

# 11. 発光スペクトル強度と 励起分子数の関係

---

## 発光スペクトル強度と励起分子数の関係

---

### §1 回転発光スペクトル<sup>1</sup>強度と励起回転準位分子数

電子遷移スペクトルに含まれる1本の振動回転遷移( $v', J'$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J''$ )の発光強度(単位時間あたりの光子数: photons s<sup>-1</sup>)は, Einstein の  $A$  係数  $A_{v''J''}^{v'J'}$  (s<sup>-1</sup>)と発光準位にある分子数  $N_{v'J'}$  (無次元)の積で与えられる<sup>2</sup>。

$$A_{v''J''}^{v'J'} N_{v'J'} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{v'J', v''J''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |R_{v''J''}^{v'J'}|^2 N_{v'J'} \quad (1)$$

ここで,  $\tilde{\nu}_{v'J', v''J''}$  は回転線<sup>3</sup>の遷移波数,  $g_{J'}$  は発光回転準位の縮重度( $=2J'+1$ ),  $R_{v''J''}^{v'J'}$  は回転線の遷移双極子モーメントである<sup>4</sup>(正確には,  $|R_{v''J''}^{v'J'}|^2$  に電子状態まで含めて  $|R_{e''v''J''}^{e'v'J'}|^2$  と記すべきであるが, 以下では, 表記が煩雑になるのを避けるために,  $e''$  は略して  $R_{v''J''}^{v'J'}$  と記す)。 $|R_{v''J''}^{v'J'}|^2$  は, 電子, 振動, 回転の固有関数を独立に(全波動関数がそれらの積で)扱える近似のもとでは, 次式のように3つの因子に分離して表すことができる<sup>5</sup>。

$$|R_{v''J''}^{v'J'}|^2 = |R_e|^2 q_{v'v''} S_{J'J''} \quad (2)$$

$R_e$  は電子遷移双極子モーメント,  $q_{v'v''}$  は振動バンド<sup>6</sup>  $v'-v''$  の Franck-Condon 因子 (Franck-Condon factor),  $S_{J'J''}$  は回転線の Hönl-London 因子 (Hönl-London factor) であり, それぞれ(順に), 発光にかかわる上下準位の電子, 振動, 回転の固有関数によって決まる量である<sup>7</sup>(Hönl-London factor は Rotational line intensity factor あるいは Rotational line strength factor と呼ばれる。式(2)全体を Rotational line strength と呼ぶことが多いので, factor を付ける方がよい)。1つの( $i$  番目の)振動バンド  $v'-v''$  の中の単一回転線の発光強度  $I_{J'J''}$  は式(1)と式(2)から,

$$I_{J'J''} = A_{J'J''} N_{J'} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{J'J''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |R_e|^2 q_i S_{J'J''} N_{J'} \quad (3)$$

により表される<sup>8</sup>。これより, 励起回転準位分子数  $N_{J'}$  は

---

<sup>1</sup> 純回転発光スペクトルではなく, 振電回転発光スペクトルを対象とする。

<sup>2</sup> Einstein 係数については拙書(文献18)を参照。式については文献1, 第1章2節を参照。

<sup>3</sup> 1本の振電回転遷移によるスペクトルピークを回転線と呼ぶ。

<sup>4</sup> ここでは, (遷移)双極子モーメントが静電単位(cgs esu)で書かれている。したがって, 単位は esu cm = g<sup>1/2</sup> cm<sup>5/2</sup> s<sup>-1</sup> である。電磁気学の単位に関する詳細は拙書(文献4)を参照。

<sup>5</sup> 文献5, 第6章に素晴らしい解説がある。回転遷移, 振動遷移, 電子遷移を統一的に理解するための解説を本書の付録3に記した。

<sup>6</sup> 振動バンドは  $v'-v''$  あるいは ( $v', v''$ ) により表記する(最近は後者の表記を多く見かけるが, 本書では前者の表記を採用する)。

<sup>7</sup> Hönl-London 因子は遷移にかかわる電子状態にも依存する。

<sup>8</sup> 正確には, 電子遷移双極子モーメント  $R_e$  は核間距離に(あまり強くはないが)依存し, 結果として  $v', v''$  に依存する。このことを電子遷移双極子モーメントの  $r$ -centroid 依存性と呼ぶ。 $r$ -centroid については付録3に説明を記す。

$$N_{J'} = \left( \frac{3h}{64\pi^4} \right) \frac{g_{J'}}{\tilde{\nu}_{JJ''}^3 |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''}} I_{JJ''} \propto \frac{g_{J'}}{\tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''}} I_{JJ''} \quad (4)$$

により算出できる。

## §2 振動発光スペクトル<sup>1</sup>強度と励起振動準位分子数

通常、1つの振動バンドの中に複数の回転線が含まれるから、1つの振動バンドの波数の関数としてのスペクトルは、選択則で結ばれる  $J'$  から  $J''$  への遷移について式(3)の和をとった次式で表される。

$$\sum_{J'} \sum_{J''} I_{JJ''} = \sum_{J'} \sum_{J''} \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} \quad (5)$$

横軸を波数として式(5)を図に描くと、波数  $\tilde{\nu}_{JJ''}$  に式(3)

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} \quad (6)$$

の高さの回転線が現れる(図1(a))。式(5)は回転線の広がり(幅)を考えていないが、実際には、均一幅や不均一幅など様々な要因により広がりが生じるから<sup>2</sup>(図1(b))、この広がりを表す関数<sup>3</sup>を  $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$  で表す。 $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$  は、波数空間での積分値が1に規格化されている分布関数であり、いかなる  $J', J''$  についても

$$\int_0^\infty a_{JJ''}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1 \quad (7)$$

が成立する(式(7)の場合、 $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$  の単位は  $(\text{cm}^{-1})^{-1} = \text{cm}$  である)。式(6)で表される回転線 ( $J' - J''$ ) について広がりを考慮した振動バンドの形は

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (8)$$

で与えられ、選択則で結ばれる  $J'$  と  $J''$  の集合である1つの振動バンドの形は、

すが、本書では  $\mathbf{R}_e$  の  $r$ -centroid 依存性は無視する。

<sup>1</sup> 赤外の振動回転発光スペクトルではなく、可視・紫外の振電回転発光スペクトルを対象とする。

<sup>2</sup> 均一幅としては、有限の寿命があることによる広がり(natural broadening)、分子衝突による広がり(collision (または pressure) broadening)などがあり、不均一幅としては、ドップラー広がり(Doppler broadening)が典型例である。

<sup>3</sup> 波形関数(lineshape function)と呼ばれる。

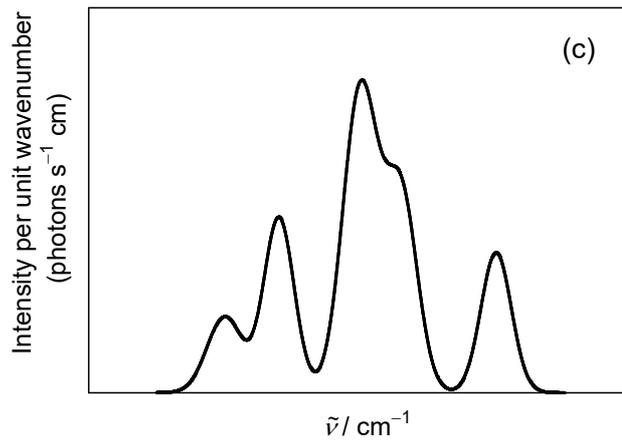
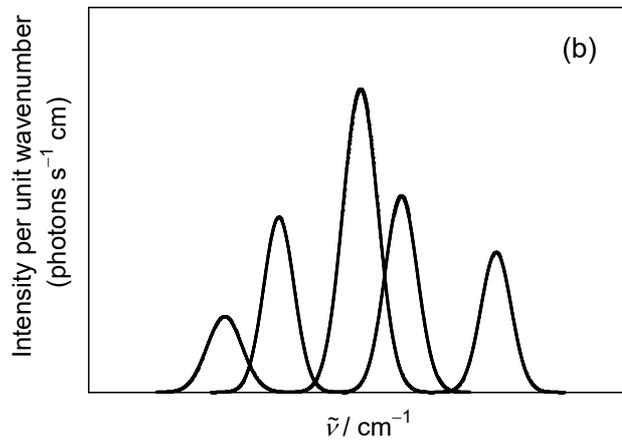
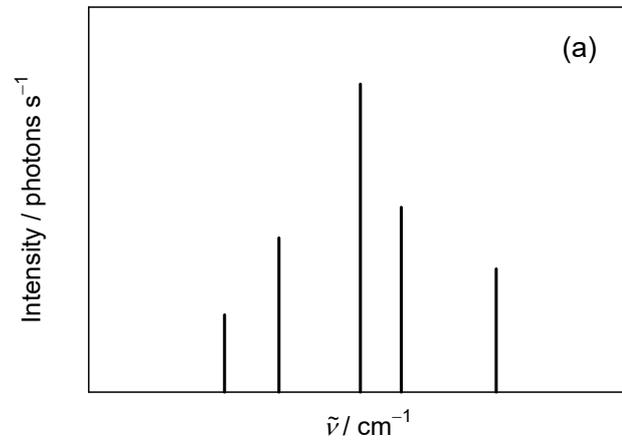


図1. 回転線の幅と重なりの影響

$$\sum_{J'} \sum_{J''} \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (9-1)$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \sum_{J''} \frac{\tilde{\nu}_{JJ''}^3}{g_{J'}} S_{JJ''} N_{J'} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (9-2)$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left[ \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \left( \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \right) \right] \quad (9-3)$$

で与えられる(図1(c))。  $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$  の単位が  $(\text{cm}^{-1})^{-1} = \text{cm}$  であるから、式(8) ~ (9)は単位波数あたりの発光強度( $\text{photons s}^{-1} (\text{cm}^{-1})^{-1} = \text{photons s}^{-1} \text{cm}$ )を表している。式(9)-3で表される波形全体(つまり、図1(c))を  $\phi(\tilde{\nu})$  で表し、

$$\phi(\tilde{\nu}) = \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left[ \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \left( \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \right) \right] \quad (10)$$

とする<sup>1</sup>。

次に、1つの振動バンド(全体)の発光強度( $\text{photons s}^{-1}$ )を考える。式(10)に  $d\tilde{\nu}$  をかけたもの

$$\phi(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left[ \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \left( \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \right) \right] d\tilde{\nu} \quad (11)$$

は  $\tilde{\nu} \sim \tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$  の波数幅の発光強度(単位時間あたりの発光光子数,  $\text{photons s}^{-1}$ )であるから、注目している1つの振動バンド( $i$ )について式(11)を積分すれば、振動バンド  $i$  の発光強度( $\text{photons s}^{-1}$ )が得られる。式(11)を積分すると、

$$\int_i \phi(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_i \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left[ \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \left( \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \right) \right] d\tilde{\nu} \quad (12)$$

となるが、振動バンドのピーク波数<sup>2</sup>に比べて回転線の線幅が十分小さければ、 $\tilde{\nu}_{JJ''}$  を振動バンドのピーク波数  $\tilde{\nu}_i$  で置き換え( $\tilde{\nu}_{JJ''} \cong \tilde{\nu}_i$ )、式(12)の右辺を次のように変形することができる。その結果、1つの振動バンドの発光強度(図1(c)のスペクトルの面積)を与える式として次式を得る。

$$\int_i \phi(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left[ \left( \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \sum_{J''} S_{JJ''} \right) \int_i a_{JJ''}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \right] \quad (13-1)$$

<sup>1</sup> 当然ながら、 $\phi(\tilde{\nu})$  の単位は  $\text{photons s}^{-1} \text{cm}$  (単位波数あたりの発光強度)である。

<sup>2</sup> ピークでなくても、band origin ( $v', J' = 0$  と  $v'', J'' = 0$  のエネルギー差)あるいは band head(回転線の折り返しによって複数のピークが重なり、強度が強くなる位置)の波数でもよい。

$$= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left( \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \sum_{J''} S_{JJ''} \right) \quad (\because \text{式(7)}) \quad (13)-2$$

回転線をすべて線スペクトルとして扱った式(5)と、回転線の広がり を考慮した式(10)が与える振動バンドの形は異なるが、式(5)で表される幅のない回転線からなる振動バンドの全発光強度(式(5))の値は、線幅を考慮した式(10)を積分して得られた式(13)の値に等しい。

つづいて、線形分子(典型例は2原子分子)の許容電子遷移に対する Hönl–London 因子の sum rule<sup>1</sup>

$$\sum_{J''} S_{JJ''} = [2 - \delta_{(\Lambda'+\Lambda''),0}] (2S+1)(2J'+1) \quad (14)-1$$

$$= [2 - \delta_{(\Lambda'+\Lambda''),0}] (2S+1) g_{J'} \quad (14)-2$$

を式(13)-2に代入すると<sup>2</sup>,

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left( \frac{N_{J'}}{g_{J'}} \sum_{J''} S_{JJ''} \right) \quad (15)-1$$

$$= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i [2 - \delta_{(\Lambda'+\Lambda''),0}] (2S+1) \sum_{J'} N_{J'} \quad (15)-2$$

$$= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i [2 - \delta_{(\Lambda'+\Lambda''),0}] (2S+1) N_{v'} \quad (15)-3$$

が得られる。  $N_{v'}$  は1つの振動バンドの上位振動準位  $v'$  にある総分子数である。以上より、注目している振動バンドの発光強度(photons  $s^{-1}$ )は、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i [2 - \delta_{(\Lambda'+\Lambda''),0}] (2S+1) N_{v'} \quad (16)$$

で与えられる。振動バンド(つまり  $i$ )に依存しないパラメータを定数  $C_0$  としてまとめると、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = C_0 \tilde{\nu}_i^3 q_i N_{v'} \quad (17)$$

と書ける。これより、上位振動準位分子数  $N_{v'}$  は次式

$$N_{v'} = \frac{1}{C_0} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (18)$$

<sup>1</sup> Hönl–London 因子の sum rule については付録5を参照。

<sup>2</sup> ここで、 $\Lambda$  は電子の軌道角運動量の分子軸に沿う成分を表す量子数、 $S$  はスピン量子数である。これらは、特定の電子遷移を考える限り、振動バンドによらず一定値である。

により表される。1つの振動バンドの発光で放出される光子を実験ですべて検出することは容易ではないので、式(18)の第3式のように  $N_{\nu}$  に比例する量を決定することが多い。

### §3 波数スペクトルから波長スペクトルへの変換

前節までは波数空間で議論したが、発光スペクトルは、波数空間よりも波長空間で観測されることが多い(分光器を用いる場合、波長の関数としてスペクトルを観測することが多い)。そこで、波数と波長の関係

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (19)$$

から得られる、

$$d\tilde{\nu} = -\frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (20)$$

を利用して、式(18)の右辺の積分を波長を変数とする表記に書き換えると、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_i \varphi(1/\lambda) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (21)$$

となる(式(19)の  $\tilde{\nu}$  と  $\lambda$  の逆数関係により右辺の積分の方向が左辺と逆になるが、式(20)の負号によりその逆転は解消される)。ここで注意すべきことは、式(21)右辺の  $\varphi(1/\lambda)$  は、波長空間におけるスペクトルの形を与えるものではなく、単に  $\varphi(\tilde{\nu})$  の中の波数( $\tilde{\nu}$ )の文字を波長( $1/\lambda$ )に置き換えただけである点である<sup>1</sup>。1つの振動バンドを波数の関数として観測しても波長の関数として観測しても、そのバンドの強度(photons s<sup>-1</sup>)は同じであるから<sup>2</sup>、波長空間での(正しい)スペクトルの形を表す関数を  $\phi(\lambda)$  と書くと<sup>3</sup>、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_i \varphi(1/\lambda) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \equiv \int_i \phi(\lambda) d\lambda \quad (22)$$

が成立し、

$$\phi(\lambda) = \varphi(1/\lambda) \frac{1}{\lambda^2} \quad (23)$$

となる。式(23)は、波数空間で観測したスペクトル  $\varphi(\tilde{\nu})$  を波長空間で観測したとき、もとの  $\varphi(\tilde{\nu})$  の横軸を波長に変えて描いたもの  $\varphi(1/\lambda)$  にはならず<sup>4</sup>、 $\varphi(1/\lambda)$  の図に  $1/\lambda^2$  の重みを付けたものになることを意味している。くどいようであるが、波数空間から波長空間に変換する

<sup>1</sup> 縦軸方向の大きさはそのままにしておいて、横軸だけを逆数に変換したものであり、プロットソフトにおいて、 $x$  軸の値を逆数 ( $1/x$ ) に置き直して描いただけものに相当する。

<sup>2</sup> 1つの振動バンドとして発せられた光子の総数が、観測者が描くスペクトル図の横軸によって変わらないのは当然である。

<sup>3</sup> 通常は、この関数を  $\varphi(\lambda)$  と書くが、ここでは混乱を避けるためにあえて  $\phi(\lambda)$  と書いた。

<sup>4</sup>  $\tilde{\nu} \rightarrow 1/\lambda$  だけで座標の変換を行ったように考えがちであるが、正しい変換になっていない。 $\varphi(1/\lambda)$  という関数は(例えば、プロットソフトによって)人為的に作られる関数であり、実体のない観測不可能な関数である。自然界は波長空間においては  $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$  として挙動している。

ことは、 $\varphi(\tilde{\nu})$  から  $\varphi(1/\lambda)$  を作るのではなく、 $\varphi(\tilde{\nu})$  から  $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$  を作ることである。以下で、変数変換の具体例を2つ示す。

### 【具体例1】

図2に示したように、波数空間において出現波数が2倍異なる( $\tilde{\nu}_b = 2\tilde{\nu}_a$ )同じ形(広がり)をした同じ高さの2つの振動バンド a と b があるとする[図2(A)]。これらのバンドを波長空間で観測した図を描こうとして横軸を逆数に変えると  $\varphi(1/\lambda)$  となり、バンド b の広がり a の広がり1/4になるが[図2(B)]、これでは、波長空間における2つのバンドの強度比が異なってしまふ(バンド b の強度(面積)が a の1/4になってしまう)。波長空間での正しいスペクトルを得るためには、式(23)に従って  $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$  の形にする必要があり、バンド b の高さがバンド a の高さの4倍になることで[図2(C)]<sup>1</sup>、両者の強度(=面積つまり光子数)が等しくなり、波数空間での強度比が波長空間でも維持される。

もう1点、(図では変化が小さくてよくわからないが)図2(A)の  $\varphi(\tilde{\nu})$  のピークに対応する波数を  $\tilde{\nu}_0$  とするとき、 $\tilde{\nu}_0$  に対応する波長(=  $1/\tilde{\nu}_0$ )は、図2(C)の  $\phi(\lambda)$  のピークには対応していないことに注意する必要がある。 $\phi(\lambda)$ 、つまり  $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$  のピークは波長による微分が0になるところであり、

$$\frac{d\phi(\lambda)}{d\lambda} = \left[ \frac{d\varphi(1/\lambda)}{d(1/\lambda)} \frac{d(1/\lambda)}{d\lambda} \right] \frac{1}{\lambda^2} + \varphi(1/\lambda) \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (24-1)$$

$$= \frac{d\varphi(1/\lambda)}{d(1/\lambda)} \left( -\frac{1}{\lambda^2} \right) \left( \frac{1}{\lambda^2} \right) + \varphi(1/\lambda) \left( -\frac{2}{\lambda^3} \right) \quad (24-2)$$

$$= -\frac{1}{\lambda^4} \frac{d\varphi(\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} - \frac{2}{\lambda^3} \varphi(\tilde{\nu}) = 0 \quad (24-3)$$

したがって、

$$\frac{d\varphi(\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} + 2\lambda\varphi(\tilde{\nu}) = 0 \quad (25)$$

を満たす  $\lambda$  である。左辺第1項は、波数空間でのピーク( $\tilde{\nu}_0$ )に対応する波長  $\lambda_0 (= 1/\tilde{\nu}_0)$  で0であるが、その波長で第2項は0ではないので、 $\lambda_0 = 1/\tilde{\nu}_0$  は式(25)を満足しない。したがって、波数空間で描かれたスペクトルのピーク波数  $\tilde{\nu}_0$  に対応する波長  $\lambda_0$  は波長空間でのピーク波長と一致しない<sup>2</sup>。式(25)の左辺第2項は常に正であるから、式(25)が成立するためには第1項が負でなければならない。 $\varphi(\tilde{\nu})$  の微分[図2(A)のスペクトルの勾配]が負になるのは、ピーク波数( $\tilde{\nu}_0$ )よりも高波数(=短波長)側であるから、 $\phi(\lambda)$ 、つまり、 $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$  のピークは  $\lambda_0 = 1/\tilde{\nu}_0$  よりも(ほんの少しではあるが)短波長にシフトすることになる。したがって、対象分子のエネルギー準位に関する情報を正確に得ようとするときは、波数空間でのピークを用いなければならない。

<sup>1</sup> あるいは、a の高さを b の高さの1/4にする。

<sup>2</sup> この不一致は、スペクトルが幅広いときほど顕著になる。

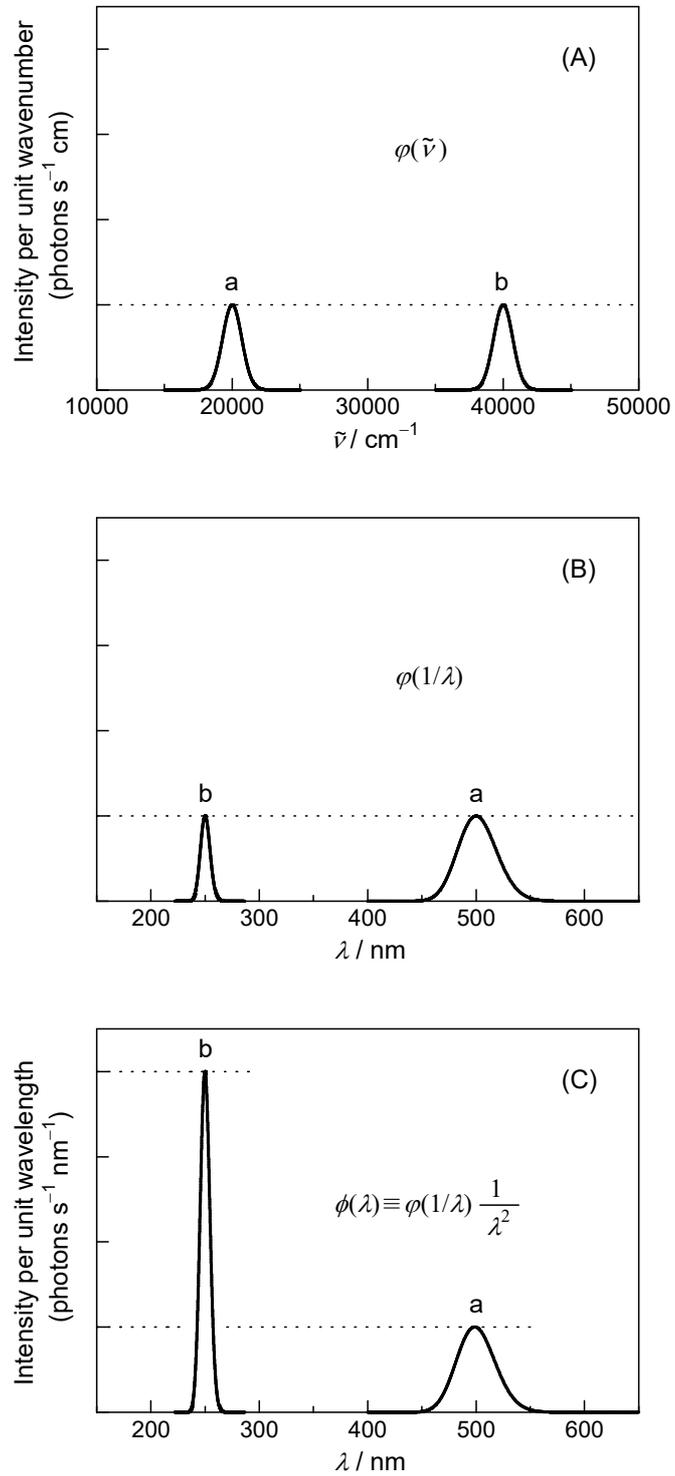


図2. 波数スペクトルから波長スペクトルへの変換

【具体例2】

Planck の黒体輻射のエネルギー密度分布式はほとんどの教科書に振動数を用いて以下のよう  
に書かれている。

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (26)$$

この式の単位は、 $\text{J m}^{-3} \text{s}$  つまり  $\text{J m}^{-3} (\text{s}^{-1})^{-1}$  であり、単位振動数、単位体積あたりの光の  
エネルギーを表している。「単位振動数あたり」という表現が理解しにくければ、両辺に  
 $d\nu$  を掛けた量  $\rho(\nu)d\nu$  が  $\nu \sim \nu + d\nu$  の振動数幅をもつ単位体積あたりのエネルギー( $\text{J m}^{-3}$ )に  
なると考えればわかりやすい。式(26)の変数を振動数から波長に書き換えるとどうなるか考  
えてみよう。振動数と波長の関係は

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (27)$$

であるから、式(26)に式(27)を代入すると

$$\rho(c/\lambda) = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (28)$$

が得られる。式(28)の右辺の変数がすべて波長になっているので、式(28)が波長で表したエ  
ネルギー密度であると考えてしまいがちであるが、それは誤りである。つまり、式(28)は波  
長で表現した正しい Planck の輻射公式にはなっていない。式(28)が正しくないことは単位を  
見ても明らかであり、波長を変数として書かれるエネルギー密度分布式は単位波長、単位体  
積あたりのエネルギー  $\text{J m}^{-3} \text{m}^{-1}$  つまり  $\text{J m}^{-4}$  という単位をもつはずであるが、式(28)の単  
位は  $\text{J m}^{-3} \text{s}$  のままである。変数を変えても記述される対象の物理的な状態は同じであるか  
ら、波長で表現したエネルギー密度分布式を  $h(\lambda)$  と書くと<sup>1</sup>、式(22)と同様に

$$\int \rho(\nu) d\nu = \int \rho(c/\lambda) \left( \frac{c}{\lambda^2} \right) d\lambda \equiv \int h(\lambda) d\lambda \quad (29)$$

となる<sup>2</sup>。これより

$$h(\lambda) = \rho(c/\lambda) \frac{c}{\lambda^2} \quad (30)$$

が成立し、波長で表現した正しい Planck の輻射公式として

$$h(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (31)$$

を得る。式(31)は  $\text{J m}^{-4}$  の単位をもっており、確かに、単位波長、単位体積あたりのエネ  
ルギーを表している。

<sup>1</sup> 通常、この分布式を  $\rho(\lambda)$  と書くが、ここでは混乱を避けて  $h(\lambda)$  と書いた。

<sup>2</sup> ここでも、 $\nu$  と  $\lambda$  が逆数関係にあることから中辺の積分において積分の上限下限が逆転するように思われるか  
もしれないが、 $d\nu = -(c/\lambda^2)d\lambda$  の負号により逆転は解消される。

話を元に戻して、式(17), (22)より

$$\int_i \phi(\lambda) d\lambda = C_0 \frac{q_i}{\lambda_i^3} N_{v'} \quad (32)$$

が得られるから、 $N_{v'}$ は、

$$N_{v'} = \frac{1}{C_0} \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i \phi(\lambda) d\lambda \propto \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i \phi(\lambda) d\lambda \quad (33)$$

で与えられる。

現実のスペクトルは有限の波長分解能を有する検出系で観測される。したがって、実測スペクトルは、いかなる場合でも、波長空間での一種のスリット関数による変形を受けたものになっている。検出系のスリット関数を  $g(\lambda)$  と書くと、実際に観測されるスペクトル波形  $f(\lambda)$  は、 $\phi(\lambda)$  の  $g(\lambda)$  によるたたみ込み(convolution)積分で与えられる。

$$f(\lambda) = \int_i \phi(x) g(\lambda - x) dx \quad (34)$$

分解能が極めて高く、スリット関数が  $\delta$  関数で置き換えられるような場合には、

$$f(\lambda) \approx \int_i \phi(x) \delta(\lambda - x) dx = \phi(\lambda) \quad (35)$$

となるから、 $\phi(\lambda)$  そのもの(と見なせるもの)がスペクトルとして観測できる。実測されるスペクトル  $f(\lambda)$  は、(真の、ただし厳密には観測することができない)  $\phi(\lambda)$  とは異なる形をしているが、分解能が極端に低くない限り、面積強度には近似的に比例関係が成立する。つまり、

$$\int_i f(\lambda) d\lambda \approx C_1 \int_i \phi(\lambda) d\lambda \quad (36)$$

ここで、 $C_1$ は装置定数であり、振動バンドには依存しない。したがって、異なる振動バンド ( $i$  と  $j$ ) の面積に対して

$$\frac{\int_i f(\lambda) d\lambda}{\int_j f(\lambda) d\lambda} \approx \frac{C_1 \int_i \phi(\lambda) d\lambda}{C_1 \int_j \phi(\lambda) d\lambda} = \frac{\int_i \phi(\lambda) d\lambda}{\int_j \phi(\lambda) d\lambda} \quad (37)$$

が成立するから、 $C_1$ が未知であっても、実測スペクトル上の面積比(左辺)は、振動バンド間の強度比(右辺)に対応する。そこで、式(36)を式(33)に代入すると、

$$N_{v'} \approx \frac{1}{C_0 C_1} \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i f(\lambda) d\lambda \propto \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i f(\lambda) d\lambda \quad (38)$$

となり、 $N_{v'}$ に比例する量が波長空間で(有限の分解能をもつ)装置を用いて観測したスペク

トルの面積から得られる。

## 付録1. 波長スペクトル → 波数スペクトル

波長空間での実測スペクトル  $f(\lambda)$  を波数空間に変換すると<sup>1</sup>, 式(21)の逆パターンとして,

$$\int_i f(\lambda) d\lambda = \int_i f(1/\tilde{\nu}) \frac{1}{\tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu} \quad (39)$$

が成立する。式(39)は, 正しい変数変換( $\lambda \rightarrow \tilde{\nu}$ )は,  $f(\lambda)$  の図の横軸を逆数に置き換えてから( $f(\lambda) \rightarrow f(1/\tilde{\nu})$ ), 新しい横軸( $\tilde{\nu}$ )の逆数の2乗に比例する重み( $1/\tilde{\nu}^2$ )を付けて描くことを意味している。このように正しく変数変換されたスペクトル図は波数空間でのスペクトル強度関数  $k(\tilde{\nu})$  を与え, 式(22)と同様に,

$$\int_i f(\lambda) d\lambda = \int_i f(1/\tilde{\nu}) \frac{1}{\tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu} = \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (40)$$

が成立する。したがって, 正しく波数空間に描き直されたスペクトル図を使えば, 式(38), (40)より, 次式で励起状態分子数  $N_{v'}$  を計算できる(当然ながら, 式(41)は式(18)と同じ)。

$$N_{v'} = \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (41)$$

(以下は誤った変数変換の例)

波長空間から波数空間への変換を  $f(\lambda) \rightarrow f(1/\tilde{\nu})$  だけで完了したと勘違いしてしまった場合には, 式(41)を計算しているつもりが,

$$N_{v'} = \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i f(1/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^2 d\tilde{\nu} \quad (42)$$

となり, 1つの振動バンド内での  $\tilde{\nu}^2$  の変化が小さい( $\tilde{\nu}^2$  が定数とみなせる)として,

$$N_{v'} = \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (43)$$

という式で  $N_{v'}$  を評価してしまうことになる。つまり, 式(41)を計算しているつもりで, うっかり

$$N_{v'} \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i f(1/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (44)$$

としてしまうと, 波数による補正因子の部分に2乗分の違いが生じるので注意を要する。

<sup>1</sup> 本文の議論で, 強度分布を表現する空間(座標)にかかわらず, 実測スペクトルから  $N_{v'}$  が得られることがわかったので, 波長で観測したデータを無理に波数に変換する必要はない。しかし, 遷移エネルギーを決定する場合は波数空間で扱うべきであり, 波長空間で測定したスペクトルを波数空間に置き換える場合があるので, 付録として記しておく。

付録2.  $v''$ -progression<sup>1</sup>( $v''$ -プログレッション)強度と  $N_{v'}$  の関係

式(16)が1つの振動バンド( $v'-v''$ )を表していることを明示するための添字を書き加えると,

$$\int_{v'v''} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{v'v''}^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_{v'v''} (2 - \delta_{0, A'+A''}) (2S+1) N_{v'} \quad (45)$$

となる。ここで、右辺の

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{v'v''}^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_{v'v''} (2 - \delta_{0, A'+A''}) (2S+1) \quad (46)$$

の部分は、1つの振動バンド  $v'-v''$  の Einstein  $A$  係数  $A_{v'v''}$  と定義することができるから(式(1), (2)), 式(45)は

$$\int_{v'v''} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = A_{v'v''} N_{v'} \quad (47)$$

と書ける。さらに下位振動準位  $v''$  について両辺の和をとると,

$$(\text{左辺}) \rightarrow \sum_{v''} \int_{v'v''} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{v'} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (48)$$

$$(\text{右辺}) \rightarrow \sum_{v''} A_{v'v''} N_{v'} = A_{v'} N_{v'} \quad (49)$$

となり,

$$\int_{v'} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = A_{v'} N_{v'} \quad (50)$$

が成立する。この式の左辺は、単一振動準位  $v'$  からの発光分光スペクトル( $v''$ -progression)の全面積強度に対応している。また、右辺の  $A_{v'}$  は振動準位  $v'$  の Einstein  $A$  係数、つまり輻射減衰過程の速度定数( $s^{-1}$ )であり、輻射寿命の逆数に等しい<sup>2</sup>。式(50)より得られる

$$N_{v'} = \frac{1}{A_{v'}} \int_{v'} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (51)$$

から、発光スペクトルの面積強度を輻射減衰速度定数で割ることで、励起振動準位の占有数(の相対値)を得ることができる<sup>3</sup>。式(45)の右辺は波数スペクトルとしての面積強度で書かれているが、式(22)に示したように、波長スペクトルでも面積強度は同じであるから、

$$N_{v'} = \frac{1}{A_{v'}} \int_{v'} \phi(\lambda) d\lambda \quad (52)$$

<sup>1</sup>  $v''$ -progression は、単一振動準位  $v'$  から下位振動準位  $v'' = 0, 1, 2, \dots$  への遷移であり、 $v'$ -progression は、単一振動準位  $v''$  から上位振動準位  $v' = 0, 1, 2, \dots$  への遷移を意味する。

<sup>2</sup> 1つの振動バンド  $v'-v''$  を分光器やバンドパスフィルターで選択的に検出して、励起状態の寿命を計測しても、得られた寿命の逆数は、観測した1つのバンドの Einstein  $A$  係数  $A_{v'v''}$  ではなく、励起状態の Einstein  $A$  係数  $A_{v'}$  である(したがって、実験的には、 $A_{v'}$  を決定する方が  $A_{v'v''}$  を決定するよりも容易である)。

<sup>3</sup> 実験で、振動準位  $v'$  からの  $v''$ -progression にあたる全光子を検出することは困難であるから、通常は、 $N_{v'}$  に比例する量が得られる。

と書くこともできる。

### 付録3. 回転, 振動, 電子遷移の遷移双極子モーメント

分子による光吸収と発光の効率は, 分子の遷移双極子モーメント(ベクトル)  $\mathbf{R}$  の大きさの2乗  $|\mathbf{R}|^2$  に比例する(式(1))。遷移双極子モーメントは, 遷移にかかわる2つの量子状態( $\psi'$  および  $\psi''$ ) で双極子モーメント演算子  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  をはさんで積分した量であり, 次式で表される<sup>1</sup>。

$$\mathbf{R} = \int \psi'^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi'' d\tau \quad (53)$$

双極子モーメント演算子は分子内の特定の方向を向くベクトルであり, 分子固定座標  $(x, y, z)$  で次のように表される。

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\mu}_x \mathbf{e}_x + \hat{\mu}_y \mathbf{e}_y + \hat{\mu}_z \mathbf{e}_z = \sum_i \hat{\mu}_i \mathbf{e}_i \quad (54)$$

ここで,  $\hat{\mu}_i$  は双極子モーメント演算子の分子固定  $i$  軸方向の成分,  $\mathbf{e}_i$  は分子固定  $i$  軸方向の単位ベクトルである。 $\mathbf{R}$  は  $x, y, z$  軸方向の成分  $R_x, R_y, R_z$  を用いて

$$\mathbf{R} = R_x \mathbf{e}_x + R_y \mathbf{e}_y + R_z \mathbf{e}_z = \sum_i R_i \mathbf{e}_i \quad (55)$$

と表すことができ, 成分  $R_i$  は

$$R_i = \int \psi'^* \hat{\mu}_i \psi'' d\tau \quad (i = x, y, z) \quad (56)$$

で与えられる。光吸収も発光も観測は空間固定座標<sup>2</sup>  $(X, Y, Z)$  で行われるから, 観測される遷移双極子モーメントは

$$\mathbf{R} = R_X \mathbf{e}_X + R_Y \mathbf{e}_Y + R_Z \mathbf{e}_Z = \sum_j R_j \mathbf{e}_j \quad (57)$$

となり(どの座標系で見ても, 遷移双極子モーメント  $\mathbf{R}$  自体は同じである), 各成分は

$$R_j = \int \psi'^* \hat{\mu}_j \psi'' d\tau \quad (j = X, Y, Z) \quad (58)$$

で表される。ここで,  $\hat{\mu}_j$  は双極子モーメント演算子の空間固定  $j$  軸方向の成分である。分子固定座標  $(x, y, z)$  と空間固定座標  $(X, Y, Z)$  の  $x$  軸と  $X$  軸,  $y$  軸と  $Y$  軸,  $z$  軸と  $Z$  軸がすべてピッタリ重なっているとは限らないから, 座標軸相互の配向(なす角)を考慮する必要がある<sup>3</sup>。空間固定  $j$  軸と分子固定  $i$  軸の方向余弦<sup>4</sup> を  $\alpha_{ji}$  とすると,

$$\mathbf{e}_i = \alpha_{Xi} \mathbf{e}_X + \alpha_{Yi} \mathbf{e}_Y + \alpha_{Zi} \mathbf{e}_Z = \sum_j \alpha_{ji} \mathbf{e}_j \quad (59)$$

<sup>1</sup> 正確には, 双極子近似のもとでこのように表される, というべきである。詳細は文献9を参照。

<sup>2</sup> 実験室座標とも呼ばれる。

<sup>3</sup> たとえば, 光吸収の場合, 照射する光の電場ベクトルを  $\mathbf{E}$  とすると遷移確率は  $(-\mathbf{E} \cdot \mathbf{R})^2 = (E_X R_X + E_Y R_Y + E_Z R_Z)^2$  に比例する( $(-\mathbf{E} \cdot \mathbf{R})^2 = (E_X R_x + E_Y R_y + E_Z R_z)^2$  ではない)。

<sup>4</sup> 方向余弦(direction cosine)とは, 2つの軸(ベクトル, 方向)のなす角度の余弦(cos)である。つまり,  $\mathbf{e}_j$  と  $\mathbf{e}_i$  のなす角度を  $\theta$  とすると,  $(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_i) = |\mathbf{e}_j| |\mathbf{e}_i| \cos \theta = \cos \theta = \alpha_{ji}$  である。

と表されるから、式(59)を式(55)に代入し、式(55)が式(57)に等しいことを利用すると、

$$\sum_i R_i \mathbf{e}_i = \sum_j \sum_i R_i \alpha_{ji} \mathbf{e}_j = \sum_j R_j \mathbf{e}_j \quad (60)$$

となるから、

$$R_j = \sum_i R_i \alpha_{ji} \quad (61)$$

が成り立つ。 $R_j$ は式(56)で与えられるから、空間固定座標系(実験室)で観測される遷移双極子モーメントを分子固定座標系の双極子モーメント演算子を用いて表す式として次式を得る。

$$R_j = \sum_i \int \psi'^* \hat{\mu}_i \alpha_{ji} \psi'' d\tau \quad (j = X, Y, Z) \quad (62)$$

以下の議論では、分子の全固有関数 $\psi$ が次式のように電子( $\psi_e(\mathbf{r}; Q)$ )、振動( $\psi_v(Q)$ )、回転( $\psi_{JM}(\theta, \phi, \chi)$ )の固有関数の積で表されるとする<sup>1</sup>(つまり、各運動自由度間の相互作用を無視する<sup>2</sup>)。

$$\psi = \psi_e(\mathbf{r}; Q) \cdot \psi_v(Q) \cdot \psi_{JM}(\theta, \phi, \chi) \quad (63)$$

ここで、 $\mathbf{r}$ は電子の座標( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$ )を表し、 $Q$ は核座標(核配置)<sup>3</sup>、 $\theta, \phi, \chi$ は分子固定座標系と空間固定座標系相互の配向を表す Euler(オイラー)角である<sup>4</sup>。電子波動関数の表記にある( $\mathbf{r}; Q$ )は、 $Q$ をパラメータであること(つまり、 $\psi_e$ が $Q$ を特定の $Q$ に固定した状態で $\mathbf{r}$ を変数として扱う関数であること)を意味する<sup>5</sup>。したがって、遷移双極子モーメントの空間固定軸 $j$ 方向の成分 $R_j$ は、

$$R_j = \sum_i \left[ \int \psi_e'^*(\mathbf{r}; Q) \psi_v'^*(Q) \psi_{JM}'(\theta, \phi, \chi) \hat{\mu}_i \alpha_{ji} \psi_e''(\mathbf{r}; Q) \psi_v''(Q) \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\mathbf{r} dQ d\Omega \right] \quad (64)$$

で表される( $d\Omega$ は角度 $\theta, \phi, \chi$ に関する体積要素である)。方向余弦 $\alpha_{ji}$ は Euler 角( $\theta, \phi, \chi$ )のみの関数であるから、式(64)の積分は次のように、2つの積分に分離することができる。

$$R_j = \sum_i \left[ \int \psi_e'^*(\mathbf{r}; Q) \psi_v'^*(Q) \hat{\mu}_i \psi_e''(\mathbf{r}; Q) \psi_v''(Q) d\mathbf{r} dQ \int \psi_{JM}'(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (65)$$

これをさらに変形して

<sup>1</sup>  $v$ は振動量子数、 $J$ は全角運動量子数、 $M$ は磁気量子数(全角運動量の空間固定 $Z$ 軸成分の量子数)である。固有関数 $\psi_v'$ の振動量子数は $v'$ であり、固有関数 $\psi_v''$ の振動量子数は $v''$ である。同様に、固有関数 $\psi_{JM}'$ の回転量子数は $J', M'$ であり、固有関数 $\psi_{JM}''$ の回転量子数は $J'', M''$ である。

<sup>2</sup> 運動自由度間の速度差が十分大きければ、近似的に相互作用を無視することができる。通常、運動の速度は回転  $\ll$  振動  $\ll$  電子である。

<sup>3</sup> 核座標(核配置)は振動の基準座標と考えてもよい。

<sup>4</sup> 直線分子(典型例は2原子分子)は軸状であるから、配向を2つの Euler 角で記述できる。

<sup>5</sup> 通常、核の運動に比べて電子の運動はきわめて速く、両者の運動を分離して(核が静止していると)考えることができる(Born–Oppenheimer 近似)。

$$R_j = \sum_i \left\{ \int \psi'_v{}^*(Q) \left[ \int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \right] \psi''_v(Q) dQ \int \psi'^*_{JM}(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right\} \quad (66)$$

を得る。この計算を行う際、遷移の種類によって固有関数の間に次のような関係があることに注意する必要がある。

$$\text{回転遷移} : \psi'_e = \psi''_e, \quad \psi'_v = \psi''_v$$

$$\text{振動遷移} : \psi'_e = \psi''_e, \quad \psi'_v \neq \psi''_v$$

$$\text{電子遷移} : \psi'_e \neq \psi''_e, \quad \psi'_v \neq \psi''_v$$

まず、式(66)の中の電子座標( $\mathbf{r}$ )に関する積分

$$\int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (i = x, y, z) \quad (67)$$

について考える。双極子モーメント演算子  $\hat{\mu}$  は、電子と核の寄与からなり、

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e(\mathbf{r}; Q) + \hat{\mu}_n(Q) \quad (68)$$

と書くことができる( $\hat{\mu}_e(\mathbf{r}; Q)$  および  $\hat{\mu}_n(Q)$  はそれぞれ電子および核の寄与)。分子固定  $i$  軸方向の成分は

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) + \hat{\mu}_{ni}(Q) \quad (69)$$

であるから、式(69)を式(67)に代入して、

$$\int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) [\hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) + \hat{\mu}_{ni}(Q)] \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (70-1)$$

$$= \int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} + \hat{\mu}_{ni}(Q) \int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (70-2)$$

を得る<sup>1</sup>。式(70)-2の扱いは回転遷移、振動遷移、電子遷移ごとに異なるから、以下で個別に議論する。

### 回転遷移<sup>2</sup> ( $\psi'_e = \psi''_e, \psi'_v = \psi''_v$ )

$\psi'_e = \psi''_e$  であるから、式(70)-2の第2項のアンダーライン部は電子固有関数の規格化条件により1となる。したがって、式(70)-2は

$$\int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) \psi_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} + \hat{\mu}_{ni}(Q) \quad (71)$$

となる(ここで、 $\psi'_e = \psi''_e = \psi_e$  と表記した)。式(71)の第1項は電子状態  $\psi_e$  の電子(分布)にもとづく双極子モーメント演算子の分子固定  $i$  軸方向成分、第2項は核にもとづく双極子モーメント演算子の分子固定  $i$  軸方向成分であり、その和は核配置  $Q$  での電子状態  $\psi_e$  の双極子

<sup>1</sup> Born–Oppenheimer 近似のもとでは、電子座標による積分を行う際、 $Q$  を定数として扱う。

<sup>2</sup> 1つの振電状態の中での回転遷移は純回転遷移とも呼ばれる。

モーメント演算子の分子固定  $i$  軸方向成分  $\hat{\mu}_i(Q)$  であるから、

$$\hat{\mu}_i(Q) = \int \psi_e^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) \psi_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} + \hat{\mu}_{ni}(Q) \quad (72)$$

と書ける。

次に、式(66)の中の核座標( $Q$ )に関する積分

$$\int \psi_v^*(Q) \left[ \int \psi_e^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i \psi_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \right] \psi_v(Q) dQ \quad (73)$$

について考える(ここで、 $\psi'_v = \psi''_v = \psi_v$  と表記した)。式(73)の中の [ ] はすでに得た  $\hat{\mu}_i(Q)$  (式(72)) であるから、式(72)を式(73)に代入すると、

$$\int \psi_v^*(Q) \hat{\mu}_i(Q) \psi_v(Q) dQ \quad (74)$$

となるが、これは、分子の電子状態が  $\psi_e$  で振動状態が  $\psi_v$  にあるときの永久双極子モーメントの分子固定  $i$  軸方向成分  $\mu_{0i}$  に等しいから、

$$\mu_{0i} = \int \psi_v^*(Q) \hat{\mu}_i(Q) \psi_v(Q) dQ \quad (i = x, y, z) \quad (75)$$

と書ける(言い換えると、式(75)により  $\mu_{0i}$  が0ではない方向  $i$  が決まる)。式(75)で表される式(73)を式(66)に代入して、

$$R_j = \sum_i \mu_{0i} \int \psi'_{JM}{}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \quad (76)$$

を得る。式(57)より、

$$|\mathbf{R}|^2 = R_X^2 + R_Y^2 + R_Z^2 = \sum_j R_j^2 \quad (77)$$

であるから、

$$|\mathbf{R}|^2 = \sum_j \left[ \sum_i \mu_{0i} \int \psi'_{JM}{}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (78)$$

となる。磁場や電場などの外場がない状況では、量子数  $J$  をもつ1つの回転準位は  $2J+1$  重に縮重しており ( $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ )、特定の  $M'$  と  $M''$  の間の遷移だけを選択的に観測することがないので、 $M'$  と  $M''$  について選択則で許される組み合わせについて和をとる必要がある ( $j = X, Y$  のとき、許容遷移は  $\Delta M \equiv M' - M'' = \pm 1$  であり、 $j = Z$  のときは  $\Delta M = 0$  が許容遷移である)。したがって、式(78)について  $M'$  と  $M''$  を考慮した式として書くと、

$$|\mathbf{R}|^2 = \sum_j \left\{ \sum_{M', M''} \left[ \sum_i \mu_{0i} \int \psi'_{JM}{}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (79)$$

となる<sup>1</sup>。

(参考)

対称こまの回転固有関数は量子数  $J$  と  $M$  に加えて全角運動量  $\mathbf{J}$  の分子軸<sup>2</sup>(分子固定  $z$  軸)方向の成分の量子数  $K$  により表現されるから<sup>3</sup>, 上述の式中の  $\psi_{JM}$  を  $\psi_{JKM}$  に置き換える。式(76)の積分が0にならない条件から, 各量子数に関する選択則が導かれる<sup>4</sup>。  $J$  に対する選択則としては(あまりにも有名な),

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (80)$$

が得られる<sup>5</sup>。また, 量子数  $K$  については,

$$\Delta K = 0 \quad (i \parallel \text{figure axis}) \quad (81)$$

または

$$\Delta K = \pm 1 \quad (i \perp \text{figure axis}) \quad (82)$$

となる( $i$  は  $\mu_{0i}$  (式(75))の  $i$  である)。式(81)と式(82)に記した figure axis<sup>6</sup>は, prolate top (偏長こま)の場合は慣性主軸<sup>7</sup>の  $a$  軸であり, oblate top (偏平こま<sup>8</sup>)の場合は  $c$  軸である。式(75)により決まる方向  $i$  が figure axis と平行な場合を parallel transition (平行遷移(式(81))), 方向  $i$  が figure axis と垂直な場合を perpendicular transition (垂直遷移(式(82)))と呼ぶ。なお, 式(80)のうち  $\Delta J = 0$  は,  $K' = K'' = 0$  で  $\Delta K = 0$  となる場合には式(79)の積分が0となるため禁制となる。

対称こまの具体例として  $C_{3v}$  点群分子(たとえば,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (偏長こま)や  $\text{CHCl}_3$  (偏平こま))の純回転遷移について考えてみよう。式(75)が0にならない条件を群論の既約表現を用いて表現すると,

$$\Gamma(\psi_v) \otimes \Gamma(\hat{\mu}_i) \otimes \Gamma(\psi_v) \supset \Gamma(\text{全対称}) = A_1 \quad (83)$$

となる。記号「 $\otimes$ 」は直積を, 「 $M \supset N$ 」は  $M$  に  $N$  が含まれることを意味する。同じ既約表現の直積  $\Gamma(\psi_v) \otimes \Gamma(\psi_v)$  は必ず全対称表現を含むので(振動基底状態であれば  $\Gamma(\psi_v)$  自身が全対称既約表現に属する), 式(83)から

$$\Gamma(\hat{\mu}_i) = \Gamma(\text{全対称}) = A_1 \quad (84)$$

が得られる。  $C_{nv}$  点群に属する分子の既約表現  $A_1$  は  $z$  軸に対応するから  $i = z$  軸となり, 対称こ

<sup>1</sup>  $M'$  と  $M''$  は選択則で許容なペアだけが値をもつので,  $M'$  と  $M''$  の個数の積  $(2J'+1)(2J''+1)$  の和をとるわけではない。

<sup>2</sup> 対称軸(symmetry axis)と呼ばれることもある。

<sup>3</sup> 量子数  $M$  は全角運動量  $\mathbf{J}$  の空間固定  $Z$  軸方向の成分の量子数である。成分の大きさは, 空間固定  $Z$  軸方向には  $M\hbar$  であり, 分子固定  $z$  軸方向には  $K\hbar$  である。

<sup>4</sup> 回転固有関数による方向余弦の積分(行列要素)の結果は, 文献8, Table 6(p. 31)と文献10, Table 1(p. 201)に記されている。また, 量子数  $M$  に関する和を計算した結果は文献6, Table 7(p. 39)に記載されている。(本書付録5参照)

<sup>5</sup>  $\Delta J = J'$ (上位準位)  $- J''$ (下位準位) と定義する( $\Delta J = J'$ (遷移後)  $- J''$ (遷移前) ではないことに注意)。また,  $\Delta J = -1, 0, +1$  に対応する回転線の集まりをそれぞれ P branch, Q branch, R branch と呼ぶ。2原子分子の純回転スペクトルでの許容遷移は  $\Delta J = +1$  のみである。

<sup>6</sup> figure axis と top axis の定義はやや曖昧である。figure axis は通常, 分子の主慣性軸( $I_a < I_b < I_c$ )のうち慣性モーメントが最小( $I_a$ )または最大( $I_c$ )の軸を指すが, 主慣性軸3本すべてを指す場合もある。また, top axis は通常, 分子の最高次の回転対称軸  $C_n$  軸を指す。  $C_n$  ( $n \geq 3$ ) 軸をもつ対称こま分子の場合は figure axis と top axis は一致する。非対称こまのように figure axis と top axis が一致しない場合(例:  $\text{H}_2\text{O}$  の figure axis は  $y$  軸で top axis は  $z$  軸), figure axis のみ存在し, top axis は存在しないとする場合もある。

<sup>7</sup> 3つの慣性モーメント  $I$  の小さい方から  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸と呼び(つまり,  $I_A < I_B < I_C$ ), 全角運動量の各慣性主軸方向の成分の量子数をそれぞれ  $K_a, K_b, K_c$  で表す。

<sup>8</sup> たとえば,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  は偏長こまであり,  $\text{CHCl}_3$  は偏平こまである。

ま分子の  $z$  軸は figure axis であるから、式(81)の選択則(parallel transition)に従う遷移が観測される。対称こま分子の赤外遷移(振動回転遷移)および可視・紫外遷移(振電回転遷移)については付録4を参照。

非対称こま<sup>1</sup>の場合の選択則は次のようになる。

$$\Delta K_a = \text{even} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad \Delta K_c = \text{odd} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad (i = a \text{ 軸}) \quad (85)$$

$$\Delta K_a = \text{odd} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_c = \text{even} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad (i = b \text{ 軸}) \quad (86)$$

$$\Delta K_a = \text{odd} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_c = \text{even} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad (i = c \text{ 軸}) \quad (87)$$

スペクトル線の強度は、 $\Delta K_a$ 、 $\Delta K_c$ の最初の数値に対応する遷移が最も強いが、2番目以降の数値に対応する遷移の強度は、非対称こまがどの程度対称こまに近いかに依存する(非対称性が高いほど、2番目以降の数値に対応する遷移が強く観測される)。

非対称こまの具体例として  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{2v}$  点群)の純回転遷移を考えてみよう。この場合も、式(83)および式(84)が成り立ち、既約表現  $A_1$  は  $z$  軸に対応するから  $i = z$  軸となる。 $\text{H}_2\text{O}$  分子の場合、 $x = c$  軸、 $y = a$  軸、 $z = b$  軸なので  $i = b$  軸、つまり、式(86)の選択則( $b$ -type transition ( $b$ -type 遷移))に従う遷移が観測される<sup>2</sup>。

非対称こまがどの程度対称こまに近いかは、asymmetry parameter (非対称パラメータ)により評価される。非対称パラメータには次の2種類がある。

$$b = \frac{C - B}{2A - (B + C)} \quad (88)$$

$$\kappa = \frac{2B - (A + C)}{A - C} = -\frac{1 + 3b}{1 - b} \quad (89)$$

$b$  は prolate 極限で0, oblate 極限で-1となり、 $\kappa$  は prolate 極限で-1, oblate 極限で+1となる<sup>3</sup>。なお、 $A, B, C$  は  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸に関する回転定数であり、それぞれ次式で定義される<sup>4</sup>。

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \quad (90)$$

非対称性が最大になるのは、 $B$  の値が  $A$  と  $C$  の中間の大きさのときで、 $b = -1/3$  と  $\kappa = 0$  に対応する。 $b$  と  $\kappa$  の具体例としては、 $\text{CF}_2(\tilde{X}^2A_1)$  :  $b = -0.010$ ,  $\kappa = -0.960$ ;  $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$  :  $b = -0.138$ ,  $\kappa = -0.514$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\tilde{X}^1A_1)$  :  $b = -0.164$ ,  $\kappa = -0.438$ であり、 $\text{CF}_2$  はほぼ prolate であるが、 $\text{NH}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  は、あえて言うなら prolate であるが、いずれも非対称性が高い<sup>5</sup>。

方向余弦の回転固有関数による積分は、後述する振動遷移および電子遷移の遷移双極子モーメントにも現れるので、対称こまに関する選択則(式(80) ~ (82))と非対称こまに関する選択則((85) ~ (87))は回転遷移だけでなく振動遷移および電子遷移にも適用することができる<sup>6</sup>。

<sup>1</sup> 非対称こま ( $I_A \neq I_B \neq I_C$ ) は、偏長 ( $I_A < I_B \approx I_C$ ) か偏平 ( $I_A \approx I_B < I_C$ ) のいずれか近い方で分類する。

<sup>2</sup>  $C_n$  および  $C_{nv}$  点群に属する分子は  $z$  軸(分子軸)が全対称表現に対応するので、分子軸方向に永久双極子モーメントをもつ。 $C_s$  点群に属する分子も永久双極子モーメントをもつが、分子軸はなく、永久双極子モーメントは対称面  $\sigma(xy)$  内に含まれる。 $D_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_{nd}$ ,  $D_{nh}$  点群は  $x, y, z$  軸が全対称表現に対応しないので、永久双極子モーメントをもたない。ただし、回転運動による遠心力歪みで分子が変形することにより(属する点群が変わること)永久双極子モーメントをもつことがある。

<sup>3</sup>  $\kappa$  は Ray's asymmetry parameter と呼ばれる。

<sup>4</sup> 回転定数の大きさは振動準位にも依存する。

<sup>5</sup> Herzberg は文献3で  $\text{NH}_2$  を“strongly asymmetric”と表現している。

<sup>6</sup> 振動遷移でも電子遷移でも  $J$  に関する選択則は  $\Delta J = 0, \pm 1$  である。2原子分子の振動遷移の場合、 $\Sigma$  電子状態 ( $K = A = 0$ ) では P branch ( $\Delta J = -1$ ) と R branch ( $\Delta J = +1$ ) が現れ、Q branch ( $\Delta J = 0$ ) が現れないが、 $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$

気体のように分子が空間にランダム(等方的)に配向している状況であれば、空間固定座標の各軸方向の遷移双極子モーメントの大きさは等しいから、

$$R_X^2 = R_Y^2 = R_Z^2 \quad (91)$$

より、

$$|\mathbf{R}|^2 = R_X^2 + R_Y^2 + R_Z^2 = 3R_j^2 \quad (j = X, Y, \text{ or } Z) \quad (92)$$

と書ける。したがって、式(79)は

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 \sum_{M', M''} \left[ \sum_i \mu_{0i} \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (93)$$

の形になる。永久双極子モーメントが分子固定  $i$  軸方向を向いている場合は、 $i$  軸1つだけからの寄与となるので( $i$ による和が不要)、 $\mu_{0i} = \mu_0$ と書くと、

$$|\mathbf{R}|^2 = 3\mu_0^2 \sum_{M', M''} \left[ \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (94)$$

となる。 $|\mathbf{R}|^2 \neq 0$ である(遷移が起こる)ためには $\mu_0 \neq 0$ でなければならない、つまり、回転遷移が起こるためには分子が永久双極子モーメントをもつことが必要であることがわかる。なお、方向余弦の回転固有関数による積分で与えられる因子

$$3 \sum_{M', M''} \left[ \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (95)$$

は「Hönl-London 因子」と呼ばれ<sup>1</sup>、回転線( $J' \leftrightarrow J''$ )ごとの遷移確率を与える。Hönl-London 因子を  $S_{JJ''}$  で表し、回転遷移( $J' \leftrightarrow J''$ )の  $|\mathbf{R}|^2$  を  $|\mathbf{R}_{JJ''}^J|^2$  と書くと、

$$|\mathbf{R}_{JJ''}^J|^2 = \mu_0^2 S_{JJ''} \quad (96)$$

となる。Hönl-London 因子は無次元であるから、式(96)は双極子モーメントの2乗の次元をもっている。

### 振動遷移 ( $\psi'_e = \psi''_e$ , $\psi'_v \neq \psi''_v$ )

振動遷移の場合も  $\psi'_e = \psi''_e$  であるから、回転遷移と同様に、式(66)の中の電子座標に関する積分(式(67))が式(72)の形になる。しかし、 $\psi'_v \neq \psi''_v$  であるから、振動座標に関する積分は式(75)の形(永久双極子モーメント)にはならず、

電子状態 ( $K = A = 1, 2, 3, \dots$ ) では Q branch が現れることも、ここで示した選択則に従っている。

<sup>1</sup> Hönl-London 因子の計算原理およびその sum rule(総和則)に関する詳細は付録5を参照。

$$\int \psi_v'^*(Q) \hat{\mu}_i(Q) \psi_v''(Q) dQ \quad (i = x, y, z) \quad (97)$$

となる。これは振動遷移双極子モーメント( $R_{vi}$ )と呼ばれる。 $R_{vi}$ の中身を詳しく見るために、 $\hat{\mu}_i(Q)$ を平衡核配置(平衡核間距離) $Q_0$ 近傍でTaylor展開すると、

$$\hat{\mu}_i(Q) = \mu_i(Q_0) + \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q} (Q - Q_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_i(Q_0)}{\partial Q^2} (Q - Q_0)^2 + \dots \quad (98)$$

となる。分子が多原子分子で $N$ 個の基準振動をもっている場合には( $k = 1, 2, \dots, N$ ),

$$\hat{\mu}_i(Q) = \mu_i(Q_0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k} (Q_k - Q_0) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\partial^2 \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k \partial Q_l} (Q_k - Q_0)(Q_l - Q_0) + \dots \quad (99)$$

と書ける<sup>1</sup>。右辺第1項は、平衡核配置 $Q_0$ での分子の永久双極子モーメントの分子固定 $i$ 軸方向成分である。右辺第2項までを採用して式(97)に代入すると、

$$R_{vi} = \int \psi_v'^*(Q) \left[ \mu_i(Q_0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k} (Q_k - Q_0) \right] \psi_v''(Q) dQ \quad (100)-1$$

$$= \mu_i(Q_0) \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ + \sum_{k=1}^N \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k} \int \psi_v'^*(Q) Q_k \psi_v''(Q) dQ \quad (100)-2$$

が得られる。振動遷移の場合、 $\psi_v' \neq \psi_v''$ であるから、式(100)-2の第1項の積分は、振動固有関数の直交性から0となる。一方、第2項の積分は、振動固有関数が基準座標ごとの固有関数の積で表されること

$$\psi_v(Q) = \psi_v(Q_1) \psi_v(Q_2) \dots \psi_v(Q_N) \quad (101)$$

を考慮し<sup>2</sup>、 $N$ 個の基準振動のうち $n$ 番目のみが遷移する場合を考えると、

$$\begin{cases} \psi_v'(Q_k) = \psi_v''(Q_k) = \psi_v(Q_k) & (k \neq n) \\ \psi_v'(Q_n) \neq \psi_v''(Q_n) & (k = n) \end{cases} \quad (102)$$

であるから、式(100)-2末尾の積分は、

$$\int \psi_v'^*(Q) Q_k \psi_v''(Q) dQ \quad (103)-1$$

$$= \int \psi_v'^*(Q_1) \psi_v'^*(Q_2) \dots \psi_v'^*(Q_N) Q_k \psi_v''(Q_1) \psi_v''(Q_2) \dots \psi_v''(Q_N) dQ \quad (103)-2$$

$$\begin{aligned} &= \int \psi_v'^*(Q_1) \psi_v(Q_1) dQ_1 \int \psi_v'^*(Q_2) \psi_v(Q_2) dQ_2 \dots \\ &\quad \dots \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \dots \int \psi_v'^*(Q_N) \psi_v(Q_N) dQ_N \end{aligned} \quad (103)-3$$

<sup>1</sup>  $Q$ に $Q_0$ を代入した物理量は定数であり演算子ではないので、ハット(^)は不要である。

<sup>2</sup>  $dQ = dQ_1 dQ_2 \dots dQ_N$ である。

$$= \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \quad (103)-4$$

となる( $Q_n$ 以外の積分は振動固有関数の規格化条件により1である)。したがって、振動遷移に関する式(66)は

$$R_j = \sum_i \left[ \frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (104)-1$$

$$= \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \left[ \sum_i \frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (104)-2$$

の形になる。回転遷移のときと同様に量子数  $M$  と  $M'$  の組み合わせ、および空間での分子配向の等方性を考慮すると、

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 \left[ \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \right]^2 \left\{ \sum_{M', M''} \left[ \sum_i \frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (105)$$

が得られる(1つの振動モード  $Q_n$  のみが遷移する場合の式である)。

$|\mathbf{R}|^2 \neq 0$  であるためには、式(105)の前半部の積分(基準振動  $Q_n$  の  $v_n' \leftrightarrow v_n''$  遷移の振動遷移双極子モーメント( $R_v(Q_n)$ と記す))が0ではないこと、

$$R_v(Q_n) = \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \neq 0 \quad (106)$$

が満たされる必要がある。調和振動子という近似のもとで式(106)が成り立つ条件は、 $v_n' = v_n'' + 1$ 、つまり、 $\Delta v_n = +1$ であり<sup>1</sup>、これが、よく知られた調和振動子の遷移選択則  $\Delta v = +1$  の根拠である。 $|\mathbf{R}|^2 \neq 0$  であるためのもう1つの条件は、式(105)の後半部の積分の前の微係数が

$$\frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \neq 0 \quad (107)$$

を満たすことである( $\mu_i(Q_0) \neq 0$ ではない)。以上のことをまとめると、振動運動によって双極子モーメントが変化する振動モードだけが光吸収・発光による遷移を起こすことができ、そのモードの振動量子数が(調和振動子近似では)遷移の際に1だけ変化する、ということになる。振動による双極子モーメントの変化の方向が分子固定  $i$  軸方向に一致する場合は  $i$  による和が不要になるので  $(d\mu_i(Q_0)/dQ_n) = (d\mu(Q_0)/dQ_n)$  と記してよい。また、振動遷移双極子モーメントおよび Hönl-London 因子を用いて、振動回転遷移  $(v', J') \leftrightarrow (v'', J'')$  に対応する  $|\mathbf{R}|^2$  (式(105))を  $|\mathbf{R}_{v', J', v'', J''}^2|$  と書くと、

<sup>1</sup>  $\Delta v = v'(上位準位) - v''(下位準位)$  と定義するので、振動遷移では必ず  $0 < \Delta v$  である。

$$|\mathbf{R}_{v''J''}^{v'J'}|^2 = \left[ \frac{d\mu(Q_0)}{dQ_n} \right]^2 R_v^2(Q_n) S_{JJ'} \quad (108)$$

となる。振動遷移双極子モーメント  $R_v(Q_n)$  と  $Q_n$  の次元は同じであるから(式(106)), 式(108)は双極子モーメントの2乗の次元をもっている<sup>1</sup>。なお, 調和振動子でない場合(非調和振動子)には,  $\Delta v_n = +2, +3, \dots$  の遷移が可能になるが<sup>2</sup>, その要因には, 固有関数  $\psi_v$  が非調和振動子の固有関数となる効果(mechanical anharmonicity)と, 式(98)あるいは式(99)の右辺第3以降の効果(electric anharmonicity)の2つがある。

### 電子遷移 ( $\psi'_e \neq \psi_e, \psi'_v \neq \psi_v$ )

$\psi'_e \neq \psi_e$  であるから, 式(70)-2の第2項のアンダーラインを付けた積分は電子固有関数の直交性から0になる<sup>3</sup>。式(70)-2の第1項の積分は電子遷移双極子モーメント演算子と呼ばれ(正確には, 電子遷移双極子モーメント演算子の分子固定  $i (= x, y, z)$  軸方向成分)  $\hat{R}_{ei}(Q)$  と表す。

$$\hat{R}_{ei}(Q) = \int \psi_e'^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i(\mathbf{r}; Q) \psi_e''(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (109)$$

したがって, 式(66)の中の核座標( $Q$ )に関する積分

$$\int \psi_v'^*(Q) \left[ \int \psi_e'^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i(\mathbf{r}; Q) \psi_e''(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \right] \psi_v''(Q) dQ \quad (110)$$

は, 電子遷移の場合,

$$\int \psi_v'^*(Q) \hat{R}_{ei}(Q) \psi_v''(Q) dQ \quad (i = x, y, z) \quad (111)$$

となる。ここで,  $\hat{R}_{ei}(Q)$  を核の平衡位置( $Q_0$ )近傍で Taylor 展開すると,

$$\hat{R}_{ei}(Q) = R_{ei}(Q_0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial R_{ei}(Q_0)}{\partial Q_k} (Q_k - Q_0) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R_{ei}(Q_0)}{\partial Q_k \partial Q_l} (Q_k - Q_0)(Q_l - Q_0) + \dots \quad (112)$$

となる。多くの場合, 電子遷移双極子モーメントの核配置(2原子分子の場合は核間距離)依存性は小さいので, 右辺第2項以降を無視すると, 式(111)は

$$\int \psi_v'^*(Q) R_{ei}(Q_0) \psi_v''(Q) dQ = R_{ei}(Q_0) \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \quad (113)$$

と書ける。式(113)で表される式(110)を式(66)に代入して

$$R_j = \sum_i \left[ R_{ei}(Q_0) \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (114)-1$$

<sup>1</sup> Hönl-London 因子は無次元である。

<sup>2</sup>  $\Delta v_n = +1$  の遷移を基音(fundamental),  $\Delta v_n \geq +2$  を倍音(overtone)と呼ぶ。 $\Delta v_n = +2$  は第1倍音(first overtone),  $\Delta v_n = +3$  は第2倍音(second overtone),  $\dots$ , と呼ばれる。

<sup>3</sup> Born-Oppenheimer 近似のもとでは, 異なる電子状態固有関数は直交する。

$$= \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \left[ \sum_i R_{ei}(Q_0) \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (114)-2$$

を得る。式(114)-2を2乗すると

$$R_j^2 = \left[ \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \left[ \sum_i R_{ei}(Q_0) \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (115)$$

となり、回転、振動遷移のときと同様に量子数  $M'$  と  $M''$  の組み合わせ、および空間での分子配向の等方性を考慮すると、

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 \left[ \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \left\{ \sum_{M', M''} \left[ \sum_i R_{ei}(Q_0) \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (116)$$

が得られる。多くの電子遷移において、遷移双極子モーメントは1つの慣性主軸と平行になり、 $x, y, z$  軸のうち1つの慣性主軸方向( $i$ )の寄与だけになる<sup>1</sup>。電子遷移双極子モーメントの方向と慣性主軸の方向によって決まる選択則については、式(81), (82)および式(85)~(87)の議論がそのまま適用できる。方向  $i$  が1つに決まれば、 $i$  に関する和が不要になるから  $R_{ei}(Q_0) = R_e(Q_0)$  と記すと、式(116)は

$$|\mathbf{R}|^2 = 3R_e^2(Q_0) \left[ \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \left\{ \sum_{M', M''} \left[ \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (117)$$

となる。

$|\mathbf{R}|^2 \neq 0$  であるためには、まず、 $R_e(Q_0) \neq 0$  である必要があり、 $R_e(Q_0) \neq 0$  の場合を許容遷移(allowed transition)、 $R_e(Q_0) = 0$  の場合を禁制遷移(forbidden transition)と呼ぶ。また、 $|\mathbf{R}|^2 \neq 0$  であるためには、式(117)の前半部の振動固有関数に関する積分からなる

$$\left[ \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \quad (118)$$

が0でないことも必要である。式(118)は「Franck-Condon 因子<sup>2</sup>」と呼ばれるものであり、遷移にかかわる上・下振動準位の固有関数の重ね合わせ積分によって大きさが決まり、特定の振動バンドの遷移確率を与える。Franck-Condon 因子を  $q_{v', v''}$  と表し、振電動回転遷移  $(e', v', J') \leftrightarrow (e'', v'', J'')$  に対応する  $|\mathbf{R}|^2$  (式(117))を  $|\mathbf{R}_{e''v''J''}^{e'v'J'}|^2$  と書くと、

<sup>1</sup> 複数の軸からの寄与がある場合は、hybrid band と呼ばれる。

<sup>2</sup> Franck-Condon 因子(Franck-Condon factor)はBates(文献11)による命名である。文献11に“The important dimensionless quantity  $p(v', v'')$  does not seem to have been assigned any convenient name. Because of its connection with the Franck-Condon principle we will refer to it as the *Franck-Condon factor* of the particular band concerned.”という記述があるので、Franck-Condon principle という表現はすでに存在したようである。

$$|\mathbf{R}_{e'v''J''}^e|^2 = R_e^2(Q_0)q_{v'v''}S_{JJ''} \quad (119)$$

となる。式(119)は式(2)と同じものである(なお、 $R_e = |\mathbf{R}_e|^2$ である)。また、Franck-Condon 因子も Hönl-London 因子も無次元であるから、式(119)は双極子モーメントの2乗の次元をもっている。

式(112)で電子遷移双極子モーメントを平衡核配置  $Q_0$  近傍で展開し、初項のみを採用して話を進めたが、近似を高めるために、式(112)の右辺第2項以降を無視せず式(111)に代入した場合を考えてみる。2原子分子の場合を考えると、式(112)は1つの基準座標( $Q_k$ )での展開となり、 $Q_k$ は核間距離にあたるから、 $Q_k$ を  $R$  で表すと<sup>1</sup>、 $Q_0$ は平衡核間距離  $R_0$  となり、

$$\hat{R}_{ei}(R) = R_{ei}(R_0) + \frac{\partial R_{ei}(R_0)}{\partial R}(R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R_{ei}(R_0)}{\partial R^2}(R - R_0)^2 + \dots \quad (120)-1$$

$$\equiv R_{ei}(R_0) + a_{1i}(R - R_0) + a_{2i}(R - R_0)^2 + \dots \quad (120)-2$$

となるので、これを式(111)に代入すると、

$$\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR \quad (121)-1$$

$$= R_{ei}(R_0) \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR + a_{1i} \int \psi_v'^*(R) (R - R_0) \psi_v''(R) dR \\ + a_{2i} \int \psi_v'^*(R) (R - R_0)^2 \psi_v''(R) dR + \dots \quad (121)-2$$

$$= R_{ei}(R_0) \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR + a_{1i} \left[ \int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR - R_0 \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR \right] \\ + a_{2i} \left[ \int \psi_v'^*(R) R^2 \psi_v''(R) dR - 2R_0 \int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR + R_0^2 \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR \right] + \dots \quad (121)-3$$

が得られる。式(121)-1と(121)-3を  $\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR$  で割ると、

$$\frac{\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} \quad (122)-1$$

<sup>1</sup> 核間距離の  $R$  を遷移双極子モーメントと混同しないように注意( $r$ は電子座標として用いたので、ここでは、やむをえず、核間距離を  $R$  で表す)。

$$\begin{aligned}
&= R_{ei}(R_0) + a_{1i} \left[ \frac{\int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} - R_0 \right] \\
&\quad + a_{2i} \left[ \frac{\int \psi_v'^*(R) R^2 \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} - 2R_0 \frac{\int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} + R_0^2 \right] + \dots
\end{aligned} \tag{122}-2$$

となる。ここで、

$$\overline{R_{v'v}^n} \equiv \frac{\int \psi_v'^*(R) R^n \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} \tag{123}$$

を定義すると  $\overline{R_{v'v}^n}$  は  $R^n$ -centroid あるいは第  $n$   $R$ -centroid と呼ばれる<sup>1</sup>。なお、 $n=1$  の場合は単に、 $R$ -centroid と呼ばれ、 $\overline{R_{v'v}}$  と書かれる(異なる電子状態の振動状態同士は直交しないので、式(123)の分母は0にならない)。式(123)を用いると、式(122)は

$$\frac{\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} = R_{ei}(R_0) + a_{1i} (\overline{R_{v'v}} - R_0) + a_{2i} (\overline{R_{v'v}^2} - 2R_0 \overline{R_{v'v}} + R_0^2) + \dots \tag{124}$$

と書ける。多くの場合、

$$\overline{R_{v'v}^n} \approx (\overline{R_{v'v}})^n \tag{125}$$

と近似され<sup>2</sup>、式(125)を式(124)に適用すると、

$$\frac{\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} = R_{ei}(R_0) + a_{1i} (\overline{R_{v'v}} - R_0) + a_{2i} (\overline{R_{v'v}} - R_0)^2 + \dots \tag{126}$$

となる。式(126)は式(120)の  $R$  を  $\overline{R_{v'v}}$  で置き換えた形であるから  $R_{ei}(\overline{R_{v'v}})$  と表すことができる<sup>3</sup>。式(113)では  $Q$  を  $R$  に置き換えて表現すると、 $\hat{R}_{ei}(R)$  の展開項(式(112))のうち第1項の  $R_{ei}(R_0)$  しか使わなかったが、 $\hat{R}_{ei}(R)$  の  $R$  に  $\overline{R_{v'v}}$  を代入した  $R_{ei}(\overline{R_{v'v}})$  を用いれば、 $R_{ei}(R_0)$  だけ使うよりも高い精度で電子遷移モーメントを近似することができる<sup>4</sup>。したがって、式(113)に代わる式として、

$$\int \psi_v'^*(Q) R_{ei}(\overline{R_{v'v}}) \psi_v''(Q) dQ = R_{ei}(\overline{R_{v'v}}) \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \tag{127}$$

が得られる。式(126)左辺の式の形から、式(126)は振動バンド  $v'-v''$  の電子遷移モーメント

<sup>1</sup> centroid は質量中心、重心、図心という意味である。小文字の  $r$  を用いて  $r$ -centroid と書かれることが多いが、ここでは核間距離を  $R$  で表しているので  $R$ -centroid と記す。

<sup>2</sup>  $R$ -centroid 近似と呼ばれる

<sup>3</sup> 厳密に記すと、変数に定数が代入された演算子は演算子ではなくなるから、 $\hat{R}_{ei}(R_0) = R_{ei}(R_0)$  および  $\hat{R}_{ei}(\overline{R_{v'v}}) = R_{ei}(\overline{R_{v'v}})$  である。

<sup>4</sup>  $\hat{R}_{ei}(R)$  の  $R$  の代わりに  $R_0$  を使って  $R_{ei}(R_0)$  とするよりも、 $\hat{R}_{ei}(R)$  の  $R$  の代わりに  $\overline{R_{v'v}}$  を使って  $R_{ei}(\overline{R_{v'v}})$  とする方が精度が高い、という意味であり、 $R_{ei}(R_0)$  の  $R_0$  の代わりに  $R_{v'v}$  を使うのではない。

の、核間距離全域にわたる一種の期待値(平均値)と解釈できるから、式(112)の第2項以降の効果、つまり、電子遷移双極子モーメントの振動バンド依存性を含んでおり、全振動バンドに平衡核間距離での電子遷移モーメント  $R_{ei}(R_0)$  を適用する式(113)よりも精度が高いことが理解できよう。式(119)の  $R_{ei}(R_0)$  を  $R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$  で置き換えれば、より精度の高い表現として

$$|R_{e'v''J'}^{e'v''J'}|^2 = R_{ei}(\overline{R_{v'v''}}) q_{v'v''} S_{JJ''} \quad (128)$$

が得られる。 $R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$  は式(126)自身であるから、

$$R_{ei}(\overline{R_{v'v''}}) = \frac{\int \psi_{v'}^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_{v''}(R) dR}{\int \psi_{v'}^*(R) \psi_{v''}(R) dR} \quad (129)$$

である。

#### 付録4. 対称こま分子の振動回転遷移および振電回転遷移

対称こま分子は $C_n$  ( $n \geq 3$ ) 軸をもつので比較的大きな分子が多く、典型例は  $XY_3$  型(非平面： $C_{3v}$  点群, 平面： $D_{3h}$  点群)あるいは  $XY_3Z$  型( $C_{3v}$  点群)の分子である<sup>1</sup>。3原子分子でも非線形な場合は回転線が重なって<sup>2</sup>スペクトルが複雑になることが多いので、4原子以上の分子ではますます複雑になると思いがちであるが、対称こま分子の振電回転遷移では、多原子分子とは思えないほどピーク間隔の広い離散的なスペクトルが観測される場合がある<sup>3</sup>。本付録では、その仕組みを考察することにより、対称こま分子の回転エネルギー構造や遷移スペクトルの理解を目指す。とはいえ、筆者は、分子分光の“バイブル”と称される Herzberg の著書(文献2および3)以上の解説を記すことはできないので、筆者が同文献を学習した際に記したメモ<sup>4</sup>に沿って、対称こまに関する記述(の要点)をたどることとする<sup>5</sup>。

#### ○文献2(Herzberg, Vol. II)

##### <回転エネルギー構造>

##### • pp. 401–406 : **Degenerate vibrational states**

- 縮重振動による振動角運動量による Coriolis coupling constant  $-1 \leq \zeta_i \leq 1$  ( $i$  は振動モードの番号)が登場し、1本の  $J$  準位が、振動角運動量と分子の回転角運動量間の相互作用(coupling)による Coriolis splitting( $\mp 2A_{[v]}\zeta_i K$ )により分裂する<sup>6</sup>(式(IV,42)および Fig. 117(p. 404))。

##### • pp. 406–411 : **Symmetry properties of the rotational levels**

- 文献2での回転準位の既約表現による分類は部分回転群を利用する古い分類である。回転準位の核スピンによる統計的重率については拙書(文献12)を利用すればよい。Fig. 118(p. 408)はすでに E-A 振動遷移(L band)を示している(が、エネルギー構造の節なので、やや勇み足)。

##### • pp. 411–413 : **Inversion doubling**

- Fig. 120(p. 412)に  $XY_3$  型分子の振動準位(a) A と(b) E の回転準位が inversion doubling により分裂する様子が示されているが、 $C_{3v}$  点群の部分群  $C_3$  の既約表現 A が  $D_{3h}$  点群の部分

<sup>1</sup>  $XY_3$  型では  $NH_3$ ,  $XY_3Z$  型では  $CH_3Z$  ( $Z =$  ハロゲン原子, 金属原子)が代表的である。正三角形の  $X_3$  型分子はほとんど例がない。

<sup>2</sup> 分子を構成する原子数が多いほど慣性モーメントが大きくなるために回転定数が小さくなり、回転線の間隔が狭くなりやすい。

<sup>3</sup> 筆者は実際に  $CH_3Zn$  ( $C_{3v}$  点群)の  $\tilde{A}^2E - \tilde{X}^2A_1$  遷移の  $6_1^0$  band(423 nm)のレーザー誘起蛍光励起スペクトルとして、ピーク間隔  $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$  のシャープなピーク群を観測した。なお、 $6_1^0$  は  $v' = 0 \leftarrow v''_6 = 1$  の振動 band を意味し、 $v_6$  振動モードは既約表現 e に属する2重縮重振動である。

<sup>4</sup> 筆者の観測対象のほとんどが2原子分子であったので、対称こま分子のスペクトル構造を解析した経験がなく、具体的なイメージをもっていなかった。非対称こまもスペクトルは複雑であるが、縮重した電子状態や振動モードがなく、 $K$  構造も崩れて、結局、parity 選択則で解釈できるという意味で理解しやすいが、 $K$  がよい量子数である対称こまの遷移はかえって複雑に感じて近寄りがたかった。しかし、文献2,3を読んで約40年後に  $CH_3Zn$  のシャープな離散ピークに遭遇し、対称こまの振電回転遷移について再学習する機会を得た。

<sup>5</sup> 筆者の個人的な感想や意見も記しておりますが、何卒御容赦ください。また、本付録を読む際、できれば、文献2と3を手元に御用意ください。

<sup>6</sup> Coriolis splitting を引き起こす項は、高次の近似では  $J$  に依存するが、多くの場合、 $K$  のみに依存し、 $J$  には依存しないとして扱ってよい。

群である  $D_3$  の  $A_1$  と  $A_2$  に分裂することが(やや)難解である<sup>1</sup>。Inversion についてはいきなり回転構造で考えるのではなく、文献3, Fig. 1(p. 23)や Fig. 67(p. 171)に描かれている振動準位の分裂にもとづいて考える方がわかりやすい<sup>2</sup>。

<赤外遷移(振動回転遷移)>

• pp. 414–416 : **Selection rules**

- Parallel( $\parallel$ ) band と perpendicular( $\perp$ ) band の解説。重要ポイントは p. 415 の最終段落に記されている選択則だが、文章で読むよりも振電準位間の遷移についてまとめている文献3, Table 14(p. 225)の方がわかりやすい<sup>3</sup>。ここでは、文献2, 3で対称こまの例として頻出する  $C_{3v}$  および  $D_{3h}$  の E-E および E-A 振電遷移の選択則を以下に抜粋する<sup>4</sup>。

$$\text{E-A } (\perp) \quad \Delta K = \pm 1 : (\pm l) \leftrightarrow (0) \quad (130)$$

$$\text{E-E } (\parallel) \quad \Delta K = 0 : (\pm l) \leftrightarrow (\pm l) \quad (131)$$

$$\text{E-E } (\perp) \quad \Delta K = \pm 1 : (\mp l) \leftrightarrow (\pm l) \quad (132)$$

同じ  $\perp$  band でも、E-A 遷移と E-E 遷移の  $\Delta K$  と上位回転準位の対応が逆(E-A 遷移は  $(\pm l)$  であるが、E-E 遷移は  $(\mp l)$ ) である点に注意(重要)<sup>5</sup>。なお、E-E( $\perp$ ) の  $K' = 1 \leftrightarrow K'' = 0$  ( $\Delta K = +1$ ) の上位準位および  $K' = 0 \leftrightarrow K'' = 1$  ( $\Delta K = -1$ ) の下位準位は  $(-l)$  で式ある。

• pp. 416–424 : **Transitions between non-degenerate vibrational levels: parallel bands**

-  $C_n$  ( $n \geq 3$ ) 軸をもつ分子では  $\parallel$  band のみ。高々  $C_n$  ( $n \leq 2$ ) 軸しかもたないの対称こまではないが、回転定数の関係が対称こまに近い分子<sup>6</sup>では  $\perp$  band で遷移する場合がある。対称こまに近い非対称こまでは、遷移モーメントの方向が figure axis に平行でも垂直でもないために、 $\parallel$  band と  $\perp$  band が同時に起こる場合(hybrid band)もある。

-  $\parallel$  band では、 $K$  ごとに( $J$  の)P, Q, R branch が重なったスペクトルになる(Fig. 122 (p. 418))。

<sup>1</sup>  $C_3 \rightarrow D_3$  の場合の逆相関  $A \rightarrow A_1 + A_2$  は理解しやすいが、 $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$  では  $A_1 \rightarrow A'_1 + A''_2$  および  $A_2 \rightarrow A'_1 + A'_2$  と逆相関することに注意(逆相関については拙書(文献12)を参照)。

<sup>2</sup> この inversion は対称心をもつ分子が属する点群の対称操作としての反転( $i$ )ではなく、分子を構成するすべての粒子(原子核と電子)を分子の重心を中心に反転する操作(全粒子反転)である。非平面分子では、全粒子反転後の分子は、反転前と configuration は異なるが同じエネルギーをもつので縮重している。2準位の方の全波動関数は全粒子反転操作に対して対称(+), 他方が反対称(-)となる(全粒子反転操作に対する対称性を parity と呼ぶ)。全粒子反転前後の2つの構造間のエネルギー障壁が高く、全粒子反転が不可能な場合、2つの構造(準位)は完全に縮重しているが、障壁が低くなり2つの構造間の行き来が可能になると、+と-の2準位に分裂し inversion doubling と呼ばれる(行き来しやすいほど分裂幅は大きい)。平面分子では、全粒子反転した構造が分子全体の回転で実現できる構造になるので inversion doubling は生じない。

<sup>3</sup> E-A 遷移と A-E 遷移の  $\Delta K$  は同じだが、遷移にかかわる振電準位 E 上の Coriolis splitting 準位が異なり、E-A 遷移と E-B 遷移も同じ  $\Delta K$  に対する E 上の Coriolis splitting 準位が異なる。また、 $C_{3v}$  点群と  $D_{2d}$  点群では、同じ E-E 遷移の  $\parallel$  band でも、遷移でつながる Coriolis splitting 準位が異なるなど複雑なので、慎重に文献3, Table 14(p. 225)を確認する必要がある。

<sup>4</sup> ( )  $\leftrightarrow$  ( ) の左が上位準位で右が下位準位に対応する。(0)は非縮重振電準位の回転準位を表す。

<sup>5</sup> この相違がスペクトルのピークの現れ方(ピーク間隔)の大きな違いにつながる。

<sup>6</sup> 典型例は  $H_2CO$  ( $A_0 = 9.4053$ ,  $B_0 = 1.29536$ ,  $C_0 = 1.13425 \text{ cm}^{-1}$ ),  $C_2H_4$  ( $A_0 = 4.828$ ,  $B_0 = 1.00121$ ,  $C_0 = 0.82821 \text{ cm}^{-1}$ )である。

回転定数の差( $A' - A''$  および  $B' - B''$ )が大きいほど、各  $J$  のピーク(特に Q branch)がばらけやすい。

-  $K$  subband<sup>1</sup>の origin<sup>2</sup>の出現波数の式(IV,58)は文献3の学習で導出する。

- (p. 421) 回転線の帰属記号「 $\Delta^K \Delta J_{K''}(J'')$ 」。文献2では ${}^Q P_2(3)$ と書くが文献3では ${}^q P_2(3)$ と書く<sup>3</sup>。

• pp. 424–428 : **Transitions between non-degenerate vibrational levels: perpendicular and hybrid bands**

- 厳密な対称こまではなく、対称こまに近い非対称こまおよび hybrid band での  $\perp$  band に関する解説。対象が厳密な対称こまではないが、次節の縮重振動が関与する  $\perp$  band に慣れる意味では有益。特に、Fig. 128(p. 425)は無縮重振動準位間の遷移なので  $\zeta = 0$  であるが、 $A' \approx A''$ ,  $B' \approx B''$  条件での  $\perp$  band の典型的なスペクトル形状であり、 $K$  subband の現れ方がよくわかる。ここ以降、 $\Delta K = +1$  を R branch,  $\Delta K = -1$  を P branch と呼び始めるが、 $\Delta J$  の P, R branch と混乱しないよう要注意(文献3では  $\Delta K$  を p, q, r で表している)。

-  $K$  subband の origin の出現波数の式(IV,59)は文献3の学習で導出する。

• pp. 428–433 : **Transitions between a non-degenerate and a degenerate vibrational level: perpendicular bands** (典型例 : E–A 遷移)

- いよいよ Coriolis splitting の影響が現れ、 $\perp$  band の  $K$  subband の( $K$  ごとの)origin の出現波数の式(IV,60)が示され、 $A' \approx A''$ ,  $B' \approx B''$  の場合<sup>4</sup>に  $K$  subband の波数間隔を与える重要な1次の  $K$  の係数が

$$2[A(1 - \zeta_i) - B] \quad (133)$$

となり、 $K$  subband の間隔が  $-1 \leq \zeta \leq 1$  に依存して大きく変わる。 $\zeta_i \approx 1 - B/A$  の場合、 $K$  subband の間隔がほぼ0となり、見かけの band 構造が  $\parallel$  band に似るので、 $\perp$  band か  $\parallel$  band かの判断は慎重に行うべき。

-  $K$  subband の origin の出現波数の式(IV,60)は文献3の学習で導出する。

- Coriolis coupling の理論が確立する前は、同じ分子なのに振動モードごとに  $K$  subband の間隔が異なることが謎だった、とのこと(p. 429)。

• pp. 433 : **Transitions between two degenerate vibrational levels** (典型例 : E–E 遷移)

-  $\perp$  band も  $\parallel$  band も許容だが、多くの場合、強度はかなり異なる。E–E 振動遷移の  $\perp$  band の式は(IV,64)で、その1次の  $K$  の係数は

<sup>1</sup> 「 $K$  subband」は  $\Delta K$  の選択則に合致する1つの遷移( $K' - K''$ )の  $\Delta J$  による回転線群を指す。 $K''$  が異なる subband 群が形成するスペクトル構造を「 $K$  structure」と呼ぶことが多い。

<sup>2</sup> 通常、origin は1つの振動 band の  $J' = 0$  と  $J'' = 0$  のエネルギー差(波数)を指す( $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$  遷移が許容か禁制かには無関係)。 $K$  subband origin は1つの遷移  $K' - K''$  の  $J' = 0$  と  $J'' = 0$  のエネルギー差(波数)を意味する。Herzberg は文献3, p. 177で、「国際的な命名法に反して、振動の0–0 band を origin と呼び、1–0 band と0–1 band を false origin あるいは vibronic origin と呼ぶ研究者がいる」と記している(これらの誤用に注意すべきである)。

<sup>3</sup> IUPAC 発行の Green Book(第3版)では、 $\Delta K$  を表す左肩の記号を小文字(p, q, r)ではなく大文字(P, Q, R)で書くことを推奨しているが(つまり、文献2の書式)、文章で示すとき  $\Delta K$  と  $\Delta J$  の区別がつきにくいので、筆者は  $\Delta K$  を小文字で表す方がよいと思う。

<sup>4</sup> 遷移の上位準位と下位準位で分子構造が大きく異なる場合、prolate top では  $A' \approx A''$ ,  $B' \approx B''$ , oblate top では  $B' \approx B''$ ,  $C' \approx C''$  となる。

$$2[(A' - B') + (A'\zeta'_i + A''\zeta''_i)] \quad (134)$$

となり<sup>1</sup>,  $A' \approx A''$  の場合,

$$2[A'(1 + \zeta'_i + \zeta''_i) - B'] \quad (135)$$

で, E-A 振動遷移の  $\perp$  band の式(133)と比較して  $K$  subband の間隔がかなり異なる(広くなる)。特に,  $\zeta \approx 1$  だと, 式(133)は  $-2B$  になるが, 式(135)は  $6A - 2B$  になる。Prolate top では  $A \gg B$  なので<sup>2</sup>, E-E 振動遷移の  $K$  subband 間隔は E-A 遷移よりもかなり広くなる。この時点で, 赤外(振動)遷移と紫外・可視(振電)遷移は  $\nu_0$  (band origin) が異なるだけで回転遷移部は同じであり,  $10 \text{ cm}^{-1}$  オーダーの広い間隔の  $K$  subband のシャープなピーク群が現れうることを予想できる。

-  $\perp$  band と  $\parallel$  band の  $K$  subband origin の出現波数の式(IV,63)と(IV,64)は文献3の学習で導出する。

$\text{CH}_3\text{X}$  型分子の回転定数(単位:  $\text{cm}^{-1}$ )を以下に示す。

$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ :	$A = 5.097$ ,	$B = 0.443401$
$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ :	$A = 5.082$ ,	$B = 0.319160$
$\text{CH}_3\text{I}$ :	$A = 5.119$ ,	$B = 0.250217$
$\text{CH}_3^{64}\text{Zn}$ :	$A = 5.15357$ ,	$B = 0.30976$
$\text{CH}_3^{114}\text{Cd}$ :	$A = 5.15683$ ,	$B = 0.23400$
$\text{CH}_3\text{O}$ :	$A = 5.2059$ ,	$B = 0.9316825$
$\text{CH}_3\text{S}$ :	$A = 5.68$ ,	$B = 0.449581$
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ :	$A = 5.21$ ,	$B = 0.285058$

$a$  軸上にある  $X$  は回転定数  $A$  には寄与せず,  $A$  定数は3つの  $H$  原子の寄与で決まるので, どの分子の  $A$  も  $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$  という大きさである。 $B$  定数は  $X$  に依存するが, 分子によらず, よい近似で  $A \gg B$  が成り立つ。したがって,  $\zeta \approx 1$  とすると, 式(135)の最大値として,  $2[A(1+1+1) - B] = 6A - 2B \approx 30 \text{ cm}^{-1}$  が得られ,  $\text{CH}_3\text{X}$  型分子では  $K$  subband origin の間隔が  $10 \text{ cm}^{-1}$  オーダーになることが理解できる。

### ○文献3(Herzberg Vol. III)

事前準備の重要箇所

- p. 64 : 振電状態の Coriolis coupling constant  $\zeta_t$  の式(p. 236で重要<sup>3</sup>)。
- p. 161, Fig. 61 : (a) 振電相互作用なし; (b) 振電相互作用あり(p. 236で重要)。(b)の励起振電状態の  $j (= l \pm 1/2)$  ごとの既約表現は Fig. 21(p. 55)と Fig. 22(p. 56)を適用すればわかる。上位と下位が無縮重電子状態(つまり,  $v' = 0$  も  $v'' = 0$  も無縮重状態)であれば, 0-0 band が許容であっても縮重振動の1-0, 0-1 band は禁制<sup>4</sup>だが, 上位・下位のいずれか一方が

<sup>1</sup> 文献3, p. 240に文献2の式(IV,64)について訂正が記されている。

<sup>2</sup> たとえば,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  では  $A_0 = 5.097$ ,  $B_0 = 0.443401 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  では  $A_0 = 5.119$ ,  $B_0 = 0.250217 \text{ cm}^{-1}$  である。

<sup>3</sup> 文献3, p. 64に“*We shall not go through the rather involved reasoning that leads to these signs even though the correct choice of signs is very important for an understanding of the band structure of transitions to or from levels with  $\zeta_t \neq 0$  [see Chapter II, section 3(b)].*”と書かれているが, Chapter II, section 3(b)の関連ページは172ページ後方(p. 236)なので, very important と言われても, この時点では  $\zeta_t$  の式の重要さを理解するのは難しい(筆者個人の感想)。

<sup>4</sup> 上位・下位の振動準位の既約表現の直積が非全対称になる。名称としては禁制振動遷移がふさわしいが, 本書

縮重電子状態で(縮重振動による)振電相互作用があれば遷移しうる。Fig. 61にからんで、p. 153に「degenerate vibration の1-0, 0-1が always forbidden」と書かれていたり、p. 154でも「よい近似で、degenerate vibration の1-0 (or 0-1) transition が forbidden」と書かれているので、かなり強い禁制と考えてしまうが、pp. 162-163で「振電相互作用があると1-1, 2-2が分裂し、さらに、振電相互作用がなければ式(II,30)により禁制であった(Fig. 61(b)に破線で示されている)遷移がより一般的な式(II,19)にもとづいて起こるようになる」と述べ、「これらの禁制振動遷移の中に縮重変角振動の1-0, 0-1も含まれる」と強調しているので Fig. 61(b)が理解できる。

$C_3$ 系の点群の場合(Fig. 61), 振電相互作用によって、以下のように1-0, 0-1の振動禁制が破れる(参考までに、もともと振動許容の1-1も示す)。

- E-A 許容電子遷移の E 状態上での e 振動( ${}^{\text{el}}E \otimes {}^{\text{vib}}e = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ )による1-0(E-A)振電遷移(もともと電子許容だが振動は $\phi_v \phi_r = e \otimes a = e$ で禁制)
- E-A 許容電子遷移の A 状態上での e 振動( ${}^{\text{el}}A \otimes {}^{\text{vib}}e = E$ )による0-1(E-E)振電遷移(もともと電子許容だが振動は $\phi_v \phi_r = a \otimes e = e$ で禁制)
- E-A 許容電子遷移の E 状態上での e 振動と A 上での e 振動による1-1(E-E)振電遷移(もともと電子も振動も許容の  $\perp$  band)

- p. 171, Fig. 67:  $C_{3v}$  点群分子の電子遷移への反転振動(典型例は  $\text{NH}_3$ の傘振動)の影響と選択則。(a) 上位状態は反転の影響が小さく、下位状態は反転による有意の分裂あり; (b) 上位状態は平面形( $D_{3h}$  点群)で $\nu_2(a_2'')$  振動準位をもち、下位状態は反転による有意の分裂あり。

<回転エネルギー構造>

- pp. 84-86 : **Rotational levels in degenerate vibrational levels of non-degenerate singlet electronic states**
  - 文献2, pp. 401-403の振動角運動量による Coriolis splitting の復習(oblate top は A 定数を C 定数に置き換える)。
- pp. 86-87 : **Rotational levels in degenerate singlet electronic states**
  - 電子の角運動量と分子回転の相互作用による Coriolis splitting constant  $\zeta_e$  が登場し、振動回転相互作用による $\zeta_v$ と合わさって回転エネルギーに寄与する。振電相互作用が弱い場合は $|\zeta_t| = |\zeta_e \pm \zeta_v|$ (式(I,118), 詳細は p. 64(重要!))。
- pp. 90-96 : **Symmetry properties of rotational levels**
  - 文献2とは違い、回転準位に full symmetry group の既約表現を割り当てる(Hougen の論文(文献13および14)を引用<sup>1</sup>)。Fig. 36(p. 91)は文献2, Fig. 118(p. 408)の full symmetry 版である(回転エネルギー構造の節であるが、あとで利用するために $\perp$  band の遷移線が描かれている)。

では「振動禁制」と呼ぶ。

<sup>1</sup> Hougen の論文が難解(←筆者個人の感想)な場合は、拙書(文献15)を参照。

- 核スピン重率の議論は文献2と同様に回転部分群で説明し(置換反転群にはふれない), Table 4(p. 94)にまとめてある(すべて拙書(文献12)と一致)。

<可視・紫外遷移(振電回転遷移)>

振電遷移については上位準位も下位準位も縮重しているケースまで考える必要があり, 式(130)~(132)について述べたように, 振電準位の既約表現の組み合わせによって(+l)と(-l)の組み合わせが(コロコロ)変わる(Table 14(p. 225))。Herzberg が  $K$  subband の origin 波数の式((II,80), (II,81), (II,87), (II,88), (II,89))を書いてくれているが, 式の形が似ていて(特に,  $\perp$  band の式の)相違点を見逃しやすいので,  $K$  subband の origin 波数の一般式を(独自に)導出しておく。Coriolis splitting を考慮した回転エネルギー式(文献3の式(I,117) (p. 87))

$$(+l) : F[J, K, (+l)] = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - 2A\zeta K \quad (136)$$

$$(-l) : F[J, K, (-l)] = BJ(J+1) + (A-B)K^2 + 2A\zeta K \quad (137)$$

が基本(oblate の場合は  $A$  を  $C$  に書き換えればよい)。Coriolis splitting がない非縮重振電準位では  $\zeta = 0$  なので,

$$(0) : F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (138)$$

となる。|| band( $\Delta K = 0$ )および $\perp$  band( $\Delta K = +1, \Delta K = -1$ )について,  $K$  subband origin の波数の一般式を導出する。

- $\Delta K = 0$  (||),  $(\pm l) \leftrightarrow (\pm l)$  ( $(0) \leftrightarrow (0)$  は  $\zeta' = \zeta'' = 0$ )

$$\nu_q^0 = F'[0, K, (\pm l)] - F''[0, K, (\pm l)] \quad (139)-1$$

$$= \nu_0 + (A' - B')K^2 \mp 2A'\zeta'K - (A'' - B'')K^2 \pm 2A''\zeta''K \quad (139)-2$$

$$= \nu_0 \mp 2(A'\zeta' - A''\zeta'')K + [(A' - B') - (A'' - B'')]K^2 \quad (139)-3$$

- $\Delta K = +1$  ( $\perp$ ),  $(\pm l) \leftrightarrow (\mp l)$

$$\nu_r^0 = F'[0, K+1, (\pm l)] - F''[0, K, (\mp l)] \quad (140)-1$$

$$= \nu_0 + (A' - B')(K+1)^2 \mp 2A'\zeta'(K+1) - (A'' - B'')K^2 \mp 2A''\zeta''K \quad (140)-2$$

$$= \nu_0 + (A' - B')K^2 + 2(A' - B')K + (A' - B') \mp 2A'\zeta'K \mp 2A'\zeta' - (A'' - B'')K^2 \mp 2A''\zeta''K \quad (140)-3$$

$$= \nu_0 + [A'(1 \mp 2\zeta') - B'] + \underline{2[A'(1 \mp \zeta') \mp A''\zeta'' - B']}K + [(A' - B') - (A'' - B'')]K^2 \quad (140)-4$$

•  $\Delta K = -1 (\perp), (\pm l) \leftrightarrow (\mp l)$

$$\nu_p^0 = F'[0, K-1, (\pm l)] - F''[0, K, (\mp l)] \quad (141)-1$$

$$= \nu_0 + (A' - B')(K-1)^2 \mp 2A'\zeta'(K-1) - (A'' - B'')K^2 \mp 2A''\zeta''K \quad (141)-2$$

$$= \nu_0 + (A' - B')K^2 - 2(A' - B')K + (A' - B') \mp 2A'\zeta'K \pm 2A'\zeta' - (A'' - B'')K^2 \mp 2A''\zeta''K \quad (141)-3$$

$$= \nu_0 + [A'(1 \pm 2\zeta') - B'] - 2[A'(1 \pm \zeta') \pm A''\zeta'' - B'']K + [(A' - B') - (A'' - B'')]K^2 \quad (141)-4$$

上式群と文献3の式との対応は、「式(139)-3 = 式(II,87)」「式(140)-4上符号 = 式(II,80)」「式(140)-4下符号 = 式(II,88)」「式(141)-4上符号 = 式(II,89)」「式(141)-4下符号 = 式(II,81)」である。多くの遷移において  $A' \approx A''$ ,  $B' \approx B''$  が成り立つので、 $K$  subband の出現波数間隔は各式のアンダーライン部で与えられる(ただし、厳密に  $A' = A''$ ,  $B' = B''$  ではないので、 $K$  subband の出現波数間隔は  $K$  の増加とともに少し変化する<sup>1)</sup>)。式(130) ~ (132)の選択則と式(139) ~ (141)の対応を表1にまとめる。

表1.  $C_3$  系点群の振電遷移と  $K$  subband origin の出現波数式の対応

	$\Delta K = 0$	$\Delta K = +1$	$\Delta K = -1$
E-A ( $\perp$ ) <sup>a</sup>	-	式(140)-4上符号	式(141)-4下符号
E-E ( $\parallel$ )	式(139)-3	-	-
E-E ( $\perp$ )	-	式(140)-4下符号	式(141)-4上符号

<sup>a</sup>  $\zeta'' = 0$  とする。

なお、文献2の学習の中で導出をあとまわしにした、 $K$  subband の origin の出現波数の式((IV,58), (IV,59), (IV,60), (IV,63), (IV,64))と式(139) ~ (141)の関係を以下に記す。

式(IV,58) ( $\parallel$ ) :  $\zeta' = \zeta'' = 0$  を式(139)-3に適用

式(IV,59) ( $\perp$ ) :  $\zeta' = \zeta'' = 0$  を式(140)-4( $\Delta K = +1$ )と式(141)-4( $\Delta K = -1$ )に適用

式(IV,60) ( $\perp$ ) :  $\zeta' = \zeta_i$ ,  $\zeta'' = 0$  を式(140)-4上符号( $\Delta K = +1$ )と式(141)-4下符号( $\Delta K = -1$ )に適用

式(IV,63) ( $\parallel$ ) : 式(139)-3と同じ

式(IV,64) ( $\perp$ ) : 式(140)-4下符号( $\Delta K = +1$ )および式(141)-4上符号( $\Delta K = -1$ )と同じ

• pp. 223–225 : **Selection rules**

- 文献2を読む際にも参照した箇所。Full symmetry group の既約表現で分類した振電回転準

<sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{Zn}$  の回転定数は  $A' = 4.94936$ ,  $B' = 0.31675$ ,  $A'' = 5.15357$ ,  $B'' = 0.30976 \text{ cm}^{-1}$  であるから、 $(A' - B') - (A'' - B'') = -0.2112 \text{ cm}^{-1}$  となり、r branch の  $K$  subband の出現波数間隔は  $K$  の増加とともに狭くなり、p branch では広くなる。

位間の遷移の選択則を導出するための演算子として Hougen の論文(文献13)の「 $T_z R_z$ 」を適用している。なお、「 $T_z R_z$ 」は置換反転群での遷移演算子である  $\Gamma^*$  にあたる<sup>1</sup>。

• pp. 225–230 : **Transitions between non-degenerate states (|| bands)**

- 非縮重振電準位 ( $\zeta' = \zeta'' = 0$ )間の遷移なので、文献2, pp. 416–424と同様に、 $K$  ごとに( $J$  の)P, Q, R branch が重なったスペクトルになる。Fig. 97(p. 228)は  $CD_3$  の例。

• pp. 230–237 : **Transitions between a degenerate and a non-degenerate state ( $\perp$  bands)**

- (pp. 230–231) Prolate top で  $A' \approx A''$ ,  $B' \approx B''$  であれば(oblate top では  $B' \approx B''$ ,  $C' \approx C''$ )、 $J$  の Q branch が重なり、r branch ( $\Delta K = +1$ )と p branch ( $\Delta K = -1$ )の  $K$  subband が離れて現れる。

式(II.80)は式(140)-4上符号

式(II.81)は式(141)-4下符号

に対応し、 $\zeta'' = 0$  であるから、1次の  $K$  の係数は

$$2[A'(1-\zeta') - A''\zeta'' - B'] \xrightarrow{\zeta''=0} 2[A(1-\zeta') - B] \quad (142)$$

となる。 $\zeta \approx 1$  であれば、1次の  $K$  の係数が小さくなり、 $K$  subband 構造は || band に似てくる。 $\zeta \ll 1$  であれば、prolate top ( $A > B = C$ )では式(142)が正、oblate top ( $A = B > C$ )では  $2[C(1-\zeta') - B]$  が負になるので、prolate top の r subband は短波長側に進み、p subband は長波長側に進むが、oblate top では逆向きに進む。しかし、 $\zeta \approx 1$  の場合、prolate top でも r branch が長波長に、p branch が短波長に進むことがある。

- (pp. 232–233) 核スピン統計に関する p. 232の議論は拙書(文献12)と一致。p. 233の第1段落は  $XY_3$ 型分子の inversion doubling を考慮する具体例になっていて重要。 $XY_3$ 型分子で反転というと  $NH_3$  を考えてしまうが、ここで想定している遷移は  $E' - A_1$  電子遷移であり、 $NH_3$  の  $\tilde{B}^1E'' - \tilde{X}^1A_1$  ではない点に注意。下位状態での反転による分裂について参照している Fig. 67(p. 171)の下位状態はどちらも非平面( $C_{3v}$  点群)の全対称電子状態だが、反転振動による明確な分裂があるので、振動準位を  $D_{3h}$  点群の既約表現で帰属している<sup>2</sup>。

Fig. 67(p. 171) (a)と(b)の励起電子状態は、

(a) : 非平面  $C_{3v}$  の  $A_1$  電子状態で反転分裂は小さい

(b) : 平面  $D_{3h}$  の  $A_2''$  電子状態で反転(面外変角)振動( $a_2''$ )

という設定であり、いずれも p. 233第1段落の電子状態  $E'$  とは異なる点に注意<sup>3</sup>。

p. 233第1段落に戻り、下記の本文の記述に沿う図を独自に描くと図3になる。

<sup>1</sup>  $T_z$  は  $z$  方向の並進、 $R_z$  は  $z$  軸まわりの回転を意味している。 $C_{3v}$  点群では  $T_z : A_1$ ,  $R_z : A_2$  であるから、 $T_z R_z = A_1 \otimes A_2 = A_2$  であり、 $D_{3h}$  点群では  $T_z : A_2''$ ,  $R_z : A_2'$  であるから、 $T_z R_z = A_2'' \otimes A_2' = A_1'$  である。 $\Gamma^*$  (ガンマスター)に関する詳細は拙書(文献12)を参照。

<sup>2</sup> 上位・下位状態の属する点群が異なる場合、対称性が低い方に合わせる。しかし、一方が  $D_{3h}$  点群に属し、他方が  $C_{3v}$  点群に属するとき、 $C_{3v}$  点群に属する状態の反転運動(分裂)が有意である場合は両方を  $D_{3h}$  点群として扱う。

<sup>3</sup> つまり、p. 233第1段落の記述は  $NH_3$  に似ているが励起電子状態( $E'$ )が  $NH_3$  の  $E''$  とは異なる。Fig. 67(p. 171)にも似ているが、励起電子状態( $A_2''$ )が  $NH_3$  とは異なる点(肝心の  $NH_3$  に該当する図を示してほしかった(筆者の勝手な要望))。

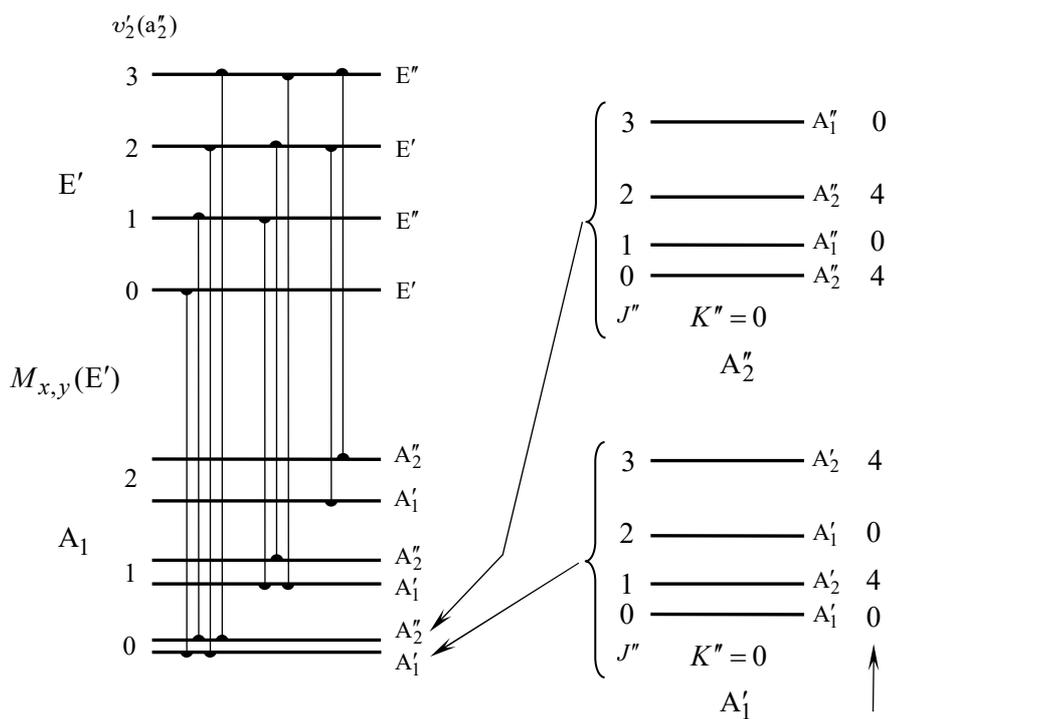


図3. 文献3, p. 233の第1段落解説図(XY<sub>3</sub>型分子)

Since alternate bands are of type  $E' - A_1'$  and  $E'' - A_2''$  there will be a characteristic alternation of the intensity alternation: for even  $v_2$  the even lines, for odd  $v_2$  the odd lines are missing in the 1-0 subband<sup>1</sup> assuming that the upper state is electronically  $E'$ . The reverse alternation applies for an electronic  $E''$  state.

(交互の(振電)band が  $E' - A_1'$  and  $E'' - A_2''$  型なので、強度交代の特徴的な交代が起こり、上位の電子状態が  $E'$  であるとする、1-0 subband について、偶数の  $v_2$  準位(への遷移)では even ( $J''$ ) lines が、奇数の  $v_2$  準位(への遷移)では odd ( $J''$ ) lines が missing する。(上位)電子状態が  $E''$  の場合は逆の強度交代<sup>2</sup>が起こる。)

本文に記述はないが、この段落では原子 Y の核スピン  $I_Y = 1/2$  を仮定している<sup>3</sup>。

- (p. 233第2段落-p. 234第2段落) 回転定数の決定法

- (p. 234第3段落-p. 235) NH<sub>3</sub>の  $\tilde{B}^1E'' - \tilde{X}^1A_1$  での具体例(Fig. 101(p. 235))。0-0 band に even

<sup>1</sup>  $K' - K'' = 1 - 0$  を指す。

<sup>2</sup> 偶数の  $v_2$  準位(への遷移)で odd ( $J''$ ) lines が missing し、奇数の  $v_2$  準位(への遷移)で even ( $J''$ ) lines が missing する。

<sup>3</sup> 前ページからのつながりで、CH<sub>3</sub> や NH<sub>3</sub> を想定し、 $I_Y = 1/2$  としているようである。 $I_Y = 0$  でも missing  $J$  はあるが、その偶奇が一致せず、 $I_Y \geq 1$  だと intensity alternation は起こるが line missing は起こらない(Table 4(p. 94))。

(J) lines が存在する事実から、図3より  $v''=0$  の振電準位は  $A_2''$  であり、0-0 band として  $A_2''$  の  $v''=0$  とつながる  $v'=0$  は  $E'$  ではなく  $E''$  なので励起電子状態は  $E''$  である、と述べている。

- p. 236から vibronic<sup>1</sup> interaction in the degenerate electronic state を考慮する記述が始まり、(i.e. the Jahn-Teller effect)と添記されているので、電子許容<sup>2</sup>だが振動禁制な遷移が振電相互作用によって起こる場合の  $K$  subband 構造が解説されている<sup>3</sup>。以下で、前述した  $C_3$  系群の3種の振電遷移(1-0, 0-1, 1-1。ただし、1-1はもともと振動許容)について、文献3, p. 236に結果だけが示されている  $K$  subband origin の出現波数間隔を与える式を導出する ( $A' \approx A''$ ,  $B' \approx B''$  という条件)。その際、各振電準位の Coriolis coupling constant ( $\zeta$ )が必要になるので、3種の振電遷移と文献3, p. 64に記されている  $\zeta$  の式を準位図とともに図4に示す(図4に示す  $\zeta$  は振電相互作用が非常に小さい極限での(in the limit of very small coupling)式である)。

- ▶ E-A 許容電子遷移の E 上での e 振動( ${}^{el}E \otimes {}^{vib}e = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ )による1-0(E-A)振電遷移 (もともと電子許容( $\perp$  band)だが振動禁制)  
縮重電子状態(E)上での縮重振動(e)の  $v'=1$  の E 振電準位( $l=1, j=1/2$ )の Coriolis

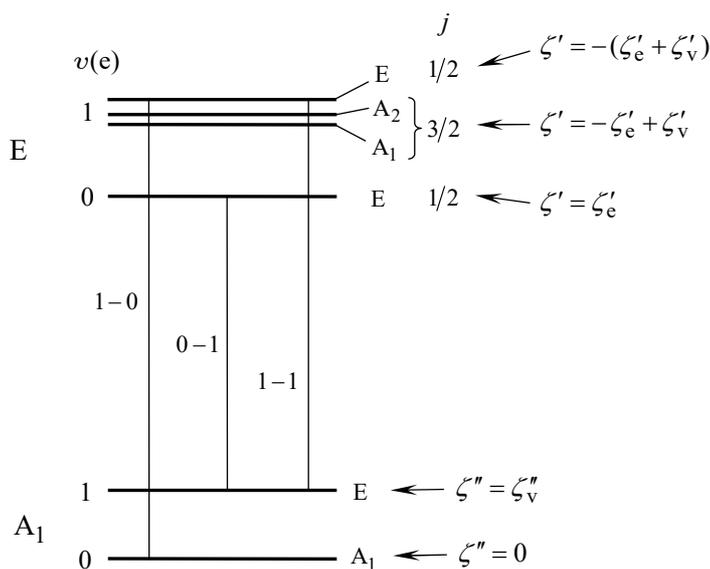


図4.  $C_{3v}$  点群分子の Coriolis coupling 定数

<sup>1</sup> 「vibronic」(振電)は Mulliken による命名である。

<sup>2</sup> 本来、許容電子遷移と記すべきであるが、略して電子許容と記す。また、振動禁制は振動波動関数の積の既約表現に全対称表現が含まれないという意味である。

<sup>3</sup> 本付録で、文献3, Fig. 61(p. 161)について、E-A 許容電子遷移での縮重振動の1-0, 0-1 band は振動禁制だが、振電相互作用により起こりうると記したことに対応。

coupling constant は

$$\zeta' = -(\zeta'_e + \zeta'_v) \quad (143)$$

であり (p. 236の式(II,86)), 下位準位  $v'' = 0$  は無縮重電子状態上の振電準位 A なので

$$\zeta'' = 0 \quad (144)$$

となる。E-A 振電遷移は  $\perp$  band であるから、式(140)-4の上符号(または式(141)-4の下符号)に式(143)と式(144)を代入すると、 $K$  の1次の項の係数として、

$$2[A'(1-\zeta') - A''\zeta'' - B'] = \boxed{2[A(1+\zeta'_e + \zeta'_v) - B]} \quad (145)$$

が得られ、p. 236の1-0(E-A)振電遷移の式に一致する！

- ▶ E-A 電子遷移の A 上での e 振動( $^{el}E \otimes^{vib}a = E$ )による0-1(E-E)振電遷移(もともと電子許容( $\perp$  band)だが振動禁制)

縮重電子状態(E)の  $v' = 0$  の Coriolis coupling constant は

$$\zeta' = \zeta'_e \quad (146)$$

であり、下位準位  $v'' = 1$  は無縮重電子状態上の振電準位 E なので

$$\zeta'' = \zeta''_v \quad (147)$$

となる。E-E 振電遷移は  $\parallel$  band と  $\perp$  band の両方とも起こりうるが、もともとの電子遷移(E-A)が  $\perp$  band であるから  $\perp$  band が強く現れる。E-E 遷移の  $\perp$  band であるから、式(140)-4の下符号(または式(141)-4の上符号)に式(146)と式(147)を代入すると、 $K$  の1次の項の係数として、

$$2[A'(1+\zeta') + A''\zeta'' - B'] = \boxed{2[A(1+\zeta'_e + \zeta''_v) - B]} \quad (148)$$

が得られ、p. 236の0-1(E-E)振電遷移の式に一致する！(式(148)は式(145)に酷似しているが異なる点に注意。)

- ▶ E-A 電子遷移の E 上での e 振動と A 上での e 振動による1-1(E-E)振電遷移(もともと電子許容( $\perp$  band)で振動許容なので、振電相互作用の結果として禁制が破れるケースではないが、p. 236に書かれているので導出する)

縮重電子状態(E)上での縮重振動(e)の  $v' = 1$  の振電準位 E ( $l=1, j=1/2$ )の Coriolis coupling constant は式(143)と同じ

$$\zeta' = -(\zeta'_e + \zeta'_v) \quad (149)$$

であり、下位準位  $v''=1$  は無縮重電子状態上の振電準位 E なので、式(147)と同じ

$$\zeta'' = \zeta_v'' \quad (150)$$

になる。この振電遷移 E-E も、もともとの電子遷移 E-A が  $\perp$  band であるから、 $\perp$  band が強い。E-E 遷移の  $\perp$  band であるから、式(140)-4の下符号(または式(141)-4の上符号)に式(149)と式(150)を代入すると、 $K$  の1次の項の係数として、

$$2[A'(1+\zeta') + A''\zeta'' - B'] = \boxed{2[A(1-\zeta'_e - \zeta'_v + \zeta''_v) - B]} \quad (151)$$

が得られ、p. 236の1-1(E-E)振電遷移の式に一致する(スバラシイ！)。

- p. 237に  $\text{CH}_3\text{I}$  の  $\tilde{\text{C}}^1\text{E} - \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$  電子遷移の  $5_0^1$ ,  $6_0^1$ ,  $3_0^1$ ,  $0_0^0$  と  $\tilde{\text{B}}^1\text{E} - \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$  のスペクトル(Fig. 102)があり、特に、 $5_0^1$  と  $6_0^1$  の  $K$  subband の間隔は広い(約  $20 \text{ cm}^{-1}$ )。  $5_0^1$  と  $6_0^1$  は上記の 1-0(E-A)振電遷移にあたるから  $K$  subband の間隔として式(148)を適用する。  $A \gg B$  および  $\zeta'_e \approx 1$  とすると ( $\zeta'_v$  は不明として(一旦)0 とする)<sup>1</sup>,  $A' = 4.78 \text{ cm}^{-1}$  より<sup>2</sup>,  $2[(4.78)(1+1)] = 19 \text{ cm}^{-1}$  となり、実測の間隔にはほぼ一致する。もし、励起電子状態が  $\text{A}_1$  であれば  $\parallel$  band となるから、 $K$  subband 間隔は式(139)-3により  $2(A'\zeta' - A''\zeta'')$  であるが、 $\text{A}_1$  状態の  $v''=0$  は  $\zeta''=0$  であり、 $\zeta'$  も最大で1であるから、間隔の上限値は  $2A'\zeta' = 9.56 \text{ cm}^{-1}$  となり、実測の  $20 \text{ cm}^{-1}$  に及ばない(から、やはり  $\perp$  band であり、電子励起状態は E である)。正確な分子定数を用いると、 $B' \approx B'' = 0.250217 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta'_e = 0.998$ , および  $\nu_6$  mode について  $\zeta'_6 = 0.34$  であるから、 $\perp$  band の式(148)は実測に近い  $2[(4.78)(1+0.998+0.37) - 0.250217] = 22 \text{ cm}^{-1}$  を与えるが、 $\parallel$  band を仮定した場合の間隔は  $2(4.78)(0.34) = 3.2 \text{ cm}^{-1}$  となり、実測に一致しない。

• pp. 238–241 : **Transitions between two degenerate states**

- $\text{C}_{3v}$  点群の場合、E-E 電子遷移が該当し、 $\parallel$  band と  $\perp$  band の両方が許容。 $\text{D}_{3h}$  点群だと  $\text{E}' - \text{E}''$  ( $\text{E}'' - \text{E}'$ ) 電子遷移は  $\parallel$  band のみで、 $\text{E}' - \text{E}'$  ( $\text{E}'' - \text{E}''$ ) 電子遷移は  $\perp$  band のみ。
- この節は、あくまで縮重電子状態間の遷移に限るかと思いきや、「A-A や E-A 電子遷移の E-E 振電遷移が含まれる」と書かれている。したがって、E-A 電子遷移の A 状態での e 振動により(もともとは振動禁制の 0-1 band が)E-E 振電遷移として起こるケース(図4の 0-1 遷移)も含んでおり、当然ながら、 $K$  subband の波数間隔は p. 236 と同じ結論(式(148))になる。
- (p. 238第2段落-p. 239)  $\parallel$  band の説明。遷移の様子は Fig. 103(a)に描かれている。式(II,87)は式(139)-3とまったく同じ。無縮重電子状態間の  $\parallel$  band と違って  $\zeta'$  と  $\zeta''$  があり、

<sup>1</sup> ここでも、多くの場合に成り立つ、 $A' \approx A''$ ,  $B' \approx B''$  を仮定している( $K$  subband の出現波数の  $K^2$  の係数をほぼ0 とする)。

<sup>2</sup> はじめから  $A'$  が既知ではなく、当該の band が  $\parallel$  band ではないという判断から、 $\perp$  band としての  $K$  subband の間隔から決められるのが本来の流れであるが、ここでは、広い  $K$  subband 間隔の原因を理解するために既知とした。

$\zeta'$  と  $\zeta''$  の差が大きいときは  $K$  subband の間隔が無縮重電子状態間よりもかなり広くなりうる。

- (p. 240)  $\perp$  band の説明。書き出しのところにも「E-E electronic (or vibronic)」と書いてあるので、(やはり)縮重電子状態間に限っておらず、縮重振電間の遷移も含んでいる。遷移の様子は Fig. 103(b)に描かれている。E-E 振電遷移の  $\perp$  band であり、式(II,88)式は(140)-4の下符号と、式(II,89)は式(141)-4の上符号とまったく同じ。したがって、 $K$  subband の出現間隔は

$$2[A(1+\zeta'+\zeta'')-B] \quad (152)$$

となり、式(152)は文中の式に一致。この間隔は、同じ  $\perp$  band でも E-A 振電遷移の間隔(式(142))

$$2[A(1-\zeta')-B] \quad (153)$$

とはかなり違う。振動がなくても、 $\zeta'=\zeta'_e \approx 1$  および  $\zeta''=\zeta''_e \approx 1$  の場合、式(152)は  $6A-2B$  となるが、式(153)は  $-2B$  となる( $A \gg B$  ならば、 $6A$  と  $0$  の差になるので、E-A 遷移は  $K$  subband が重なって分解しづらく、E-E 遷移は  $K$  subband が( $K$  ごとに)分離されやすい<sup>1</sup>。式(152)と式(153)の決定的な差は式中の  $(1+\zeta')$  と  $(1-\zeta')$  であるが<sup>2</sup>、この相違の由来は選択則であり、E-E 遷移は式(140)-4の下符号(または(141)-4の上符号)に対応するが、E-A 遷移は式(140)-4の上符号(または(141)-4の下符号)に対応するので、 $\zeta'$  の前の符号が逆の関係になる<sup>3</sup>。

- (p. 241) (文献3の出版年(1966年)時点の状況として)「縮重電子状態間の E-E 遷移として上記の予想を確認する十分分解されたスペクトルはまだ観測されていない。しかし、 $\text{CH}_3\text{I}$  の E-A<sub>1</sub>電子遷移の  $6_1^0$  band(E-E 振電遷移)が観測されており、もとの電子遷移が E-A 遷移なので  $K$  subband の間隔が式(148)

$$2[A(1+\zeta'_e+\zeta''_e)-B] \quad (154)$$

となる  $\perp$  band の観測が期待される(事実、間隔が赤外の場合の2倍以上)」と記している。

(追記)

Robles ら(文献16)は  $\text{CH}_3\text{Zn}$  の  $\tilde{A}^2E-\tilde{X}^2A_1$  遷移の発光分光スペクトルを観測し、 $0_0^0$  band から約  $630 \text{ cm}^{-1}$  低波数側に現れたピークを  $\nu_6$  mode(既約表現: e)に帰属したが、 $\nu_6$  mode の振動数を観測シフト波数の半分である  $315 \text{ cm}^{-1}$  と報告した。彼らは、 $\tilde{A}^2E-\tilde{X}^2A_1$  は許容電子遷移であるが、 $6_1^0$  band の上位・下位の振動波動関数の直積  $a_1 \otimes e = e$  が非全対称となる振動禁制であるから、観測した遷移は( $6_1^0$  ではなく)  $6_2^0$  band であると判断し、観測波数の半分か

<sup>1</sup>  $\text{CH}_3\text{Zn}$  の  $\tilde{A}^2E_{3/2}-\tilde{X}^2A_1$  遷移の実測スペクトルにおいて、 $0_0^0$  と  $3_1^0$  band(いずれも E-A 振電遷移)は多くの回転線が重なり幅広のブロードなひと山のピークとして観測されたが、 $6_1^0$  band(E-E 振電遷移)は  $K$  subband origin が広い間隔( $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ )のシャープなピークとして観測された事実と見事に一致する。

<sup>2</sup>  $\zeta' \approx 1$  であることが多いので、大きな差をもたらす。

<sup>3</sup> この絶妙な相違が、実測された  $\text{CH}_3\text{Zn}$  の  $6_1^0$  band のシャープな  $K$  subband ピーク群と  $0_0^0$  および  $3_1^0$  band のブロードなひと山のピークという相違をもたらしていたのは驚きであり、あらためて分子分光学の威力に畏怖の念を抱く。

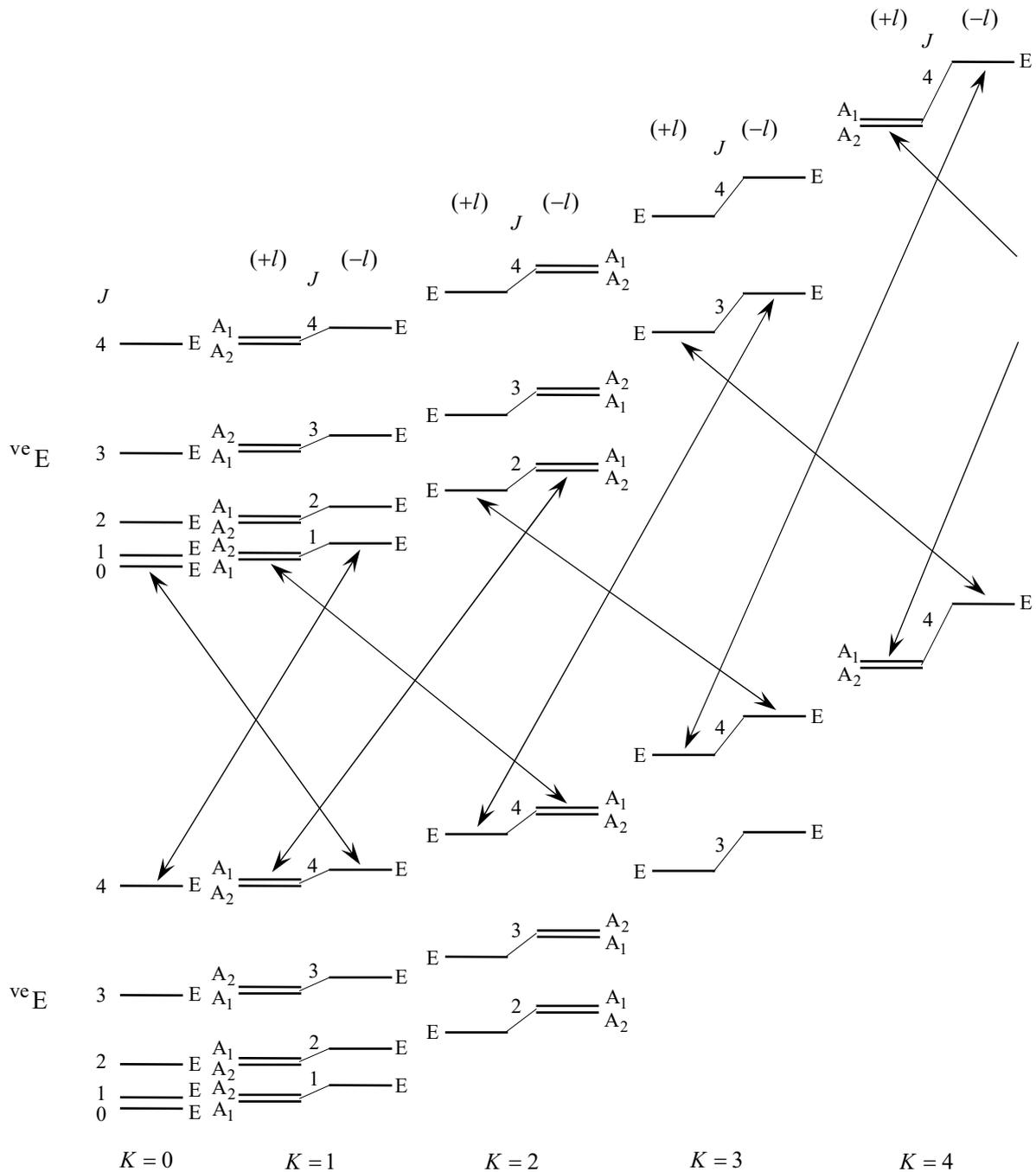


図5.  $C_{3v}$  点群分子(prolate top)の E-E 振電遷移( $\perp$  band)の回転遷移概念図

- ・上下振電準位について  $\zeta > 0$  を仮定( $+l$ )が( $-l$ )より低い)
- ・エネルギー(縦軸)は定性的
- ・矢印は  $K$  の選択則を示す(1本の矢印の中に  $\Delta J = -1, 0, +1$  に対応する P, Q, R branch がある)

(文献3(G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1966), p. 239, Fig. 103(b)を参考に作成)

$\nu_6$  mode の基音振動数であると結論したのである(文献17も  $6_1^0$  band は対称性により禁制であると述べている)。しかし、本付録で示したように、 $\text{CH}_3\text{Zn}$  の  $6_1^0$  band は E- $A_1$  許容電子遷移の  $A_1$  状態上での e 振動による 0-1 band (E-E 振電遷移) として扱うべきである。また、もともとの許容電子遷移が  $\perp$  band であるから、 $\perp$  band の強度が大きい E-E 振電遷移である。振電回転遷移のイメージを明確にするために、E-E 振電遷移( $\perp$  band)の回転遷移概念図を図5に示す。図中の矢印は、量子数  $K$  の選択則(式(132))に対応する遷移である。1本の矢印の中の量子数  $J$  に関する選択則は  $\Delta J = -1, 0, +1$  であり、それぞれ P, Q, R branch と呼ばれる。なお、 $C_{3v}$  点群の「 $T_z R_z$ 」に対応する既約表現は  $A_2$  であり<sup>1</sup>、既約表現間の選択則は

$$\text{(許容)} \quad A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E \quad (155)$$

$$\text{(禁制)} \quad A_1 \leftrightarrow A_1, A_2 \leftrightarrow A_2, A_1, A_2 \leftrightarrow E \quad (156)$$

であるから<sup>2</sup>、( $A_1, A_2$ )ペア準位間の遷移(たとえば、 $K' = 2(-l) \leftrightarrow K'' = 1(+l)$ )の場合、すべての組み合わせの4本が許容ではなく、 $A_1(A_2) \leftrightarrow A_2(A_1)$ の2本が許容である。

筆者らが観測した  $\text{CH}_3\text{Zn}$  の  $\tilde{A}^2E - \tilde{X}^2A_1$  遷移の  $6_1^0$  band の  $K$  subband origin は強度比 2 : 1 の intensity alternation を示し、強度が強い  $K$  は

$$\Delta K = +1 ((-l) \leftrightarrow (+l)) : K = 1, 4, 7, \dots \quad (157)$$

$$\Delta K = -1 ((+l) \leftrightarrow (-l)) : K = 2, 5, 8, \dots \quad (158)$$

であった。 $\text{XY}_3\text{Z}$  型( $C_{3v}$  点群)分子の  $Y = \text{H}$ (核スピン量子数 1/2)の場合の回転準位の既約表現ごとの統計的重率は  $A_1 : A_2 : E = 4 : 4 : 4$  であるから<sup>3</sup>、下位振電準位 E の  $K$  ごとの統計的重率は表2のようになる( $A_1$  と  $A_2$  の回転準位の分裂は非常に小さく、縮重しているとみなしてよい<sup>4</sup>)。表2から、Coriolis splitting の (+l) の回転準位群の統計的重率が高いのは  $K = 1, 4, 7, \dots = 3p + 1$  であり、(-l) の回転準位群の統計的重率が高いのは  $K = 2, 5, 8, \dots = 3p + 2$  である ( $p = 0, 1, 2, \dots$ )。r branch ( $\Delta K = +1$ ) の下位回転準位は (+l) の回転準位群であり、p branch ( $\Delta K = -1$ ) の下位回転準位は (-l) の回転準位群であるから、観測した intensity alternation(式(157)と式(158))は核スピンによる統計的重率と完璧に一致する。以上、観測結果が E-E 振電遷移の 0-1 band (E-E 振電遷移) のすべての特徴を備えているから、 $\text{CH}_3\text{Zn}$  の  $\nu_6$  mode の基音振動数は  $630 \text{ cm}^{-1}$  であると結論できる。なお、核スピンによる統計的重率が

<sup>1</sup> 言い換えると、置換反転群  $C_{3v}(\text{MS})$  の  $\Gamma^* = A_2$  である。

<sup>2</sup>  $\langle \psi'_{rve} | T_z R_z | \psi''_{rve} \rangle \neq 0$  を満たす遷移が許容振電回転遷移であるから、直積  $\psi'_{rve} \otimes T_z R_z \otimes \psi''_{rve}$  に全対称既約表現が含まれていれば許容である ( $\psi_{rve}$  : 振電回転波動関数  $\psi_{rve} = \phi_{el} \phi_{vib} \phi_{rot}$ )。

<sup>3</sup> 回転準位の核スピンによる統計的重率については拙書(文献12)を参照。

<sup>4</sup> 図5の  $K = 1 (+l)$ ,  $K = 2 (-l)$ ,  $K = 4 (+l)$  の近接2準位 ( $A_1, A_2$ ) は、高次(2次以上)の Coriolis (=振動回転)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。Herzberg はこの分裂を文献2では  $K$ -type doubling と呼び、文献3では  $l$ -type doubling と呼んでいる。なお、縮重電子状態 ( $\zeta_e \neq 0$ ) では、振電準位は量子数  $j (= l \pm 1/2)$  により区別される(振電相互作用が大きい場合、高振動準位では  $l$  がよい量子数ではなくなる)。縮重電子状態では、 $v = 0$ 、つまり Coriolis 相互作用のない  $l = 0$  であっても doubling が生じるので、 $l$ -type doubling ではなく  $j$ -type doubling と呼ばれる。1次の Coriolis 相互作用による分裂は (+l) と (-l) で表されるが、縮重電子状態での振電相互作用による分裂は (+j) と (-j) で表される。 $l$ -type doubling および  $j$ -type doubling に関する詳細は文献3, pp. 94 ~ 99 を参照。

大きい準位群を ortho(オルト), 小さい準位群を para(パラ)と呼ぶ。Y = H 原子の  $\text{XH}_3\text{Z}$  型( $C_{3v}$  点群)分子の振電準位 E では, 表2からわかるように, 既約表現が  $A_1 + A_2$  の回転準位の重率が8, E の準位の重率が4であるから, 準位  $A_1 + A_2$  が ortho であり, 準位 E が para である。ortho 準位と para 準位の間での光学遷移は強い禁制であり, 式(156)の選択則  $A_1, A_2 \leftrightarrow E$  と一致している。

表2.  $\text{XY}_3\text{Z}$  型 ( $C_{3v}$  点群)分子(核スピン  $I_Y = 1/2$ )の振電準位 E の回転準位の統計的重率 ( $p = 0, 1, 2, \dots$ )

K	0	$3p+1$		$3p+2$		$3p+3$	
		(+l)	(-l)	(+l)	(-l)	(+l)	(-l)
既約表現	E	$A_1 + A_2$	E	E	$A_1 + A_2$	E	E
統計的重率	4	8	4	4	8	4	4

## 付録5. 2原子分子の Hönl-London 因子および sum rule<sup>1</sup>

### 付録5-1. Hönl-London 因子の計算

付録3の式(95)に示した Hönl-London 因子は分子固定座標と空間固定座標の方向余弦を遷移にかかわる上位・下位の回転波動関数により(はさんで)積分する行列要素に相当し、回転、振動、電子すべての遷移双極子モーメントに含まれている(式(96), (108), (119))。Hönl-London 因子は成書によって定義が異なっていたり、表にまとめられている式が整数倍異なっていたりして、混乱が見られることで有名な因子である。本付録では2原子分子のスピן許容電子遷移での Hönl-London 因子の具体的な計算原理および sum rule と呼ばれる総和則の理解を目指す。

Hönl-London 因子に関する混乱の例

- ・(文献23による紹介<sup>2</sup>) Herzberg(文献1)が記している垂直遷移の Hönl-London 因子は文献23の1/2であり、特に、 $\Pi-\Sigma$ および $\Sigma-\Pi$ 遷移は1/4になっている。Zare が示している一般式(文献6, 式(6.117))は文献20, 23, 26と同じであるが、式の前頭に係数がない。文献22の式は文献23の式をすべて $(2J''+1)$ で割った形になっている。
- ・文献10に書かれている式も文献23の式を $(2J''+1)$ で割った形になっている。

空間固定座標系の双極子モーメント演算子  $\hat{\mu}_j$  ( $j = X, Y, Z$ ) と分子固定座標系の双極子モーメント演算子  $\hat{\mu}_i$  ( $i = x, y, z$ ) の間には、式(56)と式(62)より、次式の関係がある。

$$\hat{\mu}_j = \sum_i \hat{\mu}_i \alpha_{ji} = \hat{\mu}_x \alpha_{jx} + \hat{\mu}_y \alpha_{jy} + \hat{\mu}_z \alpha_{jz} \quad (159)$$

$\alpha_{ji}$  は空間固定の  $j$  軸と分子固定の  $i$  軸の方向余弦( $j$  軸と  $i$  軸がなす角の  $\cos$  値)である。遷移双極子モーメント  $R$  は次式で定義されるが(式(53)),

$$R = \int \psi' \hat{\mu} \psi'' d\tau \quad (160)$$

今後、遷移にかかわる上位・下位の状態を記述する量子数を明記する必要があるが生じるので、以降はブラ・ケット表記を採用し<sup>3</sup>,

$$R = \langle \psi' | \hat{\mu} | \psi'' \rangle \quad (161)$$

と表す<sup>4</sup>。双極子モーメント演算子を空間固定座標で表すと、

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_X e_X + \hat{\mu}_Y e_Y + \hat{\mu}_Z e_Z \quad (162)$$

であるから、遷移双極子モーメントは

<sup>1</sup> 本付録は文献7, 8, 19, 20, 23を参考にして書かれている。

<sup>2</sup> 文献23に記されている Hönl-London 因子が最も正確である。

<sup>3</sup> ブラおよびケットは、厳密には波動関数自身ではなく状態ベクトルであるが、本付録では波動関数と同じ意味に用いる。

<sup>4</sup> 「 $\prime$ 」は上位状態を表し、「 $''$ 」は下位状態を表す。

$$\mathbf{R} = \underbrace{\langle \psi' | \hat{\mu}_X | \psi'' \rangle}_{R_X} \mathbf{e}_X + \underbrace{\langle \psi' | \hat{\mu}_Y | \psi'' \rangle}_{R_Y} \mathbf{e}_Y + \underbrace{\langle \psi' | \hat{\mu}_Z | \psi'' \rangle}_{R_Z} \mathbf{e}_Z \quad (163)$$

と表せる。遷移強度(遷移確率)は遷移双極子モーメントの大きさの2乗に比例するから、

$$|\mathbf{R}|^2 = |R_X|^2 + |R_Y|^2 + |R_Z|^2 \quad (164)-1$$

$$= |\langle \psi' | \hat{\mu}_X | \psi'' \rangle|^2 + |\langle \psi' | \hat{\mu}_Y | \psi'' \rangle|^2 + |\langle \psi' | \hat{\mu}_Z | \psi'' \rangle|^2 \quad (164)-2$$

と書ける(式(77))。気体のように分子が空間に等方的に配向し、また、磁場や電場などの外場がない場合は、空間固定座標の各軸方向の遷移双極子モーメントの大きさは同じであるから、

$$|\langle \psi' | \hat{\mu}_X | \psi'' \rangle|^2 = |\langle \psi' | \hat{\mu}_Y | \psi'' \rangle|^2 = |\langle \psi' | \hat{\mu}_Z | \psi'' \rangle|^2 \quad (165)$$

より、

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 |\langle \psi' | \hat{\mu}_j | \psi'' \rangle|^2 \quad (j = X, Y, \text{ or } Z) \quad (166)$$

となる<sup>1</sup>(式(91)~(93))。

空間固定座標の特定の軸方向の遷移双極子モーメント(の2乗)を計算するためには分子の状態 $|\psi'\rangle$ および $|\psi''\rangle$ がどういう量子状態かを明示しなければならない。分子の状態は電子・振動・回転により決まるが、分子全体の回転<sup>2</sup>(以降、分子回転と呼ぶ)がない場合でも、電子が軌道とスピンによる角運動量をもっている<sup>3</sup>。また、電子の全軌道角運動量  $\mathbf{L}$  と全スピン角運動量  $\mathbf{S}$  の分子内電場との相互作用や角運動量間の相互作用<sup>4</sup>の大小により全角運動量の構成形態は複数あり、Hund's case として区別される<sup>5</sup>。Hund's case の記述に用いられる角運動量を表3にまとめた。また、Hund's case (a) ~ (d)を表4に示す。分子内の角運動量の相互作用は1つの Hund's case だけに該当するとは限らず、たとえば、Hund's case (a)と(b)の中間状態であったり、回転エネルギーに依存して Hund's case (a)から(b)に移行したりするので、それぞれの case は分子の角運動量の相互作用の状態を記述する基底関数として考えればよい。

分子の全エネルギーにあたる Hamiltonian は電子(e)・振動(v)・回転(r)のエネルギーの総和であり、

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_v + \hat{H}_r \quad (167)$$

と表され、運動自由度間の相互作用を無視すれば、固有関数は電子・振動・回転の波動関数の積の形

$$|\psi\rangle = |e\rangle |v\rangle |r\rangle \quad (168)$$

で表現される。Hönl-London 因子は回転遷移にかかわる因子であるから、Hamiltonian を分子

<sup>1</sup> X, Y, Z 軸のどれを選んでもよい。

<sup>2</sup> 分子の核骨格の回転の意味である。

<sup>3</sup> 本付録では核スピンは考えない。

<sup>4</sup> この相互作用は coupling と呼ばれることが多い。

<sup>5</sup> より正確には Hund's coupling case と呼ばれる。

表3. 2原子分子の角運動量の分類と量子数(文献8)

角運動量	記号(演算子)	量子数	
		角運動量	核間軸射影成分
電子軌道	$L$	$L$	$A$
電子スピン	$S$	$S$	$\Sigma$
分子回転	$R$	$R$	※
全	$J = L + S + R$	$J$	$\Omega = A + \Sigma$
全-電子スピン	$N = J - S = L + R$	$N$	$A$

※ 分子回転の角運動量は常に核間軸に垂直であるから射影成分はない。

表4. Hund's case (a) ~ (d)の回転エネルギーと無回転系のよい量子数(文献8, 20)

case	回転エネルギー	よい量子数(無回転系)
(a)	$BJ(J+1)$	$A, S, \Sigma, (\Omega = A + \Sigma)$
(b)	$BN(N+1)$	$A, S, \Sigma$
(c)	$BJ(J+1)$	$\Omega$
(d)	$BR(R+1)$	$L, A, S, \Sigma, (\Omega = A + \Sigma)$

回転に関係しない無回転項( $\hat{H}_e + \hat{H}_v$ )と分子回転に関する回転項( $\hat{H}_r$ )に分けて,

$$\hat{H} = (\hat{H}_e + \hat{H}_v) + \hat{H}_r \quad (169)$$

および

$$|\psi\rangle = (|e\rangle|v\rangle)|r\rangle \quad (170)$$

とし,  $(|e\rangle|v\rangle)$ (無回転)と $|r\rangle$ (回転)それぞれの固有関数を記述するための基底関数を規定する。表4には, それぞれの case の回転エネルギーの表記と無回転の場合のよい量子数を示した。

一般に, 系の状態はどの基底関数を用いても記述することができるが, 以下では, 電子状態 $|e\rangle$ の基底関数を $A, S, \Sigma$ がよい量子数<sup>1</sup>である case (a)とし, 振動は回転とは独立に扱う<sup>2</sup>。

<sup>1</sup>  $A$ と $\Sigma$ は分光学者が気まぐれに導入した文字ではなく, それぞれ電子の全軌道角運動量量子数の $L$ と電子の全スピン角運動量量子数の $S$ に対応するギリシャ文字である。ただ, 全角運動量 $J$ の射影成分を $\Omega$ で書く理由は(筆者は)わからない。ローマ字 $J$ に対応するギリシャ文字は $\theta$ であるが, 角度でよく使う $\theta$ に似ていることと, やや書きにくい文字であるので使用を控えたのかもしれない。

<sup>2</sup> 3原子以上の直線分子や対称こま分子では振動角運動量が生じ, 振動と回転は相互作用しうるが, ここでは無視

つまり,

$$|\psi\rangle = |A S \Sigma\rangle |v\rangle |r\rangle \quad (171)$$

とする。回転項については、全角運動量を表す  $J$  は必須であり、 $J$  の大きさだけでなく空間座標での向き<sup>1</sup>を表す  $M$  も必要である。さらに、 $J$  の分子固定座標での向き<sup>2</sup>を表す  $\Omega$  を指定すれば回転系の角運動量を規定することができる。したがって、基底関数は  $(|v\rangle |e\rangle |r\rangle$  の順に書いて)

$$|\psi\rangle = |v\rangle |A S \Sigma\rangle |\Omega J M\rangle \equiv |v\rangle |A S \Sigma; \Omega J M\rangle \quad (172)$$

と表される(注意：分子分光の実験分野では量子数  $A$  と  $\Omega$  を正值として扱うが、理論的な取り扱いでは、射影成分の量子数を符号をもつ<sup>3</sup>(正・負値をとる)量として扱う方がわかりやすいので、本付録でも符号をもつ量とする<sup>4</sup>)。表3および表4に記したように、 $\Omega = A + \Sigma$  であるから、 $\Omega$  が無回転項の量子数に見えるが、回転項の  $J$  の核間軸への射影成分であるから、それぞれの項の中で独立に決まる量子数ではなく、無回転項と回転項をつなぐ“パラメータ”的な役割をもつと解釈するのがよい。

式(166)ではあらわに見えないが、遷移双極子モーメントの計算では、式(96), (108), (119)からわかるように、遷移許容な  $M'$  と  $M''$  に関する和を計算する必要がある。 $|\mathbf{R}|^2$  を計算するために式(172)を式(166)に代入するが、 $\hat{\mu}_j$  の変数は空間固定座標であり、 $|\psi\rangle$  のうち空間固定座標を変数とする物理量にかかわる量子数は  $J$  と  $M$  であるから、空間固定座標に関する積分は

$$\langle J' M' | \mu_j | J'' M'' \rangle \quad (173)$$

の形になる。関数のあらわな形が与えられていないので、積分計算をイメージしにくいかもしれないが、式(173)は原子の光学遷移での磁気量子数に関する選択則を導出する計算と同じであり、許容遷移(積分がゼロにならない)の条件から、

$$\langle J' M' | \hat{\mu}_X | J'' M'' \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta M = \pm 1 \quad (174)$$

$$\langle J' M' | \hat{\mu}_Y | J'' M'' \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta M = \pm 1 \quad (175)$$

$$\langle J' M' | \hat{\mu}_Z | J'' M'' \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta M = 0 \quad (176)$$

が得られる(なお、 $\Delta X \equiv X'(上位) - X''(下位)$  であり、 $J$  については  $\Delta J = 0, \pm 1$  である)。遷移許

する。

<sup>1</sup>  $J$  の空間固定  $Z$  軸方向への射影成分。

<sup>2</sup>  $J$  の分子固定  $z$  軸方向への射影成分。

<sup>3</sup> 符号をもつ量は英語では「signed quantity」と表現され、正・負値をとる量として認識しやすいが、日本語で「符号をもつ量」というと、符号=±と解釈してしまいがちなので、「正・負値をとる量」と表現する方が正しく伝わりやすい。(筆者の個人的な感想です)

<sup>4</sup> たとえば、 $A=+1$  と  $A=-1$  の状態が縮重している場合、実験では縮重している2状態が1つの準位として観測されるので  $A$  を正值とし「 $A=1$ は2重縮重している」と表現しても混乱は生じないが、理論的な取り扱いでは、準位として1つに見えることよりも2状態が含まれていることが重要であるから、 $A$  を正・負値をとる量として扱い、「 $A=+1$  と  $A=-1$  が縮重している」と表現する方が理解しやすい。

容な  $M'$  と  $M''$  に関する和を計算する際、 $\hat{\mu}_X$  および  $\hat{\mu}_Y$  では  $M' \neq M''$  であるから  $M'$  と  $M''$  の二重和を計算する必要があるが、 $\hat{\mu}_Z$  の場合は  $M' = M'' = M$  の和を計算するだけでよい。したがって、式(166)の計算には  $j = Z$  (つまり、 $\hat{\mu}_j = \hat{\mu}_Z$ ) の式

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 |\langle \psi' | \hat{\mu}_Z | \psi'' \rangle|^2 = 3R_Z^2 \quad (177)$$

を用いる。なお、式(175)と式(176)は次のように書き換えることができる<sup>1</sup>。

$$\langle J' M' | \hat{\mu}_X + i\hat{\mu}_Y | J'' M'' \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta M = +1 \quad (178)$$

$$\langle J' M' | \hat{\mu}_X - i\hat{\mu}_Y | J'' M'' \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta M = -1 \quad (179)$$

基底関数  $|\psi\rangle$  には分子固定座標に依存する  $A$ ,  $S$ ,  $\Sigma$  があるので、式(177)を計算するためには  $\hat{\mu}_Z$  を  $\hat{\mu}_i (i = x, y, z)$  で表す必要がある。式(159)で  $j = Z$  とした

$$\hat{\mu}_Z = \sum_i \hat{\mu}_i \alpha_{Zi} \quad (180)$$

と式(172)を式(177)に代入して、

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 \sum_{M=-J}^J \left| \langle v' | \langle A' S' \Sigma'; \Omega' J' M | \sum_i \hat{\mu}_i \alpha_{Zi} | A S \Sigma; \Omega J M \rangle | v \rangle \right|^2 \quad (181-1)$$

$$= 3 |\langle v' | v \rangle|^2 \sum_{M=-J}^J \left| \sum_i \frac{\langle A' S' \Sigma'; \Omega' J' M | \hat{\mu}_i \alpha_{Zi} | A S \Sigma; \Omega J M \rangle}{i} \right|^2 \quad (181-2)$$

を得る(双極子モーメント演算子として  $\hat{\mu}_Z$  を採用しているの、 $M' = M'' = M$  である(式(176)))。なお、表記が煩雑になるのを避けるため、略しても混乱が生じない場合、下位状態の記号「 $'$ 」は省略する。 $\mu_i$  は分子固定座標のみの関数であり、 $\alpha_{Zi}$  は空間固定座標のみの関数であるから<sup>2</sup>、式(181)-2のアンダーライン部は

$$\langle A' S' \Sigma'; \Omega' J' M | \hat{\mu}_i \alpha_{Zi} | A S \Sigma; \Omega J M \rangle \quad (182-1)$$

$$= \langle A' S' \Sigma' | \hat{\mu}_i | A S \Sigma \rangle \langle \Omega' J' M | \alpha_{Zi} | \Omega J M \rangle \quad (182-2)$$

と書ける。式(182)-2の前半部について、電子の軌道とスピンの相互作用が無視できる状況であれば、電子部分( $|A\rangle$ )とスピン部分( $|S\Sigma\rangle$ )が分離でき、また、双極子モーメント演算子には電子スピン座標が含まれていないから、

$$\langle A' S' \Sigma' | \hat{\mu}_i | A S \Sigma \rangle = \langle A' | \hat{\mu}_i | A \rangle \langle S' \Sigma' | S \Sigma \rangle \quad (183-1)$$

$$= \langle A' | \hat{\mu}_i | A \rangle \delta_{S'S} \delta_{\Sigma'\Sigma} \quad (183-2)$$

となり、 $\Delta S = 0$  および  $\Delta \Sigma = 0$  のみの遷移が許容となる(これを「スピン許容遷移」と呼ぶ)。

<sup>1</sup>  $i$  は虚数。

<sup>2</sup> 空間固定座標に対する角度(Euler角)のみの関数である。

式(183)-2の積分から  $A$  に関する選択則が得られる(射影成分に関する選択則という意味で式(174)~(176)に類似)。

$$\langle A' S \Sigma | \hat{\mu}_x | A S \Sigma \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta A = \pm 1 \quad (184)$$

$$\langle A' S \Sigma | \hat{\mu}_y | A S \Sigma \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta A = \pm 1 \quad (185)$$

$$\langle A' S \Sigma | \hat{\mu}_z | A S \Sigma \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta A = 0 \quad (186)$$

式(186)では  $A' = A$  であるから, 電子遷移  $\Sigma^+ - \Sigma^+$ ,  $\Sigma^- - \Sigma^-$ ,  $\Pi - \Pi$  などの parallel transition(平行遷移<sup>1)</sup>)に対応し, この場合の電子遷移双極子モーメントを

$$\mathbf{R}_e^z = \langle A S \Sigma | \hat{\mu}_z | A S \Sigma \rangle \mathbf{e}_z \quad (187)$$

により定義する。したがって,

$$|\mathbf{R}_e^z|^2 = |\langle A S \Sigma | \hat{\mu}_z | A S \Sigma \rangle|^2 \quad (188)$$

となる。一方, 式(184)および式(185)では  $A' - A = \pm 1$  であるから, 電子遷移  $\Pi - \Sigma$ ,  $\Sigma - \Pi$ ,  $\Delta - \Pi$ ,  $\Pi - \Delta$  などの perpendicular transition(垂直遷移)に対応する。この場合の電子遷移モーメントは

$$\mathbf{R}_e^{xy} = \langle A \pm 1 S \Sigma | \hat{\mu}_x | A S \Sigma \rangle \mathbf{e}_x + \langle A \pm 1 S \Sigma | \hat{\mu}_y | A S \Sigma \rangle \mathbf{e}_y \quad (189)$$

と定義でき,

$$|\mathbf{R}_e^{xy}|^2 = |\langle A \pm 1 S \Sigma | \hat{\mu}_x | A S \Sigma \rangle|^2 + |\langle A \pm 1 S \Sigma | \hat{\mu}_y | A S \Sigma \rangle|^2 \quad (190)$$

となる。しかし(!), 式(189)による定義は, 平行遷移の場合(式(187))と同等の定義となっておらず, 遷移強度や発光寿命の計算に2倍の差が生じてしまう<sup>2</sup>。そこで, 1980年に垂直遷移の遷移双極子モーメントとして式(189)に代わる定義が提案され(文献7), 以降, 国際的な規準として採用されている。

新しい規準では, 式(178), (179)から予想されるように,

$$\langle A' S \Sigma | \hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y | A S \Sigma \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta A = +1 \quad (191)$$

$$\langle A' S \Sigma | \hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y | A S \Sigma \rangle \neq 0 \longrightarrow \Delta A = -1 \quad (192)$$

となることにもとづき, 垂直遷移に関する双極子モーメント演算子として,  $\hat{\mu}_x$  と  $\hat{\mu}_y$  に代えて下記の2つを定義する(平行遷移については  $\hat{\mu}_z$  のまま)。

<sup>1</sup> 遷移双極子モーメントが  $z$  軸に沿う場合を parallel transition(平行遷移),  $z$  軸に垂直な場合を perpendicular transition(垂直遷移)と呼ぶ。2原子分子の場合は核間軸方向が  $z$  軸である。

<sup>2</sup> これが, 成書によって垂直遷移に関する Hönl-London 因子の式や値が異なる要因である。2倍の相違の原因を単純に表現すると,  $|\mathbf{R}_e^{xy}|^2$  では  $A' - A = \pm 1$  を2重に考慮しているので電子遷移モーメントが過大評価されてしまう。

$$\hat{\mu}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) \quad (193)$$

$$\hat{\mu}^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) \quad (194)$$

式(193)と式(194)の定義に従って  $\hat{\mu}_Z$  を表すと,

$$\hat{\mu}_Z = \hat{\mu}_x \alpha_{Zx} + \alpha_{Zy} \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z \alpha_{Zz} \quad (195)-1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) + \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) + \hat{\mu}_z \alpha_{Zz} \quad (195)-2$$

となる。式(163)の右辺第3項

$$R_Z = \langle \psi' | \hat{\mu}_Z | \psi \rangle \quad (196)$$

にスピン許容遷移の上位・下位状態

$$|\psi'\rangle = |v'\rangle |A' S \Sigma; \Omega' J' M\rangle \quad (197)$$

$$|\psi\rangle = |v\rangle |A S \Sigma; \Omega J M\rangle \quad (198)$$

および式(195)-2を代入すると,

$$R_Z = \langle v' | \langle A' S \Sigma; \Omega' J' M | \hat{\mu}_Z | A S \Sigma; \Omega J M \rangle | v \rangle \quad (199)-1$$

$$= \langle v' | v \rangle \underbrace{\langle A' S \Sigma | \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | A S \Sigma \rangle}_{(a)} \langle \Omega' J' M | \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | \Omega J M \rangle \quad (199)-2a$$

$$+ \langle v' | v \rangle \underbrace{\langle A' S \Sigma | \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) | A S \Sigma \rangle}_{(b)} \langle \Omega' J' M | \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) | \Omega J M \rangle \quad (199)-2b$$

$$+ \langle v' | v \rangle \underbrace{\langle A' S \Sigma | \hat{\mu}_z | A S \Sigma \rangle}_{(c)} \langle \Omega' J' M | \alpha_{Zz} | \Omega J M \rangle \quad (199)-2c$$

となる。アンダーライン部(a)は式(191)より  $A' = A+1$ , (b)は式(192)より  $A' = A-1$ , (c)は式(186)より  $A' = A$  であるから, 式(199)は

$$R_Z = \langle v' | v \rangle \underbrace{\langle A+1 S \Sigma | \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | A S \Sigma \rangle}_{(d)} \langle \Omega' J' M | \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | \Omega J M \rangle \quad (200)-a$$

$$+ \langle v' | v \rangle \underbrace{\langle A-1S\Sigma | \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) | AS\Sigma \rangle}_{(e)} \langle \Omega' J' M | \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) | \Omega JM \rangle \quad (200)\text{-b}$$

$$+ \langle v' | v \rangle \underbrace{\langle AS\Sigma | \hat{\mu}_z | AS\Sigma \rangle}_{(f)} \langle \Omega' J' M | \alpha_{Zz} | \Omega JM \rangle \quad (200)\text{-c}$$

と表される。アンダーライン部(d), (e), (f)はそれぞれ電子遷移双極子モーメントに相当しており，通常，下記の文字で表される。

$$R_{\epsilon}^+ = \langle A+1S\Sigma | \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | AS\Sigma \rangle \quad (201)$$

$$R_{\epsilon}^- = \langle A-1S\Sigma | \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) | AS\Sigma \rangle \quad (202)$$

$$R_{\epsilon}^0 = \langle AS\Sigma | \hat{\mu}_z | AS\Sigma \rangle \quad (203)$$

したがって， $R_Z$  は次の形にまとめられる。

$$R_Z = R_{\epsilon}^+ \langle v' | v \rangle \langle \Omega' J' M | \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | \Omega JM \rangle \quad (204)\text{-a}$$

$$+ R_{\epsilon}^- \langle v' | v \rangle \langle \Omega' J' M | \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) | \Omega JM \rangle \quad (204)\text{-b}$$

$$+ R_{\epsilon}^0 \langle v' | v \rangle \langle \Omega' J' M | \alpha_{Zz} | \Omega JM \rangle \quad (204)\text{-c}$$

次に，式(204)の方向余弦に関する積分を行う必要があるが<sup>1</sup>，計算するための便利な“道具”が文献8, Table 1(p. 31)に記載されているのでそれを利用する(表5)<sup>2</sup>。表5を用いて  $\langle \Omega' J' M' | \alpha_{ji} | \Omega JM \rangle$  を得るには，計算したい  $\text{branch}(\mathbf{R}, \mathbf{Q}, \mathbf{P})$  に該当する  $\Delta J = J' - J$  の列を選択したうえで，次の積を計算すればよい。

<sup>1</sup> 計算するには群論にもとづいてかなり複雑な積分を行う必要がある。

<sup>2</sup> 同種の表が文献10, Table 1(p. 201)にも記載されているが符号に誤りがある。元になった1955年出版の文献27の表には誤りがあり，1975年出版のDover版で修正された。正しくは，本書表5のように第2行と第4行はすべて正符号であるが，未修正の表には負号が付いている式がある。最終的に2乗するので，符号の誤りが結果に影響しない場合が多いが，やはり正しい式を用いるべきである。

表5. 方向余弦行列要素  $\langle \Omega'JM' | \alpha_{ji} | \Omega JM \rangle$  ( $j = X, Y, Z$  および  $i = x, y, z$ ) の計算式(文献8) (計算方法は式(205)を参照)

	$J' = J + 1$ (R)	$J' = J$ (Q)	$J' = J - 1$ (P)	
$f(J'; J)$	$\frac{1}{4(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{1/2}}$	$\frac{1}{4J(J+1)}$	$\frac{1}{4J[(2J+1)(2J-1)]^{1/2}}$	第1行
$g_z(J', \Omega; J, \Omega)$	$2[(J+\Omega+1)(J-\Omega+1)]^{1/2}$	$2\Omega$	$2[(J+\Omega)(J-\Omega)]^{1/2}$	第2行
$g_x(J', \Omega \pm 1; J, \Omega)$ $\mp ig_y(J', \Omega \pm 1; J, \Omega)$	$\mp [(J \pm \Omega + 1)(J \pm \Omega + 2)]^{1/2}$	$[(J \mp \Omega)(J \pm \Omega + 1)]^{1/2}$	$\pm [(J \mp \Omega)(J \mp \Omega - 1)]^{1/2}$	第3行
$h_z(J', M; J, M)$	$2[(J+M+1)(J-M+1)]^{1/2}$	$2M$	$2[(J+M)(J-M)]^{1/2}$	第4行
$h_x(J', M \pm 1; J, M)$ $\pm ih_y(J', M \pm 1; J, M)$	$\mp [(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)]^{1/2}$	$[(J \mp M)(J \pm M + 1)]^{1/2}$	$\pm [(J \mp M)(J \mp M - 1)]^{1/2}$	第5行

$$\langle \Omega' J' M' | \alpha_{ji} | \Omega J M \rangle = f(J'; J) \cdot g_i(J', \Omega'; J, \Omega) \cdot h_j(J', M'; J, M) \quad (205)$$

たとえば, R branch( $J' = J + 1$ )の  $\langle \Omega + 1 J + 1 M | -i\alpha_{zy} | \Omega J M \rangle$  を計算する場合は

$$\langle \Omega + 1 J + 1 M | -i\alpha_{zy} | \Omega J M \rangle = f(J + 1; J) \cdot [-i g_y(J + 1, \Omega + 1; J, \Omega)] \cdot [h_z(J + 1, M; J, M)] \quad (206)$$

であるから, 表5の  $J' = J + 1$  の列を選択し,

$$\text{(第1行)} \quad f(J + 1; J) = \frac{1}{4(J + 1)[(2J + 1)(2J + 3)]^{1/2}} \quad (207)$$

$$\text{(第3行)} \quad -i g_y(J + 1, \Omega + 1; J, \Omega) = -[(J + \Omega + 1)(J + \Omega + 2)]^{1/2} \quad (208)$$

$$\text{(第4行)} \quad h_z(J + 1, M; J, M) = 2[(J + M + 1)(J - M + 1)]^{1/2} \quad (209)$$

の積をとればよい。

次に, (いよいよ)具体的な電子遷移について表5を利用して Hönl-London 因子を計算してみよう。以下では電子遷移  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$  を対象とする。はじめに, 上位・下位それぞれの状態を基底関数を用いて表す。下位の  ${}^1\Sigma^+$  状態は,  $A = 0^+$ ,  $S = 0$ ,  $\Sigma = 0$ ,  $\Omega = A + \Sigma = 0$  であるから, 任意の  $J, M$  状態は

$$|\psi''\rangle = |{}^1\Sigma^+\rangle = |v\rangle |0^+ 0 0; 0 J M\rangle \quad (210)$$

である。一方,  ${}^1\Pi$  状態は  $A' = 1$ ,  $S' = 0$ ,  $\Sigma' = 0$ ,  $\Omega' = A' + \Sigma' = 1$  であるから, 任意の  $J', M'$  状態が

$$|{}^1\Pi\rangle = |v'\rangle |1 0 0; 1 J' M'\rangle \quad (211)$$

と表されると考えてしまいがちであるが<sup>1</sup>,  $\Pi$  状態は  $A' = +1$  と  $A' = -1$  の縮重状態であるから

$$\frac{1}{\sqrt{2}} |v'\rangle (|1 0 0; 1 J' M'\rangle + |-1 0 0; -1 J' M'\rangle) \quad (212)$$

と

$$\frac{1}{\sqrt{2}} |v'\rangle (|1 0 0; 1 J' M'\rangle - |-1 0 0; -1 J' M'\rangle) \quad (213)$$

の2つの関数で構成されている<sup>2</sup>。式(212)と式(213)をまとめて,

$$|\psi'\rangle = |{}^1\Pi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |v'\rangle (|1 0 0; 1 J' M'\rangle \pm |-1 0 0; -1 J' M'\rangle) \quad (214)$$

<sup>1</sup> あくまで, 筆者の経験です。

<sup>2</sup>  ${}^1\Pi_+ = |1 0 0; 1 J' M'\rangle$  および  ${}^1\Pi_- = |-1 0 0; -1 J' M'\rangle$  ではない点に注意。  $|1 0 0; 1 J' M'\rangle$  と  $|-1 0 0; -1 J' M'\rangle$  は  ${}^1\Pi$  の基底関数であるが固有関数ではない(ので, 基底関数の線形結合(=unitary 変換)により固有関数を作る)。

と書く<sup>1</sup>。  $|\psi'\rangle = |^1\Pi_{\pm}\rangle$  (式(214))と  $|\psi''\rangle = |^1\Sigma^+\rangle$  (式(210))で式(195)-2の  $\hat{\mu}_Z$  をはさんだ積分

$$R_Z = \langle \psi' | \hat{\mu}_Z | \psi'' \rangle = \langle ^1\Pi_{\pm} | \hat{\mu}_Z | ^1\Sigma^+ \rangle \quad (215)$$

のうち、  $\langle v' | v \rangle$  以外の部分は

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle (1\ 0\ 0; 1J'M | \pm \langle -1\ 0\ 0; -1J'M) | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y)(\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0^+ 0\ 0; 0JM \rangle \quad (216)\text{-a}$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{2}} \langle (1\ 0\ 0; 1J'M | \pm \langle -1\ 0\ 0; -1J'M) | (\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y)(\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) | 0^+ 0\ 0; 0JM \rangle \quad (216)\text{-b}$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{2}} \langle (1\ 0\ 0; 1J'M | \pm \langle -1\ 0\ 0; -1J'M) | \hat{\mu}_z | 0^+ 0\ 0; 0JM \rangle \quad (216)\text{-c}$$

となる。まず、式(216)の中の0にならない積分を見出しておこう。式(216)-a には  $\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y$  があるから、積分値が0にならない条件は  $\Delta A = +1$  である(式(191))。式(216)-b には  $\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y$  があるから、積分値が0にならない条件は  $\Delta A = -1$  である(式(192))。式(216)-c の  $\hat{\mu}_z$  をはさむ積分は、式(186)により、  $\Delta A \neq 0$  では0になるので、式(216)-c は0である。したがって、式(216)は次の形になる。

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle 1\ 0\ 0; 1J'M | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y)(\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0^+ 0\ 0; 0JM \rangle \quad (217)\text{-a}$$

$$\pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \langle -1\ 0\ 0; -1J'M | (\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y)(\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) | 0^+ 0\ 0; 0JM \rangle \quad (217)\text{-b}$$

式(217)-a は

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle 1\ 0\ 0 | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | 0^+ 0\ 0 \rangle \langle 1J'M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0JM \rangle \quad (218)\text{-1}$$

$$= \frac{1}{2} R_e^+ \langle 1J'M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0JM \rangle \quad (218)\text{-2}$$

と書ける(式(201)を適用)。式(217)-b を式(217)-a と比較すると、符号が逆転している部分が多い。このような場合、対称性を利用して共通部分が見出せれば計算が容易になる<sup>2</sup>。

回転波動関数に対する対称操作および対称性は置換反転群にもとづく議論が必要であり、本書ではカバーしきれないので、文献8, 19にまとめられている、核間軸を含む面での鏡映操作  $\sigma_v$  を(2

<sup>1</sup> 電子状態の  $\Sigma^+$  と  $\Sigma^-$  の  $^+$ 、 $^-$  は電子波動関数の鏡映操作( $\sigma_v$ )に対する対称性(不変(+))および逆符号(-)を表しているが、 $\Pi_+$  および  $\Pi_-$  の  $+$ 、 $-$  記号は数式の複号に対応しているだけで、 $\Pi$  電子状態の鏡映操作に対する対称性を表してはいない(詳細は後述)。記号の意味の混同を防ぐために、意識的に下付文字で書いてある。

<sup>2</sup> 対称操作は積分の変数変換に相当するから、対称操作の作用前後の積分値が等しいことを利用する。被積分関数に1つの対称操作を作用させた結果が作用前と同じでも積分値が0でないとは限らず、分子が属する群のすべての対称操作を作用させた結果が作用前と同じであれば(被積分関数が全対称であるから)積分値は0ではない。一方、1つの対称操作でも作用した結果が作用前と反対称(逆符号)であれば、( $I = -I$  となるから)積分値  $I$  は0である。

原子分子の電子・振動・回転波動関数，双極子モーメント演算子，および方向余弦に作用させた結果を以下に示す<sup>1</sup>。

$$\sigma_v |L 0^\pm\rangle = \pm |L 0^\pm\rangle \quad (A=0(\Sigma^\pm)) \quad (219)$$

$$\sigma_v |L A\rangle = \pm(-1)^{L-A} |L -A\rangle \quad (|A|\geq 1) \quad (220)$$

$$\sigma_v |S \Sigma\rangle = (-1)^{S-\Sigma} |S -\Sigma\rangle \quad (221)$$

$$\sigma_v |\Omega JM\rangle = (-1)^{J-\Omega} |-\Omega JM\rangle \quad (222)$$

$$\sigma_v(\hat{\mu}_x \pm i\hat{\mu}_y) = \hat{\mu}_x \mp i\hat{\mu}_y \quad (223)$$

$$\sigma_v \hat{\mu}_z = \hat{\mu}_z \quad (224)$$

$$\sigma_v(\alpha_{jx} \pm i\alpha_{jy}) = -(\alpha_{jx} \mp i\alpha_{jy}) \quad (225)$$

$$\sigma_v \alpha_{jz} = -\alpha_{jz} \quad (226)$$

なお，操作  $\sigma_v$  により  $A$  が  $-A$  に変わる表記は， $A=1$  が  $A=-1$  に，あるいは  $A=-1$  が  $A=1$  に変わるという意味であり， $A$  を  $A\geq 0$  (非負値) として扱っているという意味ではない。多くの場合，2 原子分子の電子の全角運動量子数  $L$  はよい量子数ではないので未知であるが，式(219), (220)の  $L$  は特定の数値を(勝手に)指定してよい。また，式(220)右辺先頭にある複号  $\pm$  についても  $+$  と  $-$  のいずれを選択してもよい<sup>2</sup>。ただし，式(219)の符号は  $\Sigma^+$ ,  $\Sigma^-$  により自動的に決まるので勝手に選択してはならない。 $L$  も  $\pm$  も計算の中で気まぐれに変更してはならず，電子状態ごとに指定・選択した  $L$  と符号を一貫して使用しなければならない。式(219)~(222)をまとめると，

$$(A=0(\Sigma^\pm)) \quad \sigma_v |L 0^\pm S \Sigma; \Omega JM\rangle = \pm(-1)^{S-\Sigma+J-\Omega} |L 0^\pm S -\Sigma; -\Omega JM\rangle \quad (227)$$

$$(|A|\geq 1) \quad \sigma_v |L A S \Sigma; \Omega JM\rangle = \pm(-1)^{L-A+S-\Sigma+J-\Omega} |L -A S -\Sigma; -\Omega JM\rangle \quad (228)$$

と表せる。

式(217)-b の積分の各要素に鏡映操作  $\sigma_v$  を作用させると(ここでは，式(220)の先頭符号を-

<sup>1</sup> 電子・振動波動関数は分子固定座標で表されるから，操作  $\sigma_v$  により波動関数が対称面(たとえば， $xz$  面)で鏡映される。しかし，回転波動関数の変数は分子固定座標  $(x, y, z)$  と空間固定座標  $(X, Y, Z)$  がなす Euler 角  $(\theta, \phi, \chi)$  であり，回転波動関数への操作  $\sigma_v$  の作用は，分子固定座標を元の右手系に保ったまま Euler 角を変化させるのみである(操作  $\sigma_v$  を分子固定座標  $(x, y, z)$  の対称面(たとえば  $xz$  面)に垂直な軸  $y$  を反転させて右手座標系  $(x, y, z)$  を左手座標系  $(x, -y, z)$  に変える操作と考えるのは**ならない**。座標軸が右手系から左手系に変わってしまうと，空間固定座標と分子固定座標の配向の変化を Euler 角の変化として表せなくなる)。操作  $\sigma_v$  の全波動関数(電子・振動・回転)への操作は分子中の全粒子を重心に対して反転する操作(全粒子反転  $E^*$ )と等価であるから，操作の結果波動関数が不変であれば+の parity，逆符号の関数になれば-の parity である(全粒子反転  $E^*$  と対称心をもつ分子の反転操作  $i$  は異なる操作であるから混同してはならない)。 $\sigma_v$  以外の操作の場合，回転操作  $C_2$  は核交換  $P \equiv (12)$  と等価であり，反転操作  $i$  は  $P$  と  $E^*$  の積  $P \cdot E^* \equiv (12)^*$  と等価である。成書によっては，本書の  $\sigma_v$  にあたる操作を  $E^*$  と記しているものもある( $E^*$  を用いる方が混乱を招きにくい)。置換反転群に関する詳細については文献12, 21, 22参照。

<sup>2</sup>  $\Sigma^\pm$  を扱う場合は， $A \neq 0$  の場合の係数  $\pm(-1)^{L-A}$  が  $\Sigma^\pm$  の係数  $\pm$  に一致するように  $L$  と符号を決めるとよい。つまり， $\Sigma^+$  の場合は  $\pm(-1)^{L-0}$  が  $+$  になるから  $L =$  偶数および符号  $+$  または  $L =$  奇数および符号  $-$ ， $\Sigma^-$  の場合は  $\pm(-1)^{L-0}$  が  $-$  になるから  $L =$  偶数および符号  $-$  または  $L =$  奇数および符号  $+$ 。

とし,  $L=1$ を採用する),

$$\cdot \sigma_v |-1 0 0; -1 J' M\rangle = -(-1)^{1-(-1)+0-0+J'-(-1)} |1 0 0; 1 J' M\rangle \quad (229)-1$$

$$= -(-1)^{J'+1} |1 0 0; 1 J' M\rangle \quad (229)-2$$

$$\cdot \sigma_v (\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) = \hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y \quad (230)$$

$$\cdot \sigma_v (\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) = -(\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) \quad (231)$$

$$\cdot \sigma_v |0^+ 0 0; 0 J M\rangle = +(-1)^{0-0+J-0} |0^+ 0 0; 0 J M\rangle \quad (232)-1$$

$$= +(-1)^J |0^+ 0 0; 0 J M\rangle \quad (232)-2$$

となるので, 式(217)-b に  $\sigma_v$  を作用させた結果として

$$\sigma_v \left[ \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \langle -1 0 0; -1 J' M | (\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) (\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) | 0^+ 0 0; 0 J M \rangle \right] \quad (233)-1$$

$$= \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} (-1)^{J'+1} (-1)^J (-1)^2 \langle 1 0 0; 1 J' M | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0^+ 0 0; 0 J M \rangle \quad (233)-2$$

$$= \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} (-1)^{J'+J+1} \langle 1 0 0; 1 J' M | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0^+ 0 0; 0 J M \rangle \quad (233)-3$$

を得る。式(233)-3はさらに,

$$\pm \frac{1}{2\sqrt{2}} (-1)^{J'+J+1} \langle 1 0 0 | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | 0^+ 0 0 \rangle \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (234)-1$$

$$= \pm \frac{1}{2} (-1)^{J'+J+1} R_e^+ \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (234)-2$$

と書き換えられる。(ナント!)式(216)-b から式(217)-b を経て導出された式(234)-2は式(216)-a から式(217)-a を経て導出された式(218)-2と符号以外がまったく同じである。したがって,  $R_Z$  の  $\langle v' | v \rangle$  以外の部分, つまり, 式(216)は式(218)-2と式(234)-2の和により,

$$\frac{1}{2} R_e^+ \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \pm \frac{1}{2} (-1)^{J'+J+1} R_e^+ \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (235)-1$$

$$= \frac{1}{2} [1 \pm (-1)^{J'+J+1}] R_e^+ \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (235)-2$$

となる。さらに,  $J' = J + \Delta J$  を適用すると,

$$(-1)^{J'+J+1} = (-1)^{2J+\Delta J+1} = (-1)^{\Delta J+1} \quad (236)$$

であるから(1重項電子状態<sup>1</sup>なので  $J$  は整数), 式(235)-2は

$$\frac{1}{2}[1 \pm (-1)^{\Delta J+1}]R_e^+(1J'M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0JM) \quad (237)$$

と書ける(式(216)に比べてかなりシンプルになった)。

全粒子反転操作(ここでは  $\sigma_v$  で表している)により回転準位の parity を決定できるので<sup>2</sup>,  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Sigma^-$ ,  $^1\Pi_+$ ,  $^1\Pi_-$  状態の回転準位の parity を決定をしてみよう。 $^1\Sigma^+$  状態については式(232)で計算済みであり,  $+(-1)^J$  より, 偶数  $J$  は+ parity, 奇数  $J$  が- parity である。 $^1\Sigma^-$  状態の場合は, 係数が  $-(-1)^J = (-1)^{J+1}$  となるので, 偶数  $J$  が- parity で, 奇数  $J$  が+ parity となる。 $^1\Pi_{\pm}$  状態は式(214)で表されるから, 振動以外の部分を

$$|^1\Pi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|100; 1JM\rangle \pm |-100; -1JM\rangle) \equiv \phi_1 \pm \phi_2 \quad (238)$$

と書き, 右辺第1項の  $\phi_1$  に  $\sigma_v$  を作用させると, 式(228)に従って,

$$\sigma_v \phi_1 = -(-1)^{1-1+0-0+J-1} \phi_2 = -(-1)^{J-1} \phi_2 = (-1)^J \phi_2 \quad (239)$$

となる。右辺第2項の  $\phi_2$  については式(229)で計算済みであり,

$$\sigma_v \phi_2 = -(-1)^{J+1} \phi_1 = (-1)^J \phi_1 \quad (240)$$

であるから,

$$\sigma_v |^1\Pi_+\rangle = (-1)^J (\phi_2 + \phi_1) = (-1)^J (\phi_1 + \phi_2) = (-1)^J |^1\Pi_+\rangle \begin{cases} +|^1\Pi_+\rangle & (\text{偶数 } J) \\ -|^1\Pi_+\rangle & (\text{奇数 } J) \end{cases} \quad (241)$$

および

$$\sigma_v |^1\Pi_-\rangle = (-1)^J (\phi_2 - \phi_1) = (-1)^{J+1} (\phi_1 - \phi_2) = (-1)^{J+1} |^1\Pi_-\rangle \begin{cases} -|^1\Pi_-\rangle & (\text{偶数 } J) \\ +|^1\Pi_-\rangle & (\text{奇数 } J) \end{cases} \quad (242)$$

を得る。したがって,  $^1\Pi_+$  状態は偶数  $J$  が+ parity で奇数  $J$  が- parity であり,  $^1\Pi_-$  状態は偶数  $J$  が- parity で奇数  $J$  が+ parity となる。以上の結果から  $\Pi_+ \leftrightarrow \Sigma^+$ ,  $\Pi_- \leftrightarrow \Sigma^-$  という対応に見えるが,  $A \neq 0$  の状態については式(220)の  $L$  と符号  $\pm$  のとり方に任意性があるので, 対応が逆になる場合もある。しかし,  $A \neq 0$  の状態が  $J$  と parity の関係が逆の状態2つから成るとい結果は常に得られる。また,  $\Pi$  状態が電子波動関数の鏡映操作に対する対称性により縮重している状態を  $\Pi^+$  と  $\Pi^-$  で表すことがあるが, 常に  $\Pi_+ \leftrightarrow \Pi^+$ ,  $\Pi_- \leftrightarrow \Pi^-$  という対応になるとは限らず,  $\Pi_- \leftrightarrow \Pi^+$ ,  $\Pi_+ \leftrightarrow \Pi^-$  となる場合もある<sup>3</sup>。ただし, 選択則や遷移強度(確率)に関する結果は変わらないので

<sup>1</sup> 言い換えると, 総電子数が偶数。

<sup>2</sup> Parity という用語が全粒子反転操作以外の操作に関する対称性を表す場合もある。全粒子反転操作について, 他の parity と区別する場合は total (+/-) parity, 後述する回転準位の  $e, f$  分類は rotationless ( $e/f$ ) parity, 対称心での反転操作( $i$ )については gerade/ungerade ( $g/u$ ) parity, 核交換操作については symmetry/antisymmetry ( $s/a$ ) parity と呼ばれる。

<sup>3</sup> 前述したように,  $\sigma_v$  という記号に惑わされてはならない(常に鏡映操作を表すと思いついでない)。 $\Pi^{\pm}$  の  $^{\pm}$  は電子(または振電)波動関数の鏡映操作に対する対称性を表すが ( $\sigma_v | \Pi^+ \rangle = | \Pi^+ \rangle$  および  $\sigma_v | \Pi^- \rangle = -| \Pi^- \rangle$ ),  $\Pi_{\pm}$  の  $_{\pm}$  は全波動関数(電子・振動・回転)の全粒子反転操作に対する対称性を表す。したがって,  $\sigma_v \Pi^{\pm}$  の  $\sigma_v$  は分子が属する点群の鏡映操作であり,  $\sigma_v \Pi_{\pm}$  の  $\sigma_v$  は置換反転群の全粒子反転操作である。別の表現をすれば, 「分子固定座標での対称面での鏡映操作は空間固定座標での全粒子反転と等価である」といえる。

心配無用である)。

はじめに、R branch について考えよう。R branch は  $\Delta J = +1$  であるから、式(237)の符号部分は

$$1 \pm (-1)^{\Delta J + 1} = 1 \pm (-1)^2 = 1 \pm 1 = \begin{cases} 2 \\ 0 \end{cases} \quad (243)$$

となる。したがって、式(237)は上符号のとき値をもち、下符号のとき0となる。式(237)の複号は式(214)に由来しており、上符号は  $\Pi_+$  に、下符号は  $\Pi_-$  に対応するから、 ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$  遷移の R branch は  ${}^1\Pi_+ - {}^1\Sigma^+$  によって起こり、 ${}^1\Pi_-$  は寄与しない<sup>1</sup>。R branch の遷移双極子モーメント  $R_Z(\text{R})$  は式(237)と式(243)の上符号から

$$R_Z(\text{R}) = \langle {}^1\Pi_+ | \hat{\mu}_Z | {}^1\Sigma^+ \rangle = R_e^+ \langle v' | v \rangle \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (244)$$

となる(式(216)以降略していた  $\langle v' | v \rangle$  を含めた)。

式(244)の  $\langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle$  は

$$\langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle = \langle 1 J' M | \alpha_{Zx} | 0 J M \rangle + \langle 1 J' M | (-i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (245)$$

であるから、この右辺は表5(第1, 3, 4行)を用いて計算できる。R branch ( $J' = J + 1$ )の列を参照すると、

$$\langle 1 J' M | \alpha_{Zx} | 0 J M \rangle = \frac{(-1)[(J+0+1)(J+0+2)]^{1/2} \cdot 2[(J+M+1)(J-M+1)]^{1/2}}{4(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{1/2}} \quad (246)$$

および

$$\langle 1 J' M | (-i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle = \frac{(-1)[(J+0+1)(J+0+2)]^{1/2} \cdot 2[(J+M+1)(J-M+1)]^{1/2}}{4(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{1/2}} \quad (247)$$

となるから、式(245)右辺の2項は等しい<sup>2</sup>。したがって、

$$\langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle = \frac{(-2)[(J+1)(J+2)]^{1/2} \cdot 2[(J+M+1)(J-M+1)]^{1/2}}{4(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{1/2}} \quad (248)-1$$

$$= - \left\{ \frac{(J+1)(J+2)[(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right\}^{1/2} \quad (248)-2$$

$$= - \left\{ \frac{(J+2)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} [(J+1)^2 - M^2] \right\}^{1/2} \quad (248)-3$$

<sup>1</sup> 繰り返し述べているように、 $\Pi_+$  は鏡映操作  $\sigma_v$  の作用後も不変な電子状態を指すのではなく、 $\Pi$  電子状態の回転準位を構成する2種の parity 準位群のうち的一方を指している。

<sup>2</sup>  $\alpha_{Zx}$  の行列要素と  $-i\alpha_{Zy}$  の行列要素が同じになることは表6を見れば明らかですが、内訳を明確にするためにそれぞれを記します(以降も同じ)。

が得られるから、 $R_Z(\mathbf{R})$  (式(244))は

$$R_Z(\mathbf{R}) = -R_e^+ \langle v' | v \rangle \left\{ \frac{(J+2)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} [(J+1)^2 - M^2] \right\}^{1/2} \quad (249)$$

である。

次に、式(249)を式(177)に適用し、 $3[R_Z(\mathbf{R})]^2$ 、つまり、遷移双極子モーメントの大きさの2乗 $|\mathbf{R}(\mathbf{R})|^2$ を計算するが、式(181)で示したように、 $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ について和をとらなければならないから(式(94), (105), (117)でも同様)、

$$|\mathbf{R}(\mathbf{R})|^2 = 3 |R_e^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 \sum_{M=-J}^J \left\{ \frac{(J+2)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} [(J+1)^2 - M^2] \right\} \quad (250)$$

を計算する。式(250)の和は

$$\frac{(J+2)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \sum_{M=-J}^J [(J+1)^2 - M^2] \quad (251)$$

と書くことができ、和の公式

$$\sum_{M=-J}^J 1 = 2J+1 \quad (252)$$

$$\sum_{M=-J}^J M^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) \quad (253)$$

を適用すると、

$$\sum_{M=-J}^J [(J+1)^2 - M^2] = (J+1)^2 (2J+1) - \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) \quad (254)-1$$

$$= (J+1)(2J+1) \left( J+1 - \frac{1}{3} J \right) \quad (254)-2$$

$$= \frac{1}{3} (J+1)(2J+1)(2J+3) \quad (254)-3$$

となるので、式(250)の和が

$$\frac{(J+2)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \frac{1}{3} (J+1)(2J+1)(2J+3) = \frac{1}{3} (J+2) \quad (255)$$

と得られる。この結果を式(250)に代入すると、

$$|\mathbf{R}(\mathbf{R})|^2 = |R_e^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 (J+2) \quad (256)$$

になる。電子遷移双極子モーメントを  $R_e^2 = |R_e^+|^2$ , Franck-Condon 因子を  $q_{v',v''} = \langle v' | v \rangle$  と表せば

$$|\mathbf{R}(\mathbf{R})|^2 = R_e^2 q_{v',v''}(J+2) \quad (257)$$

となり, 式(119)との比較から,  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$  遷移の R branch の Hönl-London 因子として

$$S_{JJ'}(\mathbf{R}) = J+2 \quad (258)$$

が得られる。

つづいて Q, P branch に進む前に  $R_Z^2$  の計算を(少し)容易に行う方法を考えよう。上述の展開では, 表5と式(205)を用いて計算を行ったが, 量子数  $M$  を含む項は  $h_Z(J', M; J, M)$  のみであるから, 分子の配向が等方的(例: 気体)で外場がない場合, 「 $h_Z^2(J', M; J, M)$  の  $M$  に関する和の平方根」

$$h_Z(J'; J) = \left[ \sum_{M=-J}^J h_Z^2(J', M; J, M) \right]^{1/2} \quad (259)$$

を準備しておけば,  $M$  に関する和の計算は不要になり, 式(205)に代わる  $j=Z$  の場合の計算式

$$\langle \Omega' J' | \alpha_{Zi} | \Omega J \rangle = f(J'; J) \cdot h_Z(J'; J) \cdot g_i(J', \Omega'; J, \Omega) \quad (260)$$

により方向余弦の積分値を得ることができる。文献8に与えられている, 式(260)の中の  $f(J'; J) \cdot h_Z(J'; J)$  を記載した表を表6に示す(表6の  $g_i(J', \Omega'; J, \Omega)$  はすべて表5と同じ)。

検算として, 先に計算した  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$  遷移の R branch の Hönl-London 因子を表6を用いて計算してみよう。  $R_Z(\mathbf{R})$  は式(244)により表されるから,

$$\langle 1 J' | \alpha_{Zx} | 0 J \rangle = \frac{-[(J+0+1)(J+0+2)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} = \frac{-[(J+1)(J+2)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} \quad (261)$$

および

表6. 方向余弦行列要素  $\langle \Omega' J' | \alpha_{Zi} | \Omega J \rangle$  ( $i = x, y, z$ ) の計算式(文献8)

	$J' = J+1$ (R)	$J' = J$ (Q)	$J' = J-1$ (P)
$f(J'; J) \cdot h_Z(J'; J)$	$\frac{1}{[12(J+1)]^{1/2}}$	$\left[ \frac{2J+1}{12J(J+1)} \right]^{1/2}$	$\frac{1}{(12J)^{1/2}}$
$g_z(J', \Omega; J, \Omega)$	$2[(J+\Omega+1)(J-\Omega+1)]^{1/2}$	$2\Omega$	$2[(J+\Omega)(J-\Omega)]^{1/2}$
$g_x(J', \Omega \pm 1; J, \Omega)$ $\mp i g_y(J', \Omega \pm 1; J, \Omega)$	$\mp [(J \pm \Omega + 1)(J \pm \Omega + 2)]^{1/2}$	$[(J \mp \Omega)(J \pm \Omega + 1)]^{1/2}$	$\pm [(J \mp \Omega)(J \mp \Omega - 1)]^{1/2}$

$$\langle 1J' | -i\alpha_{Zy} | 0J \rangle = \frac{-[(J+0+1)(J+0+2)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} = \frac{-[(J+1)(J+2)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} \quad (262)$$

より,

$$\langle 1J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0J \rangle = \frac{-2[(J+1)(J+2)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} \quad (263)$$

が得られ,

$$|\langle 1J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0J \rangle|^2 = \left\{ \frac{-2[(J+1)(J+2)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} \right\}^2 = \frac{4(J+1)(J+2)}{12(J+1)} = \frac{J+2}{3} \quad (264)$$

から

$$|\mathbf{R}(\mathbf{R})|^2 = 3[R_Z(\mathbf{R})]^2 = |R_e^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 |\langle 1J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0J \rangle|^2 = |R_e^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 (J+2) \quad (265)$$

となり, Hönl-London 因子  $J+2$  が得られる(式(256)と同じ結果)。表6では  $M$  による和がすでに計算されているので, 少ない手間で計算することができる<sup>1</sup>。

再び Hönl-London 因子の計算に戻り, Q branch について表6を用いて計算してみよう。Q branch は  $\Delta J = 0$  であるから, 式(237)の符号部分は

$$1 \pm (-1)^{\Delta J + 1} = 1 \pm (-1) = \begin{cases} 0 \\ 2 \end{cases} \quad (266)$$

となるから, (R branch とは逆に)式(237)は上符号のとき0になり, 下符号のとき値をもつ。したがって, Q branch は  ${}^1\Pi_- - {}^1\Sigma^+$  によって起こり,  ${}^1\Pi_+$  は寄与しない。Q branch の遷移双極子モーメントは式(237)と式(266)の下符号から

$$R_Z(\mathbf{Q}) = R_e^+ \langle v' | v \rangle \langle 1J'M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0JM \rangle \quad (267)$$

となる。式(267)右辺の積分  $\langle 1J'M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0JM \rangle$  は R branch の式(244)の右辺の積分と同じ形であるが, branch が異なるので同じ値になるとは限らない。表6の Q branch の列を利用すると,

$$\langle 1J' | \alpha_{Zx} | 0J \rangle = \frac{(2J+1)^{1/2} [(J-0)(J+0+1)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} = \frac{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}}{[12(J+1)]^{1/2}} \quad (268)$$

および

$$\langle 1J' | -i\alpha_{Zy} | 0J \rangle = \frac{(2J+1)^{1/2} [(J-0)(J+0+1)]^{1/2}}{[12J(J+1)]^{1/2}} = \frac{[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}}{[12J(J+1)]^{1/2}} \quad (269)$$

より,

<sup>1</sup> ただし, 表6は分子の配向が等方的(あるいは光の偏光方向がランダム)で外場がない条件が前提であることを忘れてはならない。

$$\langle 1 J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J \rangle = \frac{2[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}}{[12J(J+1)]^{1/2}} \quad (270)$$

となるから,

$$|\langle 1 J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J \rangle|^2 = \left\{ \frac{2[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}}{[12J(J+1)]^{1/2}} \right\}^2 = \frac{4J(J+1)(2J+1)}{12J(J+1)} = \frac{2J+1}{3} \quad (271)$$

より

$$|\mathbf{R}(\mathbf{Q})|^2 = 3[R_Z(\mathbf{Q})]^2 = |R_c^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 |\langle 1 J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J \rangle|^2 = |R_c^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 (2J+1) \quad (272)$$

が得られる。したがって、Q branch について,

$$|\mathbf{R}(\mathbf{Q})|^2 = R_c^2 q_{v'v''} (2J+1) \quad (273)$$

$$S_{J'J''}(\mathbf{Q}) = 2J+1 \quad (274)$$

となる。

最後に P branch の Hönl-London 因子を計算しよう。基本式は式(237)であり、P branch は  $\Delta J = -1$  であるから、その符号部分は,

$$1 \pm (-1)^{\Delta J + 1} = 1 \pm (-1)^0 = 1 \pm 1 = \begin{cases} 2 \\ 0 \end{cases} \quad (275)$$

となる。したがって、 ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$  遷移の P branch は R branch と同様に  ${}^1\Pi_+ - {}^1\Sigma^+$  によって起こり、 ${}^1\Pi_-$  は寄与しない。Q branch の遷移双極子モーメントは式(237)と式(275)の上符号から

$$R_Z(\mathbf{P}) = R_c^+ \langle v' | v \rangle \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (276)$$

となる。式(276)右辺の  $\langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle$  を表6の P branch のカラムを使って計算すると,

$$\langle 1 J' | \alpha_{Zx} | 0 J \rangle = \frac{[(J-0)(J-0-1)]^{1/2}}{(12J)^{1/2}} = \frac{[J(J-1)]^{1/2}}{(12J)^{1/2}} \quad (277)$$

および

$$\langle 1 J' | -i\alpha_{Zy} | 0 J \rangle = \frac{[(J-0)(J-0-1)]^{1/2}}{(12J)^{1/2}} = \frac{[J(J-1)]^{1/2}}{(12J)^{1/2}} \quad (278)$$

より,

$$\langle 1 J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J \rangle = \frac{2[J(J-1)]^{1/2}}{(12J)^{1/2}} \quad (279)$$

となるから,

$$|\langle 1J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0J \rangle|^2 = \left\{ \frac{2[J(J-1)]^{1/2}}{(12J)^{1/2}} \right\}^2 = \frac{4J(J-1)}{12J} = \frac{J-1}{3} \quad (280)$$

より

$$|\mathbf{R}(\mathbf{P})|^2 = 3[R_Z(\mathbf{P})]^2 = |R_e^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 |\langle 1J' | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0J \rangle|^2 = |R_e^+|^2 |\langle v' | v \rangle|^2 (J-1) \quad (281)$$

が得られる。したがって、P branch について、

$$|\mathbf{R}(\mathbf{P})|^2 = R_e^2 q_{v'v''} (J-1) \quad (282)$$

$$S_{JJ''}(\mathbf{P}) = J-1 \quad (283)$$

となる。

以上のようにして計算した1重項遷移 ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ の Hönl-London 因子をまとめると表7になる。

表7. 1重項遷移の Hönl-London 因子  $S_{JJ''}$  (文献23) ( $A \geq 0$ ,  $A \equiv A'$ ,  $J \equiv J''$ )

遷移	$J' = J+1$ (R)	$J' = J$ (Q)	$J' = J-1$ (P)
$\Delta A = 0$	$\frac{(J+1-A)(J+1+A)}{J+1}$ $= \frac{(J'-A')(J'+A')}{J'}$	$\frac{(2J+1)A^2}{J(J+1)}$ $= \frac{(2J'+1)A'^2}{J'(J'+1)}$	$\frac{(J-A)(J+A)}{J}$ $= \frac{(J'+1-A')(J'+1+A')}{J'+1}$
$\Delta A = +1^a$	$\frac{c_0(J+1+A)(J+2+A)}{2(J+1)}$ $= \frac{c_0(J'-1+A')(J'+A')}{2J'}$	$\frac{c_0(2J+1)(J-A)(J+1+A)}{2J(J+1)}$ $= \frac{c_0(2J'+1)(J'+1-A')(J'+A')}{2J'(J'+1)}$	$\frac{c_0(J-1-A)(J-A)}{2J}$ $= \frac{c_0(J'+1-A')(J'+2-A')}{2(J'+1)}$
$\Delta A = -1^b$	$\frac{c_1(J+1-A)(J+2-A)}{2(J+1)}$ $= \frac{c_1(J'-1-A')(J'-A')}{2J'}$	$\frac{c_1(2J+1)(J+A)(J+1-A)}{2J(J+1)}$ $= \frac{c_1(2J'+1)(J'+1+A')(J'-A')}{2J'(J'+1)}$	$\frac{c_1(J-1+A)(J+A)}{2J}$ $= \frac{c_1(J'+1+A')(J'+2+A')}{2(J'+1)}$

<sup>a</sup>  $c_0 = 1 + \delta_{A0}$

<sup>b</sup>  $c_1 = 1 + \delta_{A1}$

なお、表7では量子数  $A$  が非負値 ( $A \geq 0$ ) として書かれている<sup>1</sup>。検算を兼ねて、表7の式により  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$  遷移 ( $\Delta A = +1$ ) の Hönl-London 因子を計算すると、

$$S_{JJ''}(\text{R}) = \frac{(1 + \delta_{A0})(J+1+0)(J+2+0)}{2(J+1)} = \frac{2(J+1)(J+2)}{2(J+1)} = J+2 \quad (284)$$

$$S_{JJ''}(\text{Q}) = \frac{(1 + \delta_{A0})(2J+1)(J-0)(J+1+0)}{2J(J+1)} = \frac{2J(2J+1)(J+1)}{2J(J+1)} = 2J+1 \quad (285)$$

$$S_{JJ''}(\text{P}) = \frac{(1 + \delta_{A0})(J-1-0)(J-0)}{2J} = \frac{2J(J-1)}{2J} = J-1 \quad (286)$$

が得られ、式(284), (285), (286)は、それぞれ式(258), (274), (283)に一致している。

表7を使用する際、 $J$  で指定される単一回転準位が「電子( $|A|$ )・振動( $v$ )・回転( $J$ )・電子スピン( $\Sigma$ )・parity( $\pm$ または  $e, f$ )」で規定される1準位として定義<sup>2</sup>されている点に注意する必要がある(核スピンは含まない)。1重項電子状態でも  $|A| \geq 1$  の場合は、同じ  $J$  をもち parity が異なる2準位があり(この2準位の分裂を  $A$ -doubling と呼ぶ<sup>3</sup>)、表7には、その2準位のうちの1つの準位からの遷移の Hönl-London 因子が記されている(が、下記の(重要な注意)に記すように、1つの準位からのすべての遷移の Hönl-London 因子が記されているわけではない)。

(重要な注意)

(1重項状態に限らず)全角運動量量子数  $J$  が同じで parity が異なる準位は  $e, f$  準位と呼ばれ<sup>4</sup>、それぞれ

$$J: \text{整数} \begin{cases} +(-1)^J & e \text{ 準位} \\ -(-1)^J & f \text{ 準位} \end{cases} \quad (287)$$

$$J: \text{半整数} \begin{cases} +(-1)^{J-1/2} & e \text{ 準位} \\ -(-1)^{J-1/2} & f \text{ 準位} \end{cases} \quad (288)$$

により定義される( $J$  は“全”角運動量量子数であるが核スピンは含まない)。式(287)と式(288)に  $J$  を代入すると  $+1$  か  $-1$  の数値が得られるが、数値には意味はなく、 $+1$  は  $+$  の parity,  $-1$  は  $-$  の parity を意味する。 $e, f$  による回転準位の分類は parity( $+, -$ )自身の別名ではなく<sup>5</sup>、 $J$  による parity の変化のパターンを区別するための分類である<sup>6</sup>。たとえば、 ${}^1\Sigma^+$  状態の回転準位はすべて  $e$  準位

<sup>1</sup> 表7の式の  $A$  を  $K$  に置き換えれば、対称こま分子に適用できる。

<sup>2</sup> この定義が Hönl-London 因子を扱う際の「単一回転準位」の定義である。

<sup>3</sup>  $A$ -type doubling と呼ばれる。多くの場合、分裂幅は小さいが有意である。

<sup>4</sup>  $e, f$  準位に関する詳細は文献26を参照。 $e, f$  による分類以前に Mulliken により  $c, d$  分類が提案されたが、非常に複雑なものであった。Herzberg が1重項状態について Mulliken とは異なる  $c, d$  分類を提案し、他の研究者が多重項に拡張したりしたが、結果的にさまざまな定義が混在し混乱を招いた。1975年に Brown ら(文献26)が提案したシンプルな  $e, f$  準位の定義が現在の  $e, f$  準位分類の規準となっている(Mulliken も Herzberg も文献26の提案を支持した)。

<sup>5</sup>  $e, f$  parity という表現が使われることがあるが、 $e, f$  は全粒子反転操作に対する parity( $+, -$ )を単に別の記号で表記したものではない。

<sup>6</sup>  $e, f$  分類は回転準位の分類でありその決定に全角運動量量子数  $J$  が関係しているにもかかわらず「rotationless parity」と呼ばれるのは、 $J$  に依存して(交互に)変化する total parity に対して、rotationless parity は total parity の  $J$

であり、 $^1\Sigma^-$  状態の回転準位はすべて  $f$  準位である。 $^1\Pi$  や  $^1\Delta$  など、1重項で  $A \neq 0$  の状態では1つの回転準位  $J$  が  $e$  と  $f$  の2準位で構成されるが、 $e$  準位群の parity の  $J$  による変化は  $^1\Sigma^+$  状態と同じであり、 $f$  準位群の parity の  $J$  による変化は  $^1\Sigma^-$  状態と同じである。 $e, f$  分類は「注目する回転準位の全角運動量量子数  $J$  と当該準位の parity だけで決定できる」ので、角運動量の相互作用 (Hund's coupling case) に依存しないという利点がある。Parity(+, -) による回転遷移の選択則は

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ および } + \leftrightarrow - \quad (289)$$

であるが、これを  $e, f$  分類で表現すると、

$$\begin{cases} \Delta J = 0 & (e \leftrightarrow f) \\ \Delta J = \pm 1 & (e \leftrightarrow e \text{ および } f \leftrightarrow f) \end{cases} \quad (290)$$

となる(選択則(289)と(290)は同じ結果を与える)。具体的に、1重項電子状態の回転準位の parity と  $e, f$  分類および選択則に従う遷移を記入し、1本の遷移の Hönl-London 因子とその総和<sup>1</sup>を記したものが図6(本付録末尾に掲載)である。

図6からわかる重要な点は、たとえば、 $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$  遷移の場合(第4段)、 $^1\Pi$  の回転状態  $J$  の  $e$  準位からの R と P branch の Hönl-London 因子は表7( $\Delta A = -1$ )の式で与えられるが(R branch は  $J, P$  branch は  $J+1$ )、 $e$  準位からの Q branch の Hönl-London 因子は0である(表7( $\Delta A = -1$ )の Q branch の式から  $2J+1$  が得られるが、これは  $e$  準位の Q branch の Hönl-London 因子ではない)。一方、 $f$  準位からの R と P branch の Hönl-London 因子は0であり、Q branch の Hönl-London 因子が表7の式から得られる  $2J+1$  である。言い換えると、表7は( $J$  にのみ注目し)  $e$  準位と  $f$  準位を区別せず書かれている<sup>2</sup>。 $^1\Sigma^- - ^1\Pi$  遷移の場合(第5段)は関係が逆になり、 $^1\Pi$  の  $e$  準位の R と P branch の Hönl-London 因子は0であり、Q branch の Hönl-London 因子が表7の式から得られる  $2J+1$  となる。一方、 $f$  準位の R と P branch の Hönl-London 因子は、それぞれ表7から得られる  $J$  と  $J+1$  であり、Q branch の Hönl-London 因子は0である。 $A \neq 0$  の  $^1A - ^1A$  遷移(第6段;  $^1\Pi - ^1\Pi, ^1\Delta - ^1\Delta$  など)では、回転状態  $J$  の  $e$  準位からの R, Q, P branch の Hönl-London 因子と  $f$  準位からの R, Q, P branch の Hönl-London 因子は同じであり、1本の遷移の Hönl-London 因子が表7の  $\Delta A = 0$  の式により与えられる。

図6からわかるように、 $^1\Pi$  の  $e$  準位群の parity (の  $J$  依存性<sup>3</sup>)は  $^1\Sigma^+$  と同じであり、 $^1\Pi$  の  $f$  準位群の parity は  $^1\Sigma^-$  と同じであるから、 $^1\Pi$  の  $e$  準位群を  $^1\Pi^+$ 、 $f$  準位群を  $^1\Pi^-$  と書く場合がある。Herzberg も文献1, p. 217で「 $\cdots$  we may therefore also distinguish  $\Pi^+, \Pi^-, \Delta^+, \Delta^-, \cdots$  states, similar to the  $\Sigma^+$  and  $\Sigma^-$  states  $\cdots$ 」と書いている。したがって、「 $\Pi$  状態は  $\Sigma^+$  と  $\Sigma^-$  が組み合わさった状態である」と解釈することができる。しかし、この解釈に従うと次の疑問が生じる。

「 $\Pi - \Sigma^+$  遷移の R, P branch は  $\Pi^+ - \Sigma^+$  遷移であり、 $\Sigma^+ - \Sigma^+$  遷移の R, P branch と同じ選択則を満たしている。一方、 $\Pi - \Sigma^+$  遷移の Q branch は  $\Pi^- - \Sigma^+$  遷移に相当することになるが、 $\Pi^-$  が  $\Sigma^-$  と同じであるとすると、禁制の  $\Sigma^- - \Sigma^+$  遷移が起こることになり不可解である」同様のことは  $\Pi - \Sigma^-$  遷移にもいえ、「 $\Pi - \Sigma^-$  遷移の R, P branch は  $\Pi^- - \Sigma^-$  遷移であり、 $\Sigma^- - \Sigma^-$  遷移の選択則を満たしている。しかし、 $\Pi - \Sigma^-$  遷移の Q branch は  $\Pi^+ - \Sigma^-$  遷移にあたり、禁制遷移なので、 $\Pi - \Sigma^-$  遷移の Q branch が起こるのは不自然である」以下で、 $^1\Sigma^- - ^1\Sigma^+$  遷移と  $^1\Pi^- - ^1\Sigma^+$  遷移の相違点について考えてみよう。

まず、許容遷移である  $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$  遷移の遷移双極子モーメント  $R_Z$  と選択則について考える。

依存性を除いた parity と解釈できるからである。

<sup>1</sup> Hönl-London 因子の sum rule(総和則)については後述する。

<sup>2</sup>  $e, f$  準位を区別しないから表7には不備があるという意味ではなく、Hönl-London 因子の表を利用する際の注意点である。

<sup>3</sup> 偶数  $J$  の parity が+, 奇数  $J$  の parity が-。

$^1\Sigma^+$  状態の波動関数は

$$|^1\Sigma^+\rangle = |0^+ 0 0; 0 JM\rangle \quad (291)$$

であるから(振動波動関数は省略する),  $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$  遷移の遷移双極子モーメント  $R_Z$  は式(186)より

$$\langle ^1\Sigma^+ | \hat{\mu}_z \alpha_{Zz} | ^1\Sigma^+ \rangle = \langle 0^+ 0 0; 0 J' M | \hat{\mu}_z \alpha_{Zz} | 0^+ 0 0; 0 JM \rangle \quad (292)-1$$

$$= \langle 0^+ 0 0 | \hat{\mu}_z | 0^+ 0 0 \rangle \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle \quad (292)-2$$

$$= R_c^0 \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle \quad (292)-3$$

である。式(292)-3に  $\sigma_v$  を作用させると,

$$\sigma_v R_c^0 \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle = R_c^0 (-1)^{J'+J} (-1) \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle \quad (293)-1$$

$$= R_c^0 (-1)^{J'+J+1} \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle \quad (293)-2$$

$$= R_c^0 (-1)^{2J+\Delta J+1} \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle \quad (293)-3$$

$$= R_c^0 (-1)^{\Delta J+1} \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle \quad (293)-4$$

となる(式(293)-1の(-1)は  $\sigma_v \alpha_{Zz} = -\alpha_{Zz}$  (式(226))により生じた)。式(292)が0にならないためには式(293)が正符号でなければならないから,  $\Delta J = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$  という条件が得られるが, 方向余弦の積分が0でないための  $\Delta J$  の許容値は  $J=0$  および  $\pm 1$  なので,  $\Delta J = \pm 1$ , つまり, R, P branch のみが許容で Q branch は禁制となる。これに対して,  $^1\Sigma^-$  状態は

$$|^1\Sigma^-\rangle = |0^- 0 0; 0 JM\rangle \quad (294)$$

であり,  $^1\Sigma^- - ^1\Sigma^+$  遷移は  $\Delta A = 0$  なので遷移双極子モーメントは

$$\langle ^1\Sigma^- | \hat{\mu}_z \alpha_{Zz} | ^1\Sigma^+ \rangle = \langle 0^- 0 0 | \hat{\mu}_z | 0^+ 0 0 \rangle \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 JM \rangle \quad (295)$$

という形になるが,

$$\sigma_v \langle 0^- 0 0 | \hat{\mu}_z | 0^+ 0 0 \rangle = -\langle 0^- 0 0 | \hat{\mu}_z | 0^+ 0 0 \rangle \quad (296)$$

より,  $\langle 0^- 0 0 | \hat{\mu}_z | 0^+ 0 0 \rangle = 0$  であるから, 電子遷移そのものが禁制である。

一方,  $^1\Pi_+$  と  $^1\Pi_-$  状態は式(212)と(213)より,

$$|^1\Pi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 0 0; 1 JM\rangle + |-1 0 0; -1 JM\rangle) \quad (297)$$

$$|^1\Pi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1 0 0; 1 JM\rangle - |-1 0 0; -1 JM\rangle) \quad (298)$$

である。Parity のみを記した図6では  $\Pi_{\pm} = \Sigma^{\pm}$  という関係があるように見えるが, 式(291)と式(297)および式(294)と式(298)は(当然ながら)同じではない。 $\Pi - \Sigma^{\pm}$  遷移の場合は,  $\Pi_{\pm} - \Sigma^{\pm}$  でも  $\Pi_{\mp} - \Sigma^{\pm}$  でも  $\Delta A = +1$  あるいは  $\Delta A = -1$  により0にならない積分があるので,  $\Sigma^{\mp} - \Sigma^{\pm}$  のように禁制にはならず R, Q, P branch すべてが起こる。言い換えると,  $^1\Sigma^{\pm}$  状態は1つの基底関数自身が固有関数であり, parity のセットが1種類しかないが(式(291), (294)),  $\Pi$  状態は  $\Pi_+$  にも  $\Pi_-$  にも基底関数が2つ含まれているので(式(297), (298)),  $\Sigma^{\mp} - \Sigma^{\pm}$  が禁制であるのに対し  $\Pi_{\mp} - \Sigma^{\pm}$  は許容となる。

## 付録5-2. Hönl–London 因子の sum rule

Hönl–London 因子が得られたので、下位状態の  $J$  を固定し、遷移先の上位状態  $J'$  に関する和(あるいはその逆の、上位準位の  $J'$  を固定し、下位準位の  $J$  に関する和)を計算してみよう。下位準位の  $J$  を固定して  $J'$  に関する和を得るには、表7の  $J$  で表現された R, Q, P branch の Hönl–London 因子の和(次式)を計算すればよい。

$$\sum_{J'} S_{JJ'} = \sum_{\Delta J=-1}^{+1} S_{JJ'} = S_{JJ'}(\text{R}) + S_{JJ'}(\text{Q}) + S_{JJ'}(\text{P}) \quad (299)$$

$\Delta A = 0, +1, -1$  について順次計算すると(注意：表7同様に  $A \geq 0$  である),

•  $\Delta A = 0$  の和

$$\underbrace{\frac{(J+1-A)(J+1+A)}{J+1}}_{\text{R}} + \underbrace{\frac{(2J+1)A^2}{J(J+1)}}_{\text{Q}} + \underbrace{\frac{(J-A)(J+A)}{J}}_{\text{P}} \quad (300)-1$$

$$= \frac{1}{J(J+1)} [(J-A)(J+A)(J+1) + (2J+1)A^2 + J(J+1-A)(J+1+A)] \quad (300)-2$$

$$= \frac{J(J+1)(2J+1)}{J(J+1)} = 2J+1 \quad (300)-3$$

•  $\Delta A = +1$  の和

$$\underbrace{\frac{c_0(J+1+A)(J+2+A)}{2(J+1)}}_{\text{R}} + \underbrace{\frac{c_0(2J+1)(J-A)(J+1+A)}{2J(J+1)}}_{\text{Q}} + \underbrace{\frac{c_0(J-1-A)(J-A)}{2J}}_{\text{P}} \quad (301)-1$$

$$= \frac{c_0}{2J(J+1)} [(J-1-A)(J-A)(J+1) + (2J+1)(J-A)(J+1+A) + J(J+1+A)(J+2+A)] \quad (301)-2$$

$$= \frac{2c_0J(J+1)(2J+1)}{2J(J+1)} = c_0(2J+1) \quad (301)-3$$

•  $\Delta A = -1$  の和

$$\underbrace{\frac{c_1(J-1+A)(J+A)}{2J}}_{\text{R}} + \underbrace{\frac{c_1(2J+1)(J+A)(J+1-A)}{2J(J+1)}}_{\text{Q}} + \underbrace{\frac{c_1(J+1-A)(J+2-A)}{2(J+1)}}_{\text{P}} \quad (302)-1$$

$$= \frac{c_1}{2J(J+1)} [J(J+1-A)(J+2-A) + (2J+1)(J+A)(J+1-A) + (J-1+A)(J+A)(J+1)] \quad (302)-2$$

$$= \frac{2c_1 J(J+1)(2J+1)}{2J(J+1)} = c_1(2J+1) \quad (302)-3$$

が得られる<sup>1</sup>。表7の  $J'$  で書かれた Hönl–London 因子の  $\Delta A = 0, +1, -1$  の和も上記の計算とまったく同じ結果になる(計算結果の式の  $J$  が  $J'$  になるだけ)。したがって、上記の計算結果をまとめると次のようになる。

$$\Delta A = 0: \quad 2J+1 \quad (303)$$

$$\Delta A = +1 \begin{cases} \Pi - \Sigma^\pm: & 2(2J+1) & (c_0 = 2) \\ \Pi - \Sigma^\pm \text{以外}: & 2J+1 & (c_0 = 1) \end{cases} \quad (304)$$

$$\Delta A = -1 \begin{cases} \Sigma^\pm - \Pi: & 2(2J+1) & (c_1 = 2) \\ \Sigma^\pm - \Pi \text{以外}: & 2J+1 & (c_1 = 1) \end{cases} \quad (305)$$

式(303) ~ (305)は  $A \geq 0$  として書かれており、 $J$  は  $J'$  または  $J''$  である。R, Q, P branch について和を計算したので、式(303) ~ (305)が sum rule であるように見えるが、(まだ)正しい sum rule になっていない。Sum rule は「同じ  $J$  をもつ parity 準位すべてについて和をとる」と定義されている。 $\Delta A = 0$  のうち、 ${}^1A - {}^1A$  ( $A \neq 0$ ) の場合(たとえば、 $\Pi - \Pi$ ,  $\Delta - \Delta$  遷移など図6最下段に該当)、遷移元も遷移先も1つの  $J$  に2つの parity 準位があるので、総和は式(303)の2倍、つまり、 $2(2J+1)$  となる。同様に、式(304)の「 $\Pi - \Sigma^\pm$  以外」と式(305)の「 $\Sigma^\pm - \Pi$  以外」の遷移も遷移元と遷移先で1つの  $J$  に2つの parity 準位があるので、それぞれ遷移数が2倍になり、 $2(2J+1)$  となる。したがって、式(303) ~ (305)を書き直した次式が(1重項遷移の)正しい sum rule である。

$$\Delta A = 0 \begin{cases} \Sigma^\pm - \Sigma^\pm: & 2J+1 \\ \Sigma^\pm - \Sigma^\pm \text{以外}: & 2(2J+1) \end{cases} \quad (306)$$

$$\Delta A = \pm 1: \quad 2(2J+1) \quad (307)$$

以上、1重項遷移を扱ってきたが、スピン多重項( $S > 0$ , つまり、 $2S+1 > 1$ )の場合は、同じ  $J$  をもつ状態が  $(2S+1)$  倍に増えるので、和の数值は式(306)および式(307)の  $(2S+1)$  倍になる。多重項遷移の場合も含めて、Hönl–London 因子の sum rule を1本の式で表すと、

$$\sum S_{JJ''} = \sum_{\Sigma' \Sigma''} \sum_{p' p''} \sum_{J' \text{ or } J''} S_{JJ''} = [2 - \delta_{(A'+A''), 0}] (2S+1)(2J+1) \quad (308)$$

<sup>1</sup> 複雑な多項式の因数分解は Mathematica<sup>®</sup> を使えば簡単にできる。Wolfram 社が提供している web サイト WolframAlfa 「数学」: <https://ja.wolframalpha.com/examples/mathematics> でも様々な計算が無料で行える。

となる。式(308)の和の引数の  $\Sigma$  はスピン状態,  $p$  は parity を表す。  $J'$  について和をとれば, 右辺の  $J$  は  $J''$  であり,  $J''$  について和をとれば, 右辺の  $J$  は  $J'$  となる<sup>1</sup>。なお, 式中の  $2-\delta_{(A'+A''),0}$  は次のようにいろいろな形で書かれるが,  $A'$  と  $A''$  の値に応じて以下の値をとる。

$$2-\delta_{(A'+A''),0} = 2-\delta_{A'0}\delta_{A''0} = 1+\delta_{A'0}+\delta_{A''0}-2\delta_{A'0}\delta_{A''0} = \begin{cases} 1 & (A'=0, A''=0) \\ 2 & (A' \neq 0, A''=0) \\ 2 & (A'=0, A'' \neq 0) \end{cases} \quad (309)$$

また,  $J < S + \Sigma$  に該当する(低い)回転準位<sup>2</sup>(たとえば,  ${}^2\Sigma$  状態の  $J=1/2$ ,  ${}^3\Sigma$  状態の  $J=1$ ,  ${}^2\Pi$  状態の  $J=1/2$ ,  ${}^3\Pi$  状態の  $J=0, 1$  など)についてはスピン多重度に相当する数の状態が存在しないので, 式(308)の sum rule は成り立たたらず次式の形になる<sup>3</sup>。

$$\sum_{\Sigma' \Sigma''} \sum_{p' p''} \sum_{J' \text{ or } J''} S_{JJ''} = \begin{cases} [2-\delta_{(A'+A''),0}](2S+1)(2J+1) & (J \geq S+A) \\ [2-\delta_{(A'+A''),0}](J+S-A+1)(2J+1) & (S-A \leq J < S+A) \\ [2-\delta_{(A'+A''),0}](2J+1)^2 & (J < S-A) \end{cases} \quad (310)$$

以上, Hönl-London 因子の計算原理と sum rule を取り扱ったが, 最後に, 重要ポイントを再確認しておこう。Hönl-London 因子の sum rule について最も頻繁に生じる誤解は, 「 $\Sigma$  状態は1つの準位  $J$  に1つの parity 準位しかないが,  $\Pi$  状態は1つの準位  $J$  に2つの parity 準位があるので,  $\Sigma \leftarrow \Pi$  あるいは  $\Pi \rightarrow \Sigma$  遷移の Hönl-London 因子の和は  $\Pi \leftarrow \Sigma$  あるいは  $\Sigma \rightarrow \Pi$  遷移の2倍になる」である。これが誤りであることは図6を見れば容易に理解できる。たとえば,  $\Pi \leftarrow \Sigma$  遷移では,  $\Sigma$  状態の1つの  $J$  から3本(R, Q, P branch)の遷移が起こり, Hönl-London 因子の和は  $2(2J+1)$  である。一方,  $\Sigma \leftarrow \Pi$  遷移では,  $\Pi$  状態の1つの  $J$  を構成する2つの parity 準位それぞれから3本の遷移は起こらず, 1つの parity 準位からは P と R branch(この2つの branch の Hönl-London 因子の和は  $2J+1$ ), もう1つの parity 準位からは Q branch(Hönl-London 因子は  $2J+1$ )のみしか起こらない。したがって,  $\Sigma \leftarrow \Pi$  遷移でも1つの  $J$  からの遷移は3本(R, Q, P branch)であり, Hönl-London 因子の総和は  $\Pi \leftarrow \Sigma$  遷移と同じ  $2(2J+1)$  になる。ただし, Hönl-London 因子の和は遷移の本数をカウントしているわけではないので, 遷移が3本あれば和が  $2(2J+1)$  になるというわけではない(図6最上段の  $\Sigma^+ - \Sigma^+$  遷移では2本しか遷移がないが和は  $2J+1$  であり, 最下段の  $A-A$  遷移では遷移が6本あるが和は  $2(2J+1)$  である)。そこで, sum rule(式(308))を与える遷移の特徴を表現すると以下のようなになる。

「双極子モーメント演算子を  $(\hat{\mu}_x \pm i\hat{\mu}_y)/\sqrt{2}$  (垂直遷移),  $\hat{\mu}_z$  (垂直遷移)により定義すると, 1つの  $J$  からの(または,  $J$  への<sup>4</sup>)遷移の Hönl-London 因子の和は基底関数間遷移1対あたり  $2J+1$  になる」

<sup>1</sup>  $J'$  と  $J''$  の両方について和をとるのではなく, 和の引数が  $J'$  or  $J''$  である点に注意。

<sup>2</sup> First rotational levels と呼ばれる。

<sup>3</sup> 詳細については文献24, 25参照。

<sup>4</sup>  $J$  は  $J'$  でも  $J''$  でもよい。

- ${}^1\Sigma^\pm - {}^1\Sigma^\pm$  遷移は平行遷移であり，基底関数  $|0^\pm 0 0; 0 J' M\rangle$  と  $|0^\pm 0 0; 0 J M\rangle$  の間の遷移の遷移双極子モーメントは

$$\langle 0^\pm 0 0 | \hat{\mu}_z | 0^\pm 0 0 \rangle \langle 0 J' M | \alpha_{Zz} | 0 J M \rangle \quad (\Delta A = 0) \quad (311)$$

と書け，基底関数間の遷移はこれ1つであり，Hönl-London 因子の和は  $2J+1$  になる(図6最上段)。

- ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$  遷移は垂直遷移であり，基底関数間の遷移には次の2つがある(式(217)-a と b に対応)。

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle 1 0 0 | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | 0^+ 0 0 \rangle \langle 1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (\Delta A = +1) \quad (312)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle -1 0 0 | (\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) | 0^+ 0 0 \rangle \langle -1 J' M | (\alpha_{Zx} + i\alpha_{Zy}) | 0 J M \rangle \quad (\Delta A = -1) \quad (313)$$

それぞれ，Hönl-London 因子として  $2J+1$  を与えるから(式(218)-2と式(234)-2による計算で確認済み)，因子の和は  $2(2J+1)$  となる<sup>1</sup>(図6第2段)。 ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^-$  遷移の場合，式(312)と式(313)の  $|0^+ 0 0\rangle$  が  $|0^- 0 0\rangle$  に替わるだけであるから，やはり，Hönl-London 因子の和は  $2(2J+1)$  となる(図6第3段)。 ${}^1\Sigma^\pm - {}^1\Pi$  遷移も垂直遷移であり，基底関数間の遷移は，式(312)と式(313)のブラとケットが入れ替わるだけであるから，Hönl-London 因子の和は  $2(2J+1)$  となる(図6第4, 5段)。

- $|A| \geq 1$  の  ${}^1A - {}^1A$  遷移( ${}^1\Pi - {}^1\Pi$  や  ${}^1\Delta - {}^1\Delta$  など)は平行遷移であり，次の2つ

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle A 0 0 | \hat{\mu}_z | A 0 0 \rangle \langle A J' M | \alpha_{Zz} | A J M \rangle \quad (\Delta A = 0) \quad (314)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle -A 0 0 | \hat{\mu}_z | -A 0 0 \rangle \langle -A J' M | \alpha_{Zz} | -A J M \rangle \quad (\Delta A = 0) \quad (315)$$

が基底関数間の遷移であるから，Hönl-London 因子の和は  $2(2J+1)$  となる(図6第6段)。

- (図6にはないが)  $|A| \geq 1$  の  ${}^1(A+1) - {}^1A$  遷移( ${}^1\Delta - {}^1\Pi$  や  ${}^1\Phi - {}^1\Delta$  など)は垂直遷移であり，基底関数間の遷移は

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle A+1 0 0 | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | A 0 0 \rangle \langle A+1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | A J M \rangle \quad (\Delta A = +1) \quad (316)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \langle -A-1 0 0 | (\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) | -A 0 0 \rangle \langle -A-1 J' M | (\alpha_{Zx} - i\alpha_{Zy}) | -A J M \rangle \quad (\Delta A = -1) \quad (317)$$

の2つであるから(その他の組み合わせである  $\langle A+1 0 0 | \hat{\mu}_x \pm i\hat{\mu}_y | -A 0 0 \rangle$  は  $\Delta A = 2A+1 > 1$  により禁制，また， $\langle -A-1 0 0 | \hat{\mu}_x \pm i\hat{\mu}_y | A 0 0 \rangle$  も  $\Delta A = -2A-1 < -1$  により禁制)，Hönl-London

<sup>1</sup> 基底関数については角運動量の核間軸への射影成分の量子数が正・負値をとるとして扱う。

因子の和は  $2(2J+1)$  となる。  $\Lambda \geq 1$  の  ${}^1\Lambda-{}^1(\Lambda+1)$  遷移 ( ${}^1\Pi-{}^1\Delta$  や  ${}^1\Delta-{}^1\Phi$  など) は式(316)と式(317)のブラとケットが入れ替わるだけであるから、 Hönl–London 因子の和は  $2(2J+1)$  となる。

遷移双極子モーメントは波動関数による  $\hat{\mu}_i \alpha_{ji}$  の積分(行列要素)であり、双極子モーメント演算子  $\hat{\mu}_i$  から得られる電子遷移双極子モーメント  $R_e$  と  $\alpha_{ji}$  から得られる Hönl–London 因子  $S_{JJ'}$  は互いに独立ではない。したがって、双極子モーメント演算子の定義を変えると Hönl–London 因子の値も変わってしまう。成書によって Hönl–London 因子の値が2倍あるいは4倍異なっているのは双極子モーメントの定義に国際規準がなかったためである。論文等に書かれた Hönl–London 因子の式を利用する場合、和が式(308)と一致するかどうか検証してから利用の方がよい。因子間の相対値に誤りがあるケースは少ないが、絶対値が必要になる場合は sum rule の検証は必須である。1980年に発表された論文(文献7)は、「単一回転準位」を明確に定義し、垂直遷移の「双極子モーメント演算子」を本書の式(193)および式(194)で定義することにより、Hönl–London の sum rule を1本のシンプルな式(308)に統一した重要な論文であり、Hönl–London 因子を扱う研究者にとって必読の書である<sup>1</sup>。

### 付録5-3. 遷移双極子モーメントの誤った定式化の例

分光学のテキストとして有名な文献20, pp. 378 ~ 379に以下の記述がある<sup>2</sup>。

-----  
The Z component of the transition dipole moment in the laboratory frame,  $\hat{\mu}_Z$ , is related to the components in the molecular frame by the  $\Phi_{Jj}$  direction cosine of the  $S^t$  matrix (Chap 6):

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_Z &= \Phi_{Zx}\hat{\mu}_x + \Phi_{Zy}\hat{\mu}_y + \Phi_{Zz}\hat{\mu}_z \\ &= \frac{1}{2}(\Phi_{Zx} - i\Phi_{Zy})(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y) + \frac{1}{2}(\Phi_{Zx} + i\Phi_{Zy})(\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) + \Phi_{Zz}\hat{\mu}_z\end{aligned}\quad (9.109)$$

and using the definitions of  $\hat{\mu}^0$  and  $\hat{\mu}^\pm$  leads to the equation,

$$\hat{\mu}_Z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{Zx} - i\Phi_{Zy})\hat{\mu}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{Zx} + i\Phi_{Zy})\hat{\mu}^- + \Phi_{Zz}\hat{\mu}^0\quad (9.110)$$

The basis functions for a singlet electronic state  ${}^1\Lambda$  are taken as the usual  $\psi = \psi_{el}\psi_{vib}\psi_{rot}$  product, i.e.,

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= |n\Lambda S=0, \Sigma=0\rangle |v\rangle |\Omega = \Lambda JM\rangle \\ &= |n\Lambda\rangle |v\rangle |\Lambda JM\rangle\end{aligned}\quad (9.111)$$

so the transition moment component  $M_Z$  for an allowed  ${}^1\Lambda' - {}^1\Lambda''$  transition is

$$\begin{aligned}M_Z &= \langle \Lambda' | \langle v' | \langle \Lambda' J' M' | \hat{\mu}_Z | \Lambda'' J'' M'' \rangle | v'' \rangle | \Lambda'' \rangle \\ &= \langle v' | v'' \rangle \langle \Lambda' | \langle \Lambda' J' M' | \hat{\mu}_Z | \Lambda'' J'' M'' \rangle | \Lambda'' \rangle\end{aligned}\quad (9.112)$$

assuming that the transition dipole moment has no  $r$  dependence. Substitution of equation (9.110) for  $\hat{\mu}_Z$  into equation (9.112) gives

<sup>1</sup> 文献7の大部分は群論の specialist である J. T. Hougen 氏による文献8にもとづいて書かれている。

<sup>2</sup> 文献20の原文の文字のまま記す(文字種( upright と italic)も原文のまま)。ただし、虚数は  $i$  で表す。

$$\begin{aligned}
M_Z = & R_e^+ \langle v' | v'' \rangle \langle \Lambda + 1 J' M | \frac{\Phi_{Zx} - i\Phi_{Zy}}{\sqrt{2}} | \Lambda J M \rangle \\
& + R_e^- \langle v' | v'' \rangle \langle \Lambda - 1 J' M | \frac{\Phi_{Zx} + i\Phi_{Zy}}{\sqrt{2}} | \Lambda J'' M \rangle \\
& + R_e^0 \langle v' | v'' \rangle \langle \Lambda J' M | \Phi_{Zz} | \Lambda J'' M \rangle
\end{aligned} \tag{9.113}$$

using the selection rules  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$  and  $\Delta M = 0$ .

Only one term on the right-hand side of equation (9.113) applies at any one time because  $R_e^+$  only has nonzero matrix elements for  $\Delta\Lambda = +1$  (e.g., a  $^1\Pi - ^1\Sigma^+$  transition),  $R_e^-$  has nonzero matrix elements for  $\Delta\Lambda = -1$  (e.g., a  $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$  transition), and  $R_e^0$  for  $\Delta\Lambda = 0$  (e.g., a  $^1\Delta - ^1\Delta$  transition).

-----  
(注意：本書との文字の対応は  $\Phi \leftrightarrow \alpha$  (方向余弦),  $M_Z \leftrightarrow R_Z$  (遷移双極子モーメント))

本書の式との対応を確認すると、式(9.109)は本書の式(195)と同じであり、式(9.110)の  $\hat{\mu}^+$  および  $\hat{\mu}^-$  の定義も本書の式(193)および式(194)と同じである。しかし、 $^1A$  状態の基底関数を式(9.111)で表したことにより問題が生じている。上記引用文は量子数  $A$  を非負値 ( $A \geq 0$ ) として扱っているが、 $A \neq 0$ 、つまり、 $A \geq 1$  の状態 ( $^1\Pi, ^1\Delta, ^1\Phi, \dots$ ) は  $+A$  (正值) と  $-A$  (負値) の2状態<sup>1</sup>が縮重しているの、本来、基底関数として ( $+A$  と  $-A$  に対応する) 2つの関数 ( $|1\ 0\ 0; 1\ J\ M\rangle$  と  $|-1\ 0\ 0; -1\ J\ M\rangle$ ) を準備し、それらの  $+$  と  $-$  の線形結合<sup>2</sup>により2つの固有関数(本書の式(214))を表現する必要があるが、式(9.111)で準備している基底関数は1つだけである。その結果、遷移双極子モーメントの計算で(式(9.112)), 上位・下位状態について基底関数がそれぞれ1つずつしか現れない状況になっている。最終的に、式(9.113)で遷移双極子モーメントを  $A'$  と  $A''$  の組み合わせにより分類しているが、1つの(電子)遷移について、式(9.113)の3項のうち1項だけが寄与すると述べ、 $\Delta A = +1$  の例として  $^1\Pi - ^1\Sigma^+$  遷移を、 $\Delta A = -1$  の例として  $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$  遷移を挙げている。しかし、本書の式(217)からもわかるように  $^1\Pi - ^1\Sigma^+$  遷移には ( $A$  が正・負値をとるとしたうえで)  $A = +1 \leftrightarrow A = 0$  と  $A = -1 \leftrightarrow A = 0$  が寄与し、 $^1\Sigma^+ - ^1\Pi$  遷移にも  $A = 0 \leftrightarrow A = +1$  と  $A = 0 \leftrightarrow A = -1$  が寄与するから<sup>3</sup>、( $A \geq 0$  として)  $A + 1 \leftrightarrow A$  と  $A - 1 \leftrightarrow A$  を区別するのは適切ではない<sup>4</sup>。繰り返しになるが、 $A$  を正・負値をとる量として扱い、垂直遷移には式(9.113)の第1項と第2項が(同時に)寄与し、平行遷移には第3項が寄与すると考える方がよい。上記の例でもわかるように、理論的な取り扱いでは、( $A$  だけでなく)角運動量の核間軸への射影成分を表す量子数は正・負値をとる量として扱うべきである。

<sup>1</sup> 2原子分子 A-B の電子の全角運動量  $L$  の核間軸方向の射影成分が原子 A の方を向く回転と原子 B の方を向く回転の2つに対応。

<sup>2</sup> 数学的な表現では unitary 変換。

<sup>3</sup> 対称操作を利用する式展開によっては、 $\sigma_y(\hat{\mu}_x - i\hat{\mu}_y) = \hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y$  により遷移双極子モーメントに寄与する電子遷移モーメントが  $R_e^+$  だけのように見える場合があるが、2つの基底関数 ( $|A\ 0\ 0\rangle$ ,  $|-A\ 0\ 0\rangle$ ) のうち一方だけが遷移に寄与しているわけではない。

<sup>4</sup> 文献20の記述の問題点に関する指摘を2025年3月25日に Bernath 氏に直接連絡したところ、翌日、誤りを認めるとともに、「混乱(誤り)は  $A$  を正数として記述するという一般的な慣習が原因である。第6版で提案された変更を反映させる」との回答があった(第5版が出版された直後なので修正は第6版で行われる)。同氏の速やかな回答に感謝します。

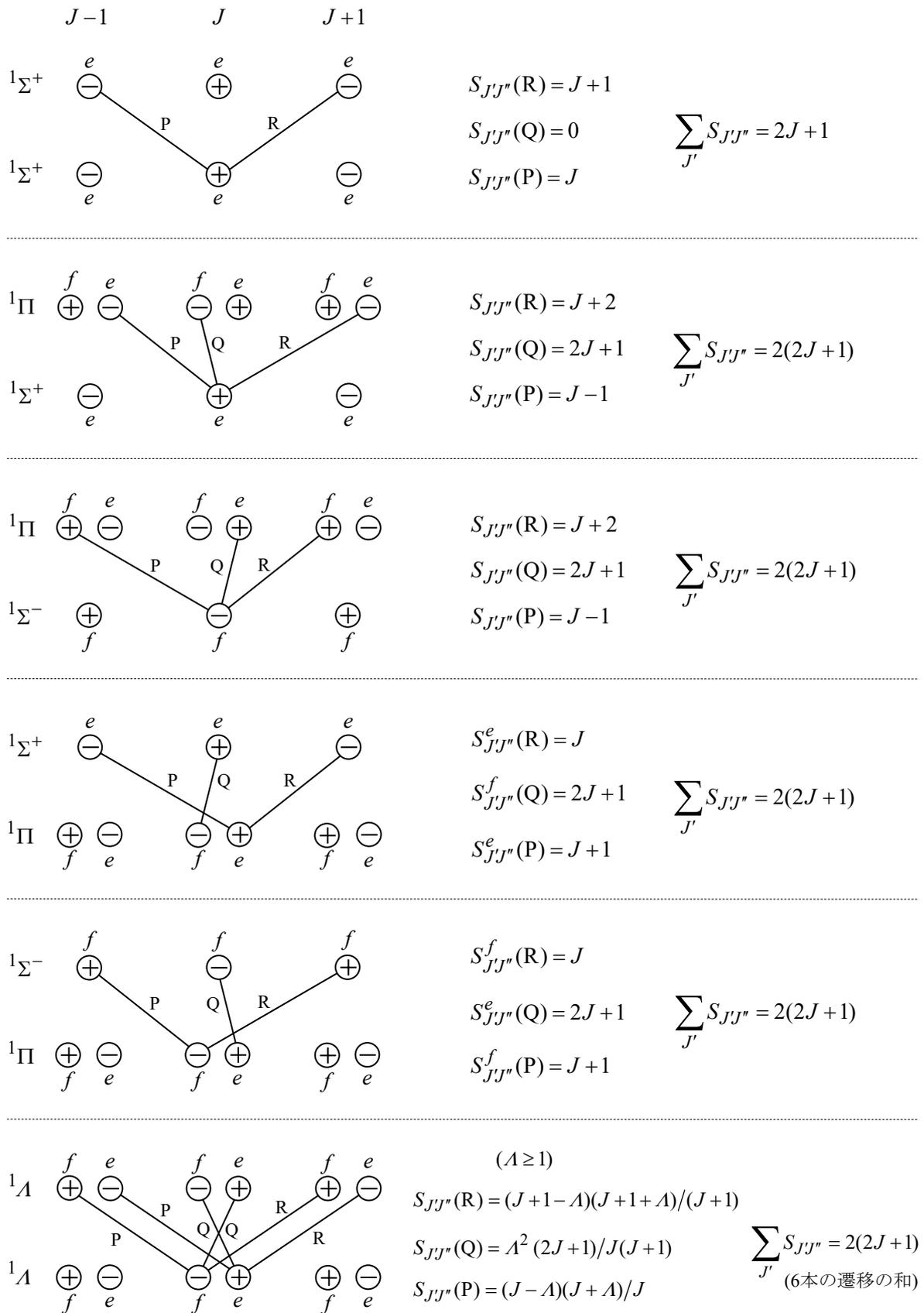


図6. 1重項電子状態のparity準位間の遷移およびHönl-London因子  $S_{JJ''}$   
(+, -は準位のparity,  $S_{JJ''}$  は1本の遷移の値, 式中の  $J = J''$  : 偶数)

## 文献

1. 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.)
2. 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.)
3. 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.)
4. 山崎勝義「電磁気学における単位系」漁火書店  
[http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref01\\_unit43W.pdf](http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref01_unit43W.pdf)
5. 佐藤博保 訳「分子の構造とスペクトル」培風館 (1973年). (原著 : W. A. Bingel, *Theorie der Molekülspektren*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1967.)
6. R. N. Zare, *Angular Momentum*, John-Wiley, New York, 1988.
7. E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen, R. W. Nicholls, Recommended Conventions for Defining Transition Moments and Intensity Factors in Diatomic Molecular Spectra, *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 249–256 (1980). (DOI: 10.1016/0022-2852(80)90137-X)
8. J. T. Hougen, The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules, *Nat. Bur. Stand. Monog.*, **115**, 1970. (DOI: 10.6028/NBS.MONO.115)
9. 長倉三郎 編, 岩波講座 現代化学「12. 光と分子(上)」岩波書店 (1979年).
10. 広田栄治, 斎藤修二「『分光学の基礎』第3講 分子の回転・振動スペクトル」分光学研究, 第33巻, 第3号, pp. 199–214 (1984年).  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunkou1951/33/3/33\\_3\\_199/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunkou1951/33/3/33_3_199/_pdf)
11. D. R. Bates, Relative Transition Probabilities in Band Systems of Diatomic Molecules, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **112**, 614–636 (1952). (DOI: 10.1093/mnras/112.6.614)
12. 山崎勝義「核交換操作と核スピン統計」漁火書店  
[http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref22\\_nuc\\_stat.pdf](http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref22_nuc_stat.pdf)
13. J. T. Hougen, Classification of Rotational Energy Levels for Symmetric-Top Molecules, *J. Chem. Phys.* **37**, 1433 (1962). (DOI: 10.1063/1.1733301)
14. J. T. Hougen, Classification of Rotational Energy Levels. II, *J. Chem. Phys.* **39**, 358 (1963). (DOI: 10.1063/1.1734253)
15. K. Yamasaki, Simple Way of Labeling Rotational Levels with Respect to Full Symmetry Point Group, *J. Chem. Educ.*, **68**, 574–575 (1991). (DOI: 10.1021/ed068p574)

16. E. S. J. Robles, A. M. Ellis, T. A. Miller, Laser-Induced Fluorescence Spectra of the Cold Radicals, ZnCH<sub>3</sub>, and CdCH<sub>3</sub>, and Their Inert-Gas Complexes, X-CdCH<sub>3</sub> (X = He, Ne, Ar, Kr and Xe), *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 185–191 (1991). (DOI: 10.1016/0009-2614(91)87054-F)
17. R. L. Jackson, Spectroscopy of the CH<sub>3</sub>Zn Radical. Vibrational Frequencies and Electronic Configurations of the  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$ , and  $\tilde{C}$  states, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 53–60 (1990). (DOI: 10.1016/0009-2614(90)85325-7)
18. 山崎勝義 「Einstein の *A* 係数と *B* 係数」 漁火書店  
[http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref26\\_EinsteinAB.pdf](http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref26_EinsteinAB.pdf)
19. E. E. Whiting, R. W. Nicholls, Reinvestigation of Rotational-Line Intensity Factors in Diatomic Spectra, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **27**, 1–19 (1974). (DOI: 10.1086/190286)
20. P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 4th ed., Oxford University Press, New York, 2020.
21. 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.)
22. P. R. Bunker, P. Jensen, *Fundamentals of Molecular Symmetry*, IOP Publishing Ltd, Bristol, 2005.
23. A. Hansson, J. K. G. Watson, A Comment on Hönl–London Factors, *J. Mol. Spectrosc.*, **233**, 169–173 (2005). (DOI: 10.1016/j.jms.2005.06.009)
24. A. Schadee, Theory of First Rotational Lines in Transitions of Diatomic Molecules, *Astron. & Astrophys.*, **41**, 203–212 (1975).
25. K. Fujita, T. Abe, SPRADIAN, Structured Package for Radiation Analysis; Theory and Application, The Institute of Space and Astronautical Science Report, **669**, 1–47 (1997).  
<https://jaxa.repo.nii.ac.jp/record/31438/files/SA0035260.pdf>
26. J. M. Brown, J. T. Hougen, K.-P. Huber, J. W. C. Johns, I. kopp, H. L.-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas, R. N. Zare, The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules, *J. Mol. Spectrosc.*, **55**, 500–503 (1975). (DOI: 10.1016/0022-2852(75)90291-X)
27. C. H. Towns, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1955. (Dover 版 : C. H. Towns, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, New York, 1975).

## あとがき

分子分光学の実験で観測されるスペクトルは、横軸が波数( $\tilde{\nu}$ )の場合と波長( $\lambda$ )の場合があり、スペクトルの横軸を書き換えるとき、 $\tilde{\nu}=1/\lambda$ という関係から、横軸を逆数で書き直せばよいと思いがちですが<sup>1</sup>、それでは強度分布が正しく変換されないという注意点を強調するために本文を著しました。当初はそれだけの内容でしたが、発光に限らず光学遷移強度の一般論を理解することが重要であると考え、遷移強度に直接影響する遷移双極子モーメントについて、回転・振動・電子遷移を統一的に理解するための解説を付録3にまとめました。多くのテキストで扱われている内容ですが、回転、振動、電子それぞれの遷移双極子モーメントを各論的に説明しているテキストが多いので、(長い式ですが)どの遷移にも適用可能な式(66)にもとづいて、3種の遷移双極子モーメントの式((96), (108), (119))を導出しました。付録3の中で対称こま分子の純回転スペクトルについて補足説明を記しましたが、その後、筆者自身が実験で対称こま分子( $\text{CH}_3\text{Zn}$ )の(予想外の)スペクトル構造に遭遇したことから、対称こまのスペクトルの“醍醐味”は赤外(振動回転)および可視・紫外(振電回転)にあると考え、分子分光学の至極の解説書である Herzberg による文献2と3の副読本的メモ<sup>2</sup>として付録4を記しました。付録3で導出した遷移双極子モーメントの式(回転遷移：式(96), 振動遷移：式(108), 電子遷移：式(119))すべてに含まれている Hönl-London 因子は分光学関連の多くの成書に解説がありますが、成書によって絶対値が2~4倍異なる問題が古くから知られています<sup>3</sup>。さらに、Hönl-London 因子の sum rule(総和則)も成書によって異なるなど混乱する要素が多いので、同因子の計算原理に立ち返り、sum rule までをまとめてみました。

「Hönl-London 因子の式は本を見れば載っているから、自分で計算する必要はない」という考えもありますが、Hönl-London 因子がどのような道筋で計算されるのかを学習すると、分光学だけでなく群論<sup>4</sup>や量子化学のさまざまな“道具”の使い方を習得することができます。

「本文よりも付録の分量の方が多い」「タイトルから付録の内容を予測しにくい」という“物理化学 Monograph あるある”状態になっていますが、本文と付録は独立無縁ではなく密接に関連しています。もちろん、本書は他の物理化学 Monograph シリーズ同様に、先頭から読む必要はありませんので、いきなり付録から読んでいただいても結構です。本書によって、読者の理解が少しでも深まることがあれば望外の喜びです。

<sup>1</sup> 筆者が学生時代に考えたことです。

<sup>2</sup> 物理化学 Monograph シリーズはすべて筆者のメモです。

<sup>3</sup> 文献7は Introduction で“In many cases factor-of-2 errors have been made because of confusion with regard to the sum rules for rotational line intensity factors and the definition of published electronic transition moments.”と述べている。

<sup>4</sup> 点群(point group)だけでなく置換反転群(permutation inversion group)も含む。

---

発光スペクトル強度と励起分子数の関係

---

2002年 9月 12日	初版第1刷
2004年 12月 5日	第2版第1刷
2014年 9月 23日	第3版第5刷
2017年 11月 25日	第4版第4刷
2020年 4月 5日	第5版第3刷
2023年 9月 10日	第6版第10刷
2025年 1月 5日	第7版第3刷
2025年 1月 12日	第8版第2刷
2025年 2月 2日	第9版第4刷
2025年 5月 11日	第10版第7刷

---

著者 山崎 勝義  
発行 漁火書店

検印 

---

印刷 ブルーコピー  
製本 ホッチキス

---