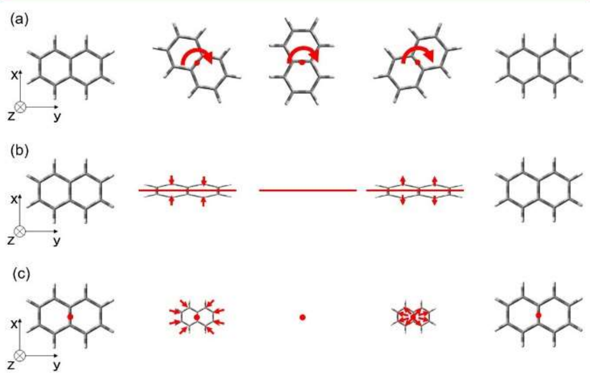
$$\int \phi^*_{\mathrm{LUMO}} \quad e\hat{r} \quad \phi_{\mathrm{HOMO}} \quad d\tau \neq 0$$

82.

指標表を使いこなすためには、対称操作をある程度知る必要があります。

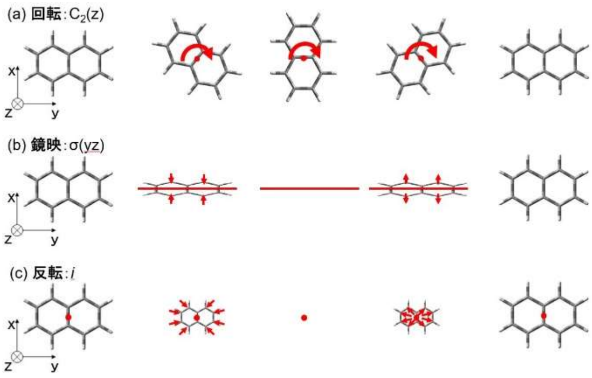
対称操作とは、操作の前後で見かけ上変化がない操作のことです。
例えばナフタレンであれば、(a)z 軸周りに 180 度回転させたり、(b)yz 平面で鏡映させたり、(c)中心から点対称に反転させても見かけ同じです。

点群と対称操作



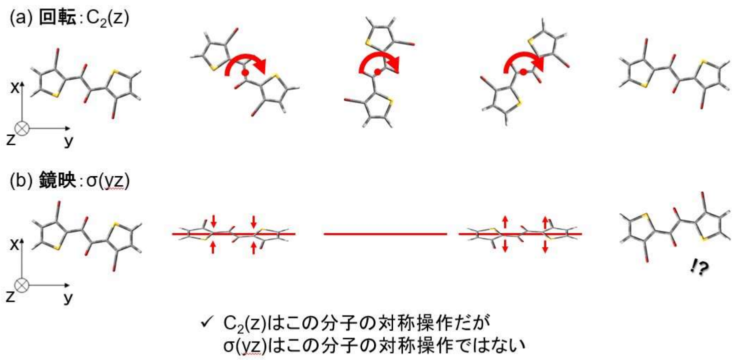
83.
(a)を、z 軸周りの 180 度回転（2 回対称）操作ということで、C_2(z)
(b)を、yz 平面に対する鏡映操作ということで、σ(yz)
(c)を、反転操作(inversion)ということで、i
と表記します。

しかし図を頑張ってはみたけどわかりにくいですね…
意味不明に感じる点は遠慮なくリプください。



84.
さて、以前登場した 1,2 ジケトン誘導体は、C_2(z)操作に対しては変化なしですが、σ(yz)操作に対しては、元の形に戻りません。

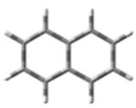
この分子に対しては C_2(z)は対称操作ですが、σ(yz)は対称操作ではないということです。どうも分子の形によって対称操作の数や種類が異なりそうです。



85.
どのような対称操作が存在するかは、分子がどの点群に属するかわかればわかります。具体的には、指標表の一列目に列挙されています。

ナフタレンは D2h, 1,2-ジケトン誘導体は C2h という点群に属します。
なお、対称性がよい点群ほど、対称操作が多くなり大きい指標表となります。

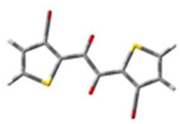
点群: D_{2h}



D_{2h}の指標表

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
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	

点群: C_{2h}



C_{2h}の指標表

	E	$C_2(z)$	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x,y

*誤植修正済み

86.
では、分子の点群をどう判断するか。例えば物化の教科書を開くと、こちらのフローチャートに従えば、どんな分子でも点群が判断できると書いてます。確かに 1,2-ジケトン誘導体は C_2h になりました。

しかし、この方法はわかりにくいと感じる人も多いと思います。私もそうでした。

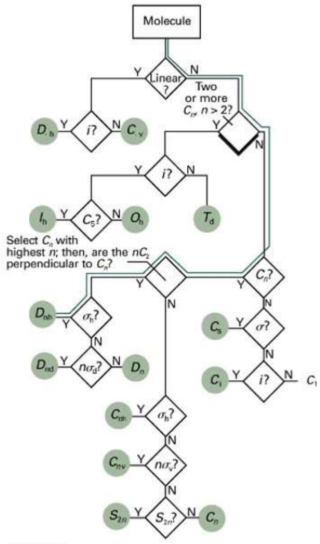
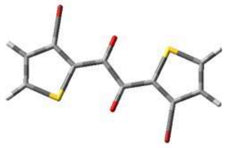


Figure 12-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

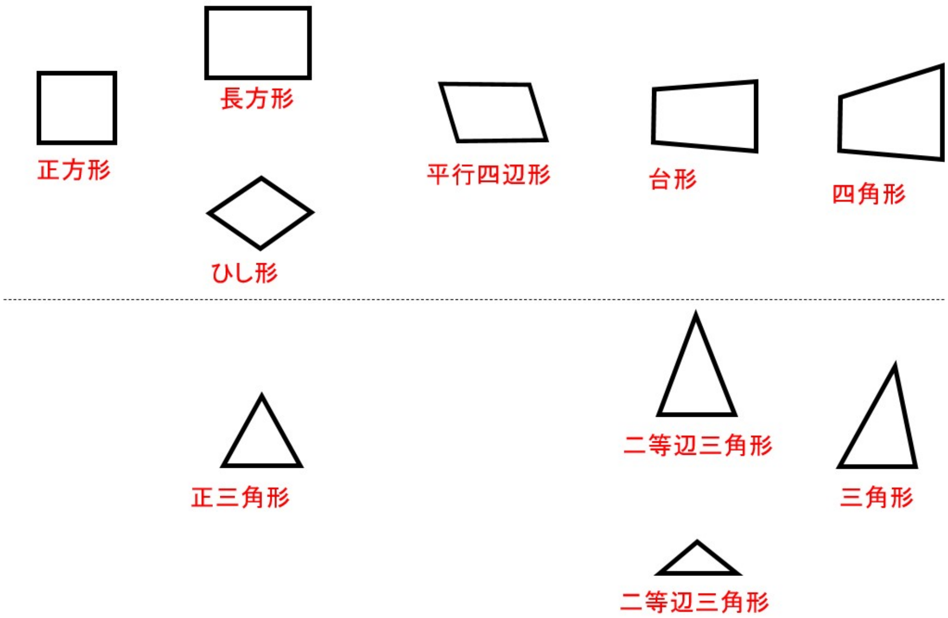


(1) 直線ではない
(2) n>2のCnは一本以下
(3) C_2
(4) 最大のC_nであるC_2に垂直なC_nはない
(5) σ_hがある

→点群はC_{2h}

87.
代わりに、典型的な形の点群をある程度覚えて、それらを眺めながら点群の法則を発見していく形式が自分には合っていたので紹介します。

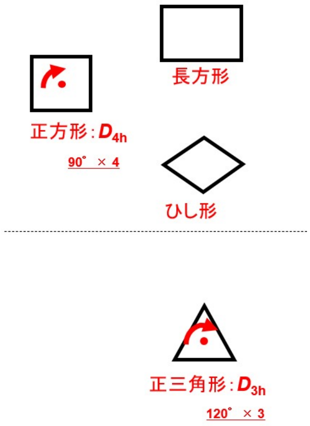
例えば平面型の四角形と三角形については、せいぜい 10 種類くらいです。これを腑に落としながら整理することでだいぶ見通しがよくなります。



88.
この中で最も対称性が高そうなのは、正方形と正三角形です。これらは、それぞれ D4h と D3h という点群に属します。ちなみに、正五角形は D5h、正六角形は D6h です。正 n 角形は 360° /n 度回転に対して対称です。

「正 n 角形は Dnh に属する」

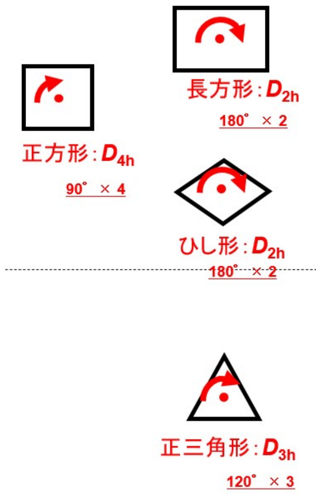
というのはいっそ覚えておくと良いでしょう。



89.
その流れで行くと、次に対称性がよい長方形、ひし形は 360° /2=180° の回転に対しては対称です。ですので、これらが D2h の点群に属するという事実も受け入れやすいのではないでしょうか。

「長方形は D2h」

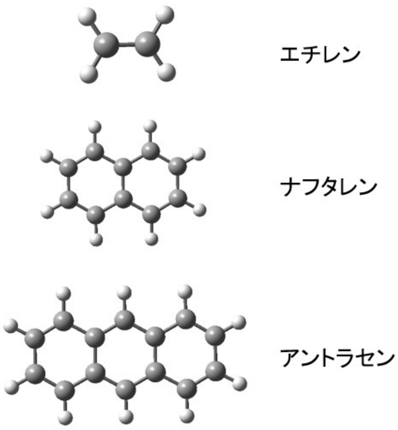
も先ほどのと合わせて覚えておくと良いと思います。



90.
D2h の点群に属する分子をいくつか挙げておきましょう。
例えばエチレン、ナフタレン、アントラセンなど、直感で長方形っぽい分子は大体そうです。具体的には、左右対称かつ上下対称な平面分子は D2h と思って大丈夫です。

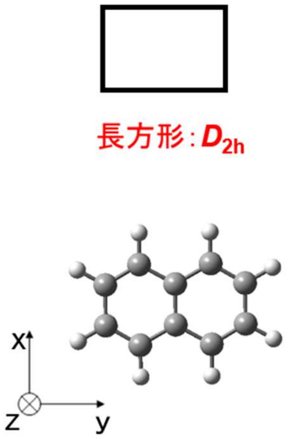
他に好きな D2h の分子があればリプライください！


長方形 : D_{2h}



91.
D2h の点群に属する分子は、全部で 8 つの対称操作を持ちます。

E　: 恒等操作 (何もしない)
C2(z) : z 軸周りに 180° 回転
C2(y) : y 軸周りに 180° 回転
C2(x) : x 軸周りに 180° 回転
i　: 反転操作
σ(xy) : xy 平面で鏡映
σ(xz) : xz 平面で鏡映
σ(yz) : yz 平面で鏡映

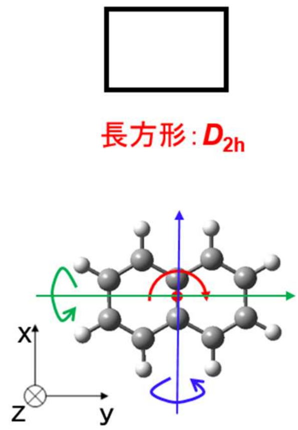


点群D_{2h}の対称操作

E　　: 恒等操作 (何もしない)
$C_2(z)$　: z軸周りに180° 回転
$C_2(y)$　: y軸周りに180° 回転
$C_2(x)$　: x軸周りに180° 回転
i　　: 反転操作
σ(xy)　: xy平面で鏡映
σ(xz)　: xz平面で鏡映
σ(yz)　: yz平面で鏡映

92.
E はあらゆる分子が持つ対称性です。
C2(z), C2(y), C2(x) のイメージはこんな感じです。

なお、i は反転中心を原点として座標を(x,y,z)→(-x,-y,-z)と変換する操作です。
σ(xy)は(x,y,z)→(x,y,-z)
σ(xz)は(x,y,z)→(x,-y,z)
σ(yz)は(x,y,z)→(-x,y,z)
の変換操作ともいえます。

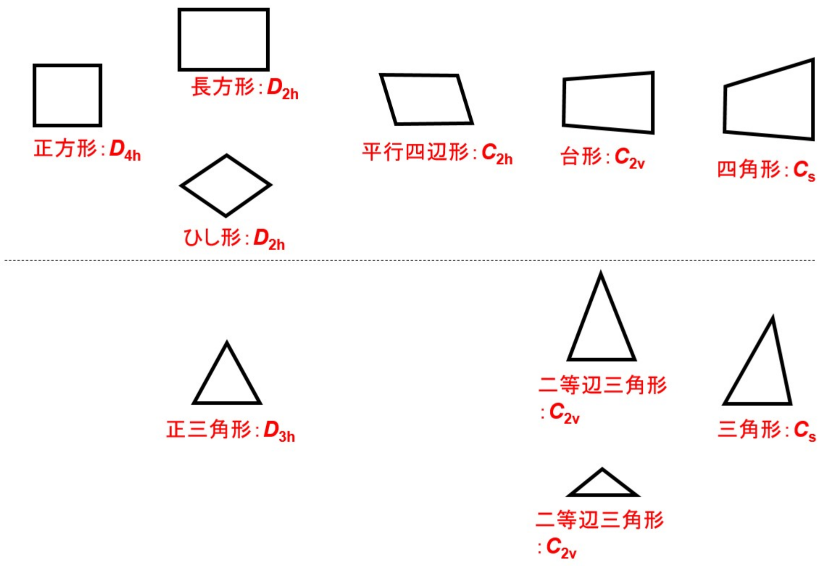


点群D_{2h}の対称操作

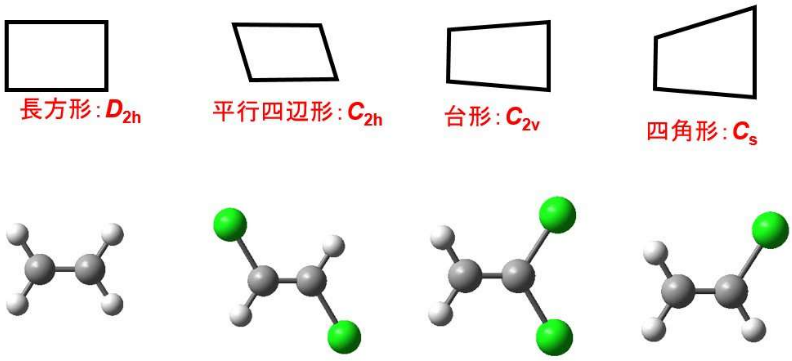
E　　: 恒等操作 (何もしない)
$C_2(z)$　: z軸周りに180° 回転
$C_2(y)$　: y軸周りに180° 回転
$C_2(x)$　: x軸周りに180° 回転
i　　: 反転操作
σ(xy)　: xy平面で鏡映
σ(xz)　: xz平面で鏡映
σ(yz)　: yz平面で鏡映

93.
とりあえず先に、一気に残りの点群を示しておきます。

比べやすいので、ここから先は
長方形（D2h）、平行四辺形（C2h）、台形（C2v）、四角形（Cs）
の 4 つを比較して整理します。



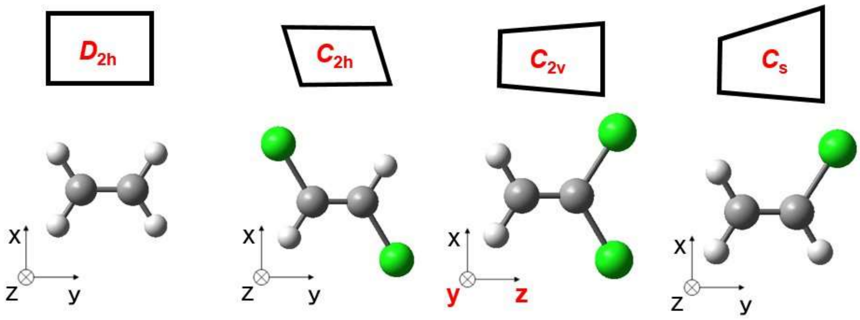
94.
分子で言えば、これらのエチレン誘導体などでイメージして対応させておくと良いかもしれません。



95.
これらの分子が持つ対称操作を一覧にしました。これを見ると、いろいろな発見があります。例えば、

①全て分子平面に鏡映面を持つ
②D2h 以外で反転 i を持てば C2h
③鏡映面の数で分類すると、D2h は 3 つ、C2v は 2 つ、C2h と Cs は 1 つ
④面内 180°回転対称は D2h と C2h だけ

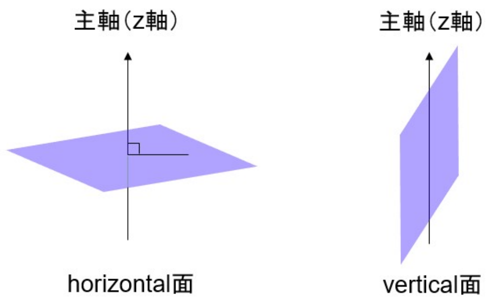
などです。



E	E	E	E
$C_2(z)$	$C_2(z)$		
$C_2(y)$		$C_2(z)$	
$C_2(x)$			
i	i		
σ(xy)	σ_h = σ(xy)	σ_v(xz)	σ_h = σ(xy)
σ(xz)			
σ(yz)		σ_v(yz)	

96.
ちなみに、C2v は軸の定義に注意です。誤植ではありません。

これは「回転対称軸を主軸とよび、z 軸と定義する」という群論のルールに従っている結果ですので、割り切りましょう。



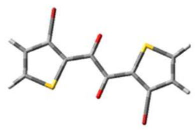
なお、主軸に直交する面を horizontal から"h"，主軸を含む面を vertical から"v"で表現されます。

97.
さて、平面分子についてはややこしいチャートなしで点群の判断ができそうです。
面内の回転対称性と鏡映対称を調べれば、くまなく分類できます。ということで思いついたのがこの宮田の分類表。

この分子も、「平面・2回対称あり・鏡映対称なし」の情報から C2h と即答です。

平面型の分子の点群分類表 （宮田オリジナル）		平面に対して垂直な面に 鏡映対称性があるか？	
		ある	ない
平面内の 回転対称性が あるか？	*n*回対称性あり	D_{nh}	C_{nh}
	回転対称性なし	C_{2v}	C_s

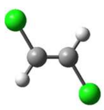
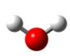
例：

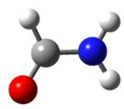
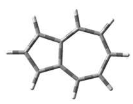
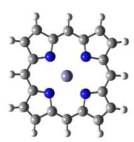


2回対称性あり
鏡映対称性なし ➡ C_{2h}

98.
こと平面分子に限っては、本当にこのやり方はオススメで、慣れてくると見た瞬間に点群が頭に浮かんでくるようになります。

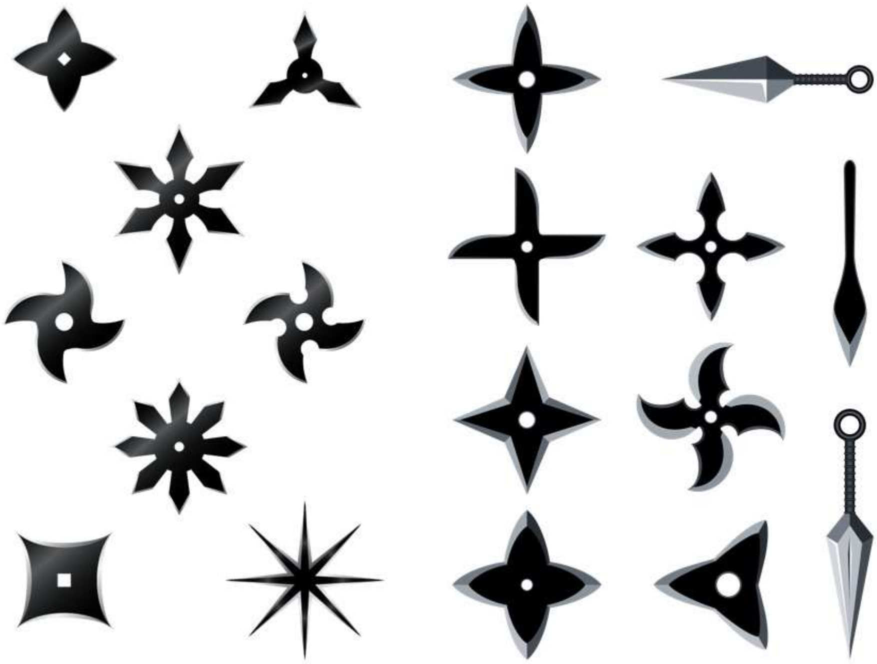
いくつかランダムに選んできた分子で例をお見せするとこんな感じです。

	回転対称	鏡映対称	
	6回	あり	➡ D_{6h}
	なし	あり	➡ C_{2v}
	2回	なし	➡ C_{2h}
	なし	あり	➡ C_{2v}

	回転対称	鏡映対称	
	なし	なし	➡ C_s
	2回	あり	➡ D_{2h}
	なし	あり	➡ C_{2v}
	4回	あり	➡ D_{4h}

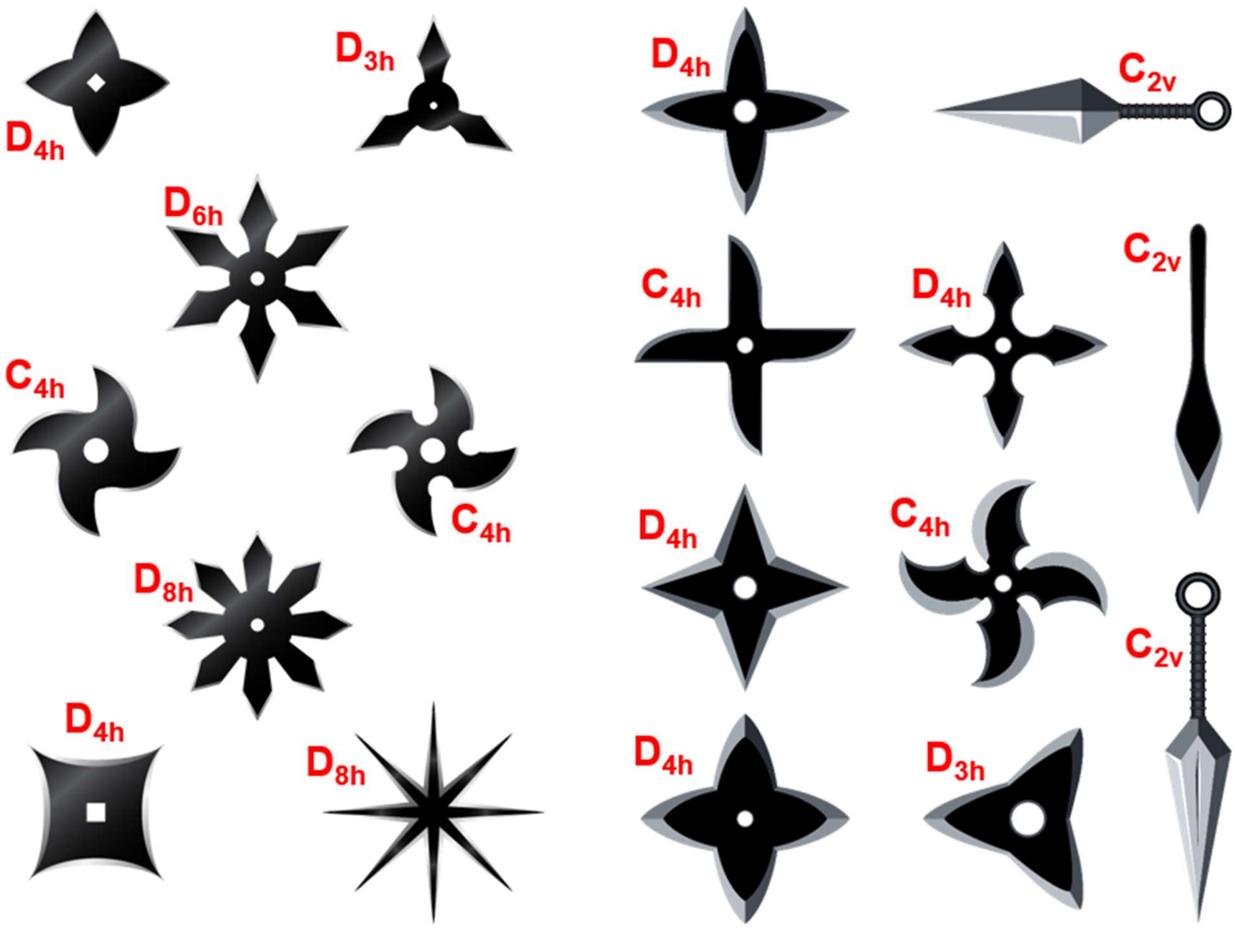
99.
それでは問題です。これらのオブジェクトの点群を判別してください。

1 分以内に全部言えるようになれば、「平面分子の点群判別」免許皆伝です。



（ちなみに宮田の記録は 32.3 秒でした）

100.
手裏剣の点群一覧、こちらです。



100.5
手裏剣は Cnh もしくは Dnh,
くないは C2v。

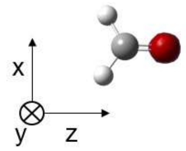
ちなみにさっき気づきましたが、
まきびしは Td（正四面体）ですね！

一番対称性が高い忍具ということになるでしょうか。

101.
いよいよ指標表の使い方の話に進みます。
例として HCHO に注目します。
二等辺三角形なので C2v ですね。

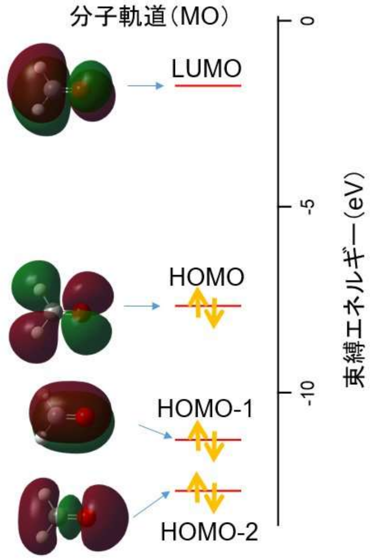
分子の構造の対称性は C2v ですが、MO は MO で多彩な配置を持っているためさらに対称性を考える必要があります。
MO の対称性はその分子が属する点群の指標表を使って整理します。

ホルムアルデヒド(C_{2v})



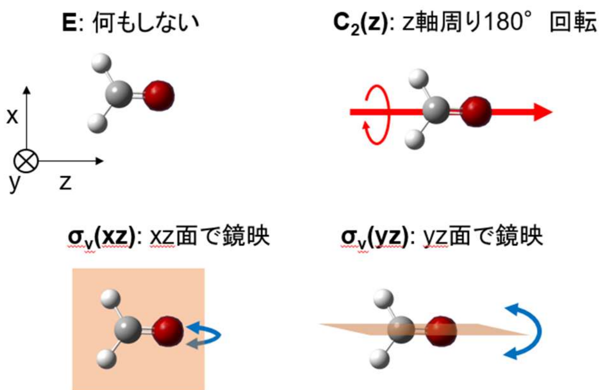
C_{2v}点群の指標表

	E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1



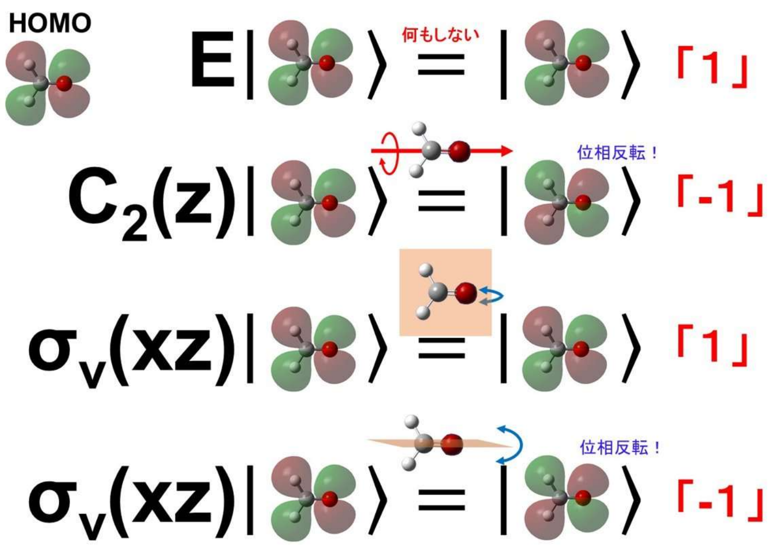
102.
C2v がもつ 4 つの対称操作をおさらいしておきます。恒等操作 E、二回対称 C2(z)、xz 面鏡映、yz 面鏡映の 4 つです。

これらの対称操作を MO に施し、MO の位相がどのように変化するかチェックすることで、その MO がどの対称性に属すか分類できます。



103.
さて、まず HOMO がどんな対称性をもつか考えましょう。
4 つの対称操作を考えて、操作の前後で位相が反転するか調べます。反転しなければ「1（対称）」、反転すれば「-1（逆対称）」です。

E、C2(z)、σv(xz)、σv(yz)についてそれぞれ 1、-1、1、-1 となります。
慣れれば簡単です。



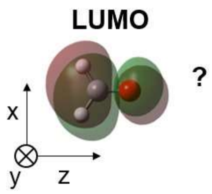
104.
指標表を見てこのパターンに当てはまるものを探してみると「b1」でした。したがって、ホルムアルデヒドの HOMO は b1 と帰属できます。
正式には、b1 の「規約表現」に属する、と言います。

気が向いた人は、同様の手順で LUMO がどの規約表現に属すか考えてみてください。

C_{2v}点群の指標表

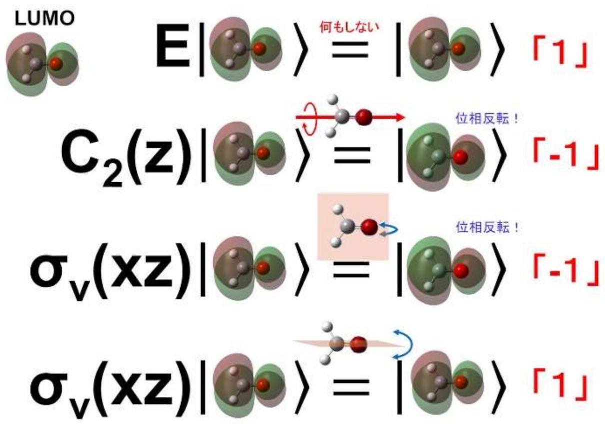
	E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Next question:



105.

LUMO は HOMO とは違った形の軌道で、対称操作に対する結果も少し異なります。LUMO は、E、C2(z)、σv(xz)、σv(yz)についてそれぞれ 1、-1、-1、1 ですね。



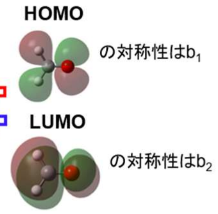
106.

このパターンが当てはまるのは、b2 です。
従って、LUMO は b2 に属します。

次はこの HOMO-LUMO 遷移が光遷移許容かどうか調べましょう。
考えるべきは遷移双極子モーメントでした。
HOMO,LUMO はわかったのですが、もう一つの項、電場の対称性を考えないといけません。

C_{2v}点群の指標表

	E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1



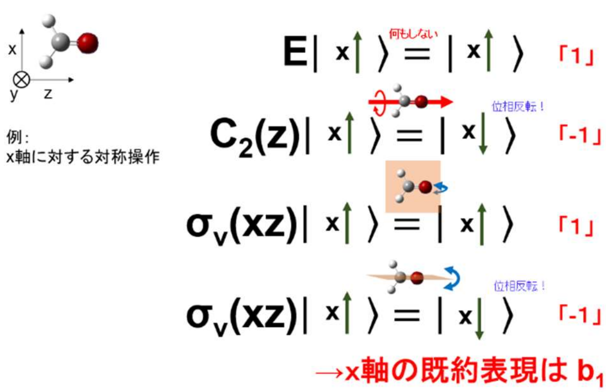
$$\int \underbrace{\phi^*_{\mathrm{LUMO}}}_{b_2}\ \underbrace{e\hat{r}}_{??}\ \underbrace{\phi_{\mathrm{HOMO}}}_{b_1}\ d\tau \neq 0$$

107.

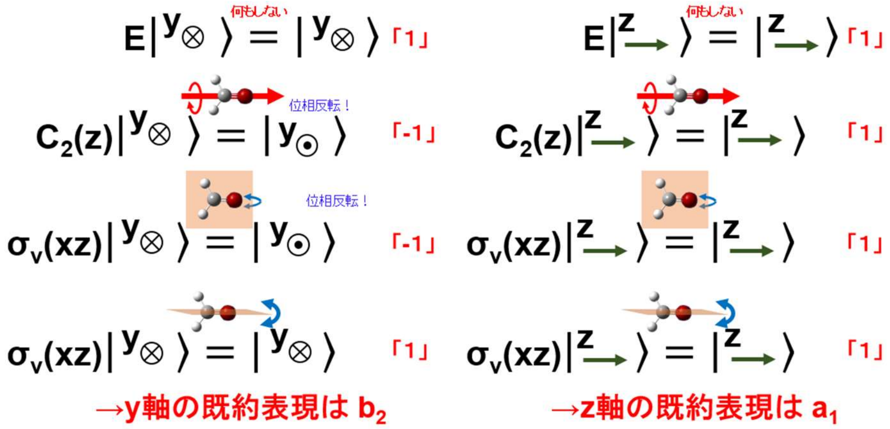
電場の方向は x,y,z の三つの方向の選択肢があります。このうちどれが一つでも許容であれば許容遷移と判断されます（75., 81.あたりを参照）。

実は x,y,z 軸の既約表現を決めるのも同様の手順でできます。
まずは例として x 軸について、各対称操作を施しました。b1 と判断できます。

$e\hat{r}$: x, y ,z軸のうちのどれか



108.
y 軸、z 軸についても同様に判断できます。結果として、
x 軸は b1, y 軸は b2, z 軸は a1 に属するとわかりました。



	E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)	
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

109.
なお、異なる既約表現に属する要素同士の積の計算の仕方ですが、単純にそれぞれの要素の積を取ればOK です。
例えば今回の b2 と b1 の積を考えるときは、それぞれの対称操作の対称性の積を計算してやります。結果として、b2 と b1 の積は a2 の既約表現に属することがわかります。

ϕ^*_{LUMO}　ϕ_{HOMO}　の積の既約表現？

b_2　b_1

C_{2v}点群の指標表

	E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

それぞれの積をとる

E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)
1x1 ＝1	-1x-1 ＝1	1x-1 ＝-1	-1x1 ＝-1

⇨ a_2

110.
項が三つでも計算法は同様です。要素の積を計算してやってみると、x,y,z 軸の電場を考えた時にどれを当てはめても全対称（a1）にならないということがわかります。

すなわち、どのパターンでも積分の結果がゼロになってしまうということで、禁制であることを意味します。

	E	C_2 (z)	σ_v(xz)	σ_v(yz)	
A_1	1	1	1	1	**z**
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	**x**, R_y
B_2	1	-1	-1	1	**y**, R_x

電場がx,y,zどの方
向の成分を持って
いても、積分の中
身が全対称（a_1）に
ならない！

$$\mathbf{b_2} \otimes \begin{Bmatrix} \mathbf{b_1} \\ \mathbf{b_2} \\ \mathbf{a_1} \end{Bmatrix} \otimes \mathbf{b_1} \Rightarrow \begin{Bmatrix} \mathbf{b_2} \\ \mathbf{b_1} \\ \mathbf{a_2} \end{Bmatrix}$$

$$\int \phi^*_{\mathrm{LUMO}} \quad e\hat{r} \quad \phi_{\mathrm{HOMO}} \quad d\tau$$

一旦ここまで。追記がある場合は随時アップデートします。