

# 物理数学3 homework 3

2016/10/17

## 1 対称性を持つハミルトニアン

有限次元ヒルベルト空間上のハミルトニアン  $H$  を考えよう。一般的な  $H$  はエルミートであればなんでも良いが、対称性を課すと強い制限が生じる。具体的に、システムの対称群を  $G$  とし、群の元  $g$  のヒルベルト空間上の表現 (線形演算子) を  $D(g)$  とすると、 $[D(g), H] = 0, \forall g \in G$  が満たされなければならない。ここでは、 $D(g)$  がユニタリ表現の場合を考え、常に  $G$  の既約表現に分解できるものとする。具体的に  $D(g) = \bigoplus_a n_a D_a(g)$  と仮定すると、 $D(g)$  をブロック対角化する基底  $|a, j, x\rangle$  が得られる。ここで、 $a$  は異なった既約表現を区別するラベル、 $j = 1, 2, \dots, d_a$  ( $d_a$  は既約表現  $D_a$  の次元) であり、 $x = 1, 2, \dots, n_a$  である。

(1) シューアの補題 1 と 2 を用いて、 $\langle a, j, x | H | b, k, y \rangle = \delta_{ab} \delta_{jk} f_a(x, y)$  であることを示せ。

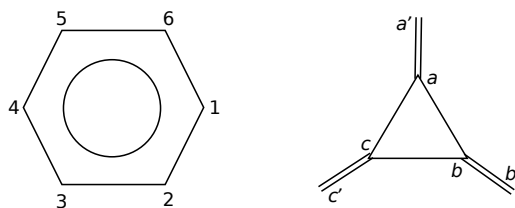


図 1

ベンゼン (Benzene) 分子  $C_6H_6$  は  $C_{6v}$  点群に属し<sup>1</sup>、六つの炭素原子の  $2p_z$  軌道、即ちフロンティア軌道 (frontier orbital)<sup>2</sup> を基底にする群表現は  $\Gamma_{fo} = A_1 \oplus B_1 \oplus E_1 \oplus E_2$  のように既約表現に分解できる。そこで、各既約表現の分子軌道は下記となる。

$$\begin{aligned}
 |A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|p_1\rangle + |p_2\rangle + |p_3\rangle + |p_4\rangle + |p_5\rangle + |p_6\rangle), \\
 |B_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|p_1\rangle - |p_2\rangle + |p_3\rangle - |p_4\rangle + |p_5\rangle - |p_6\rangle), \\
 |E_{1,1}\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2|p_1\rangle + |p_2\rangle - |p_3\rangle - 2|p_4\rangle - |p_5\rangle + |p_6\rangle), \\
 |E_{1,2}\rangle &= \frac{1}{2}(|p_2\rangle + |p_3\rangle - |p_5\rangle - |p_6\rangle), \\
 |E_{2,1}\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2|p_1\rangle - |p_2\rangle - |p_3\rangle + 2|p_4\rangle - |p_5\rangle - |p_6\rangle), \\
 |E_{2,2}\rangle &= \frac{1}{2}(|p_2\rangle - |p_3\rangle + |p_5\rangle - |p_6\rangle).
 \end{aligned} \tag{1}$$

ただし、 $|p_j\rangle$  は炭素原子  $j$  (図 1 左辺を参考せよ) の  $2p_z$  軌道を指し、 $|X_1\rangle$  ( $X = A, B$ ) は  $|X_1, 1, 1\rangle$  の略記であり、 $|E_a, j\rangle$  ( $a, j = 1, 2$ ) は  $|E_a, j, 1\rangle$  の略記である。

<sup>1</sup> $p_z$  軌道は  $z$  軸に垂直する鏡映や 180 度回転の対称性を持っていないことに注意せよ。

<sup>2</sup>これは福井謙一 (1981 年ノーベル化学賞受賞) が提唱した概念であり、分子の反応性を支配する分子軌道を指す。

- (2) 群論を使わず、局所の原子軌道  $|p_j\rangle$  を基底とし、直感的にハミルトニアン行列を書け。(ヒント：パラメーターは全部で四つある。)
- (3) シューアの補題 2' を用いて、式 (1) は既約表現の基底であることを確かめよ。
- (4) 小問 (1) の結果を用いて、ベンゼン分子のフロンティア軌道の一般的な有効ハミルトニアンを求め、それは小問 (2) の結果と一致することを確かめよ。

ベンゼン分子の例では  $d_a > 1$  の既約表現成分はあるが、全ての既約表現は一回しか現れない ( $n_a = 1, \forall a$ )。この事実に着目して、 $d_a > 1, n_a > 1$  の既約表現成分を持つ例を考えよう。一番簡単な例は、ベンゼンの構造異性体 [3] ラジアレン ([3]Radialene) である。[3] ラジアレン分子は  $C_{3v}$  点群に属し、フロンティア軌道の表現は  $\Gamma_{fo} = 2A_1 \oplus 2E$  と既約表現に分解できる。そこで、各既約表現の分子軌道は下記のようになる。

$$\begin{aligned}
 |A_1, 1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|p_a\rangle + |p_b\rangle + |p_c\rangle), & |A_1, 1, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|p_{a'}\rangle + |p_{b'}\rangle + |p_{c'}\rangle), \\
 |E, 1, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2|p_a\rangle - |p_b\rangle - |p_c\rangle), & |E, 2, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_b\rangle - |p_c\rangle), \\
 |E, 1, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2|p_{a'}\rangle - |p_{b'}\rangle - |p_{c'}\rangle), & |E, 2, 2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_{b'}\rangle - |p_{c'}\rangle).
 \end{aligned} \tag{2}$$

ただし、 $|p_\alpha\rangle$  は図 1 の右側の図での炭素原子  $\alpha$  の  $2p_z$  軌道を表している。

- (5) 前と同じように、小問 (1) の結果を用いて [3] ラジアレン分子のフロンティア軌道の一般的な有効ハミルトニアンを求め、それが分子の対称性を用いて直感的に得た結果と一致することを確かめよ。