

```

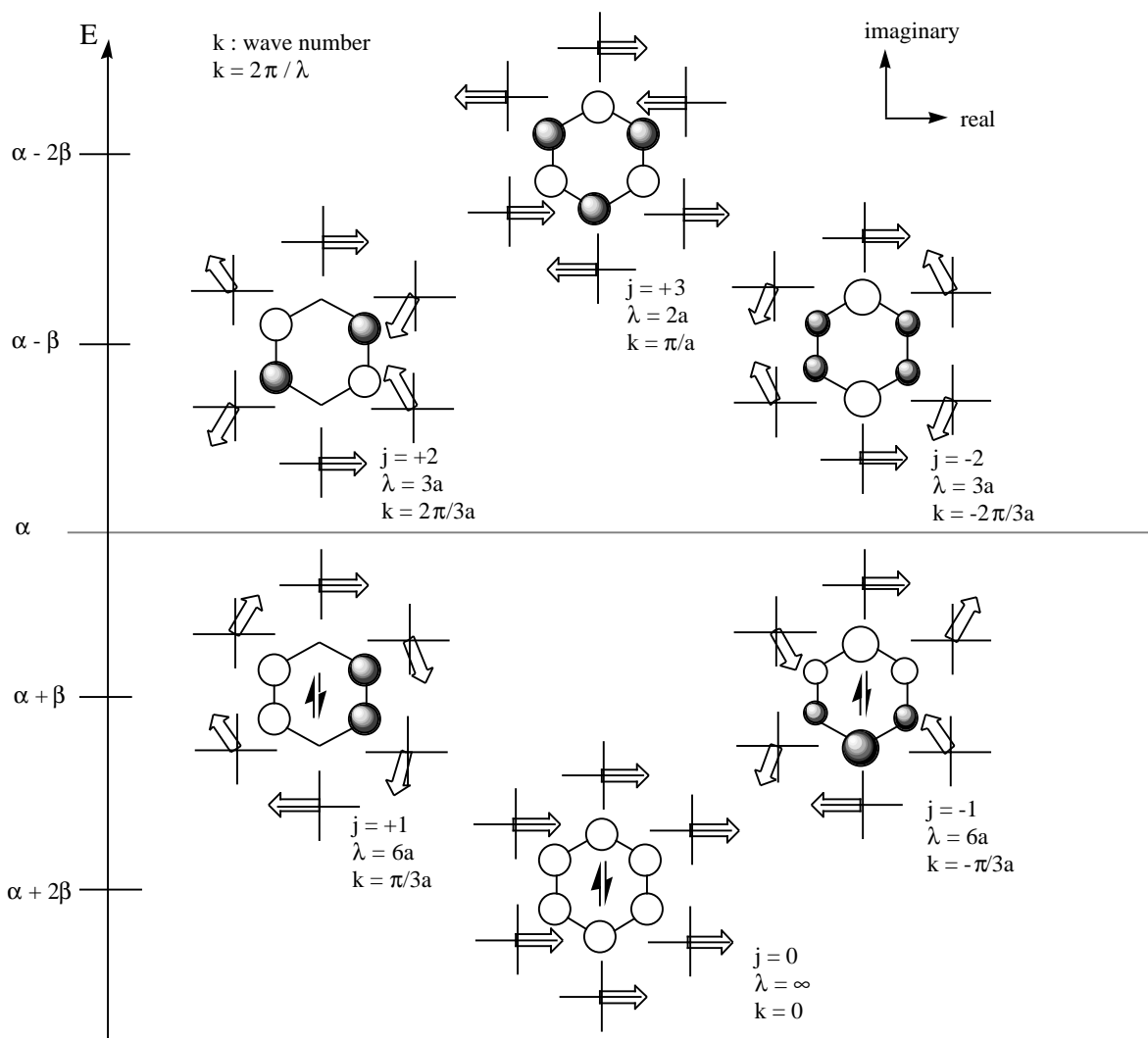
benzene
.00
1.00 .00
.00 1.00 .00
.00 .00 1.00 .00
.00 .00 .00 1.00 .00
1.00 .00 .00 .00 1.00 .00

ORBITAL ENERGIES AND LCAO COEFFICIENTS

2.0000 1.0000 1.0000 -1.0000 -1.0000 -2.0000

.4082 .5000 .2887 .5000 -.2887 -.4082
.4082 .5000 -.2887 -.5000 -.2887 .4082
.4082 .0000 -.5774 -.0000 .5774 -.4082
.4082 -.5000 -.2887 .5000 -.2887 .4082
.4082 -.5000 .2887 -.5000 -.2887 -.4082
.4082 -.0000 .5774 .0000 .5774 .4082
    
```

縮重軌道は、節の位置の回転角の異なるものでも可。要するに2つの方向が互いに独立なら他の収束値も可。HOMO (波1つ; 節1枚) の方は90度、LUMO (波2つ; 節2枚) は45度回したものが選ばれる。下の絵で、白丸と黒丸により位相が示されている。



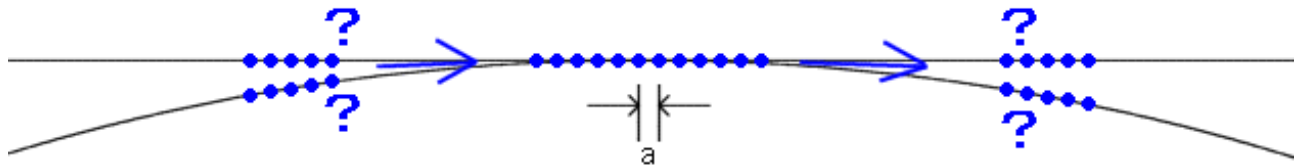
Bloch の取り扱いだと、縮重は円周に沿った位相の回転が右回りと左回りのように見える。この回転角は1の6乗根に由来する。上の絵で白抜き矢印が位相を示している。

参考)

固体中の電子の記述

ブロッホの定理

電子が1次元結晶中を運動している様子を考えます。ここで、周期的境界条件とよばれる近似を用いますが、その意味は、「十分大きな円の小さな一部分は長い線分の小さな一部分と区別できないだろう。」というところにあります。



周期境界条件の意味

この近似のもとでは、原子が非常に大きな数、 N 個並んでいるとき、結晶構造の周期が a であるならば、電子の密度分布関数は、

$$\rho(x+a) = \rho(x)$$

をみだすはずですが(円周にそって、 a だけ回転(移動)させても電子分布状態は不変に見えるはず)、これは波動関数を $\psi(x)$ とすれば、電子密度が $\rho(x) = |\psi(x)|^2$ で与えられることに注意すると、

$$\psi(x+a) = c \psi(x) \quad \text{かつ} \quad cc^* = 1$$

でなければならないことに相当します。さらにこれを繰り返すと、

$$\begin{aligned} \psi(x+Na) &= c^N \psi(x) \\ &\dots \\ &= c^N \psi(x) \quad \text{かつ} \quad c^N = 1 \end{aligned}$$

を満たさなければならないこともわかります。 N がたいへん大きいとき、波動関数を、 $\psi(x+Na) = \psi(x)$ と仮定することを周期境界条件を課すと言います。これを満足する c は、

$$c = \exp(2\pi i n / N) \quad n = \text{任意の整数}$$

で与えられます。

ここで、新しい変数 k を次のように定義します。

$$\begin{aligned} k &= 2\pi n / (Na) \quad n \text{ は整数} \quad ; \quad (2\pi / k = Na/n) \\ c &= \exp(ika) \end{aligned}$$

すると、周期境界条件を満足する一般的な $\psi(x)$ は次のように述べることができます。

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \exp(ikx) u(x) \quad [\text{ブロッホ関数}] \\ \text{ただし、} u(x) &\text{は、} u(x+a) = u(x) \text{ を満たす任意の関数} \end{aligned}$$

実際に、この形をしていれば、

$$\begin{aligned} \psi(x+a) &= \exp(ik(x+a)) u(x+a) = \exp(ika) \cdot \exp(ikx) u(x) \\ &= c \cdot \psi(x) \end{aligned}$$

と確かめることができます。