

## 22. 核交換操作と核スピン統計

### §0 はじめに

回転スペクトル線の消失(missing lines)や強度交代(intensity alternation)を説明するためには核スピン統計<sup>1</sup>にもとづく回転準位の統計的重率を理解する必要がある。核スピン統計の解説を記したテキストは比較的多いが、分子分光学と直接結びつけて詳しく書かれたものは案外少ない。本書は、線形分子 → 群論 → 非線形分子 → 置換反転群 → Molecular symmetry group → 双極子遷移という展開で、核交換操作および回転準位の統計的重率について理解することを目指して書かれた monograph である。まず、§1 ~ §4で線形分子について、文献1(Atkins and Friedman)<sup>2</sup>と文献2 ~ 4(Herzberg)の記述を比較しながら核スピン統計の基礎を解説する。次に、§5で置換と群論的取扱いを導入したのち、§6 ~ §7では非線形分子に、§8では線形分子に群論的取扱いを適用する。つづく§9で置換反転群の基本事項を示し、§10 ~ §11では非線形分子を、§12では線形分子を置換反転群により取り扱い、§13で置換反転群にもとづく双極子遷移の選択則を解説する。

### §1 同種粒子の交換

核スピン統計の議論のエッセンスは、同種の原子核(以下では核と記す)の交換に対する分子の全波動関数の対称性(=対称・反対称)の判定である。分子を構成する原子のうち、同じ核(=区別がつかない)を交換しても見かけ上(=物理現象には)変化がないが<sup>3</sup>、波動関数の大きさの2乗が観測量(現象)を記述するから、全波動関数は核交換前後で変化がないか逆符号になるかのいずれかである。Pauli 原理により、Bose 粒子の交換では全波動関数に変化がなく、Fermi 粒子の交換<sup>4</sup>では全波動関数が逆符号になるが<sup>5</sup>、全波動関数は電子、振動、回転、核の波動関数で構成されるため、核交換操作にともなってそれぞれの波動関数がどのように影響を受けるのか(=符号を変えるか変えないか)を明らかにする必要がある。

核交換の議論に入る前に、一般的に、同種粒子の交換という操作が<sup>6</sup>、粒子同士の何をどのように交換することなのかを明確にしておこう。粒子の状態は粒子に付けた名前(ラベル)<sup>7</sup>と軌道関数<sup>8</sup>とスピン関数で記述されるが、ここでは直観的な図を利用して2粒子の交換を考え

---

<sup>1</sup> 「核」は原子核の意味である。

<sup>2</sup> 第4版(2005年)および第5版(2011年)の本書に関連する部分の記述は同じである。

<sup>3</sup> 系の Hamiltonian に変化がないと表現する方が適切である。

<sup>4</sup> 正確には、奇数回の交換である。

<sup>5</sup> 同種粒子の交換に対して異なる結果を示す2種類の粒子が存在するのは、粒子本来の性質というよりも、区別することができない粒子を(人間が)ラベルを付けて区別した結果である。

<sup>6</sup> 量子論では電子の交換の話が必ず出てくる。

<sup>7</sup> 本来、個々の粒子に目印も名前も付いていないが、まず、個々の粒子に名前(ラベル)を付けて基底関数を作り、それらの線形結合により系の固有関数を作る作業を進めるのが量子論の常套手段である。

<sup>8</sup> 粒子の運動に由来し、座標(位置)に依存する存在確率密度関数である。

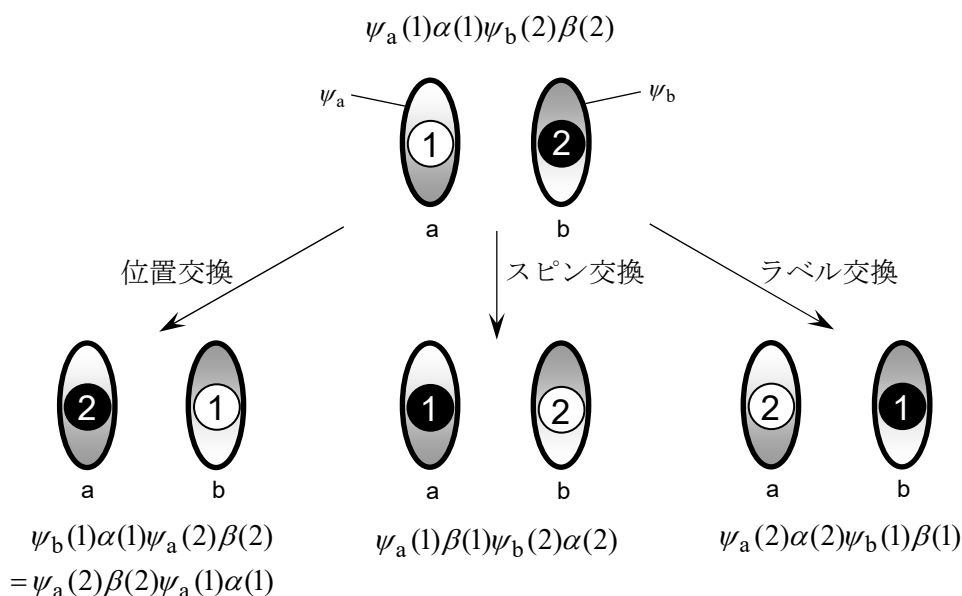


図1. 粒子の位置，スピン，ラベルの交換  
(a, b は空間固定座標での位置を表す)

る<sup>1</sup>。図1上部に2つの粒子(ラベル1と2)<sup>2</sup>が描かれており，a, b は座標(空間での位置)<sup>3</sup>，2つの楕円はそれぞれの位置にある軌道関数である。位置 a にある関数  $\psi_a$  は上部が白く，位置 b の関数  $\psi_b$  は上部が黒く描かれている。また，ラベルを囲む白丸と黒丸は粒子のスピン関数(=スピン状態)を表しており，たとえば，白丸が  $\alpha$  スピン状態，黒丸が  $\beta$  スピン状態である<sup>4</sup>。 $\psi_a(1)\alpha(1)$  という表記は，粒子1が位置 a にあり  $\alpha$  スピンをもっている状態を表している。

$\psi_a(1)$  を「1というラベルをもつ粒子が  $\psi_a$  という軌道関数(存在確率密度)をもっている」と表現(解釈)することは誤りではないが，粒子1が自身の軌道関数として  $\psi_a$  を所持し，粒子1が別の場所に移動する際に  $\psi_a$  を引き連れて動くと考えてはならない。 $\psi_a$  の添字 a は(粒子名ではなく)空間での位置を表しているから， $\psi_a(1)$  は「位置 a に存在しうる上部が白い軌道関数が  $\psi_a$  である<sup>5</sup>。今，粒子1が位置 a に位置し，その軌道関数が  $\psi_a$  で表される」という意味である。したがって，位置 a にある粒子1が他の粒子(たとえば，位置 b にある2)と位置交換する場合，粒子1は関数  $\psi_a$  を所持したまま移動するのではなく，位置 b に移動したあとは，粒子2がもっていた上部が黒い関数  $\psi_b$  をもつことになり，これが  $\psi_b(1)$  で表される。一方，粒子1との入れ替えで位置 a に動いてきた粒子2は関数  $\psi_a$  をもつことになり，これが  $\psi_a(2)$  で表される。なお，位置を表す a, b という文字は空間に固定されているから，いかなる操作

<sup>1</sup> 具体的には電子の軌道関数とスピン関数を思い描くとわかりやすい。

<sup>2</sup> ラベルはそれぞれの粒子の単なる呼び名であって，2つの粒子は呼び名がなければ区別がつかない同種の粒子である。

<sup>3</sup> 軌道関数を表すための(座標軸上での)位置である。ここでは，空間固定座標あるいは実験室座標を考えればよい。なお，「座標」には変数や座標軸という意味もあり，混乱しやすいので，「位置」という表現を用いる。

<sup>4</sup>  $\alpha, \beta$  は空間量子化されたスピン角運動量の(空間固定座標の)Z 軸方向への射影成分を表している。多くの場合， $\alpha$  が  $\hbar/2$ ， $\beta$  が  $-\hbar/2$  という大きさの射影成分をもつスピに対応しているように書かれるが，ここでは， $\alpha, \beta$  に対応する角運動量の射影成分の大きさは任意である。

<sup>5</sup> 粒子の有無にかかわらず軌道関数は存在する。粒子がない軌道は空軌道と呼ばれる。

によっても動かない<sup>1</sup>。

図に記したように、「位置交換」は各粒子が自身のスピンを引き連れてお互いの位置を入れ替える操作である。「スピン交換」では、文字通りそれぞれの粒子の位置はそのままでスピン状態だけが入れ替わる。「ラベル交換」は粒子に付けた名前だけを交換しているが、結果として粒子の位置もスピンも入れ替わった状態が生じる。通常、核や電子などの粒子の交換はラベル交換を意味しており<sup>2</sup>、本書での「核交換」という操作も原子核のラベル交換である。上記3つの交換操作を比較すると、ラベル交換は位置交換とスピン交換の両方を行うことに相当するから、ラベル交換を行うためには、位置交換を行ってからスピン交換、あるいはスピン交換を行ってから位置交換すればよい。それぞれの操作を式で表すと、

$$\begin{aligned} & \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2) \\ & \quad \downarrow \text{位置交換} \\ & \psi_b(1)\alpha(1)\psi_a(2)\beta(2) = \psi_a(2)\beta(2)\psi_b(1)\alpha(1) \\ & \quad \downarrow \text{スピン交換} \\ & \psi_a(2)\alpha(2)\psi_b(1)\beta(1) \end{aligned}$$

および、

$$\begin{aligned} & \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2) \\ & \quad \downarrow \text{スピン交換} \\ & \psi_a(1)\beta(1)\psi_b(2)\alpha(2) \\ & \quad \downarrow \text{位置交換} \\ & \psi_b(1)\beta(1)\psi_a(2)\alpha(2) = \psi_a(2)\alpha(2)\psi_b(1)\beta(1) \end{aligned}$$

となる。

## §2 Atkins<sup>3</sup>および Herzberg の解説(等核2原子分子)

### 2.1 Atkins の解説(文献1)

最初に、分子の全波動関数を構成する関数とそれらの関数を記述する変数(座標)を明確にしておこう。全波動関数  $\psi$  は次式で表される<sup>4</sup>。

$$\psi = \psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \psi^V(\mathbf{R}) \cdot \psi^R(\Omega) \cdot \psi_s^E(\sigma_E) \cdot \psi_s^N(\sigma_N) \quad (1)$$

<sup>1</sup> 位置交換という言葉につられて、図の楕円の下文字 **a** と **b** を入れ替えてしまうと、位置 **a** に  $\psi_a$  ではない上部が黒い関数ができ、位置 **b** に  $\psi_b$  ではない上部が白い関数ができるので、関数の変化を判定できなくなる。

<sup>2</sup> 原子や分子の中の電子の交換を考える際に、Slater 行列式の電子に付けた名前(番号)を入れ替える操作に対応する。

<sup>3</sup> 文献1の著者は Atkins と Friedman であるから、本来は2人の名を記すべきであるが、長くなるので、(Friedman には申し訳ないが)本書では Atkins のみを記す。

<sup>4</sup> このような積で表されるということは、電子の軌道、分子の振動、分子の回転、電子のスピン、核のスピンそれぞれの間の相互作用をすべて無視することを意味している。電子については軌道  $\psi_o^E$  とスピン  $\psi_s^E$  を考慮しているが核についてはスピン  $\psi_s^N$  しか考慮していないように見える。しかし、運動に由来する波動関数を軌道関数と呼ぶならば、振動波動関数  $\psi^V$  と回転波動関数  $\psi^R$  (の積)が核の“軌道”関数であり、振動波動関数は座標(位置)の関数、回転波動関数は角度の関数である。ただし、多くの場合、 $\psi^V$  と  $\psi^R$  を軌道関数とは呼ばない。

右辺にある関数は、それぞれ、

$\psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  : 電子軌道波動関数<sup>1</sup>

$\psi^V(\mathbf{R})$  : 振動波動関数

$\psi^R(\Omega)$  : 回転波動関数

$\psi_s^E(\sigma_E)$  : 電子スピン関数<sup>2</sup>

$\psi_s^N(\sigma_N)$  : 核スピン関数

である。また、それぞれの関数の変数は

$\mathbf{R}$  : 分子固定座標での核の位置

$\mathbf{r}$  : 分子固定座標での電子の位置

$\Omega$  : 空間固定座標(=実験室座標)での分子の位置(=分子の配向=Euler 角  $(\theta, \phi, \chi)$ )

$\sigma_E$  : 電子スピン座標

$\sigma_N$  : 核スピン座標

である。 $\psi_o^E$  の変数部がセミコロンをはさんで  $(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  の形に書かれているのは、電子の波動関数を考える際に核が静止しているとみなす (Born–Oppenheimer 近似) ことを表している<sup>3</sup>。核交換操作による全波動関数  $\psi$  の符号の変化の有無を判定するには、全波動関数を構成する5つの関数  $\psi_o^E$ ,  $\psi^V$ ,  $\psi^R$ ,  $\psi_s^E$ ,  $\psi_s^N$  それぞれが核交換操作に対してどのように変化するかを明らかにする必要がある。そこで、核交換操作と等価な段階的操作を考え、各操作に対する各波動関数の挙動を調べることにする。核交換と等価な段階的操作として、Atkins が文献1(第5版), p. 350に示している図(同書 Fig. 10.15)<sup>4</sup>を改変したものを図2に示す<sup>5</sup>。2つの核を囲む楕円<sup>6</sup>とそれに付けられている旗<sup>7</sup>が電子軌道関数を、旗竿に付いている矢印が空間量子化された電子スピン関数を、ラベル1, 2を囲う白丸と黒丸に付いて

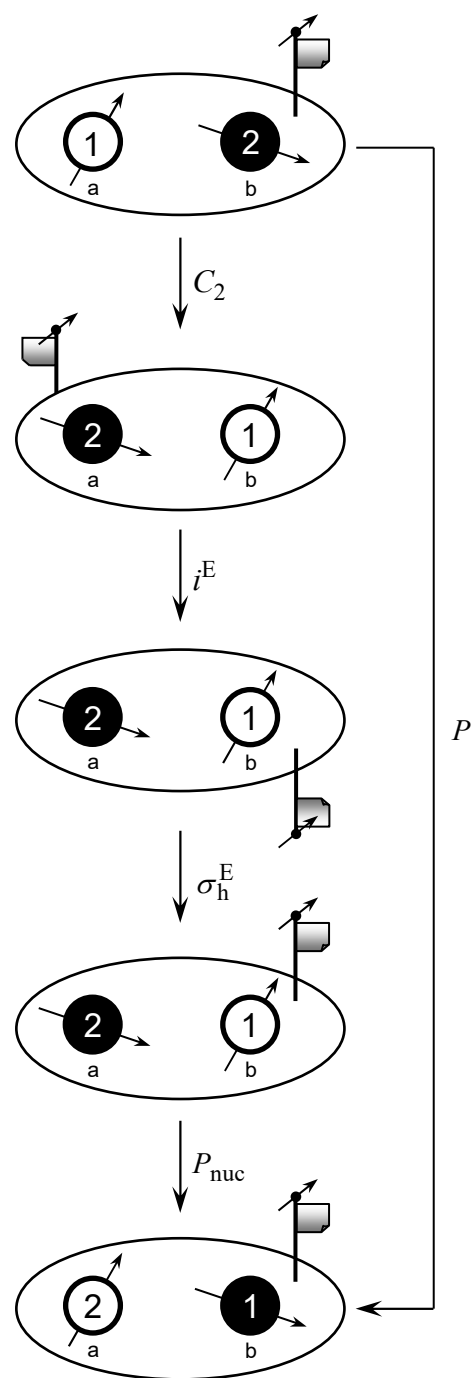


図2. 核交換操作  $P$  と等価な操作群 (Atkins)

(P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., 2011, Fig. 10.15, Oxford University Press を参考に作成。)

<sup>1</sup> Subscript の o は軌道(orbital)を表している。

<sup>2</sup> Subscript の s はスピン(spin)を表している。

<sup>3</sup> つまり、 $\psi_o^E$  にとっての変数は  $\mathbf{r}$  であり、 $\mathbf{R}$  はパラメータ(定数)である。さらに言い換えると、分子振動(=核の運動)と電子の軌道運動の相互作用(振電相互作用; vibronic interaction)を無視している。

<sup>4</sup> 他の成書にはない、サスガ Atkins! と思える素晴らしい図である。なお、第4版では、p. 354, Fig. 10.15として描かれている。

<sup>5</sup> 文献1の Fig. 10.15にも本書の図2にも振動波動関数(核の変位)は記されていない。

<sup>6</sup> 平面の楕円ではなく、ラグビーボールのような楕円体をイメージして描いてある。

<sup>7</sup> 旗の濃淡とめくれ具合にも注意していただきたい(文献1の図の旗には濃淡やめくれが書かれていないので、操作の結果がわかりやすいように改変した)。

いる矢印がそれぞれ空間量子化された核スピン関数を表している<sup>1</sup>。

作業を始める前に、図2に示した各操作の意味を明確にしておこう。各操作は

$C_2$  : 分子全体を核間軸(分子軸<sup>2</sup>)に垂直で核間の中心を通る軸のまわりに180°回転する

$i^E$  : 電子のみを分子の対称心で反転する(核間の中心で点対称反転する)

$\sigma_h^E$  : 電子のみを核間軸を含む面で鏡映する(鏡映面は $C_2$  操作の回転軸に垂直)

$P_{\text{nuc}}$  : 核のスピン交換を行う(注意：核交換ではない)

である。さらにいくつか注意すべき点を挙げておく。

- ・核に1と2というラベルが付けられているが、核の種類が異なる(異核)という意味ではない。対象としている分子が等核2原子分子であるから1と2は同種の核であり、ラベルは、それぞれの核が元の位置からどのように動いたかをわかりやすくするために付けてある。
- ・上付添字<sup>E</sup>が付いている操作は**電子のみ**に作用する。
- ・等核2原子分子の場合、対称操作を表す $\sigma_h$ は、通常、核間軸に垂直な面での鏡映を意味するが、ここでは核間軸を含む面での鏡映を表している(本来ならば $\sigma_v$ と書くべきであるが Atkins の表記に合わせて $\sigma_h$ と記した)。

次に、それぞれの操作による波動関数の変化を調べてみよう。

#### ・ $C_2$

分子全体の180°回転操作<sup>3</sup>であり、分子固定座標(軸)を空間座標(軸)に対して180°回転させることを意味する<sup>4</sup>(空間固定座標での位置を表す図中の **a**, **b** に対して核と電子が180°回転<sup>5</sup>している)。分子の回転波動関数 $\psi^R$ である球面調和関数の性質から、この操作の結果、角運動量量子数  $J$  をもつ準位の波動関数に因子  $(-1)^J$  が付く<sup>6</sup>。つまり、 $C_2\psi^R = (-1)^J\psi^R$  であるから、

$$C_2\psi^R = \begin{cases} +\psi^R & (J: \text{偶数}) \\ -\psi^R & (J: \text{奇数}) \end{cases} \quad (2)$$

となる。この操作により電子軌道関数 $\psi_0^E$ は核と一緒に(核にくっついて)180°回転するが、電子軌道関数を記述する分子固定座標での核と電子の位置(**R** と **r**)は分子全体が回転しても変化しないので、 $\psi_0^E$  の関数形も対称性も操作 $C_2$ によつては変化しない<sup>7</sup>。振動波動関数 $\psi^V$ も分

<sup>1</sup> 白丸と黒丸がスピンというイメージにつながりにくいので、文献1の図にスピンを表す矢印を書き加えた。

<sup>2</sup> 「分子軸」は、多くの場合、対称要素としての回転軸 $C_n$ のうち最大の $n$ をもつ軸( $z$  軸)を指すので、線形分子の場合は原子核を貫く軸に対応する。英語では molecular axis あるいは figure axis と表現する。「分子軸」を、座標系を構成する3つの軸( $x, y, z$  軸)の意味に用いることがあるので注意する必要がある。本書では2原子分子の場合、分子軸と同じ意味で「核間軸」という表現も用いる。

<sup>3</sup> 核と電子を一緒に180°回転させる操作である。

<sup>4</sup> 空間固定座標軸は動かさず、分子固定座標軸だけを動かす(回転させる)。

<sup>5</sup> 位置を表す **a**, **b** は核に付けられているのではなく空間(実験室系)座標での位置を表しているから、分子の180°回転に連動して動いてはならない。

<sup>6</sup> 回転波動関数を180°回転すると因子  $(-1)^J$  が付く理由については付録1を参照。なお、電子スピン量子数が0でない場合(=電子スピン多重度  $2S+1$  が1でない場合)は、全角運動量量子数  $J$  の代わりに全角運動量から電子スピン角運動量を除いた角運動量に対応する量子数  $N$  を用いる。

<sup>7</sup> ここでは電子の軌道角運動量と分子回転の角運動量との相互作用を無視している。言い換えると、Hund's case (a)

子固定座標での  $\mathbf{R}$  のみの関数であるから操作  $C_2$  によって変化しない<sup>1</sup>。電子スピン関数  $\psi_s^E$  の座標である電子スピン座標  $\sigma_E$  は位置  $(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  や配向  $(\Omega)$  とは独立であるから  $\psi_s^E$  は操作  $C_2$  によって変化しない<sup>2</sup>。  $\psi_s^E$  は空間量子化された関数を表しているから、操作  $C_2$  のあとでも矢印の(空間固定座標に対する)向きも大きさも変わらない。最上図で右上を向いている電子スピンの矢印(↗)が、  $C_2$  回転後に左上(↖)を向くと考えてしまいがちであるが、ここでは、電子スピン角運動量と他のすべての運動(角運動量)の相互作用を無視しているから、電子の位置が変わっても矢印の向き(空間量子化された電子スピン状態)は変わらない<sup>3</sup>。もし、電子スピン角運動量と電子の軌道角運動量の相互作用が十分大きくなれば(Hund's case (a)あるいは(c))<sup>4</sup>、電子スピンの矢印は“旗竿に固定”されて、  $C_2$  回転後に左上を向くことになる。)核スピン関数  $\psi_s^N$  を記述する核スピン座標  $\sigma_N$  は電子スピン関数同様に、位置や配向  $(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Omega)$  とは独立であるから、操作  $C_2$  によってそれぞれの核のスピン関数  $\psi_s^N$  は変化しない(分子が180°回転しても、核スピンを表す矢印の向きは変わらない)。

以下では、操作  $C_2$  のあと、順次、電子に操作を施して、電子を初期の配置に戻していく。

・  $i^E$

電子に関する波動関数  $\psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \psi_s^E(\sigma_E)$  を分子の対称心で反転する操作<sup>5</sup>であるが、電子スピン関数  $\psi_s^E(\sigma_E)$  は位置の変数の変化には影響を受けないから、操作  $i^E$  は電子軌道関数  $\psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  のみに作用する。  $\psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  が g 対称の場合は電子波動関数は不変( $i^E \psi_o^E = \psi_o^E$ )であり、u 対称の場合は逆符号( $i^E \psi_o^E = -\psi_o^E$ )になる。したがって、次式のようにまとめられる。

$$i^E \psi_o^E = \begin{cases} +\psi_o^E & (\text{g状態}) \\ -\psi_o^E & (\text{u状態}) \end{cases} \quad (3)$$

・  $\sigma_h^E$

電子軌道関数  $\psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  のみを鏡映する操作<sup>6</sup>であるから(電子スピン関数  $\psi_s^E(\sigma_E)$  は影響を

および(b)に対応する。核間軸方向の角運動量量子数が  $A \neq 0$  の電子状態(つまり、  $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  状態)では、分子回転が速くなると(=全角運動量量子数  $J$  が大きい準位では)、電子の軌道運動と分子回転との相互作用により、1本の回転準位が  $A$ -type doubling (splitting)と呼ばれる分裂を示す。

<sup>1</sup> 2原子分子の振動の対称性は全対称であるから  $C_2$  回転操作によって(その他の対称操作によっても)波動関数  $\psi^V$  は影響を受けない。

<sup>2</sup> ここでは電子スピン角運動量と分子回転の角運動量の相互作用を無視している。相互作用が生じると、分子回転により発生する磁気モーメントによって電子スピン角運動量が空間量子化されてスピン状態が分裂する。たとえば、Hund's case (b)の回転準位に見られる  $\rho$ -type doubling がこれにあたる。

<sup>3</sup> ここでは電子スピン角運動量と電子の軌道角運動量の相互作用を無視している。

<sup>4</sup> Hund's case (a)では、電子の全軌道角運動量  $\mathbf{L}$  が核間電場(Stark 効果)によって空間量子化されて、核間軸方向の角運動量  $\mathbf{A}$  が生じ、  $\mathbf{A}$  にともなう磁気モーメントによって全電子スピン角運動量  $\mathbf{S}$  が空間量子化されて核間軸方向に角運動量  $\mathbf{Z}$  が生じる。  $\mathbf{A}$  と  $\mathbf{Z}$  が合成されて核間軸方向に角運動量  $\mathbf{\Omega} (= \mathbf{A} + \mathbf{Z})$  が生じ(この状況をスピン-軌道相互作用と呼ぶ)、  $\mathbf{\Omega}$  と分子全体の回転(核の回転)の角運動量  $\mathbf{N}$  の合成により、分子の全角運動量  $\mathbf{J} (= \mathbf{\Omega} + \mathbf{N})$  が形成される。Hund's case (b)では、  $\mathbf{A}$  による核間軸方向の磁気モーメントが小さいために(典型例は  $\mathbf{A} = 0$ )、  $\mathbf{S}$  が核間軸方向に量子化しないため(これを、spin uncoupling と呼ぶ)、  $\mathbf{\Omega}$  が形成されない。その結果、  $\mathbf{N}$  と  $\mathbf{S}$  で  $\mathbf{J} (= \mathbf{N} + \mathbf{S})$  になる。Hund's case (c)では、  $\mathbf{L}$  も  $\mathbf{S}$  も核間軸方向に空間量子化されることなく角運動量  $\mathbf{J}_a (= \mathbf{L} + \mathbf{S})$  を形成し、  $\mathbf{J}_a$  が  $\mathbf{N}$  と合成されて  $\mathbf{J} (= \mathbf{J}_a + \mathbf{N})$  となる。

<sup>5</sup> 分子固定座標は動かさない。

<sup>6</sup> 分子固定座標は動かさない。

受けない), 電子状態が  $\Sigma^+$  の場合は操作後も不変 ( $\sigma^E \psi_0^E = \psi_0^E$ ) で,  $\Sigma^-$  の場合は逆符号 ( $\sigma^E \psi_0^E = -\psi_0^E$ ) になる。電子状態が  $\Pi, \Delta, \dots$  の場合は, 同じ量子数  $J$  をもつ回転準位に+性と-性の準位がそれぞれ1つずつ含まれていることに注意する。操作  $\sigma_h^E$  による結果をまとめると次式となる。

$$\sigma^E \psi_0^E = \begin{cases} +\psi_0^E & (\Sigma^+, \Pi^+, \Delta^+, \dots \text{状態}) \\ -\psi_0^E & (\Sigma^-, \Pi^-, \Delta^-, \dots \text{状態}) \end{cases} \quad (4)$$

以上3種の操作を  $\Sigma$  電子状態 ( $\Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^-$ ) に施した結果を表1にまとめる。

表1.  $\Sigma$  電子状態の3種の操作後の結果

電子状態	$C_2$	$i^E$	$\sigma_h^E$	3種操作全体
$\Sigma_g^+$	$(-1)^J$	+1	+1	$(-1)^J$
$\Sigma_u^+$		-1	+1	$(-1)^{J+1}$
$\Sigma_g^-$		+1	-1	$(-1)^{J+1}$
$\Sigma_u^-$		-1	-1	$(-1)^J$

図2からわかるように, 操作  $C_2 \rightarrow i^E \rightarrow \sigma_h^E$  を完了した時点で, 核の位置交換が行われた状態になっているから, 核のラベル交換が行われた状態にするには, 最後に核のスピン交換  $P_{\text{nuc}}$  を行えばよい。

・  $P_{\text{nuc}}$

位置の関数 ( $\psi_0^E, \psi^V, \psi^R$ ) および電子スピン関数 ( $\psi_s^E$ ) には作用せず, 核スピン関数  $\psi_s^N(\sigma_N)$  のスピンを交換する操作(たとえば,  $P_{\text{nuc}}\alpha(1)\beta(2) = \beta(1)\alpha(2)$ )であるから,  $P_{\text{nuc}}\psi_s^N$  の結果は  $\psi_s^N$  がスピン交換に対して対称関数であれば  $P_{\text{nuc}}\psi_s^N = \psi_s^N$  となり, 反対称関数であれば  $P_{\text{nuc}}\psi_s^N = -\psi_s^N$  となる。

$$P_{\text{nuc}}\psi_s^N = \begin{cases} +\psi_s^N & (\text{対称核スピン関数}) \\ -\psi_s^N & (\text{反対称核スピン関数}) \end{cases} \quad (5)$$

核スピン交換の結果, 対称核スピン関数(対称積)は因子+1をもち, 反対称核スピン関数(反対称積)は因子-1をもつので,  $C_2 \rightarrow i^E \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow P_{\text{nuc}}$  の操作後の結果は次のようになる。

$$\Sigma_g^+, \Sigma_u^- : \psi \xrightarrow{C_2 \rightarrow i^E \rightarrow \sigma_h^E} (-1)^J \psi = \begin{cases} \text{偶数 } J : +\psi & \begin{cases} \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{対称}) = \psi_s^N}{\longrightarrow} +\psi (\text{Bose粒子}) \\ \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{反対称}) = -\psi_s^N}{\longrightarrow} -\psi (\text{Fermi粒子}) \end{cases} \\ \text{奇数 } J : -\psi & \begin{cases} \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{対称}) = \psi_s^N}{\longrightarrow} -\psi (\text{Fermi粒子}) \\ \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{反対称}) = -\psi_s^N}{\longrightarrow} +\psi (\text{Bose粒子}) \end{cases} \end{cases} \quad (6)$$

$$\Sigma_u^+, \Sigma_g^- : \psi \xrightarrow{C_2 \rightarrow i^E \rightarrow \sigma_h^E} (-1)^{J+1} \psi = \begin{cases} \text{偶数 } J : -\psi & \begin{cases} \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{対称}) = \psi_s^N}{\longrightarrow} -\psi (\text{Fermi粒子}) \\ \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{反対称}) = -\psi_s^N}{\longrightarrow} +\psi (\text{Bose粒子}) \end{cases} \\ \text{奇数 } J : +\psi & \begin{cases} \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{対称}) = \psi_s^N}{\longrightarrow} +\psi (\text{Bose粒子}) \\ \frac{P_{\text{nuc}} \psi_s^N (\text{反対称}) = -\psi_s^N}{\longrightarrow} -\psi (\text{Fermi粒子}) \end{cases} \end{cases} \quad (7)$$

核スピンの0でなければ(つまり、核スピン量子数  $I \neq 0$ )、核スピン関数には対称関数と反対称関数の両方が含まれている(対称関数と反対称関数の数の比を核スピン統計重率という)。核スピン統計重率を決定するために、核スピン固有関数をあらわな形で作り、核スピン交換を実際に行うという手間をかける必要はない。群論での既約表現の直積の結果が対称積と反対称積に分類されることを利用して、対称核スピン関数と反対称核スピン関数の個数を“一瞬で”知る方法<sup>1</sup>があるのでそれを利用すればよい。原子核が Bose 粒子であれば、核交換操作後も全波動関数の符号は不変であり、Fermi 粒子であれば、核交換によって全波動関数の符号が逆符号に変わるから、式(6), (7)の核交換操作後の波動関数が  $+\psi$  の場合は Bose 粒子、 $-\psi$  の場合は Fermi 粒子と記してある。式(6)または式(7)を実際に  $\Sigma$  電子状態に適用し、回転準位ごとの統計的重率を決定するには、次の手順に従えばよい。

1. 電子状態の既約表現から式(6)と式(7)のいずれに該当するかを決める。
2. 原子核が Bose 粒子か Fermi 粒子かを判断する。核スピン量子数が整数であれば Bose 粒子であり、半整数であれば Fermi 粒子である。
3. 核スピン関数の中の対称関数と反対称関数の数を計算する。
4. 上記2.と3.の結果にもとづいて、式(6)または式(7)により、回転準位ごとの(偶数  $J$  の準位と奇数  $J$  の準位の)統計的重率を決定する。

具体的に  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の場合を考えてみよう。 $\text{H}_2$  の電子基底状態( $\Sigma_g^+$ )は式(6)に該当し、H の原子核(プロトン)は半整数の核スピン量子数  $1/2$  をもつ Fermi 粒子であるから、 $J$  が偶数の回転準位は反対称核スピン関数の数(1)の統計的重率をもち、 $J$  が奇数の準位は対称核スピン関数の数(3)の重率をもつ<sup>2</sup>。一方、 $\text{D}_2$  の場合、電子基底状態は  $\text{H}_2$  と同じ  $\Sigma_g^+$  であるから、 $\text{H}_2$  と同様

<sup>1</sup> 具体的な適用例を本書の付録2に記します。詳細については、拙書(文献19)を参照してください。

<sup>2</sup> 核スピン量子数が  $I=1/2$  であるから、全核スピン量子数が  $T=1, 0$  となり、 $T=1$  が対称関数で  $T=0$  が反対称関数である。それぞれの関数の統計的重率は  $2T+1$  であるから、対称関数は  $2T+1=3$ 、反対称関数は  $2T+1=1$  とな

に式(6)に該当する。D(重水素)の原子核は整数の核スピン量子数1をもつ Bose 粒子であるから、 $J$ が偶数の回転準位が対称核スピン関数の数(6)の統計的重率をもち、 $J$ が奇数の準位が反対称核スピン関数の数(3)の重率をもつ<sup>1</sup>。対称核スピン関数の準位群はオルト(ortho)と呼ばれ、反対称核スピン関数の準位群はパラ(para)と呼ばれる<sup>2</sup>。したがって、 $H_2$ は  $J$  が奇数の準位がオルト水素で、 $J$  が偶数の準位がパラ水素であり、 $D_2$ は、 $J$  が偶数の準位がオルト重水素で、 $J$  が奇数の準位がパラ重水素である<sup>3</sup>。

なお、Atkins の解説には誤りがある。Atkins は文献1(第5版), p. 350, 第26～30行<sup>4</sup>において、「分子が(180°)回転すると核の相対変位座標  $x$  が  $-x$  に反転するから波動関数が  $x$  の奇関数である奇数の振動量子数  $v$  をもつ振動準位<sup>5</sup>では回転操作によって振動波動関数が逆符号になるため、振動準位  $v$  に対しては図2の操作の結果  $(-1)^v$  の因子がかかる」<sup>6</sup>と説明しているがこれは正しくない<sup>7</sup>。すでに見たように、振動波動関数  $\psi^V$  は4つの操作( $C_2$ ,  $i^E$ ,  $\sigma_h^E$ ,  $P_{nuc}$ )の影響を受けないから、核交換による全波動関数の符号の変化は振動量子数には依存しない。別の表現をすると、2原子分子の振動波動関数は全対称(異核2原子分子( $C_{\infty v}$ )では  $\Sigma^+$ , 等核2原子分子( $D_{\infty h}$ )では  $\Sigma_g^+$ )であるから対称操作によって符号を変えることはない<sup>8</sup>。

## 2.2 Herzberg の解説(文献2)

Herzberg は Atkins とは異なり、まず、parity(パリティ)<sup>9</sup>を解説し、その結果を利用して核交

---

る(付録2参照)。

<sup>1</sup> 核スピン量子数が  $I=1$  であるから、全核スピン量子数が  $T=2, 1, 0$  となり、 $T=2$  と  $0$  が対称関数で  $T=1$  が反対称関数である。対称関数の統計的重率は  $T=2$  の  $2T+1=5$  と  $T=0$  の  $2T+1=1$  の和から6、反対称関数は  $T=1$  から  $2T+1=3$  となる。

<sup>2</sup> 言い換えると、統計的重率が大きい準位群がオルトである。オルト(ortho)には「真」や「正」という意味があり、para は「副」や「擬似」という意味があるので、重率が大きい方がオルトと呼ばれるのは語源的なイメージと一致している。

<sup>3</sup>  $J$  の偶・奇とオルト・パラの対応は電子状態および核スピン量子数に依存して変わること注意到。

<sup>4</sup> 第4版では、p. 354, 下から第7行～p. 355, 第2行である

<sup>5</sup> 振動量子数  $v$  をもつ振動準位の波動関数は  $v$  次の Hermite(エルミート)多項式を用いて表される。Hermite 多項式は  $v$  の偶・奇に応じて偶関数・奇関数となる。

<sup>6</sup> 原文は“The rotation of the molecule also changes the relative displacement coordinate of the atoms into the negative of itself. However, we know from the discussion of harmonic oscillator wavefunction in Section 2.16 that under a change  $x \rightarrow -x$  the vibrational wavefunction changes by a factor of  $(-1)^v$ , where  $v$  is the vibrational quantum number (recall Fig. 2.27, which shows the parity of the oscillator wavefunctions). For a vibrational ground state,  $v=0$ , so this factor is also +1 (but care must be taken to take the vibrational parity into account when considering excited vibrational states of molecules).”である。

<sup>7</sup> 2原子分子の振動波動関数を表す変数である相対変位座標  $x$  は、平衡核間距離よりも核間距離が長くなる時正、短くなる時負となる。この正・負はそれぞれ核間距離の伸び・縮みを表しているだけであり、振動により核間距離が伸びた( $x > 0$ )奇数振動準位にある2原子分子を180°回転すると  $x$  の符号が反転して( $x \rightarrow -x$ )核間距離が縮むということは起こらない。この記述について、Atkins 氏に直接質問したところ、「その点について、他の読者からも同じ指摘を受けた。分子の回転によって核の変位座標は変化しないから、振動波動関数は分子の回転操作によって符号を変えることはない」と訂正する(2017年3月14日)と本人から回答が得られた。

<sup>8</sup> 3原子以上の直線分子では振動角運動量が生じ、振動角運動量ごとに対称性(既約表現)が異なるので、核スピン統計にもとづく統計的重率の計算には振動角運動量を考慮する必要がある。

<sup>9</sup> パリティという言葉はいろいろな意味に用いられている。何らかの操作をある状態に施したとき、その状態が不変なままか逆符号になることをパリティと呼ぶことがあるが、分子分光で最も標準的なパリティは、全粒子反転操作に対する全波動関数の符号の変化である。

換に対する全波動関数の挙動を説明している<sup>1</sup>。  
**Parity** は全粒子反転操作<sup>2</sup>に対して全波動関数が対称か反対称かにより判定されるが、全粒子を反転するには、(2原子)分子全体を、重心を通り核間軸に垂直な軸のまわりに180°回転させたあと、核間軸を含む面で全粒子を鏡映すればよい。ただし、核は鏡映面に含まれるから2番目の鏡映操作は電子だけに施すと考えても同じ結果になる。したがって、Atkins 流の操作記号を用いると、全粒子反転は連続操作  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E$  と等価である。操作  $C_2$  と  $\sigma_h^E$  の結果はすでに表1で得ているから、回転量子数  $J$  をもつ準位の **parity** は表2(中央カラム)のようにまとめることができる。

**Parity** 判定のための全粒子反転を先に行った場合、核のラベル交換を実現するためには、引き続き電子軌道関数だけの反転操作  $i^E$  を行い、最後に核のスピンの交換  $P_{\text{nuc}}$  を行う必要がある。つまり、操作順は  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E \rightarrow P_{\text{nuc}}$  となり、Atkins の解説にある図2の操作のうち、 $i^E$  と  $\sigma_h^E$  の順番を入れ替えたことになるから、関数の変化の様子を直観的に示すと図3のようになる。電子軌道関数に対する操作  $\sigma_h^E$  と  $i^E$  は操作順を入れ替えても結果は同じであるから、Atkins の手順  $C_2 \rightarrow i^E \rightarrow \sigma_h^E$  による結果(表1最右カラム)と Herzberg の手順  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E$  の結果(表2最右カラム)は同じである。Herzberg は、各回転準位の **parity** について、表2の **parity** カラムの数値が +1 となる準位を「+」、-1 となる準位を「-」で表し、また、各回転準位の核交換に対する結果は、表2の最右カラムの数値が +1 となる準位を「s」(対称)、-1 となる準位を「a」(反対称)で表して  $\Sigma$  電子状態 ( $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$ ) についてまとめた図を文献2, p. 238(Fig. 114(b))に示している<sup>3</sup>(それら

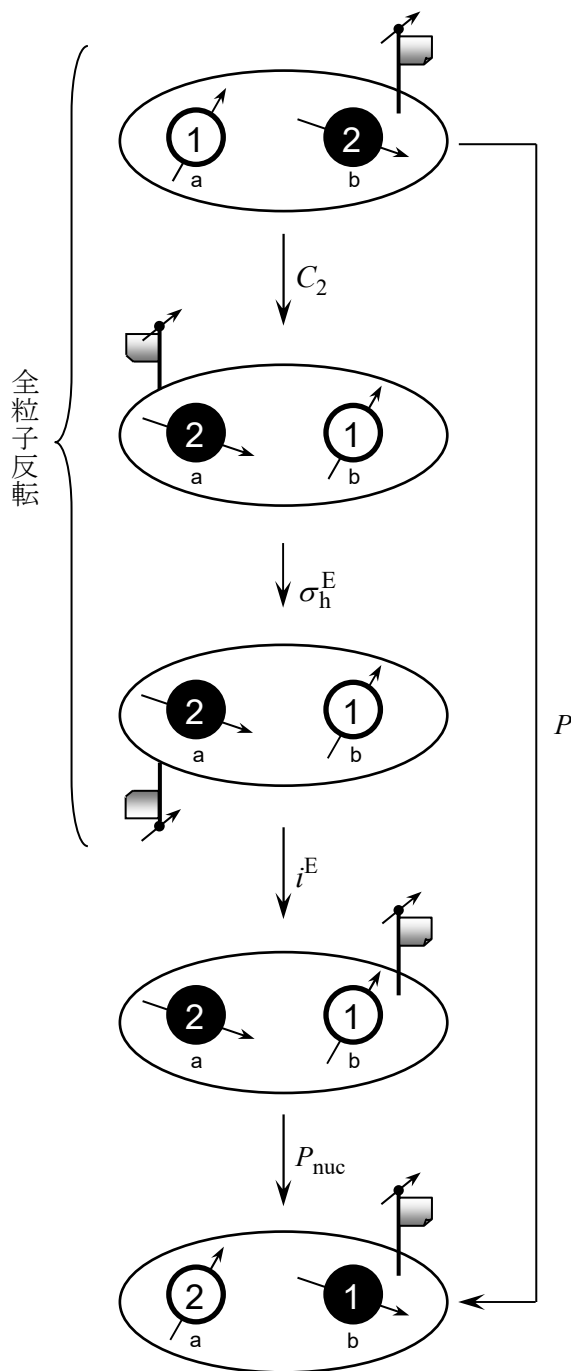


図3. 核交換操作  $P$  と等価な操作群(Herzberg)

(P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., 2011, Fig. 10.15, Oxford University Press を参考に作成。)

<sup>1</sup> Herzberg の解説は、文献2, pp. 130 ~ 141および pp. 237 ~ 240に記されている。核交換の対称性の議論は pp. 238 ~ 239に書かれており、その結果を利用して pp. 130 ~ 141の解説が記されている。

<sup>2</sup> 全粒子反転は対称要素として対称心( $i$ )もつ分子の反転操作とは異なり、分子の重心を中心として全構成粒子を反転する操作のことである。全粒子反転操作は分子に対称心があるかどうかとは関係なく、すべての分子に施すことができる操作である。

<sup>3</sup> 多くの場合、回転準位の **parity** は+, -で、核交換対称性は s, a で表す。

表2.  $\Sigma$  電子状態の各操作後の結果および parity

電子状態	$C_2$	$\sigma_h^E$	parity	$i^E$	3種操作全体
$\Sigma_g^+$	$(-1)^J$	+1	$(-1)^J$	+1	$(-1)^J$
$\Sigma_u^+$		+1	$(-1)^J$	-1	$(-1)^{J+1}$
$\Sigma_g^-$		-1	$(-1)^{J+1}$	+1	$(-1)^{J+1}$
$\Sigma_u^-$		-1	$(-1)^{J+1}$	-1	$(-1)^J$

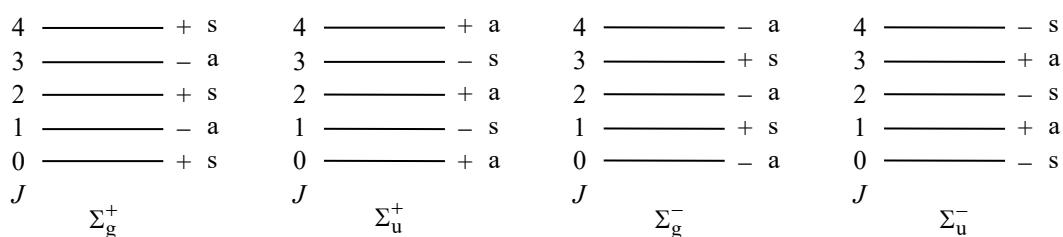


図4.  $\Sigma$  電子状態の回転準位の parity(+, -)と核交換対称性(s, a)

の図と対応するものを図4に示す)。上述したように，操作  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E$  と操作  $C_2 \rightarrow i^E \rightarrow \sigma_h^E$  は同じ結果を与えるから， $\Sigma$  電子状態のうち  $\Sigma_g^+$  と  $\Sigma_u^-$  は偶数の  $J$  をもつ準位が s，奇数の  $J$  をもつ準位が a であり， $\Sigma_u^+$  と  $\Sigma_g^-$  状態の場合は，偶数の  $J$  をもつ準位が a で奇数の  $J$  をもつ準位が s となる。

Herzberg の手順(図3)の場合でも，3つの操作  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E$  を終えた段階では，初期配置に対して核を位置交換した状態なので<sup>1</sup>，全体として核交換  $P$  と等価な操作を行うには，Atkins の場合(図2)と同じように最後に核のスピン交換操作  $P_{\text{nuc}}$  を行えばよく，操作  $P_{\text{nuc}}$  の結果得られる対称核スピン関数と反対称核スピン関数の分類および個数の評価は，前節に示した“一瞬で”できる方法で行えばよいから，最終的に各回転準位の統計的重率を知ることができる。

Herzberg の解説を読む際の注意点<sup>2</sup>を述べておこう。Herzberg が核交換に関連する各回転準位の対称性(s, a 性)について，文献2, p. 238, 下から8行目に(イタリック文字で強調して)“symmetry with respect to an exchange of the nuclei”と記した上で，核交換を行う方法を，文献2, p. 238, 末尾2行で“An exchange of the nuclei can be brought about by first reflecting all particles at the origin and then reflecting only the electrons at the origin”「核交換は，はじめに全粒子反転を行い，ついで電子だけを反転すればできる」と書いているために，核交換という操作が全粒子反転( $C_2 \rightarrow \sigma_h^E$ )に続いて  $i^E$  操作を行うことと等価で

<sup>1</sup> 実は，核の位置交換を行うのに3つの操作  $C_2 \rightarrow i^E \rightarrow \sigma_h^E$  や  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E$  は必要なく，2つの操作で位置交換することができる(§12参照)。

<sup>2</sup> 分子分光の解説書を読む際の共通の注意点である。

あると理解してしまいがちであるが<sup>1</sup>, 図3からわかるように, 操作  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E$  を終えた段階では核の位置交換が行われた状態と等価であり核交換(=ラベル交換)は完了していない(ラベル交換を完了するためには, 最後に核スピン交換する必要がある)。にもかかわらず,  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E$  という操作で各回転準位の核交換に対する対称性を判断できるのは, 図2や図3の最後の操作である  $P_{\text{nuc}}$  が核スピン関数  $\psi_s^N$  にのみ作用する操作であり, 位置や配向の関数( $\psi_o^E, \psi^V, \psi^R$ )には作用しないので, 電子軌道, 振動, 回転の波動関数への核交換の影響が  $C_2 \rightarrow \sigma_h^E \rightarrow i^E$  が終わった段階で判断できるからである。非常に厳密に表現するならば, 「核交換を行うには, はじめに全粒子反転を行い, ついで電子だけを反転したのち核のスピン交換を行えばよい」となる<sup>2</sup>。

Herzberg は文献2, p. 133に各回転準位の重率と全核スピン量子数の関係を次のようにシンプルに表現している。「(核交換に対して)対称な回転準位は偶数の  $T$  のみが, 反対称な回転準位は奇数の  $T$  のみが可能となることを後述する<sup>3</sup>」(原文は“It will be shown below that for the symmetric levels only the even  $T$  values and for the asymmetric levels only the odd  $T$  values are possible.”)しかし, この表現はややシンプルすぎて初学者が混乱する(可能性がある)ので, この文章の意味をまとめておく。付録2に示すように, 核スピン量子数  $I$  をもつ同種の核が2個あるとき, 2個の核全体がとりうる全核スピン量子数  $T$  は,  $T = 2I, 2I-1, 2I-2, 2I-3, \dots, 1, 0$  となる<sup>4</sup>。これらのうち, 対称な核スピン状態と反対称な核スピン状態に対応する全核スピン量子数はそれぞれ,

$$\text{(対称)} \quad T_s = 2I, 2I-2, 2I-4, \dots, 1 \text{ or } 0 \quad (1 \text{ は Fermi 粒子, } 0 \text{ は Bose 粒子}) \quad (8)$$

$$\text{(反対称)} \quad T_a = 2I-1, 2I-3, 2I-5, \dots, 1 \text{ or } 0 \quad (1 \text{ は Bose 粒子, } 0 \text{ は Fermi 粒子}) \quad (9)$$

である。Bose 粒子の場合, 核交換に対して対称な回転準位(s)の核スピン重率は式(8)の対称な全核スピン関数の多重度( $2T_s+1$ )の総数で決まり, 核交換に対して反対称な回転準位(a)の核スピン重率は式(9)の反対称な全核スピン関数の多重度( $2T_a+1$ )の総数で決まる。Bose 粒子の核スピン量子数  $I$  は整数であり,  $T_s$  はすべて偶数,  $T_a$  はすべて奇数となるから, Herzberg がシンプルにまとめた表現になる。一方, Fermi 粒子の場合, 核交換に対して対称な回転準位(s)の核スピン重率は式(9)の反対称な全核スピン関数の多重度( $2T_a+1$ )の総数で決まり, 核交換に対して反対称な回転準位(a)の核スピン重率は式(8)の対称な全核スピン関数の多重度( $2T_s+1$ )の総数で決まる。Fermi 粒子の核スピン量子数  $I$  は半整数であり,  $T_s$  は奇数,  $T_a$  は偶数となるから, やはり, Herzberg の表現にまとめることができる。

また, Herzberg は文献2, p. 135で, 「一般に,  $I > 1$  の場合, (核交換に対して)対称な回転準位と反対称な回転準位の統計的重率は偶数と奇数の  $T$  について,  $2T+1$  を別々にたし合わせて得られる。その結果,  $I$  が整数の場合はそれぞれ  $(2I+1)(I+1)$  と  $(2I+1)I$  となり,  $I$  が半整数の場合は逆になる」(原文は, “In the general case,  $I > 1$ , the statistical weights for the symmetric and antisymmetric rotational levels are obtained by adding separately the quantities  $2T+1$  for even and odd  $T$ . One obtains  $(2I+1)(I+1)$  and  $(2I+1)I$ , respectively, for integral  $I$  and reverse for half-integral.”)と述べている。これも, 結果だけシンプルにまとめて書かれており, ややわかりにくいので, 各重率を与える式の根拠を考えてみよう。2つの核の全核スピン量子数が  $T$  のとき, その状態に含まれている状態の数(縮重度)は  $2T+1$  である。したがって, 式(8)の対称核スピン関数に含まれる全状態数は, とりうる  $T_s$  について  $2T_s+1$  を合計すればよい(が, Bose 粒子の場合と Fermi 粒子について分けて計算する必要がある)。

対称全核スピン関数は

<sup>1</sup> 筆者は学生時代にそう理解してしまっていた。

<sup>2</sup> ただし, 核交換するには全粒子反転が絶対必須という意味ではない。

<sup>3</sup> 「後述する」と述べているが, その記述は4ページうしろ(p. 137)なので待ちきれないので, p. 135に別の視点での説明がはさまれているので, (筆者は)混乱した。

<sup>4</sup> IUPAC の Green Book(文献23)は全核スピン量子数を  $I$  で表しているが(核 A の核スピン量子数は  $I_A$ ), Herzberg(文献2)は全核スピン量子数を  $T$  で表している。全核スピンと1つの核の核スピンに同じ文字を用いるとまぎらわしいので, 本書では Herzberg に合わせて記述する。

$$\text{Bose 粒子: } \sum_{T_s=0,2,4,\dots}^{2I} [2T_s + 1] = \sum_{T=0}^I [2(2T) + 1] = \sum_{T=0}^I (4T + 1) = (2I + 1)(I + 1) \quad (10)\text{-a}$$

$$\text{Fermi 粒子: } \sum_{T_s=1,3,5,\dots}^{2I} [2T_s + 1] = \sum_{T=0}^{I-1/2} [2(2T + 1) + 1] = \sum_{T=0}^{I-1/2} (4T + 3) = (2I + 1)(I + 1) \quad (10)\text{-b}$$

となる。一方、式(9)の反対称核スピン関数に含まれる全状態数は、とりうる  $T_a$  について  $2T_a + 1$  を合計して、反対称全核スピン関数は

$$\text{Bose 粒子: } \sum_{T_a=1,3,5,\dots}^{2I-1} [2T_a + 1] = \sum_{T=0}^{I-1} [2(2T) + 1] = \sum_{T=0}^{I-1} (4T + 3) = (2I + 1)I \quad (11)\text{-a}$$

$$\text{Fermi 粒子: } \sum_{T_a=0,2,4,\dots}^{2I-1} [2T_a + 1] = \sum_{T=0}^{I-1/2} [2(2T) + 1] = \sum_{T=0}^{I-1/2} (4T + 1) = (2I + 1)I \quad (11)\text{-b}$$

となる<sup>1</sup>。したがって、対称全核スピン関数と反対称全核スピン関数の数は Bose 粒子でも Fermi 粒子でも同じになり、対称全核スピン関数の方が  $(2I + 1)(I + 1) - (2I + 1)I = 2I + 1$  個多い。Bose 粒子( $I$  が整数)の場合、核交換に対して対称な回転準位(s)の重率は対称全核スピンの状態数  $(2I + 1)(I + 1)$  (式(10)-a)で与えられ、核交換に対して反対称な回転準位(a)の重率は反対称全核スピンの状態数  $(2I + 1)I$  (式(11)-a)で与えられる。Fermi 粒子( $I$  が半整数)の場合は対応が逆になり、核交換に対して対称な回転準位(s)の重率は反対称全核スピンの状態数  $(2I + 1)I$  (式(11)-b)で決まり、核交換に対して反対称な回転準位(a)の重率は対称全核スピンの状態数  $(2I + 1)(I + 1)$  (式(10)-b)で決まるから、Herzberg の表現にまとめることができる。式(10)および式(11)は以降の議論で利用する重要な式である。なお、等核2原子分子のスペクトル線強度比が  $(I + 1)/I$  で表されるのは、式(10)と式(11)の比に対応している。

さらに、Herzberg は文献2, pp. 136 ~ 137で  $I = 1$  の場合について具体的に全核スピン関数  $(2 \times 1 + 1)^2 = 3^2 = 9$  個の対称・反対称の区別を示したのち、一般的な場合として、核スピン量子数が  $I$  の場合、 $(2I + 1)^2$  個の全核スピン関数の中の対称全核スピン関数の数が常に反対称全核スピン関数よりも  $2I + 1$  個多くなることから、

$$\text{対称全核スピン関数: } \frac{1}{2}[(2I + 1)^2 - (2I + 1)] + (2I + 1) \quad (12)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{2}[(2I + 1)^2 + (2I + 1)] \quad (12)\text{-2}$$

$$= (2I + 1)(I + 1) \quad (12)\text{-3}$$

および

$$\text{反対称全核スピン関数: } \frac{1}{2}[(2I + 1)^2 - (2I + 1)] \quad (13)\text{-1}$$

$$= (2I + 1)I \quad (13)\text{-2}$$

となり<sup>2</sup>、式(10)と式(11)が得られることを示している(式(12)-3と式(13)-2がシンプルな形になっているので、最終形として重要に見えるが、実は、式(12)-2と式(13)-1の表記も非常に重要であることがあとでわかるであろう)。

<sup>1</sup> これらの和の計算には  $\sum_{k=0}^n (ak + b) = (1/2)(n + 1)(an + 2b)$  を用いた。

<sup>2</sup> 全体の  $(2I + 1)^2$  個から対称全核スピン関数が多い分  $(2I + 1)$  個を差し引いた残りのうち半分が対称全核スピン関数で、他の半分が反対称全核スピン関数であることにもとづいて計算している。

Herzberg は文献3, p. 17で, 式(12)-2と式(13)-1を $\cdots Z-Y-X-W-X-Y-Z \cdots$ 型の直線分子に拡張し, (W 以外の)対をなす全核スピン関数について,

$$\text{対称全核スピン関数} : \frac{1}{2}[(2I_X+1)^2(2I_Y+1)^2(2I_Z+1)^2 \cdots + (2I_X+1)(2I_Y+1)(2I_Z+1) \cdots] \quad (14)$$

と

$$\text{反対称全核スピン関数} : \frac{1}{2}[(2I_X+1)^2(2I_Y+1)^2(2I_Z+1)^2 \cdots - (2I_X+1)(2I_Y+1)(2I_Z+1) \cdots] \quad (15)$$

を示している(式(14), (15)の導出は§4で記す)。

### §3 対称心をもたない線形分子

前節までに扱った等核2原子分子は, 分子全体の180°回転でも重心での反転(全粒子反転)でも核の入れ替えを実現することができる。しかし, 多原子分子では, 分子内に同種の核があっても,

- (i) 分子全体の回転
- (ii) 全粒子反転
- (iii) 分子全体の回転と全粒子反転の組み合わせ

のいずれによっても同種の核を入れ替えられない場合がある。たとえば,  $X-Y-Y$  型の直線分子には同種の核  $Y$  が2つあるが, 2つの  $Y$  は(i) ~ (iii)のどの操作によっても入れ替えることができない。しかし,  $X-Y^1-Y^2$ と  $X-Y^2-Y^1$ はまったく同じエネルギーをもつから, 2つの構造はエネルギー的に縮重しており<sup>1</sup>, (ポテンシャルエネルギー曲面も同じなので)振動エネルギー構造もまったく同じである<sup>2</sup>。ただし, 多くの場合, 両者のポテンシャルエネルギーの極小位置は高いエネルギー障壁で隔てられており, 一方から他方に容易には変化できない<sup>3</sup>。同種の核を入れ替えてできる同じエネルギーもつ構造が  $n$  個あることによる縮重度は  $n$  である。本節では,  $n = 2$  の場合について考える( $X-Y-Y$  型分子以外では,  $Y-X-Y$  型分子が該当する)。

1対の核交換に対して, 2重縮重している回転準位の一方は対称(s)であり他方は反対称(a)である(前節までに扱った等核2原子分子の場合, 分子全体の回転によって同種核の入れ替わりが可能であるから, 無縮重電子状態( $\Sigma$  電子状態)では, 図4のように縮重が完全に消滅して, 1本の回転準位が対称(s)または反対称(a)となったと解釈することができる)。  $X-Y-Y$  型の分子の1つの回転準位に含まれている状態の数を確認しよう。まず, 回転量子数が  $J$  であれば  $2J+1$  の状態がある。次に, 核  $X$  の核スピン量子数が  $I_X$  であれば  $2I_X+1$  のスピン状態があり, 核  $Y$

<sup>1</sup> この縮重は, 全粒子反転で生じるものではなく, 同種核の交換により生じる点に注意。

<sup>2</sup> 回転定数も同じであるから回転エネルギー構造もまったく同じである。

<sup>3</sup> 超音速自由噴流中に生成するファンデルワールス錯合体のように,  $X$  と  $Y-Y$  が小さな結合エネルギーで結合している分子の場合には,  $Y^1-Y^2$  が分子内で回転して  $X-Y^1-Y^2$  が  $X-Y^2-Y^1$  になるということは起こりうる。そのような場合, 縮重が解けてエネルギー準位の分裂が生じる。

の核スピン量子数が  $I_Y$  であれば  $2I_Y + 1$  のスピン状態があるが、核 Y は2個あるから、Y からの寄与は  $(2I_Y + 1)^2$  となる。したがって、回転準位  $J$  に含まれる状態の数は  $(2J + 1)(2I_X + 1)(2I_Y + 1)^2$  である。ここで、Herzberg が文献3, p. 17で指摘しているように、2重縮重していることを考慮するつもりで、 $2(2J + 1)(2I_X + 1)(2I_Y + 1)^2$  としてしまうのは誤りである。核 Y からの寄与である  $(2I_Y + 1)^2$  は対称全核スピンと反対称全核スピンの数の合計であるから、縮重している2つの回転状態に含まれている全状態数が  $(2J + 1)(2I_X + 1)(2I_Y + 1)^2$  である。したがって、 $(2I_Y + 1)^2$  が何個ずつ対称全核スピンと反対称全核スピンの割合に振られるかを考えなければならない<sup>1</sup>。

実は、2つの核によってできる全核スピン関数のうち対称な関数と反対称な関数それぞれの数は式(10)と式(11)で計算済みであり、対称全核スピン関数は  $(2I_Y + 1)(I_Y + 1)$  個、反対称全核スピン関数は  $(2I_Y + 1)I_Y$  個ある<sup>2</sup>。したがって、核 Y が Bose 粒子であれば、2重縮重している回転状態のうち、核交換に対して対称(s)な状態には  $(2J + 1)(2I_X + 1)(2I_Y + 1)(I_Y + 1)$  個の状態が、反対称(a)な状態には  $(2J + 1)(2I_X + 1)(2I_Y + 1)I_Y$  個の状態が含まれている。核 Y が Fermi 粒子の場合は逆になる。なお、 $I_Y = 0$  の場合は、反対称な状態の個数が0になるから、2重縮重状態のうち対称な状態のみが存在しうる。また、 $2J + 1$  以外の数  $(2I_X + 1)(2I_Y + 1)^2$  は全準位に共通であるから、2重縮重回転準位としての核スピンによる統計的重率はすべて同じ<sup>3</sup>である。

#### §4 同種核が2対以上ある線形分子

前節までは分子内に同種核を1対もつ線形分子を扱ったが、本節では、2対以上の同種核をもつ線形分子(たとえば、B-A-A-B 型や B-A-X-A-B 型分子)の核スピンにもとづく統計的重率を考える。(すでに、同種の核の数が増えた…Z-Y-X-W-X-Y-Z…型の直線分子について(式(12)-2と式(13)-1の拡張版として)式(14)と式(15)を得ているので、式の導出に関心がない場合は、本節を読み飛ばしてもよい。)

B-A-A-B 型と B-A-X-A-B 型の状態数の相違は核 X のスピンによる多重度分  $2I_X + 1$  のみであり、核 A と B による統計的重率を計算することはいずれの分子についても同じ作業であるから、以下では B-A-A-B 型分子について考える。核の交換としては、(たとえば、重心を通り分子軸に垂直な軸まわりに分子全体を180°回転させて)A 同士、B 同士の交換を考えればよい<sup>4</sup>。それぞれの核について、対称核スピン関数と反対称核スピン関数の数は、式(10)と式(11)にもとづいて次のようになる。なお、以下では、核スピン量子数を簡略化して  $a \equiv I_A$  およ

<sup>1</sup> 2重縮重している2つの回転状態の核スピンによる統計的重率は同じであるとは限らないから、 $(2I_Y + 1)^2$  を単純に2で割るわけにはいかない。

<sup>2</sup> 検算するまでもないが、核スピン関数の総数(全核スピン状態数)は、確かに、 $(2I_Y + 1)(I_Y + 1) + (2I_Y + 1)I_Y = (2I_Y + 1)^2$  である。Herzberg は X-Y-Y 型分子に関する解説(文献3, p. 17)で、 $[2(2I_Y + 1) + 1] + [2(2I_Y - 2) + 1] + \dots$  と  $[2(2I_Y - 1) + 1] + [2(2I_Y - 3) + 1] + \dots$  という式を示しながらも、それぞれの結果が  $(2I_Y + 1)(I_Y + 1)$  と  $(2I_Y + 1)I_Y$  になることを示していないので、文献2, p. 135に書かれている  $(2I + 1)(I + 1)$  と  $(2I + 1)I$  の根拠がこれら2つの和であることに気づきにくい。和の式の直前に Vol. I の p. 146を参照するよう記されているが、この Vol. I は文献2(1950年出版)ではなく、1939年出版の前版であるので、参照すべきページに注意する必要がある(文献2では p. 137)。

<sup>3</sup> 結果的に、準位ごとの統計的重率に差が生じないから、スペクトル強度解析などで核スピンによる統計的重率を考慮する必要がない。

<sup>4</sup> つまり、原子核 A 同士、B 同士が同時に交換する。

び  $b \equiv I_B$  と記す。

$$A \text{ の対称核スピン関数 } A(s) : (2a+1)(a+1) \quad (16)$$

$$A \text{ の反対称核スピン関数 } A(a) : (2a+1)a \quad (17)$$

$$B \text{ の対称核スピン関数 } B(s) : (2b+1)(b+1) \quad (18)$$

$$B \text{ の反対称核スピン関数 } B(a) : (2b+1)b \quad (19)$$

分子全体の(=核 A と B 両方の寄与による)対称全核スピン関数  $AB(s)$  と反対称全核スピン関数  $AB(a)$  の個数をカウントするには,  $A(s) \times B(s) = AB(s)$ ,  $A(s) \times B(a) = AB(a)$ ,  $A(a) \times B(s) = AB(a)$ ,  $A(a) \times B(a) = AB(s)$  を利用する。対称全核スピン関数  $AB(s)$  の数は  $A(s) \times B(s)$  と  $A(a) \times B(a)$  の和で与えられ,

$$\text{対称全核スピン関数 } AB(s) : A(s) \times B(s) + A(a) \times B(a) \quad (20)-1$$

$$= (2a+1)(a+1)(2b+1)(b+1) + (2a+1)a(2b+1)b \quad (20)-2$$

$$= (2a+1)(2b+1)[(a+1)(b+1) + ab] \quad (20)-3$$

$$= (2a+1)(2b+1)(2ab + a + b + 1) \quad (20)-4$$

$$= (2a+1)(2b+1) \left( \frac{1}{2} \right) (4ab + 2a + 2b + 2) \quad (20)-5$$

$$= \frac{1}{2} (2a+1)(2b+1)[(2a+1)(2b+1) + 1] \quad (20)-6$$

$$= \frac{1}{2} [(2a+1)^2 (2b+1)^2 + (2a+1)(2b+1)] \quad (20)-7$$

と変形できるから, 対称全核スピン関数  $AB(s)$  の数として次式を得る。

$$\text{対称全核スピン関数 } AB(s) : \frac{1}{2} [(2a+1)^2 (2b+1)^2 + (2a+1)(2b+1)] \quad (21)$$

一方, 反対称全核スピン  $AB(a)$  の数は  $A(s) \times B(a)$  と  $A(a) \times B(s)$  の和で与えられるから,

$$\text{反対称全核スピン関数 } AB(a) : A(s) \times B(a) + A(a) \times B(s) \quad (22)-1$$

$$= (2a+1)(a+1)(2b+1)b + (2a+1)a(2b+1)(b+1) \quad (22)-2$$

$$= (2a+1)(2b+1)[(a+1)b + a(b+1)] \quad (22)-3$$

$$= (2a+1)(2b+1)(2ab + a + b) \quad (22)-4$$

$$= (2a+1)(2b+1) \left( \frac{1}{2} \right) (4ab + 2a + 2b) \quad (22)-5$$

$$= \frac{1}{2} (2a+1)(2b+1)[(2a+1)(2b+1) - 1] \quad (22)-6$$

$$= \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2 - (2a+1)(2b+1)] \quad (22)-7$$

より,

$$\text{反対称全核スピン関数 AB(a)} : \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2 - (2a+1)(2b+1)] \quad (23)$$

となる。対称と反対称の全核スピン関数の数(統計的重率)を与える式が得られたので、具体例に応用してみよう。

$\text{H}-^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-\text{H}$  の  $^{12}\text{C}$  の核スピン量子数は  $I(^{12}\text{C})=a=0$  であり,  $\text{H}$  の核スピン量子数は  $I(\text{H})=b=1/2$  であるから,

$$\text{対称全核スピン関数 AB(s)} : \frac{1}{2}\left[\left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 + \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)\right] = 3 \quad (24)$$

$$\text{反対称全核スピン関数 AB(a)} : \frac{1}{2}\left[\left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 - \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)\right] = 1 \quad (25)$$

が得られる。 $\text{C}$  原子が同位体の  $^{13}\text{C}$  に置き換わった  $\text{H}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-\text{H}$  では,  $^{13}\text{C}$  の核スピンの  $I(^{13}\text{C})=a=1/2$  であるから,

$$\text{対称全核スピン関数 AB(s)} : \frac{1}{2}\left[\left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 + \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right) \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)\right] = 10 \quad (26)$$

$$\text{反対称全核スピン関数 AB(a)} : \frac{1}{2}\left[\left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 - \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right) \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)\right] = 6 \quad (27)$$

となる。さらに,  $\text{H}$  が  $\text{D}$  に置き換わった  $\text{D}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-\text{D}$  では,  $\text{D}$  の核スピン量子数が  $I(\text{D})=b=1$  であるから,

$$\text{対称全核スピン関数(AB(s))} : \frac{1}{2}\left[\left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 (2 \times 1 + 1)^2 + \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right) (2 \times 1 + 1)\right] = 21 \quad (28)$$

$$\text{反対称全核スピン関数 AB(a)} : \frac{1}{2}\left[\left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right)^2 (2 \times 1 + 1)^2 - \left(2 \times \frac{1}{2} + 1\right) (2 \times 1 + 1)\right] = 15 \quad (29)$$

を得る。 $\text{H}-^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{H}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{D}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-\text{D}$  の基底電子状態はすべて  $\Sigma_g^+$  であり,  $\text{H}-^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-\text{H}$  の場合,  $\text{H}$  は Fermi 粒子で  $^{12}\text{C}$  は Bose 粒子であるから,  $\text{H}$  と  $^{12}\text{C}$  が同時に交換するとき, 全波動関数は反対称(Fermi 統計<sup>1</sup>に従う)でなければならない。したがって, 偶数の  $J$  をもつ回転準位(s)は反対称全核スピン関数 AB(a)と組み合わせり, 奇数の  $J$  をもつ回転準位

<sup>1</sup> Fermi 統計は「Fermi-Dirac 統計」の略称である。

(a)は対称全核スピン関数 AB(s)と組み合わせるから、

$$\text{H-}^{12}\text{C-}^{12}\text{C-H} : \begin{cases} 1 & (J:\text{偶数}) \\ 3 & (J:\text{奇数}) \end{cases} \quad (30)$$

となる。H-<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-H の場合、H も <sup>13</sup>C も Fermi 粒子であるから、H と <sup>13</sup>C が同時に交換する場合、全波動関数は対称(Bose 統計<sup>1</sup>)でなければならない<sup>2</sup>。したがって、偶数の  $J$  をもつ回転準位(s)は対称全核スピン関数 AB(s)と組み合わせる、奇数の  $J$  をもつ回転準位(a)は反対称全核スピン関数 AB(a)と組み合わせる。したがって、

$$\text{H-}^{13}\text{C-}^{13}\text{C-H} : \begin{cases} 10 & (J:\text{偶数}) \\ 6 & (J:\text{奇数}) \end{cases} \quad (31)$$

となる。D-<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-D の場合、D は Bose 粒子で <sup>13</sup>C は Fermi 粒子であるから、D と <sup>13</sup>C が同時に交換する場合、全波動関数は反対称(Fermi 統計)でなければならない。したがって、偶数の  $J$  をもつ回転準位(s)は反対称全核スピン関数 AB(a)と組み合わせる、奇数の  $J$  をもつ回転準位(a)は対称全核スピン関数 AB(s)と組み合わせる。したがって、

$$\text{D-}^{13}\text{C-}^{13}\text{C-D} : \begin{cases} 15 & (J:\text{偶数}) \\ 21 & (J:\text{奇数}) \end{cases} \quad (32)$$

となる。以上の結果は、いくつかの線形分子の回転準位ごとの統計的重率をまとめた文献<sup>3</sup>, Table 2 (p. 18)と完全に一致している<sup>3</sup>。上記の結果で注意すべき点は(おもしろい点は)、式(10)と式(11)あるいは式(21)と式(23)の比較から、全核スピン関数としては、必ず対称関数の方が反対称関数よりも多いことがわかるが、複数種の核が存在することにより、核交換に対する全波動関数の対称性(統計<sup>4</sup>)が変化するために、(電子状態が  $\Sigma_g^+$  であっても)回転量子数  $J$  が偶数の回転準位の方が奇数の回転準位よりも統計的重率が高くなるとは限らないことである。

さらに同種の核が3対になった場合、たとえば、C-B-A-A-B-C あるいは C-B-A-X-A-B-C 型の分子について考えよう。核 C が加わる結果として、核 A, B, C の交換<sup>5</sup>に対して対称な全核スピン関数 ABC(s)の数は  $AB(s) \times C(s)$  と  $AB(a) \times C(a)$  の和で与えられるから<sup>6</sup>,

$$\text{対称全核スピン関数 } ABC(s) : AB(s) \times C(s) + AB(a) \times C(a) \quad (33)\text{-1}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2 + (2a+1)(2b+1)](2c+1)(c+1) \\ &\quad + \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2 - (2a+1)(2b+1)](2c+1)c \end{aligned} \quad (33)\text{-2}$$

<sup>1</sup> Bose 統計は「Bose-Einstein 統計」の略称である。

<sup>2</sup> 反対称になることが2回起こるから結果的に対称になる。

<sup>3</sup> Herzberg は文献3の Table 2について、“This may easily be verified …”と記しているが、初学者にとってそれほど easily ではない(と筆者は思います)。

<sup>4</sup> Bose 統計または Fermi 統計の意。

<sup>5</sup> A 同士, B 同士, C 同士の交換である。

<sup>6</sup>  $C(s) : (2c+1)(c+1)$  および  $C(a) : (2c+1)c$  である。

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}(2a+1)(2b+1)[(2a+1)(2b+1)+1](2c+1)(c+1) \\
&\quad + \frac{1}{2}(2a+1)(2b+1)[(2a+1)(2b+1)-1](2c+1)c
\end{aligned} \tag{33}-3$$

$$= \frac{1}{2}(2a+1)(2b+1)(2c+1)[(2a+1)(2b+1)(2c+1)+1] \tag{33}-4$$

$$= \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2(2c+1)^2 + (2a+1)(2b+1)(2c+1)] \tag{33}-5$$

となる。一方、反対称全核スピン関数  $ABC(a)$  の数は  $AB(s) \times C(a)$  と  $AB(a) \times C(s)$  の和で与えられ、

$$\text{反対称全核スピン関数 } ABC(a) : AB(s) \times C(a) + AB(a) \times C(s) \tag{34}-1$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2 + (2a+1)(2b+1)](2c+1)c \\
&\quad + \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2 - (2a+1)(2b+1)](2c+1)(c+1)
\end{aligned} \tag{34}-2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}(2a+1)(2b+1)[(2a+1)(2b+1)+1](2c+1)c \\
&\quad + \frac{1}{2}(2a+1)(2b+1)[(2a+1)(2b+1)-1](2c+1)(c+1)
\end{aligned} \tag{34}-3$$

$$= \frac{1}{2}(2a+1)(2b+1)(2c+1)[(2a+1)(2b+1)(2c+1)-1] \tag{34}-4$$

$$= \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2(2c+1)^2 - (2a+1)(2b+1)(2c+1)] \tag{34}-5$$

となる。具体的に統計的重率を計算すると、文献3の Table 2 (p. 18)に記載されている分子である  $H-^{13}C-^{13}C-^{13}C-^{13}C-H$  の場合、すべての核が Fermi 粒子(核スピン量子数が  $1/2$ )であり、3種の核の交換によって全波動関数は反対称(Fermi 統計)になるから、電子基底状態  $\Sigma_g^+$  では、偶数の  $J$  をもつ回転準位(s)は  $ABC(a)$  の数、奇数の  $J$  をもつ回転準位(a)は  $ABC(s)$  の数の重率となる。したがって、

$$H-^{13}C-^{13}C-^{13}C-^{13}C-H : \begin{cases} \frac{1}{2}[(2)^2(2)^2(2)^2 - (2)(2)(2)] = 28 & (J: \text{偶数}) \\ \frac{1}{2}[(2)^2(2)^2(2)^2 + (2)(2)(2)] = 36 & (J: \text{奇数}) \end{cases} \tag{35}$$

が得られる。また、 $D-^{13}C-^{13}C-^{13}C-^{13}C-D$  の場合は、核 D が Bose 粒子(核スピン量子数が 1)であるから、3種の核の交換によって全波動関数は対称(Bose 統計)になる。したがって、偶数の  $J$  をもつ回転準位(s)は  $ABC(s)$  の数、奇数の  $J$  をもつ回転準位(a)は  $ABC(a)$  の数の重率となり、

$$\text{D-}^{13}\text{C-}^{13}\text{C-}^{13}\text{C-}^{13}\text{C-D} : \begin{cases} \frac{1}{2}[(2)^2(2)^2(3)^2 + (2)(2)(3)] = 78 & (J: \text{偶数}) \\ \frac{1}{2}[(2)^2(2)^2(3)^2 - (2)(2)(3)] = 66 & (J: \text{奇数}) \end{cases} \quad (36)$$

を得る(文献3の Table 2の数値に一致)。

さらに同種の核が増えた場合(たとえば,  $\cdots\text{D-C-B-A-X-A-B-C-D}\cdots$ 型分子)についての対称全核スピン関数と反対称全核スピン関数の数を計算する式はこれまでの式を見れば容易に予想できるであろう。対称全核スピン関数については, 核の対の数が増えるにつれて, 式(10)  $\rightarrow$  式(21)  $\rightarrow$  式(33)-5の拡張として式(14)が得られ, 反対称全核スピン関数については, 式(11)  $\rightarrow$  式(23)  $\rightarrow$  式(34)-5の拡張として式(15)が得られる。

## §5 置換の利用

核交換は, 操作後に元の分子と等価な(見分けがつかない)ものができる意味では一種の対称操作である。そこで, 本節ではこれまでの議論を群論的に扱うことを考える。§2で全核スピン量子数  $T$  の値によって全核スピン関数の対称・反対称が決まること(式(8)および式(9))を示した。核(A)1つがもつ核スピン状態の数は  $2a+1$  個であるから(前節同様に, 核スピン量子数  $I_A$  を略記して  $a$  で表す), 1対の核 A の全核スピン状態(関数)の総数は  $(2a+1)^2$  個である。§2ではこの  $(2a+1)^2$  個の内訳として, 対称全核スピン関数が  $(2a+1)(a+1)$  個, 反対称全核スピン関数が  $(2a+1)a$  個であることを明らかにした(式(10)および式(11))。この結果は, 見方を変えたと, 総数  $(2a+1)^2$  個の“基底”関数から作られる対称全核スピン“固有”関数と反対称全核スピン“固有”関数の数がそれぞれ  $(2a+1)(a+1)$  個と  $(2a+1)a$  個である, という意味になる。さらに群論的に言い換えると,  $2a+1$  個の基底関数同士の直積でできあがる  $(2a+1)^2$  個の関数群の(核交換操作に対する)可約表現を(指標表を用いて)簡約し, 可約表現に含まれている対称全核スピン関数の既約表現と反対称全核スピン関数の既約表現の数を計算することに相当する<sup>1</sup>。となると, 置換という対称操作からなる群について対称関数と反対称関数の既約表現を有する指標表が必要となる。このように表現すると難しく聞こえる(かもしれない)が, 既約表現が2種類しかないから実に簡単である。

たとえば, 等核2原子分子 A-A の核 A に番号を付けて区別し,  $A^1-A^2$  と書くとき, 核を置き換える(置換)操作を (12) と表すことにする。群論の対称操作には必ず恒等操作(何もしない操作)が含まれるから,  $A^1$  と  $A^2$  に対して何もしない操作を (1)(2) で表す<sup>2</sup>。1対の核について考えるべき群の操作は恒等操作 (1)(2) と置換 (12) の2つだけである。置換 (12) を施しても不変な  $((12)f = f)$  関数は対称関数であり, 逆符号になる  $((12)f = -f)$  関数は反対称関数であるから,

<sup>1</sup> 群のある操作に対する基底関数の表現行列と固有関数の表現行列は(当然ながら)同じではないが, それぞれの行列の指標は同じである。したがって, 基底関数群の表現行列の指標(可約表現)を簡約して得られる(可約表現の構成員である)既約表現の種類と数は, 固有関数を構成する既約表現の種類と数に一致する。固有関数のあらわな形を得なくても固有関数の既約表現の種類と数を知ることができるのは, 群論の驚異的な威力の1つである。さらに, 各既約表現ごとの射影演算子を基底関数に作用させれば, 固有関数を得ることができることも驚異的である。

<sup>2</sup> ( ) の中に入れられて, ( ) の外の核とは入れ替われない, と考えればよい。

表3. A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>型分子の核スピン関数の指標表

	(1)(2)	(12)
対称関数(s)	1	1
反対称関数(a)	1	-1

指標はそれぞれ+1と-1である<sup>1</sup>。したがって、指標表は表3の形になる<sup>2</sup>。

指標表ができたので、次に、2個の核 A の全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現の指標を知る必要がある。そこで、具体的に  $a \equiv I_A = 1/2$  の場合について考えてみよう。核スピン  $I$  の(射影)成分  $M_I$  の大きさは  $+1/2$  と  $-1/2$  の2つであるから、これらをそれぞれ  $\alpha = +1/2$  と  $\beta = -1/2$  で表す。2つの核 A がもつ全核スピン状態の成分は  $\alpha_1\alpha_2$ ,  $\alpha_1\beta_2$ ,  $\beta_1\alpha_2$ ,  $\beta_1\beta_2$  の4個である。これらを全成分の大きさ  $M (= M_{I_1} + M_{I_2})$  で分類すると、

$$M = 1 \quad : \quad \alpha_1\alpha_2 \quad (37)$$

$$M = 0 \quad : \quad \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2 \quad (38)$$

$$M = -1 \quad : \quad \beta_1\beta_2 \quad (39)$$

となる。それぞれの関数の恒等操作と置換に対する変化から指標を調べると<sup>3</sup>、表4が得られる。以上で、 $a \equiv I_A = 1/2$  の場合の全核スピン関数の可約表現の指標が得られたが、このように、具体的に全核スピンの成分を用いて可約表現を作る必要はない<sup>4</sup>。実は、前節以前の議論

表4. A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>型分子の全核スピン関数の各操作に対する指標

	(1)(2)	(12)
$\alpha_1\alpha_2$	1	1
$\alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2$	2	0
$\beta_1\beta_2$	1	1
$\psi_s^N$ の可約表現( $I_A = a = 1/2$ )	4	2
$\psi_s^N$ の可約表現(一般)	$(2a+1)^2$	$2a+1$

<sup>1</sup> 変換行列(=表現行列)が1×1行列であるから、係数自体が指標となる。

<sup>2</sup> 非常にシンプルであっけない。

<sup>3</sup> 置換(12)を施したとき、不変なものは指標に+1寄与するが、不変でないものの寄与は0である。(4つの全核スピン関数には置換によって逆符号になるものがないから、指標への寄与は+1か0である。)

<sup>4</sup> 核スピン量子数が大きい値になるととても面倒になる。たとえば、核スピン量子数が5/2(ヨウ素の原子核)の場合、 $[2 \times (5/2) + 1]^2 = 6^2 = 36$  個の関数について考えなければならない。

で、すでに可約表現の指標が得られている。まず、恒等操作(1)(2)については、2個の核からなる  $(2a+1)^2$  個の関数に何も操作を施さないから、指標は、当然、 $(2a+1)^2$  である。一方、置換(12)を  $(2a+1)^2$  個の固有関数に施すと、 $(2a+1)^2$  個のうち対称全核スピン関数には係数+1が付き、反対称全核スピン関数には-1が付くから<sup>1</sup>、全体として、対称全核スピン関数の個数から反対称全核スピン関数の個数を差し引いた数が指標となる。すでに、対称・反対称の全核スピン関数の個数は、対称(s) :  $(2a+1)(a+1)$ 、反対称(a) :  $(2a+1)a$  と得ているから(式(10)および式(11))、その差は  $(2a+1)(a+1) - (2a+1)a = 2a+1$  となり、これが、操作(12)に対する可約表現の指標である(表4最下段)。

可約表現を簡約して対称全核スピン関数と反対称全核スピン関数の個数を得ようとしているのに、可約表現を作るために対称全核スピン関数と反対称全核スピン関数の個数を使ったのでは、正解を知って問題を解いていることになるのでおかしいと思われるかもしれない。もう少し読み進むと大事なことが見えてきますのでお付き合いください。

可約表現の指標が得られたので簡約しよう。可約表現を簡約するには、(群論で定番の)次式を用いればよい。

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i^*(R) \quad (40)$$

ここで、 $a_i$  は可約表現に含まれる既約表現  $i$  の個数、 $h$  は群の位数(操作の総数)、 $\chi(R)$  は操作  $R$  に対する可約表現の指標、 $\chi_i^*(R)$  は操作  $R$  に対する既約表現  $i$  の指標の複素共役である。まず、対称全核スピン関数(s)の個数  $a_s$  を計算すると

$$a_s = \frac{1}{2} [(2a+1)^2 + (2a+1)] \quad (41)-1$$

$$= \frac{1}{2} (2a+1) [(2a+1) + 1] \quad (41)-2$$

$$= (2a+1)(a+1) \quad (41)-3$$

となり、反対称全核スピン関数(a)の個数  $a_a$  は

$$a_a = \frac{1}{2} [(2a+1)^2 - (2a+1)] \quad (42)-1$$

$$= \frac{1}{2} (2a+1) [(2a+1) - 1] \quad (42)-2$$

$$= (2a+1)a \quad (42)-3$$

となる。対称全核スピン関数の数(式(41)-3)と反対称全核スピン関数の数(式(42)-3)は、それぞれ既知の数(式(10)と式(11))に一致しているから、何も新しい知見が得られていない、と思わ

<sup>1</sup> ここで具体的に扱った4つの(基底)関数  $\alpha_1\alpha_2$ ,  $\alpha_1\beta_2$ ,  $\beta_1\alpha_2$ ,  $\beta_1\beta_2$  のうち、 $\alpha_1\alpha_2$  と  $\beta_1\beta_2$  はそのまま固有関数であるが、 $\alpha_1\beta_2$  と  $\beta_1\alpha_2$  は固有関数ではない。 $M=0$  に対応する固有関数は  $(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)/\sqrt{2}$  と  $(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)/\sqrt{2}$  であり、前者は置換(12)によって不変であるが、後者は逆符号になる。

れるかもしれない<sup>1</sup>。しかし、注目すべきは式(41)-1と式(42)-1である。ナント！式(41)-1と式(42)-1は、1対の核 A のみが存在する場合の式(12)-2と式(13)-1に一致している(ではないか！)。

(クドいようであるが)念押しとして、B-A-A-B 型の分子についても群論的な扱いを適用してみよう。原子に番号を付けて、 $B^3-A^1-A^2-B^4$ とすると、 $A^1$ が  $A^2$ と、 $B^3$ が  $B^4$ とそれぞれ入れ替わるから<sup>2</sup>、恒等操作は(1)(2)|(3)(4)、置換は(12)|(34)となる(中央の仕切り「|」は、仕切りを越えた核の入れ替わりが(絶対に)なく、互いに独立であることを意味している)。まず、指標表を作ろう。核の数が増えても、全核スピン関数には対称と反対称の2つしかないから、指標表は表5のようになる。次に可約表現を作ろう。分子  $B^3-A^1-A^2-B^4$  の全核スピン関数  $\psi_s^N$  の数は  $(2a+1)^2(2b+1)^2$  個であるから、恒等操作(1)(2)|(3)(4)に対する可約表現の指標は  $(2a+1)^2(2b+1)^2$  である。置換(12)|(34)に対しては、 $A^1$ と  $A^2$ の対から  $2a+1$ 、 $B^3$ と  $B^4$ の対から  $2b+1$  の寄与があるから(それぞれ、表4の操作(12)の可約表現と同じ)、全体(直積)で  $(2a+1)(2b+1)$  となる(表5最下段)。以上で準備が整ったので、式(40)を適用して可約表現を簡約し、B-A-A-B 型分子の対称全核スピン関数の個数  $a_s(AB)$  と反対称全核スピン関数の個数  $a_a(AB)$  を計算すると、

$$a_s(AB) = \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2a+1)^2 + (2a+1)(2a+1)] \quad (43)$$

および、

$$a_a(AB) = \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2a+1)^2 - (2a+1)(2a+1)] \quad (44)$$

となる。式(43)は式(21)と、式(44)は式(23)と完全に一致しており、(当然ながら)式(43)と式(44)は、それぞれ式(14)と式(15)を B-A-A-B 型分子の適用した式に一致している。ということは・・・、Herzberg が文献3, p. 17に記している2本の式(本書の式(14)と式(15))は、全核スピン関数の可約表現を簡約し、既約表現ごとの個数を計算している式、と解釈できる！つまり、式(14)と式(15)の先頭にある分母の2は群の位数に対応しており、式中の第1項  $(2a+1)^2(2b+1)^2(2c+1)^2 \dots$  は恒等操作に対する可約表現の指標、第2項の係数(+と-)の+は対称関数の既約表現の指標(+1)で、

表5.  $B^3-A^1-A^2-B^4$ 型分子の核スピン関数の指標表と全核スピン関数の可約表現の指標

	(1)(2) (3)(4)	(12) (34)
対称関数(s)	1	1
反対称関数(a)	1	-1
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^2(2b+1)^2$	$(2a+1)(2b+1)$

<sup>1</sup> まわりくどく検算しただけのように見えるかもしれない。

<sup>2</sup> 当然ながら、A と B は入れ替わらない。

-は反対称関数の既約表現の指標(-1), そして, 第2項  $(2a+1)(2b+1)(2c+1)\cdots$  は置換(操作)に対する可約表現の指標なのである<sup>1</sup>。

ところで, 表4と表5を眺めて気づくことはないだろうか。(表4ではやや気づきにくい)表5の操作の記号と可約表現の形に類似性があることがわかる。つまり, 可約表現は, 核スピン量子数  $x$  をもつ1対の核  $X$  について, 1個の核  $X$  の核スピン多重度<sup>2</sup>  $2x+1$  を, 操作を表す( )の個数だけ掛け合わせた形になっている。具体的には, 核  $A$  について, 1個の  $A$  の核スピン多重度は  $2a+1$  であり, 恒等操作  $(1)(2)$  には( )が2つあるから, 指標は  $(2a+1)^2$  となり, 置換  $(12)$  については( )が1つであるから, 指標は  $(2a+1)^1$ , つまり  $2a+1$  となっている。核  $B$  についても同様であるから, 恒等操作  $(1)(2)|(3)(4)$  の指標は  $(2a+1)^2(2b+1)^2$  であり, 置換  $(12)|(34)$  の指標は  $(2a+1)(2b+1)$  となる。直線分子( $D_{\infty h}$ )の場合, 核の数が増えても, 可約表現の指標は恒等操作について  $(2a+1)^2(2b+1)^2(2c+1)^2\cdots$  であり, 置換については  $(2a+1)(2b+1)(2c+1)\cdots$  となるだけであるから, 操作を表す( )の数から可約表現の指標が得られることに大きなメリットを感じられないかもしれない。しかし, 非直線分子の場合, たとえば, 置換可能な核を3個もち  $D_{3h}$  点群に属する  $XA_3$  型分子では,  $(1)(23)$  という置換操作が存在し(後述), §4以前の方法では, この置換操作に対する3つの核  $A$  の全核スピン関数の可約表現を得るのにちょっと迷ってしまうが<sup>3</sup>, 本節の議論にもとづけば, 一瞬で  $(2a+1)^2$  と得られるので効果絶大である。

以上, 線形分子に群論的取扱いを適用して一般式を導出したが, 線形分子の核交換を扱う際に用いた指標表(表3および表5)が, 分子が属する点群<sup>4</sup>( $D_{\infty h}$  点群)の指標表とあまりにも異なることに違和感を感じないだろうか。表3および表5では, 既約表現は2種類(対称(s)と反対称(a))しかないが, 群論のテキストで見かける  $D_{\infty h}$  点群の指標表には無限個の既約表現がある。これは, 核交換操作の結果を Pauli 原理に従って分類するための既約表現の数が, 分子の点群の既約表現の数よりも少なくてもよいことを意味している。したがって, 核交換を考える際の群を構成する操作の数は, 分子の点群に含まれる操作の数よりも少なくてもよいことになる。このことを群論的に表現すると, 核交換操作を構成する群は分子の点群の部分群であるといえる。線形( $D_{\infty h}$  点群)分子の場合, 同種核の対の数にかかわらず, 操作は常に恒等操作と置換の2つだけであり, 前者は, 分子の点群の恒等操作  $E$  にあたる(これは自明)。一方, 置換は, 同種の核2個を入れ替える操作であり, 2個の核を180°回転させて入れ替える操作と等価であるから, 分子の点群の回転操作  $C_2$  に対応する。したがって, 核交換操作の群は  $D_{\infty h}$  点群の「回転部分群<sup>5</sup>」である  $C_2$  点群と等価である。 $C_2$  点群の既約表現は  $A$  と  $B$  の2つであるが,  $A$  が対称(s)に対応し,  $B$  が反対称(a)に対応している。以上の考え方は非線形分子を扱う場合にも有効であり, 非線形分子の回転準位の核スピンによる統計的重率を算出する場合も, 分子が属する点群ではなく回転部分群で考えればよい。いくつかの点群について回転部分群との対

<sup>1</sup> Wilson は文献10で, 「多原子分子の核スピンによる統計的重率は, 1920年代には Hund による「Hund's method」という非常に複雑な方法で決定されていたが, 群論的扱いによって劇的にシンプルになった」と記している。

<sup>2</sup> スピン量子数が  $x$  のとき, その(射影)成分  $x, x-1, x-2, \cdots, -x+2, -x+1, -x$  は( $x$  が整数でも半整数でも)  $2x+1$  個ある。

<sup>3</sup> 迷ったのは筆者だけかもしれない。

<sup>4</sup> 以下では, 「分子が属する点群」が冗長に感じられるので, 「分子の点群」と記す。

<sup>5</sup> 回転部分群はすべての操作が回転操作のみからなるので, 純粋回転群と呼ばれる。

応を記すと,  $C_{nv}, C_{nh} \rightarrow C_n$ ,  $D_{nd}, D_{nh} \rightarrow D_n$ ,  $T_d, T_h \rightarrow T$ ,  $O_h \rightarrow O$  となる<sup>1</sup>。

## §6 非線形分子(対称こま分子)

前節で、核スピンによる統計的重率を考える場合は、分子が属する点群の回転部分群で扱えばよいことが明らかになったので、具体的に、 $C_{3v}$  点群に属する  $XA_3$  あるいは  $YXA_3$  型の分子について考えてみよう。まず、 $C_3$  点群の指標表を準備する(表6)<sup>2</sup>。核に対する操作を置換で表しておけば、可約表現を容易に得ることができるので、3つの操作( $E, C_3, C_3^2$ )に対応する置換を考える。図5に示すように、同種の核3個に  $A^1, A^2, A^3$  と番号を付けると、恒等操作はいうまでもなく (1)(2)(3) である。操作  $C_3$  (3回回転軸まわりで分子を  $2\pi/3 (=120^\circ)$  回転する<sup>3</sup>) により、核  $A^1$  が核  $A^3$  の位置に、核  $A^2$  が核  $A^1$  の位置に、核  $A^3$  が核  $A^2$  の位置に移動するから、これを (123) と書く<sup>4</sup>。操作  $C_3^2$  は、 $C_3$  に続けて再度  $2\pi/3$  回転させるから、結果的に、核  $A^1$  ははじめに核  $A^2$  がいた位置に、核  $A^2$  ははじめに核  $A^3$  がいた位置に、核  $A^3$  ははじめに核  $A^1$  がいた位置に移動するから、置換の記号としては (132) と書ける。表6には、置換の記号で書いた操作も書き込んである。

表6.  $C_3$  点群の指標表

	$E$ (1)(2)(3)	$C_3$ (123)	$C_3^2$ (132)
A	1	1	1
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$

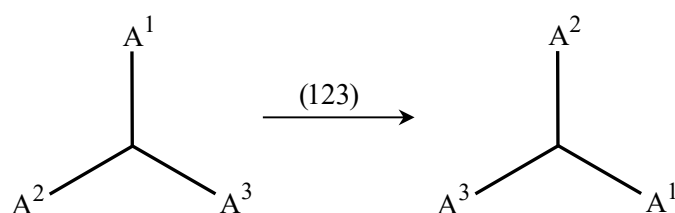


図5. 置換 (123) による核の位置の変化

<sup>1</sup>  $n$  は回転軸の次数である。

<sup>2</sup> 指標の  $\varepsilon$  は  $\varepsilon \equiv \exp(2\pi i/n)$  で定義され、 $C_3$  点群の場合、 $n=3$  であるから、

$$\varepsilon = \exp(2\pi i/3) = \cos(2\pi/3) + i\sin(2\pi/3) = (-1/2) + i(\sqrt{3}/2)$$

$$\varepsilon^* = \exp(-2\pi i/3) = \cos(2\pi/3) - i\sin(2\pi/3) = (-1/2) - i(\sqrt{3}/2)$$

である。したがって、 $\varepsilon + \varepsilon^* = -1$  となる。

<sup>3</sup> 回転の方向は時計回り、反時計回りのいずれでも一貫していればよい。

<sup>4</sup> ( ) の中の左の核がいる位置に移動する ( $1 \leftarrow 2 \leftarrow 3$ ) という約束で考える。ただし、一番左の核は一番右の各の位置に移動する。2個の核の置換 (12) は transposition と呼ばれ、3個以上の核の置換 (123...) は cycle または cyclic permutation と呼ばれる。

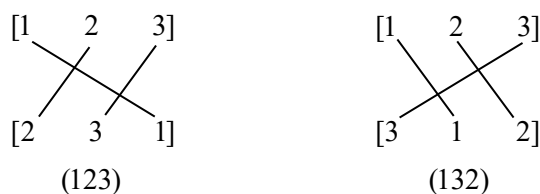


図6. 置換回数のカウント方法

次に、分子の全波動関数が属する既約表現を決める。まず、核 A が Bose 粒子である場合を考えよう。同種の Bose 粒子を何回交換しても、全波動関数は不変(つまり、指標が1)であるから、既約表現 A に属する全波動関数のみが存在しうる。一方、核 A が Fermi 粒子の場合、恒等操作によって全波動関数は変化しないから、操作(1)(2)(3)の指標は1である。次の操作(123)に対する指標は置換が行われた回数が奇数であれば-1、偶数であれば+1となるが、その回数を知るには次のように考えるとよい。もともと、[1 2 3]という位置関係であったものが、操作(123)の結果、[2 3 1]に変化するから、最初と最後の位置関係を上下に並べて同じ文字(数字)を線で結ぶ(図6左)。これにより交点が2つ生じるが、この交点の数が置換の回数(2回)である。同様に考えれば、操作(132)も2回の置換に相当することがわかる(図6右)。Fermi 粒子の1回の置換により全波動関数が逆符号( $Rf = -f$ )になるが、2回の置換では  $RRf = R(-f) = -(-f) = f$  となるから、置換操作((123)および(132))の結果、全波動関数は不変である。したがって、核 A が Fermi 粒子であっても、存在しうる全波動関数の既約表現は全対称表現の A のみとなる。

次に、3つの核 A の全核スピン関数  $\psi_s^N$  の、3つの操作に対する可約表現を考える。これは、前節で述べた方法を適用すればアッという間にできる。核 A の核スピン量子数が  $a$  であるとする、スピン多重度は  $2a+1$  であり、これを置換操作の ( ) の数だけ掛け合わせればよい。したがって、表7の最下段に記したようになる。以上で、指標表と可約表現が準備できたので、簡約しよう。既約表現 A の個数は、

$$a_A(C_3) = \frac{1}{3}[(2a+1)^3 + (2a+1) + (2a+1)] \quad (45)-1$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)[(2a+1)^2 + 2] \quad (45)-2$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)(4a^2 + 4a + 3) \quad (45)-3$$

表7.  $XA_3$  型( $C_{3v}$  点群)分子の全核スピン関数の可約表現  
(回転部分群:  $C_3$  点群)

	$E$ (1)(2)(3)	$C_3$ (123)	$C_3^2$ (132)
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^3$	$2a+1$	$2a+1$

となる。既約表現 E は2つの指標のセットになっているが、上下いずれの指標を用いても同じ結果になり、ここでは下の指標を使って、

$$a_E(C_3) = \frac{1}{3}[(2a+1)^3 + \varepsilon^*(2a+1) + \varepsilon(2a+1)] \quad (46)-1$$

$$= \frac{1}{3}[(2a+1)^3 - (2a+1)] \quad (46)-2$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)[(2a+1)^2 - 1] \quad (46)-3$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)(4a^2 + 4a) \quad (46)-4$$

を得る(Herzberg は、文献3, p. 28に、3個の同種の核が存在する場合の一般式として、文献6を引用し、式(45)-3と式(46)-4を記している)。式(45)および式(46)を用いて、全核スピン関数  $\psi_s^N$  に含まれる既約表現の数を、核スピン量子数  $a \equiv I_A = 0, 1/2, 1, 3/2$  について計算すると、

$$\begin{aligned} a=0 & : A (=1A+0E) \\ a=1/2 & : 4A+2E \\ a=1 & : 11A+8E \\ a=3/2 & : 24A+20E \end{aligned} \quad (47)$$

となる。

回転準位の統計的重率の計算を始める前に  $C_{3v}$  点群の分子の各回転準位の ( $C_3$  点群での) 既約表現を知る必要がある<sup>1</sup>。文献3, Fig. 118(a) (p. 408)に該当する回転エネルギー準位図があるので<sup>2</sup>、これを参照すると、回転量子数  $K$  ごとに次の既約表現をもつことがわかる。

$$\begin{aligned} K=0 & : A \\ K \neq 3p & : E \\ K=3p & : 2A \end{aligned} \quad (48)$$

ここで、 $p=1, 2, 3, \dots$  である。各  $K$  ごとに全角運動量量子数  $J(=K, K+1, K+2, \dots)$  をもつ回転準位が存在するが、同じ  $K$  をもつ準位  $J$  はすべて同じ既約表現をもつ。なお、 $K=3p$  の  $2A$  は、 $K$  と  $J$  で指定される1つの回転準位に既約表現  $A$  の状態が2つ含まれていることを意味している<sup>3</sup>。回転波動関数  $\psi^R$  が既約表現が  $A$  または  $E$  のいずれかであるから、既約表現の演算、 $A \otimes A = A$ 、 $A \otimes E = E \otimes A = E$ 、 $E \otimes E = 2A + E$  にもとづいて、全波動関数  $\psi^R \times \psi_s^N$  に含まれる

<sup>1</sup> 非直線多原子分子の回転準位が属する既約表現を決定する方法として、文献3は回転部分群(rotational sub-group)による方法を、文献4は分子の点群(full symmetry group)による方法を示している。しかし、前者は対称操作による Euler 角の変化を考えなければならない、後者は「鏡映操作はその面に垂直な回転操作に等価である」というような難解な取扱いが必要となる(後者の扱いは置換反転群の操作を通常の点群の対称操作に置き換えたものである)。文献7は、点群相関表を用いて、分子の回転準位を分子の点群の既約表現で表す簡単な方法を示している。

<sup>2</sup> 文献3, Fig. 118(a)に示されている既約表現は  $D_3$  点群の既約表現であるが、 $A_1, A_2$  の添字1, 2を除去すれば  $C_3$  点群の既約表現になる。

<sup>3</sup>  $K \neq 0$  に属する回転準位  $J$  はすべて2つの状態を含んでおり、これを  $K$ -doubling と呼ぶ。

既約表現を各スピン量子数ごとに計算すると( $\psi_s^N$  は式(47)),

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=0) = \begin{cases} A \otimes A = \underline{A} \\ E \otimes A = E \end{cases} \quad (49)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1/2) = \begin{cases} A \otimes (4A + 2E) = \underline{4A} + 2E \\ E \otimes (4A + 2E) = 4E + 2(2A + E) = \underline{4A} + 6E \end{cases} \quad (50)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1) = \begin{cases} A \otimes (11A + 8E) = \underline{11A} + 8E \\ E \otimes (11A + 8E) = 11E + 8(2A + E) = \underline{16A} + 19E \end{cases} \quad (51)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=3/2) = \begin{cases} A \otimes (24A + 20E) = \underline{24A} + 20E \\ E \otimes (24A + 20E) = 24E + 20(2A + E) = \underline{40A} + 44E \end{cases} \quad (52)$$

となる。アンダーラインを付けた既約表現が Pauli 原理に従って存在する全波動関数の既約表現であり、各係数が統計的重率にあたる。核スピン量子数  $a \equiv I_A = 0, 1/2, 1, 3/2$  の場合について各回転準位の核交換による統計的重率をまとめたものが表8である(回転準位  $K = 3p$  には既約表現  $A$  が2つ含まれているから、統計的重率が式(49) ~ (52)の既約表現  $A$  の重率の2倍になることに注意)。これより、 $K \neq 3p$  と  $K = 3p$  の回転準位間の重率比は  $a \equiv I_A = 1/2$  のとき  $4:8 (=2:4)$ ,  $a=1$  のとき  $16:22 (=8:11)$ ,  $a=3/2$  のとき  $40:48 (=20:24)$  となる。この結果は、文献4, Table 4 (p. 94)の  $C_{3v}$  と一致している。表8から、核  $A$  の核スピン量子数が0のとき、回転量子数が  $K \neq 3p$ , つまり、準位  $K=1, 2, 4, 5, 7, \dots$  が存在しない(という驚くべき)ことがわかる。また、核スピン量子数が大きくなるにつれて、回転準位間の重率比が小さくなる。これは、核スピン量子数の増大にともなって、全核スピン関数の可約表現を簡約して得られる既約表現  $A$  と  $E$  の数の比が小さくなることを反映している。

上述の説明で、全波動関数が  $\psi^R \times \psi_s^N$ , つまり、回転波動関数と核スピン関数からなるような記述をしたが、当然ながら、全波動関数は式(1)の  $\psi = \psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \psi^V(\mathbf{R}) \cdot \psi^R(\Omega) \cdot \psi_s^E(\sigma_E) \cdot \psi_s^N(\sigma_N)$  である。したがって、ここでは、振電状態の波動関数  $\psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \psi^V(\mathbf{R})$  は全対称既約表現に属していると考えていることになる。だから、一般的な場合について適用できない、というわけではなく、振電状態が全対

表8. 非平面  $XA_3$  型( $C_{3v}$  点群)分子の回転準位の統計的重率  
( $p=1, 2, 3, \dots$ )

$a \equiv I_A$	$K=0 (A)$	$K \neq 3p (E)$	$K=3p (2A)$
0	1	0	2
1/2	4	4	8
1	11	16	22
3/2	24	40	48

称ではない場合には、全対称の場合の各回転準位の既約表現と振電状態の既約表現の直積をとれば、

全対称ではない振電状態での各回転準位の既約表現を容易に決めることができる(たとえば, 文献3, Fig. 118 (p. 408)および文献4, Fig. 36 (p. 91)の(a)は全対称(A)の振電状態, (b)は E 対称の振電状態に対応しており, (b)の各回転準位の既約表現は(a)の各準位の既約表現と既約表現 E との直積をとれば得られる<sup>1)</sup>。全核スピン関数  $\psi_s^N$  に含まれている既約表現の種類と個数は振電状態とは独立に決まるから, 全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現を簡約する際, 振電状態を考慮する必要はない(=振電状態は全対称と考えてよい)。また, 電子スピン  $\psi_s^E$  については角運動量が  $S=0$  ( $2S+1=1$ ; 1重項状態)として考えているから, 他の運動(角運動量)との相互作用がない状況を想定している。電子スピン量子数が  $S \neq 0$  の場合は, 新たにスピン多重度である  $2S+1$  個の状態(分裂)が生じるが, 電子スピンの相互作用は対称性には影響を及ぼさないで, 既約表現の議論には関係がない。

つづいて,  $D_{3h}$  点群に属する  $XA_3$  あるいは  $A_3$  型の分子について考える。 $C_{3v}$  点群の場合の扱いを踏襲して指標表, 全波動関数が属する既約表現, 全核スピン関数の可約表現をまとめると表9になる<sup>2)</sup>。可約表現の簡約を行うと, 既約表現  $A_1$  の個数は,

$$a_{A_1}(D_3) = \frac{1}{6}[(2a+1)^3 + 2(2a+1) + 3(2a+1)^2] \quad (53)-1$$

$$= \frac{1}{6}(2a+1)[(2a+1)^2 + 2 + 3(2a+1)] \quad (53)-2$$

$$= \frac{1}{6}(2a+1)(4a^2 + 10a + 6) \quad (53)-3$$

表9. 平面  $XA_3$  型( $D_{3h}$  点群)分子の核交換操作関連表(回転部分群:  $D_3$  点群)

	$E$ (1)(2)(3)	$2C_3$ (123) (132)	$3C_2$ (1)(23) (2)(13) (3)(12)	
既約表現 $A_1$	1	1	1	
既約表現 $A_2$	1	1	-1	
既約表現 E	2	-1	0	
全波動関数				
核A: Bose粒子	1	1	1	$A_1$
核A: Fermi粒子	1	1	-1	$A_2$
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^3$	$2a+1$	$(2a+1)^2$	

<sup>1</sup> 3回回転軸をもつ点群の全対称既約表現は  $A(C_3)$ ,  $A_1(C_{3v})$ ,  $A'(C_{3h})$ ,  $A_{1g}(D_{3d})$ ,  $A'_1(D_{3h})$  であり, E 対称既約表現は  $E(C_3)$ ,  $E(C_{3v})$ ,  $E'$  または  $E''(C_{3h})$ ,  $E_g$  または  $E_u(D_{3d})$ ,  $E'$  または  $E''(D_{3h})$  である。

<sup>2</sup> 全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現の作り方についてはもう説明は不要であろう

$$= \frac{1}{3}(2a+1)(2a^2+5a+3) \quad (53)-4$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)(2a+3)(a+1) \quad (53)-5$$

となる。既約表現  $A_2$  の個数は,

$$a_{A_2}(D_3) = \frac{1}{6}[(2a+1)^3 + 2(2a+1) - 3(2a+1)^2] \quad (54)-1$$

$$= \frac{1}{6}(2a+1)[(2a+1)^2 + 2 - 3(2a+1)] \quad (54)-2$$

$$= \frac{1}{6}(2a+1)(4a^2 - 2a) \quad (54)-3$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)(2a-1)a \quad (54)-4$$

であり、既約表現  $E$  の個数は,

$$a_E(D_3) = \frac{1}{6}[2(2a+1)^3 - 2(2a+1)] \quad (55)-1$$

$$= \frac{1}{3}[(2a+1)^3 - (2a+1)] \quad (55)-2$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)[(2a+1)^2 - 1] \quad (55)-3$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)(4a^2 + 4a) \quad (55)-4$$

となる。

式(53)-5と式(54)-4は、Herzberg が、文献3, p. 28に、既約表現  $A_1$  と  $A_2$  の回転準位の統計的重率として文献9から引用している式である<sup>1</sup>。また、 $a_{A_1}(D_3)$  と  $a_{A_2}(D_3)$  の和は,

$$a_{A_1}(D_3) + a_{A_2}(D_3) = \frac{1}{3}(2a+1)(2a^2+5a+3+2a^2-a) \quad (56)-1$$

$$= \frac{1}{3}(2a+1)(4a^2+4a+3) \quad (56)-2$$

となり、 $a_A(C_3)$ (式(45))に一致することより、 $C_3$  点群の既約表現  $A$  が  $D_3$  点群の  $A_1$  と  $A_2$  に“分解”された形になっていることがわかる。一方、 $D_3$  点群の  $a_E(D_3)$  (式(55)-4)は  $C_3$  点群の  $a_E(C_3)$  (式(46)-4)と一致している(両方の点群に既約表現  $E$  は1つしかないから、これは当然の結果である<sup>2</sup>)。

式(53) ~ (55)にもとづいて、全核スピン関数  $\psi_s^N$  に含まれる既約表現の数を核スピン量子数  $a \equiv I_A = 0, 1/2, 1, 3/2$  について計算すると、

<sup>1</sup> ただ引用しているだけで説明がないので、初学者には根拠や導出過程がわかりにくい。

<sup>2</sup> ということは、 $a_E(D_3)$  は計算しなくてもよかったのである。

$$\begin{aligned}
a=0 & : A_1 (=1A_1 + 0A_2 + 0E) \\
a=1/2 & : 4A_1 + 2E (=4A_1 + 0A_2 + 2E) \\
a=1 & : 10A_1 + A_2 + 8E \\
a=3/2 & : 20A_1 + 4A_2 + 20E
\end{aligned} \tag{57}$$

となる。 $D_{3h}$  点群分子の各回転準位の( $D_3$  点群での)既約表現についても、文献3, Fig. 118(a) が利用でき、回転量子数  $K$  ごとに次の既約表現をもつことがわかる。

$$\begin{aligned}
K=0 & : \begin{cases} A_1 (J: \text{偶数}) \\ A_2 (J: \text{奇数}) \end{cases} \\
K \neq 3p & : E \\
K=3p & : A_1 + A_2
\end{aligned} \tag{58}$$

回転波動関数  $\psi^R$  が既約表現は  $A_1, A_2, E$  のいずれかであるから、全波動関数  $\psi^R \times \psi_s^N$  に含まれる既約表現は既約表現の演算、 $A_1 \otimes A_1 = A_1$ ,  $A_1 \otimes A_2 = A_2$ ,  $A_2 \otimes A_2 = A_1$ ,  $A_1 \otimes E = E$ ,  $A_2 \otimes E = E$ ,  $E \otimes E = A_1 + A_2 + E$  にもとづいて計算すればよいが、表9からわかるように、 $D_{3h}$  点群分子の場合は、 $C_{3v}$  点群の分子とは違い、核  $A$  が Bose 粒子( $a$  が整数)の場合と Fermi 粒子( $a$  が半整数)の場合とで全波動関数の既約表現が異なる点に注意する必要がある。全波動関数  $\psi^R \times \psi_s^N$  に含まれる既約表現を各スピン量子数ごとに計算すると( $\psi_s^N$  は式(57)),

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=0) = \begin{cases} A_1 \otimes A_1 = \underline{A_1} \\ A_2 \otimes A_1 = A_2 \\ E \otimes A_1 = E \end{cases} \tag{59}$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1/2) = \begin{cases} A_1 \otimes (4A_1 + 2E) = 4A_1 + 2E \\ A_2 \otimes (4A_1 + 2E) = \underline{4A_2} + 2E \\ E \otimes (4A_1 + 2E) = 4E + 2(A_1 + A_2 + E) = 2A_1 + \underline{2A_2} + 6E \end{cases} \tag{60}$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1) = \begin{cases} A_1 \otimes (10A_1 + A_2 + 8E) = \underline{10A_1} + A_2 + 8E \\ A_2 \otimes (10A_1 + A_2 + 8E) = \underline{A_1} + 10A_2 + 8E \\ E \otimes (10A_1 + A_2 + 8E) = 10E + E + 8(A_1 + A_2 + E) = \underline{8A_1} + 8A_2 + 19E \end{cases} \tag{61}$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=3/2) = \begin{cases} A_1 \otimes (20A_1 + 4A_2 + 20E) = 20A_1 + \underline{4A_2} + 20E \\ A_2 \otimes (20A_1 + 4A_2 + 20E) = 4A_1 + \underline{20A_2} + 20E \\ E \otimes (20A_1 + 4A_2 + 20E) = 20E + 4E + 20(A_1 + A_2 + E) = 20A_1 + \underline{20A_2} + 44E \end{cases} \tag{62}$$

アンダーラインを付けた既約表現が Pauli 原理に従って存在する全波動関数の既約表現であり、各係数が統計的重率にあたる。核スピン量子数  $a \equiv I_A = 0, 1/2, 1, 3/2$  の場合について各回転準位の核交換による統計的重率をまとめるたものが表10である。表10は文献4, Table4 (p. 94)

表10. 平面  $\text{XA}_3$  型 ( $D_{3h}$  点群) 分子の回転準位の統計的重率 ( $p=1, 2, 3, \dots$ )

$a \equiv I_A$	$K=0$		$K \neq 3p \text{ (E)}$	$K = 3p \text{ (A}_1 + \text{A}_2)$
	$J: \text{偶数(A}_1)$	$J: \text{奇数(A}_2)$		
0	1	0	0	1
1/2	0	4	2	4
1	10	1	8	11
3/2	4	20	20	24

に記載されている  $D_{3h}$  点群の数値と一致している。

表10から、核 A の核スピン量子数が0のとき、 $\text{XA}_3$  型 ( $C_{3v}$  点群) 分子と同様に、回転量子数が  $K \neq 3p$  の準位が存在しないことがわかる。また、 $\text{XA}_3$  型 ( $C_{3v}$  点群) 分子にはなかった、下記の特徴がある。核 A の核スピン量子数が0のとき、 $K=0$  の準位のうち  $J$  が偶数の準位のみが存在するが、核スピン量子数が1/2の場合は、 $K=0$  の準位のうち  $J$  が奇数の準位のみが存在する。さらに核スピン量子数が増加すると、 $K=0$  の準位のうち  $J$  が偶数の準位も奇数の準位のいずれも存在はするが、核スピン量子数が整数(Bose 粒子)の場合は  $J$  が偶数の準位の方が重率が高く、核スピン量子数が半整数(Fermi 粒子)の場合は  $J$  が奇数の準位の方が重率が高くなる。

## §7 非線形分子(非対称こま分子)

本節では、前節よりも対称性が低い分子(具体的な点群としては  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $D_{2d}$ ,  $D_{2h}$ ) を扱う。まず、*cis*-CBA=ABC 型分子(図7)と *trans*-CBA=ABC 型分子(図8)について考えよう。*cis*-CBA=ABC 型分子は  $C_{2v}$  点群に属し、*trans*-CBA=ABC 型分子は  $C_{2h}$  点群に属しているが、いずれも回転部分群は  $C_2$  点群である。それぞれの分子の原子核の右肩に図中に示したように番号を付け、いろいろな核の組み合わせについて、表9のような核交換操作関連表を作ると表11が得られる<sup>1</sup>。ナント!<sup>2</sup>*cis*-CBA=ABC 型分子と *trans*-CBA=ABC 型分子は、それぞれ属する

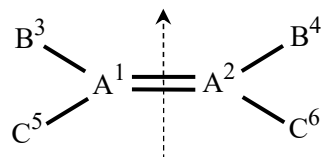


図7. *cis*-CBA=ABC 型分子

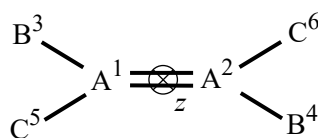


図8. *trans*-CBA=ABC 型分子

<sup>1</sup> すでに扱ったものも含めて、核スピン量子数は、 $I(^{12}\text{C})=0$ ,  $I(^{13}\text{C})=1/2$ ,  $I(\text{H})=1/2$ ,  $I(\text{D})=1$ ,  $I(^{19}\text{F})=1/2$ ,  $I(^{35}\text{Cl})=3/2$  である。なお、文献3, p. 53脚注に  $I(^{35}\text{Cl})=5/2$  と書かれているが、正しくは  $I(^{35}\text{Cl})=3/2$  である。

<sup>2</sup> 「ナント!」の乱用をお許しください。

表11. *cis*-CBA=ABC 型 ( $C_{2v}$  点群)分子と *trans*-CBA=ABC 型 ( $C_{2h}$  点群)分子の核交換操作関連表(回転部分群:  $C_2$  点群)

	$E$ (1)(2) (3)(4) (5)(6)	$C_2$ (12) (34) (56)	
既約表現 A	1	1	
既約表現 B	1	-1	
全波動関数			
(i) 核A = $^{12}\text{C}$ , 核B = H, 核C = D	1	-1	B
(ii) 核A = $^{13}\text{C}$ , 核B = H, 核C = D	1	1	A
(iii) 核A = $^{12}\text{C}$ , 核B = H, 核C = $^{19}\text{F}$	1	1	A
(iv) 核A = $^{12}\text{C}$ , 核B = H, 核C = $^{35}\text{Cl}$	1	1	A
(v) 核A = $^{12}\text{C}$ , 核B = D, 核C = $^{35}\text{Cl}$	1	-1	B
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^2(2b+1)^2(2c+1)^2 \quad (2a+1)(2b+1)(2c+1)$		

点群が異なる( $C_2$ 回転軸の方向も異なる)にもかかわらず, 核交換操作関連表はまったく同じになる<sup>1</sup>。

全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現を簡約すると, 既約表現 A の数は,

$$a_A = \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2(2c+1)^2 + (2a+1)(2b+1)(2c+1)] \quad (63)$$

であり, 既約表現 B の数は

$$a_B = \frac{1}{2}[(2a+1)^2(2b+1)^2(2c+1)^2 - (2a+1)(2b+1)(2c+1)] \quad (64)$$

となるから, 各分子について, 簡約の結果は

- (i)  $21A + \underline{15}B$
- (ii)  $\underline{78}A + 66B$
- (iii)  $\underline{10}A + 6B$
- (iv)  $\underline{78}A + 66B$
- (v)  $78A + \underline{66}B$

となる。分子(i)と(v)は全波動関数  $\psi^R \times \psi_s^N$  が既約表現 B に属するから, 既約表現 A の回転準位  $\psi^R$  には既約表現 B の核スピン関数  $\psi_s^N$  が, 既約表現 B の回転準位  $\psi^R$  には既約表現 A の核スピン関数  $\psi_s^N$  が組み合わさる((i) ~ (v)の簡約の結果のうちアンダーラインを付けた全核スピン関数の数字が既約表現 A の回転準位と組み合わさる数であり, アンダーラインのない全

<sup>1</sup> 表を2つ作らなくてよいからラッキーである。

核スピン関数の数字が既約表現 B の回転準位と組み合わせる数である)。一方、分子(ii), (iii), (iv)の全波動関数は既約表現 A に属するから、既約表現 A の回転準位には既約表現 A の核スピン関数が、既約表現 B の回転準位には既約表現 B の核スピン関数が組み合わせる。その結果、既約表現 A と B の回転準位の統計的重率比は(i) 15 : 21, (ii) 78 : 66, (iii) 10 : 6, (iv) 78 : 66, (v) 66 : 78となる。これらの結果は、文献3, Table 10 (p. 53)と完全に一致している<sup>1</sup>。

次に、同じ  $C_{2v}$  点群でも構造が異なる  $B_2A=AC_2$  型分子(図9)について考えよう。この場合、操作  $C_2$  によって原子核 A は入れ替わらないから、回転準位ごとの統計的重率比に影響がないので、指標を計算する際に考慮する必要がない(表12)<sup>2</sup>。表12にもとづいて、各分子の可約表現を簡約すると、

- (i)  $21A + 15B$
- (ii)  $10A + 6B$
- (iii)  $78A + 66B$

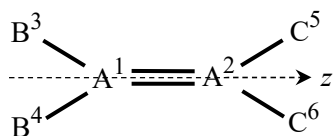


図9.  $B_2A=AC_2$  型分子

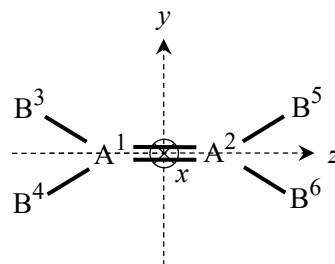


図10.  $B_2A=AB_2$  型分子

表12.  $B_2A=AC_2$  型 ( $C_{2v}$  点群) 分子の核交換操作関連表(回転部分群:  $C_2$  点群)

	$E$ (3)(4) (5)(6)	$C_2$ (34) (56)	
既約表現 A	1	1	
既約表現 B	1	-1	
全波動関数			
(i) 核B = H, 核C = D	1	-1	B
(ii) 核B = H, 核C = $^{19}\text{F}$	1	1	A
(iii) 核B = H, 核C = $^{35}\text{Cl}$	1	1	A
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2b+1)^2(2c+1)^2$	$(2b+1)(2c+1)$	

<sup>1</sup> 実は、文献3, Table 10 (p. 53)に記載されている分子を意識的に扱っている。ただし、文献3に記されている  $^{35}\text{Cl}$  の核スピン量子数が正しくないで、(v)だけは文献3と異なる結果になっている。

<sup>2</sup> 状態数の絶対値には2個の A の核スピン多重度(の積)  $(2a+1)^2$  だけの寄与があるが、すべての準位に同じ数だけ寄与するので、統計的重率比を考える際には核 A の核スピンは考慮しなくてよい。

となり、アンダーラインを付けた数値が既約表現 A の回転準位の重率、アンダーラインのない数値が既約表現 B の回転準位の重率となる。

最後に、 $B_2A=AB_2$ 型分子(図10)について考えよう。この形の分子は $D_{2h}$ 点群に属しているから、回転部分群は $D_2$ 点群である。 $D_2$ 点群には $C_2$ 回転操作が3つ( $C_2(x)$ ,  $C_2(y)$ ,  $C_2(z)$ )があるが、分子に $x, y, z$ 軸を設定する方法に任意性があるため、4つの既約表現の回転準位それぞれの統計的重率が回転軸の設定の仕方に依存してしまう<sup>1</sup>。量子数 $K$ および $J$ で指定される特定の回転準位の統計的重率はどのように軸を設定しても同じでなければならないが、軸のとり方次第で既約表現ごとの統計的重率の数値が異なってしまう<sup>2</sup>ので混乱を招きやすい。この軸のとりかたの問題(曖昧さ)を解消するために Mulliken が文献5で提案した方法が国際的に推奨され、研究者がそれに従うことで混乱が避けられている。

文献5の題目は“Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules”であり、分子の $x, y, z$ 軸の設定方法以外に、分光記号の文字や書式に関するルールがまとめられている<sup>3</sup>。分子の軸のとり方として特に重要なのは、 $C_{2v}$ 点群と $D_{2h}$ 点群に属する平面分子に関するものである。 $C_{2v}$ 点群の場合、 $z$ 軸は $C_2$ 回転軸であるから一義的に決まるが、 $x$ 軸と $y$ 軸の設定方法に任意性が生じる。Mulliken はこの曖昧さを解消するために、「 $x$ 軸を常に分子面に垂直にとる」定義を推奨した。 $D_{2h}$ 点群の場合は、3軸の設定方法が完全に任意であるから、6通りの設定方法が生じてしまう。そこで、「 $x$ 軸を分子面に垂直にとり、 $z$ 軸は最も多くの原子を貫く軸とする」ことを推奨した。この定義でもまだ任意性がある場合には、さらに「 $z$ 軸を最も多くの結合を切る軸とする」とした。Mulliken は文献5の中で、 $C_{2v}$ 分子と $D_{2h}$ 分子の軸について、「現在、電子構造や電子スペクトルの多くの研究者は、すでに、本論文の推奨に従っているが、赤外や Raman スペクトルの研究者<sup>4</sup>は、 $C_{2v}$ 分子については $x$ 軸と $y$ 軸が、 $D_{2h}$ 分子については $x$ 軸と $z$ 軸が本論文の推奨と入れ替わった定義を使っている。赤外の研究者は、( $C_{2v}$ 分子について本推奨に従うなら)彼らの $x$ 軸と $y$ 軸(と既約表現 $B_1$ と $B_2$ )を入れ替えなければならない。また、 $D_{2h}$ 分子については、彼らの $x$ 軸と $z$ 軸(と既約表現 $B_{1p}$ と $B_{3p}$ ( $p = g$ または $u$ ))を入れ替えなければならない。本推奨は、 $C_{2v}$ 点群と $D_{2h}$ 点群に属する平面分子および関連する線形分子が便利で自然な方向に $z$ 軸をもち、 $x$ 軸が分子面と主軸(あるいは、分子面または主軸)に垂直になる利点を有している」と述べている。おもしろいのは、引き続いて、「( $C_{2v}$ 点群と $D_{2h}$ 点群に属する平面分子に関する)本推奨は Herzberg 博士の endorsement(支持)<sup>5</sup>を得ていることを指摘しておいてもよいだろう」と締めくくっている点である。Herzberg 当人も、文献4, p. 114で $D_2$ および $D_{2h}$ 分子の回転準位の統計的重率の例をいくつか示したあと、「その他の例については、Vol. II(文献3)の Table 11 (p. 54)を参照せよ。(ただし、Vol. II が出版されたあと、別の軸のとり方が国際的に採用されている。(1995年の Mulliken の論文を見よ))」と記しており、文献3(1945年発行)と文献4(1966年発行)で軸のとり方が異なることに言及している<sup>6</sup>。

また、日本化学会編「化学便覧 基礎編 改訂6版」Web 版 (丸善出版) 2020年、表15.6-6  $XY_2$ 二等辺三角形分子(対称性 $C_{2v}$ )の振動に、逆対称伸縮振動( $\nu_3$ )の既約表現が $B_1$ と書かれているが、これは、

<sup>1</sup> 言い換えると、軸の設定の仕方によって各回転準位の既約表現が変わってしまう。

<sup>2</sup> 自然が同じ挙動をしているにもかかわらず、人によって付ける名称が変わることで、人ごとに結果が異なる表現になるのは非効率であり混乱の素である。

<sup>3</sup> 文献5で、群論の(ローマ字の)既約表現がイタリックで記されている点だけが、現在、国際的に推奨されている書式と異なるが、量子数に用いる文字なども整理されており、分光学を学ぶ際に必須の論文である。

<sup>4</sup> 例として、Herzberg の文献3を引用している。

<sup>5</sup> 「英辞郎 第二版 ROM 付き書籍版」(アルク) 2005年によると、「endorsement には「支持」「是認」という意味もあるが、通常、支持・是認する主体が有力者・有力な組織である場合にのみ使われるので注意」と記されている。確かに、Herzberg は有力者である。

<sup>6</sup> 文献3の pp. 462~466を読む際に、軸のとり方が文献4と異なることに注意する必要がある。

赤外・ラマン分光学分野の古い慣習の名残であり，Mulliken の推奨に従えば  $B_2$  となる。

図10の軸の定義に従って，核交換操作関連表を作成すると表13になる<sup>1</sup>。分子(i)～(vi)の全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現を簡約すると，

- (i)  $7A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3$
- (ii)  $27A + 18B_1 + 18B_2 + 18B_3$
- (iii)  $24A + 16B_1 + 12B_2 + 12B_3$
- (iv)  $6A + 3B_1 (= 6A + 3B_1 + 0B_2 + 0B_3)$
- (v)  $3A + B_1 (= 3A + 1B_1 + 0B_2 + 0B_3)$
- (vi)  $351A + 315B_1 + 315B_2 + 315B_3$

となる。ここで注意すべき点は，分子(i), (ii), (iv), (vi)の全波動関数は既約表現  $A$  に属し，分子(iii)と(v)の全波動関数は既約表現  $B_1$  に属することである。 $D_2$  点群の既約表現の演算は， $A \otimes A = A$ ， $A \otimes B_i = B_i$ ， $B_i \otimes B_i = A$ ， $B_1 \otimes B_2 = B_3$ ， $B_2 \otimes B_3 = B_1$ ， $B_1 \otimes B_3 = B_2$  であるから，分子(i), (ii), (iv), (vi)については，回転準位と全核スピン関数の既約表現が同じものからなる全

表13.  $B_2A=AB_2$  型 ( $D_{2h}$  点群)分子の核交換操作関連表(回転部分群:  $D_2$  点群)

	$E$ (1)(2) (3)(4)(5)(6)	$C_2(z)$ (1)(2) (34)(56)	$C_2(y)$ (12) (35)(46)	$C_2(x)$ (12) (36)(45)
既約表現 $A$	1	1	1	1
既約表現 $B_1$	1	1	-1	-1
既約表現 $B_2$	1	-1	1	-1
既約表現 $B_3$	1	-1	-1	1
全波動関数				
(i) 核 $A = {}^{12}\text{C}$ , 核 $B = \text{H}$	1	1	1	1 $A$
(ii) 核 $A = {}^{12}\text{C}$ , 核 $B = \text{D}$	1	1	1	1 $A$
(iii) 核 $A = {}^{13}\text{C}$ , 核 $B = \text{H}$	1	1	-1	-1 $B_1$
(iv) 核 $A = {}^{14}\text{N}$ , 核 $B = {}^{16}\text{O}$	1	1	1	1 $A$
(v) 核 $A = {}^{15}\text{N}$ , 核 $B = {}^{16}\text{O}$	1	1	-1	-1 $B_1$
(vi) 核 $A = {}^{14}\text{C}$ , 核 $B = {}^{17}\text{O}$	1	1	1	1 $A$
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^2(2b+1)^4$	$(2a+1)^2(2b+1)^2$	$(2a+1)(2b+1)^2$	$(2a+1)(2b+1)^2$

<sup>1</sup>  $I({}^{14}\text{N})=1$ ， $I({}^{15}\text{N})=1/2$ ， $I({}^{14}\text{C})=0$ ， $I({}^{17}\text{O})=5/2$  である。なお，文献3, p. 54脚注に  $I({}^{17}\text{O})=1/2$  と書かれているが，正しくは  $I({}^{17}\text{O})=5/2$  である。なお，文献2, Table 38 (p. 461)に種々の原子核の核スピン量子数がまとめられており，その中に， $I({}^{39}\text{K}) > 1/2$  と記載されているが，正しくは  $I({}^{39}\text{K})=3/2$  である。最新の核スピン量子数については文献8で調べることができる。

波動関数が生じて、全核スピン関数の既約表現の数がそのまま統計的重率になる。一方、分子(iii)と(v)については、回転準位の既約表現と全核スピン関数との直積が既約表現  $B_1$  になる場合のみ生じるから、回転準位の既約表現  $A, B_1, B_2, B_3$  それぞれに対して、既約表現が  $B_1, A, B_3, B_2$  の全核スピン関数が組み合わさる必要がある。したがって、分子(iii)と(v)の、既約表現  $A, B_1, B_2, B_3$  に属する回転準位の核スピンによる統計的重率は、

分子(iii)  $A : B_1 : B_2 : B_3 = 16 : 24 : 12 : 12$

分子(v)  $A : B_1 : B_2 : B_3 = 1 : 3 : 0 : 0$

となる。以上の結果は、文献3, Table 11 (p. 54)の結果と一致している<sup>1</sup>(ただし、文献3は軸のとり方が古い慣習に従っているので、回転準位の既約表現  $B_1$  と  $B_3$  の重率を入れ替える必要がある)。

Herzberg が文献2～4で回転準位の統計的重率や全粒子反転について記述している箇所を以下に記す。

【文献2】 Vol. I

- pp. 130 ~ 132: Symmetric and antisymmetric rotational levels for homonuclear molecules.
- pp. 133 ~ 139: Influence of nuclear spin.
- pp. 237 ~ 240: (c) Symmetry Properties of the Rotational Levels

【文献3】 Vol. II

<Linear molecules>

- pp. 16 ~ 18: Statistical weights and influence of nuclear spin and statistics.  
(X-Y-Y 型( $C_{\infty v}$ )の議論と  $D_{\infty h}$  分子に関する重率比 Table 2 (p. 18))

<Symmetric top molecules>

- pp. 26 ~ 29: Symmetry properties and statistical weights.
- pp. 406 ~ 411: Symmetry properties of the rotational levels.
- pp. 411 ~ 413: Inversion doubling.

<Spherical top molecules>

- pp. 38 ~ 40: Statistical weights and symmetry properties. Table 7 (p. 39)
- pp. 449 ~ 451: Symmetry properties of the rotational levels.

<Asymmetric top molecules>

- pp. 50 ~ 55: Symmetry properties and statistical weights. Table 10 (p. 53), Table 11 (p. 54)
- pp. 462 ~ 466: Symmetry properties.

- pp. 220 ~ 221: (d) Several potential minima で、(1)同種核をもたない非平面分子の inversion(全粒子反転)による等価ポテンシャルと(2)X-Y-Y や  $H_2C=CH_2$  型分子の同種核交換による等価ポテンシャルの区別を説明している。

【文献4】 Vol. III

<Symmetric top molecules>

- pp. 90 ~ 94: Symmetry properties of rotational levels. Table 4 (p. 94)

<sup>1</sup> 文献3の $^{17}O$ の核スピンの値が正しくないので、分子(vi)については本書の結果と文献3の数値は一致しない。分子(vi)の統計的重率比351 : 315 : 315 : 315は、およそ1.11 : 1 : 1 : 1という小さい比であり、文献3出版当時の技術では、10 %程度のスペクトル強度交代を正確に測定するのが困難であったために、正確な核スピン量子数が測定できなかったことが想像できる。

<Spherical top molecules>

- pp. 99 ~ 101: Symmetry properties of rotational levels.

<Asymmetric top molecules>

- pp. 109 ~ 114: Symmetry properties of rotational levels. (参考 : Fig. 81 (p. 198))

## §8 線形分子の復習

§6で述べたように、全核スピン関数 $\psi_s^N$ に含まれる既約表現の種類と数は電子軌道関数 $\psi_o^E$ 、振動波動関数 $\psi^V$ 、電子スピン関数 $\psi_s^E$ には関係がないので、非直線分子については、振電波動関数を(強く)意識せず、全核スピン関数 $\psi_s^N$ に集中して議論を行った(§6および§7)。一方、線形分子については、振電波動関数が全対称( $\Sigma_g^+$ )である場合だけでなく、非全対称( $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$ )の場合についても同時に考慮して図4を得た(§2および§4)。しかし、分子が線形か非線形かで、統計的重率の算出過程を変える必要はないはずであるから<sup>1</sup>、本節では、2原子分子に非線形分子の取扱いを適用してみよう。

§2では、4種の電子状態( $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$ )<sup>2</sup>を扱ったが、非線形分子の取扱い同様に、全対称状態( $\Sigma_g^+$ )のみを考える。§2で、 $\Sigma_g^+$ 電子状態の核交換に対する各回転準位の対称性として、偶数の $J$ をもつ準位が対称(s)、奇数の $J$ をもつ準位が反対称(a)という結果を得た(図4)。§5の終盤で、各回転準位の既約表現はその分子の回転部分群の既約表現で表されることを示し、等核2原子分子( $D_{\infty h}$ 点群)を扱うための回転部分群が $C_2$ 点群であり、対称(s)回転準位の既約表現はA、反対称(a)回転準位の既約表現はBであることが明らかになった。この結果を図4と同様に描くと図11になる。

次に、全対称ではない電子状態の場合を考えよう。§6で述べたように、非全対称電子状態での各回転準位の既約表現を得るには、全対称電子状態での回転準位の既約表現と電子状態の既約表現の直積をとればよい。具体的に、電子状態が $\Sigma_g^-$ である場合を考えると、回転準位の既約表現がAまたはBであるから、 $A \otimes \Sigma_g^-$ および $B \otimes \Sigma_g^-$ という直積をとる必要が生じる。しかし、既約表現A, Bは $C_2$ 点群の既約表現であり、 $\Sigma_g^-$ は $D_{\infty h}$ 点群の既約表現であるから、これらの直積をとることはできない(困った)。この“トラブル”は、電子状態を $D_{\infty h}$ 点群の

4	—————	A (s)
3	—————	B (a)
2	—————	A (s)
1	—————	B (a)
0	—————	A (s)
$J$		
	$\Sigma_g^+$	

図11.  $\Sigma_g^+$  電子状態の回転準位の核交換対称性

<sup>1</sup> 2原子分子(線形分子)と非線形分子について異なった扱いをすることで、理解が曖昧になったり不完全になる可能性がある。一貫性のある取扱いにもとづいて統一的に理解できれば、重要な基盤や本質が見えるチャンスが生まれる(と思います)。

<sup>2</sup> 多原子直線分子の場合、これら4つを振電状態と考えればよい。

表14.  $D_{\infty h}$  点群と  $C_2$  点群の相関表

$D_{\infty h}$	$C_2$	
	$z \rightarrow z$	$z \rightarrow x, y$
$\Sigma_g^+$	A	A
$\Sigma_u^+$	A	B
$\Sigma_g^-$	A	B
$\Sigma_u^-$	A	A

既約表現で表していることが原因であるから、 $D_{\infty h}$  点群の既約表現  $\Sigma_g^-$  が  $C_2$  点群のどの既約表現に対応するかを知る必要がある。それには、点群相関表を利用すればよい(たとえば、文献4, Table 59 (p. 576))。点群相関表の一部を抜粋したものが表14である。相関表を眺めると、 $D_{\infty h}$  点群の  $\Sigma_g^-$  が  $C_2$  点群の A に対応する場合と B に対応する場合があります、一義的に決まらないことがわかる。相関表の右カラムに記されている  $z \rightarrow z$  および  $z \rightarrow x, y$  は分子に設定する軸の対応を示しているから、今対象としているケースがいずれに対応するか判断する必要がある。

図12と図13は同じ分子  $A^1-A^2$  を  $D_{\infty h}$  点群分子として扱うときの  $z$  軸と  $C_2$  点群分子として扱うときの  $z$  軸を示している。図からわかるように、 $D_{\infty h}$  点群での  $z$  軸は  $C_2$  点群での  $z$  軸に垂直(つまり、 $x$  軸または  $y$  軸)になるから、表14の相関表の  $z \rightarrow x, y$  と書かれたカラムを利用する必要がある。したがって、 $D_{\infty h}$  点群の  $\Sigma_g^-$  状態は  $C_2$  点群の B 状態に対応するから、図11の各回転準位の既約表現と B との直積をとると図14が得られる。図14は図4の  $\Sigma_g^-$  電子状態の場合と一致している。他の電子状態の場合についても同様に考えることができ、 $\Sigma_u^+$  電子状態の場合は、相関表から  $D_{\infty h}$  点群の  $\Sigma_u^+$  が  $C_2$  点群の B に対応することより、各回転準位の既約表現は図14と同じになり、図4の  $\Sigma_u^+$  電子状態の場合に一致する。 $\Sigma_u^-$  電子状態の場合は、 $\Sigma_u^-(D_{\infty h}) \rightarrow A(C_2)$  であるから、回転準位の既約表現は図11と同じになり、図4の  $\Sigma_u^-$  電子状態に一致する。

では、電子状態が  $\Pi_g, \Delta_g, \Phi_g, \dots$  や  $\Pi_u, \Delta_u, \Phi_u, \dots$  である場合はどのようなになるであろうか。これらの場合も、 $A \otimes \Pi_g$  や  $B \otimes \Delta_u$  のような直積はとれないので、 $D_{\infty h}$  点群の既約表現  $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  が相関する  $C_2$  点群の既約表現を知る必要がある。点群相関表(表15)を見ると、軸対応が  $z \rightarrow x, y$  の場合は、 $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  のすべてが  $A+B$  になるので、既約表現の演算

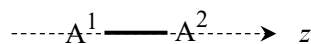


図12.  $D_{\infty h}$  点群の  $z$  軸

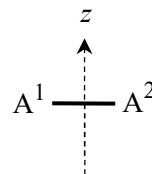


図13.  $C_2$  点群の  $z$  軸

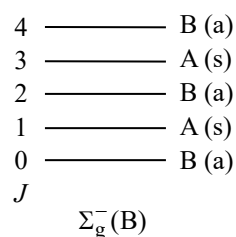


図14.  $\Sigma_g^-$  電子状態の回転準位の核交換対称性

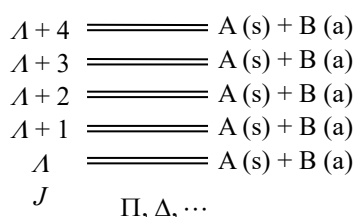


図15.  $\Pi, \Delta, \dots$  電子状態の回転準位の核交換対称性

$A \otimes (A+B) = A+B$ ,  $B \otimes (A+B) = B+A$  に従って,  $\Sigma$  電子状態で,  $J$  で指定された1本であった回転準位は2本になり, うち1本の既約表現が  $A$ , 他方が  $B$  という構造になる(図15)。なお, 図15の最低回転準位の  $J$  の値が0ではなく  $A$  となっているのは,  $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  状態では, 電子の軌道角運動量の核間軸方向の成分(量子数  $A$ )が  $A=1, 2, 3, \dots$  であり, 全角運動量量子数  $J$  が必ず  $J \geq A$  となるので, 最低準位の  $J$  が量子数  $A$  の値になる。図15を作成する際, 全粒子反転操作に対する対称性を吟味しなかったのが, 各準位に parity(+, -)を付記することができないが, 図4からわかるように, parity (+, -) と核交換対称 (s, a) の対応は, g (gerade)電子状態では「+, s」「-, a」, u (ungerade)電子状態では「+, a」「-, s」であるから, parity と合わせて図15を描き直すと図16になる。

表15.  $D_{\infty h}$  点群と  $C_2$  点群の相関表

$D_{\infty h}$	$C_2$	
	$z \rightarrow z$	$z \rightarrow x, y$
$\Pi_g$	2B	A + B
$\Pi_u$	2B	A + B
$\Delta_g$	2A	A + B
$\Delta_u$	2A	A + B
$\Phi_g$	2B	A + B
$\Phi_u$	2B	A + B
$\Gamma_g$	2A	A + B
$\Gamma_u$	2A	A + B

## §9 置換反転群による取扱い

§6で, 回転準位を回転部分群ではなく分子が属する点群(full symmetry group)自身の既約表現を用いて表現できることを紹介した(文献7の方法によれば簡単にできる)。その際, 各回転準位を分子自身の点群の既約表現で表すことができるにもかかわらず, わざわざ対称性の低い回転部分群で核スピン統計を扱うことに違和感(や物足りなさ)を感じなかっただろうか。あるいは, 分子自身の点群で核スピン統計を扱うとどのような結果になるのだろうか, と疑問をもたれたかもしれない<sup>1</sup>。歴史的に見ると, 1963年までは, 回転波動関数に対して回転操作を施すことはできても鏡映操作を施すことができなかった<sup>2</sup>。この状況に対して, 1963年に Longuet-Higgins が「置換反転群<sup>3</sup>」(permutation-inversion group)の概念を発表し(文献11), 回転

<sup>1</sup> これらは, 筆者が学生時代に考えたことです。

<sup>2</sup> 点群の鏡映操作や反転操作を拘子定規に分子固定座標に作用させると, 右手系が左手系に変わってしまい, 操作の結果を Euler 角の変化として表すことができなくなる。

<sup>3</sup> 「置換」は§5以降で扱った置換と同じであり, 文字通り, 同種の核を交換することである。「反転」は§2で示した全粒子反転(重心を中心とする反転操作)である。

$A+4$	$\begin{array}{c} \text{=====} + \\ \text{=====} - \end{array}$	$\begin{array}{c} A(s) \\ B(a) \end{array}$	$A+4$	$\begin{array}{c} \text{=====} + \\ \text{=====} - \end{array}$	$\begin{array}{c} B(a) \\ A(s) \end{array}$
$A+3$	$\begin{array}{c} \text{=====} - \\ \text{=====} + \end{array}$	$\begin{array}{c} B(a) \\ A(s) \end{array}$	$A+3$	$\begin{array}{c} \text{=====} - \\ \text{=====} + \end{array}$	$\begin{array}{c} A(s) \\ B(a) \end{array}$
$A+2$	$\begin{array}{c} \text{=====} + \\ \text{=====} - \end{array}$	$\begin{array}{c} A(s) \\ B(a) \end{array}$	$A+2$	$\begin{array}{c} \text{=====} + \\ \text{=====} - \end{array}$	$\begin{array}{c} B(a) \\ A(s) \end{array}$
$A+1$	$\begin{array}{c} \text{=====} - \\ \text{=====} + \end{array}$	$\begin{array}{c} B(a) \\ A(s) \end{array}$	$A+1$	$\begin{array}{c} \text{=====} - \\ \text{=====} + \end{array}$	$\begin{array}{c} A(s) \\ B(a) \end{array}$
$A$	$\begin{array}{c} \text{=====} + \\ \text{=====} - \end{array}$	$\begin{array}{c} A(s) \\ B(a) \end{array}$	$A$	$\begin{array}{c} \text{=====} + \\ \text{=====} - \end{array}$	$\begin{array}{c} B(a) \\ A(s) \end{array}$
$J$	(i) $\Pi_g, \Delta_g, \dots$		$J$	(ii) $\Pi_u, \Delta_u, \dots$	

図16.  $\Pi, \Delta, \dots$  電子状態の回転準位の parity(+, -)と核交換対称性(A(s), B(a)).  
(i) g 電子状態, (ii) u 電子状態

波動関数を分子自身の点群の既約表現で表せるようになった<sup>1</sup>。ただ、置換反転群の大きな特徴(威力)は、回転準位を分子の点群の既約表現で表せるようにしたこと(だけ)ではなく、アンモニア分子の反転運動(傘振動)やエタンのメチル基同士の内部回転のような、複数のポテンシャルエネルギー極小間をトンネル現象(効果)により行き来する運動のために、構造が明確に決まらない分子<sup>2</sup>を群論により扱えるようにした点である。置換反転群の分厚いテキスト(文献12, 全747ページ)があるほどなので、本書でその中身を詳説することはできないが、本節では、まず、§6で回転部分群  $C_3$  を用いて扱ったアンモニア型の  $C_{3v}$  点群分子  $XA_3$  に置換反転群を適用し、rigid な分子として( $C_{3v}$  点群のまま)取り扱い、引き続いて、反転運動が実現可能である floppy な分子として扱う<sup>3</sup> ことにより置換反転群のエッセンスの理解を目指す<sup>4</sup>。

置換反転群のテキストで用いられる「群」として、下記の3つを区別する必要がある。

- Complete Nuclear Permutation Inversion Group (CNPI group)
- Molecular Symmetry Group (MS group)
- Molecular Point Group (MP group; 単に Point group(点群)と呼ばれることが多い)

以下では、それぞれを略号 CNPI, MS, MP で表す。CNPI は(反転運動や化学結合の組み替えが)実現可能かどうかとは関係がなく、その分子に対して全粒子反転とすべての置換を行う操作からなる群である。CNPI の操作の総数(位数)  $h_{\text{CNPI}}$  は

$$h_{\text{CNPI}} = 2 \times \prod_i n_i! \quad (65)$$

で与えられる。ここで、 $i$  は核の種類を表し、 $n_i$  は分子中の核  $i$  の数である。階乗(!)は同種の核を置き換える方法の数(順列)に対応しており、右辺の2は全粒子反転により同じエネルギーをもつ構造が生じることに由来している。たとえば、非平面  $XA_3$  型( $C_{3v}$  点群)分子の場合は  $2 \times 3! = 12$  であり<sup>5</sup>、 $B_2A = AB_2$

<sup>1</sup> 正しく表現すると、分子自身の点群と同等あるいはより高次の群の既約表現で表すことができる、となる。

<sup>2</sup> 構造が明確に決まらない分子を floppy molecule あるいは fluxional molecule と呼び、構造が明確に決まっている分子を rigid molecule と呼ぶことが多い。ただし、rigid は形を一切変えない「剛体」という意味ではなく、分子全体の回転運動および1つの最安定平衡構造近傍での振動運動は可能である。

<sup>3</sup> 非線形  $XA_3$  型分子を反転運動が可能な floppy な分子として扱えば、その操作全体からなる群の指標表は  $D_{3h}$  点群と同形になる。(注:  $D_{3h}$  点群と同形になる  $\neq D_{3h}$  点群になる)

<sup>4</sup> 多くの読者は、§5で置換が登場した時点で、いずれ置換反転群が登場するかも、と予想されたかもしれない。

<sup>5</sup> 12という位数は  $D_{3h}$  点群の位数と同じである。

型( $D_{2h}$ 点群)分子の場合は $2 \times 2! \times 4! = 96$ となる。MP の  $C_{3v}$  点群の位数は6であり、 $D_{2h}$  点群の位数は8であるから、CNPI の位数は分子自身の点群の位数よりも高くなりうる事がわかる。

MS は CNPI の中の実現可能(feasible)な操作からなる群である<sup>1</sup>。逆に言うと、CNPI から実現不可能(unfeasible)な操作を除いた操作群である。実現不可能な操作とは、構造を変えるためのエネルギー障壁が非常に高いために、実際上、存在できない構造を作ろうとする操作である。前述したトンネル効果によってポテンシャル極小間を行き来する運動は実現可能な操作であり、反転運動が feasible であるアンモニア( $NH_3$ )は CNPI すべての操作が実現可能な分子であるから、MS の位数は CNPI の位数(12)と同じになる。しかし、同じ  $C_{3v}$  点群の分子でも、 $CH_3F$  の場合、反転が実現不可能な操作なので、CNPI の位数は12であるが、MS の位数は6となる。

MP は分子が rigid な場合の操作群である。文献13が p. 172で rigid な非線形分子の MS と MP の関係を的確に記してくれているので紹介しておこう。

- MS と MP が同形(isomorphic)であれば、同じ既約表現記号を用いる<sup>2</sup>。
- 振電座標を変換する操作が、分子が属する点群(MP)の操作を定義する(言い換えると、MP の操作は振電変数(振動変位座標および電子座標)にのみ作用する<sup>3</sup>)。
- MP は分子の完全な Hamiltonian の対称性を反映していない。したがって、MP は振電状態<sup>4</sup>の分類には使用できるが、振電回転状態や核スピン状態の分類には使用できない。
- MS は分子の完全な Hamiltonian の対称性を反映している。したがって、振電回転状態、振電状態、核スピン状態の対称性の分類に使用できる。MS による振電状態の分類は MP での分類と同じになる。

本書では、MP と MS が同形であるとき、MP の群の記号を  $G(MP)$ と書き、MS の群の記号を  $G(MS)$ と書く(たとえば、MP が  $C_{3v}(MP)$  のとき、同形の MS を  $C_{3v}(MS)$  と書く<sup>5</sup>)。

## §10 非平面 $XA_3$ 型( $C_{3v}$ 点群)分子：反転なし

反転運動がない(つまり、rigid な)非平面  $XA_3$ 型( $C_{3v}$  点群)分子<sup>6</sup>を置換反転群により扱ってみよう。まず、(反転運動を許して)CNPI を考えると、 $(1)(2)(3)$ ,  $(123)$ ,  $(132)$ ,  $(1)(23)$ ,  $(2)(13)$ ,  $(3)(12)$ ,  $E^*$ ,  $(123)E^*$ ,  $(132)E^*$ ,  $(1)(23)E^*$ ,  $(2)(13)E^*$ ,  $(3)(12)E^*$  の  $(2 \times 3! = 2 \times 6 =)$  12個の操作がある。なお、 $E^*$  は反転(全粒子反転)を表している。 $(1)(23)$  の  $(1)$  を略して単に  $(23)$  と書くことが多いが、全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現を作る際に  $( )$  の数が必要になるから、本書では核が1個だけ書かれている  $( )$  も略さず記すことにする<sup>7</sup>。また、反転操作と置換操作は可逆であるから  $(12)E^* = E^*(12)$  であり、多くの場合、操作の積を記す際に  $E^*$  をあらわに書かず、 $(12)E^*$  を  $(12)^*$  と表す。したがって、12個の操作は、 $(1)(2)(3)$ ,  $(123)$ ,  $(132)$ ,  $(1)(23)$ ,  $(2)(13)$ ,  $(3)(12)$ ,  $E^*$ ,  $(123)^*$ ,  $(132)^*$ ,  $(1)(23)^*$ ,  $(2)(13)^*$ ,  $(3)(12)^*$  と表される。実際に分子の図を描いてこれら12個の操作を施してみると、(反転しない場合の)実現可能な操作、つまり、MS の操

<sup>1</sup> したがって、MS は CNPI の部分群である。

<sup>2</sup> 同形とは、指標表が同じ形という意味である。群としての位数や既約表現の数と同じではあるが、個々の操作が1対1に対応してすべて同じという意味ではない。なお、文献11は同形を isomorphous と表現しており、「～と同形」を英語で表現する場合、isomorphic to または isomorphous with となる(ようである)。

<sup>3</sup> さらに追記すると、MP の操作は Euler 角を変化させない。

<sup>4</sup> “状態”を“波動関数”と言い換えてもよい。

<sup>5</sup> 文献12, 13は MP の群を  $G$  のみで表し、その MP と同形の MS の群を  $G(M)$  と記しているが、それぞれ MP と MS の群であることを明示する方がわかりやすいので、本書では  $G(MP)$  と  $G(MS)$  で表す。

<sup>6</sup> 具体例としては  $NF_3$  がある。

<sup>7</sup> 同じ理由で、CNPI と MS の恒等操作の記号として  $E$  は用いず  $(1)(2)(3)$  で表す。ただし、反転を  $(1)(2)(3)E^*$  あるいは  $(1)(2)(3)^*$  と書くと(やや)わかりにくいので  $E^*$  と記す。

表16. 非平面  $\text{XA}_3$  型分子(反転なし)の置換反転群  $C_{3v}(\text{MS})$  による取扱い

$C_{3v}(\text{MS})$	(1)(2)(3)	(123) (132)	(1)(23) <sup>*</sup> (2)(13) <sup>*</sup> (3)(12) <sup>*</sup>	
$C_{3v}(\text{MP})$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
既約表現 $A_1$	1	1	1	
既約表現 $A_2$	1	1	-1	$\Gamma^*$
既約表現 $E$	2	-1	0	
全波動関数	1	1	$\pm 1$	$A_1, A_2$
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^3$	$2a+1$	$(2a+1)^2$	

作が (1)(2)(3), (123), (132), (1)(23)<sup>\*</sup>, (2)(13)<sup>\*</sup>, (3)(12)<sup>\*</sup> の6個であることがわかる<sup>1</sup>。これらの操作を類で分類すると, (1)(2)(3), [(123), (132)], [(1)(23)<sup>\*</sup>, (2)(13)<sup>\*</sup>, (3)(12)<sup>\*</sup>] の3種になり, 指標表としてまとめると表16が得られる。表16には置換反転群の  $C_{3v}(\text{MS})$  と分子自身の形(点群)に由来する  $C_{3v}(\text{MP})$  の操作が記されている。また, 既約表現の記号として, (見慣れた)  $C_{3v}(\text{MP})$  の既約表現の記号を記した<sup>2</sup>。MS と MP の操作同士の対応は, 上述したように, rigid な非線形分子の振動波動関数(振動変位座標)に対する MS と MP の結果が同じであることを利用すればよい。つまり, 分子の構造図に非全対称の振動変位(たとえば, 反対称伸縮振動のベクトル)を書き込んで MS の操作を施せば, 対応する MP の操作が容易にわかる。しかし, (慣れるまでは)操作による核の位置や座標(軸)の変化がややわかりにくいので, 具体的に図17を用いて説明する。

図17上図は三角錐型の非平面  $\text{XA}_3$  を頂点にある核 X の上方から見た図である<sup>3</sup>。図17の1~3の番号を付けた●および○は核 A を表している。 $x, y, z$  の矢印が分子固定座標(軸)であり, その原点は(X 上ではなく)分子の重心にある<sup>4</sup>。座標軸のとり方(定義)として, まず, 核1 → 2 → 3 とたどるように右ネジを回したとき, ネジが進む向きに  $+z$  軸をとる<sup>5</sup>。次に,  $z$  軸-核 X-核

<sup>1</sup> 分子自体の反転運動が **unfeasible** である場合, 当然, 単独操作としての反転  $E^*$  は群の操作に含まれないが, 置換と反転の組み合わせによって実現可能な操作が生じることはありうる。

<sup>2</sup> MP の既約表現の記号とまったく異なる記号を使用してもよいが, あえて変える必要もない。表16に書かれている既約表現の記号は Mulliken が提案したもので, Mulliken symbol と呼ばれる。

<sup>3</sup> 3次元的な図を描くとかえってわかりにくいので, 分子を核 X の上から眺めた図を描きました(3次元的な図を描くのが難しいことも上から眺めた図にした理由です)。

<sup>4</sup> 厳密には, 置換反転群で考える場合, 分子内部座標の原点は分子の重心(molecular center of mass)ではなく, 核の重心(nuclear center of mass)にとる。(詳しくは, 文献12, 13を参照。)

<sup>5</sup>  $z$  軸のとり方が複雑に感じられるかもしれないが,  $z$  軸を分子の重心から核 X に向かう方向にとると, 反転運動の最中に,  $z$  軸が消滅する瞬間ができてしまうので, ここで述べているように定義する。ただし,  $z$  軸のとり方は唯一ではなく, 分子の3つの慣性主軸( $I_a, I_b, I_c$ )のいずれかに一致する方向にとる場合もある(文献13)。その際,  $z$  軸を一致させる慣性主軸が  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸の場合を, それぞれ順に Type I, Type II, Type III と呼ぶ。

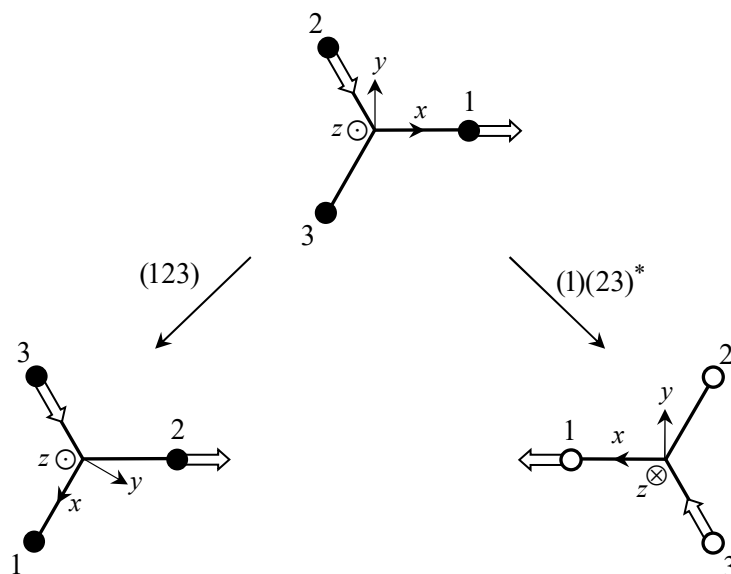


図17. 操作(123)および(1)(23)\*による分子固定座標と振動変位の変化  
(●は紙面の奥側にある核 A, ○は紙面の手前にある核 A を表す)

$A^1$ が作る面内で核1の  $x$  座標が正值になる向きに  $+x$  軸をとり<sup>1</sup>, 最後に,  $x$ - $y$ - $z$  座標系が右手系になるように  $y$  軸を定義する<sup>2</sup>。図中の  $\odot$  は,  $z$  軸の  $+$  の向きが紙面の表側に向いていることを示しており,  $\otimes$  は  $z$  軸の  $+$  の向きが紙面の裏側に向いていることを表している。核1と2に付いている白抜きの矢印は核の位置の変位, つまり振動変位(座標)を表している。各操作を振動変位に施した結果は, 操作前後での分子固定座標の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸同士を重ねて, 操作前後での振動変位間の関係を見ればわかる<sup>3</sup>。たとえば, 操作(123)では, 核の振動変位が  $z$  軸の  $+$  側から見て反時計回りに  $120^\circ$  回転した結果になっているから MP の操作  $C_3$  と等価である。一方, 操作(1)(23)\* では, (操作前後で  $z$  軸が逆方向に向いているのでやや見にくい)振動変位が元の  $xz$  平面で鏡映された結果になっているから, MP の操作  $\sigma_v(xz)$  と等価である。

以上のように, MS と MP の操作の対応は振動変位に対する結果からわかるが, 参考までに, MS の操作が回転波動関数をどのように変換するか見ておこう。回転波動関数の変換は操作前後での Euler 角の変化(つまり, 分子固定座標の空間固定座標に対する配向の変化)がわかればよいから, 図17の操作前後の  $x$ - $y$ - $z$  座標軸をそのまま原点で一致させ, 座標軸がどのような操作を受けた結果になっているか

<sup>1</sup>  $x$  軸の向きは X-A 結合軸に平行ではない。分子の最安定(平衡)構造で核1, 2, 3が作る平面と  $xy$  平面は平行である。

<sup>2</sup> 右手系か左手系かは好みで決めてよいが, すべての操作について, 常にどちらか一方の“手系”として座標が一義的に決まるように軸のとり方を定義する必要がある(そうしないと, Euler 角の変化が表現できなくなり, 回転波動関数への操作が定義できなくなる)。回転波動関数への操作(変換)について初学者が最も陥りやすい混乱(誤解)は, 反転操作や鏡映操作をそのまま素直に分子固定座標(系)に施して座標系を右手系から左手系に変えてしまい, Euler 角の変化を表すことができずに愕然としてしまうことではないだろうか(筆者の学生時代の経験です)。

<sup>3</sup> 操作の要領としては, 純粋な置換(ab)では, 振動変位は動かさず核 a と b の交換を行うのみでよい。一方, 反転  $E^*$  あるいは反転を含む操作(ab)\*では, 振動変位も反転させてよい。

を見ればよい<sup>1</sup>。操作 (123) では  $z$  軸まわりに ( $z$  軸の + 側から見て)  $240^\circ$  回転した結果になっているから、MP の操作  $C_3^2$  と等価である<sup>2</sup>。また、操作 (1)(23)<sup>\*</sup> では、 $y$  軸まわりに  $180^\circ$  回転した結果になっているから  $C_2(y)$  と書けるが、MP の操作の中に  $C_2(y)$  という操作はない。これはまさに、前述した、「MP の操作は振電座標(振動変位座標および電子座標)にのみ作用する」ことの反映であり、MP の操作を回転波動関数に作用させることはできないのである。

Hougen は文献14, 15で、回転準位に分子が属する点群の既約表現を割りあてる方法を示した。その方法を簡潔に示した文章が、文献15に記されている「分子の対称面での振電変数<sup>3</sup>の鏡映は、その面に垂直な軸まわりでの回転変数<sup>4</sup>の  $C_2$  回転に対応する」(原文は“... , reflection of the vibronic variables in a plane symmetry of the molecule corresponds to a twofold rotation of the rotational variables about the axis perpendicular to this plane.”)である。文献15は置換反転群の登場直後に発表された論文であり<sup>5</sup>、論文に記された操作の結果は、本書で示した、非平面  $XA_3$  型分子に対する操作 (1)(23)<sup>\*</sup> が振動変位については  $\sigma_v(xz)$  と等価であり、分子固定座標(Euler 角)については  $\sigma_v(xz)$  の鏡映面( $xz$  面)に垂直な  $y$  軸での  $180^\circ$  回転  $C_2(y)$  に等価である、という結果と一致している。Herzberg は文献4, p. 90で文献14, 15を引用して、回転準位の既約表現が分子の点群の既約表現で与えられるようになったことを紹介し、p. 111で文献15の上記の文章をほとんどそのまま引用して、“... as shown by Hougen (573)<sup>6</sup>, reflection at a plane symmetry is equivalent to a two-fold rotation about the axis perpendicular to that plane.”と記した。しかし、Hougen が記していた vibronic variables と rotational variables という言葉を略して引用したたために、筆者は、「なぜ、鏡映操作がその面に垂直な  $C_2$  回転操作と等価になるのか」理解できず大混乱に陥った経験がある。

指標表(表16)ができたので、次に、全波動関数が属する既約表現について考えよう。(1)(2)(3)は恒等操作であるから、指標は当然1であり、(123)型の置換は§6で見たように2回の置換に相当するから指標は1である(ここまでは簡単)。次の (1)(23)<sup>\*</sup> 型の操作には注意が必要である。(1)(23)<sup>\*</sup> 型の操作が MP での鏡映操作( $\sigma_v$ )に相当するので、1対の核の交換と考えて、核 A が Bose 粒子なら指標は1で、Fermi 粒子なら-1としてしまいがちであるが、これは誤りである。 $C_{3v}(\text{MS})$  と  $C_{3v}(\text{MP})$  は同形であるが、操作の意味は同一ではない。したがって、ここでは、( $C_{3v}(\text{MP})$ の操作の意味は忘れて) $C_{3v}(\text{MS})$  という群の操作としての結果を考えなければならない。Pauli 原理は、置換に対しては対称あるいは反対称いずれかの結果をもたらすが、反転の結果については何も要請しないから、反転を含む操作の結果が対称でも反対称でも許される。したがって、rigid な非平面  $XA_3$  型分子の場合、核 A が Bose 粒子でも Fermi 粒子でも、全波動関数が従うべき既約表現は1つではなく、 $A_1$  および  $A_2$  となる(表16)。

次に準備すべきは全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現である。(1)(2)(3) と (123) については、スピ

<sup>1</sup> 分子固定座標が常に、右手系(あるいは左手系)であるから、鏡映、回映、反転操作ではなく、回転操作だけで操作前後の関係が表せるはずである。

<sup>2</sup> 操作 (123) は振動変位に対しては操作  $C_3$  と等価であったから、振動変位の変化と Euler 角の変化は同じではない(逆向き)であることがわかる。

<sup>3</sup> 振電座標と読み替えてよい。

<sup>4</sup> 分子固定座標あるいは Euler 角と読み替えてよい。

<sup>5</sup> Hougen は文献15の最後の一文で Longuet-Higgins の文献11を to be published として紹介しつつ、“... , the concept of a symmetry operation must be enlarged to include operations which do not have any analogs as rotations or reflections of the molecule as a whole, so that the appropriate molecular symmetry is in general no longer the point group of some three-dimensional object.”と締めくくっている(the concept of a symmetry operation が置換反転群操作を指している)。また、逆に、文献11は文献14を“J. T. Hougen [5], to whom I am indebted for some stimulating conversations.”という言葉とともに引用している([5]は本書の文献14を指す)。

<sup>6</sup> (573)は文献4の中の文献番号であり、本書の文献15に該当する。

ン多重度  $(2a+1)$  について ( ) の数だけ累乗をとればよい。では、 $(1)(23)^*$  型の操作の可約表現の指標はどう計算すればよいであろうか。実は、反転という空間(位置)操作はスピンの何にも影響を与えないから、核スピン関数は操作  $E^*$  に対しては不変 ( $E^* \psi_s^N = \psi_s^N$ ) である。したがって、操作  $(1)(23)^* = (1)(23)E^*$  の指標は操作  $(1)(23)$  に対するものと同じになり、 $C_{3v}(\text{MS})$  の操作に対する全核スピン関数  $\psi_s^N$  の指標は表9と同じになる(表16最下段)。表16は指標表の形も可約表現も表9と同じであるから、全核スピン関数  $\psi_s^N$  を構成する既約表現の数は式(53) ~ (55) を用いて得た結果(式(57))と同じになり、核 A の核スピン量子数  $a$  の値ごとに

$$\begin{aligned}
 a=0 & : A_1 \\
 a=1/2 & : 4A_1 + 2E \\
 a=1 & : 10A_1 + A_2 + 8E \\
 a=3/2 & : 20A_1 + 4A_2 + 20E
 \end{aligned} \tag{66}$$

を得る。非平面  $\text{XA}_3$  型分子の各回転準位  $\psi^R$  の  $C_{3v}(\text{MS})$  での回転量子数ごとの既約表現は

$$\begin{aligned}
 K=0 & : \begin{cases} A_1 (J:\text{偶数}) \\ A_2 (J:\text{奇数}) \end{cases} \\
 K \neq 3p & : E \\
 K=3p & : A_1 + A_2
 \end{aligned} \tag{67}$$

であるから<sup>1</sup>、全波動関数  $\psi^R \times \psi_s^N$  に含まれる既約表現を計算すると ( $\psi_s^N$  は式(66))<sup>2</sup>,

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=0) = \begin{cases} A_1 \otimes A_1 = \underline{A_1} \\ A_2 \otimes A_1 = \underline{A_2} \\ E \otimes A_1 = E \end{cases} \tag{68}$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1/2) = \begin{cases} A_1 \otimes (4A_1 + 2E) = \underline{4A_1} + 2E \\ A_2 \otimes (4A_1 + 2E) = \underline{4A_2} + 2E \\ E \otimes (4A_1 + 2E) = 4E + 2(A_1 + A_2 + E) = \underline{2A_1} + \underline{2A_2} + 6E \end{cases} \tag{69}$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1) = \begin{cases} A_1 \otimes (10A_1 + A_2 + 8E) = \underline{10A_1} + \underline{A_2} + 8E \\ A_2 \otimes (10A_1 + A_2 + 8E) = \underline{A_1} + \underline{10A_2} + 8E \\ E \otimes (10A_1 + A_2 + 8E) = 10E + E + 8(A_1 + A_2 + E) = \underline{8A_1} + \underline{8A_2} + 19E \end{cases} \tag{70}$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=3/2) = \begin{cases} A_1 \otimes (20A_1 + 4A_2 + 20E) = \underline{20A_1} + \underline{4A_2} + 20E \\ A_2 \otimes (20A_1 + 4A_2 + 20E) = \underline{4A_1} + \underline{20A_2} + 20E \\ E \otimes (20A_1 + 4A_2 + 20E) = 20E + 4E + 20(A_1 + A_2 + E) = \underline{20A_1} + \underline{20A_2} + 44E \end{cases} \tag{71}$$

<sup>1</sup> たとえば、文献7参照。

<sup>2</sup> 振電波動関数の既約表現は全対称であると仮定している。

表17. 非平面  $\text{XA}_3$  型分子(反転なし)の置換反転群  $C_{3v}$  (MS)による回転準位の統計的重率  
( $p=1, 2, 3, \dots$ )

$a \equiv I_A$	$K=0$		$K \neq 3p$ (E)	$K = 3p$ ( $A_1 + A_2$ )
	$J$ : 偶数( $A_1$ )	$J$ : 奇数( $A_2$ )		
0	1	1	0	2
1/2	4	4	4	8
1	11	11	16	22
3/2	24	24	40	48

となる(式(68)~(71)の計算自体は式(59)~(62)とまったく同じである)。アンダーラインを付けた既約表現が, Pauli 原理に従って存在する全波動関数の既約表現( $A_1$  と  $A_2$ )である(表16)。各回転準位ごとの統計的重率をまとめると表17になる。統計的重率に差がある場合, 重率の高い準位群を *ortho*(オルト), 低い準位群を *para*(パラ)と呼ぶので,  $\text{NH}_3$  の場合( $I_A = 1/2$ ),  $K = 3p$  の準位にある分子を *ortho-NH<sub>3</sub>*,  $K \neq 3p$  の準位にある分子を *para-NH<sub>3</sub>* と呼ぶ。置換反転群を利用して得た表17と§6で非平面  $\text{XA}_3$  型( $C_{3v}$  点群)分子を回転部分群である  $C_3$  点群で取り扱って得た表8の統計的重率は, 取り扱い方が異なるにもかかわらず完璧に一致している<sup>1</sup>。

同じ結果が得られたことはよいことではあるが, 回転部分群による取扱い(表6)と置換反転群による取扱い(表16)という, 一見まったく異なる取扱いが統計的重率について同じ結果を与えるのはなぜだろう<sup>2</sup>。その答えは表6と表16にある。表6では操作(123)と(132)が別の類になっているが, これらを便宜的にまとめて考えると, 表6の既約表現  $A$  の指標は表16の既約表現  $A_1$  と  $A_2$  の指標と一致する。表16では新たに(1)(23)\*型の操作が加わることで, 既約表現  $A_1$  と  $A_2$  が区別されている。言い換えると, 表6の既約表現  $A$  が表16で  $A_1$  と  $A_2$  に分かれたと見ることができる。したがって, 表16で存在できる全波動関数が  $A_1$  または  $A_2$  のいずれかであれば, 統計的重率が表8と表17で異なったであろうが, 表16で新たに加わった(1)(23)\*型の操作は存在できる全波動関数に何も制限を与えていない(つまり,  $A_1$  も  $A_2$  も存在できる全波動関数になっている)ことが, 回転部分群による取扱いと置換反転群による取扱いが同じ統計的重率を与えた理由である。さらに, その要因は, 「Pauli 原理は反転を含む操作の結果に対して何も要請しない」ことに行き着く<sup>3</sup>。本節の非平面  $\text{XA}_3$  型分子の議論は, 反転が *unfeasible* な操作である  $\text{YXA}_3$  型分子(たとえば,  $\text{CH}_3\text{F}$ )にも適用できる。

<sup>1</sup> まったく同じ構造の分子(非平面  $\text{XA}_3$  型( $C_{3v}$  点群)分子(反転なし))を扱った結果であるから, 取り扱い方が異なっても同じ統計的重率が得られるべきであるが, それにしても, 実に見事な一致である。なお, 表17は非平面  $\text{XA}_3$  型( $C_{3v}$ (MP))分子の full symmetry group での回転準位の統計的重率に適用でき, 文献4, Table 4 (p. 94)の  $C_{3v}$  点群の結果と一致している。

<sup>2</sup> 筆者は, 学生時代に, 置換反転群による厳密でスマートな取扱いに比べて, 回転部分群による取扱いは近似的でダサいという思い込みを抱いていたため, まったく同じ統計的重率が得られることに驚いた。

<sup>3</sup> 量子力学の根本原理である Pauli 原理の反転操作に対する緩い(甘い)制限が, 回転部分群にもとづく計算方法を可能にしているのは興味深い点である。

## §11 非平面 $\text{XA}_3$ 型 ( $C_{3v}$ 点群) 分子：反転あり<sup>1</sup>

### 11.1 $D_{3h}(\text{MS})$ の指標表と全核スピン関数 $\psi_s^N$ の可約表現

§10の冒頭で示したように、非平面  $\text{XA}_3$  型分子の反転運動が実現可能であれば、12個の feasible な操作  $(1)(2)(3)$ ,  $(123)$ ,  $(132)$ ,  $(1)(23)$ ,  $(2)(13)$ ,  $(3)(12)$ ,  $E^*$ ,  $(123)^*$ ,  $(132)^*$ ,  $(1)(23)^*$ ,  $(2)(13)^*$ ,  $(3)(12)^*$  があり、CNPI 自身が MS である。反転なしとして作成した  $C_{3v}(\text{MS})$  の指標表(表16)の作成手順と同様に  $D_{3h}(\text{MS})$  の指標表を作ると表18が得られる<sup>2</sup>。 $D_{3h}(\text{MS})$  は  $D_{3h}(\text{MP})$  と同形であるから、既約表現の記号として  $D_{3h}(\text{MP})$  の記号を使用する。

ここで、 $D_{3h}(\text{MS})$  で新たに登場した操作  $E^*$  による分子固定座標と振動変位の変化を確認しておこう。操作  $E^*$  について図17と同様に描いたものが図18である(操作  $E^*$  の結果、 $z$  軸が逆方向に向かないことに注意！)。図18から、操作  $E^*$  は、振動変位座標に対する  $xy$  平面での鏡映  $\sigma(xy)$ 、つまり、 $D_{3h}(\text{MP})$  の操作  $\sigma_h$  に対応し、分子固定座標に対しては  $z$  軸まわりの  $180^\circ$  回転である  $C_2(z)$  にあたることがわかる(しかし、 $C_2(z)$  は  $D_{3h}(\text{MP})$  の操作ではない)。

表18. 非平面  $\text{XA}_3$  型分子(反転あり)の置換反転群  $D_{3h}(\text{MS})$  による取扱い

$D_{3h}(\text{MS})$	$(1)(2)(3)$	$(123)$ $(132)$	$(1)(23)$ $(2)(13)$ $(3)(12)$	$E^*$	$(123)^*$ $(132)^*$	$(1)(23)^*$ $(2)(13)^*$ $(3)(12)^*$	
$D_{3h}(\text{MP})$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	
既約表現 $A'_1$	1	1	1	1	1	1	
既約表現 $A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1	$\Gamma^*$
既約表現 $A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	
既約表現 $A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	
既約表現 $E'$	2	-1	0	2	-1	0	
既約表現 $E''$	2	-1	0	-2	1	0	
全波動関数							
核A：Bose粒子	1	1	1	$\pm 1$	$\pm 1$	$\pm 1$	$A'_1, A''_1$
核A：Fermi粒子	1	1	-1	$\pm 1$	$\pm 1$	$\pm 1$	$A'_2, A''_2$
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^3$	$2a+1$	$(2a+1)^2$	$(2a+1)^3$	$2a+1$	$(2a+1)^2$	

<sup>1</sup> 反転運動の代表例である  $\text{NH}_3$  の MS による取り扱いについては、文献12(第1版)の第10章、文献12(第2版)の第12章、文献13の第11章、文献18などに解説がある。

<sup>2</sup>  $E^* = (1)(2)(3)E^* = (1)(2)(3)^*$  であり、( ) が3つあるから、操作  $E^*$  の可約表現の指標は  $(2a+1)^3$  である。

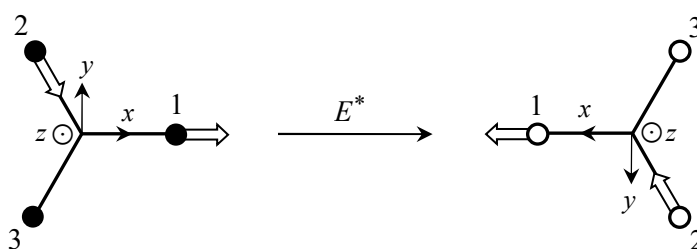


図18. 操作  $E^*$  による分子固定座標と振動変位の変化  
(●は紙面の奥側にある核 A, ○は紙面の手前にある核 A を表す)

図18で、操作  $E^*$  が“反転”という操作であるにもかかわらず、操作後も  $x$ - $y$ - $z$  座標軸が右手系のままであることが不思議に感じられるかもしれない<sup>1</sup>。この点について、Bunker<sup>2</sup>が文献12(第2版)で次のような注意(警告)を述べている<sup>3</sup>。

p. 497 : There is confusion in some of the literature about the transformation of molecule fixed axes, and molecule fixed coordinates, under ‘sense reversing’ symmetry operations such as the  $E^*$  operation, and correct discussion was first given by Hougen (1963)<sup>4</sup>. The molecule fixed axes are defined to be right handed when the molecule is in its reference configuration, just as they are when the molecule in an arbitrary distorted configuration. The operation  $E^*$  does not invert the molecule fixed axes of the  $\text{NH}_3$  molecule. It rotates them. No operation of any molecular symmetry group of any molecule inverts the molecular fixed axes.

MS と MP の操作の対応は、振動変位座標への操作の結果で判断することができるが、分子が nonrigid な場合、操作  $E^*$  に限らず、MS に同形な MP の操作を対称操作として rigid な分子に施してはならない。たとえば、表18の MS の操作 (1)(23) は振動変位座標に対して MP の  $C_2(x)$  に対応するが、rigid な  $\text{XA}_3$  型分子の点群  $C_{3v}(\text{MP})$  の操作(表16)の中に  $C_2(x)$  という操作は存在しない。(初学者が)MS に同形な MP の対称操作を rigid な分子構造に適用する誘惑にかられてしまう気持ちを汲んで、Longuet-Higgins は文献11で次のような注意を述べている。

p. 447 : It may not always be obvious what permutation or permutation-inversion is to be associated with a given ‘rotation’ and ‘reflection’ belonging to the point group of a rigid molecule.

p. 448 : ( $\text{H}_2\text{O}$  への置換反転操作を示したあとで) This example may help the reader to avoid the pitfall<sup>5</sup> of supposing that  $E^*$  has any direct connection with the ‘inversion’ belonging to the point group of a centrosymmetric molecule –  $\text{H}_2\text{O}$  is *not* centrosymmetric!

また、表18の最左カラムに記した既約表現は  $D_{3h}(\text{MP})$  の既約表現の記号であるが、MP で見慣れた記号を使うと直積の計算などで便利という理由だけで記しただけであるから、MP の既約表現の記号がもつ具体的な意味を考えてはならない。この点についても、Longuet-Higgins は文献11で次のような注意を記している。

<sup>1</sup> 別の表現をすると、「反転操作後も  $z$  軸が操作前と同じ向きを向いているのはなぜ？」あるいは「 $x$  軸も  $y$  軸も逆向きになったのに、 $z$  軸だけ逆に向かないのはなぜ？」という疑問。

<sup>2</sup> 本来、Bunker and Jensen と記すべきであるが、初版の著者は Bunker だけであり、Jensen には申し訳ないが、初版、第2版いずれの引用時にも Bunker とだけ書かせていただく。

<sup>3</sup> 初版には書かれていない。

<sup>4</sup> (1963)は本書の文献15である。また、文献12(第2版)は、その Bibliographical Notes の中で文献15を紹介しつつ、“In no case is the right handed molecule fixed axis system inverted to become left handed.”というコメントを記している。

<sup>5</sup> pitfall は「思わぬ危険(困難)、落とし穴、わな」という意味である。

p. 449 : ( $D_{3h}$ (MP) と同形な  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  の MS の指標表と既約表現を示したあとで) The prime and double prime have, of course, nothing to do with reflection in a plane of symmetry; they indicate the character with respect to the unique element (45) which one might be tempted to think of as a rotation (but this temptation should be resisted).<sup>1</sup>

表18では、既約表現の記号の  $A_1$ ,  $A_2$  などの添字1と2が、Mulliken symbol の約束「主軸に垂直な  $C_2$  軸に関して(あるいはもしもこのような  $C_2$  軸がなければ、垂直対称面に関して)対称および反対称である場合を示す」に従って使われているが、非平面  $\text{XA}_3$  型分子には主軸に垂直な  $C_2$  軸がないので、垂直対称面に関する対称と反対称を区別するのに添字1と2を使用する約束に従っているテキスト(や論文)もある。また、反転操作  $E^*$  に関する対称(+1)と反対称(-1)に ' と " ではなく + と - を用いる場合もある。添字1と2を垂直対称面に関する対称と反対称の区別に用い、反転操作に関する対称と反対称の区別に + と - を用いると、表18に記した既約表現の各記号との対応は  $A'_1 \rightarrow A_1^+$ ,  $A''_1 \rightarrow A_2^-$ ,  $A'_2 \rightarrow A_2^+$ ,  $A''_2 \rightarrow A_1^-$  となる<sup>2</sup>。このように、MS の既約表現の記号が、必ずしも MP の既約表現と同じ意味をもつとは限らない点に注意する必要がある。

指標表(表18)が得られたので、次に、Pauli 原理に従って存在しうる全波動関数の既約表現を考える。(123)型の操作は2回置換なので常に1であり、(1)(23)型操作は1回置換なので、核 A が Bose 粒子の場合は1, Fermi 粒子の場合は-1となる。 $E^*$ , (123)<sup>\*</sup>, (1)(23)<sup>\*</sup> 型の場合はすべて反転を含む操作なので、操作の結果は対称(+1)でも反対称(-1)でもよい。したがって、核 A が Bose 粒子の場合に存在しうる全波動関数の既約表現は  $A'_1$  と  $A''_1$  であり、Fermi 粒子の場合は  $A'_2$  と  $A''_2$  である。表18の最下段に記されている全核スピン関数  $\psi_s^N$  の可約表現を簡約すると、

$$\begin{aligned} a=0 & : A'_1 \\ a=1/2 & : 4A'_1 + 2E' \\ a=1 & : 10A'_1 + A'_2 + 8E' \\ a=3/2 & : 20A'_1 + 4A'_2 + 20E' \end{aligned} \quad (72)$$

となる<sup>3</sup>。

次に必要なものは、回転準位ごとの既約表現である。これまでは、文献7を参考にして rigid な分子の振電回転準位の MP での既約表現を簡単に決めることができた。文献7の回転準位既約表現決定法により、反転運動や内部回転が feasible である nonrigid な分子の振電回転準位の MS での既約表現を直接決めることはできないが<sup>4</sup>。MS の全対称振電準位、たとえば、 $D_{3h}$ (MS) の  $A'_1$  上の回転準位の full symmetry の既約表現は、rigid な分子の全対称振電準位( $D_{3h}$ (MP) の  $A'_1$ )上の回転準位の既約表現と同じであるから、(全対称振電準位の)回転準位については文献7の方法を適用すればよい。各回転準位の既約表現をまとめると表19となる(具体例は文献4、

<sup>1</sup> (45)は核4と5の置換操作を指している。

<sup>2</sup> 単なる、'  $\leftrightarrow$  + と "  $\leftrightarrow$  - の置き換えではなく、添字1と2の対応も異なる点に注意。

<sup>3</sup> 操作 (1)(2)(3) と  $E^*$  に対する  $\psi_s^N$  の可約表現の指標が同じ値であるから、簡約の結果に " をもつ既約表現が現れないことは容易にわかる。

<sup>4</sup> 文献7は MP での取扱いであり、MP の(全対称振電準位の)回転準位の既約表現と MP の振電準位の既約表現の直積から MP としての振電回転状態の既約表現を得ることはできるが、MP は nonrigid な MS の部分群であるから、MS としての既約表現を得ることはできない(対称性の高い点群での既約表現を一義的に得ることはできない)。たとえば、 $\text{NH}_3$  の  $C_{3v}$ (MP) での回転準位の既約表現と傘振動の既約表現  $A_1$  の直積をとっても( $A_1$  をかけるだけなので)分裂は生じず、nonrigid な  $\text{NH}_3$  の  $D_{3h}$ (MS) としての振動回転準位の既約表現は得られない。

表19. 非平面  $\text{XA}_3$  型 ( $C_{3v}$  点群) 分子 (反転あり) の全対称振電準位上の回転準位の既約表現  
( $p = 0, 1, 2, \dots$ )

$K = 0$		$K = 6p + 1$	$6p + 2$	$6p + 3$	$6p + 4$	$6p + 5$	$6p + 6$
$J$ : 偶数	$J$ : 奇数						
$A'_1$	$A'_2$	$E''$	$E'$	$A''_1 + A''_2$	$E'$	$E''$	$A'_1 + A'_2$

Fig. 36(p. 91))。反転のない  $C_{3v}$  分子の場合は,  $K \neq 0$  について  $K = 3p + 1, 3p + 2, 3p + 3$  を1周期として繰り返すが, 反転する  $C_{3v}$  分子 ( $= D_{3h}(\text{MS})$ ) は MP での  $\sigma_h$  操作があるので, 周期が2倍 ( $K = 3p + 1 \sim 3p + 6$ ) になる。一方, 振電準位の既約表現を得るには, 反転運動による振動準位の変化(分裂)を考慮する必要がある, 詳細は次節で取り扱う。

## 11.2 既約表現の相関表と逆相関表

§10では, 非平面  $\text{XA}_3$  型分子の反転運動が **unfeasible** な場合(つまり, **rigid** な分子)について表16の指標表を得た。一方, 11.1節では, 同形の分子の反転運動が **feasible** な場合について表18を得た。表16の  $C_{3v}(\text{MS})$  に反転を考慮することにより操作  $E^*$  が加わり,  $C_{3v}(\text{MS})$  の6個の操作と操作  $E^*$  の積である6個の操作が増えて,  $D_{3h}(\text{MS})$  では操作の数が12個になった。いわゆる群としての対称性は  $D_{3h}(\text{MS})$  の方が高く,  $C_{3v}(\text{MS})$  は  $D_{3h}(\text{MS})$  の部分群である。対称性が高い群と低い群の間には既約表現の相関があり, 対称性の高い群の異なる既約表現が, 対称性の低い群の同じ既約表現に該当するようになる<sup>1</sup>。群の間の既約表現の相関を見るには, 厳密には, 付録3に示すような簡約を利用すべきであるが, 表16の  $C_{3v}(\text{MS})$  と表18の  $D_{3h}(\text{MS})$  では, 共通の操作を容易に見出すことができるので, 既約表現間の相関はすぐにわかる。(1)(2)(3), (123), (1)(23)\* 型の操作の指標を比較すると, 表20の関係が得られる。表20のように, 異なる

表20.  $D_{3h}(\text{MS})$  と  $C_{3v}(\text{MS})$  の相関表

$D_{3h}(\text{MS})$	$C_{3v}(\text{MS})$
$A'_1$	$A_1$
$A''_1$	
$A'_2$	$A_2$
$A''_2$	
$E'$	$E$
$E''$	

<sup>1</sup> 対称性の低い群ほど既約表現の数が少ないので, 当然の結果である。

群の既約表現間の関係を示したものを相関表(correlation table)と呼ぶ。

通常、相関表は群の対称性が低下する際に既約表現がどのように変化(対応)するか見るために使用されるので、表20の左のカラムから右のカラムに向けて眺める。しかし、今扱っている2つの群については、反転しない状況(右のカラム( $C_{3v}(\text{MS})$ ))から反転する状況(左のカラム( $D_{3h}(\text{MS})$ ))に移行するから、右のカラムから左のカラムに向けて眺める必要がある(表20を右から左に向けて眺める場合、逆相関表(reverse correlation table)と呼ぶ<sup>1)</sup>)。その結果、 $C_{3v}(\text{MS})$ で既約表現  $A_1$  に属していた振動状態は  $D_{3h}(\text{MS})$  で既約表現  $A'_1$  と  $A'_2$  に“分裂”することがわかる。同様に、 $C_{3v}(\text{MS})$  で既約表現  $A_2$  に属していた振動状態は  $D_{3h}(\text{MS})$  で既約表現  $A'_1$  と  $A'_2$  に、 $C_{3v}(\text{MS})$  で既約表現  $E$  に属していた振動状態は  $D_{3h}(\text{MS})$  で既約表現  $E'$  と  $E''$  に分裂する。したがって、逆相関表を使えば、rigid な取扱いでの既約表現がわかっている  $C_{3v}$  分子の振動準位が、反転運動によりどういう既約表現の2準位に分裂するかを知ることができる(素晴らしい! )。

この分裂の物理的描像を図19に示す。Rigid な分子として扱う際には、互いに反転の関係にある2つの構造が、それぞれ、越えることができない高い障壁により隔てられた極小ポテンシャルエネルギーの中にあり、まったく同じエネルギー準位構造をもつ分子として縮重しているが、2つの極小ポテンシャルの準位がトンネル効果によって混ざり合うことにより縮重が破れ、2つの準位に分裂する<sup>2)</sup>。図19は  $\text{NH}_3$  の反転運動のポテンシャルエネルギー図と振動準位である<sup>3)</sup>。横軸は右図に示した角度であり、 $0^\circ$  が平面構造に対応する。振動量子数の表記は

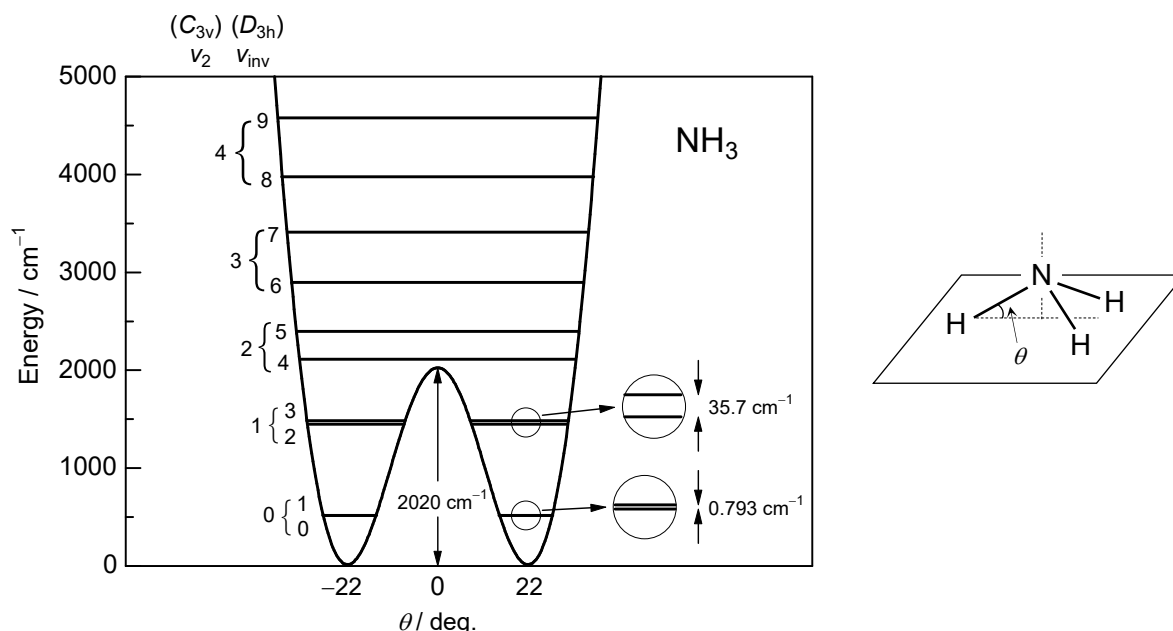


図19.  $\text{NH}_3$  の反転運動のポテンシャルエネルギーと振動準位

<sup>1)</sup> 逆相関の考え方は Watson が文献16で発表した(見事な発想であると思います)。

<sup>2)</sup> 文献3はこの分裂を inversion doubling と呼んでいる。

<sup>3)</sup> ポテンシャルエネルギーについては文献24を参照。高精度な反転振動準位エネルギーは文献25を参照。

成書によって異なるが、図19では、反転運動がない rigid な構造( $C_{3v}(\text{MS})$ )での傘振動(既約表現： $A_1$ )の量子数を  $v_2$  で、反転運動を考慮した nonrigid な構造( $D_{3h}(\text{MS})$ )での面外変角(反転)振動(既約表現： $A_2''$ )の量子数を  $v_{\text{inv}}$  で記している。 $\text{NH}_3$ の振電基底状態は  $C_{3v}(\text{MS})$ では  $A_1$ であるから、 $v_2$ で表されるすべての準位の既約表現は  $A_1$ であるが<sup>1</sup>、反転により  $D_{3h}(\text{MS})$ の  $A_1'$ と  $A_2''$ に分裂する(表20)。分裂により生じた2準位のうち下位準位は反転操作に対して対称であり、上位準位は反対称となるから<sup>2</sup>(文献3, p. 221参照)、分裂の状況は次のように表せる。

$$C_{3v}:v_2(A_1) \begin{cases} \rightarrow D_{3h}:v_{\text{inv}}(A_2'')=2v_2+1 \text{ (odd)} \\ \rightarrow D_{3h}:v_{\text{inv}}(A_1')=2v_2 \text{ (even)} \end{cases} \quad (73)$$

したがって、反転により分裂した2準位の下位準位群  $v_{\text{inv}}=0, 2, 4, \dots$  (even)は  $A_1'$  振動準位であり、上位準位群  $v_{\text{inv}}=1, 3, 5, \dots$  (odd)は  $A_2''$  振動準位となる<sup>3</sup>。反転振動準位( $v_{\text{inv}}$ )ごとの各回転準位の既約表現を表21に示す(文献12(第2版), Table 15-1 (p. 499)に一致<sup>4</sup>)。表21の  $D_{3h}(\text{MS})$ の既約表現には、前述した回転準位に関する<sup>+</sup>, <sup>-</sup>型の記号も併記した<sup>5</sup>。なお、 $v_{\text{inv}}=\text{even}$ は全対称  $A_1'$ であるから、 $v_{\text{inv}}=\text{even}$ 上の回転準位の既約表現は表20と同じである。一方、 $v_{\text{inv}}=\text{odd}$ は  $A_2''$ であるから、 $v_{\text{inv}}=\text{odd}$ 上の回転準位の既約表現は  $v_{\text{inv}}=\text{even}$ の既約表現に  $A_2''$ をかけたものになっている。反転により生じる2準位のうち  $v_{\text{inv}}=\text{odd}$ の方が  $v_{\text{inv}}=\text{even}$ よりもエネルギー

表21. 非平面  $\text{XA}_3$  型( $C_{3v}$  点群)分子(反転あり)の反転振動状態( $v_{\text{inv}}$  : 振動量子数)ごとの回転準位の既約表現 ( $p=0, 1, 2, \dots$ ) (振電準位は全対称とする)

	$K=0$		$K=6p+1$	$6p+2$	$6p+3$	$6p+4$	$6p+5$	$6p+6$
	$J$ : 偶数	$J$ : 奇数						
$v_{\text{inv}}=\text{odd}$	$A_2''$	$A_1''$	$E'$	$E''$	$A_1'+A_2'$	$E''$	$E'$	$A_1''+A_2''$
	$A_1^-$	$A_2^-$	$E^+$	$E^-$	$A_1^++A_2^+$	$E^-$	$E^+$	$A_2^-+A_1^-$
$v_{\text{inv}}=\text{even}$	$A_1'$	$A_2'$	$E''$	$E'$	$A_1''+A_2''$	$E'$	$E''$	$A_1'+A_2'$
	$A_1^+$	$A_2^+$	$E^-$	$E^+$	$A_2^-+A_1^-$	$E^+$	$E^-$	$A_1^++A_2^+$

<sup>1</sup>  $A_1$  同士は何回直積をとっても結果は  $A_1$  である。

<sup>2</sup> 反転操作に対する対称性を反映させて、 $C_{3v}$  での量子数  $v_2$  が分裂して生じた2準位のエネルギーの低い方(対称)を  $v_2^+$ 、高い方(反対称)を  $v_2^-$  で表す場合もある(例： $v_2=0$  から生じる2準位を  $0^+$  と  $0^-$  により表す)。

<sup>3</sup>  $(A_2'')^{v_{\text{inv}}}=A_1'$  ( $v_{\text{inv}}$ : 偶数)および  $(A_2'')^{v_{\text{inv}}}=A_2''$  ( $v_{\text{inv}}$ : 奇数)である。

<sup>4</sup> 初版では Table 12-3 (p. 355)。

<sup>5</sup> <sup>+</sup>, <sup>-</sup>型の表記は、記号からすぐに反転操作に対して対称か反対称かがわかるメリットはあるが、反転操作に対して対称な振動準位( $v_{\text{inv}}=\text{even}$ )にも反対称な回転準位( $A_2^-(A_1')$ ,  $A_1^-(A_2')$ ,  $E^-(E')$ )があり、反転操作に対して反対称な振動準位( $v_{\text{inv}}=\text{odd}$ )にも対称な回転準位( $A_1^+(A_1')$ ,  $A_2^+(A_2')$ ,  $E^+(E')$ )が存在するので、記号の意味について混乱しないよう注意が必要である(筆者は学生時代に混乱した)。

ギーが高いので、表21でも  $v_{\text{inv}} = \text{odd}$  の行を上を書いた。

$\text{NH}_3$  の反転運動はしばしば次のように表現される。 $\text{NH}_3$  分子は2つの極小ポテンシャルの間を行き来しており、ある瞬間には、極小ポテンシャルの一方に、また、ある瞬間には他方にいる。その頻度を  $v_{\text{inv}} = 0$  と1のエネルギー間隔 ( $\Delta E = 0.793 \text{ cm}^{-1}$ ) が反映しているとする  $c\Delta E = 24 \text{ GHz}$  (每秒240億回)となる。この描像はイメージしやすいが、あくまで古典的なものであり正しくない。量子論的には反転振動準位の波動関数  $\psi_{\text{inv}}$  の確率密度  $|\psi_{\text{inv}}|^2$  は2つの極小ポテンシャルについて同じになるから、極小ポテンシャルのどちらにいる確率も同じである<sup>1</sup>。また、古典論で反転周波数と呼ばれる24 GHz 振動数は、(量子論的には)反転振動準位  $v_{\text{inv}} = 0$  と1の重なり合いを生じさせ、2準位間の遷移を誘起するための電磁波の周波数である。なお、世界初の maser(メーザ; microwave amplification by stimulated emission radiation)は、1954年に Towns と Schawlow が  $\text{NH}_3$  の  $v_{\text{inv}} = 1 \rightarrow 0$  の遷移を利用して発振に成功した。

図19に示したような2つの極小ポテンシャルにおける下記の現象の理由を考えてみよう。

- ・トンネル効果によりエネルギー準位が分裂する
- ・極小ポテンシャル間の障壁が低いほど分裂幅が大きい

2つの極小ポテンシャルの左側を a, 右側を b と呼び、a と b の間のトンネル効果(相互作用)がなく、独立した振動準位としての a と b の波動関数をそれぞれ  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  とする。 $\phi_a$ ,  $\phi_b$  を基底関数として、全角度にわたる固有関数を次の2種の線形結合により作ることができる。

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a + \phi_b) \quad (74)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a - \phi_b) \quad (75)$$

$\psi_+$  は反転に対して対称、 $\psi_-$  は反対称な固有関数である。Hamiltonian 演算子を  $H$  で表すと、関数  $\psi_+$ ,  $\psi_-$  のエネルギーは

$$E_{\pm} = \int \psi_{\pm}^* H \psi_{\pm} d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_a^* \pm \phi_b^*) H (\phi_a \pm \phi_b) d\tau \quad (76)-1$$

$$= \frac{1}{2} \left( \int \phi_a^* H \phi_a d\tau + \int \phi_b^* H \phi_b d\tau \pm \int \phi_a^* H \phi_b d\tau \pm \int \phi_b^* H \phi_a d\tau \right) \quad (76)-2$$

となる。独立した極小ポテンシャル内での  $\phi_a$  と  $\phi_b$  それぞれのエネルギーは等しいから、

$$E_0 = \int \phi_a^* H \phi_a d\tau = \int \phi_b^* H \phi_b d\tau \quad (77)$$

と書ける。また、 $\phi_a$  と  $\phi_b$  は同形であるから、

$$E_1 = \int \phi_a^* H \phi_b d\tau = \int \phi_b^* H \phi_a d\tau \quad (78)$$

が成り立つ。したがって、式(76)は

$$E_{\pm} = E_0 \pm E_1 \quad (79)$$

と表される。式(79)によると、 $\psi_+$  のエネルギーが  $\psi_-$  より高いように見えるが、 $E_1$  はいわゆる共鳴積

<sup>1</sup> 反転振動に限らず、1つの振動状態は、波動関数の時間依存性を考慮しても ( $\psi^V = \psi(\mathbf{r}, t) e^{-iEt/\hbar}$ )、その確率密度  $|\psi^V|^2 = (\psi^V)^* (\psi^V)$  は時間に依存しないので、量子論的には“静止”している。2つの振動状態のエネルギー差  $\Delta E$  に相当する電磁波により2つの振動状態の重なり合わせが生じる結果、振動数  $\nu = \Delta E/h$  の(古典的描像に相当する)“振動”が生じる。

分であり、 $E_1 < 0$  であるから、 $\psi_+$  のエネルギーは  $\psi_-$  より低い ( $E_+ < E_-$ )<sup>1</sup>。  $E_1$  は  $\phi_a$  と  $\phi_b$  の重なりが大きいほど増大するので、トンネル効果により  $\phi_a$  と  $\phi_b$  の重なりが大きくなるほど固有関数  $\psi_+$  と  $\psi_-$  のエネルギー差(分裂)が大きくなる。極小ポテンシャル間の障壁が非常に高い場合は、 $E_1 \approx 0$  となるので、 $\psi_+$  と  $\psi_-$  はエネルギー的に縮重する ( $E_+ \approx E_-$ )。

### 11.3 Nonrigid 非平面 $\text{XA}_3$ 型分子の回転準位の統計的重率

回転波動関数  $\psi^R$  の既約表現が  $A'_1, A''_1, A'_2, A''_2, E', E''$  のいずれかであることがわかったので、11.1節で得た全核スピン関数  $\psi_s^N$  の核スピン量子数ごとの既約表現(式(72))との直積を計算しよう。既約表現の演算、 $' \otimes ' = ', ' \otimes '' = '' , '' \otimes '' = '$  を考慮して、

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=0) = \begin{cases} A'_1 \otimes A'_1 = \underline{A'_1} \\ A''_1 \otimes A'_1 = \underline{A''_1} \\ A'_2 \otimes A'_1 = A'_2 \\ A''_2 \otimes A'_1 = A''_2 \\ E' \otimes A'_1 = E' \\ E'' \otimes A'_1 = E'' \end{cases} \quad (80)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1/2) = \begin{cases} A'_1 \otimes (4A'_1 + 2E') = 4A'_1 + 2E' \\ A''_1 \otimes (4A'_1 + 2E') = 4A''_1 + 2E'' \\ A'_2 \otimes (4A'_1 + 2E') = \underline{4A'_2} + 2E' \\ A''_2 \otimes (4A'_1 + 2E') = \underline{4A''_2} + 2E'' \\ E' \otimes (4A'_1 + 2E') = 4E' + 2(A'_1 + A'_2 + E') = 2A'_1 + \underline{2A'_2} + 6E' \\ E'' \otimes (4A'_1 + 2E') = 4E'' + 2(A''_1 + A''_2 + E'') = 2A''_1 + \underline{2A''_2} + 6E'' \end{cases} \quad (81)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1) = \begin{cases} A'_1 \otimes (10A'_1 + A'_2 + 8E') = \underline{10A'_1} + A'_2 + 8E' \\ A''_1 \otimes (10A'_1 + A'_2 + 8E') = \underline{10A''_1} + A''_2 + 8E'' \\ A'_2 \otimes (10A'_1 + A'_2 + 8E') = \underline{A'_1} + 10A'_2 + 8E' \\ A''_2 \otimes (10A'_1 + A'_2 + 8E') = \underline{A''_1} + 10A''_2 + 8E'' \\ E' \otimes (10A'_1 + A'_2 + 8E') = 10E' + E' + 8(A'_1 + A'_2 + E') = \underline{8A'_1} + 8A'_2 + 19E' \\ E'' \otimes (10A'_1 + A'_2 + 8E') = 10E'' + E'' + 8(A''_1 + A''_2 + E'') = \underline{8A''_1} + 8A''_2 + 19E'' \end{cases} \quad (82)$$

<sup>1</sup> 基底関数の線形結合により対称性とエネルギーが異なる固有関数が得られるのは、量子化学において頻繁に遭遇する展開である。

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=3/2) = \begin{cases} A'_1 \otimes (20A'_1 + 4A'_2 + 20E') = 20A'_1 + \underline{4A'_2} + 20E' \\ A''_1 \otimes (20A'_1 + 4A'_2 + 20E') = 20A''_1 + \underline{4A''_2} + 20E'' \\ A'_2 \otimes (20A'_1 + 4A'_2 + 20E') = 4A'_1 + \underline{20A'_2} + 20E' \\ A''_2 \otimes (20A'_1 + 4A'_2 + 20E') = 4A''_1 + \underline{20A''_2} + 20E'' \\ E' \otimes (20A'_1 + 4A'_2 + 20E') = 20E' + 4E' + 20(A'_1 + A'_2 + E') = 20A'_1 + \underline{20A'_2} + 44E' \\ E'' \otimes (20A'_1 + 4A'_2 + 20E') = 20E'' + 4E'' + 20(A''_1 + A''_2 + E'') = 20A''_1 + \underline{20A''_2} + 44E'' \end{cases} \quad (83)$$

が得られる。アンダーラインを付けた既約表現が、Pauli 原理に従って存在する全波動関数の既約表現である(核 A が Bose 粒子の場合と Fermi 粒子の場合で、Pauli 原理を満たす既約表現が異なることに注意(表18))。最終的に、各回転準位ごとの統計的重率をまとめると表22が得られる。表21の  $a=1/2$  の統計的重率比は文献12(初版), Table 12-4 (p. 355)と一致している<sup>1</sup>。

表22で興味深いのは、核 A の核スピン量子数が0あるいは1/2 の場合、反転運動があっても、 $K=0$  の準位は、分裂で生じる2準位のうち一方の統計的重率が0であるから、逆相関表(表20)で予想されるような2状態への分裂が(実際には)観測されない点である。これに対して、 $K=3p$  および  $I_A \neq 0$  の場合の  $K \neq 3p$  の準位は、分裂後の2準位の統計的重率がいずれも0でないので、反転による分裂が生じる。具体例として、 $\text{XH}_3$ 型分子(H: 水素原子)の反転による各  $K$  ごとの回転準位の分裂の概念図<sup>2</sup>を図20に示す。なお、 $\text{NH}_3$ を非平面  $\text{XA}_3$ 型分子(反転なし)の  $C_{3v}(\text{MS})$ として扱う場合は(表17),  $\text{ortho-NH}_3 (K=3p)$ と  $\text{para-NH}_3 (K \neq 3p)$ の2種に分類され

表22. 非平面  $\text{XA}_3$  型分子(反転あり)の置換反転群  $D_{3h}(\text{MS})$  による回転準位の統計的重率 ( $p=1, 2, 3, \dots$ )

$a \equiv I_A$	$K=0$				$K \neq 3p$		$K=3p$			
	$J: \text{偶数}$		$J: \text{奇数}$							
	$A'_1$	$A''_2$	$A'_2$	$A''_1$	$E'$	$E''$	$A'_1$	$A'_2$	$A''_1$	$A''_2$
	$(A_1^+)$	$(A_1^-)$	$(A_2^+)$	$(A_2^-)$	$(E^+)$	$(E^-)$	$(A_1^+)$	$(A_2^+)$	$(A_2^-)$	$(A_1^-)$
0	1	0	0	1	0	0	1	0	1	0
1/2	0	4	4	0	2	2	0	4	0	4
1	10	1	1	10	8	8	10	1	10	1
3/2	4	20	20	4	20	20	4	20	4	20

(注意) 括弧  $\overbrace{\quad}$  は反転により生じた2準位( $v_{\text{inv}} = \text{even, odd}$ )のペアを表す。

<sup>1</sup> 文献12(初版)の Table 12-4に記載されている数値は N 原子の核スピン多重度3がかけられているので、表22の数値の3倍の大きさになっている。なお、文献12(第2版)には該当する Table がない。なお、表22は平面  $\text{XA}_3$  型( $D_{3h}(\text{MP})$ )分子の full symmetry group での回転準位の統計的重率に適用でき、文献4, Table 4(p. 94)の  $D_{3h}$  点群の結果と一致している。

<sup>2</sup> あくまで準位の既約表現の表す概念図であり、分裂幅の大きさ(縦軸)は正確ではない

たが、反転がある  $D_{3h}(\text{MS})$  として扱う場合は  $\text{ortho-NH}_3(A'_2, A''_2)$ ,  $\text{para-NH}_3(E', E'')$  および “missing” ( $A'_1, A''_1$ ) の3種に分類される。 $\text{ortho}$  と  $\text{para}$  の間の光学遷移は強い禁制であり (§13 参照), 観測例は稀である<sup>1</sup>。

準位エネルギーの高低や順序, あるいは分裂後の状態のエネルギー間隔など定量的な知見を得るには, 系の運動を正しく記述する完全な Hamiltonian を構築してエネルギー固有値および固有関数を求めなければならないが, 反転運動(トンネル効果)による分裂後の準位の分類(対称性)および統計的重率に関して正確な考察を可能にする群論の威力はやはり驚異的である<sup>2</sup>。

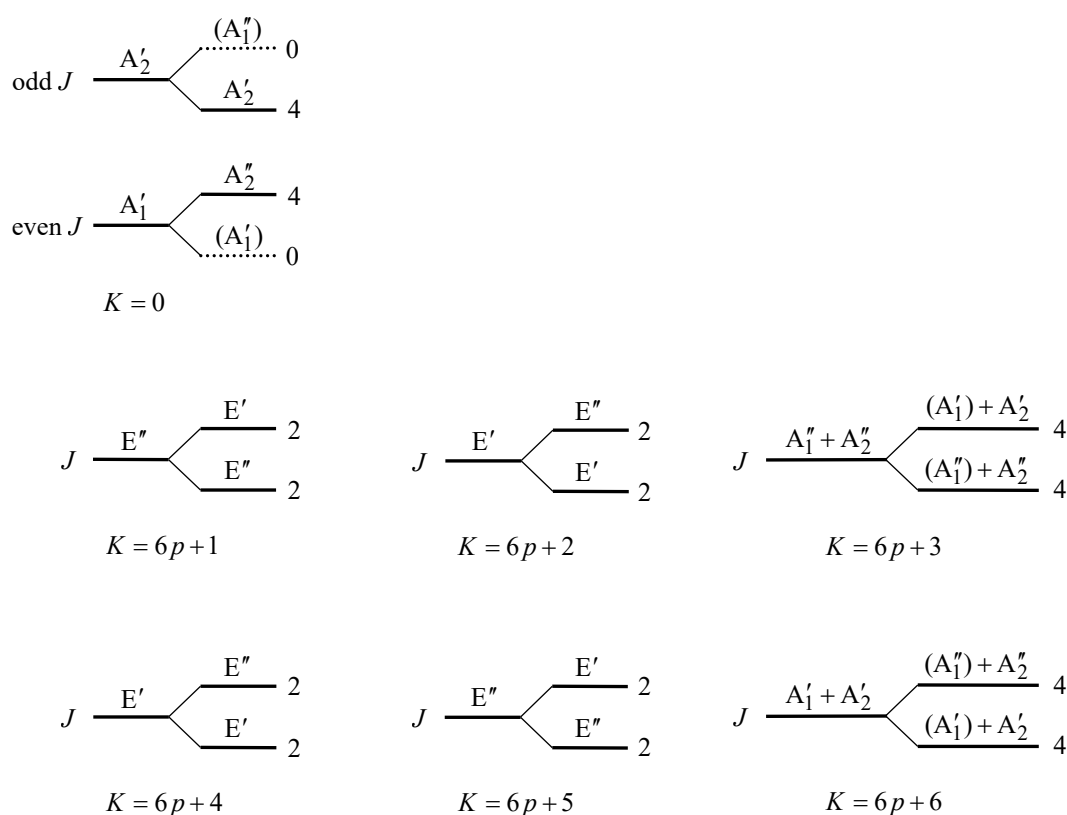


図20. 非平面  $\text{XH}_3$  型 ( $C_{3v}$  点群) 分子(反転あり)の反転運動により生じる2準位の回転準位の既約表現 ( $p=0, 1, 2, \dots$ ). 分裂した下位準位が  $v_{\text{inv}} = \text{even}$ , 上位準位が  $v_{\text{inv}} = \text{odd}$ . 準位線の右の数字は統計的重率. ( ) を付けた既約表現の準位は統計的重率が0であるから存在しない。

<sup>1</sup> したがって,  $\text{ortho}$  準位と  $\text{para}$  準位の相対的なエネルギー差の決定は困難であることが多い。なお, 反転分裂前に  $K \neq 0$  の回転準位がすべて2重縮重していることを  $K$ -degeneracy と呼ぶ。  $K=6p+3$  の ( $A'_1, A''_2$ ) と  $K=6p+6$  の ( $A'_1, A'_2$ ) は, 高次の Coriolis (=振電回転) 相互作用および非全対称振動による対称こまからのずれにより分裂するが ( $K$ -type doubling と呼ばれる), 分裂幅は非常に小さい。

<sup>2</sup> Bunker は文献12(第2版)のまえがきで “stunning capabilities of the mighty machinery of group theory” と記している。

反転による分裂に関連してマイクロ波および遠赤外領域に観測される  $\text{NH}_3$  のスペクトルについて考察しよう。 $\text{NH}_3$  は oblate top であるから、回転エネルギーの基本構造を与える量子数  $K$  は  $K_c$  であり、(許容)遷移のパターンは図21に示す4つである(図21と図20の対応は

(a), (b) :  $K = 0$

(c) :  $K = 6p+2, 6p+4, 6p+6$

(d) :  $K = 6p+1, 6p+3, 6p+5$

である<sup>1</sup>。また、図21には図20には示さなかった各準位の parity(全粒子反転操作に対する対称(+), 反対称(-))を添記した。非平面構造の oblate top の場合、(全対称振電準位上の)回転準位の parity は量子数  $K_c$  の even, odd で決まり、 $K_c \neq 0$  であるすべての準位は  $K$ -deneneracy により2重縮重している(ので、記号を2つ記した)。反転分裂後の parity は式(73)で示したように、分裂後の下位準位が全粒子反転に対して対称(+), 上位準位が反対称(-)であるから、分裂後の

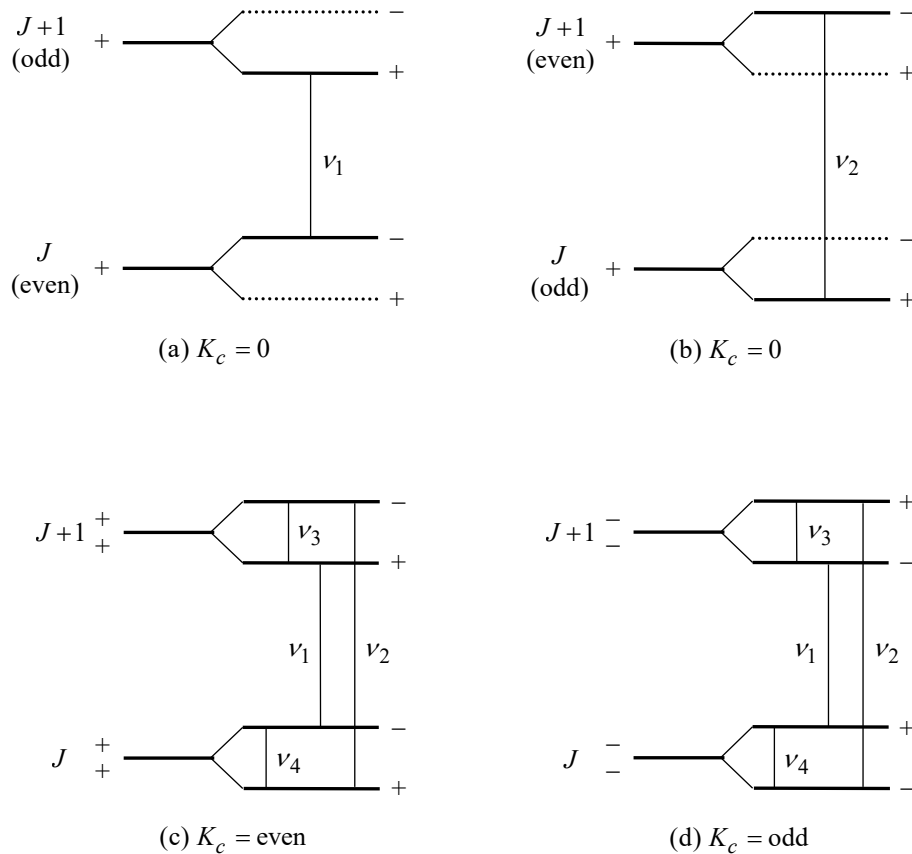


図21.  $\text{NH}_3$  の反転運動により分裂した回転準位間の許容遷移図. 破線で表した準位は統計的重率が0であるから存在しない.  $v_1 \sim v_4$  は遷移の分類記号であり、同じ記号でも遷移エネルギーは異なる.

<sup>1</sup> 許容遷移を表す概念図であり、図20同様にエネルギー(縦軸)については正確ではない。

各準位の parity は分裂間の parity に分裂後の対称性をかけ合わせれば得られる( $\pm \otimes \pm = +$ ,  $\pm \otimes \mp = -$ )。

反転を考慮した  $\text{NH}_3(D_{3h}(\text{MS}))$  の基底振電準位は全対称既約表現  $A'_1$  であるから、回転遷移は parallel transition ( $\perp$ ) であり、 $K_c$  の選択則は「 $\Delta K_c = 0$ 」となる。また、parity に関しては「 $+\leftrightarrow -$ 」であり、これらの選択則にもとづく許容遷移を図21に示した。 $\nu_1$  と  $\nu_2$  は rotation-inversion transition(回転-反転遷移)と呼ばれ、遠赤外領域で観測される。一方、 $\nu_3$  と  $\nu_4$  は pure inversion transition(純反転遷移)と呼ばれ、マイクロ波領域で観測される。 $\text{NH}_3$  の場合、 $\nu_1$  と  $\nu_2$  の  $J'' = 1 \sim 11$  の遷移が  $40 \sim 240 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に現れるが、 $\nu_1$  と  $\nu_2$  は反転分裂幅の約2倍分の差があり、 $\nu_2 - \nu_1 \approx 1 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$  であるから、 $\nu_1$  と  $\nu_2$  による  $1 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$  離れて併走する2つの R branch( $\Delta J = +1$ )が観測される<sup>1</sup>。なお、選択則は各準位の既約表現を用いても導出することができる。 $D_{3h}(\text{MS})$  では  $\Gamma^* = A'_1$  であるから( $\Gamma^*$  については§13を参照)、既約表現の直積が  $A'_1$  となる2つの回転準位間の遷移が許容であり、「 $A'_1 \leftrightarrow A'_1$ 」,  $A'_2 \leftrightarrow A'_2$ ,  $E' \leftrightarrow E'$ 」が得られるが、これらはすべて parity と同じ選択則を与える( $\text{NH}_3$  の場合、 $A'_1$  と  $A'_1$  の回転準位は統計的重率が0であるから存在しないので、実質的には  $A'_2 \leftrightarrow A'_2$  と  $E' \leftrightarrow E'$  である)。

概念図ばかりでは実感がわからないので、エネルギー間隔の数値(波数)を書き込んだ準位図を図22に示す。

文献17も pp. 57～58および pp. 218～220で  $\text{NH}_3$  の反転運動による回転準位の分裂を扱っているが、反転分裂後の回転準位の既約表現の決定手順と結果が文献12(初版、第2版)、文献13、文献18および本

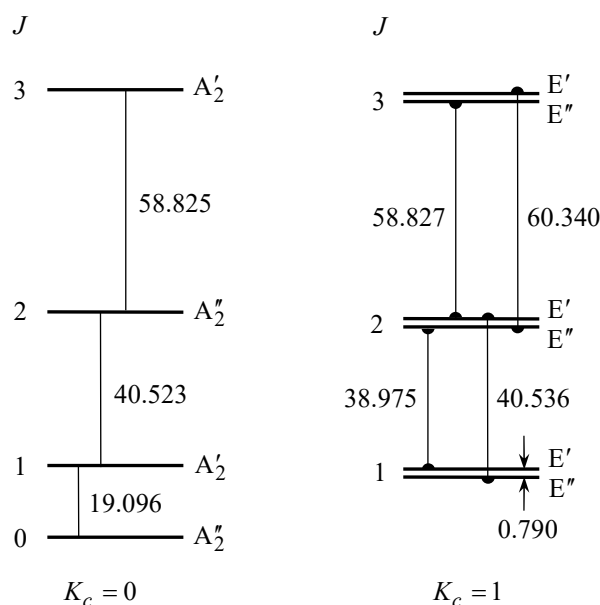


図22.  $\text{NH}_3$  の回転準位のエネルギー間隔(文献25). 数値の単位は  $\text{cm}^{-1}$ .  $K_c = 1$  の反転分裂は2準位の間隔を拡大して描いている。

<sup>1</sup> 文献26参照。スペクトルのシミュレーション図が文献17の Fig. 9.10(p. 220)に掲載されている。

書と異なっているので注意する必要がある。文献17は、 $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$  の逆相関( $A_1 \rightarrow A'_1 + A''_2$ )から  $D_{3h}$  での反転の波動関数  $\psi_{\text{inv}}(D_{3h})$  の既約表現が  $A'_1$  (対称;  $v_{\text{inv}} = \text{even}$ ) と  $A''_2$  (反対称;  $v_{\text{inv}} = \text{odd}$ ) となることから、rigid な  $C_{3v}$  点群での回転波動関数  $\psi^R(C_{3v})$  の既約表現と  $\psi_{\text{inv}}(D_{3h})$  の積により分裂後の回転準位の既約表現を決定している。具体的には、 $C_{3v}$  点群で既約表現  $A_1$  の回転準位は反転により

$$A_1 \otimes \begin{cases} A''_2 = A''_2 \\ A'_1 = A'_1 \end{cases} \quad (84)$$

と分裂する。既約表現  $A_2$  では

$$A_2 \otimes \begin{cases} A''_2 = A'_1 \\ A'_1 = A'_2 \end{cases} \quad (85)$$

であり、既約表現  $E$  は

$$E \otimes \begin{cases} A''_2 = E'' \\ A'_1 = E' \end{cases} \quad (86)$$

となる<sup>1</sup>。一見、本書と同じ取り扱いに見えるが、文献17では、反転運動を考慮した上での全対称振電準位上の回転準位の既約表現について、 $A'_1$  と  $A''_1$ 、 $A'_2$  と  $A''_2$ 、 $E'$  と  $E''$  を区別しないため、 $K \neq 0$  について、 $K = 6p+1 \sim 6p+6$  の6準位周期ではなく、 $K = 3p+1 \sim 3p+3$  の3準位周期となり、「 $K = 6p+3$  と  $6p+6$ 」および「 $K = 6p+1, 6p+2, 6p+4, 6p+5$ 」の反転分裂後の既約表現が同じになるので、図20とは異なる結果になる。統計的重率の数値に相違は生じないが、文献を参照する際に混乱しやすいので注意が必要である。

## §12 線形分子の置換反転群による取扱い

§8で、回転部分群にもとづいて統計的重率を算出する方法を線形分子に適用したように、本節では、置換反転群の取扱いを線形分子に適用して、統一的理解を図る。最もシンプルな等核2原子分子でも厳密さは失われないから、 $A^1-A^2$ 型分子で考える。

まず、CNPI の個数は( $2 \times 2! =$ ) 4個であり、操作を記号で表すと、 $(I)(2)$ ,  $(12)$ ,  $E^*$ ,  $(12)^*$  となる。これらはすべて実現可能な操作であるから、CNPI がそのまま MS になり、4つの操作からなる  $D_{\infty h}(\text{MS})$  の指標表を作ることができる(表23)。4つの既約表現は、§2で使用した parity の記号「+,-」および核交換対称性の記号「s,a」と容易に対応づけることができる。反転(全粒子反転)は parity を判定するから、操作  $E^*$  に対して対称(指標が+1)が「+」、反対称(指標が-1)が「-」であり、置換(核交換)(12)に対しては対称(指標が+1)が「s」、反対称(指標が-1)が「a」である。 $D_{\infty h}(\text{MP})$  の既約表現との対応については、(回転波動関数が対称(=偶数  $J$ )の場合)全粒子反転の結果は  $D_{\infty h}(\text{MP})$  の  $\sigma_v$ (§2では  $\sigma_h^E$  と記した)の結果で決まるから、 $E^*$  に対して対称(指標が+1)が「 $\Sigma^+$ 」、反対称(指標が-1)が「 $\Sigma^-$ 」である。また、全粒子反転  $E^*$  後に核交換(12)を行うと、電子のみを反転する操作と等価になるから、 $E^*$  と (12) の連続操作、つまり、 $(12)^*$  に対して対称(指標が+1)が「 $\Sigma_g$ 」、反対称(指標が-1)が「 $\Sigma_u$ 」である。図4と同様に、各回転準位に  $D_{\infty h}(\text{MP})$  の既約表現を記したものが図23である。図下部に記した記号  ${}^{\text{ve}}\Sigma_g^+$  などの左上に付けた  ${}^{\text{ve}}$  は振電状態の意味であり、各回転準位に付けた既約表現は振電回転準位の既約表現である。

<sup>1</sup> 異なる群の既約表現の直積をとることは勧められない(筆者の意見)。

表23. A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>型分子の置換反転群による取扱い

$D_{\infty h}(MS)$	(1)(2)	(12)	$E^*$	(12)*	
$\Sigma_g^+ (+, s)$	1	1	1	1	
$\Sigma_u^+ (+, a)$	1	-1	1	-1	
$\Sigma_g^- (-, a)$	1	-1	-1	1	
$\Sigma_u^- (-, s)$	1	1	-1	-1	$\Gamma^*$
全波動関数					
核A : Bose粒子	1	1	$\pm 1$	$\pm 1$	$\Sigma_g^+, \Sigma_u^-$
核A : Fermi粒子	1	-1	$\pm 1$	$\pm 1$	$\Sigma_u^+, \Sigma_g^-$
$\psi_s^N$ の可約表現	$(2a+1)^2$	$(2a+1)$	$(2a+1)^2$	$(2a+1)$	

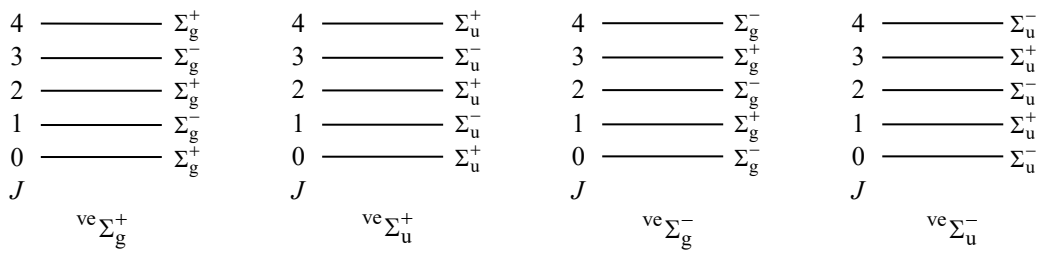


図23.  $\Sigma$  電子状態の回転準位の  $D_{\infty h}(MS)$  の既約表現

これまでと同様の手続きを進めると、Pauli 原理に従って存在する全波動関数は、核 A が Bose 粒子の場合、置換(12)に対して対称(+1)であり、反転を含む操作については制限がないから、既約表現  $\Sigma_g^+$  と  $\Sigma_u^-$  となり、Fermi 粒子の場合は、置換(12)に対して反対称(-1)で、反転を含む操作については制限がないから、 $\Sigma_u^+$  と  $\Sigma_g^-$  となる。次に、全核スピン関数  $\psi_s^N$  に含まれる既約表現の数を、核スピン量子数  $a=0, 1/2, 1, 3/2$  について計算すると、

$$\begin{aligned}
 a=0 & : \Sigma_g^+ \\
 a=1/2 & : 3\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ \\
 a=1 & : 6\Sigma_g^+ + 3\Sigma_u^+ \\
 a=3/2 & : 10\Sigma_g^+ + 6\Sigma_u^+
 \end{aligned} \tag{87}$$

となる<sup>1</sup>。

<sup>1</sup> 操作(1)(2)(3) と  $E^*$  に対する  $\psi_s^N$  の可約表現の指標が同じ値であるから、簡約の結果に既約表現  $\Sigma_g^-$  と  $\Sigma_u^-$  が現れないことは容易にわかる。

回転準位(振電回転準位)波動関数  $\psi^R$  ( $\psi^{RVE}$ ) は  $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$  のいずれかであるから, 全波動関数に含まれる既約表現は, 演算,  $^{\pm} \oplus ^{\pm} = ^{+}$ ,  $^{\pm} \oplus ^{\mp} = ^{-}$ ,  $g \otimes g = g$ ,  $u \otimes u = g$ ,  $g \otimes u = u$  により,

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=0) = \begin{cases} \Sigma_g^+ \otimes \Sigma_g^+ = \underline{\Sigma_g^+} \\ \Sigma_u^+ \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_u^+ \\ \Sigma_g^- \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_g^- \\ \Sigma_u^- \otimes \Sigma_g^+ = \underline{\Sigma_u^-} \end{cases} \quad (88)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1/2) = \begin{cases} \Sigma_g^+ \otimes (3\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+) = 3\underline{\Sigma_g^+} + \underline{\Sigma_u^+} \\ \Sigma_u^+ \otimes (3\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+) = \underline{3\Sigma_u^+} + \Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^- \otimes (3\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+) = \underline{3\Sigma_g^-} + \Sigma_u^- \\ \Sigma_u^- \otimes (3\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+) = 3\Sigma_u^- + \underline{\Sigma_g^-} \end{cases} \quad (89)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=1) = \begin{cases} \Sigma_g^+ \otimes (6\Sigma_g^+ + 3\Sigma_u^+) = 6\underline{\Sigma_g^+} + 3\Sigma_u^+ \\ \Sigma_u^+ \otimes (6\Sigma_g^+ + 3\Sigma_u^+) = 6\Sigma_u^+ + \underline{3\Sigma_g^+} \\ \Sigma_g^- \otimes (6\Sigma_g^+ + 3\Sigma_u^+) = 6\Sigma_g^- + \underline{3\Sigma_u^-} \\ \Sigma_u^- \otimes (6\Sigma_g^+ + 3\Sigma_u^+) = \underline{6\Sigma_u^-} + 3\Sigma_g^- \end{cases} \quad (90)$$

$$\psi^R \times \psi_s^N (a=3/2) = \begin{cases} \Sigma_g^+ \otimes (10\Sigma_g^+ + 6\Sigma_u^+) = 10\underline{\Sigma_g^+} + 6\Sigma_u^+ \\ \Sigma_u^+ \otimes (10\Sigma_g^+ + 6\Sigma_u^+) = \underline{10\Sigma_u^+} + 6\Sigma_g^+ \\ \Sigma_g^- \otimes (10\Sigma_g^+ + 6\Sigma_u^+) = \underline{10\Sigma_g^-} + 6\Sigma_u^- \\ \Sigma_u^- \otimes (10\Sigma_g^+ + 6\Sigma_u^+) = 10\Sigma_u^- + \underline{6\Sigma_g^-} \end{cases} \quad (91)$$

となる。

アンダーラインを付けた既約表現が Pauli 原理に従って存在する全波動関数の既約表現である。たとえば,  $H_2$  分子の振電基底状態は  $\Sigma_g^+$  であるから, 回転準位には  $\Sigma_g^+$  ( $J$ : 偶数) と  $\Sigma_g^-$  ( $J$ : 奇数) が存在し(図23), 核 H の核スピン量子数が  $1/2$  であるから(式(89)), 統計的重率比が偶数  $J$ : 奇数  $J = 1:3$  であることがわかる。また,  $D_2$  分子も振電基底状態は  $\Sigma_g^+$  であるが, 核 D の核スピン量子数が  $1$  であるから(式(90)), 偶数  $J$ : 奇数  $J = 6:3$  となる。これらの結果は§2で得た結果とすべて一致している。また,  $O_2$  分子の振電基底状態は  $\Sigma_g^-$  であり, 図23の回転準位図では,  $\Sigma_g^-$  ( $J$ : 偶数) と  $\Sigma_g^+$  ( $J$ : 奇数) が存在しうるように見えるが, 核 O の核スピン量子数が  $0$  であるから(式(88)), 偶数の  $J$  をもつ回転準位  $\Sigma_g^-$  は存在せず, 奇数の  $J$  の回転準位 ( $\Sigma_g^+$ ) しか

存在しない。

以上で、置換反転群にもとづく取扱いと§2で示した Atkins や Herzberg の取扱いが、一見まったく異なる取扱いであるにもかかわらず<sup>1</sup>、振電回転準位の統計的重率について同じ結果を与えることがわかった<sup>2</sup>。以下で、なぜ同じ結果が得られるのか考えてみよう。§10および§11で示したように、点群(MP)の操作は振電波動関数に作用するが、回転波動関数には作用しない。これは、振電波動関数が通常、分子固定座標軸( $x, y, z$ )を用いて記述されるのに対し、回転波動関数は分子固定座標軸( $x, y, z$ )の空間固定座標軸( $X, Y, Z$ )に対する配向を表す Euler 角( $\theta, \phi, \chi$ )を用いて記述されるからである。言い換えると、MP の操作は分子固定座標軸を用いて記述された関数には作用するが、分子固定座標軸自身には作用しないので、Euler 角に変化が生じない。したがって、回転波動関数には作用しない(できない)。一方、置換反転群(MS)の操作は、基本的に空間固定座標系での粒子(核および電子)の座標(位置)を変える操作<sup>3</sup>であるから、当然、回転波動関数にも作用する。また、空間固定座標系と分子固定座標系は座標変換で行き来できるから<sup>4</sup>、振電波動関数を空間固定座標系で記述すれば、MS の操作を振電波動関数にも作用させることができる。ただし、図17や図18で示したように、MS の操作は振電波動関数と回転波動関数について同じ操作にはならない点に注意する必要がある。たとえば、MS の操作が振電波動関数について鏡映操作と等価であっても、同じ MS の操作が回転波動関数については回転操作と等価というように、振電波動関数と回転波動関数に対する等価操作は同じとは限らない<sup>5</sup>。

$D_{\infty h}$ (MS)の操作である  $(1)(2) \equiv E$ ,  $(12)$ ,  $E^*$ ,  $(12)^*$  の4つの操作の振電波動関数と回転波動

表24.  $D_{\infty h}$ (MS)の操作の電子、振動、回転波動関数に対する  $D_{\infty h}$ (MP)の等価操作

$D_{\infty h}$ (MS)	$(1)(2)$	$(12)$	$E^*$	$(12)^*$
$\psi_o^E(\mathbf{r}; \mathbf{R})$	$E$	$C_{2x}^E$	$\sigma_{yz}^E$	$i^E$
$\psi^V(\mathbf{R})$	$E$	$E$	$E$	$E$
$\psi^R(\Omega)$	$E$	$C_{2x}^R$	$C_{2x}^R$	$E$

注1. 電子および振動波動関数に対する操作は、分子固定座標を固定しておいて、波動関数を変換する。

注2. 回転波動関数に対する操作は、分子固定座標自身に対する(回転)操作であるから、電子および振動波動関数は分子固定座標に固定されたまま回転する。

<sup>1</sup> 置換反転群は同種原子核の交換と全粒子反転操作にもとづいており、Atkins や Herzberg の方法は分子がもつ対称要素による対称操作にもとづいている。

<sup>2</sup> 同じ結果を与えなければ一大事だが。

<sup>3</sup> 厳密に表現すると、系の厳密な Hamiltonian に変化が生じない操作、である。

<sup>4</sup> 2つの座標系はユニタリー(unitary)変換で結ばれる。

<sup>5</sup> 回転波動関数の変化は Euler 角の変化によるから、(恒等操作以外の)等価な操作は回転操作のみである。もし、鏡映操作や対称心反転操作と等価になると、分子固定座標系が右手系から左手系に変わってしまい、Euler 角の変化を記述できなくなってしまう。

関数に対する等価操作をまとめたものが表24である(等価操作の導出は付録5参照)。等価操作の記号<sup>1</sup>のうち振電波動関数に関する操作はMPの操作と同じであり、振電波動関数にのみ作用するが、回転波動関数に関する操作<sup>2</sup>は、分子固定座標系を回転させる操作であるから、分子全体を(分子固定座標と一緒に振電波動関数も)回転させる。なお、2原子分子の場合、振動波動関数 $\psi^V(\mathbf{R})$ は核間距離  $R$  だけの関数であり、 $D_{\infty h}(\text{MS})$ のどの操作によっても  $R$  は変化しない。その結果、 $\psi^V(\mathbf{R})$  に対する等価操作は常に恒等操作となるから( $\psi^V(\mathbf{R})$  の行はすべて恒等操作  $E$  と等価である)、振電波動関数への操作を考える際には、電子波動関数のみの挙動を考えればよい。表24を見ると、 $D_{\infty h}(\text{MS})$ の核交換操作(12)に対応する  $D_{\infty h}(\text{MP})$ の等価操作は、恒等操作( $E$ )と回転操作( $C_2$ )である。これが、MPにより核スピン重率を算出する際に、分子が属する点群ではなく回転部分群を使うことができた根拠である(表16の  $C_{3v}(\text{MP})$ でも表18の  $D_{3h}(\text{MP})$ でもMSの核交換操作がMPの回転操作に対応している)。

表24から、全粒子反転操作  $E^*$  は回転波動関数については操作  $C_{2x}^R$  (分子固定座標系の  $x$  軸まわりに分子全体を180°回転)と、電子波動関数については操作  $\sigma_{yz}^E$  (分子固定座標系の  $yz$  面で鏡映)と等価(つまり、 $E^* = \sigma_{yz}^E C_{2x}^R$ )<sup>3</sup>であることがわかる。これは、まさに、2.2節で示した Herzberg の全粒子反転を実現するための  $\sigma_h^E C_2 = (C_2 \rightarrow \sigma_h^E)$  と同じ操作である(記号の対応は  $C_2 = C_{2x}^R$  および  $\sigma_h^E = \sigma_{yz}^E$ )。したがって、各回転振電状態の parity(+, -)は、回転波動関数に操作  $C_{2x}^R$  を作用させた結果である  $(-1)^J$  と電子波動関数に操作  $\sigma_{yz}^E$  を作用させた結果(=  $D_{\infty h}(\text{MP})$  の指標表の「 $\infty\sigma_v$ 」に対する指標)である ( $\pm 1$ ) の積が+1であれば「+」、-1であれば「-」となる。

表24によると、核交換操作(12)は回転波動関数に操作  $C_{2x}^R$  (分子固定座標系の  $x$  軸まわりに分子全体を180°回転)を施し、電子波動関数に操作  $C_{2x}^E$  (分子固定座標系の  $x$  軸まわりに電子波動関数のみを180°回転)を施すことに対応している<sup>4</sup>。これは、分子全体を180°回転してから電子波動関数だけ同じ軸まわりに180°回転すれば( $C_{2x}^E C_{2x}^R$ )、核だけが交換した状態になるから至極当然であるが<sup>5</sup>、2.2節で示した手順には対応していない。2.2節では、全粒子反転につづけて電子波動関数のみを対称心反転して核交換を実現した( $i^E \sigma_h^E C_2$ )。表24によると、電子波動関数の対称心反転  $i^E$  はMSの(12)<sup>\*</sup>にあたるから、2.2節の手順は(12)<sup>\*</sup>  $E^*$  に相当することになるが、(12)<sup>\*</sup>  $E^* = (12)E^*E^* = (12)E = (12)$  であるから、2.2節では、((12) =  $C_{2x}^E C_{2x}^R$  を施すのではなく)(12)<sup>\*</sup>  $E^*$  に対応する  $i^E \sigma_{yz}^E C_{2x}^R$  により核交換操作(12)を行っていたことがわかる。とすると、全粒子反転して対称心反転という(3操作の)手間をかけなくても、MSの(12)、つまり、 $C_{2x}^E C_{2x}^R$  という2操作だけで振電回転波動関数への核交換操作の結果が得られることになる。表24の  $C_{2x}^E$  はMPの指標表に「 $\infty C_2$ 」と書かれている操作に対応しているから、電子波動関数への操作  $C_{2x}^E$  の結果はMPの指標表から簡単に得られる。したがって、各回転振電状態の核交換対称性(s, a)は、回転波動関数に操作  $C_{2x}^R$  を作用させた結果である  $(-1)^J$  と振電波動関数

<sup>1</sup> 同じ記号(たとえば、 $C_{2x}$ )であっても、振電波動関数と回転波動関数では作用の仕方が異なる点に注意する必要がある(表24の注1, 2)。

<sup>2</sup> 振電波動関数を記述するための座標系と一緒に関数が回転するから、振電波動関数に変化は生じない。

<sup>3</sup> §2では、連続して作用する演算子を  $A \rightarrow B \rightarrow C$  のように表したが、本来、連続する演算子は、最初に作用する演算子を右に書き、それ以降作用する演算子を左に付けて  $CBA$  と書くので、ここでは後者の書式に従う。ただし、本書で扱っている操作の演算子は作用順が逆でも結果は同じになる。

<sup>4</sup> ここでは、振電回転波動関数への核交換操作の影響を考える(全核スピン関数までは考えない)。

<sup>5</sup> 回転波動関数は180°回転した状態であるが、振電波動関数は360°回転することになるので元に戻る。

に操作  $C_{2x}^E$  を作用させた結果(=  $D_{\infty h}$ (MP) の指標表の「 $\infty C_2$ 」に対する指標)である ( $\pm 1$ ) の積が+1であれば「s」, -1であれば「a」となる<sup>1</sup>(図4)。

### §13 双極子遷移での選択則<sup>2</sup>

§9以降, 置換反転群を利用して核スピン統計にもとづく回転準位(振電回転準位)の統計的重率の計算を行ってきたが, Bunker は文献12(初版)の Introduction の中で「Molecular symmetry group の重要性は, 大振幅振動をするアンモニアや核配置が変わる電子遷移の研究に役立つだけでなく, 振電状態と同様に振電回転状態に適用できる点である」と述べたあと, 「Molecular point group の操作は, 分子固定軸のまわりでの振電変数の回転か, 分子固定軸で定義される平面での振電変数の鏡映である。・・結果的に, molecular point group の操作は回転していない分子に対する正しい対称操作でしかない」と記している。MP では回転波動関数を振電波動関数と同様に扱うことができないが, MS では同様に扱うことができるようになるメリットを, 遷移双極子モーメントの例で見よう。

§2で示した全波動関数(式(1))にもとづいて電子遷移の遷移双極子モーメントを表すと次式になる<sup>3</sup>。

$$R_j = \int \psi_0'^E(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mu_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi_0''^E(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \int \psi'^V(\mathbf{R}) \psi''^V(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \int \psi'^R(\Omega) \alpha_{ij} \psi''^R(\Omega) d\Omega \times \int \psi_s'^E(\sigma_E) \psi_s''^E(\sigma_E) d\sigma_E \int \psi_s'^N(\sigma_N) \psi_s''^N(\sigma_N) d\sigma_N \quad (92)$$

なお,  $R_j$  は, 空間固定  $j$  軸方向( $j = X, Y, Z$ )の遷移双極子モーメントであり, 波動関数に付いている「'」はエネルギー的に上位, 「''」は下位の状態の意味である。 $\mu_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  は分子固定  $i$  軸方向( $i = x, y, z$ )の双極子モーメント演算子,  $\alpha_{ij}$  は分子固定  $i$  軸と空間固定  $j$  軸の間の方向余弦,  $\Omega$  は Euler 角  $\Omega(\theta, \phi, \chi)$  であるから<sup>4</sup>, 式(92)は, 双極子モーメントの分子固定座標  $i$  軸成分による, 空間固定座標  $j$  軸方向の遷移双極子モーメントへの寄与である。また, 式(1)は, 電子軌道, 振動, 回転, 電子スピン, 核スピンの間の相互作用を考えない, 最も粗い近似の式であり<sup>5</sup>, 式(92)がゼロにならない条件から選択則が得られる。右辺1つ目の電子座標  $\mathbf{r}$  に関する積分がゼロにならない条件を, 波動関数と双極子モーメント演算子それぞれが属する既約表現に置き換えて記すと( $\psi_0'^E \rightarrow \Gamma_E'$ ,  $\psi_0''^E \rightarrow \Gamma_E''$ ,  $\mu_i \rightarrow \Gamma(T_i)$ ),

$$\Gamma_E' \otimes \Gamma(T_i) \otimes \Gamma_E'' \supset \Gamma_s \quad (93)$$

となる<sup>6</sup>。ここで,  $\Gamma(T_i)$  は, その点群の並進座標  $T_x, T_y, T_z$  に対応する既約表現を表し,  $\Gamma_s$  は全対称既約表現である。左辺の直積が全対称表現を含むためには直積  $\Gamma_E' \otimes \Gamma_E''$  が  $\Gamma(T_i)$  を含んでいればよいから, 式(93)は

<sup>1</sup>  $D_{\infty h}$ (MP) の操作  $\infty C_2$  の指標は,  $+1(\Sigma_g^+)$ ,  $-1(\Sigma_u^+)$ ,  $-1(\Sigma_g^-)$ ,  $+1(\Sigma_u^-)$ 。

<sup>2</sup> 本節は, 文献12(初版)の第11章と第2版の第14章および文献13の第7, 12章を参考にして書かれている。

<sup>3</sup> 拙書(文献20)を参照。

<sup>4</sup> ここでは, 空間固定座標を  $(X, Y, Z)$ , 分子固定座標を  $(x, y, z)$  で表している。

<sup>5</sup> 相互作用を無視した最も粗い近似は「ゼロ次近似」とも呼ばれる。ここでは, 厳密な式に近似を適用して徐々に式をシンプルにしていく展開とは逆に, 最も粗い近似の式(=相互作用を考えない式)から始めて, 徐々に厳密な式(=相互作用を考慮した式)に進んでいく。

<sup>6</sup>  $\Gamma$  は既約表現を表し,  $A \supset B$  は  $A$  が  $B$  を含むことを意味している。

$$\Gamma'_E \otimes \Gamma''_E \supset \Gamma(T_i) \quad (94)$$

と書き換えることができる。式(92)の右辺2つ目の核座標  $\mathbf{R}$  に関する積分は(2乗すると)振動バンド間の相対遷移強度を与える Franck–Condon 因子になる。右辺3つ目の Euler 角  $\Omega(\theta, \phi, \chi)$  に関する積分がゼロにならない条件から、 $\Delta K_a, \Delta K_c, \Delta N$  などの回転量子数に関する選択則が導出される。また、なじみ深い、全角運動量量子数に関する  $\Delta J = 0, \pm 1$  (ただし、電子遷移  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  では  $J' = 0 \leftarrow \rightarrow J'' = 0$ )<sup>1</sup> も得られる。右辺4つ目の電子スピン座標  $\sigma_E$  に関する積分からは、電子スピン保存則( $\Delta S = 0$ )が得られ、5つ目の核スピン座標  $\sigma_N$  に関する積分からは、核スピン保存則( $\Delta I = 0$ ; (s)  $\leftarrow \rightarrow$  (s), (a)  $\leftarrow \rightarrow$  (a), (s)  $\leftarrow \rightarrow$  (a))<sup>2</sup> が得られる<sup>2</sup>。

1つの電子状態内での遷移(振動遷移)の場合、式(92)は次の形になり、

$$R_j = \int \psi'^V(\mathbf{R}) \mu_i(\mathbf{R}) \psi''^V(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \int \psi'^R(\Omega) \alpha_{ij} \psi''^R(\Omega) d\Omega \quad (95)$$

$$\times \int \psi_s^E(\sigma_E) \psi_s''^E(\sigma_E) d\sigma_E \int \psi_s'^N(\sigma_N) \psi_s''^N(\sigma_N) d\sigma_N$$

右辺1つ目の積分がゼロにならない条件(選択則)を既約表現で表すと( $\psi^V \rightarrow \Gamma_V$ ),

$$\Gamma'_V \otimes \Gamma''_V \supset \Gamma(T_i) \quad (96)$$

となる。

再度、式(92)の電子遷移に戻ろう。振電相互作用が大きい場合、振電状態を  $\psi_0^E$  と  $\psi^V$  の積で書くことができないので<sup>3</sup>、式(92)の1つ目と2つ目の積分を分離して書けなくなる。振電相互作用を考慮した振電波動関数は(一体として)  $\psi_0^{VE}$  と表されるから、式(92)は次の形になる。

$$R_j = \int \psi_0^{VE}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mu_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_0''^{VE}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \int \psi'^R(\Omega) \alpha_{ij} \psi''^R(\Omega) d\Omega \quad (97)$$

$$\times \int \psi_s^E(\sigma_E) \psi_s''^E(\sigma_E) d\sigma_E \int \psi_s'^N(\sigma_N) \psi_s''^N(\sigma_N) d\sigma_N$$

式(97)の1つ目の積分がゼロにならない条件を知るには、波動関数  $\psi_0^{VE}$  の既約表現が必要である。 $\psi_0^{VE}$  を  $\psi_0^E$  と  $\psi^V$  の積で書くことはできないが、 $\psi_0^{VE}$  の既約表現  $\Gamma_{VE}$  は  $\psi_0^E$  と  $\psi^V$  の既約表現の直積により得ることができ、 $\Gamma_{VE} = \Gamma_V \otimes \Gamma_E$  で与えられるから、選択則は

$$\Gamma'_{VE} \otimes \Gamma''_{VE} \supset \Gamma(T_i) \quad (98)$$

となる。式(92)で禁制となる遷移でも、振電相互作用の結果、式(97)では許容になる<sup>4</sup>ものがある点が重要である。一般的な表現に変えると、「相互作用を考慮するほど禁制遷移が減り、許容遷移が増える」といえる。

<sup>1</sup> 導出については付録4参照。

<sup>2</sup> 本書では、核 A の核スピン量子数を  $I_A$ 、全核スピン量子数を  $T$  で表したが、文献12(第2版)は核 A の核スピン量子数を  $I_A$ 、全核スピン量子数を  $I$  で表し、核スピンと電子スピンの合成による分子の全核スピン量子数を  $T$  で表しているの ( $T = I + S$ )、文字の対応に注意する必要がある。

<sup>3</sup> 積で書けるということは、相互作用がないことを意味する。

<sup>4</sup> 振電相互作用を考慮しない場合は禁制であるが、振電相互作用を考慮した結果、新たに許容になる遷移を vibronically allowed transition (振電許容遷移)と呼ぶ。電子遷移モーメントの核配置(座標)依存性(つまり、Herzberg–Teller 効果による intensity borrowing (または intensity stealing))の結果として、禁制電子遷移が許容振電遷移に変わる。詳細は拙書(文献21)を参照。

さらに、回転運動による遠心力歪みや Colioris 相互作用によって回転-振動相互作用が大きくなると、式(97)の1つ目と2つ目の積分が分離できなくなり、式(97)は、電子、振動、回転を一体として考える振電回転波動関数  $\psi_0^{\text{RVE}}$  を用いて<sup>1</sup>,

$$R_j = \int \psi_0^{\text{RVE}}(r, R, \Omega) \mu_j(r, R, \Omega) \psi_0^{\text{RVE}}(r, R, \Omega) dr dR d\Omega \quad (99)$$

$$\times \int \psi_s^{\text{E}}(\sigma_E) \psi_s^{\text{E}}(\sigma_E) d\sigma_E \int \psi_s^{\text{N}}(\sigma_N) \psi_s^{\text{N}}(\sigma_N) d\sigma_N$$

と書き換えられる。その結果、対称こま分子の場合、量子数  $K$  が良い量子数ではなくなり、式(92), (95), (97)で  $\Omega$  による積分から得られていた  $\Delta K_a$  や  $\Delta K_c$  に関する選択則も成立しなくなる(禁制であった遷移が起こり始める)<sup>2</sup>。このとき、式(99)の1つ目の積分がゼロにならない条件を既約表現の直積で表すために、振電回転波動関数  $\psi_0^{\text{RVE}}$  の既約表現を得ようとして MP での  $\Gamma_E \otimes \Gamma_V \otimes \Gamma_R$  という直積をとりたくなるが、MP の操作(鏡映)は回転波動関数に正しく作用しないから直積を計算することができない<sup>3</sup>。そこで、いよいよ MS の登場である！MS の操作はすべて振動・電子・回転波動関数に群の要素として作用するから、分子を MS で扱えば、 $\psi_0^{\text{RVE}}$  の既約表現  $\Gamma_{\text{RVE}}$  を  $\Gamma_E \otimes \Gamma_V \otimes \Gamma_R$  の直積により得ることができる<sup>4</sup>。

式(99)の1つ目の積分についてもう1つ注意すべき点がある。式(99)の1つ目の積分では含まれている演算子  $\mu_j$  は、回転運動による相互作用を考えない場合の式(92), (95), (97)に書かれている双極子モーメント演算子  $\mu_i$  ではない( $j$  は空間固定座標  $j = X, Y, Z$  であり、 $i$  は分子固定座標  $i = x, y, z$  である)。したがって、 $\mu_j$  の既約表現として並進座標  $T_x, T_y, T_z$  に対応する既約表現を用いることはできない<sup>5</sup>(困った)。そこで、 $\mu_j$  の MS での既約表現を明らかにする必要がある。双極子モーメントベクトルを、空間固定座標に沿う成分を用いて表現すると、

$$\mu = \sum_j \mu_j \mathbf{e}_j = \mu_X \mathbf{e}_X + \mu_Y \mathbf{e}_Y + \mu_Z \mathbf{e}_Z \quad (100)$$

となる。 $\mu_j (= \mu_X, \mu_Y, \mu_Z)$  は双極子モーメントの空間固定  $j$  軸方向の成分、 $\mathbf{e}_j (= \mathbf{e}_X, \mathbf{e}_Y, \mathbf{e}_Z)$  は空間固定  $j$  軸方向の単位ベクトルである。同じ双極子モーメントベクトルを空間固定座標で表すと、

$$\mu = \sum_k q_k \mathbf{R}_k = \sum_k q_k (X_k \mathbf{e}_X + Y_k \mathbf{e}_Y + Z_k \mathbf{e}_Z) \quad (101)$$

となる。ここで、 $q_k$  は分子内の  $k$  番目の粒子(核または電子)の電荷、 $\mathbf{R}_k$  は粒子  $k$  の空間固定座標での位置、 $j_k (= X_k, Y_k, Z_k)$  は粒子  $k$  の空間固定  $j$  座標の値である。式(100)と式(101)は同じものを表しているから、

<sup>1</sup> 日本語では「振・電・回転」の順であるが、英語では「ro・vib・ronic」の順なので、添字の順を RVE とする。

<sup>2</sup> 分子回転と電子運動の相互作用により、全角運動量子数  $J$  に関する規則「電子遷移  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  では  $J' = 0 \leftarrow \rightarrow J'' = 0$ 」が破れ、 $J' = 0 \longleftrightarrow J'' = 0$  が起こる場合もある(後述)。

<sup>3</sup> ましてや、回転準位を回転部分群の既約表現で表したのでは、直積をとるところではない。

<sup>4</sup> ついに、Bunker が文献12の Introduction で述べている、「MS は振電状態と同様に振電回転状態に適用できる」を活かせるときがきた！

<sup>5</sup> 並進座標  $T_x, T_y, T_z$  に対応する既約表現は MP での既約表現である。

$$\mu_j = \sum_k q_k j_k \quad (102)$$

が成り立つ。たとえば、 $j = X$  の場合、

$$\mu_X = \sum_k q_k X_k = q_1 X_1 + q_2 X_2 + \cdots + q_i X_i + \cdots + q_j X_j + \cdots + q_n X_n \quad (103)$$

である。粒子  $i$  と  $j$  が同種の場合<sup>1</sup>、 $q_i = q_j$  であるから、置換 ( $i j$ ) を施しても  $\mu_X$  は不変、つまり、指標が+1である。また、反転  $E^*$  に対しては、すべての  $i$  について  $E^* X_i \rightarrow -X_i$  となるから指標は-1となる。したがって、どんな群(MS)でも、置換については指標が+1、反転(を含む操作)については指標が-1の1次元の既約表現が  $\mu_j$  の既約表現となる<sup>2</sup>。Bunker はこのタイプの指標をもつ既約表現を antisymmetric representation (反対称表現、文献12(初版))あるいは electric dipole representation (電気双極子表現<sup>3</sup>、文献12(第2版))と呼び、「 $\Gamma^*$ 」で表している<sup>4</sup>。これまでに使用した MS の指標表での  $\Gamma^*$  に該当する既約表現は、 $C_{3v}$ (MS)(表16)では  $A_2$ 、 $D_{3h}$ (MS)(表18)では  $A_1''$ 、 $D_{\infty h}$ (MS)(表23)では  $\Sigma_u^-$  である。以上で、 $\mu_j$  の既約表現( $\Gamma^*$ )がわかったので、式(99)の右辺1つ目の積分がゼロにならない条件(選択則)を既約表現で表すと、

$$\Gamma'_{RVE} \otimes \Gamma''_{RVE} \supset \Gamma^* \quad (104)$$

となる。式(95)において回転-振動相互作用が大きくなり、波動関数  $\psi^{RV}$  で  $\mu_j$  をはさむ形の積分になった場合は、

$$\Gamma'_{RV} \otimes \Gamma''_{RV} \supset \Gamma^* \quad (105)$$

となる。したがって、回転運動による相互作用が無視できない場合の、振電回転遷移をつかさどる双極子モーメント演算子の既約表現は( $\Gamma(T_x), \Gamma(T_y), \Gamma(T_z)$  ではなく)  $\Gamma^*$  である。

以上の議論をまとめると、MP は振電座標を正しく扱えるので、電子遷移、振動遷移、振電遷移については双極子モーメント演算子の既約表現を  $\Gamma(T_x), \Gamma(T_y), \Gamma(T_z)$  としてよいが、MP では振動回転遷移や振電回転遷移を正しく扱うことができないので MS を適用する必要がある、その場合の双極子モーメント演算子の既約表現は  $\Gamma^*$  となる。

Herzberg は対称こま分子の電子遷移における選択則の説明(文献4, p. 223)の中で、Hougen の文献14を引用し、振電回転状態を分子が属する点群(full symmetry group)の既約表現で表す場合、遷移にかか

<sup>1</sup> 粒子  $i$  と  $j$  は同種の原子核あるいは両方とも電子である。

<sup>2</sup> したがって、MS の指標表で  $\mu_j$  に対応する既約表現を見つけるのは実に簡単である。

<sup>3</sup> この日本語訳は筆者が勝手に命名したものであり、筆者が知る限り、正式な日本語名称は存在しない。多くの場合、そのまま読んで「ガンマスター」と呼ばれているようである。Antisymmetric representation も electric dipole representation も物理量の名称としてはインパクトに欠けるので、筆者の希望としては、たとえば、molecular symmetry transition dipole representation というような名称にしてほしかった。

<sup>4</sup> 文献13では、特に名称を与えず、 $\Gamma(\mu_A)$  ( $A = X, Y, Z$ ) と記している。

わる2状態の既約表現の直積の結果が

$$T_z R_z \quad (106)$$

の既約表現に一致するとき許容になる、と記している<sup>1</sup>。なお、 $T_z$ は並進座標  $z$ 、 $R_z$ は  $z$  軸まわりの回転である。本書の展開に従えば、 $T_z R_z$ は  $\Gamma^*$ に対応するはずであるから、それを確認してみよう。 $C_{3v}$ 点群では、 $\Gamma(T_z)=A_1$ 、 $\Gamma(R_z)=A_2$ であるから、 $T_z R_z$ の既約表現  $\Gamma(T_z R_z)=A_1 \otimes A_2 = A_2$ となり、 $C_{3v}(\text{MS})$ の  $\Gamma^*=A_2$ と一致している(表16)。 $D_{3h}$ 点群では、 $\Gamma(T_z)=A_2''$ 、 $\Gamma(R_z)=A_2'$ であるから、 $\Gamma(T_z R_z)=A_2'' \otimes A_2' = A_1''$ となり、 $D_{3h}(\text{MS})$ の  $\Gamma^*=A_1''$ と一致する(表18)。さらに、 $D_{\infty h}$ 点群では、 $\Gamma(T_z)=\Sigma_u^+$ 、 $\Gamma(R_z)=\Sigma_g^-$ であるから、 $\Gamma(T_z R_z)=\Sigma_u^+ \otimes \Sigma_g^- = \Sigma_u^-$ となり、やはり、 $D_{\infty h}(\text{MS})$ の  $\Gamma^*=\Sigma_u^-$ と一致する(表23)。当然ながら、他のすべての群についても  $\Gamma(T_z R_z)=\Gamma^*$ が成り立つ。Herzberg は非対称こま分子の振電回転遷移についても  $T_z R_z$ の既約表現を示した上で、遷移にかかわる2つの振電回転状態の既約表現の直積が  $T_z R_z$ の既約表現に一致する遷移を、文献4, Table 15 (p. 247)にリストアップしているが、この場合もすべて  $\Gamma(T_z R_z)=\Gamma^*$ である。

式(99)の状況からさらに相互作用が増えて、たとえば、電子の軌道運動やスピンにもとづく磁気モーメントにより、スピン-軌道相互作用やスピン-スピン相互作用など<sup>2</sup>が大きくなると、 $\psi_o^E$ と  $\psi_s^E$ が独立ではなくなり、 $R_j$ は振電回転電子スピン波動関数  $\psi_{so}^{\text{RVE}}$ により<sup>3</sup>、

$$R_j = \int \psi_{so}^{\text{RVE}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Omega, \sigma_E) \mu_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Omega) \psi_{so}^{\text{RVE}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Omega, \sigma_E) d\mathbf{r} d\mathbf{R} d\Omega d\sigma_E \quad (107)$$

$$\times \int \psi_s^N(\sigma_N) \psi_s^N(\sigma_N) d\sigma_N$$

と表される<sup>4</sup>。このとき、右辺1つ目の積分がゼロにならない条件を  $\psi_{so}^{\text{RVE}}$ の既約表現  $\Gamma_{\text{RVES}}$ を用いて表すと、

$$\Gamma_{\text{RVES}}' \otimes \Gamma_{\text{RVES}}'' \supset \Gamma^* \quad (108)$$

となる。この状況では、電子スピン量子数  $S$  および回転量子数  $N$  が良い量子数ではなくなり、 $\Delta S \neq 0$  や  $\Delta N \neq 0, \pm 1$  の遷移が生じる。式(107)の2つ目の積分は、式(92)について述べたように、遷移前後での全核スピン量子数の保存を意味している。核スピン由来の磁気モーメントは(電子に比べると)非常に小さい(約1/660)ので、核スピンとその他の運動自由度(角運動量)との相互作用は非常に弱く、多くの場合、核スピン関数を独立に扱う式(107)が適切であり、異なる全核スピン状態間の遷移は強い禁制である(が、絶対に起きないわけではない<sup>5</sup>)。

これまで具体的に扱った MS である  $C_{3v}(\text{MS})$ 、 $D_{3h}(\text{MS})$ 、 $D_{\infty h}(\text{MS})$ について、双極子遷移

<sup>1</sup> しかし、文献14の引用のみで理由は記されていない。筆者は学生時代に文献14を読んだが、実効的な双極子モーメント演算子が  $T_z R_z$  になることを(恥ずかしながら)理解することができなかった。

<sup>2</sup> 電子スピンと分子の回転運動も相互作用する(spin-rotation 相互作用)。

<sup>3</sup> 添字  $so$  はスピンと軌道を表す。

<sup>4</sup> 相互作用する順番を、振電 → 振電回転 → 振電回転電子スピンと記したが、相互作用の順番(大小)はケースバイケースであり、同じ分子でも電子状態によって異なる。相互作用の順番(大小)の相違にもとづいて、分子内での角運動量の coupling(合成)を系統的に分類したものが Hund's case である。

<sup>5</sup> 文献22は孤立状態(気相)の  $S_2Cl_2$  分子の塩素原子核2個による2種の全核スピン状態(オルト・パラ)間の光学遷移を報告している。

を考察すると,

•  $C_{3v}$ (MS)(表16)

- 具体例：非平面  $XA_3$ (反転なし),  $YXA_3$
- 振電回転状態  $\psi_0^{RVE}$  :  $A_1, A_2, E$
- 全波動関数 :  $A_1, A_2$
- $\Gamma^*$  :  $A_2$
- 許容振電回転遷移 :  $A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E$
- $A_1 \leftrightarrow A_2$  遷移での全核スピン関数 :  $A_1$  または  $A_2$   
 $E \leftrightarrow E$  遷移での全核スピン関数 :  $E$

•  $D_{3h}$ (MS)(表18)

- 典型例：非平面  $XA_3$ (反転あり)
- 振電回転状態  $\psi_0^{RVE}$  :  $A'_1, A''_1, A'_2, A''_2, E', E''$
- 全波動関数 :  $A'_1$  と  $A''_1$  (Bose 粒子),  $A'_2$  と  $A''_2$  (Fermi 粒子)
- $\Gamma^*$  :  $A''_1$
- 許容振電回転遷移 :  $A'_1 \leftrightarrow A''_1, A'_2 \leftrightarrow A''_2, E' \leftrightarrow E''$
- $A'_1 \leftrightarrow A''_1$  遷移での全核スピン関数 :  $A'_1$  (Bose 粒子),  $A'_2$  (Fermi 粒子)  
 $A'_2 \leftrightarrow A''_2$  遷移での全核スピン関数 :  $A'_2$  (Bose 粒子),  $A'_1$  (Fermi 粒子)  
 $E' \leftrightarrow E''$  遷移での全核スピン関数 :  $E'$  (Bose 粒子, Fermi 粒子)

•  $D_{\infty h}$ (MS)(表23)

- 典型例：等核2原子分子
- 振電回転状態  $\psi_0^{RVE}$  :  $\Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^-$
- 全波動関数 :  $\Sigma_g^+$  と  $\Sigma_u^-$  (Bose 粒子),  $\Sigma_u^+$  と  $\Sigma_g^-$  (Fermi 粒子)
- $\Gamma^*$  :  $\Sigma_u^-$
- 許容振電回転遷移 :  $\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^-, \Sigma_u^+ \leftrightarrow \Sigma_g^-$
- $\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^-$  遷移での全核スピン関数 :  $\Sigma_g^+$  (Bose 粒子),  $\Sigma_u^+$  (Fermi 粒子)  
 $\Sigma_u^+ \leftrightarrow \Sigma_g^-$  遷移での全核スピン関数 :  $\Sigma_u^+$  (Bose 粒子),  $\Sigma_g^+$  (Fermi 粒子)

となる。すべての場合において、式(107)の右辺1つ目の積分がゼロにならない条件(=許容振電回転遷移)では、2つ目の全核スピン関数に関する積分もゼロにならない(遷移にかかわる上下の状態の全核スピン関数の既約表現が同じであるから、直積が常に全対称表現を含む)。

$H_2$ 分子の基底電子状態の振電回転準位(図23,  $^v\Sigma_g^+$ )のうち、 $J$  が奇数の準位( $^{RVES}\Sigma_g^-$ )はオルト水素、 $J$  が偶数の準位( $^{RVES}\Sigma_g^+$ )はパラ水素と呼ばれ、統計的重率比はオルト:パラ = 3:1である(式(89))。オルト-パラ間の遷移は、振電回転準位としては  $^{RVES}\Sigma_g^- \leftrightarrow ^{RVES}\Sigma_g^+$  となるから禁制遷移であり( $\Gamma_{RVES} \otimes \Gamma_{RVES} = \Sigma_g^- \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_g^- \neq \Sigma_u^- = \Gamma^*$  で式(108)に抵触)、同時に上下準位の全核スピン状態の直積が  $\Sigma_g^+ \otimes \Sigma_u^+ = \Sigma_u^+$  となり<sup>1</sup>全対称  $\Sigma_g^+$  にならないから全核スピンも保存されず禁制である。このような状況を、通常、nuclear spin forbidden (核スピン禁

<sup>1</sup> オルト水素( $^{RVES}\Sigma_g^-$ )の全核スピン関数の既約表現は  $\Sigma_g^+$  であり、パラ水素( $^{RVES}\Sigma_g^+$ )の全核スピン関数の既約表現は  $\Sigma_u^+$  である。

制)と呼ぶ(rovibronic forbidden (振電回転禁制)とは呼ばない)。このオルト-パラ遷移 ( ${}^{\text{RVES}}\Sigma_g^- \leftrightarrow {}^{\text{RVES}}\Sigma_g^+$ )が強い禁制であることは、 $\text{H}_2$ を長時間冷却しても、容易にはすべての分子を  $J=0$  に存在させることができない事実からもわかる<sup>1</sup>。しかし、オルト-パラ間の遷移確率は完全にゼロではない。なぜ、遷移確率が完全にゼロではないのかを考えてみよう。

式(107)で考える限り許容になりえないから、新たに相互作用を考慮する必要がある。核にも電子と同様に、磁氣的相互作用として、核スピン-核運動相互作用や核同士の核スピン-核スピン相互作用があり、また、核スピンと電子の軌道および核スピンと電子スピンの相互作用も存在する。さらに、核の電気四重極モーメントと電子が作る電場との相互作用もある。これらの相互作用を考慮すると、振電回転電子スピン核スピン波動関数<sup>2</sup>  $\psi_{\text{so}}^{\text{RVEN}}$ 、つまり、全波動関数  $\psi_{\text{tot}} \equiv \psi_{\text{so}}^{\text{RVEN}}$  での積分が必要となり、式(107)は

$$R_j = \int \psi'_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Omega, \sigma_E, \sigma_N) \mu_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Omega) \psi''_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Omega, \sigma_E, \sigma_N) d\mathbf{r} d\mathbf{R} d\Omega d\sigma_E d\sigma_N \quad (109)$$

となる。言い換えると、 $\mu_j$ を双極子モーメント演算子として、全波動関数間の遷移を考えることになる。MSでの  $\psi_{\text{tot}}$ の既約表現  $\Gamma_{\text{tot}}$ は、全核スピン関数  $\psi_s^N$ の既約表現を  $\Gamma_N$ と記すと、 $\Gamma_{\text{tot}} \equiv \Gamma_{\text{RVES}} \otimes \Gamma_N$ で表されるから、式(109)がゼロにならない条件を既約表現で示すと、

$$\Gamma'_{\text{tot}} \otimes \Gamma''_{\text{tot}} \supset \Gamma^* \quad (110)$$

となる。なお、式(110)の許容条件は回転準位の parity による選択則( $+\longleftrightarrow -, +\leftrightarrow +, -\leftrightarrow -$ )に対応している( $\Gamma^*$ は操作  $E^*$  に対して反対称(-)であるから、 $\Gamma^*$ の parity は-である)。

上述した  $\text{H}_2$ 分子のオルト-パラ遷移の議論に戻ると、 ${}^{\text{ve}}\Sigma_g^+$ でのオルト準位の振電回転波動関数の既約表現は  $\Sigma_g^-$ であり(図23)、対応する全核スピン関数の既約表現は  $\Sigma_g^+$ であるから(式(89))、オルト準位の全波動関数(核スピン関数も含めた振電回転波動関数)の既約表現  $\Gamma_{\text{tot}}^o$ は

$$\Gamma_{\text{tot}}^o = \Sigma_g^-(\text{振電回転}) \otimes \Sigma_g^+(\text{全核スピン}) = \Sigma_g^- \quad (111)$$

となる。一方、パラ準位の振電回転波動関数の既約表現は  $\Sigma_g^+$ であり、対応する全核スピン関数の既約表現は  $\Sigma_u^+$ であるから、パラ準位の全波動関数の既約表現  $\Gamma_{\text{tot}}^p$ は

$$\Gamma_{\text{tot}}^p = \Sigma_g^+(\text{振電回転}) \otimes \Sigma_u^+(\text{全核スピン}) = \Sigma_u^+ \quad (112)$$

となる。 $\Gamma_{\text{tot}}^o$ と  $\Gamma_{\text{tot}}^p$ の直積を計算すると、

$$\Gamma_{\text{tot}}^o \otimes \Gamma_{\text{tot}}^p = \Sigma_g^- \otimes \Sigma_u^+ = \Sigma_u^- = \Gamma^* \quad (113)$$

が得られ、式(109)がゼロにならない条件(式(110))が満たされることがわかる。したがって、オルト-パラ遷移は、式(107)によれば禁制であるが、式(109)では(非常に弱いながらも)許容に

<sup>1</sup> 振電回転遷移としても禁制、全核スピン非保存で禁制という二重の強烈な禁制であることから想像することができる。

<sup>2</sup> この長い名称は筆者の造語です。

なるのである。図23に示した他の3つの振電状態 $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$ についても、それぞれのオルト-パラ遷移について、まったく同じ結果(全波動関数間の遷移としては許容)が得られる。

一般に、粗い近似で扱うほど良い量子数の数が多くなり、禁制遷移の数が多くなる。逆に、系をより正確に(厳密に)扱うほど<sup>1</sup>, 許容遷移の数が多くなる。したがって、すべての相互作用を考慮した上で式(109)がゼロ、つまり、式(110)が成立しない遷移が完全に禁制(strictly forbidden)である。

Herzberg は文献2, p. 276で ${}^{\vee}\Sigma^- - {}^{\vee}\Sigma$  遷移について、近似を高めると、「 $\Sigma - \Sigma$  遷移では $\Delta J = 0$  が禁制」と「 $\Sigma^+ - \Sigma^-$  遷移は禁制」という選択則が破れうることを記している<sup>2</sup>。この禁制の破れが、どういう相互作用によるものか考えてみよう。図23によれば、 ${}^{\vee}\Sigma_g^+$ の振電回転状態 ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^+$ と ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^-$ から、選択則(式(110))により遷移先として許容な振電回転状態は、 ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^+$ と ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^-$ それぞれに $\Gamma^* = \Sigma_u^-$ をかけた ${}^{\text{rve}}\Sigma_u^-$ と ${}^{\text{rve}}\Sigma_u^+$ である。 $\Delta J = 0, \pm 1$ を満たした上で ${}^{\text{rve}}\Sigma_u^-$ と ${}^{\text{rve}}\Sigma_u^+$ を有する振電状態は ${}^{\vee}\Sigma_u^+$ と ${}^{\vee}\Sigma_u^-$ である。振電遷移 ${}^{\vee}\Sigma_g^+ - {}^{\vee}\Sigma_u^+$ の中の回転遷移 ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^+ - {}^{\text{rve}}\Sigma_u^-$ と ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^- - {}^{\text{rve}}\Sigma_u^+$ は粗い近似レベルである式(92)でも許容( $\Gamma(T_z) = \Sigma_u^+$ )であるから、相互作用により禁制が破れるケースには該当しない。一方、振電遷移 ${}^{\vee}\Sigma_g^+ - {}^{\vee}\Sigma_u^-$ は式(92)のレベルでは禁制であり、また、回転遷移 ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^+ - {}^{\text{rve}}\Sigma_u^-$ と ${}^{\text{rve}}\Sigma_g^- - {}^{\text{rve}}\Sigma_u^+$ は $\Delta J = 0$ であるから、「 $\Sigma - \Sigma$  遷移では $\Delta J = 0$ は禁制」も満たさない。しかし、 ${}^{\vee}\Sigma_g^+ - {}^{\vee}\Sigma_u^-$ 遷移にかかわる振電回転状態の全核スピン関数の既約表現はいずれも $\Sigma_u^+$ であり、全核スピン量子数が保存されているので、式(109)のレベルで許容になっているわけではない。式(109)より近似が粗く、式(92)よりも相互作用が多いということは、式(99)のレベルによる許容遷移であるから(今、電子状態は1重項なので、式(99)と式(107)に相違はない)、分子回転と電子運動の相互作用が ${}^{\vee}\Sigma_g^+ - {}^{\vee}\Sigma_u^-$ 遷移を引き起こしていると考えられる<sup>3</sup>。

いろいろな相互作用を随時記したが、文献12に示されている、すべての相互作用を考慮した分子の完全な Hamiltonian( $\hat{H}$ )の形を確認しておこう<sup>4</sup>。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{H}_{\text{es}} + \hat{H}_{\text{hfs}} \quad (114)-1$$

$$= \hat{T}_{\text{CM}} + \hat{T}^0 + \hat{T}' + \hat{V} + \hat{H}_{\text{es}} + \hat{H}_{\text{hfs}} \quad (114)-2$$

$$= \hat{T}_{\text{CM}} + \hat{H}_{\text{rve}} + \hat{H}_{\text{es}} + \hat{H}_{\text{hfs}} \quad (114)-3$$

それぞれの項の内訳は

$$\hat{H}_{\text{es}} = \hat{H}_{\text{so}} + \hat{H}_{\text{sr}} + \hat{H}_{\text{ss}} \quad (115)$$

$$\hat{H}_{\text{hfs}} = \hat{H}_{\text{ns}} + \hat{H}_{\text{quad}} \quad (116)-1$$

<sup>1</sup> 正確な Hamiltonian にもとづいて記述する、という意味である。

<sup>2</sup> 文献2は2原子分子を対象としているので、正確には $\Sigma$ は電子状態の意味であるが、振電状態と考えても差し支えない。

<sup>3</sup> 文献2, p. 276に“rotational distortion of electronic motion may cause the appearance of  ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^-$  transitions with  $\Delta J = 0$ ”と記している。なお、文献2は $\Delta J = 0$ を $\Delta K = 0$ と記しているが、文脈に合わせて $\Delta J = 0$ と記した。

<sup>4</sup> Hamiltonian に関する文字は文献12に合わせて表記する。文献12は静電ポテンシャルエネルギーは $V$ で記し、演算子記号の $\hat{}$ (hat)を付けていないが、ここでは、演算子としてすべての項に hat を付けて記す。

$$= \hat{H}_{\text{nso}} + \hat{H}_{\text{nsr}} + \hat{H}_{\text{nss}} + \hat{H}_{\text{nscs}} + \hat{H}_{\text{quad}} \quad (116)\text{-}2$$

である。各項の意味を以下に記す。

$\hat{T}$  : 運動エネルギー

$\hat{T}_{\text{CM}}$  : 重心の運動エネルギー

$\hat{T}^0$  : 分子内運動エネルギー

$\hat{T}'$  : 分子内運動エネルギー交差項

$\hat{V}$  : 静電ポテンシャルエネルギー

$\hat{H}_{\text{rve}}$  : 振電回転相互作用 ( $= \hat{T}^0 + \hat{T}' + \hat{V}$ )

$\hat{H}_{\text{es}}$  : 電子スピン磁気モーメント相互作用

$\hat{H}_{\text{so}}$  : 電子スピン-電子軌道相互作用

$\hat{H}_{\text{sr}}$  : 電子スピン-核運動相互作用

$\hat{H}_{\text{ss}}$  : 電子スピン-電子スピン相互作用

$\hat{H}_{\text{hfs}}$  : 核磁気モーメントおよび核電気モーメント相互作用<sup>1</sup>

$\hat{H}_{\text{ns}}$  : 核スピン磁気モーメント相互作用

$\hat{H}_{\text{nso}}$  : 核スピン-電子軌道相互作用

$\hat{H}_{\text{nsr}}$  : 核スピン-核運動相互作用

$\hat{H}_{\text{nss}}$  : 核スピン-核スピン相互作用

$\hat{H}_{\text{nscs}}$  : 核スピン-電子スピン相互作用

$\hat{H}_{\text{quad}}$  : 核電気四重極-電場勾配相互作用

---

<sup>1</sup> hfs は hyperfine structure の略である。

## 付録1. 2原子分子の回転波動関数の180°回転操作による変化

2原子分子の回転波動関数は球面調和関数  $Y_{J,M}(\theta, \phi)$  で与えられる<sup>1</sup>。

$$Y_{J,M}(\theta, \phi) = (-1)^{(M+|M|)/2} \sqrt{\frac{(2J+1)(J+|M|)!}{4\pi(J-|M|)!}} P_J^{|M|}(\cos\theta) e^{iM\phi} \quad (117)$$

なお、 $M$  の範囲は  $-J \leq M \leq J$  であり、 $P_J^{|M|}(\cos\theta)$  は Legendre 陪多項式である。 $\theta$  と  $\phi$  は極座標の角度( $\theta$  :  $Z$  軸からの倒れ角(仰ぎ角),  $\phi$  :  $Z$  軸まわりの回転角)である。また、Legendre 陪多項式は次式で表される。

$$P_J^{|M|}(\cos\theta) = (\sin^{|M|}\theta) \frac{dP_J(\cos\theta)}{d(\cos^{|M|}\theta)} \quad (118)$$

ここで、 $P_J(\cos\theta)$  は Legendre 多項式である。等核2原子分子を核間の中心まわりに180°回転すると、 $\theta$  と  $\phi$  は次のように変化する。

$$\theta \rightarrow \pi - \theta \quad (119)$$

$$\phi \rightarrow \pi + \phi \quad (120)$$

式(117)右辺の  $\theta$  と  $\phi$  の関数ではない部分をまとめて  $C$  と書くと、

$$Y_{J,M}(\theta, \phi) = C P_J^{|M|}(\cos\theta) e^{iM\phi} \quad (121)$$

となるから、式(119)および式(120)により式(121)がどう変化するかを見ればよい。式(119)は  $P_J^{|M|}(\cos\theta)$  にのみ変化を与え、式(120)は  $e^{iM\phi}$  にのみ変化を与えるので、以下でそれぞれの変化を確認する。

まず、式(119)を式(118)に適用しよう。

$$\sin\theta \xrightarrow{\theta \rightarrow \pi - \theta} \sin\theta \quad (122)$$

$$\cos\theta \xrightarrow{\theta \rightarrow \pi - \theta} -\cos\theta \quad (123)$$

であるから、

$$P_J^{|M|}(\cos\theta) \xrightarrow{\theta \rightarrow \pi - \theta} (\sin^{|M|}\theta) \frac{dP_J(-\cos\theta)}{(-1)^{|M|}d(\cos^{|M|}\theta)} = (-1)^{|M|} (\sin^{|M|}\theta) \frac{dP_J(-\cos\theta)}{d(\cos^{|M|}\theta)} \quad (124)$$

となるが、 $P_J(\cos\theta)$  の性質

$$P_J(-\cos\theta) = (-1)^J P_J(\cos\theta) \quad (125)$$

より、

$$(-1)^{|M|} (\sin^{|M|}\theta) \frac{dP_J(-\cos\theta)}{d(\cos^{|M|}\theta)} = (-1)^{J+|M|} (\sin^{|M|}\theta) \frac{dP_J(\cos\theta)}{d(\cos^{|M|}\theta)} = (-1)^{J+|M|} P_J^{|M|}(\cos\theta) \quad (126)$$

<sup>1</sup> 球面調和関数はテキストによって異なる式で表現される場合があるが、 $M$  が正の場合と負の場合をすべて含めた形で書いたのが本書の式である。

となる。さらに、 $(-1)^{|M|} = (-1)^M$  であるから、

$$P_J^{|M|}(\cos \theta) \xrightarrow{\theta \rightarrow \pi - \theta} (-1)^{J+M} P_J^{|M|}(\cos \theta) \quad (127)$$

を得る。一方、式(120)を  $e^{iM\phi}$  に適用すると、

$$e^{iM\phi} \xrightarrow{\phi \rightarrow \pi + \phi} e^{iM(\pi + \phi)} = e^{iM\pi} e^{iM\phi} = (-1)^M e^{iM\phi} \quad (128)$$

となるから、式(121)に式(122)と式(123)を適用した結果として、

$$Y_{J,M}(\theta, \phi) \xrightarrow{\phi \rightarrow \pi + \phi} (-1)^{J+M} (-1)^M C P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi} \quad (129)-1$$

$$= (-1)^{J+2M} Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (129)-2$$

$$= (-1)^J Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (129)-3$$

が得られる。以上より、2原子分子を重心のまわりに180°回転した結果、回転波動関数に因子  $(-1)^J$  が付くことがわかる。

## 付録2. 対称核スピン関数と反対称核スピン関数の個数の決定法

核スピン量子数  $I$  をもつ同種の核が2個あるとき、2個の核全体がとりうる全核スピン量子数  $T$  は、一般的な2つの角運動量の合成とまったく同様に、

$$T = 2I, 2I-1, 2I-2, \dots, 1, 0 \quad (130)$$

で与えられる。これを群論的に言い換えると、核スピン量子数に対応する既約表現の直積をとることに対応する。同種の核であるから核スピンの大きさは同じであり、既約表現も同じであるから、核交換の議論では常に同じ既約表現の直積を考えればよい。核スピン量子数  $I$  に対応する既約表現を  $\Gamma^{(I)}$  と書くとき、 $\Gamma^{(I)}$  同士の直積は式(130)に対応して、

$$\Gamma^{(I)} \otimes \Gamma^{(I)} = \Gamma^{(2I)} + \Gamma^{(2I-1)} + \Gamma^{(2I-2)} + \dots + \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(0)} \quad (131)$$

となる(右辺は既約表現の和になっている<sup>1)</sup>)。拙書(文献19)によれば、右辺の既約表現は対称積(=対称核スピン関数)か反対称積(=反対称核スピン関数)に分類され、反対称積に[ ]を付けて示すと、

$$\Gamma^{(I)} \otimes \Gamma^{(I)} = \Gamma^{(2I)} + [\Gamma^{(2I-1)}] + \Gamma^{(2I-2)} + [\Gamma^{(2I-3)}] + \Gamma^{(2I-4)} + \dots \quad (132)$$

となる<sup>2)</sup>。右辺最後の  $\Gamma^{(0)}$  は  $I$  が整数のとき対称積で  $I$  が半整数のとき反対称積となる。右辺の各項  $\Gamma^{(T)}$  は全核スピン量子数が  $T$  の角運動量に対応するから、各項の縮重度は  $2T+1$  である。

具体的に水素分子  $H_2$  の電子基底状態( $\Sigma_g^+$ )に適用してみよう。水素原子  $H$  の原子核の核スピンは  $I=1/2$  であるから水素原子核は Fermi 粒子である。したがって、水素分子の全波動関数は核交換に対して反対称でなければならない。式(132)を利用して直積をとると、

$$\Gamma^{(1/2)} \otimes \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1)} + [\Gamma^{(0)}] \quad (133)$$

が得られる。これより、対称核スピン関数は  $\Gamma^{(1)}$  により与えられ、その統計的重率<sup>3)</sup>は  $2 \times 1 + 1 = 3$  である。一方、反対称核スピン関数は  $\Gamma^{(0)}$  により与えられ、統計的重率は  $2 \times 0 + 1 = 1$  である。したがって、対称核スピン関数：反対称核スピン関数 = 3 : 1 の重率比が得られる。水素分子の電子基底状態の既約表現は  $\Sigma_g^+$  であるから、回転量子数  $J$  が偶数の準位は核交換について対称(s)、 $J$  が奇数の準位は反対称(a)となり(表1参照)、全波動関数が核交換に対して反対称であるためには、偶数  $J$  の回転準位が反対称核スピン関数であり、奇数  $J$  の回転準位が対称核スピン関数である必要がある。したがって、回転準位の統計的重率比は偶数  $J$  : 奇数  $J = 1 : 3$  となる。この比がオルト水素(奇数  $J$ ) : パラ水素(偶数  $J$ ) = 3 : 1 の比率の根拠である。

次に、重水素分子  $D_2$  について考えてみよう。重水素原子  $D$  の原子核の核スピンは  $I=1$  であるから重水素原子核は Bose 粒子である。したがって、重水素分子の全波動関数は核交換に対して対称でなければならない。式(132)を利用して直積をとると、

<sup>1</sup> 右辺には1種類の既約表現が1回しか現れないという特徴がある。

<sup>2</sup> この式さえあれば、“一瞬で”直積の結果を対称積と反対称積に分類できる。

<sup>3</sup> 統計的重率は縮重度(の和)である。

$$\Gamma^{(1)} \otimes \Gamma^{(1)} = \Gamma^{(2)} + [\Gamma^{(1)}] + \Gamma^{(0)} \quad (134)$$

となる。対称核スピン関数は $\Gamma^{(2)}$ と $\Gamma^{(0)}$ によって与えられ、その統計的重率はそれぞれの寄与の和 $(2 \times 2 + 1) + (2 \times 0 + 1) = 6$ であり、反対称核スピン関数 $\Gamma^{(1)}$ の統計的重率は $2 \times 1 + 1 = 3$ であるから、重率比は対称核スピン関数：反対称核スピン関数 =  $6 : 3 = 2 : 1$ となる。重水素分子の基底電子状態の既約表現も  $\text{H}_2$ と同じ $\Sigma_g^+$ であるから、回転量子数  $J$  が偶数の準位は核交換について対称(s)、 $J$  が奇数の準位は反対称(a)である。したがって、全波動関数が核交換に対して対称であるためには、偶数  $J$  の回転準位が対称核スピン関数であり、奇数  $J$  の回転準位が反対称核スピン関数である必要がある。これより、回転準位の統計的重利率比は偶数  $J$  : 奇数  $J = 2 : 1$ となる。この比がオルト水素(偶数  $J$ ) : パラ水素(奇数  $J$ ) =  $2 : 1$ の比率の根拠である。

### 付録3. 2つの群の既約表現の相関

群間の既約表現の相関を明らかにするには、対称性の高い(操作の数の多い)群( $G$  とする)の指標を可約表現とみなして対称性の低い群( $H$  とする)の既約表現で簡約すればよい。したがって、式(40)と同等の式を用いる。

$$a_i^{(j)} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_j(R) \chi_i^*(R) \quad (135)$$

ここで、 $a_i^{(j)}$  は群  $G$  の既約表現  $j$  が群  $H$  に移行したときに含んでいる群  $H$  の既約表現  $i$  の数、 $\chi_j(R)$  は操作  $R$  に対する既約表現  $j$  の指標、 $\chi_i^*(R)$  は操作  $R$  に対する既約表現  $i$  の指標の複素数である。共通な操作についてのみ和をとるから、位数  $h$  も共通な操作の数になる。具体的に  $C_{3v}$  と  $D_{3h}$  の場合について表16と表18を利用して計算を行ってみよう。共通の操作は  $MP$  としては、 $E$ 、 $C_3$ 、 $\sigma_v$  であるから、和をとる操作の総数(位数： $h$ )は6である。3種の共通操作について、 $D_{3h}$  の「 $A'_1$  と  $A''_2$ 」「 $A''_1$  と  $A'_2$ 」「 $E'$  と  $E''$ 」は同じ指標をもつから、同じ  $a_i^{(j)}$  を与えるので、同時に計算すればよい。順次計算を行うと、

$$a_{A_1}^{(A'_1)} = a_{A_1}^{(A''_2)} = \frac{1}{6} \{ (1 \times 1) + 2(1 \times 1) + 3(1 \times 1) \} = 1 \quad (136)$$

$$a_{A_2}^{(A'_1)} = a_{A_2}^{(A''_2)} = \frac{1}{6} \{ (1 \times 1) + 2(1 \times 1) + 3[1 \times (-1)] \} = 0 \quad (137)$$

$$a_E^{(A'_1)} = a_E^{(A''_2)} = \frac{1}{6} \{ (1 \times 2) + 2[1 \times (-1)] + 3(1 \times 0) \} = 0 \quad (138)$$

$$a_{A_1}^{(A''_1)} = a_{A_1}^{(A'_2)} = \frac{1}{6} \{ (1 \times 1) + 2(1 \times 1) + 3[(-1) \times 1] \} = 0 \quad (139)$$

$$a_{A_2}^{(A''_1)} = a_{A_2}^{(A'_2)} = \frac{1}{6} \{ (1 \times 1) + 2(1 \times 1) + 3[(-1) \times (-1)] \} = 1 \quad (140)$$

$$a_E^{(A''_1)} = a_E^{(A'_2)} = \frac{1}{6} \{ (1 \times 2) + 2[1 \times (-1)] + 3[(-1) \times 0] \} = 0 \quad (141)$$

$$a_{A_1}^{(E')} = a_{A_1}^{(E'')} = \frac{1}{6} \{ (2 \times 1) + 2[(-1) \times 1] + 3(0 \times 1) \} = 0 \quad (142)$$

$$a_{A_2}^{(E')} = a_{A_2}^{(E'')} = \frac{1}{6} \{ (2 \times 1) + 2[(-1) \times 1] + 3[0 \times (-1)] \} = 0 \quad (143)$$

$$a_E^{(E')} = a_E^{(E'')} = \frac{1}{6} \{ (2 \times 2) + 2[(-1) \times (-1)] + 3(0 \times 0) \} = 1 \quad (144)$$

となり、 $A'_1 \rightarrow A_1$ 、 $A''_1 \rightarrow A_2$ 、 $A'_2 \rightarrow A_2$ 、 $A''_2 \rightarrow A_1$ 、 $E' \rightarrow E$ 、 $E'' \rightarrow E$  と相関することがわかる。

#### 付録4. 選択則 $\Delta J = 0, \pm 1$ の導出

本文で振電回転準位を MS の既約表現を用いて分類する方法を示したが、群の操作が満たすべき条件は、操作によって系の Hamiltonian が変化しないことである<sup>1</sup>。この条件を満たす操作として MS 以外に、「分子内のすべての粒子(核および電子)の位置とスピンを分子の重心を通る任意の軸まわりに任意の角度回転する<sup>2</sup>」という操作も可能である。該当する操作は無限個あるが、この操作全体は群を構成し(full rotation group と呼ばれる)、記号  $K$  で表される<sup>3</sup>。任意の軸まわりの回転角を  $\phi$  で表すと、軸方向(成分)の角運動量に対応する演算子  $\hat{J}_\phi$  は

$$\hat{J}_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (145)$$

であり、この演算子の固有関数は、

$$e^{iM\phi} \quad (146)$$

で、固有値は  $M\hbar$  である。 $M$  は、角運動量自身の大きさが  $\hbar\sqrt{J(J+1)}$  のとき、次の  $2J+1$  個の値

$$M = J, J-1, \dots, -J+1, -J \quad (147)$$

をとり、外場がなければ  $M$  によるエネルギーの差はなく、 $J$  で指定される回転状態は  $2J+1$  重に縮重している( $J$  は0以上の整数または半整数である)。式(146)の関数に回転を与え、 $\phi$  を  $\phi+\alpha$  にする操作を行列で表すと、

$$(e^{iJ(\phi+\alpha)}, e^{i(J-1)(\phi+\alpha)}, \dots, e^{-i(J-1)(\phi+\alpha)}, e^{-iJ(\phi+\alpha)}) \quad (148)-1$$

$$= (e^{iJ\phi}, e^{i(J-1)\phi}, \dots, e^{-i(J-1)\phi}, e^{-iJ\phi}) \begin{pmatrix} e^{iJ\alpha} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(J-1)\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & e^{-i(J-1)\alpha} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & e^{-iJ\alpha} \end{pmatrix} \quad (148)-2$$

となる。この表現行列の指標  $\chi_J(\alpha)$  は(級数の公式を用いて)、

$$\chi_J(\alpha) = \sum_{M=-J}^J e^{iM\alpha} = \begin{cases} \frac{\sin[(J+1/2)\alpha]}{\sin(\alpha/2)} & (\alpha \neq 0) \\ 2J+1 & (\alpha = 0) \end{cases} \quad (149)$$

と得られる。 $J$  ごとの既約表現を  $\Gamma^{(J)}$  で表すことが多いが<sup>4</sup>、 $J$  が整数の場合に  $S \equiv \Gamma^{(0)}$ 、 $P \equiv \Gamma^{(1)}$ 、

<sup>1</sup> 言い換えると、操作と Hamiltonian が可換である。

<sup>2</sup> ここでは外場(電場、磁場)がないことを前提としている。

<sup>3</sup> 対称性を考慮する場合は  $K_h$  と記す。ただし、full rotation group を表す記号は成書によってバラバラであり、文献13は  $K(\text{spatial})$  と記している。SU<sub>2</sub> あるいは R<sub>3</sub> と記している成書もある。(R<sub>3</sub> は  $J$  が整数に限って用いる。)

<sup>4</sup> 用いる記号は成書によっていろいろあり、文献4は  $D_J$ 、文献12, 13は  $D^{(J)}$  を用いている。文献4は、 $J$  が半整数の場合には、 $D_{1/2} \equiv E_{1/2}$ 、 $D_{3/2} \equiv G_{3/2}$ 、 $D_{5/2} \equiv I_{5/2}$  という記号を用いている。

$D \equiv \Gamma^{(2)}$ , ... と表記されることもある。式(149)からわかるように,  $J=0$  の既約表現  $\Gamma^{(0)}$  がこの群の全対称表現(指標がすべて1)である。

上述したように, full rotation group も(MS のように)振電回転準位を分類する群としての機能を有している。つまり, MS が置換反転操作に対する指標で分類された既約表現により振電回転状態を分類したように, full rotation group は振電回転状態の振電回転角運動量  $J$  にもとづいて各状態を分類することができるのである<sup>1</sup>。  $J$  という数値は角運動量や回転エネルギーなどの物理量の大きさを与える数値というイメージが濃いが, full rotation group の中では振電回転準位を既約表現で表すためのパラメータと解釈してもよい。

$J = J_1$  の既約表現  $\Gamma^{(J_1)}$  と  $J = J_2$  の既約表現  $\Gamma^{(J_2)}$  の直積は簡単に簡約できて,

$$\Gamma^{(J_1)} \otimes \Gamma^{(J_2)} = \Gamma^{(J_1+J_2)} + \Gamma^{(J_1+J_2-1)} + \dots + \Gamma^{(|J_1-J_2|+1)} + \Gamma^{(|J_1-J_2|)} \quad (150)$$

となるが, これは, (当然ながら)2つの角運動量  $J_1$  と  $J_2$  の合成に対応している<sup>2</sup>。式(107)の中の振電回転波動関数  $\psi_{so}^{RVE}$  の full rotation group での既約表現が  $\Gamma^{(J)}$  であるから, 式(107)の右辺1つ目の積分がゼロにならない条件は,

$$\Gamma^{(J')} \otimes \Gamma^* \otimes \Gamma^{(J'')} \supset \Gamma_s = \Gamma^{(0)} \quad (151)$$

であるが, この直積をとるためには, full rotation group での  $\Gamma^*$  が属する既約表現を知る必要がある。  $\Gamma^*$  は別の記号  $\Gamma(\mu_A)$  ( $A = X, Y, Z$ ) からわかるように, 空間固定の3つの直交座標に沿う成分であるから次元が  $3(=2J+1)$  であり, 既約表現  $\Gamma^{(1)}$  に属していることがわかる。したがって,

$$\Gamma^{(J')} \otimes \Gamma^{(1)} \otimes \Gamma^{(J'')} \supset \Gamma_s = \Gamma^{(0)} \quad (152)$$

が得られるが, これを書き換えると,

$$\Gamma^{(J')} \otimes \Gamma^{(J'')} \supset \Gamma^{(1)} \quad (153)$$

になる。式(153)を満足する条件として,  $J'$  と  $J''$  の差が0か1であることが必要であるが,  $J' = 0$  と  $J'' = 0$  は式(153)を満たさないから( $\Gamma^{(0)} \otimes \Gamma^{(0)} = \Gamma^{(0)}$ ), 最終的に,

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{ただし, } J' = 0 \leftarrow \rightarrow J'' = 0 \quad (154)$$

が選択則として得られる<sup>3</sup>。

<sup>1</sup> 点群としての  $K$  は(あるいは  $K_h$ )は球対称, つまり, 原子の点群であるから, 分子には適用できないと考えがちであるが, 核配置によって決まる回転軸や鏡映面という対称要素をもつ群という意味ではなく, 角運動量  $J$  が既約表現を構成する群であり, 構造によらず, すべての分子は角運動量  $J$  (半整数も含む)を有するので, すべての分子の回転状態を full rotational group の既約表現に割りあてることができる。回転状態にはスピンも含まれるから, スピン角運動量も full rotational group で分類することができる。

<sup>2</sup> 「Full rotation group の既約表現の直積を簡約する」と表現すると難しく聞こえるが, 2つの角運動量の合成と考えれば簡単である。

<sup>3</sup> Herzberg は文献2, p. 119で, 対称こまの  $\Delta J$  の選択則の導出について“rather involved”(かなり難解)と記しており, Kroto は文献17の4.4節で Dirac による double commutator の簡約法を利用して選択則を導出している。波動関数を

$\mathbf{J}$ はほとんどのテキストで「全角運動量」と表現されるが、核スピンまで考慮する議論の中では  $\mathbf{J}$  は全角運動量ではなく、 $\mathbf{J}$  と全核スピン角運動量の合成によってできる  $\mathbf{F}$  を全角運動量と呼ぶべきであり、式(109)の積分に対応する式(110)を full rotation group で表現すると、

$$\Gamma^{(F')} \otimes \Gamma^{(F'')} \supset \Gamma^{(1)} \quad (155)$$

となり、これより、

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad \text{ただし, } F' = 0 \leftarrow \rightarrow F'' = 0 \quad (156)$$

が選択則となる。

なお、文献12(第2版)は、各種角運動量を

- $\mathbf{N}$  : rovibronic angular momentum in the molecule
- $\mathbf{J}$  : sum of rovibronic and electron spin angular momentum ( $\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}$ )
- $\mathbf{F}$  : total angular momentum ( $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{T}$ )

と定義し、IUPAC が Green Book(文献23)の中で、電子1重項の場合(つまり、 $\mathbf{J} = \mathbf{N}$ )の場合には、rovibronic angular momentum として( $\mathbf{N}$ ではなく) $\mathbf{J}$ を使うことを推奨していることに対して、“This unfortunate convention is accepted by IUPAC”と(不満を)述べている。Bunker の主張は、あくまで、 $\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}$  であって、 $\mathbf{S} = 0$  であれば rovibronic angular momentum として  $\mathbf{N}$  を使うべきである、と解釈できる。

---

直接扱うと導出が複雑になるが、full rotation group を用いると容易に導出できる。光子の角運動量量子数が1であることにもとづいて、遷移前後の角運動量保存則から導出する方法もあるが、本書で示した  $\Gamma^* = \Gamma^{(1)}$  は、分子と相互作用する光の角運動量量子数を  $J=1$  とすることと本質的に同じである。

## 付録5. 等核2原子分子の座標と $D_{\infty h}$ (MS)の操作による座標の変化

表23に示した等核2原子分子の4つの置換反転操作のうち、恒等操作以外の3つの操作  $((12), E^*, (12)^*)$  の回転座標、振動座標、電子座標に対する等価操作について考えよう。分子中に核2個 ( $i=1, 2$ ) と電子  $n-2$  個 ( $i=3, 4, \dots, n$ ) があるとき、核および電子  $i$  の空間固定座標  $(X_i, Y_i, Z_i)$  と分子固定座標  $(x_i, y_i, z_i)$  の間の関係は Euler 角  $(\theta, \phi, \chi)$  を用いて次の行列により表すことができる<sup>1</sup>。

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi \cos\chi - \sin\phi \sin\chi & \cos\theta \sin\phi \cos\chi + \cos\phi \sin\chi & -\sin\theta \cos\chi \\ -\cos\theta \cos\phi \sin\chi - \sin\phi \cos\chi & -\cos\theta \sin\phi \sin\chi + \cos\phi \cos\chi & \sin\theta \sin\chi \\ \sin\theta \cos\phi & \sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} \quad (157)$$

ただし、 $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \chi \leq 2\pi$  である。2原子分子の場合、核間軸( $z$  軸)まわりの回転にあたる  $\chi$  は任意であるから  $\chi=0$  とすると、式(157)は次式となる。

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi & \cos\theta \sin\phi & -\sin\theta \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ \sin\theta \cos\phi & \sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} \quad (158)$$

式(158)により、分子内のすべての粒子の空間固定座標と分子固定座標の変換ができるが、分子の重心<sup>2</sup>の運動(分子の並進運動)は考える必要がなく、重心の位置を固定して考えるから<sup>3</sup>、分子の運動を記述する座標(変数)の数は  $3n-3$  個となる。1個の核の位置が決まれば他方の核の位置は自動的に決まるから、2個の核の位置を表すためには(6つではなく)3つの変数が必要になる。この3つの座標を核間距離  $R$  と核間軸の空間固定座標への配向を与える  $\theta$  と  $\phi$  にとると、3つの  $(R, \theta, \phi)$  と  $3n-6$  個の分子内固定電子座標  $(x_3, y_3, z_3, \dots, z_n)$  の計  $3n-3$  個からなる座標  $(R, \theta, \phi, x_3, y_3, z_3, \dots, z_n)$  で全粒子の運動(つまり、Hamiltonian)を記述することができる。座標  $(R, \theta, \phi, x_3, y_3, z_3, \dots, z_n)$  で表した Hamiltonian にもとづく Schrödinger 方程式の解である波動関数は、 $R$  で表される関数(=振動波動関数  $\psi^V(R)$ )、 $\Omega=(\theta, \phi)$  で表される関数(=回転波動関数  $\psi^R(\Omega)$ )、 $\mathbf{r}=(x_3, y_3, z_3, \dots, z_n)$  で表される関数(=電子波動関数  $\psi_0^E(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ )によって表現されるから、座標  $(R, \theta, \phi, x_3, y_3, z_3, \dots, z_n)$  を振電回転座標<sup>4</sup>と呼ぶ。置換反転群(MS)の操作は、振電回転座標ではなく、空間固定座標  $(X_2, Y_2, Z_2, X_3, Y_3, Z_3, \dots, Z_n)$  に作用するから<sup>5</sup>、振電回転波動関数  $\psi_0^E(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi^V(R) \psi^R(\Omega)$  に MS の操作を作用させた結果を得るには、空間固定座標と振電回転座標の間の変換を確立しておく必要がある。電子座標  $(x_3, y_3, z_3, \dots, z_n)$  の座標変換には式(158)が利用できる。一方、振動座標  $R$  および回転座標  $(\theta, \phi)$  の変換には次の関係を利用する(図24参照)。

<sup>1</sup> 2つの座標系の原点は同じ点にある。

<sup>2</sup> 置換反転群の厳密な設定では、分子固定座標系の原点は、分子の重心(molecular center of mass)ではなく核の重心(nuclear center of mass)にとる。このように原点をとることで、電子の運動エネルギーと核の運動エネルギーを分離することができる。

<sup>3</sup> 分子の重心は空間固定座標の原点に固定している。

<sup>4</sup> 英語では rovibronic coordinates。

<sup>5</sup> 当然ながら、空間固定座標も  $3n-3$  個の変数で構成されている。

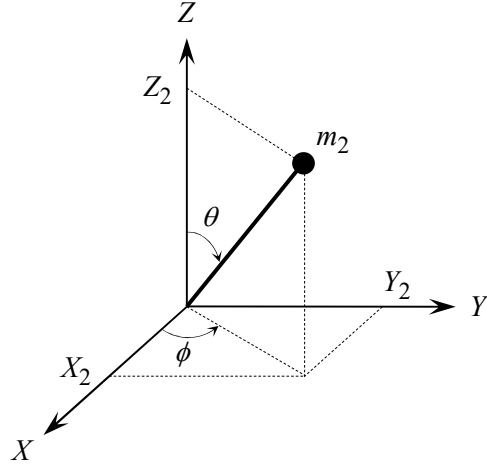


図24. 空間固定座標( $X, Y, Z$ )と回転座標( $\theta, \phi$ )

$$R = \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) \sqrt{X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2} \quad (159)$$

$$\cos \theta = \frac{Z_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2}} \quad (160)$$

$$\cos \phi = \frac{X_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2}} \quad (161)$$

$$\sin \phi = \frac{Y_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2}} \quad (162)$$

最初に、操作(12)による座標の変化を考えよう。操作(12)は核1と核2の空間固定座標を入れ替える操作であり、等核2原子分子の場合、 $X_1 = -X_2$ ,  $Y_1 = -Y_2$ ,  $Z_1 = -Z_2$ であるから、

$$(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2) \xrightarrow{(12)} (X_2, Y_2, Z_2, X_1, Y_1, Z_1) \quad (163)-1$$

$$= (-X_1, -Y_1, -Z_1, -X_2, -Y_2, -Z_2) \quad (163)-2$$

となる。この操作を  $R$  に施しても式(159)は変化しないので、

$$R \xrightarrow{(12)} R \quad (164)$$

である。

次に、操作(12)による Euler 角 ( $\theta, \phi$ ) の変化を考えよう。操作(163)を  $\cos \theta$  (式(160))に施すと、

$$\cos \theta = \frac{Z_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2}} \xrightarrow{(12)} \frac{-Z_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2}} = -\cos \theta \quad (165)$$

となる。 $\cos \phi$  (式(161))については、

$$\cos \phi = \frac{X_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2}} \xrightarrow{(12)} \frac{-X_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2}} = -\cos \phi \quad (166)$$

が得られ、 $\sin \phi$  (式(162))については、

$$\sin \phi = \frac{Y_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2}} \xrightarrow{(12)} \frac{-Y_2}{\sqrt{X_2^2 + Y_2^2}} = -\sin \phi \quad (167)$$

となる。式(165)と条件  $0 \leq \theta \leq \pi$  から、 $\theta$  の変換として

$$\theta \xrightarrow{(12)} \pi - \theta \quad (168)$$

が得られる。また、式(166)と式(167)から、 $\phi$  については

$$\phi \xrightarrow{(12)} \phi + \pi \quad (169)$$

となる。

つづいて、操作(12)による電子座標  $(x_i, y_i, z_i)$  の変化を考えよう。操作(12)により電子の空間固定座標  $(X_i, Y_i, Z_i)$  は変化しないが、Euler 角  $(\theta, \phi)$  が式(168)および式(169)に従って変化するので、電子座標  $(x_i, y_i, z_i)$  は操作(12)により変化する。式(158)を用いて表した  $x_i$  に操作(12) (つまり、式(168)および式(169))を施すと、

$$x_i = X_i \cos \theta \cos \phi + Y_i \cos \theta \sin \phi - Z_i \sin \theta \quad (170)-1$$

$$\downarrow (12)$$

$$X_i(-\cos \theta)(-\cos \phi) + Y_i(-\cos \theta)(-\sin \phi) - Z_i \sin \theta \quad (170)-2$$

$$= X_i \cos \theta \cos \phi + Y_i \cos \theta \sin \phi - Z_i \sin \theta \quad (170)-3$$

$$= x_i \quad (170)-4$$

となる。 $y_i$  は

$$y_i = -X_i \sin \phi + Y_i \cos \phi \quad (171)-1$$

$$\downarrow (12)$$

$$-X_i(-\sin \phi) + Y_i(-\cos \phi) \quad (171)-2$$

$$= -(-X_i \sin \phi + Y_i \cos \phi) \quad (171)-3$$

$$= -y_i \quad (171)-4$$

であり、 $z_i$  は

$$z_i = X_i \sin \theta \cos \phi + Y_i \sin \theta \sin \phi + Z_i \cos \theta \quad (172)-1$$

$$\downarrow (12)$$

$$X_i \sin \theta(-\cos \phi) + Y_i \sin \theta(-\sin \phi) + Z_i(-\cos \theta) \quad (172)-2$$

$$= -(X_i \sin \theta \cos \phi + Y_i \sin \theta \sin \phi + Z_i \cos \theta) \quad (172)-3$$

$$=-z_i \quad (172)-4$$

と変換される。これらをまとめて、操作(12)による変化として、

$$(R, \theta, \phi, x_i, y_i, z_i) \xrightarrow{(12)} (R, \pi - \theta, \phi + \pi, x_i - y_i, -z_i) \quad (173)$$

が得られる。

つづいて、操作 $E^*$ による座標の変化を考えよう。 $E^*$ は分子内の全粒子を原点に関して対称な位置に置き換える操作であるから、空間固定座標がすべて逆符号になる。つまり、

$$(X_i, Y_i, Z_i) \xrightarrow{E^*} (-X_i, -Y_i, -Z_i) \quad (174)$$

である。操作(174)を振動座標 $R$ に施しても不変( $R \xrightarrow{E^*} R$ )であることは容易にわかる。操作(174)は回転座標 $(\theta, \phi)$ について操作(12)と同じ変化をもたらすから、 $E^*$ による $\theta$ と $\phi$ の変化は $\theta \xrightarrow{E^*} \pi - \theta$ および $\phi \xrightarrow{E^*} \phi + \pi$ となる。電子座標 $(x_i, y_i, z_i)$ については、 $x_i, y_i, z_i$ の順に、

$$x_i = X_i \cos \theta \cos \phi + Y_i \cos \theta \sin \phi - Z_i \sin \theta \quad (175)-1$$

$$\downarrow E^*$$

$$-X_i(-\cos \theta)(-\cos \phi) - Y_i(-\cos \theta)(-\sin \phi) + Z_i \sin \theta \quad (175)-2$$

$$= -(X_i \cos \theta \cos \phi + Y_i \cos \theta \sin \phi - Z_i \sin \theta) \quad (175)-3$$

$$= -x_i \quad (175)-4$$

$$y_i = -X_i \sin \phi + Y_i \cos \phi \quad (176)-1$$

$$\downarrow E^*$$

$$X_i(-\sin \phi) - Y_i(-\cos \phi) \quad (176)-2$$

$$= -X_i \sin \phi + Y_i \cos \phi \quad (176)-3$$

$$= y_i \quad (176)-4$$

$$z_i = X_i \sin \theta \cos \phi + Y_i \sin \theta \sin \phi + Z_i \cos \theta \quad (177)-1$$

$$\downarrow E^*$$

$$-X_i \sin \theta(-\cos \phi) - Y_i \sin \theta(-\sin \phi) - Z_i(-\cos \theta) \quad (177)-2$$

$$= X_i \sin \theta \cos \phi + Y_i \sin \theta \sin \phi + Z_i \cos \theta \quad (177)-3$$

$$= z_i \quad (177)-4$$

となるから、これらをまとめて、操作 $E^*$ による変化として、

$$(R, \theta, \phi, x_i, y_i, z_i) \xrightarrow{E^*} (R, \pi - \theta, \phi + \pi, -x_i, -y_i, -z_i) \quad (178)$$

を得る。

操作(12)\*は2つの操作(12)と $E^*$ の積であるから、(12)の結果に $E^*$ を適用すればよい<sup>1</sup>。振動座標 $R$ は(12)にも $E^*$ にも不変であったから、(12)\*に対しても不変である。回転座標 $(\theta, \phi)$ については、

$$\theta \xrightarrow{(12)} \pi - \theta \xrightarrow{E^*} \pi - (\pi - \theta) = \theta \quad (179)$$

および

$$\phi \xrightarrow{(12)} \phi + \pi \xrightarrow{E^*} (\phi + \pi) + \pi = \phi + 2\pi \quad (180)$$

となるが、 $\phi + 2\pi$ は $\phi$ と同じ意味であるから、 $\theta$ と $\phi$ は操作(12)\*により変化しない。電子座標 $(x_i, y_i, z_i)$ については、

$$x_i \xrightarrow{(12)} x_i \xrightarrow{E^*} -x_i \quad (181)$$

$$y_i \xrightarrow{(12)} -y_i \xrightarrow{E^*} -y_i \quad (182)$$

$$z_i \xrightarrow{(12)} -z_i \xrightarrow{E^*} -z_i \quad (183)$$

となるから、以上まとめると、操作(12)\*による変化として、

$$(R, \theta, \phi, x_i, y_i, z_i) \xrightarrow{(12)^*} (R, \theta, \phi, -x_i, -y_i, -z_i) \quad (184)$$

が得られる。

以上で、3つの操作((12),  $E^*$ , (12)\*)の結果が判明したので、それぞれの操作の電子座標 $(x_i, y_i, z_i)$ 、回転座標 $(\theta, \phi)$ 、振動座標 $R$ への等価操作を考える。最初に、操作 $E^*$ の結果は式(178)

$$(R, \theta, \phi, x_i, y_i, z_i) \xrightarrow{E^*} (R, \pi - \theta, \phi + \pi, -x_i, -y_i, -z_i) \quad (185)$$

であり、電子座標の変化は分子の $yz$ 面での鏡映操作による変化に対応しているので、これを $\sigma_{yz}^E$ と書く。操作 $E^*$ は全粒子反転であるから、分子全体を核間軸( $z$ 軸)に垂直な軸まわりで $180^\circ$ 回転させ、その回転軸に垂直な面で鏡映させることと等価であるが、その鏡映面が分子の $yz$ 面であることが判明したから、分子全体を $180^\circ$ 回転させる軸は $x$ 軸になる<sup>2</sup>。したがって、回転座標 $(\theta, \phi)$ に関する等価操作を $C_{2x}^R$ と書く。

次に、操作(12)の結果である式(173)

$$(R, \theta, \phi, x_i, y_i, z_i) \xrightarrow{(12)} (R, \pi - \theta, \phi + \pi, x_i, -y_i, -z_i) \quad (186)$$

より、電子座標の変化は分子の $x$ 軸まわりに $180^\circ$ 回転する操作に対応しているので、これを $C_{2x}^E$ と書く。回転座標 $(\theta, \phi)$ の変化は操作 $E^*$ による変化と同じであるから、この場合も等価

<sup>1</sup> (12)と $E^*$ は可換であるから、作用させる順番は逆でもよい。

<sup>2</sup>  $X$ 軸ではないことに注意。 $x$ 軸は核間軸( $z$ 軸)に常に垂直である。

操作は  $C_{2x}^R$  である。

最後に、操作 (12)\* の結果である式(184)

$$(R, \theta, \phi, x_i, y_i, z_i) \xrightarrow{(12)^*} (R, \theta, \phi, -x_i - y_i, -z_i) \quad (187)$$

より、電子座標の変化は対称心反転操作による変化に対応しているから  $i^E$  と書く。回転座標  $(\theta, \phi)$  は不変であるから、等価操作は恒等操作  $E$  である。なお、振動座標  $R$  は、2原子分子の場合、どの操作によっても変化しないので、等価操作はすべて恒等操作  $E$  である。以上の等価操作をまとめたものが表24である。

## 文献

1. P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 2011. (ISBN: 978-0-19-954142-3) [4th ed. : 2005年発行 (ISBN: 978-0-19-972498-7)]
2. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950. (現行版 : G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger, Melbourne (FL), 1989.)
3. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1945. (現行版 : G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra*, Krieger, Melbourne (FL), 1991.)
4. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1966. (現行版 : G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger, Melbourne (FL), 1991.)
5. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955). (DOI: 10.1063/1.1740655)
6. D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 280 (1931). (DOI: 10.1103/RevModPhys.3.280)
7. K. Yamasaki, *J. Chem. Edu.* **68**, 574 (1991). (DOI: 10.1021/ed068p574)<sup>1</sup>
8. 日本原子力研究開発機構 核データ研究グループ「核データの表」  
[https://www.ndc.jaea.go.jp/NuC/index\\_J.html](https://www.ndc.jaea.go.jp/NuC/index_J.html)
9. G. Placzek, E. Teller, *Z. Physik* **81**, 209 (1933). (DOI: 10.1007/BF01338366)
10. E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **3**, 276 (1935). (DOI: 10.1063/1.1749653)
11. H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963). (DOI: 10.1080/00268976300100501)
12. P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd ed., NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 1998. (初版 : P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, Orland (FL), 1979.)
13. P. R. Bunker, P. Jensen, *Fundamentals of Molecular Symmetry*, IOP Publishing Ltd, Bristol, 2005.
14. J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **37**, 1433 (1962). (DOI: 10.1063/1.1733301)
15. J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **39**, 358 (1963). (DOI: 10.1063/1.1734253)
16. J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.* **43**, 1996 (1965). (DOI: 10.1139/p65-193)
17. H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley & Sons, London, 1975.
18. 大橋 信喜美「置換-反転群と分子内大振幅振動(第2版)」分子科学会(アーカイブス), AC0006, 2009年.  
[http://j-molsci.jp/archives/AC0006\\_2.pdf](http://j-molsci.jp/archives/AC0006_2.pdf)
19. 山崎 勝義「球対称点群(Kh)の直積と対称積・反対称積」漁火書店.  
[https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref21\\_product.pdf](https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref21_product.pdf)

<sup>1</sup> 文献7の訂正箇所：著者住所 (誤) Z-nocho → (正) 2-nocho, (誤) J+1 (p. 574右カラム) → (正) 2J+1

20. 山崎 勝義「発光スペクトル強度と励起分子数の関係」漁火書店.  
[https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref11\\_emission.pdf](https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref11_emission.pdf)
21. 山崎 勝義「Jahn–Teller 効果と Renner–Teller 効果の統一理解」漁火書店.  
[https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref16\\_JT\\_RT.pdf](https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref16_JT_RT.pdf)
22. H. Kanamori, Z. T. Dehghani, A. Mizoguchi, Y. Endo, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 173401 (2017).  
(DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.173401)
23. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」  
第3版, 講談社サイエンティフィク (2009年). (原著: E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B.  
Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M.  
Takami, A. J. Thor, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC Green Book, 3rd  
Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.)  
同書は下記 URL  
<http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf>  
からダウンロード可能。  
日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により  
[http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac\\_green\\_book\\_jp.pdf](http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf)  
からダウンロード可能。正誤表は  
<http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf>  
からダウンロード可能。
24. J. D. Swalen and J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1914 (1962). (DOI: 10.1063/1.1701290)
25. T. Furtenbacher, P. A. Coles, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, S. Yu, B. Drouin, R. Tóbiás, A. G.  
Császár, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 251, 107027 (2020).  
(DOI: 0.1016/j.jqsrt.2020.107027)
26. J. M. Dowling, *J. Mol. Spectrosc.*, **27**, 527 (1968). (DOI: 10.1016/0022-2852(68)90058-1)

## あとがき

線形分子に関して、核交換にもとづく核スピン統計の議論を分子分光学と結びつけた解説が、本書で紹介した Atkins と Herzberg による成書に記されています。Atkins の成書(文献1)の長所の1つは、同書の図10.15に他に類を見ない画期的な図が示されていることですが、parity の解説が周辺に記されていないのが残念な点です。一方、Herzberg の文献2~4は<sup>1</sup>、全粒子反転対称性(parity)を中心に解説を記しているため、parity にもとづく普遍的な光学遷移選択則を理解するためには有効ですが、直観的な図が示されていないため、空間固定座標系や分子固定座標系の対称操作による変換を理解することが難しく<sup>2</sup>、さらに、核交換の解説が parity の議論に付加的に記されているだけなので、核スピン統計の基本事項の理解が曖昧なままになる可能性があります<sup>3</sup>。

核スピン統計にもとづいて統計的重率を算出する作業は、実用的な面だけから見れば、核スピン量子数ごとの統計的重率が得られれば完了かもしれません。しかし、統計的重率の算出プロセスを詳細に眺めると、量子力学や群論の重要なキーワード「Pauli 原理、波動関数、対称操作、点群(molecular point group)、可約表現、既約表現、簡約、直積、…」によって組み上げられた見事な体系が目の前に広がります。さらに、分子の対称性の取扱いを点群から置換反転群に拡張すれば、点群の致命的な限界<sup>4</sup>を打ち破ってくれた Hougen と Longuet-Higgins という偉大な先達に感謝しつつ(同時に、置換反転群のテキストを著してくれた Bunker と Jensen にも頭を下げつつ)、置換と反転という2つの操作が織りなす Molecular symmetry group (MS)というシンプルかつエレガントかつパワフルな体系を堪能することができます。

置換反転群を「floppy な分子を扱える群論」と表現することが多いですが、Bunker が述べているように(文献12, Introduction)、「回転している分子を扱える群論」と表現する方が適切であると思います<sup>5</sup>。Bunker が同じ Introduction の中で紹介しているように、メタン( $\text{CH}_4$ )は  $T_d$  点群に属し、永久双極子モーメントをもたない分子なので、純回転スペクトルが観測できないと考えてしまいましたが、実際には、C-H 軸まわりの回転運動による遠心力で分子が歪み、双極子モーメントが生じることにより純回転スペクトルを観測することができ、その遷移構造を MS により解明することができます。すべての分子は回転すると歪むので、究極的に厳密な立場を貫くことで、『すべての分子は floppy である』という境地に至り、理解体系のパラダイムシフトを体験することができます。また、双極子遷移を実験的に観測する際、振電と回転を分離した選択則で眺めることが多いですが、すべての分子は常に振電回転関数を(分離することなく)身にまとい、『 $\Gamma^*$  (electric dipole representation)による遷移』に臨んでいるという認識は、置換反転群によって得られる快感の1つであると思います。本書によって、分子を眺める目の“分解能”が高くなることがあれば、望外の喜びです。

<sup>1</sup> 文献2~4は分子分光学の“バイブル”です。

<sup>2</sup> Atkins の解説にも空間固定座標系や分子固定座標系に関する記述はありませんが、直観的な図が示されていることで、操作による個々の波動関数の変換を明確にイメージすることができます。

<sup>3</sup> とはいえ、文献1~4が偉大な成書であることに疑いの余地はありません。

<sup>4</sup> 回転波動関数に鏡映・反転操作を施せないという大問題。(別の表現をすれば、点群の回転や鏡映などの対称操作は、分子の振電 Hamiltonian とは可換であるが、分子の完全な Hamiltonian とは可換でない、という問題。)

<sup>5</sup> 点群(MP)を適用するには、回転しても対称要素(軸や面)が維持されなければならないが、置換反転群(MS)の操作は同種粒子の置換と全粒子の反転のみであるから、軸や面の有無には関係がない。

## 雑感 – 1963年のパラダイムシフト –

分子分光学の歴史は長い。量子論の原理原則である Pauli 原理を最も近距離で扱う学問分野として、量子論の実証と発展に多大な貢献してきた。Herzberg の著書3冊にまとめられた膨大なデータと体系は科学の普遍的遺産と呼べるものである。しかし、Herzberg(の業績)があまりにも偉大すぎたためか、1963年<sup>1</sup>の Longuet-Higgins による置換反転群(permutation-inversion group)というパラダイムシフトは一部の研究者(特に、高分解能分子分光学研究者)にのみ認識され、利用されてきたように感じられる。置換反転群による molecular symmetry group(MS; 分子対称群<sup>2</sup>)は、それまでの molecular point group(MP; 点群)にもとづく群論と分子分光学の基本を完全に塗り替える概念であるにもかかわらず、その利点の一部である「nonrigid (floppy) な分子を扱える」「反転や内部回転する分子を扱える」ことが強調されすぎたために、「反転や内部回転をしない分子=rigid」という解釈をもたらし、遠心力でわずかに歪む程度の分子は rigid であり、置換反転群を適用する対象とはならない(わざわざ、置換反転群を適用する必要はない)という認識を生み出してしまったように思える。確かに、遠心力歪みは、その定数  $D$  の大きさが回転定数  $B$  の大きさに比べて数桁(多くは、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 程度)小さいために、微々たる構造変化として認識され、分子は基本的に剛体回転子で扱えばよいと認識されることが多い。しかし、たとえ小さな効果であっても、遠心力歪みは文字通り分子を変形し、非線形分子が属する点群を変えてしまう(=対称要素に変化が生じる)場合がある<sup>3</sup>。さらに、回転運動が Coriolis 相互作用により振動運動と相互作用したり、電子の軌道やスピン運動と相互作用したりすれば、Hamiltonian に新たな摂動項が加わり、MP の操作では Hamiltonian を不変に保つことができなくなるから、MP は回転している分子(の波動関数)を正しく扱うことができない。置換反転群(MS)を用いれば、分子がどれだけ回転しても、どれだけ変形しても、MP では取り扱えない回転波動関数を扱うことができ、振電回転遷移を  $\Gamma^*$  (electric dipole representation)と  $\Delta J = 0, \pm 1$ のみでシンプルに解釈できるにもかかわらず、多くのテキストで、MP にもとづく選択則を組み合わせた解釈や説明<sup>4</sup>が行われているのが不思議に思えるのは筆者の誤解であろうか<sup>5</sup>。レーザ技術の進歩とともにエネルギー分解能が向上し、回転スペクトルが(比較的)容易に観測できるようになった現在でも、MS にもとづく振電回転スペクトルの解説を記したテキストを見る機会は少ない。

Bunker and Jensen がその著書(本書文献12(初版), 2005年)の Introduction で記している、「置換反転群の重要性は、大振幅分子内運動をするアンモニアや  $\text{H}_2\text{O}$  クラスターのような nonrigid な分子の研究や分子の点群が変化する電子遷移の研究に利用できるということだけではなく、

<sup>1</sup> 置換反転群を応用した分光学研究の最初の論文は、Longuet-Higgins や Hougen の論文に先立つ T. Kasuya, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **56**, 1 (1962)といわれている。

<sup>2</sup> 日本語訳は不明。

<sup>3</sup> あとがきに記したように、永久双極子モーメントをもたないメタンでも純回転スペクトルが観測される。

<sup>4</sup> 電子状態や振動状態の分類や遷移選択則には点群の既約表現が用いられるが、回転状態の分類や遷移の議論では parity(+, -)や核交換対称性(s, a)が用いられ、振電回転状態を既約表現で扱う解説は多くない。

<sup>5</sup> Hougen と多くの共著論文を発表している大橋信喜美 氏は、文献18の中で「分子分光学研究者の中には、点群を用いて議論を展開する人も多く見られるが、大振幅振動を有しない半剛体分子(以後、普通の分子と呼ぶ)を取り扱う場合でも、波動関数の変換性などを正しく理解する際には、置換-反転群を用いての記述が明快であると考え」と述べている。

分子回転を考慮し、振電状態と同じように振電回転状態に適用できることである」という記述の前半部分の利点が強く認識され、Bunker が本当に強調したかった後半部分(振電回転状態に適用できる)が重視されていないように思える。いわゆる rigid な分子(大橋氏の言葉を借りれば“普通の分子”)への MS の適用が大いに普及することを願い、Bunker に敬意と感謝を示しつつ、文献12(初版)の Introduction の最終段落<sup>1</sup>を引用する。

The most important general idea that this book is designed to convey is that in molecular physics we use two types of symmetry: true symmetry and near symmetry. The molecular symmetry group is a group of true symmetry operations for an isolated molecule, whereas the molecular point group is a group of near symmetry operations. True symmetry is symmetry that remains when every detail in the molecule is considered, and near symmetry is the symmetry when certain details are neglected; for the molecular point group the small details that are neglected are the effects of molecular rotation. A true symmetry group is not “better”<sup>2</sup> than a near symmetry group in molecular applications, and it should be emphasized that the two types of groups complement each other. However, the molecular symmetry group provides a more fundamental and simpler vehicle for teaching group theory and its use in molecular spectroscopy than does the molecular point group.

M22の改訂に際して<sup>3</sup>

03/12/2020

---

<sup>1</sup> 文献12(第2版)には同じ文章が書かれていない。

<sup>2</sup> Bunker のなんと謙虚なことか。(筆者は better だと思います。)

<sup>3</sup> 「M22」は物理化学 Monograph シリーズ #22という意味です。

---

## 核交換操作と核スピン統計

---

1981年 10月 28日	初版第1刷
1982年 1月 22日	第2版第1刷
2012年 9月 1日	第3版第2刷
2018年 4月 22日	第4版第9刷
2019年 6月 9日	第5版第1刷
2020年 1月 19日	第6版第4刷
2020年 1月 26日	第7版第7刷
2020年 2月 9日	第8版第10刷
2020年 2月 16日	第9版第3刷
2020年 3月 1日	第10版第5刷
2020年 3月 8日	第11版第3刷
2020年 5月 31日	第12版第11刷
2023年 7月 30日	第13版第32刷
2024年 3月 24日	第14版第6刷
2025年 2月 2日	第15版第6刷

---

著者 山崎 勝義  
発行 漁火書店



---

印刷 ブルーコピー  
製本 ホッチキス

---