20. Wigner–Witmer相関則の導出

詳説 物理化学Monographシリーズ

Wigner–Witmer 相関則の導出

§0 疑問の発生

分子を構成している各原子の term(項)[1]から，その分子がとりうる電子状態の term を決定するための原理である構成原理(building-up principle)は，分子分光学の“バイブル”とも呼べる Herzberg の3冊のテキスト(文献1 ~ 3)のうち2冊[2]に詳しく説明されている。本書が対象とする，2個の原子の種々の term の組み合わせから生じる2原子分子の term については文献1に解説がある。2原子分子の場合，分子を構成する2個の原子の組み合わせとして以下の3つがある。

$$\begin{cases} \text{異核2原子分子} & \cdots \text{(i)} \\ \text{等核2原子分子} \begin{cases} \text{2原子が異なる電子状態} & \cdots \text{(ii)} \\ \text{2原子が同じ電子状態} & \cdots \text{(iii)} \end{cases} \end{cases}$$

(i)については文献1, Table 26(p. 318)に，また，(iii)については Table 28(p. 321)に結果がまとめられている[3]((ii)については異核用の Table 26で得られる term すべてに g と u を付ければよい)。(i)および(ii)の term を導出する手順について大きな疑問は生じないが，(iii)については“超”難解な部分がある。たとえば，文献1の Table 28を見ると，同じ種類の原子の同じ電子状態 ^{3}S からなる2原子分子($^3\mathrm{S} + {}^3\mathrm{S}$)の場合には $^1\Sigma_g^+$，$^3\Sigma_u^+$，$^5\Sigma_g^+$ が生じ，$^4\mathrm{S} + {}^4\mathrm{S}$ の場合には $^1\Sigma_g^+$，$^3\Sigma_u^+$，$^5\Sigma_g^+$，$^7\Sigma_u^+$ が生じると書かれているが，なぜ，スピン多重度ごとに電子波動関数の反転対称性(g, u 対称)が異なるのかよくわからないという疑問が発生する。この疑問から派生するものも含めて疑問を整理すると次のようになる。

Q1. 等核で同じ電子状態ということは，原子の反転対称性[4](g, u 対称)として，g と g あるいは u と u の組み合わせになるから， $\mathrm{g} \otimes \mathrm{g} = \mathrm{u} \otimes \mathrm{u} = \mathrm{g}$ より常に g 対称であると予想してしまうが，なぜ，u 対称の term が生じるのかわからない。(分子軌道の場合には，σ^2 でも π^2 でも g 対称しか生じない。)

Q2. (Q1に関連して)なぜ，スピン多重度と g, u 対称が連動して決まるのかわからない。文献1

---

[1] Term とは，原子や分子の1つの電子状態を表す記号であり，電子状態の軌道角運動量やスピン角運動量に関する情報を含んでいる記号である。原子(に含まれる電子)の全軌道角運動量量子数が L，全スピン角運動量が S であるとき，その原子の状態を「^{2S+1}L」の形の term で表す。軌道角運動量の L の値 $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, \cdots$ に対応して S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, O, Q, …という記号を使い，^{1}S，^{3}P のように表す。一方，2原子分子(直線分子)では，全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ の分子軸方向への射影成分 M_L について量子数 $\Lambda \equiv |M_L|$ を定義し，「$^{2S+1}\Lambda$」の形の term で表す。$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, \cdots$ に対応して Σ, Π, Δ, Φ, Γ, H, I, K, Λ, M, N, O, Θ, …という記号を使い，$^1\Sigma$，$^3\Pi$ のように表す。

[2] 文献1は2原子分子，文献3は(3原子以上からなる)多原子分子について書かれている。

[3] 2つの表は，本書の**付録1**に，それぞれ表5および表6として掲載してある。

[4] この「反転」は，点群の対称要素である対称心(i)での反転の意味であり，パリティを決定するための全粒子反転ではない。

の，分子軌道に電子を配置して生じる term の議論(同書 Table 31(p. 336)の π^2 や δ^2 電子配置)にもとづくと，スピン多重度と連動するのは鏡映対称性の方であり，Σ^+ は電子交換に関して対称であるから電子交換に関して反対称のスピン関数(singlet; 1重項)と組んで $^1\Sigma^+$ が生じ，Σ^- は電子交換に関して反対称であるから対称のスピン関数(triplet; 3重項)と組んで $^3\Sigma^-$ が生じると書かれている。したがって，等核2原子分子ではスピン多重度と鏡映対称性が連動するのではないかと思ってしまうが，2原子から分子を構成する際，なぜ，スピン多重度と g, u 対称が連動するのかわからない。

Q1の疑問が生じたとき，Σ電子状態について，$2S+1=$偶数 のときには Σ_g^+ となり，$2S+1=$奇数 のときには Σ_u^+ となる，という(おまじないのような)ルールを作ってしまったりするが[1]，$^1P + {}^1P$ の場合に $^1\Sigma_g^+(2)$，$^1\Sigma_u^-$，$^1\Pi_g$，$^1\Pi_u$，$^1\Delta_g$ が得られることから，おまじないルールはあっけなく打ち砕かれ，疑問がますます深まることになる。

「Herzberg のテキスト(文献1)の Table 28があるのだから, Wigner–Witmer 相関則を理解しなくても分光学や量子化学の学習・研究で実用上[2]困ることはない」という考え方があるかもしれない。しかし，重要な基盤理論を理解しないまま実験や計算を行って得られたデータは“砂上の楼閣”でしかなく，量子力学を理解しないまま原子や分子の世界を論じるのと同じことになる(のではなかろうか)。本書は，分子分光学や量子化学の分野において基本的な重要事項の1つであるにもかかわらず，結果をまとめた文献1の Table 28だけが引用・利用されてきた Wigner–Witmer 相関則の導出過程を理解し[3], “岩盤上の楼閣”を築くために書かれた monograph である。

§1 疑問の歴史

Herzberg のテキストは，誰もが認める分子分光学に関する“最高級”の解説書であるが，§0で示した疑問の核心に触れる部分で「Wigner–Witmer 相関則」(文献4)を引用し，同相関則にしたがった結果を示すのみという記述になっているため，Herzberg のテキストを読めば読むほど Wigner–Witmer 相関則を理解しない限り本質を理解することができないと思えてくる。そこで，原著(文献4)に挑むも，まず独語という障壁にぶち当たり[4]，書かれた数式だけを頼りに内容のフォローを試みても1ページも進まないという状況に陥る[5]。ただ，Wigner–Witmer 相関則が難解であると感じた人は少なくないようで，たとえば，物理化学分野の著名な研究者である Zare 氏(現 Stanford 大)[6]は，1972年に発表した Pechukas 氏との共著論文“Elementary Derivation of Some of the Wigner–Witmer Rules”(文献5)の introduction において「The deepest part of their analysis concerned the assignment of g, u symmetry labels to the diatomic terms arising from like atoms in the same term.」(＝Wigner と Witmer の解析の最も難解な部分は，同じ term の等

[1] こんなおまじないを作ってしまったのは筆者だけかもしれない。(恥)
[2] Herzberg 自身も，文献1, Table 28を提示する際に，“for all cases of practical interest”と述べている。
[3] 当然ながら，導出過程は1つだけではない。
[4] 筆者は，学生時代に，未修外国語(第2外国語)として仏語を選択しました。もっとも，独語を選択していても，結果は同じであったと思います。
[5] この例は，あくまで筆者の経験です。
[6] 1972年当時，Columbia University 所属。

核2原子から生じる2原子分子の term の g, u 対称記号の付与に関するところである。)と書き，その直後に，「…; even Landau and Lifshitz are content to quote the results.」(＝ランダウーリフシッツでさえ，結果の引用に甘んじている。)と述べた上で[1]，独自に考案した「エレガントではなく群論を使わない導出法[2]」を紹介している[3]。同じく1972年に“Reformulation and Extension of Wigner–Witmer and Mulliken's Correlation Rules for the Spin and Orbital States of Diatomic Molecules and Dissociation”と題した論文(文献7)を発表した Chiu 氏[4]は，論文の中で，「Wigner–Witmer の論文の基本になっている置換点群と連続群は，化学者と分光学者が容易に理解できるものではない」と指摘している。Chiu 氏は射影演算子を利用した議論を展開して解説を行っているが，わずか5ページの論文であり，紙面1ページの幅に1行ではまりきらない式が多く書かれており(やはり)難解である。時代は遡るが，あの Mulliken も等核同状態原子からの分子構成原理に関する解説を行い(文献11, pp. 27 ~ 28)[5]，Herzberg(文献1, Table 28)と同じ表を掲載しているが，導出法を簡潔にまとめた式を示すのみで導出そのものについての解説はなく，“The relations have been demonstrated by group theory method.”(＝これらの関係は群論的方法により証明されている)と述べて Wigner–Witmer の論文(文献4)を紹介するにとどまっている。

Wigner–Witmer の論文から70年後(1998年)，インドの Bellary 氏らが“On the Wigner–Witmer Correlation Rules for a Homonuclear Diatomic Molecule with the Like Atoms in Identical Atomic States”という題目の論文(文献12)を発表した。彼らもまた，論文の中で次のような疑問と不満を述べている[6]。

- Herzberg のテキスト(文献1)を見ても，同種原子の同電子状態から2原子分子が構成されるときの，量子数Λ, スピン多重度，g, u 性の関係がよくわからない。
- 名高い専門書であり，多くの緻密な証明の宝庫ともいえる「ランダウーリフシッツ」のテキスト(文献6)でさえ，紙面の都合を理由に証明を略している。
- Wigner–Witmer の論文(文献4)は，相関則の厳密な証明に立ち戻るために不可欠な論文であるが，独語で書かれているうえに古くさい用語が使われているため，英語で読みたい読者が理解することが困難である。

Bellary 氏らは上記の問題を克服するために，比較的容易に理解できる Wigner–Witmer 相関則の導出法を探求し，高度な置換群の知識がなくても理解できる解説(文献12)を発表した[7]。以

---

[1] ランダウーリフシッツに対する厳しい表現に圧倒されると同時に，若き Zare 氏(当時33歳)が，本 monograph と同様の疑問を抱き，Wigner–Witmer 相関則の解説を求めてランダウーリフシッツのテキスト(文献6)を開いたことを想像すると，少しほのぼのとした気持ちになります。

[2] “elementary (i.e., inelegant and non-group-theoretical) derivation”と記している。

[3] 文献5は総ページ数2ページ(正味1ページ)の短いもので，コンパクトにまとめられているが，(コンパクトすぎて)学生時代の筆者には難解であった。詳細については**付録4**参照。

[4] 1973年当時は The Catholic University of America 所属。

[5] Mulliken が1930 ~ 32年に発表した論文(文献8, 10, 11)は，追加・修正の文献9と合わせ，総ページ数212ページに及ぶ分子分光学の記念碑的論文であり，現在でも分子分光学の学習にきわめて有効である。

[6] まるで，筆者の不満と疑問をコピー・ペーストしたかのような指摘であり，疑問を共有している人がいることに勇気づけられます。

[7] 彼らによると「授業でも使える」とのことである。

下では，文献12の展開に沿って Wigner–Witmer 相関則の導出を行う。

§2 同じ電子状態の等核2原子からなる2原子分子

2.1 準電子による記述

「同じ電子状態の2原子」という表現は，個々の原子の term として，電子の全軌道角運動量 L と全スピン角運動量 S および反転対称性(g, u 対称)が同一であることを意味している。つまり，$^2\mathrm{S_g} + {}^2\mathrm{S_g}$ や $^2\mathrm{P_u} + {}^2\mathrm{P_u}$ という組み合わせである。ただし，あとでわかるように，$^2\mathrm{S_g} + {}^2\mathrm{S_g}$ と $^2\mathrm{S_u} + {}^2\mathrm{S_u}$ は分子の term として同じ結果を与えるので，g, u は表記しなくてもよい。原子は球対称であるが，2原子分子には核が2個あるので，分子中の電子は2つの核によってできる軸対称の電場中に置かれていることになる。したがって，原子から分子ができると，電子が原子中でもっていた全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ が分子軸まわりに歳差運動を行うようになり[1]，$\boldsymbol{L}$ は分子軸方向に大きさ M_L(= M，$M-1$，…，$-M+1$，$-M$)をもつ $2L+1$ 個の成分に量子化され分裂する。同じことが，2個の原子で起こるので，2原子分子の電子軌道角運動量の分子軸方向の成分は，各原子の電子軌道角運動量の分子軸方向への成分の和，つまり M_{L_1} と M_{L_2} の和($M_{L_1}+M_{L_2}$)により与えられることになる。ただし，電場による分裂(Stark 効果)では，分裂後のエネルギーが軸方向成分の大きさだけに依存し向きには依存しないから，逆符号の関係にある $M_{L_1}+M_{L_2}$ と $-M_{L_1}-M_{L_2}$ は同じエネルギーをもつ。その結果，分子の電子状態は $|M_{L_1}+M_{L_2}|$ で区別されることになり，これを量子数 Λ と定義する。本節の最初に述べたように，“同じ電子状態の2原子”あるいは“同じ term の2原子”という表現は，L と S が同じということを意味しており，M_L までの同一性は要求しない。

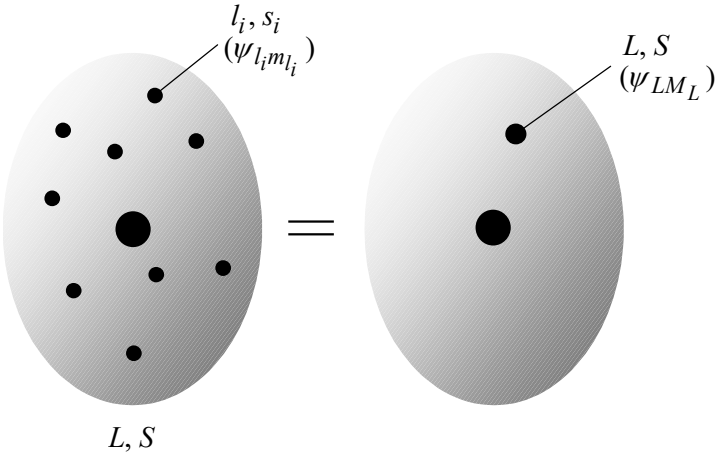

図1. 多電子原子の準電子による置き換え

[1] 角運動量は本来，(外力がはたらかなければ)大きさと向きが一定である。しかし，歳差運動するということは角運動量としての性質を失いかけているということであるから，L が“よい角運動量”ではなくなることを意味する。別の表現をすると，よい量子数が L から M_L に変わることになる(軸方向成分は，大きさも向きも変わらない)。

次に，2原子分子の電子波動関数を記述する方法を考えるが，まずは1個の原子の電子波動関数の表現について考える。本書では一貫して等核の2原子を扱うので，個々の電子の分布(波動関数)や対称性には言及せず，原子1個に含まれる電子全体を，軌道角運動量 L とスピン角運動量量子数 S をもつ1個の仮想粒子[1](＝準電子)で置き換えるものとする(図1)。これにより，実際には多電子原子であるが，水素様原子の電子軌道関数

$$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}) = R_L(r)\cdot Y_{LM_L}(\theta,\phi) \tag{1}$$

で電子波動関数を記述することができるようになる[2]。ここで，式(1)の極座標を与える z 軸を2原子分子の分子軸(核間軸)方向にとれば，M_L は，原子から分子が形成されたときの分子軸方向の電子の軌道角運動量の大きさを表すことになる。図2は，原子核と準電子から構成される原子2個からなる2原子分子の概念図を描いたものである。図中の A および B はそれぞれ原子核を表し，1および2が準電子を表している。2個の原子の L と S は同じであるが，L の分子軸方向の成分は同じとは限らないので，それぞれ M_L および M'_L と記してある。原子核のまわりに描かれている2つの楕円は，それぞれの原子の電子軌道関数 ψ_{LM_L} および $\psi_{LM'_L}$ のイメージを描いたものである(楕円という形になんら意味はない)。スピン角運動量 S の分子軸方向成分 (Σ) を考えることもできるが，今の目的は，分子の term として「${}^{2S+1}\Lambda$」の形のものを得ることであるから，スピン–軌道相互作用を考慮して「${}^{2S+1}\Lambda_\Omega$」($\Omega = |\Lambda + \Sigma|$)型の表記を得るのは，「${}^{2S+1}\Lambda$」型の term を決定したあとでも構わないので，現段階では量子数 Σ は考えない。

最終的にできあがる2原子分子全体の電子波動関数を軌道関数(φ_{orb})とスピン関数(χ_{spin})に分けて考えると，

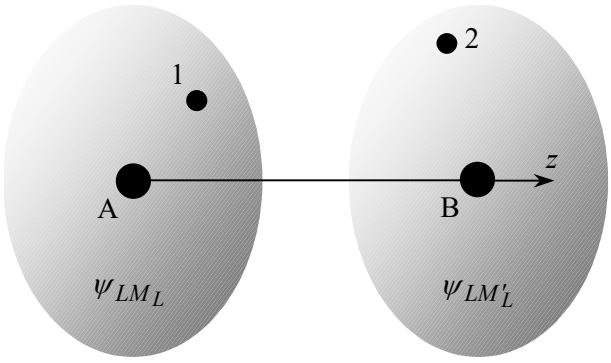

図2. 原子核と準電子による2原子分子の記述

[1] 文献12では，この仮想粒子を“quasi-electron”(＝準電子)と呼んでいるので，本書でもそれを踏襲する。「仮想」や「準」という言葉により難解な感じを受けるかもしれないが，原子の中の複数の電子1個1個を考える代わりに，図1に示すような電子全体の軌道角運動量 L とスピン角運動量 S をもつ1個の負電荷粒子と原子核からなる水素様原子を考える，という意味である。

[2] この，多原子分子を L, M_L, S をもつ1個の電子と原子核からなる水素様原子に置き換える点が，文献12の最大の特徴であり“うまい”ところである。

$$\Psi(1,2) = \varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) \cdot \chi_{\mathrm{spin}}(1,2;S_{\mathrm{m}}) \tag{2}$$

と書くことができる。引数部分に書かれている(1, 2)は準電子1, 2の意味であり，$\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2)$を$\varphi_{\mathrm{orb}}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$と書いてもよい。また，スピン関数の中の$S_{\mathrm{m}}$は分子全体としてのスピン角運動量量子数である(添字 m は，molecule のスピン量子数であることを明示し，個々の原子の S との混同を防ぐために付けてある)。

2.2 全波動関数$\Psi(1,2)$の準電子交換対称性

等核2原子分子を考えるから，それぞれの原子には同数の電子がある。そこで，原子 A に含まれる電子と原子 B に含まれる電子をすべて交換することを考えてみよう。このような電子交換を行うことは，図2のように考えた2原子分子の準電子1と2を交換することに相当し，Ψ(1, 2)の1と2を入れ替えてΨ(2, 1)とすることにあたる。電子交換後も電子の分布に変化はないから，

$$|\Psi(2,1)|^2 = |\Psi(1,2)|^2 \tag{3}$$

つまり，

$$\Psi(2,1) = \pm\Psi(1,2) \tag{4}$$

である。したがって，電子交換後は元の関数のまま不変あるいは逆符号のいずれかである。電子は Fermi 粒子であり，1対の電子の交換によって全波動関数が逆符号になるので，奇数対の電子を交換した場合は全波動関数が逆符号になり，偶数対の電子を交換した場合，全波動関数が不変でなければならない。したがって，1個の原子に含まれている電子の数が偶数の場合は全電子交換後も全波動関数は不変(対称(s: symmetric))であり，奇数の場合は逆符号(反対称(a: antisymmetric))となる。

$$\Psi(2,1) = \begin{cases} +\Psi(1,2) & \text{偶数電子：対称(s)} \\ -\Psi(1,2) & \text{奇数電子：反対称(a)} \end{cases} \tag{5}$$

電子1個のスピン角運動量量子数 s は1/2であるから，偶数個の電子をもつ原子の全スピン角運動量量子数 S は整数であり，奇数個の電子をもつ原子の全スピン角運動量量子数は半整数である。これより，式(5)を次のように書き換えることができる。

$$\Psi(2,1) = \begin{cases} +\Psi(1,2) & S = \text{整数} \quad \text{(対称(s))} \\ -\Psi(1,2) & S = \text{半整数} \quad \text{(反対称(a))} \end{cases} \tag{6}$$

2.3 スピン関数χ_{spin}の準電子交換対称性

次に，式(2)のスピン関数$\chi_{\mathrm{spin}}(1,2;S_{\mathrm{m}})$が，原子 A と B の全電子の交換，言い換えると，準電子1と2の交換に対してどのように振る舞うかを考えてみる。2原子の S が常に等しいので，

全スピン角運動量量子数S_{m}の値は,

$$S_{\mathrm{m}} = 2S,\ 2S-1,\ 2S-2,\cdots,\ 1,\ 0 \tag{7}$$

をとる。準電子交換にともなう，各 S_{m} の値に対応するスピン関数の対称性の議論(**付録2**)にもとづいて準電子1と2の交換の結果をまとめると,

$$S_{\mathrm{m}} = \begin{cases} 2S,\ 2S-2,\ 2S-4,\cdots & \text{(対称(s))} \quad (2S+1)(S+1)\text{個} \\ 2S-1,\ 2S-3,\ 2S-5,\cdots & \text{(反対称(a))} \quad (2S+1)S\text{個} \end{cases} \tag{8}$$

となる。したがって，準電子1と2の交換に対するスピン関数の対称性は

$$\chi_{\mathrm{spin}}(2,1;S_{\mathrm{m}}) = \begin{cases} +\chi_{\mathrm{spin}}(1,2;S_{\mathrm{m}}) & S_{\mathrm{m}} = 2S,\ 2S-2,\ 2S-4,\cdots \quad \text{(対称(s))} \\ -\chi_{\mathrm{spin}}(1,2;S_{\mathrm{m}}) & S_{\mathrm{m}} = 2S-1,\ 2S-3,\ 2S-5,\cdots \quad \text{(反対称(a))} \end{cases} \tag{9}$$

と表すことができる。

2.4 軌道関数φ_{orb}の準電子交換対称性と原子軌道交換対称性

次に，式(2)の中の軌道関数$\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2)$が，原子 A と B の全電子の交換(＝準電子1と2の交換)によりどのように変換されるかチェックするが，その前に，分子全体の軌道関数$\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2)$を個々の原子の軌道関数$\psi_{LM_L}$から組み上げておく必要がある。分子全体の軌道関数を作る方法として，VB 法と MO 法[1]の2つのアプローチがある。エネルギー計算の面では，MO 法の方が優位であり，現状では VB 法が使われることはほとんどないが，本書の議論に関しては，各準電子の原子への所属が明示されている VB 法の方が関数を組み上げやすく[2]，対称性の評価が容易であることから VB 法を適用する。

準電子1が原子核 A 側の原子軌道にあることは$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})$で表すことができ，準電子2が原子核 B 側の原子軌道にあることは$\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})$で表すことができる。これらの積$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})$が分子全体の状態を表すことになるが，通常の VB 法(H_2に対する Heitler–London 理論)と同様に，準電子1と2は，呼び名として付けた番号は違っても，電子としての性質に違いはないからから,準電子1と2を入れ替えた状態$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})$も同じ重みで考慮しなければならない(位置$\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}}$，$\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}$，$\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}}$，$\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}$は図3を参照)。VB 法ではこれらの和と差の線形結合により2つの状態

---

[1] VB＝valence bond, MO＝molecular orbital であり，VB 法は原子価結合法，MO 法は分子軌道法である。

[2] VB 法，MO 法ともに，真の電子波動関数とその固有値を決定することが共通の目標であり，両者の相違は目標へのアプローチ方法だけである。VB 法は，原子1個1個から分子を組み上げていく方法であり，1個の電子が分子中のどれか1個の原子の軌道に属している描像で考える(電子が入っている原子軌道の積の線形結合(＝積の和)で状態を記述する)が，MO 法は，分子を構成する原子核骨格に電子を入れて分子を組み上げる方法であり，1個の電子であってもその軌道は分子全体に広がっているという描像で考える(原子軌道の線形結合でできあがる分子軌道の積(＝和の積)で状態を記述する)。どちらにも利点・欠点があり，それぞれ欠点を解消する補正を加えて精度を上げれば同じ結果(エネルギー固有値および固有関数)に収束する。したがって，扱う問題に対して利用しやすい方を用いればよい。

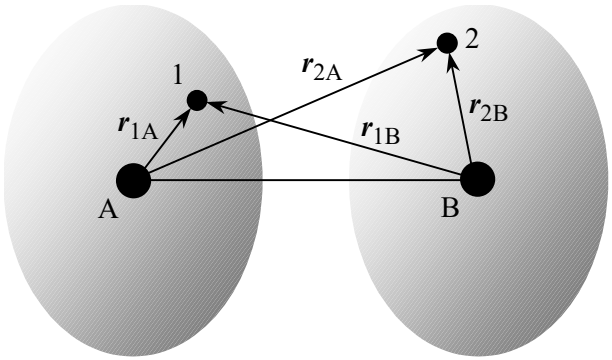

図3. 準電子の位置ベクトル

$$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B}) \pm \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B}) \tag{10}$$

を作る(言い換えると，$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B})$ と $\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B})$ は縮重しており[1]，それぞれ単独では系の波動関数になることができないので，線形結合により波動関数を作る)。式(10)の2つの関数の準電子交換(***r*** の添字1と2の入れ替え)に対する挙動を調べると，正号(+)で結合された関数の場合，

$$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B}) + \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B}) \tag{11}$$

↓ 準電子交換

$$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B}) + \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B}) \tag{12}\text{-}1$$

$$= \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B}) + \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B}) \tag{12}\text{-}2$$

となる。式(12)-2は式(11)と同じものであるから準電子交換に対して不変，つまり式(11)は準電子交換に対して対称(s)な関数である。一方，負号(–)で結合された関数は

$$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B}) - \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B}) \tag{13}$$

↓ 準電子交換

$$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B}) - \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B}) \tag{14}\text{-}1$$

$$= -[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2B}) - \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1B})] \tag{14}\text{-}2$$

となる。式(14)-2は式(13)の逆符号関数となっているから，式(13)は準電子交換に対して反対称(a)な関数である。通常の VB 法の議論はここまでであるが[2]，今は同じ電子状態の2原子を扱っているので，原子核 A 側の原子軌道が ψ_{LM_L} で，原子核 B 側の原子軌道が $\psi_{LM'_L}$ である状態と，原子核 A 側の原子軌道が $\psi_{LM'_L}$ で，原子核 B 側の原子軌道が ψ_{LM_L} である状態とが区別つかないことも考慮する必要がある。つまり，式(10)の中の準電子(1と2)はそのままにし

[1] この縮重を“exchange degeneracy”(交換縮重)と呼ぶことがある。

[2] H_2 分子を扱う際に，基底状態の H 原子($L=0$ だから $M_L=0$)2個を考える VB 法の議論はここまでで終わる。

て，原子軌道関数を入れ替えた状態($\psi_{LM_L} \leftrightarrow \psi_{LM'_L}$)

$$\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \tag{15}$$

を式(10)と組み合わせる(＝線形結合する)必要がある。式(10)と式(15)の和と差(±) で線形結合すると，2種類の交換(準電子の交換と原子軌道関数の交換)の複号 (±) が現れて混乱を招くので，以下では，準電子交換に対する複号を記号 p で書くことにする[1]。したがって，式(10)と式(15)の±を p で置き換えて

$$\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) + p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \tag{16}$$

$$\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) + p[\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \tag{17}$$

と表す($p = +1$が準電子交換に対して対称(s)な関数，$p = -1$が反対称(a)な関数である)。式(16)と式(17)を線形結合して，分子全体の軌道関数$\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2)$ を作り，

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = {} & \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) + p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \\ & \pm \{\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) + p[\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})]\}\end{aligned} \tag{18}$$

として，形を整えると，

$$\boxed{\begin{aligned}\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = {} & [\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})] \\ & + p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})]\end{aligned}} \tag{19}$$

を得る。式(19)の構成要素の1つである式(10)については準電子交換に対する挙動(対称性)を調べたが，念のため，全体の軌道関数(式(19))の準電子交換に対する挙動をチェックすると($\boldsymbol{r}$ の添字の1と2を入れ替えればよい),

$$\varphi_{\mathrm{orb}}(2,1) = [\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \tag{20-1a}$$

$$+ p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})] \tag{20-1b}$$

$$= p^2[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \tag{20-2a}$$

$$+ p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})] \tag{20-2b}$$

$$= p\{[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})] \tag{20-3a}$$

$$+ p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})]\} \tag{20-3b}$$

$$= p\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) \tag{20-4}$$

となり，確かに，p が準電子の交換に対する分子全体の軌道関数の対称性を表していることがわかる($p = +1$: 対称(s)，$p = -1$: 反対称(a))。なお, 式(20)-1から式(20)-2の変形では，$p^2 = +1$

[1] permutation(＝置換)という意味で p とした。

を利用して式の先頭に p^2 を付けた。また，式(20)-2から式(20)-3の変形では，[ ]内の式が式(20)-2a→式(20)-3b, 式(20)-2b→式(20)-3a という対応になっている。上記の結果をまとめると，

$$\phi_{\mathrm{orb}}(2,1) = p\phi_{\mathrm{orb}}(1,2) = \begin{cases} +\phi_{\mathrm{orb}}(1,2) & p=+1：\text{対称(s)} \\ -\phi_{\mathrm{orb}}(1,2) & p=-1：\text{反対称(a)} \end{cases} \tag{21}$$

となる。式(19)中の2つの複号「±」は(準電子交換ではなく)原子軌道関数の交換に対する対称性を表しており複号同順である。

分子全体の軌道関数は，分子軸方向の角運動量量子数 Λ に依存し，Λ の値によって区別されるが，$\Lambda = |M_L + M'_L|$ であるから，一組の (M_L, M'_L) をもつ関数と両方の量子数が逆符号 $(-M_L, -M'_L)$ になった関数2つが1つの Λ をもつ関数を構成する。これまでに出てきた分子の軌道関数 $\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2)$ を特徴づける量子数やパラメータをすべて引数に含めて表記すると $\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda, \pm, p)$ となる(±は原子軌道交換に対する対称性，p は準電子交換に対する対称性)。p の値は+1または–1であるが，引数として記す際，原子軌道関数の交換に対する対称性を表す「±」と混同しないように，対称($p=+1$)の場合 s, 反対称($p=-1$)の場合 a と書くことにする(例：$\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda=2, +, \mathrm{s})$ [1])。

次に，いくつかの特別な場合について，$\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2)$ の性質を見ておくことにする。

(i) $M_L = M'_L$ の場合

式(19)の M'_L に M_L を代入すると，

$$\begin{aligned} &[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})] \\ &\quad + p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \end{aligned} \tag{22-1}$$

$$= \begin{cases} 2[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) + p\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] & (\text{正号}) \\ 0 & (\text{負号}) \end{cases} \tag{22-2}$$

となり，負号の場合は p によらず常に

$$\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda, -, p) = 0 \qquad (M_L = M'_L) \tag{23}$$

となるから，$M_L = M'_L$ の場合，原子軌道関数の入れ替えによって反対称(–)となる関数は存在しないことがわかる。原子軌道関数の入れ替えに対して対称である関数 $\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda, +, p)$ については，準電子交換に対する対称性に関する制限がないので p は＋1(s)も–1(a)もとりうる。

(ii) $M_L = M'_L = 0$ の場合

$M_L = M'_L = 0$ の場合，必ず $\Lambda = |M_L + M'_L| = 0$ となるから，電子状態はΣである。上記(i)で見たように，$M_L = M'_L$ の場合に残る関数は式(22)-2の正号の関数

[1] 準電子を表す1, 2 を略して $\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda, \pm, \mathrm{s/a})$ で表記する場合もある。

$$2[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) + p\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \tag{24}$$

のみであるが，この関数に $M_L = 0$ を代入すると，

$$2[\psi_{L0}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{L0}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) + p\psi_{L0}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{L0}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \tag{25}$$

となる。この関数がΣ状態であることはわかっているが，Σ^+ と Σ^- のいずれに対応するかはこのままではわからない(原子軌道関数の入れ替えに関する複号のうち正号「+」由来だから Σ^+ 状態と判断するわけにはいかない)。Σ^+ と Σ^- のいずれに対応するかは，分子軸を含む面での鏡映操作 σ_v を施した結果を見て判断しなければならない。式(25)の中に含まれている原子軌道関数はすべて，式(1)に $M_L = 0$ を代入した，

$$\psi_{L0}(\boldsymbol{r}) = R_L(r)\cdot Y_{L0}(\theta,\phi) \tag{26}$$

で表される関数である。鏡映操作 $\sigma_\mathrm{v}(yz)$ は，式(1)の変数 (r,θ,ϕ) を

$$(r,\theta,\phi) \xrightarrow{\sigma_\mathrm{v}(yz)} (r,\theta,-\phi) \tag{27}$$

と置き換える操作に相当するから，変数 ϕ の関数部分にしか作用しない。式(1)の中の球面調和関数 $Y_{LM_L}(\theta,\phi)$ は，M_L = L，$L-1$，…，$-L+1$，$-L$ に対して，

$$Y_{LM_L}(\theta,\phi) = (-1)^{(M_L+|M_L|)/2} f(\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}M_L\phi} \tag{28}$$

の形をもっているが，$M_L = 0$ の場合，ϕ に依存する部分がなくなるので，$Y_{LM_L}(\theta,\phi)$ に鏡映操作を行っても常に不変(対称)である。これより，$\psi_{L0}(\boldsymbol{r})$ は鏡映操作に対して対称な関数となり，式(25)の関数は(p によらず，常に)Σ^+ 状態であることがわかる。なお，式(25)の中の準電子交換に対する対称性に対応する p に関する制限はないから，p は+1(s)と−1(a)をとりうる。

(iii) $M_L = -M'_L$ の場合

上記(ii)に加えて，$M_L = -M'_L$ の場合も $\Lambda = 0$ となるからΣ状態が生じる。この場合は，上記(ii)と違って，式(28)の中にある ϕ の関数部分が消えないから，球面調和関数の鏡映操作に対する変化を吟味しておく必要がある。M_L の正・負に対する関数形をわかりやすくするために $M \equiv |M_L|$ とおくと，$M_L = \pm M$ であるから，式(28)右辺の係数部は

$$(-1)^{(M_L+|M_L|)/2} = (-1)^{(\pm M+M)/2} = \left\{\begin{array}{l}(-1)^M \\ (-1)^0 = +1 = (+1)^M\end{array}\right\} = (\mp 1)^M \tag{29}$$

と書ける。したがって，式(28)は

$$Y_{L\pm M}(\theta,\phi) = (\mp 1)^M f(\theta)\,\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}M\phi} \tag{30}$$

と表せる。この関数に鏡映操作 σ_v (式(27))を施すと

$$\sigma_\mathrm{v} Y_{L\pm M}(\theta,\phi) = Y_{L\pm M}(\theta,-\phi) = (\mp 1)^M f(\theta)\,\mathrm{e}^{\mp \mathrm{i}M\phi} \tag{31}$$

となる。ここで，

$$(\mp 1)^M = (-1)^M (\pm 1)^M \tag{32}$$

であるから，式(31)は

$$\sigma_{\mathrm{v}} Y_{L\pm M}(\theta,\phi) = (-1)^M \underline{(\pm 1)^M f(\theta)\, \mathrm{e}^{\mp \mathrm{i} M\phi}} \tag{33}$$

と書ける。また，式(30)の複号の上下を逆転させると，

$$Y_{L\mp M}(\theta,\phi) = \underline{(\pm 1)^M f(\theta)\, \mathrm{e}^{\mp \mathrm{i} M\phi}} \tag{34}$$

となり，式(33)と式(34)のアンダーライン部が同じであるから，

$$\sigma_{\mathrm{v}} Y_{L\pm M}(\theta,\phi) = (-1)^M Y_{L\mp M}(\theta,\phi) \tag{35}$$

が得られる。ここで，$\pm M = M_L$ により，M を M_L に戻すと，

$$\sigma_{\mathrm{v}} \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}) = (-1)^{M_L} \psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}) \tag{36}$$

となる[1]。式(19)に $M'_L = -M_L$ を代入した関数

$$\begin{aligned} &[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})] \\ &+ p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \pm \psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})] \end{aligned} \tag{37}$$

に鏡映操作を施すには式(36)を利用すればよいが，添字が多く，一気に記すとわかりにくいので，式(37)の4つの項それぞれに鏡映操作を施して結果を調べておく。第1項と第2項は

$$\begin{aligned} \text{第1項：}\sigma_{\mathrm{v}}\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) &= (-1)^{M_L}(-1)^{-M_L}\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \\ &= \psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \end{aligned} \tag{38}$$

$$\begin{aligned} \text{第2項：}\sigma_{\mathrm{v}}\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) &= (-1)^{-M_L}(-1)^{M_L}\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \\ &= \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \end{aligned} \tag{39}$$

となるから，鏡映操作により式(37)の第1項と第2項が入れ替わる。第3項と第4項も

$$\begin{aligned} \text{第3項：}\sigma_{\mathrm{v}}\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) &= (-1)^{M_L}(-1)^{-M_L}\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \\ &= \psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \end{aligned} \tag{40}$$

$$\begin{aligned} \text{第4項：}\sigma_{\mathrm{v}}\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) &= (-1)^{-M_L}(-1)^{M_L}\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \\ &= \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \end{aligned} \tag{41}$$

となるから，鏡映操作により互いに入れ替わる。式(37)の4つの項の鏡映操作に対する変化がわかりやすいように，第1項 $= A$, 第2項 $= B$, 第3項 $= C$, 第4項 $= D$ と表すと，式(37)は

[1] ここで，$(-1)^x = (-1)^{-x}$ を用いた。

表1. 特別な M_L と M'_L に対する φ_{orb} とterm

M_L と M'_L の関係	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda, \pm, p)$	term
$M_L = M'_L$	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda, +, \mathrm{s/a})$	可
	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda, -, \mathrm{s/a}) = 0$	不可
$M_L = M'_L = 0$	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda = 0, +, \mathrm{s/a})$	Σ^+
$M_L = -M'_L$	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda = 0, +, \mathrm{s/a})$	Σ^+
	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda = 0, -, \mathrm{s/a})$	Σ^-

$$(A \pm B) + p(C \pm D) = \begin{cases} (A+B) + p(C+D) & (\text{正号}) \\ (A-B) + p(C-D) & (\text{負号}) \end{cases} \tag{42}$$

と表すことができるから，まず，正号の関数について鏡映操作を施すと， $A \leftrightarrow B$，$C \leftrightarrow D$ の入れ替えを行えばよいから，

$$\sigma_{\mathrm{v}}[(A+B) + p(C+D)] = (B+A) + p(D+C) = (A+B) + p(C+D) \tag{43}$$

より不変(対称)となり， Σ^+ 状態であることがわかる。一方，負号の関数について鏡映操作を施すと，

$$\sigma_{\mathrm{v}}[(A-B) + p(C-D)] = (B-A) + p(D-C) = -[(A-B) + p(C-D)] \tag{44}$$

であるから反対称，つまり Σ^- 状態であることがわかる。以上より， $M_L = -M'_L$ の場合に生じる Σ 状態は，式(37)の原子軌道関数の入れ替えに対応する複号のうち，正号が Σ^+ 状態に対応し，負号が Σ^- 状態に対応していることになる。先の(ii)と同様に，準電子交換に対する対称性を与える p に制限はないから，p は+1(s)と−1(a)をとりうる。以上，3種の特別な場合の結果を表1にまとめる。

式(27)の鏡映操作は $\sigma_{\mathrm{v}}(yz)$ であるが，鏡映面が yz 面でなければならない理由はないので，xz 面での鏡映でも同じ結果になるかどうか確認しておこう。鏡映操作 $\sigma_{\mathrm{v}}(xz)$ による変数 (r, θ, ϕ) の変化は

$$(r, \theta, \phi) \xrightarrow{\sigma_{\mathrm{v}}(xz)} (r, \theta, \pi - \phi) \tag{45}$$

であるから，式(30)の中の変数 ϕ の関数部である $\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i} M\phi}$ の $\sigma_{\mathrm{v}}(xz)$ による変化は

$$\sigma_{\mathrm{v}}(xz)\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i} M\phi} = \sigma_{\mathrm{v}}(xz)[(\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi})^M] = [\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}(\pi - \phi)}]^M = (-\mathrm{e}^{\mp \mathrm{i}\phi})^M = -\mathrm{e}^{\mp \mathrm{i} M\phi} \tag{46}$$

となる。したがって，式(31)～(36)と同様の変形を行うと，操作 $\sigma_{\mathrm{v}}(yz)$ の場合の式(36)に代わって

$$\sigma_{\mathrm{v}}(xz)\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}) = -(-1)^{M_L}\psi_{L-M_L}(\boldsymbol{r}) \tag{47}$$

が得られる。$\sigma_{\mathrm{v}}(xz)$ を作用させる式(37)の各項はすべて2つの関数の積の形になっているから，式(47)の右辺先頭にある負号同士の積が $(-1)\times(-1) = +1$ となり，$\sigma_{\mathrm{v}}(yz)$ が作用した場合の式(38)～(41)と同じ結果が得られる。

2.5 分子の軌道関数 φ_{orb} の g, u 対称性

次に，軌道関数 $\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2)$ の対称心での反転操作 (i) に対する対称性(g, u 対称)をチェックしよう。まず，式(19)の軌道関数

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = &[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}})] \\ &+ p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}})]\end{aligned} \tag{48}$$

の，準電子1, 2の位置($\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}}$，$\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}$，$\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}}$，$\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}$)を，図4に示す2つの核間の中点を原点とするベクトルで書き換える。図4から，

$$\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}} = \boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}, \qquad \boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}} = \boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2} \tag{49}$$

$$\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}} = \boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}, \qquad \boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}} = \boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2} \tag{50}$$

が得られ($\boldsymbol{R}$ は核 A から核 B に向くベクトル)，式(49), (50)を用いて式(48)を書き換えると，

$$\begin{aligned}\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = &\left[\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right] \\ &+ p\left[\left[\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right]\right]\end{aligned} \tag{51}$$

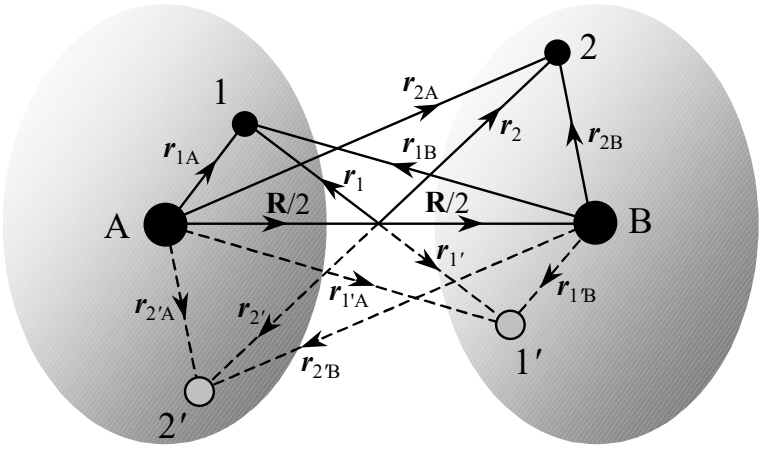

図4. 準電子の反転操作と位置ベクトル

となる。反転操作 i により準電子1は1′に移動し，準電子2は2′に移動する。したがって，反転操作 i による $\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}}$，$\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}}$，$\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}}$，$\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}}$ の変化は，

$$i\boldsymbol{r}_{1\mathrm{A}} = \boldsymbol{r}_{1'\mathrm{A}} = \boldsymbol{r}_{1'} + \frac{\boldsymbol{R}}{2} = -\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}, \qquad i\boldsymbol{r}_{1\mathrm{B}} = \boldsymbol{r}_{1'\mathrm{B}} = \boldsymbol{r}_{1'} - \frac{\boldsymbol{R}}{2} = -\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2} \tag{52}$$

$$i\boldsymbol{r}_{2\mathrm{A}} = \boldsymbol{r}_{2'\mathrm{A}} = \boldsymbol{r}_{2'} + \frac{\boldsymbol{R}}{2} = -\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}, \quad i\boldsymbol{r}_{2\mathrm{B}} = \boldsymbol{r}_{2'\mathrm{B}} = \boldsymbol{r}_{2'} - \frac{\boldsymbol{R}}{2} = -\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2} \tag{53}$$

となる。式(48)に反転操作 i を施すと，

$$\begin{aligned} i\phi_{\mathrm{orb}}(1,2) = {} & [\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1'\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2'\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1'\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2'\mathrm{B}})] \\ & + p[\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{2'\mathrm{A}})\psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{1'\mathrm{B}}) \pm \psi_{LM'_L}(\boldsymbol{r}_{2'\mathrm{A}})\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_{1'\mathrm{B}})] \end{aligned} \tag{54}$$

となるから，式(54)に式(52), (53)を代入して，

$$\begin{aligned} i\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = {} & \left[\psi_{LM_L}\left(-\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(-\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM'_L}\left(-\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(-\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right] \\ & + p\left[\psi_{LM_L}\left(-\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(-\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM'_L}\left(-\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(-\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right] \end{aligned} \tag{55}$$

を得る。

球面調和関数は反転操作 i：$(r,\theta,\phi) \to (r,\pi-\theta,\phi+\pi)$ により

$$Y_{LM_L}(\theta,\phi) \xrightarrow{\ i\ } (-1)^L Y_{LM_L}(\theta,\phi) \tag{56}$$

と変化するから(式(56)の導出については**付録3**を参照)，

$$i\psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}) = \psi_{LM_L}(-\boldsymbol{r}) = (-1)^L \psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}) \tag{57}$$

となり，式(57)の中辺と右辺の関係を式(55)に適用すると，

$$\begin{aligned} i\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = (-1)^{2L}\Bigg\{ & \left[\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right] \\ & + p\left[\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right]\Bigg\} \end{aligned} \tag{58}$$

が得られる。原子軌道関数の積の順序を入れ替えて，

$$\begin{aligned} i\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = (-1)^{2L}\Bigg\{ & \left[\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_2 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_1 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right] \\ & + p\left[\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right) \pm \psi_{LM_L}\left(\boldsymbol{r}_1 + \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\psi_{LM'_L}\left(\boldsymbol{r}_2 - \frac{\boldsymbol{R}}{2}\right)\right]\Bigg\} \end{aligned} \tag{59}$$

として，4つの項を前から順番に $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ とおくと，

$$i\varphi_{\mathrm{orb}}(1,2) = (-1)^{2L}[(\alpha \pm \beta) + p(\gamma \pm \delta)] = (\alpha \pm \beta) + p(\gamma \pm \delta) \tag{60}\text{-}1$$

$$= p^2(\alpha \pm \beta) + p(\gamma \pm \delta) = \pm p(\delta \pm \gamma) \pm p^2(\beta \pm \alpha) \tag{60)-2}$$

$$= \pm p[(\delta \pm \gamma) + p(\beta \pm \alpha)] \tag{60)-3}$$

となるが，式(60)-3中の $(\delta \pm \gamma) + p(\beta \pm \alpha)$ は式(51)つまり $\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2)$ そのものである。したがって，

$$i\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2) = \pm p\,\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2) \tag{61}$$

が成立する。これより，分子の軌道関数の反転対称性(g, u 対称)は，原子軌道関数の入れ替えに対する対称性(±)と準電子交換に対する対称性(p = s, a)の積で決まることがわかり，以下の4つの組み合わせにまとめられる。

$$\begin{aligned}
&\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda, +, \mathrm{s}) : \mathrm{g} \\
&\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda, +, \mathrm{a}) : \mathrm{u} \\
&\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda, -, \mathrm{s}) : \mathrm{u} \\
&\varphi_{\mathrm{orb}}(1, 2, \Lambda, -, \mathrm{a}) : \mathrm{g}
\end{aligned} \tag{62}$$

§3 同じ電子状態の等核2原子からなる分子の term 決定の具体例

前節までの議論で得られた，全波動関数 Ψ，スピン関数 $\chi_{\mathrm{spin}}(S_{\mathrm{m}})$，軌道関数 $\phi_{\mathrm{orb}}(\Lambda, \pm, p)$ の間の関係を表2にまとめた。この表を用いて，同じ電子状態の等核2原子からなる分子の term を決定する手順を確立し，具体的なケースについて term 決定を行ってみよう。

＜同じ電子状態の等核2原子から生じる term の決定手順＞

1. 構成原子の電子スピン量子数 S の偶数，奇数により全波動関数 Ψ の対称性が s, a のいずれかを決定する(表2，Ψ の列)。
2. 構成原子の電子スピン量子数 S から全電子スピン量子数 S_{m} がとりうる値を計算し，S_{m} の値ごとにスピン関数としての s, a を決定する(表2，$\chi_{\mathrm{spin}}(S_{\mathrm{m}})$ の列)。
3. 構成原子の電子軌道角運動量量子数 L から生じる分子軸方向成分 M_L を組み合わせて2原子分子の電子軌道角運動量の分子軸方向成分 Λ を計算する。$\Lambda \neq 0$ については $\Lambda = |M_L + M'_L|$ となる2組の (M_L, M'_L) が1つの Λ を構成する(例：$\Lambda = 2$ は (M_L, M'_L) = $(+1, +1)$ と $(M_L, M'_L) = (-1, -1)$ からなる)。$\Lambda = 0$ は $M_L = -M'_L$ または $M_L = M'_L = 0$ により生じる[1]。
4. 手順3で得た各 Λ を構成する M_L と M'_L が，表2の「M_L と M'_L の関係」のどれに該当するか

[1] 言い換えると，$\Lambda \neq 0$ の状態には $+|\Lambda|$ と $-|\Lambda|$ の2状態が含まれており，$\Lambda = 0$ は1つの状態のみが含まれている。

を判断し，χ_{spin} の s/a 列と φ_{orb} の s/a 列の積が手順1で決定した Ψ の対称性(s または a)を生じる term をリストアップする(網掛けしたカラムの s/a 対称の積が $\varphi_{\mathrm{orb}} \times \chi_{\mathrm{spin}} = \Psi$ を満たせばよい。積のルールは $\mathrm{s} \otimes \mathrm{s} = \mathrm{s}$，$\mathrm{a} \otimes \mathrm{a} = \mathrm{s}$，$\mathrm{s} \otimes \mathrm{a} = \mathrm{a}$)。

5. 決定した全 term に含まれる全状態数が $(2L+1)^2(2S+1)^2$ に一致することを確認する。一致しない場合は正しくない term が含まれている。

以上の手順で決定される term を超シンプルにまとめた表記を以下に示す。原理がわからなくてもこれを使えば term が決定できてしまうという意味で“How-to モノ”の極致であるが，形成される term をサッと知りたいというような場面では有効であろう。

$$
\Lambda = \begin{cases} \text{奇数}: \mathrm{g, u\ 同数ずつ} \\ \text{偶数} \begin{cases} \neq 0\ (\Pi, \Delta, \Phi, \cdots) \rightarrow (-1)^S = \begin{cases} 1: \mathrm{g} \\ -1: \mathrm{u} \end{cases} \\ = 0\ (\Sigma) \rightarrow (-1)^S = \begin{cases} 1: \Sigma_{\mathrm{g}}^{+}, \Sigma_{\mathrm{u}}^{-} \\ -1: \Sigma_{\mathrm{g}}^{-}, \Sigma_{\mathrm{u}}^{+} \end{cases} \end{cases} \end{cases} \tag{63}
$$

表2. 全波動関数 ψ，スピン関数 χ_{spin}，軌道関数 φ_{orb} の関係

Ψ		$\chi_{\mathrm{spin}}(S_{\mathrm{m}})$		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda, \pm, p)$				
	s/a	S_{m}	s/a	M_L と M'_L の関係	Λ	±	p	term
$S=\begin{cases}\text{整数}\\ \text{半整数}\end{cases}$	$\begin{matrix}\mathrm{s}\\ \mathrm{a}\end{matrix}$	$S_{\mathrm{m}}=\begin{cases}2S, 2S-2, \cdots\\ 2S-1, 2S-3, \cdots\end{cases}$	$\begin{matrix}\mathrm{s}\\ \mathrm{a}\end{matrix}$	(下記以外)	Λ	+	s	Λ_{g}
						−	a	
						+	a	Λ_{u}
						−	s	
				$M_L = M'_L$	$2\lvert M_L \rvert$	+	s	Λ_{g}
						+	a	Λ_{u}
				$M_L = M'_L = 0$	0 (Σ)	+	s	Σ^+_{g}
						+	a	Σ^+_{u}
				$M_L = -M'_L$	0 (Σ)	+	s	Σ^+_{g}
						−	a	Σ^-_{g}
						+	a	Σ^+_{u}
						−	s	Σ^-_{u}

3.1 ^{3}S + ^{3}S 系

§0で最初に取り上げた$^3\mathrm{S}+{}^3\mathrm{S}$について考える。$S=1=$整数 であるから，2.2の議論(式(6))にしたがって，全波動関数$\Psi(1,2)$が準電子交換に対して対称(s)な term だけが生じる。スピン$\chi_{\mathrm{spin}}(1,2)$に関しては，$S=1$より$S_{\mathrm{m}}=2,1,0$となり，2.3の議論(式(9))にしたがって，$S_{\mathrm{m}}=2,0$が対称(s)，$S_{\mathrm{m}}=1$が反対称(a)となる。軌道に関しては，$L=0$より$M_L=M'_L=0$であるから$\Lambda=0$(Σ状態)しか生じない。2.4(ii)の議論より，このΣ状態はΣ^+であるから，分子の軌道関数は$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma^+,+,p)$となる[1]。準電子交換に対しては$p=$sとaをとりうるから，$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma^+,+,\mathrm{s})$と$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma^+,+,\mathrm{a})$がある。反転対称性については，2.5の議論(式(62))にしたがって$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma^+,+,\mathrm{s})$は$\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma^+,+,\mathrm{a})$は$\Sigma_{\mathrm{u}}^+$となる。全波動関数$\Psi(1,2)$が準電子交換に対して対称(s)でなければならないから，s の軌道関数Σ_{g}^+と s のスピン関数$S_{\mathrm{m}}=2,0$が組み合わさって$^5\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$が生じ，a の軌道関数Σ_{u}^+と a のスピン関数$S_{\mathrm{m}}=1$が組み合わさって$^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$が生じる。よって，term 全体は$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$，$^5\Sigma_{\mathrm{g}}^+$となる[2]。

3.2 ^{4}S + ^{4}S 系

$^4\mathrm{S}+{}^4\mathrm{S}$系の分子の軌道関数は$^3\mathrm{S}+{}^3\mathrm{S}$系と同じであり，相違点は$S(=3/2)$が半整数という点である。$S$が半整数であるから，準電子交換に対して反対称(a)な全波動関数だけが生じる(式(6))。$S=3/2$より$S_{\mathrm{m}}=3,2,1,0$であり，式(9)にしたがって，$S_{\mathrm{m}}=3,1$が対称(s)，$S_{\mathrm{m}}=2,0$が反対称(a)となる。軌道関数$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma^+,+,\mathrm{s})$は$\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma^+,+,\mathrm{a})$は$\Sigma_{\mathrm{u}}^+$である(式(62))。全波動関数$\Psi(1,2)$が準電子交換に対して反対称(a)でなければならないから，s の軌道関数Σ_{g}^+は a のスピン関数$S_{\mathrm{m}}=2,0$と組み合わさって$^5\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$を生じ，a の軌道関数Σ_{u}^+は s のスピン関数$S_{\mathrm{m}}=3,1$と組み合わさって$^7\Sigma_{\mathrm{u}}^+$，$^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$が生じる。よって，term 全体は$^5\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$，$^5\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，$^7\Sigma_{\mathrm{u}}^+$となる。

3.3 ^{1}P + ^{1}P 系

$S=0=$整数 であるから，全波動関数として準電子交換に対して対称(s)なものだけが生じる(式(6))。$S=0$より$S_{\mathrm{m}}=0$のみであり，式(9)から$S_{\mathrm{m}}=0$は s である。したがって，分子の軌道関数として s のものだけが存在できる。$L=1$より$M_L=1,0,-1$であるから，$(M_L,M'_L)=(\pm1,\pm1)$，$(\pm1,0)$，$(0,\pm1)$，$(\pm1,\mp1)$，$(0,0)$の組み合わせがあり，$\Lambda=2(\Delta),1(\Pi),0(\Sigma)$が生じる。ただし，個数はΔが1個，Πが2個，Σが3個である。以下では，各Λごとに term を決定する。

・Δ状態 $(\pm1,\pm1)$

$M_L=M'_L$であるから，2.4(i)の議論により，軌道関数は$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Delta,+,p)$のみである。今は s の軌道関数$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Delta,+,\mathrm{s})$しか生じないので，Δ状態としては$\Delta_{\mathrm{g}}$のみが生じる。これが，s のスピン関数$S_{\mathrm{m}}=0$と組み合わさって$^1\Delta_{\mathrm{g}}$となる。

・Π状態 $(\pm1,0)$，$(0,\pm1)$

M_LとM'_Lの間に2.4の(i), (ii), (iii)で述べた特別な関係はないが，分子の軌道関数として s だ

[1] 軌道関数の1, 2という引数は省略する。

[2] §0で述べた疑問が解決した！

けが生じることがわかっているから，$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Pi, +, \mathrm{s})$ と $\varphi_{\mathrm{orb}}(\Pi, -, \mathrm{s})$ がある。前者は Π_{g}，後者は Π_{u} であるから，$S_{\mathrm{m}} = 0$ と組み合わさって ${}^1\Pi_{\mathrm{g}}$，${}^1\Pi_{\mathrm{u}}$ が生じる。

・Σ状態 $(\pm 1, \mp 1)$，$(0, 0)$

$\Lambda = |\pm M_L \mp M_L| = |\pm 1 \mp 1| = 0$ タイプのΣ状態については，2.4(iii)の議論を適用するが，今は，分子の軌道関数として s しか許されないから，$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda = 0, +, \mathrm{s})$ の Σ_{g}^+ と $\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda = 0, -, \mathrm{s})$ の Σ_{u}^- だけが生じ，これに $S_{\mathrm{m}} = 0$ が組み合わさって ${}^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$，${}^1\Sigma_{\mathrm{u}}^-$ となる。一方，$M_L = M'_L = 0$ タイプのΣ状態については，2.4(ii)の議論から Σ^+ のみが残り，さらに，分子の軌道関数として s しかないから，$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda = 0, +, \mathrm{s})$ である Σ_{g}^+ となる。これが $S_{\mathrm{m}} = 0$ と組み合わさって ${}^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$ が生じる。

以上より，生じる全 term は ${}^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+(2)$，${}^1\Sigma_{\mathrm{u}}^-$，${}^1\Pi_{\mathrm{g}}$，${}^1\Pi_{\mathrm{u}}$，${}^1\Delta_{\mathrm{g}}$ となる。${}^3\mathrm{S} + {}^3\mathrm{S}$ 系，${}^4\mathrm{S} + {}^4\mathrm{S}$ 系，${}^1\mathrm{P} + {}^1\mathrm{P}$ 系の分子の全波動関数 Ψ，スピン関数 χ_{spin}，軌道関数 φ_{orb} および term をまとめたものが表3である。また，${}^2\mathrm{P} + {}^2\mathrm{P}$ 系についての結果を表4に示す。

表3は本書の最初に述べた疑問(Q1および Q2)への解答を与えている。

(Q1について)

原子1個に関する g, u 対称は原子の中心での反転対称操作の結果であるが，分子の g, u 対称は分子の中心での反転対称操作の結果を示しており，反転対称操作を行う対称心の位置が異なるから，原子のときの g, u 対称が維持される必要はない。たとえば，基底 H 原子(1s 軌道)2個から H_2分子の分子軌道を作り，2つの軌道 $\psi_{1\mathrm{s}} + \psi_{1\mathrm{s}}$ と $\psi_{1\mathrm{s}} - \psi_{1\mathrm{s}}$ ができるとき，原子軌道 $\psi_{1\mathrm{s}}$ が g 対称であるにもかかわらず，$\psi_{1\mathrm{s}} + \psi_{1\mathrm{s}}$ は g 対称，$\psi_{1\mathrm{s}} - \psi_{1\mathrm{s}}$ は u 対称となるから，g 対称の2原子から u 対称の2原子分子が生じることは不可解なことではない。

(Q2について)

S 状態($L = 0$)の2原子系は，必ず $M_L = M'_L = 0$ となるため $\varphi_{\mathrm{orb}}(\Sigma, +, p)$ の軌道関数しか存在しない。p に制限がないので $p = \mathrm{s}, \mathrm{a}$ に応じて Σ_{g}^+，Σ_{u}^+ となりうるが，全波動関数 $\Psi(1, 2)$ は準電子交換に対して s または a の一方しか許されないので，スピン関数 $\chi(1, 2; S_{\mathrm{m}})$ と Σ_{g}^+ と Σ_{u}^+ を自由に組み合わせることはできず，Σ_{g}^+ と Σ_{u}^+ それぞれを，許される対称性の $\Psi(1, 2)$ を作るように S_{m} と組み合わせなければならない。このため，結果的に，軌道関数の g, u 対称とスピン多重度($2S_{\mathrm{m}} + 1$)が連動して決まるように見えるのである。

表3. $^3\mathrm{S}+{}^3\mathrm{S}$ 系, $^4\mathrm{S}+{}^4\mathrm{S}$ 系, $^1\mathrm{P}+{}^1\mathrm{P}$ 系の全波動関数 Ψ , スピン関数 χ_{spin} , 軌道関数 φ_{orb} およびterm

$^3\mathrm{S}+{}^3\mathrm{S}$ 系 ($L=0, S=1; \Lambda=0, S_{\mathrm{m}}=2,1,0$)

Ψ	$\chi_{\mathrm{spin}}(S_{\mathrm{m}})$		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda,\pm,p)$			term
s/a	S_{m}	s/a	Λ		g/u	
s	2, 0	s	0	$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=M'_L=0,+,\mathrm{s})$	g	$^5\Sigma_{\mathrm{g}}^+,\ ^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$
	1	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=M'_L=0,+,\mathrm{a})$	u	$^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$

$^4\mathrm{S}+{}^4\mathrm{S}$ 系 ($L=0, S=3/2; \Lambda=0, S_{\mathrm{m}}=3,2,1,0$)

Ψ	$\chi_{\mathrm{spin}}(S_{\mathrm{m}})$		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda,\pm,p)$			term
s/a	S_{m}	s/a	Λ		g/u	
a	3, 1	s	0	$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=M'_L=0,+,\mathrm{a})$	u	$^7\Sigma_{\mathrm{u}}^+,\ ^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$
	2, 0	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=M'_L=0,+,\mathrm{s})$	g	$^5\Sigma_{\mathrm{g}}^+,\ ^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$

$^1\mathrm{P}+{}^1\mathrm{P}$ 系 ($L=1, S=0; \Lambda=2,1,0, S_{\mathrm{m}}=0$)

Ψ	$\chi_{\mathrm{spin}}(S_{\mathrm{m}})$		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda,\pm,p)$			term
s/a	S_{m}	s/a	Λ		g/u	
s	0	s	2	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=2,+,\mathrm{s})$	g	$^1\Delta_{\mathrm{g}}$
			1	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=1,+,\mathrm{s})$	g	$^1\Pi_{\mathrm{g}}$
				$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=1,-,\mathrm{s})$	u	$^1\Pi_{\mathrm{u}}$
			0	$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=-M'_L,+,\mathrm{s})$	g	$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$
				$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=-M'_L,-,\mathrm{s})$	u	$^1\Sigma_{\mathrm{u}}^-$
				$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=M'_L=0,+,\mathrm{s})$	g	$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$

表4. $^2\mathrm{P} + {}^2\mathrm{P}$ 系の全波動関数 Ψ , スピン関数 χ_{spin} , 軌道関数 φ_{orb} およびterm

$^2\mathrm{P} + {}^2\mathrm{P}$ 系 ($L=1, S=1/2; \Lambda=2,1,0, S_{\mathrm{m}}=1,0$)

Ψ	$\chi_{\mathrm{spin}}(S_{\mathrm{m}})$		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda,\pm,p)$			term
s/a	S_{m}	s/a	Λ		g/u	
a	1	s	2	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=2,+,\mathrm{a})$	u	$^3\Delta_{\mathrm{u}}$
	0	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=2,+,\mathrm{s})$	g	$^1\Delta_{\mathrm{g}}$
	1	s	1	$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=1,-,\mathrm{a})$	g	$^3\Pi_{\mathrm{g}}$
	0	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=1,+,\mathrm{s})$	g	$^1\Pi_{\mathrm{g}}$
	1	s		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=1,+,\mathrm{a})$	u	$^3\Pi_{\mathrm{u}}$
	0	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(\Lambda=1,-,\mathrm{s})$	u	$^1\Pi_{\mathrm{u}}$
	1	s	0	$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=-M_L',-,\mathrm{a})$	g	$^3\Sigma_{\mathrm{g}}^-$
	0	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=-M_L',+,\mathrm{s})$	g	$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$
	1	s		$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=-M_L',+,\mathrm{a})$	u	$^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$
	0	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=-M_L',-,\mathrm{s})$	u	$^1\Sigma_{\mathrm{u}}^-$
	1	s		$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=M_L'=0,+,\mathrm{a})$	g	$^3\Sigma_{\mathrm{u}}^+$
	0	a		$\varphi_{\mathrm{orb}}(M_L=M_L'=0,+,\mathrm{s})$	u	$^1\Sigma_{\mathrm{g}}^+$

付録1. 2原子分子 term 一覧表

表5. 異核2原子分子から生じる分子のterm(文献1, Table 26)

原子のterm	分子のterm
$S_g + S_g$ or $S_u + S_u$	Σ^+
$S_g + S_u$	Σ^-
$S_g + P_g$ or $S_u + P_u$	Σ^-, Π
$S_g + P_u$ or $S_u + P_g$	Σ^+, Π
$S_g + D_g$ or $S_u + D_u$	Σ^+, Π, Δ
$S_g + D_u$ or $S_u + D_g$	Σ^-, Π, Δ
$S_g + F_g$ or $S_u + F_u$	Σ^-, Π, Δ, Φ
$S_g + F_u$ or $S_u + F_g$	Σ^+, Π, Δ, Φ
$P_g + P_g$ or $P_u + P_u$	$\Sigma^+(2)$, Σ^-, $\Pi(2)$, Δ
$P_g + P_u$	Σ^+, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(2)$, Δ
$P_g + D_g$ or $P_u + D_u$	Σ^+, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ
$P_g + D_u$ or $P_u + D_g$	$\Sigma^+(2)$, Σ^-, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ
$P_g + F_g$ or $P_u + F_u$	$\Sigma^+(2)$, Σ^-, $\Pi(3)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$P_g + F_u$ or $P_u + F_g$	Σ^+, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$D_g + D_g$ or $D_u + D_u$	$\Sigma^+(3)$, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(4)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$D_g + D_u$	$\Sigma^+(2)$, $\Sigma^-(3)$, $\Pi(4)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$D_g + F_g$ or $D_u + F_u$	$\Sigma^+(2)$, $\Sigma^-(3)$, $\Pi(5)$, $\Delta(4)$, $\Phi(3)$, $\Gamma(2)$, H
$D_g + F_u$ or $D_u + F_g$	$\Sigma^+(3)$, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(5)$, $\Delta(4)$, $\Phi(3)$, $\Gamma(2)$, H

表6. 同じ電子状態の等核2原子から生じる分子のterm(文献1, Table 28)

原子のterm	分子のterm
$^1S + {}^1S$	$^1\Sigma_g^+$
$^2S + {}^2S$	$^1\Sigma_g^+,\ ^3\Sigma_u^+$
$^3S + {}^3S$	$^1\Sigma_g^+,\ ^3\Sigma_u^+,\ ^5\Sigma_g^+$
$^4S + {}^4S$	$^1\Sigma_g^+,\ ^3\Sigma_u^+,\ ^5\Sigma_g^+,\ ^7\Sigma_u^+$
$^1P + {}^1P$	$^1\Sigma_g^+(2),\ ^1\Sigma_u^-,\ ^1\Pi_g,\ ^1\Pi_u,\ ^1\Delta_g$
$^2P + {}^2P$	1重項は$^1P + {}^1P$と同じ $^3\Sigma_u^+(2),\ ^3\Sigma_g^-,\ ^3\Pi_g,\ ^3\Pi_u,\ ^3\Delta_u$
$^3P + {}^3P$	1重項と3重項は$^2P + {}^2P$と同じ 5重項は1重項のスピン多重度を5に置き換える
$^1D + {}^1D$	$^1\Sigma_g^+(3),\ ^1\Sigma_u^-(2),\ ^1\Pi_g(2),\ ^1\Pi_u(2),\ ^1\Delta_g(2),\ ^1\Delta_u,\ ^1\Phi_g,\ ^1\Phi_u,\ ^1\Gamma_g$
$^2D + {}^2D$	1重項は$^1D + {}^1D$と同じ $^3\Sigma_u^+(3),\ ^3\Sigma_g^-(2),\ ^3\Pi_g(2),\ ^3\Pi_u(2),\ ^3\Delta_g,\ ^3\Delta_u(2),\ ^3\Phi_g,\ ^3\Phi_u,\ ^3\Gamma_u$
$^3D + {}^3D$	1重項と3重項は$^2D + {}^2D$と同じ 5重項は1重項のスピン多重度を5に置き換える

付録2. 全スピン関数の準電子交換に対する対称性

式(8)および式(9)に示した，全スピン関数の準電子交換に対する対称性の，全スピン角運動量量子数による分類を以下に記す。

具体的に $S=1/2$ の場合を考える。それぞれの準電子は空間固定 Z 軸方向成分として $M_S=1/2,-1/2$ をとるから[1]，準電子1のスピン関数を $\chi_1(M_S)$，準電子2のスピン関数を $\chi_2(M'_S)$ と書くと，分子全体のスピン関数として，

$$\chi_{\mathrm{a}}(1,2)=\chi_1(1/2)\chi_2(1/2) \qquad (S_Z=1) \tag{64}$$

$$\chi_{\mathrm{b}}(1,2)=\chi_1(1/2)\chi_2(-1/2) \qquad (S_Z=0) \tag{65}$$

$$\chi_{\mathrm{c}}(1,2)=\chi_1(-1/2)\chi_2(1/2) \qquad (S_Z=0) \tag{66}$$

$$\chi_{\mathrm{d}}(1,2)=\chi_1(-1/2)\chi_2(-1/2) \qquad (S_Z=-1) \tag{67}$$

の4つの組み合わせがある(量子数 S_Z は $S_Z=M_S+M'_S$ である)。これらの関数に対して，準電子の交換(1と2の入れ替え[2])を行うと，

$$\chi_{\mathrm{a}}(2,1)=\chi_2(1/2)\chi_1(1/2)=\chi_1(1/2)\chi_2(1/2)=\chi_{\mathrm{a}}(1,2) \tag{68}$$

$$\chi_{\mathrm{b}}(2,1)=\chi_2(1/2)\chi_1(-1/2)=\chi_1(-1/2)\chi_2(1/2)=\chi_{\mathrm{c}}(1,2) \tag{69}$$

$$\chi_{\mathrm{c}}(2,1)=\chi_2(-1/2)\chi_1(1/2)=\chi_1(1/2)\chi_2(-1/2)=\chi_{\mathrm{b}}(1,2) \tag{70}$$

$$\chi_{\mathrm{d}}(2,1)=\chi_2(-1/2)\chi_1(-1/2)=\chi_1(-1/2)\chi_2(-1/2)=\chi_{\mathrm{d}}(1,2) \tag{71}$$

となるから，χ_{a} と χ_{d} が準電子交換に対して対称(s)であることがわかる。一方，χ_{b} と χ_{c} は対称でも反対称でもない(スピン固有関数[3]になっていない)が，準電子交換によって相互に入れ替わっているから，和および差による線形結合により新しい関数

$$\chi_{+}(1,2)=\chi_{\mathrm{b}}(1,2)+\chi_{\mathrm{c}}(1,2) \qquad (S_Z=0) \tag{72}$$

$$\chi_{-}(1,2)=\chi_{\mathrm{b}}(1,2)-\chi_{\mathrm{c}}(1,2) \qquad (S_Z=0) \tag{73}$$

を作れば，

$$\chi_{+}(2,1)=\chi_{\mathrm{c}}(1,2)+\chi_{\mathrm{b}}(1,2)=\chi_{+}(1,2) \tag{74}$$

$$\chi_{-}(2,1)=\chi_{\mathrm{c}}(1,2)-\chi_{\mathrm{b}}(1,2)=-\chi_{-}(1,2) \tag{75}$$

より，準電子交換に対して対称(s)な $\chi_{+}(2,1)$ と準電子交換に対して反対称(a)な $\chi_{-}(2,1)$ が生じる。なお，分子の全スピン角運動量量子数 S_{m} は $2S$，$2S-1$，$2S-2$，…，0であるが，今は $S=1/2$ であるから $S_{\mathrm{m}}=1,0$ となる。$S_{\mathrm{m}}=1$ は空間固定 Z 軸方向の成分 S_Z として $S_Z=1,0,-1$ をとるが，この3つの成分のうち $S_Z=1$ と–1はそれぞれ χ_{a} と χ_{d} に対応し，すでに対称(s)と判明しているから，残る $S_Z=0$ の関数として対称(s)な $\chi_{+}(1,2)$ を合わせて $S_{\mathrm{m}}=1$ が対称スピン関数となる。一方の $S_{\mathrm{m}}=0$ は $S_Z=0$ のみであるが，これには，残りの $\chi_{-}(1,2)$ が該当し反対

[1] 分子固定 z 軸への射影成分を考えてもよいが，スピン-軌道相互作用を積極的に考慮する必要がない場合は空間固定 Z 軸への射影を考える方がシンプルで扱いやすい。

[2] 言い換えると，電子に付けた“ラベル”を入れ替えである。

[3] スピン角運動量演算子 $\boldsymbol{S}^2$ の固有関数という意味である。

称スピン関数となる。以上の結果をまとめると，$S_{\mathrm{m}}=2S$ が対称関数，$S_{\mathrm{m}}=2S-1$ が反対称関数となる。

次に，$S=1$ の場合を考えよう($S=1/2$ の場合と要領は同じなので簡潔に記す)。空間固定 Z 軸方向の角運動量成分としてそれぞれの準電子が $M_S=1,0,-1$ をとるから，分子全体のスピン関数として次の9個の組み合わせがありうる(組み合わせただけであり，すべてが固有関数とは限らない)。

$$\begin{array}{|c|}\hline \chi_1(1)\chi_2(1)\quad \chi_1(0)\chi_2(0)\quad \chi_1(-1)\chi_2(-1)\\ \hline\end{array}$$

$$\begin{array}{|c|c|c|}\hline \chi_1(1)\chi_2(0) & \chi_1(1)\chi_2(-1) & \chi_1(-1)\chi_2(0)\\ \chi_1(0)\chi_2(1) & \chi_1(-1)\chi_2(0) & \chi_1(0)\chi_2(-1)\\ \hline\end{array} \tag{76}$$

これら9個の関数のうち，最上段の3つの関数(左から順に $S_Z=2,0,-2$)は，準電子交換に対して不変(対称(s))である。残りの6個の関数はそのままでは固有関数にならないが，それぞれ上下に位置する関数同士を和(+)と差(–)で線形結合すると，和(+)が対称関数(s)，差(–)が反対称関数(a)の固有関数となるから，下6個の関数からは $S_Z=1,0,-1$ の固有関数がそれぞれ2個ずつできる。また，分子の全スピン角運動量量子数 S_{m} は2，1，0をとり，$S_{\mathrm{m}}=2$ からは $S_Z=2,1,0,-1,-2$ が生じるが，これらのうち $S_Z=2,0,-2$ が最上段の3個の関数に対応し対称(s)であることがすでに判明しているから，残る $S_Z=1,-1$ の2つの関数は，下6個の関数の中の(和で作られた) $S_Z=1,-1$ に対応する対称関数(s)となる。下6個の関数から差で作られた3つの関数は反対称(a)であり，$S_Z=1,0,-1$ というセットであるから $S_{\mathrm{m}}=1$ に対応する。残る1つの $\Sigma=0$ に対応する対称関数(s)は $S_{\mathrm{m}}=0$ に対応する。したがって，$S_{\mathrm{m}}=2$ は対称(s)，$S_{\mathrm{m}}=1$ は反対称(a)，$S_{\mathrm{m}}=0$ は対称(s)となる。以上の結果をまとまると，$S_{\mathrm{m}}=$ $2S$ と $2S-2$ は対称関数，$S_{\mathrm{m}}=$ $2S-1$ は反対称関数となる[1]。

上記2つの例を任意の S に拡張すると，式(8)に記したように，

$$S_{\mathrm{m}}=\begin{cases}2S,2S-2,2S-4,\cdots & (\text{対称(s)})\\ 2S-1,2S-3,2S-5,\cdots & (\text{反対称(a)})\end{cases} \tag{77}$$

と書ける。S の整数，半整数にかかわらず対称，反対称の区別が式(77)で書けることに注意すべきである。ただし，S_{m} を偶数・奇数で分類すると，S が整数の場合には偶数の S_{m} が対称，奇数の S_{m} が反対称となり，S が半整数の場合には，奇数の S_{m} が対称，偶数の S_{m} が反対称となる。

最後に，対称関数(s)と反対称関数(a)それぞれの個数を決定しておこう。上述の $S=1/2$ および1の場合からもわかるように，全体で $(2S+1)^2$ 個の関数のうち，まず，$2S+1$ が対称関数であり，その残りの半分ずつの関数がそれぞれ対称関数と反対称関数であるから，

[1] 本付録に示した対称関数と反対称関数の重率決定法は拙書(文献13)において「一瞬でできる方法」として解説している。

$$\text{対称関数：}\quad (2S+1)+\frac{(2S+1)^2-(2S+1)}{2}=(2S+1)(S+1) \tag{78}$$

$$\text{反対称関数：}\quad \frac{(2S+1)^2-(2S+1)}{2}=(2S+1)S \tag{79}$$

となる。これが，式(8)に添記されている個数である。

なお，上記の議論は準電子のスピンに限るものではなく，通常の電子スピンや核スピンにも適用できる。たとえば，H 原子核の核スピン量子数は $I=1/2$ (Fermi 粒子)であり，H_2分子全体の核スピン量子数($T=2I, 2I-1, \cdots, 1, 0$)は $T=1, 0$ である。T が式(77)の S_{m} に該当するから，核交換操作に対して $T_{\mathrm{s}}=2I=1$ が対称(s)，$T_{\mathrm{a}}=2I-1=0$ が反対称(a)である。統計的な重率は $2T+1$ であるから，対称核スピン関数と反対称核スピン関数の統計的重率比は (s):(a) = 3:1 である。また，重水素 D 原子核の核スピン量子数は $I=1$ (Bose 粒子)であり，D_2分子全体の核スピン量子数は $T=2, 1, 0$ であるから，核交換操作に対して $T_{\mathrm{s}}=2, 0$ が対称(s)，$T_{\mathrm{a}}=1$ が反対称(a)である。したがって，対称核スピン関数の重率は $(2\times2+1)+(2\times0+1)=6$ であり，反対称核スピン関数の重率は $2\times1+1=3$ であるから，対称と反対称の統計的重率比は (s):(a) = 6:3 = 2:1 である[1]。

[1] H_2 も D_2 も基底電子状態は Σ_g^+ であるから，核交換操作に対して回転量子数 J が偶数の準位が対称(+)，奇数の準位が反対称(–)である。Fermi 粒子1対の交換により全波動関数の符号が逆転(反対称)するから，H_2 の場合は，偶数 J の回転準位(+)の核スピン関数が(a)であり，奇数 J の回転準位(–)の核スピン関数が(s)となるので，偶数 J と奇数 J の統計的重率比が (偶数 J):(奇数 J) = 1:3 となる。Bose 粒子は交換しても全波動関数の符号が不変であるから，D_2 の場合は，偶数 J の回転準位(+)の核スピン関数が対称(s)であり，奇数 J の回転準位(–)の核スピン関数が反対称(a)となるので，偶数 J と奇数 J の統計的重率比が (偶数 J):(奇数 J) = 6:3 となる(詳細については文献14参照)。統計的重率の大きい回転準位群を ortho(オルト)，小さい回転準位群を para(パラ)と呼ぶので，H_2 分子では偶数 J 準位が para 水素，奇数 J 準位が ortho 水素と呼ばれ，D_2 分子では偶数 J 準位が ortho，奇数 J 準位が para となる。ortho 準位と para 準位間の遷移確率は非常に小さいので，H_2 分子を冷却しても重率の大きい準位 $J=1$ が残り，$J=0$ だけが占有された状態にするのは容易ではない(単に冷却するだけではなく触媒などが使われる)。

付録3. 球面調和関数の反転操作による変化(式(56))

球面調和関数 $Y_{L,M_L}(\theta,\phi)$ は次式で表される[1]。

$$Y_{L,M_L}(\theta,\phi)=(-1)^{(M_L+|M_L|)/2}\sqrt{\frac{(2L+1)}{4\pi}\frac{(L+|M_L|)!}{(L-|M_L|)!}}P_L^{|M_L|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}M_L\phi} \tag{80}$$

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

$$P_L^{|M_L|}(\cos\theta)=(\sin^{|M_L|}\theta)\frac{\mathrm{d}P_L(\cos\theta)}{\mathrm{d}(\cos^{|M_L|}\theta)} \tag{81}$$

ここで，$P_L(\cos\theta)$ は Legendre 多項式である。反転操作 i により θ と ϕ は次のように変化する。

$$\theta\to\pi-\theta \tag{82}$$

$$\phi\to\pi+\phi \tag{83}$$

式(80)右辺の θ と ϕ の関数ではない部分をまとめて C と書くと，

$$Y_{L,M_L}(\theta,\phi)=CP_L^{|M_L|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}M_L\phi} \tag{84}$$

となるから，式(82)および式(83)により式(84)がどう変化するかを見ればよい。なお，式が煩雑になるのを避けるため，以降，M_L を M と表記する。式(82)は $P_L^{|M|}(\cos\theta)$ にのみ変化を与え，式(83)は $\mathrm{e}^{iM\phi}$ にのみ変化を与えるので，以下でそれぞれの変化を確認する。

まず，式(82)を式(2)に適用しよう。

$$\sin\theta\xrightarrow{\theta\to\pi-\theta}\sin\theta \tag{85}$$

$$\cos\theta\xrightarrow{\theta\to\pi-\theta}-\cos\theta \tag{86}$$

であるから，

$$P_L^{|M|}(\cos\theta)\xrightarrow{\theta\to\pi-\theta}(\sin^{|M|}\theta)\frac{\mathrm{d}P_L(-\cos\theta)}{(-1)^{|M|}\mathrm{d}(\cos^{|M|}\theta)}=(-1)^{|M|}(\sin^{|M|}\theta)\frac{\mathrm{d}P_L(-\cos\theta)}{\mathrm{d}(\cos^{|M|}\theta)} \tag{87}$$

となるが，$P_L(\cos\theta)$ の性質

$$P_L(-\cos\theta)=(-1)^L P_L(\cos\theta) \tag{88}$$

より，

$$(-1)^{|M|}(\sin^{|M|}\theta)\frac{\mathrm{d}P_L(-\cos\theta)}{\mathrm{d}(\cos^{|M|}\theta)}=(-1)^{L+|M|}(\sin^{|M|}\theta)\frac{\mathrm{d}P_L(\cos\theta)}{\mathrm{d}(\cos^{|M|}\theta)}=(-1)^{L+|M|}P_L^{|M|}(\cos\theta) \tag{89}$$

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

となる。さらに，$(-1)^{|M|}=(-1)^{M}$ であるから，

$$P_L^{|M|}(\cos\theta)\xrightarrow{\theta\to\pi-\theta}(-1)^{L+M}P_L^{|M|}(\cos\theta) \tag{90}$$

を得る。一方，式(83)を $e^{iM\phi}$ に適用すると，

$$e^{iM\phi}\xrightarrow{\phi\to\pi+\phi}e^{iM(\pi+\phi)}=e^{iM\pi}e^{iM\phi}=(-1)^{M}e^{iM\phi} \tag{91}$$

となるから，式(84)に式(82)と式(83)を適用した結果として，

$$Y_{L,M}(\theta,\phi)\xrightarrow{\phi\to\pi+\phi}(-1)^{L+M}(-1)^{M}CP_L^{|M|}(\cos\theta)e^{iM\phi} \tag{92}\text{-}1$$

$$=(-1)^{L+2M}Y_{L,M}(\theta,\phi) \tag{92}\text{-}2$$

$$=(-1)^{L}Y_{L,M}(\theta,\phi) \tag{92}\text{-}3$$

つまり，式(56)が得られる(L が整数であるから M も整数)。以上より，球面調和関数に反転操作 i を作用させると，因子 $(-1)^{L}$ が付くことがわかる。

付録4. Pechukas と Zare による Wigner–Witmer 相関則の導出(文献5)

付録4-1. 同じ電子状態の等核2原子から生成する分子の term 決定法

Pechukas と Zare による term 決定法(文献5)の詳細を以下に示す[1]。同じ電子状態[2]の等核2原子を，それぞれ量子数 (L, S) をもつ原子2個(A と B)と考える。L の縮重度は $2L+1$ ($M_L = L, L-1, \cdots, -L+1, -L$)であり[3]，S の縮重度は $2S+1$ ($M_S = S, S-1, \cdots, -S+1, -S$)であるから[4]，分子全体の電子状態に含まれる数，つまり，電子の軌道とスピンによる全状態数は $(2L+1)^2(2S+1)^2$ である。全体でこの数の状態数をもつ電子固有関数を作るための関数として，2つの原子がそれぞれ (M_L, M_S) と (M'_L, M'_S) をもつ状態 $|M_L M_S; M'_L M'_S\rangle$ を考えると，

$$|M_L M_S; M'_L M'_S\rangle = |M_L M_S; 1, 2, \cdots, n\rangle_{\mathrm{A}} \, |M'_L M'_S; n+1, n+2, \cdots, 2n\rangle_{\mathrm{B}} \tag{93}$$

となる。なお，各原子には n 個の電子があり，$1, 2, \cdots, n$ は電子に付けた番号であると同時に，各電子のスピン軌道座標を表している。また，関数は反対称化されており[5]，規格化定数は右辺に含まれているとして省略する。なお，式(93)は分子の電子固有関数自身ではなく，固有関数を構成する要素である。

上記の関数への反転操作 i を考えよう。反転操作を，(i)個々の原子で反転してから，(ii)原子 A の電子を B に，原子 B の電子を A に(平行)移動させるという手順で行う。2つの原子の電子状態(term)が同じであるから，個々の原子の反転対称性(parity)が対称(g)でも反対称(u)でも，その積は対称であり，

$$i\,|M_L M_S; M'_L M'_S\rangle = i(|M_L M_S; 1, 2, \cdots, n\rangle_{\mathrm{A}} \, |M'_L M'_S; n+1, n+2, \cdots, 2n\rangle_{\mathrm{B}}) \tag{94-1}$$

$$= i\,|M_L M_S; 1, 2, \cdots, n\rangle_{\mathrm{A}} \times i\,|M'_L M'_S; n+1, n+2, \cdots, 2n\rangle_{\mathrm{B}} \tag{94-2}$$

操作(i)
$$= (\pm 1)\,|M_L M_S; 1, 2, \cdots, n\rangle_{\mathrm{A}} \times (\pm 1)\,|M'_L M'_S; n+1, n+2, \cdots, 2n\rangle_{\mathrm{B}} \tag{94-3}$$

操作(ii)
$$= |M'_L M'_S; n+1, n+2, \cdots, 2n\rangle_{\mathrm{A}} \, |M_L M_S; 1, 2, \cdots, n\rangle_{\mathrm{B}} \tag{94-4}$$

となる。原子 A と B の電子を入れ替えても電子の分布(電荷分布)は変わらないが，電子(Fermi 粒子)1対の交換により全体が逆符号になるから，n 個の電子の交換により係数 $(-1)^n$ が付き，式(94)-4は

$$(-1)^n \, |M'_L M'_S; 1, 2, \cdots, n\rangle_{\mathrm{A}} \, |M_L M_S; n+1, n+2, \cdots, 2n\rangle_{\mathrm{B}} \tag{95-1}$$

$$= (-1)^n \, |M'_L M'_S; M_L M_S\rangle \tag{95-2}$$

と書ける。n が偶数であれば S は整数[6]，n が奇数であれば S は半整数となるから，式(95)-2は

$$(-1)^{2S} \, |M'_L M'_S; M_L M_S\rangle \tag{96}$$

---

[1] 量子数などの表記に使用する文字は文献5と同じではなく，本書に合わせて変更する。

[2] 反転対称性(g, u)も含めた原子としての term が同じという意味である。

[3] M_L は1個の原子の電子の全軌道角運動量の核間軸方向の射影成分の量子数。

[4] (本付録では) M_S は1個の原子の電子の全スピン角運動量の空間固定 Z 軸への射影成分の量子数である(スピン-軌道相互作用を無視していると考えればよい)。

[5] 関数をあらわに示せば Slater 行列式になると考えればよい。

[6] スピン多重度は $2S+1$ であるから，S が整数($0, 1, 2, \cdots$)の場合，原子は $1, 3, 5, \cdots$ 重項状態であり，S が半整数 ($1/2, 3/2, 5/2, \cdots$)の場合， $2, 4, 6, \cdots$ 重項状態である。

と書き換えることができ($n=2S$という意味ではなく，符号として$(-1)^n=(-1)^{2S}$という意味である),

$$i|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle=(-1)^{2S}|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle \tag{97}$$

を得る。なお，式(97)は関数$|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle$の反転対称性を示しているが，$|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle$は電子状態を表す固有関数ではないから，分子の電子固有関数の parity が$(-1)^{2S}$により決まるわけではない。原子 A が$|M_LM_S\rangle_A$で原子 B が$|M'_LM'_S\rangle_B$である状態$|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle$と原子 A が$|M'_LM'_S\rangle_A$で原子 B が$|M_LM_S\rangle_B$である状態$|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle$は縮重しており，それらの+と–の線形結合

$$|\psi^+\rangle=|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle+|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle \tag{98}$$

$$|\psi^-\rangle=|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle-|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle \tag{99}$$

により(M_L,M'_L)に対応する関数が形成される。

▶ case (a)： $M_L\neq M'_L$ $(\Lambda=|M_L+M'_L|\neq 0)$

反転操作 i を$|\psi^+\rangle$(式(98))に作用させると，式(97)により，

$$i|\psi^+\rangle=i(|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle+|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle) \tag{100}\text{-1}$$

$$=(-1)^{2S}(|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle+|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle) \tag{100}\text{-2}$$

を得る。Sが整数(nが偶数)の場合，$(-1)^{2S}=+1$であるから，式(100)-2より

$$i|\psi^+\rangle=|\psi^+\rangle \qquad (S：整数) \tag{101}$$

が得られる。したがって，S が整数の場合，$|\psi^+\rangle$は反転操作に対して対称(g)である。一方，Sが半整数(nが奇数)の場合は，$(-1)^{2S}=-1$であるから，式(100)-2より

$$i|\psi^+\rangle=-|\psi^+\rangle \qquad (S：半整数) \tag{102}$$

が成り立つ。したがって，Sが半整数の場合，$|\psi^+\rangle$は反転操作に対して反対称(u)である。

反転操作 i を$|\psi^-\rangle$(式(99))に作用させると，式(97)により，

$$i|\psi^-\rangle=i(|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle-|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle) \tag{103}\text{-1}$$

$$=(-1)^{2S}(|M'_LM'_S;M_LM_S\rangle-|M_LM_S;M'_LM'_S\rangle) \tag{103}\text{-2}$$

を得る。Sが整数(nが偶数)の場合，$(-1)^{2S}=+1$であるから，式(103)-2より

$$i|\psi^-\rangle=-|\psi^-\rangle \qquad (S：整数) \tag{104}$$

が成り立つ。したがって，Sが整数の場合，$|\psi^-\rangle$は反転操作に対して反対称(u)である。一方，Sが半整数(nが奇数)の場合は，$(-1)^{2S}=-1$であるから，式(103)-2より

$$i|\psi^-\rangle=|\psi^-\rangle \qquad (S：半整数) \tag{105}$$

が成り立つ。したがって，Sが半整数の場合，$|\psi^-\rangle$は反転操作に対して対称(g)である。以上

の結果をまとめると，

$$S:\text{整数}\begin{cases} i|\psi^+\rangle = |\psi^+\rangle & (\text{対称}(g)) \\ i|\psi^-\rangle = -|\psi^-\rangle & (\text{反対称(u)}) \end{cases} \tag{106}$$

および

$$S:\text{半整数}\begin{cases} i|\psi^+\rangle = -|\psi^+\rangle & (\text{反対称(u)}) \\ i|\psi^-\rangle = |\psi^-\rangle & (\text{対称(g)}) \end{cases} \tag{107}$$

となるから，S が整数でも半整数でも，1組の $|M_L M_S\rangle$ と $|M'_L M'_S\rangle$ について対称関数(g)と反対称関数(u)が1つずつ生じることがわかる。また，特定の値に固定した M_L と M'_L について M_S と M'_S の組み合わせの総数は $(2S+1)^2$ 個あるので，1組の (M_L, M'_L) を指定すると，対称関数(g)と反対称関数(u)がそれぞれ $(2S+1)^2$ 個生じる。以下で具体例を考えてみよう。

$(M_L, M'_L) = (1, 0)$，$(0, 1)$ であるとすると，$S = 1/2$ の場合には，$\Lambda = |M_L + M'_L| = 1(\Pi)$ を形成する $(2S+1)^2 = 4$ 個の反対称関数(u)

$$|\psi_1^+\rangle = |1\ 1/2; 0\ 1/2\rangle + |0\ 1/2; 1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 1) \tag{108}$$

$$|\psi_2^+\rangle = |1\ 1/2; 0\ -1/2\rangle + |0\ -1/2; 1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{109}$$

$$|\psi_3^+\rangle = |1\ -1/2; 0\ 1/2\rangle + |0\ 1/2; 1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{110}$$

$$|\psi_4^+\rangle = |1\ -1/2; 0\ -1/2\rangle + |0\ -1/2; 1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = -1) \tag{111}$$

と $(2S+1)^2 = 4$ 個の対称関数(g)

$$|\psi_1^-\rangle = |1\ 1/2; 0\ 1/2\rangle - |0\ 1/2; 1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 1) \tag{112}$$

$$|\psi_2^-\rangle = |1\ 1/2; 0\ -1/2\rangle - |0\ -1/2; 1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{113}$$

$$|\psi_3^-\rangle = |1\ -1/2; 0\ 1/2\rangle - |0\ 1/2; 1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{114}$$

$$|\psi_4^-\rangle = |1\ -1/2; 0\ -1/2\rangle - |0\ -1/2; 1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = -1) \tag{115}$$

が生じる。上記の8個の関数は(分子の)全スピン角運動量の空間固定 Z 軸方向の射影成分を与える演算子 $\hat{S}_Z$ の固有関数であり，固有値 $S_Z = M_S + M'_S$ をもつ。$S = 1/2$ より $S_\mathrm{m} = 1, 0$ であるから(S_m は分子の全スピン角運動量量子数)，その空間固定 Z 軸方向の射影成分として $S_\mathrm{m} = 1$ からは $S_Z = 1, 0, -1$，$S_\mathrm{m} = 0$ からは $S_Z = 0$ が生じる。$S_\mathrm{m} = 1$ は3重項，$S_\mathrm{m} = 0$ は1重項であるから[1]，式(108)～(111)は $\Lambda = |M_L + M'_L| = 1(\Pi)$ で反対称(u)の3重項 ${}^3\Pi_\mathrm{u}$ と1重項 ${}^1\Pi_\mathrm{u}$ の構成要素(の一部)である。同様に，式(112)～(115)は $\Lambda = 1(\Pi)$ で対称(g)の3重項 ${}^3\Pi_\mathrm{g}$ と1重項 ${}^1\Pi_\mathrm{g}$ の構成要素(の一部)である。構成要素“の一部”と表現したのは，4つの term(${}^3\Pi_\mathrm{u}$，${}^1\Pi_\mathrm{u}$，${}^3\Pi_\mathrm{g}$，${}^1\Pi_\mathrm{g}$)を

[1] $S_Z = 0$ の $|\psi_2^+\rangle$ と $|\psi_3^+\rangle$ がそれぞれ $S_\mathrm{m} = 1$ と0のいずれに含まれるかは不確定であるが(言い換えると，$|\psi_2^+\rangle$ と $|\psi_3^+\rangle$ は演算子 $\hat{S}_Z$ の固有関数であるが，演算子 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数ではないので S_m は不確定)，3重項と1重項がそれぞれ1つずつ形成されることはわかる。

形成するには関数の数がたりないからである。$\Lambda \neq 0$ の状態は$|M_L + M'_L|$と$|-M_L - M'_L|$が縮重した状態であるから，$^3\Pi$ には$3\times 2 = 6$状態，$^1\Pi$ には$1\times 2 = 2$状態が含まれる。しかし，上記の結論では$^3\Pi_g$ と $^3\Pi_u$ それぞれには3状態，$^1\Pi_g$ と $^1\Pi_u$ それぞれには1状態しか含まれていない。そこで，$(M_L, M'_L) = (-1, 0)$，$(0, -1)$ により $\Lambda = |-M_L - M'_L| = 1\ (\Pi)$を形成する関数を考えると，$(2S+1)^2 = 4$ 個の反対称関数(u)

$$|\psi_5^+\rangle = |-1\ 1/2; 0\ 1/2\rangle + |0\ 1/2; -1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 1) \tag{116}$$

$$|\psi_6^+\rangle = |-1\ 1/2; 0\ -1/2\rangle + |0\ -1/2; -1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{117}$$

$$|\psi_7^+\rangle = |-1\ -1/2; 0\ 1/2\rangle + |0\ 1/2; -1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{118}$$

$$|\psi_8^+\rangle = |-1\ -1/2; 0\ -1/2\rangle + |0\ -1/2; -1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = -1) \tag{119}$$

と $(2S+1)^2 = 4$ 個の対称関数(g)

$$|\psi_5^-\rangle = |-1\ 1/2; 0\ 1/2\rangle - |0\ 1/2; -1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 1) \tag{120}$$

$$|\psi_6^-\rangle = |-1\ 1/2; 0\ -1/2\rangle - |0\ -1/2; -1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{121}$$

$$|\psi_7^-\rangle = |-1\ -1/2; 0\ 1/2\rangle - |0\ 1/2; -1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{122}$$

$$|\psi_8^-\rangle = |-1\ -1/2; 0\ -1/2\rangle - |0\ -1/2; -1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = -1) \tag{123}$$

が得られる。式(116) ~ (119)は$^3\Pi_u$ と $^1\Pi_u$ の構成要素の一部であり，式(120) ~ (123)は$^3\Pi_g$ と $^1\Pi_g$ の構成要素の一部であるから，式(108) ~ (111)と式(116) ~ (119)の8関数から $^3\Pi_u$ (6状態)と $^1\Pi_u$ (2状態)が生じ，式(112) ~ (115)と式(120) ~ (123)の8関数から，$^3\Pi_g$ (6状態)と $^1\Pi_g$ (2状態)が生じる。

以上より，

$$M_L \neq M'_L\ (\Lambda = |M_L + M'_L| \neq 0) \text{の場合は } {}^{2S_m+1}\Lambda_g \text{ と } {}^{2S_m+1}\Lambda_u \text{ が同数生じる} \tag{124}$$

と結論できる。

前述したように，式(108) ~ (123)の16個の関数は演算子 $\hat{S}_Z$ の固有関数(固有値は S_Z)であるが，演算子 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数ではない。正攻法で進めるならば，16個の関数を基底関数として演算子 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数(固有値は $S_m(S_m+1)$)を決定し[1]，S_m と S_Z に対応する関数の g, u 対称性を判定して term を決定すべきである。にもかかわらず，S から予想できる S_m の値と S_Z の値から，形成される term をすべて決定することができるのは，$M_L \neq M'_L$ ($\Lambda = |M_L + M'_L| \neq 0$)の場合，基底関数の段階でどの S_m についても g 対称と u 対称の term が同数生じるからである。

▶ case (b)： $M_L = M'_L \neq 0$

$M_L = M'_L$ であれば $M_L + M'_L =$ (偶数) となるから，$M_L = M'_L$ は<u>Λ = (偶数)の場合にのみ</u>生じ

[1] 言い換えると，16個の関数を基底関数とする演算子 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の演算子行列を対角化する。

る[1]。具体的に，$S=1/2$ で $(M_L, M'_L)=(1,1)$ について($\Lambda=|M_L+M'_L|=2(\Delta)$)，式(108) ~ (111)と同様に反対称関数(Δ_u)を作ると，

$$\bigcirc \quad |\psi_1^+\rangle = 2|1\ 1/2;1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=1) \tag{125}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_2^+\rangle = |1\ 1/2;1\ -1/2\rangle + |1\ -1/2;1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{126}$$

$$|\psi_3^+\rangle = |1\ -1/2;1\ 1/2\rangle + |1\ 1/2;1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{127}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_4^+\rangle = 2|1\ -1/2;1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=-1) \tag{128}$$

となる[2](式(125)と式(128)の係数2は単に計算上現れただけで，対称性には影響はないので気にしなくてよい)。また，式(112) ~ (115)と同様に対称関数(Δ_g)を作ると，

$$|\psi_1^-\rangle = 0 \tag{129}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_2^-\rangle = |1\ 1/2;1\ -1/2\rangle - |1\ -1/2;1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{130}$$

$$|\psi_3^-\rangle = |1\ -1/2;1\ 1/2\rangle - |1\ 1/2;1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{131}$$

$$|\psi_4^-\rangle = 0 \tag{132}$$

となる。上式のうち，$|\psi_2^+\rangle$ と $|\psi_3^+\rangle$ は同じであるから $|\psi_3^+\rangle$ は除外する。また，$|\psi_2^-\rangle$ と $|\psi_3^-\rangle$ は逆符号の関係にあり独立ではないから $|\psi_3^-\rangle$ も除外する。したがって，分子の term を構成する関数は○を付けた $|\psi_1^+\rangle$，$|\psi_2^+\rangle$，$|\psi_4^+\rangle$，$|\psi_2^-\rangle$ の4つである。

また，$S=1/2$ で $(M_L, M'_L)=(-1,-1)$ について，式(116) ~ (119)と同様に反対称関数(Δ_u)を作ると，

$$\bigcirc \quad |\psi_5^+\rangle = 2|-1\ 1/2;-1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=1) \tag{133}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_6^+\rangle = |-1\ 1/2;-1\ -1/2\rangle + |-1\ -1/2;-1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{134}$$

$$|\psi_7^+\rangle = |-1\ -1/2;-1\ 1/2\rangle + |-1\ 1/2;-1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{135}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_8^+\rangle = 2|-1\ -1/2;-1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=-1) \tag{136}$$

となる。さらに，式(120) ~ (123)と同様に対称関数(Δ_g)を作ると，

$$|\psi_5^-\rangle = 0 \tag{137}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_6^-\rangle = |-1\ 1/2;-1\ -1/2\rangle - |-1\ -1/2;-1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{138}$$

$$|\psi_7^-\rangle = |-1\ -1/2;-1\ 1/2\rangle - |-1\ 1/2;-1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{139}$$

$$|\psi_8^-\rangle = 0 \tag{140}$$

---

[1] 「$M_L = M'_L$ であれば $\Lambda=$(偶数) 」であるが，「$\Lambda=$(偶数) であれば $M_L = M'_L$ 」ではない。$\Lambda=$(偶数) でも $M_L \neq M'_L$ となる場合はある(例： $(M_L, M'_L)=(\pm 3, \mp 1)$ は $\Lambda=2$ である)。

[2] 左辺の関数記号が case (a)と同じであるが，式の種類と個数をわかりやすくするためであり，同じ関数記号であっても case ごとに右辺は異なる。

となる。式(125)～(132)について述べたのと同様の理由により$|\psi_7^+\rangle$と$|\psi_7^-\rangle$が除外されるので，分子のtermを構成する関数は○を付けた$|\psi_5^+\rangle$，$|\psi_6^+\rangle$，$|\psi_8^+\rangle$，$|\psi_6^-\rangle$の4つである。したがって，分子全体で8個の関数で構成されるΔ状態($\Lambda=|M_L+M'_L|=2$)が生じる。case (a) ($M_L\neq M'_L$)では$2\times2\times(2S+1)^2=16$個の関数から${}^3\Pi_g$と${}^3\Pi_u$および${}^1\Pi_g$と${}^1\Pi_u$が同数ずつ形成されたが，case (b) ($M_L=M'_L$)では半分の$2\times(2S+1)^2=8$個の関数からtermが形成される点が大きな相違点である[1]。その結果，case (b)では，どのS_mでもg対称のtermとu対称のtermが同数生じることはできず，S_mに依存してg対称かu対称のいずれかになる。上記の例では，○を付けた関数のS_Zから，

$$|\psi_1^+\rangle,|\psi_2^+\rangle,|\psi_4^+\rangle,|\psi_5^+\rangle,|\psi_6^+\rangle,|\psi_8^+\rangle \longrightarrow {}^3\Delta_u \tag{141}$$

$$|\psi_2^-\rangle,|\psi_6^-\rangle \longrightarrow {}^1\Delta_g \tag{142}$$

となるから，$S_m=1$(3重項)はu対称，$S_m=0$(1重項)はg対称となる。$S=1/2$の場合の具体的な関数を使ってtermを決めたが，一般的に$S_m=2S,2S-1,\cdots,1,0$について具体的な関数を扱うのは非常に手間がかかる($S=1$では$2\times(2S+1)^2=18$個，$S=3/2$では$2\times(2S+1)^2=32$個の関数を扱わなければならない)。$M_L=M'_L$について正攻法で進めるならば，たとえば，上記の8個の関数を基底関数として演算子$\hat{\boldsymbol{S}}^2$の固有関数(と固有値)を決定し，固有値(S_m,S_Z)をもつ関数ごとにg, u対称性を決定すべきである。しかし，現在の目的は固有関数(のあらわな形)を得ることではなく，形成されるtermおよびその個数を決定することであるから，固有値(S_m,S_Z)をもつ関数のg, u対称性がわかればよい。(そんな都合のいい方法があるのだろうかと思ってしまうが[2])Pechukasと Zareは文献5で次式を示した(証明は**付録4-4**参照)。

$$\boxed{i\,|S_m,S_Z\rangle=(-1)^{S_m}\,|S_m,S_Z\rangle} \quad (M_L=M'_L) \tag{143}$$

上式に従うと，$M_L=M'_L\neq0$から生じる$\Lambda=$(偶数)のtermはS_mが偶数か奇数かに依存し，

$$\boxed{M_L=M'_L\neq0\text{から生じる}\Lambda=\text{(偶数)のterm}：S_m=\begin{cases}\text{(偶数)}\rightarrow{}^1\Lambda_g,\,{}^5\Lambda_g,\cdots\\ \text{(奇数)}\rightarrow{}^3\Lambda_u,\,{}^7\Lambda_u,\cdots\end{cases}} \tag{144}$$

となる[3]。形成されるtermのg, u対称性は元の2原子のLには依存しないので，$S_m=0,1,2,3$について式(144)を具体的に表すと，

---

[1] 関数の数の2倍の相違は，case (a)の場合，(M_L,M'_L)と(M'_L,M_L)があるのに対し，case (b)では(M_L,M_L)しかないからである。たとえば，$L=2$の場合，$M_L=2,1,0,-1,-2$であり，case (a)では(M_L,M'_L) = $(2,0)$，$(0,2)$，$(-2,0)$，$(0,-2)$から$\Lambda=2$が生じるが，case (b)では$(1,1)$，$(-1,-1)$から$\Lambda=2$が生じる。

[2] 筆者の正直な感想です。

[3] Sが整数でも半整数でもS_mは整数であるから，スピン多重度$2S_m+1$は必ず奇数になる。

$$S_{\mathrm{m}}=\begin{cases} 0\to {}^1\Delta_{\mathrm{g}},\ {}^1\Gamma_{\mathrm{g}},\ {}^1\mathrm{I}_{\mathrm{g}},\ {}^1\Lambda_{\mathrm{g}},\ {}^1\mathrm{N}_{\mathrm{g}},\cdots \\ 1\to {}^3\Delta_{\mathrm{u}},\ {}^3\Gamma_{\mathrm{u}},\ {}^3\mathrm{I}_{\mathrm{u}},\ {}^3\Lambda_{\mathrm{u}},\ {}^3\mathrm{N}_{\mathrm{u}},\cdots \\ 2\to {}^5\Delta_{\mathrm{g}},\ {}^5\Gamma_{\mathrm{g}},\ {}^5\mathrm{I}_{\mathrm{g}},\ {}^5\Lambda_{\mathrm{g}},\ {}^5\mathrm{N}_{\mathrm{g}},\cdots \\ 3\to {}^7\Delta_{\mathrm{u}},\ {}^7\Gamma_{\mathrm{u}},\ {}^7\mathrm{I}_{\mathrm{u}},\ {}^7\Lambda_{\mathrm{u}},\ {}^7\mathrm{N}_{\mathrm{u}},\cdots \end{cases} \tag{145}$$

となる。なお，term 記号ごとの Λ の値は $\Delta(=2)$，$\Gamma(=4)$，$\mathrm{I}(=6)$，$\Lambda(=8)$，$\mathrm{N}(=10)$ である。

▶ case (c)： $M_L=-M_L'$ （$\Lambda=|M_L+M_L'|=0$ (Σ 状態)）

再び具体例で考えよう。$S=1/2$ のとき，$(M_L,M_L')=(1,-1)$ と $(-1,1)$ から，$\Lambda=|M_L+M_L'|=0\,(\Sigma)$の反対称関数($\Sigma_{\mathrm{u}}$)として，

$$|\psi_1^+\rangle=|1\ 1/2;-1\ 1/2\rangle+|-1\ 1/2;1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=1) \tag{146}$$

$$|\psi_2^+\rangle=|1\ 1/2;-1\ -1/2\rangle+|-1\ -1/2;1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{147}$$

$$|\psi_3^+\rangle=|1\ -1/2;-1\ 1/2\rangle+|-1\ 1/2;1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{148}$$

$$|\psi_4^+\rangle=|1\ -1/2;-1\ -1/2\rangle+|-1\ -1/2;1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=-1) \tag{149}$$

および対称関数(Σ_{g})として

$$|\psi_1^-\rangle=|1\ 1/2;-1\ 1/2\rangle-|-1\ 1/2;1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=1) \tag{150}$$

$$|\psi_2^-\rangle=|1\ 1/2;-1\ -1/2\rangle-|-1\ -1/2;1\ 1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{151}$$

$$|\psi_3^-\rangle=|1\ -1/2;-1\ 1/2\rangle-|-1\ 1/2;1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=0) \tag{152}$$

$$|\psi_4^-\rangle=|1\ -1/2;-1\ -1/2\rangle-|-1\ -1/2;1\ -1/2\rangle \qquad (S_Z=-1) \tag{153}$$

が生じる。S_Z の構成から，term として

$$|\psi_1^+\rangle,|\psi_2^+\rangle,|\psi_3^+\rangle,|\psi_4^+\rangle \longrightarrow {}^1\Sigma_{\mathrm{u}},\ {}^3\Sigma_{\mathrm{u}} \tag{154}$$

$$|\psi_1^-\rangle,|\psi_2^-\rangle,|\psi_3^-\rangle,|\psi_4^-\rangle \longrightarrow {}^1\Sigma_{\mathrm{g}},\ {}^3\Sigma_{\mathrm{g}} \tag{155}$$

が得られるが，Σ 状態の場合は g, u 対称性だけでなく，鏡映対称性(Σ^+,Σ^-)も決定しなければならないので，核間軸を含む面での鏡映操作 σ_{v} による関数の変化を知る必要がある。角運動量は軸性ベクトルであり，角運動量の核間軸方向の射影成分は操作 σ_{v} により逆符号になる(逆方向を向く)から，

$$\sigma_{\mathrm{v}}\,|M_L M_S,-M_L M_S'\rangle=|-M_L M_S,M_L M_S'\rangle \tag{156}$$

となる[1]。操作 σ_{v} を上記の8個の関数に作用させると，

[1] (本付録では)電子の軌道角運動量は分子固定座標について量子化されており，スピン角運動量は空間固定座標について量子化されている(スピン-軌道相互作用を無視している)。

$$\sigma_v|\psi_1^+\rangle = |\psi_1^+\rangle \tag{157}$$

$$\sigma_v|\psi_4^+\rangle = |\psi_4^+\rangle \tag{158}$$

$$\sigma_v|\psi_1^-\rangle = -|\psi_1^-\rangle \tag{159}$$

$$\sigma_v|\psi_4^-\rangle = -|\psi_4^-\rangle \tag{160}$$

が得られるが，$|\psi_2^+\rangle$，$|\psi_3^+\rangle$，$\psi_2^-\rangle$，$|\psi_3^-\rangle$については操作σ_vに対する対称(+), 反対称(–)を判定できない[1]。ただ，S_Zの値から，$|\psi_1^+\rangle$と$|\psi_4^+\rangle$および$|\psi_1^-\rangle$と$|\psi_4^-\rangle$が$S_m = 1$(3重項)に含まれることがわかるので，式(154)と式(155)の4つの term のうち，3重項については，$^3\Sigma_u^+$と$^3\Sigma_g^-$であると判断できる。しかし，$^1\Sigma_g$と$^1\Sigma_u$については鏡映対称性を決めることができない。そこで，具体的な関数を扱うのではなく，より汎用な方法でアプローチする。

反転操作iと鏡映操作σ_vそれぞれがΣ状態に作用すると

$$i|\Sigma_g\rangle = |\Sigma_g\rangle \tag{161}$$

$$i|\Sigma_u\rangle = -|\Sigma_u\rangle \tag{162}$$

および

$$\sigma_v|\Sigma^+\rangle = |\Sigma^+\rangle \tag{163}$$

$$\sigma_v|\Sigma^-\rangle = -|\Sigma^-\rangle \tag{164}$$

となるから，iとσ_vの連続操作[2]($\sigma_v i$)が4種のΣ状態に作用した結果として，

$$\sigma_v i|\Sigma_g^+\rangle = \sigma_v|\Sigma_g^+\rangle = |\Sigma_g^+\rangle \tag{165}$$

$$\sigma_v i|\Sigma_u^+\rangle = \sigma_v(-|\Sigma_u^+\rangle) = -|\Sigma_u^+\rangle \tag{166}$$

$$\sigma_v i|\Sigma_g^-\rangle = \sigma_v|\Sigma_g^-\rangle = -|\Sigma_g^-\rangle \tag{167}$$

$$\sigma_v i|\Sigma_u^-\rangle = \sigma_v(-|\Sigma_u^-\rangle) = |\Sigma_u^-\rangle \tag{168}$$

を得る。したがって，$|\Sigma_g^+\rangle$と$|\Sigma_u^-\rangle$は操作$\sigma_v i$に対して対称(不変)，$|\Sigma_u^+\rangle$と$|\Sigma_u^-\rangle$は操作$\sigma_v i$に対して反対称(逆符号)である。関数$|M_L M_S, -M_L M_S'\rangle$に$\sigma_v i$を作用させると，式(97)および式(156)により，

$$\sigma_v i|M_L M_S, -M_L M_S'\rangle = \sigma_v(-1)^{2S}|-M_L M_S', M_L M_S\rangle \tag{169}\text{-1}$$

$$= (-1)^{2S}|M_L M_S', -M_L M_S\rangle \tag{169}\text{-2}$$

となり，結果的にM_SとM_S'が交換した形になる。この挙動(＝M_SとM_S'の交換)は，case (b)

---

[1] この結果は関数$|\psi_2^+\rangle$，$|\psi_3^+\rangle$，$\psi_2^-\rangle$，$|\psi_3^-\rangle$が操作σ_vの固有関数ではないことを意味している。正しい対称性をもたない関数に不備があると考えがちであるが，電子の全軌道角運動量の分子の核間軸方向の成分$M_L + M_L'$を与える演算子L_zと鏡映操作σ_vが可換でないことが原因である。$|\psi_2^+\rangle$，$|\psi_3^+\rangle$，$\psi_2^-\rangle$，$|\psi_3^-\rangle$はすべて演算子L_zについて固有値0をもつ固有関数である。

[2] 連続操作を AB と記す場合，AB の右に被作用関数を書くので，B を先に作用させてから A を作用させる。

で扱った $M_L = M'_L$ の関数 $|M_L M_S, M_L M'_S\rangle$ に反転操作 i を作用させた結果

$$i|M_L M_S, M_L M'_S\rangle = (-1)^{2S}|M_L M'_S, M_L M_S\rangle \tag{170}$$

と同じである。つまり，$M_L = -M'_L$ の関数 $|M_L M_S, -M_L M'_S\rangle$ の操作 $\sigma_v i$ に対する挙動(対称・反対称)と $M_L = M'_L$ の関数 $|M_L M_S, M_L M'_S\rangle$ の操作 i に対する挙動が同じであるから，関数 $|M_L M_S, -M_L M'_S\rangle$ からなる式(146) ~ (153)を基底関数として形成される (S_m, S_Z) をもつ関数の対称・反対称を case (b)の式(143)により判定することができる(朗報！)。式(143)によれば，$S_m =$(偶数) の場合は対称(不変)であり，$\sigma_v i$ を作用させた結果が対称(不変)な term は Σ_g^+ (式(165)) と Σ_u^- (式(168))であるから，鏡映対称性を決定できなくて困っていた1重項($S_m = 0$)の ${}^1\Sigma_g$ と ${}^1\Sigma_u$ が ${}^1\Sigma_g^+$ と ${}^1\Sigma_u^-$ と決定できる。$S_m =$(奇数) の場合は反対称(逆符号)であり，$\sigma_v i$ を作用させた結果が反対称(逆符号)な term は Σ_u^+ (式(166)) と Σ_g^- (式(167))であるから，具体的な関数で得られた結果同様に，3重項($S_m = 1$) は ${}^3\Sigma_u^+$ および ${}^3\Sigma_g^-$ となる。したがって，$(M_L, M'_L) = (1, -1)$ と $(-1, 1)$ から生じるΣ状態は ${}^1\Sigma_g^+$，${}^1\Sigma_u^-$，${}^3\Sigma_u^+$，${}^3\Sigma_g^-$ である。ここでは具体的に $(M_L, M'_L) = (1, -1)$ と $(-1, 1)$ で考えたが，式(143)が S_m にのみ依存し，L (従って M_L)に依存しないので，式(144)および式(145)のΣ状態バージョンとして，

$$M_L = -M'_L \neq 0 \text{から生じる} \Lambda = 0\,(\Sigma\text{状態})\text{のterm}：S_m = \begin{cases} 0 \to {}^1\Sigma_g^+,\ {}^1\Sigma_u^- \\ 1 \to {}^3\Sigma_g^-,\ {}^3\Sigma_u^+ \\ 2 \to {}^5\Sigma_g^+,\ {}^5\Sigma_u^- \\ 3 \to {}^7\Sigma_g^-,\ {}^7\Sigma_u^+ \\ \vdots \qquad \vdots \end{cases} \tag{171}$$

が得られる。

▶ case (d)： $M_L = M'_L = 0$ $(\Lambda = |M_L + M'_L| = 0\,(\Sigma\text{状態}))$

最後に $M_L = M'_L = 0$ から生じるΣ状態について考えよう。$S = 1/2$ のとき，$(M_L, M'_L) = (0, 0)$ から，$\Lambda = |M_L + M'_L| = 0\,(\Sigma)$ の反対称関数(Σ_u)として，

$$\bigcirc \quad |\psi_1^+\rangle = 2|0\ 1/2; 0\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 1) \tag{172}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_2^+\rangle = |0\ 1/2; 0\ -1/2\rangle + |0\ -1/2; 0\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{173}$$

$$|\psi_3^+\rangle = |0\ -1/2; 0\ 1/2\rangle + |0\ 1/2; 0\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{174}$$

$$\bigcirc \quad |\psi_4^+\rangle = 2|0\ -1/2; 0\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = -1) \tag{175}$$

と対称関数(Σ_g)として

$$|\psi_5^-\rangle = 0 \tag{176}$$

○ $$|\psi_6^-\rangle = |0\ 1/2;0\ -1/2\rangle - |0\ -1/2;0\ 1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{177}$$

$$|\psi_7^-\rangle = |0\ -1/2;0\ 1/2\rangle - |0\ 1/2;0\ -1/2\rangle \qquad (S_Z = 0) \tag{178}$$

$$|\psi_8^-\rangle = 0 \tag{179}$$

が生じる。$|\psi_2^+\rangle$ と $|\psi_3^+\rangle$ は同じであり，$|\psi_6^-\rangle$ と $|\psi_7^-\rangle$ は符号が異なるのみであるから，残るのは○を付けた $|\psi_1^+\rangle$，$|\psi_2^+\rangle$，$|\psi_4^+\rangle$，$|\psi_6^-\rangle$ の4つである。S_Z の構成から，term として

$$|\psi_1^+\rangle, |\psi_2^+\rangle, |\psi_4^+\rangle \longrightarrow {}^3\Sigma_u \tag{180}$$

$$|\psi_6^-\rangle \longrightarrow {}^1\Sigma_g, \tag{181}$$

が得られる。鏡映対称性については，

$$\sigma_v |\psi_1^+\rangle = |\psi_1^+\rangle \tag{182}$$

$$\sigma_v |\psi_4^+\rangle = |\psi_4^+\rangle \tag{183}$$

つまり，$|\psi_1^+\rangle$ と $|\psi_4^-\rangle$ が対称であるから($|\psi_2^+\rangle$ と $|\psi_6^-\rangle$ は判定不可)，3重項は ${}^3\Sigma_u^+$ である。本 case の場合も，具体的な関数では1重項の鏡映対称性を決定できないが，case (b)の式(143)の適用条件 $M_L = M_L'$ は $M_L = M_L' = 0$ を排除していないから，case (c)で示したように，式(143)の結果は連続操作 $\sigma_v i$ の結果に等しい。したがって，$S_m = 0$ (1重項)の Σ_g は $\sigma_v i$ の結果が対称(式(165))であるから ${}^1\Sigma_g^+$ となる。$M_L = M_L' = 0$ の場合は Σ^+ 状態しか生じないから，式(171)の Σ^+ だけを適用すると考えてもよい。以上より，

$$M_L = M_L' = 0 \text{から生じる} \Lambda = 0\ (\Sigma \text{状態}) \text{の} \mathrm{term}: S_m = \begin{cases} 0 \to {}^1\Sigma_g^+ \\ 1 \to {}^3\Sigma_u^+ \\ 2 \to {}^5\Sigma_g^+ \\ 3 \to {}^7\Sigma_u^+ \\ \vdots \quad \vdots \end{cases} \tag{184}$$

が得られる。式(184)は表6の ${}^{2S+1}\mathrm{S} + {}^{2S+1}\mathrm{S}$ 系に一致している[1]。文献5の導出法も M_L と M_L' の関係で分類するという点では本文に示した文献12の方法に似ているが[2]，文献5の方法では準電子という概念は不要であり，電子波動関数の対称性を判定する際に球面調和関数を直接扱

[1] §0で紹介した，筆者が昔作った“おまじないのようなルール”は，${}^{2S+1}\mathrm{S} + {}^{2S+1}\mathrm{S}$ については正しかったといえる。(笑)

[2] 同じ結果(term)を導出するのであるから，類似した部分があるのは当然である。

う必要がないので，よりシンプルな導出法となっている。

付録4-2. 具体例(^{2}P + ^{2}P 系)

$L=1$，$S=1/2$ より $M_L=1,0,-1$ および $M_S=1/2,-1/2$ であり，全体で $(2L+1)^2(2S+1)^2 = 9\times4=36$ 個の状態から term が形成される。Λ ごとに (M_L, M_L') から生じる term をまとめると表7になり，表4および表6の^{2}P + ^{2}P 系と一致する。なお，^{1}P + ^{1}P 系については S_m が0のみであるから，表7から3重項の term を削除すればよい。

表7. ^{2}P + ^{2}P 系で生じる分子の term

Λ	(M_L, M_L')	case	分子の term	適用式
2	$(\pm1, \pm1)$	(b)	$^1\Delta_\mathrm{g}$, $^3\Delta_\mathrm{u}$	式(144)
1	$(\pm1, 0)$ $(0, \pm1)$	(a)	$^1\Pi_\mathrm{g}$, $^1\Pi_\mathrm{u}$, $^3\Pi_\mathrm{g}$, $^3\Pi_\mathrm{u}$	式(124)
0	$(\pm1, \mp1)$	(c)	$^1\Sigma_\mathrm{g}^+$, $^1\Sigma_\mathrm{u}^-$ $^3\Sigma_\mathrm{g}^-$, $^3\Sigma_\mathrm{u}^+$	式(171)
	$(0, 0)$	(d)	$^1\Sigma_\mathrm{g}^+$, $^3\Sigma_\mathrm{u}^+$	式(184)

付録4-3. 具体例(^{3}D + ^{3}D 系)

$L=2$, $S=1$ より $M_L=2,1,0,-1,-2$ および $M_S=1,0,-1$ であり,全体で $(2L+1)^2(2S+1)^2$ = $25\times9=225$ 個の状態から term が形成される。Λ ごとに (M_L, M_L') から生じる term をまとめると表8になり，表6の^{3}D + ^{3}D 系と一致する。なお，表8から5重項を除くと^{2}D + ^{2}D 系になり，さらに5重項と3重項を除くと^{1}D + ^{1}D 系になる。また，表6と表8の比較から，$^{2S+1}L + {}^{2S+1}L$ 系はSが $S-1/2, S-1, S-3/2, \cdots, 1/2, 0$ およびLが $L-1, L-2, \cdots, 1, 0$ の場合を含んでいることがわかる。したがって，$^{2S+1}L + {}^{2S+1}L$ から生じる term を知れば，それより S と L が小さい場合に生じる term を容易に得ることができる。

表8. ^{3}D + ^{3}D 系で生じる分子の term

Λ	(M_L, M_L')	case	分子の term	適用式
4	$(\pm2, \pm2)$	(b)	$^1\Gamma_g$, $^3\Gamma_u$, $^5\Gamma_g$	式(144)
3	$(\pm2, \pm1)$ $(\pm1, \pm2)$	(a)	$^1\Phi_g$, $^1\Phi_u$, $^3\Phi_g$, $^3\Phi_u$, $^5\Phi_g$, $^5\Phi_u$	式(124)
2	$(\pm2, 0)$ $(0, \pm2)$	(a)	$^1\Delta_g$, $^1\Delta_u$, $^3\Delta_g$, $^3\Delta_u$, $^5\Delta_g$, $^5\Delta_u$	式(124)
	$(\pm1, \pm1)$	(b)	$^1\Delta_g$, $^3\Delta_u$, $^5\Delta_g$	式(144)
1	$(\pm2, \mp1)$ $(\mp1, \pm2)$	(a)	$^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$	式(124)
	$(\pm1, 0)$ $(0, \pm1)$	(a)	$^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$	式(124)
0	$(\pm2, \mp2)$	(c)	$^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_u^-$	式(171)
	$(\pm1, \mp1)$	(c)	$^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_u^-$	式(171)
	$(0, 0)$	(d)	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$	式(184)

付録4-4. 式(143)の証明

付録4-1の式(143)

$$i\,|S_{\mathrm{m}}, S_Z\rangle = (-1)^{S_{\mathrm{m}}}\,|S_{\mathrm{m}}, S_Z\rangle \qquad (M_L = M'_L) \tag{185}$$

は，case (b), (c), (d)での，反転操作 i に対する対称関数(g)と反対称関数(u)のカウントに重要な役割を果たしているが，**付録4-1**では天下り的に利用しただけなので，本付録で(数学的帰納法による)証明を記す[1]。数学的帰納法というと，多くの場合，パラメータ n で表される命題(式)について，$n=1$ のとき成り立つことを示し，$n=k$ で成り立つと仮定して $n=k+1$ でも成り立てば，すべての n について命題が成立することを証明する方法であるが，式(143)については後退帰納法的に $S_Z = 2S$ から始め，$S_Z = 2S-1$ で成り立つとすると $S_Z = 2S-2$ でも成り立つことを示す。

最初に，$S_Z = 2S$ の場合，$S_{\mathrm{m}} = 2S$ であり，$M_S = M'_S = S$ であるから，状態は1つであり，対応する関数は

$$|S_{\mathrm{m}} = 2S, S_Z = 2S\rangle = |M_L\ S; M_L\ S\rangle \tag{186}$$

となる。式(186)に反転操作を作用させると，式(97)を適用して，

$$i\,|S_{\mathrm{m}} = 2S, S_Z = 2S\rangle = i\,|M_L\ S; M_L\ S\rangle \tag{187-1}$$

$$= (-1)^{2S}\,|M_L\ S; M_L\ S\rangle \tag{187-2}$$

$$= (-1)^{S_{\mathrm{m}}}\,|S_{\mathrm{m}} = 2S, S_Z = 2S\rangle \tag{187-3}$$

となるから，$S_Z = 2S$ のとき式(185)が成り立つ。

$S_Z = 2S-1$ の場合は，$|S_{\mathrm{m}}, S_Z\rangle$ として2つの状態

$$|S_{\mathrm{m}} = 2S, S_Z = 2S-1\rangle \tag{188}$$

$$|S_{\mathrm{m}} = 2S-1, S_Z = 2S-1\rangle \tag{189}$$

がある。式(188)と式(189)について式(185)が成り立つとすると，

$$i\,|S_{\mathrm{m}} = 2S, S_Z = 2S-1\rangle = (-1)^{2S}\,|S_{\mathrm{m}} = 2S, S_Z = 2S-1\rangle \tag{190}$$

および

$$i\,|S_{\mathrm{m}} = 2S-1, S_Z = 2S-1\rangle = (-1)^{2S-1}\,|S_{\mathrm{m}} = 2S-1, S_Z = 2S-1\rangle \tag{191}$$

となる。式(190)と式(191)は右辺の係数が互いに逆符号($(-1)^{2S-1} = -(-1)^{2S}$)であるから，反転操作に対して一方が対称(g)であり，他方が反対称(u)である(g, u 対称の対応は S が整数か半整数かに依存して変わる)。また，2つの状態(式(188), (189))を構成する関数 $|M_L\ S; M_L\ S-1\rangle$ と $|M_L\ S-1; M_L\ S\rangle$ は縮重しているから，+と−による線形結合

$$|\psi^{+}\rangle = |M_L\ S; M_L\ S-1\rangle + |M_L\ S-1; M_L\ S\rangle \tag{192}$$

[1] 文献5が示している証明にしたがって説明する。

$$|\psi^-\rangle = |M_L\ S-1; M_L\ S\rangle - |M_L\ S; M_L\ S-1\rangle \tag{193}$$

が $S_Z = 2S-1$ の状態を構成する関数である。反転操作に対して，式(192)と式(193)のうち一方が対称(g)であり，他方が反対称(u)であるから，式(190)と式(191)で判定した g 対称と u 対称の数と一致している。

$S_Z = 2S-2$ の場合，$|S_\mathrm{m}, S_Z\rangle$ として3つの状態

$$|S_\mathrm{m} = 2S, S_Z = 2S-2\rangle \tag{194}$$

$$|S_\mathrm{m} = 2S-1, S_Z = 2S-2\rangle \tag{195}$$

$$|S_\mathrm{m} = 2S-2, S_Z = 2S-2\rangle \tag{196}$$

がある。式(194)～(196)に式(185)を適用すると，

$$i|S_\mathrm{m} = 2S, S_Z = 2S-2\rangle = (-1)^{2S}|S_\mathrm{m} = 2S, S_Z = 2S-2\rangle \tag{197}$$

$$i|S_\mathrm{m} = 2S-1, S_Z = 2S-2\rangle = (-1)^{2S-1}|S_\mathrm{m} = 2S-1, S_Z = 2S-2\rangle \tag{198}$$

$$i|S_\mathrm{m} = 2S-2, S_Z = 2S-2\rangle = (-1)^{2S-2}|S_\mathrm{m} = 2S-2, S_Z = 2S-2\rangle \tag{199}$$

となり，$(-1)^{2S-1} = -(-1)^{2S}$ および $(-1)^{2S-2} = (-1)^{2S}$ であるから，反転操作に対して式(194)と式(196)が同じ対称性をもち，式(195)は逆の対称性をもつ。たとえば，S が整数のとき，式(194)と式(196)が g 対称であり，式(195)が u 対称である。また，3つの関数(式(194), (195), (196))を構成する関数は $|M_L\ S; M_L\ S-2\rangle$，$|M_L\ S-2; M_L\ S\rangle$ および $|M_L\ S-1; M_L\ S-1\rangle$ であり，前者2つは縮重しているから+と−で線形結合される。したがって，次の3つが $S_Z = 2S-2$ の状態を構成する関数である。

$$|\psi^+\rangle = |M_L\ S; M_L\ S-2\rangle + |M_L\ S-2; M_L\ S\rangle \tag{200}$$

$$|\psi^-\rangle = |M_L\ S; M_L\ S-2\rangle - |M_L\ S-2; M_L\ S\rangle \tag{201}$$

$$|M_L\ S-1; M_L\ S-1\rangle \tag{202}$$

式(200)と式(201)のうち一方が反転操作に対して対称(g)であれば他方が反対称(u)である。また，式(202)は反転操作に対して式(97)より，

$$i|M_L\ S-1; M_L\ S-1\rangle = (-1)^{2S}|M_L\ S-1; M_L\ S-1\rangle \tag{203}$$

となる。S が偶数であれば，式(200)は g 対称，式(201)は u 対称，式(202)は(式(203)より)g 対称となり，式(197)～(199)にもとづく結果に一致する。なお，式(200)～(202)は演算子 $\hat{S}_Z$ の固有関数(固有値 $S_Z = 2S-2$)であるが，すべてが $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数ではない。$\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数は3つの関数から線形結合により形成されるが[1]，線形結合前後で反転操作に対する対称関数(g)と反対称関数(u)の数は変わらない[2]。

---

[1] 別の表現をすると，3つの関数による演算子 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の演算子行列を対角化すれば $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数が得られる。

[2] 同じ対称性(g, u)の関数同士しか線形結合されないので，2つの対称(g)関数か2つの反対称(u)関数が線形結合され，残りの1つはそれ自身が演算子 $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数となる。言い換えると，3つの関数による $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の演算子行列は3行3列であるが，2行2列と1行1列に block out され，2行2列の行列を構成する関数同士が線形結合され $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ の固有関数

上記の記述を具体例に適用してみよう。$S=0$ の場合，$S_{\mathrm{m}}=0$ (1重項)のみであるから，$S_Z=2S=0$ である。状態は1つで

$$|S_{\mathrm{m}}=0,S_Z=0\rangle=|M_L\,0;M_L\,0\rangle \tag{204}$$

であるから，式(187)より

$$i\,|S_{\mathrm{m}}=0,S_Z=0\rangle=(-1)^0\,|S_{\mathrm{m}}=0,S_Z=0\rangle \qquad \text{(g 対称)} \tag{205}$$

および式(97)より

$$i\,|M_L\,0;M_L\,0\rangle=(-1)^0\,|M_L\,0;M_L\,0\rangle \tag{206}$$

となるので g 対称である。

$S=1/2$ の場合は $S_{\mathrm{m}}=1,0$ であるから3重項と1重項が生じる(総状態数は4)。$S_Z=2S=1$ の状態は $S_{\mathrm{m}}=1$ から生じ，状態は1つで

$$|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=1\rangle=|M_L\ 1/2;M_L\ 1/2\rangle \tag{207}$$

であるから，式(187)より

$$i\,|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=1\rangle=(-1)^1\,|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=1\rangle \qquad \text{(u 対称)} \tag{208}$$

および式(97)より

$$i\,|M_L\ 1/2;M_L\ 1/2\rangle=(-1)^1\,|M_L\ 1/2;M_L\ 1/2\rangle \tag{209}$$

となるので u 対称である。$S_Z=2S-1=0$ の状態には $|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=0\rangle$ と $|S_{\mathrm{m}}=0,S_Z=0\rangle$ があり，それぞれに式(185)を適用すると，

$$i\,|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=0\rangle=(-1)^1\,|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=0\rangle \qquad \text{(u 対称)} \tag{210}$$

$$i\,|S_{\mathrm{m}}=0,S_Z=0\rangle=(-1)^0\,|S_{\mathrm{m}}=0,S_Z=0\rangle \qquad \text{(g 対称)} \tag{211}$$

となる。また，$S_Z=0$ を構成する関数は $|M_L\,1/2;M_L\,-1/2\rangle$ と $|M_L\,-1/2;M_L\,1/2\rangle$ の線形結合

$$|\psi^+\rangle=|M_L\,1/2;M_L\,-1/2\rangle+|M_L\,-1/2;M_L\,1/2\rangle \tag{212}$$

$$|\psi^-\rangle=|M_L\,1/2;M_L\,-1/2\rangle-|M_L\,-1/2;M_L\,1/2\rangle \tag{213}$$

であり，S が半整数であるから，式(107)より，$|\psi^+\rangle$ が u 対称，$|\psi^-\rangle$ が g 対称である(g 対称と u 対称が1つずつ存在するのは式(206), (207)と同じ)。$S_Z=2S-2=-1$ の状態は1つで

$$|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=-1\rangle=|M_L\,-1/2;M_L\,-1/2\rangle \tag{214}$$

であるから，式(185)より，

$$i\,|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=-1\rangle=(-1)^1\,|S_{\mathrm{m}}=1,S_Z=-1\rangle \qquad \text{(u 対称)} \tag{215}$$

および式(97)より

となる。

$$i\,|M_L\ -1/2;M_L\ -1/2\rangle=(-1)^1\,|M_L\ -1/2;M_L\ -1/2\rangle \tag{216}$$

となるので u 対称である。

$S=1$ の場合は $S_{\rm m}=2,1,0$ であるから5重項，3重項，1重項が生じる(総状態数は9)。$S_Z=2S=2$ の状態は $S_{\rm m}=2$ から生じ，状態は1つで

$$|S_{\rm m}=2,S_Z=2\rangle=|M_L\ 1;M_L\ 1\rangle \tag{217}$$

であるから，式(187)より

$$i\,|S_{\rm m}=2,S_Z=2\rangle=(-1)^2\,|S_{\rm m}=2,S_Z=2\rangle \qquad \text{(g 対称)} \tag{218}$$

および式(97)より

$$i\,|M_L\ 1;M_L\ 1\rangle=(-1)^2\,|M_L\ 1;M_L\ 1\rangle \tag{219}$$

となるので g 対称である。$S_Z=2S-1=1$ の状態には $|S_{\rm m}=2,S_Z=1\rangle$ と $|S_{\rm m}=1,S_Z=1\rangle$ があり，それぞれ，式(185)より，

$$i\,|S_{\rm m}=2,S_Z=1\rangle=(-1)^2\,|S_{\rm m}=2,S_Z=1\rangle \qquad \text{(g 対称)} \tag{220}$$

$$i\,|S_{\rm m}=1,S_Z=1\rangle=(-1)^1\,|S_{\rm m}=1,S_Z=1\rangle \qquad \text{(u 対称)} \tag{221}$$

となる。$S_Z=1$ を構成する関数は $|M_L\ 1;M_L\ 0\rangle$ と $|M_L\ 0;M_L\ 1\rangle$ の線形結合

$$|\psi^+\rangle=|M_L\ 1;M_L\ 0\rangle+|M_L\ 0;M_L\ 1\rangle \tag{222}$$

$$|\psi^-\rangle=|M_L\ 1;M_L\ 0\rangle-|M_L\ 0;M_L\ 1\rangle \tag{223}$$

であり，S が整数であるから，式(106)より，$|\psi^+\rangle$ が g 対称，$|\psi^-\rangle$ が u 対称である。$S_Z=2S-2=0$ の状態には $|S_{\rm m}=2,S_Z=0\rangle$，$|S_{\rm m}=1,S_Z=0\rangle$，$|S_{\rm m}=0,S_Z=0\rangle$ があり，式(185)より，

$$i\,|S_{\rm m}=2,S_Z=0\rangle=(-1)^2\,|S_{\rm m}=2,S_Z=0\rangle \qquad \text{(g 対称)} \tag{224}$$

$$i\,|S_{\rm m}=1,S_Z=0\rangle=(-1)^1\,|S_{\rm m}=1,S_Z=0\rangle \qquad \text{(u 対称)} \tag{225}$$

$$i\,|S_{\rm m}=0,S_Z=0\rangle=(-1)^0\,|S_{\rm m}=0,S_Z=0\rangle \qquad \text{(g 対称)} \tag{226}$$

となる。$S_Z=0$ を構成する関数は $|M_L\ 1;M_L\ -1\rangle$，$|M_L\ -1;M_L\ 1\rangle$，$|M_L\ 0;M_L\ 0\rangle$ であり，前2つは線形結合されるから，

$$|\psi^+\rangle=|M_L\ 1;M_L\ -1\rangle+|M_L\ -1;M_L\ 1\rangle \tag{227}$$

$$|\psi^-\rangle=|M_L\ 1;M_L\ -1\rangle-|M_L\ -1;M_L\ 1\rangle \tag{228}$$

$$|M_L\ 0;M_L\ 0\rangle \tag{229}$$

の3つとなる。S が整数であるから，式(106)より，$|\psi^+\rangle$ が g 対称，$|\psi^-\rangle$ が u 対称である。また，$|M_L\ 0;M_L\ 0\rangle$ は式(97)より

$$i\,|M_L\ 0;M_L\ 0\rangle=(-1)^2\,|M_L\ 0;M_L\ 0\rangle \tag{230}$$

となるから g 対称である。$S_Z = 2S-1 = -1$の状態には$|S_\mathrm{m}=2, S_Z=-1\rangle$と$|S_\mathrm{m}=1, S_Z=-1\rangle$があり，それぞれ，式(185)より，

$$i|S_\mathrm{m}=2, S_Z=-1\rangle = (-1)^2 |S_\mathrm{m}=2, S_Z=-1\rangle \qquad \text{(g 対称)} \tag{231}$$

$$i|S_\mathrm{m}=1, S_Z=-1\rangle = (-1)^1 |S_\mathrm{m}=1, S_Z=-1\rangle \qquad \text{(u 対称)} \tag{232}$$

となる。$S_Z=-1$を構成する関数は$|M_L\ 0; M_L\ -1\rangle$と$|M_L\ -1; M_L\ 0\rangle$の線形結合

$$|\psi^+\rangle = |M_L\ 0; M_L\ -1\rangle + |M_L\ -1; M_L\ 0\rangle \tag{233}$$

$$|\psi^-\rangle = |M_L\ 0; M_L\ -1\rangle - |M_L\ -1; M_L\ 0\rangle \tag{234}$$

であり，Sが整数であるから，式(106)より，$|\psi^+\rangle$が g 対称，$|\psi^-\rangle$が u 対称である。最後に，$S_Z = 2S-1 = -2$の状態は$|S_\mathrm{m}=2, S_Z=-2\rangle$のみであり，式(185)より，

$$i|S_\mathrm{m}=2, S_Z=-2\rangle = (-1)^2 |S_\mathrm{m}=2, S_Z=-2\rangle \quad \text{(g 対称)} \tag{235}$$

となるから g 対称である。$S_Z=-2$を構成する関数は$|M_L\ -1; M_L\ -1\rangle$であり，式(97)より

表9. $M_L = M_L'$ ($M_L = M_L' = 0$ を含む)で同じ電子状態の等核2原子から生じる分子の電子状態の g, u 対称性

S	$2S$	$(-1)^{2S}$	S_m	$2S_\mathrm{m}+1$	$(-1)^{S_\mathrm{m}}$	g, u 対称性
0	0	1	0	1	1	g
1/2	1	−1	1	3	−1	u
			0	1	1	g
1	2	1	2	5	1	g
			1	3	−1	u
			0	1	1	g
3/2	3	−1	3	7	−1	u
			2	5	1	g
			1	3	−1	u
			0	1	1	g
2	4	1	4	9	1	g
			3	7	−1	u
			2	5	1	g
			1	3	−1	u
			0	1	1	g

$$i\,|M_L-2;M_L-2\rangle=(-1)^2\,|M_L-2;M_L-2\rangle \tag{236}$$

となるから g 対称である。上記の例を含め， $M_L=M_L'$ で $S=0\sim2$ の場合に生じる等核2原子分子の電子状態の g, u 対称性を表9にまとめる。

付録5. 2原子分子の電子状態(term)決定法 (主に分類(i), (ii)について)

§0で，分類(i), (ii)については文献1の Table 26(p. 318)が利用できると述べたが，その導出過程を無視して機械的に(“How to モノ”的に)利用したのでは，Wigner–Witmer 相関則を理解しないまま同書の Table 28(p. 321)を利用するのと同じことになってしまう。そこで，本付録では，分類(i), (ii)の term 決定に関する解説を記す。実は，Wigner–Witmer 相関則は分類(iii)だけでなく分類(i), (ii)にも深く関係しているが，Herzberg は文献1, p. 316で「Wigner-Witmer は相関則を群論で導出した。本書ではより基礎的な考察にもとづいて導出するが，この方法で導出できない部分については Wigner-Witmer の原著論文を参照してほしい」と述べて，相関則自身を説明していない。本付録では，分類(i), (ii)について可能な限り Wigner–Witmer 相関則を適用しない展開で2原子分子の term を決定する方法を示す。また，2原子から分子を形成する方法以外の term 決定法も紹介する。

文献1がまとめているように，2原子分子の term 決定法には次の3つがある。

I. 2原子結合：2原子の電子状態を組み合わせて分子の term を決定する
II. 融合原子：融合原子(united atom)から2原子分子を形成して term を決定する
III. 分子軌道：分子軌道への可能な電子配置から term を決定する

以下では，方法 I ~ III について，手順と具体例を記す。

I. 2原子結合

方法 I は以下のように分類される。

- I-1. 異核2原子分子
- I-2. 等核2原子分子
  - I-2-a. 2原子が異なる電子状態
  - I-2-b. 2原子が同じ電子状態

I-1. 異核2原子分子(例：^3P_g 状態の原子 A と ^1P_u 状態の原子 B から異核2原子分子 AB を形成)
分子の term を以下の手順[1] ~ [8]により決定する。

[1] 点群間の既約表現の相関表(表10[1])により，それぞれの原子の K_h 点群での軌道角運動量量子数 L_1, L_2 に対応する既約表現が，$C_{\infty v}$ 点群(異核2原子分子)でどういう既約表現に相関するか見出す[2]。

[2] 上記[1]で見出した $C_{\infty v}$ 点群での既約表現同士の直積をとれば[3]，核間軸方向の角運動量量子数 Λ に対応する既約表現が得られる。

[3] 2つの原子のスピン角運動量 $\boldsymbol{S}_1, \boldsymbol{S}_2$ を合成し(＝ベクトル和 $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2$ をとり)，分子の全ス

[1] 表10は文献3, Table 58(p. 574)の $C_{\infty v}$ 点群の抜粋。なお， K_h 点群は原子が属す点群である。
[2] それぞれの原子の電子の軌道角運動量 $\boldsymbol{L}_i$ ($i = 1, 2$)が，2原子を結ぶ核間軸方向の電場により空間量子化されることに対応する。異核2原子分子が属する点群は $C_{\infty v}$ である。
[3] 直積の結果は文献3, Table 57(pp. 570 ~ 573)を参照。

ピン角運動量量子数 S を得る[1]。

[4] 上記[2]の軌道角運動量量子数 Λ と[3]のスピン角運動量量子数 S のすべての組み合わせにより「$^{2S+1}\Lambda$」を作れば，Hund's case (b)に相当する term が得られる。

[5] Hund's case (a)に相当する term を得るには，角運動量 $\boldsymbol{\Lambda}$ と $\boldsymbol{S}$ を結合(coupling)させる[2]。そのために，2重群相関表(表11[3])を用いて，全スピン角運動量量子数 S の $C_{\infty v}$ 点群での既約表現を見出す。

[6] 上記[2]で得た量子数 Λ に対応する既約表現と[5]で得た量子数 S に対応する既約表現の直積をとり，結果の既約表現 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \cdots$ を $\Omega = 0, 1, 2, 3, \cdots$ に置き換えれば量子数 Ω が得られ，term「$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$」となる。

[7] 各原子内でのスピン-軌道相互作用が大きく，($\boldsymbol{L}_i$ ではなく) $\boldsymbol{J}_i = \boldsymbol{L}_i + \boldsymbol{S}_i$ ($i = 1, 2$)の核間軸方向への空間量子化が起こる場合は[4]，各原子内での L-S coupling による全角運動量量子数 J_1, J_2を決定し，ぞれぞれの $C_{\infty v}$ 点群での既約表現を見出す。(**重要注意点**：整数の J_i については表10を利用し，原子の g, u を維持した上で，原子の J_i と K_h 点群の $S_g, S_u, P_g, P_u, \cdots$

表10. K_h 点群と $C_{\infty v}$ 点群の相関

K_h	$C_{\infty v}$
$0_g = S_g$	Σ^+
$0_u = S_u$	Σ^-
$1_g = P_g$	$\Sigma^- + \Pi$
$1_u = P_u$	$\Sigma^+ + \Pi$
$2_g = D_g$	$\Sigma^+ + \Pi + \Delta$
$2_u = D_u$	$\Sigma^- + \Pi + \Delta$
$3_g = F_g$	$\Sigma^- + \Pi + \Delta + \Phi$
$3_u = F_u$	$\Sigma^+ + \Pi + \Delta + \Phi$
$4_g = G_g$	$\Sigma^+ + \Pi + \Delta + \Phi + \Gamma$
$4_u = G_u$	$\Sigma^- + \Pi + \Delta + \Phi + \Gamma$

表11. スピン関数の $C_{\infty v}$ 点群での既約表現

S	$C_{\infty v}$
0	Σ^+
1/2	$E_{1/2}$
1	$\Sigma^- + \Pi$
3/2	$E_{1/2} + E_{3/2}$
2	$\Sigma^+ + \Pi + \Delta$
5/2	$E_{1/2} + E_{3/2} + E_{5/2}$

[1] §2, 付録2, 付録4では2つの原子のスピン角運動量量子数 S が同じなので，分子の全スピン角運動量量子数を S_m で記したが，本付録では2つの原子のスピン角運動量量子数を S_1 と S_2 により区別するので，分子の分子の全スピン角運動量量子数を S で表す。

[2] 文献1はこれを ($\boldsymbol{\Lambda}, \boldsymbol{S}$) coupling と呼んでいるが，実質的には $\boldsymbol{S}$ の核間軸方向の成分 $\boldsymbol{\Sigma}$ と $\boldsymbol{\Lambda}$ の結合(＝合成)であり，新しい角運動量 $\boldsymbol{\Omega} = \boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{\Sigma}$ が生じる。なお，通常，量子数 Λ は正値で扱われ，量子数 Σ は $S, S-1, \cdots, -S+1, -S$ で与えられるから，量子数 Ω は $\Omega = |\pm\Lambda + \Sigma|$ で与えられる。

[3] 表11は文献3, Table 56(p. 569)の $C_{\infty v}$ 点群の抜粋。

[4] 核間軸方向の角運動量として $\boldsymbol{\Omega}$ のみが定義され，$\boldsymbol{\Lambda}$ は定義されない。

の対応($J_i = 0_g, 0_u, 1_g, 1_u, 2_g, 2_u, \cdots \leftrightarrow S_g, S_u, P_g, P_u, D_g, D_u, \cdots$)を適用する。なお，半整数の J_i については表11の S を J_i に置き換えて利用する。)

[8] 上記[7]で得た J_1, J_2の既約表現間の直積をとれば[1]，結果の既約表現 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \cdots$ が $\Omega = 0, 1, 2, 3, \cdots$にあたり，Hund's case (c)に相当する term が得られる。(上記[6]の Ω と同じ結果になる)

以上の手順を具体的なケースに適用してみよう。

▶ $^3P_g + {}^1P_u$ (全状態数： $(3\times3)\times(1\times3) = 27$)

[1] L_1, L_2の $C_{\infty v}$ 点群での既約表現

$$K_h \longrightarrow C_{\infty v} \text{(表10)}$$

$$\text{(原子1)} \quad P_g \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \tag{237}$$

$$\text{(原子2)} \quad P_u \longrightarrow \Sigma^+ + \Pi \tag{238}$$

[2] 上記[1]で得た既約表現間の直積

$$(\Sigma^- + \Pi) \otimes (\Sigma^+ + \Pi) = (\Sigma^- \otimes \Sigma^+) + (\Sigma^- \otimes \Pi) + (\Pi \otimes \Sigma^+) + (\Pi \otimes \Pi) \tag{239-1}$$

$$= \Sigma^- + \Pi + \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) \tag{239-2}$$

$$= \Sigma^+ + \Sigma^-(2) + \Pi(2) + \Delta \tag{239-3}$$

この結果は文献1, Table 26(p. 318)の $P_g + P_u$ の結果と一致している。

[3] $S_1 = 1$, $S_2 = 0$ → 全スピン角運動量量子数 $S = 1$

[4] 上記[2]と[3]の結果を組み合わせる → $^3\Sigma^+ + {}^3\Sigma^-(2) + {}^3\Pi(2) + {}^3\Delta$

[5] 上記[3]で得た S の $C_{\infty v}$ 点群での既約表現(表11)

$$S = 1 \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \tag{240}$$

[6] 上記[2]で得た(軌道の)既約表現と[5]で得た(スピンの)既約表現の直積

$$^3\Sigma^+ : \ \Sigma^+ \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Sigma^- + \Pi \ \rightarrow \ \Omega = 1, \ 0^- \tag{241}$$

$$^3\Sigma^- : \ \Sigma^- \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Sigma^+ + \Pi \ (2 \text{ set}) \ \rightarrow \ \Omega = 1, 1, 0^+, 0^+ \tag{242}$$

$$^3\Pi : \ \Pi \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) \ (2 \text{ set}) \ \rightarrow \ \Omega = 2, 2, 1, 1, 0^+, 0^+, 0^-, 0^- \tag{243}$$

$$^3\Delta : \ \Delta \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Delta + (\Pi + \Phi) \rightarrow \Omega \ = \ 3, 2, 1 \tag{244}$$

まとめると， $\Omega = 3, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 0^+, 0^+, 0^+, 0^+, 0^-, 0^-, 0^-$。

[1] 物理的には角運動量 $\boldsymbol{J}_1$ と $\boldsymbol{J}_2$ の coupling に対応しており，$(\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2)$ coupling と呼ばれる。

[7] 各原子の J_1 と J_2 および既約表現(表10)

$$\text{(原子1)} \quad L_1=1, S_1=1\ \text{(g)} \longrightarrow J_1=\begin{cases} 0_g=S_g \longrightarrow \Sigma^+ \\ 1_g=P_g \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \\ 2_g=D_g \longrightarrow \Sigma^+ + \Pi + \Delta \end{cases} \tag{245}$$

$$\text{(原子2)} \quad L_2=1, S_2=0\ \text{(u)} \longrightarrow J_2=1_u=P_u \longrightarrow \Sigma^+ + \Pi \tag{246}$$

[8] J_1 と J_2 の既約表現の直積

$$J_1=0, J_2=1: \quad \Sigma^+ \otimes (\Sigma^+ + \Pi) = (\Sigma^+ \otimes \Sigma^+) + (\Sigma^+ \otimes \Pi) \tag{247-1}$$

$$= \Sigma^+ + \Pi \ \rightarrow\ \Omega = 1, 0^+ \tag{247-2}$$

$$J_1=1, J_2=1: \quad (\Sigma^- + \Pi) \otimes (\Sigma^+ + \Pi) \tag{248-1}$$

$$= (\Sigma^- \otimes \Sigma^+) + (\Sigma^- \otimes \Pi) + (\Pi \otimes \Sigma^+) + (\Pi \otimes \Pi) \tag{248-2}$$

$$= \Sigma^- + \Pi + \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) \ \rightarrow\ \Omega = 2, 1, 1, 0^+, 0^-, 0^- \tag{248-3}$$

$$J_1=2, J_2=1: \quad (\Sigma^+ + \Pi + \Delta) \otimes (\Sigma^+ + \Pi) \tag{249-1}$$

$$= (\Sigma^+ \otimes \Sigma^+) + (\Sigma^+ \otimes \Pi) + (\Pi \otimes \Sigma^+) + (\Pi \otimes \Pi) + (\Delta \otimes \Sigma^+) + (\Delta \otimes \Pi) \tag{249-2}$$

$$= \Sigma^+ + \Pi + \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) + \Delta + (\Phi + \Pi) \ \rightarrow\ \Omega = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0^+, 0^+, 0^- \tag{249-3}$$

まとめると，$\Omega = 3, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 0^+, 0^+, 0^+, 0^+, 0^-, 0^-, 0^-$ となり[6]と(当然ながら)一致する。したがって，Hund's case (c)として生じる Ω の値が知りたいだけであれば，[7], [8]によらなくても[6]で得られる。Hund's case (a)と(c)の Ω ごとのエネルギー順は同じではない。Hund's case (a)と(c)のエネルギー準位の相関を見るには，Hund's case (a)と(c)での Ω ごとのエネルギー図を作成し，エネルギーの低い順に同じ Ω を結べば断熱的な相関を得ることができる。次に，どちらか一方の原子のスピン量子数が半整数の場合(結果として当該原子の J も半整数)を扱ってみよう。

▶ $^3P_g + {}^2S_u$ (全状態数：$(3\times3)\times(2\times1)=18$)

[1] L_1, L_2 の $C_{\infty v}$ 点群での既約表現

$$K_h \longrightarrow D_{\infty h}\ \text{(表10)}$$

$$\text{(原子1)} \quad P_g \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \tag{250}$$

$$\text{(原子2)} \quad S_u \longrightarrow \Sigma^- \tag{251}$$

[2] 上記[1]で得た既約表現間の直積

$$(\Sigma^- + \Pi) \otimes \Sigma^- = (\Sigma^- \otimes \Sigma^-) + (\Pi \otimes \Sigma^-) = \Sigma^+ + \Pi \tag{252}$$

この結果は文献1, Table 26(p. 318)の $S_u + P_g$ の結果と一致している。

[3] $S_1 = 1$, $S_2 = 1/2$ → 全スピン角運動量量子数 $S = 3/2, 1/2$

[4] 上記[2]と[3]の結果を組み合わせる → $^2\Sigma^+ + {}^2\Pi + {}^4\Sigma^+ + {}^4\Pi$

[5] 上記[3]で得た S の $C_{\infty v}$ 点群での既約表現(表11)

$$S = \begin{cases} 1/2 \longrightarrow \mathrm{E}_{1/2} \\ 3/2 \longrightarrow \mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2} \end{cases} \tag{253}$$

[6] 上記[2]で得た(軌道の)既約表現と[5]で得た(スピンの)既約表現の直積

$$^2\Sigma^+ \ : \ \Sigma^+ \otimes \mathrm{E}_{1/2} = \mathrm{E}_{1/2} \ \rightarrow \ \Omega = 1/2 \tag{254}$$

$$^2\Pi \ : \ \Pi \otimes \mathrm{E}_{1/2} = \mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2} \ \rightarrow \ \Omega = 3/2, 1/2 \tag{255}$$

$$^4\Sigma^+ \ : \ \Sigma^+ \otimes (\mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2}) = \mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2} \ \rightarrow \ \Omega = 3/2, 1/2 \tag{256}$$

$$^4\Pi \ : \ \Pi \otimes (\mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2}) = (\mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2}) + (\mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{5/2}) \ \rightarrow \ \Omega = 5/2, 3/2, 1/2, 1/2 \tag{257}$$

まとめると， $\Omega = 5/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2$ となる。

[7] 各原子の J_1 と J_2 および既約表現($^3\mathrm{P}_g$ の J の既約表現はすでに式(245)で得ている)

$$\text{(原子1)} \qquad L_1 = 1, S_1 = 1 \ (\mathrm{g}) \quad \longrightarrow \quad J_1 = \begin{cases} 0_g = \mathrm{S}_g \longrightarrow \Sigma^+ \\ 1_g = \mathrm{P}_g \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \\ 2_g = \mathrm{D}_g \longrightarrow \Sigma^+ + \Pi + \Delta \end{cases} \tag{258}$$

$$\text{(原子2)} \qquad L_2 = 0, S_2 = 1/2 \quad \longrightarrow \quad J_2 = 1/2 \longrightarrow \mathrm{E}_{1/2} \tag{259}$$

(注意：式(258)は表10, 式(259)は表11を参照)

[8] J_1 と J_2 の既約表現の直積

$$J_1 = 0, J_2 = 1/2 \ : \quad \Sigma^+ \otimes \mathrm{E}_{1/2} = \mathrm{E}_{1/2} \ \rightarrow \ \Omega = 1/2 \tag{260}$$

$$J_1 = 1, J_2 = 1/2 \ : \quad (\Sigma^- + \Pi) \otimes \mathrm{E}_{1/2} = \mathrm{E}_{1/2} + (\mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2}) \ \rightarrow \ \Omega = 3/2, 1/2, 1/2 \tag{261}$$

$$J_1 = 2, J_2 = 1/2 \ : \quad (\Sigma^+ + \Pi + \Delta) \otimes \mathrm{E}_{1/2} \tag{262}\text{-1}$$

$$= (\Sigma^+ \otimes \mathrm{E}_{1/2}) + (\Pi \otimes \mathrm{E}_{1/2}) + (\Delta \otimes \mathrm{E}_{1/2}) \tag{262}\text{-2}$$

$$= \mathrm{E}_{1/2} + (\mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2}) + (\mathrm{E}_{3/2} + \mathrm{E}_{5/2}) \ \rightarrow \ \Omega = 5/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2 \tag{262}\text{-3}$$

まとめると， $\Omega = 5/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2$ となり[6]と一致する。本例からわかるように，一方の原子の J が半整数の場合， $\Omega = 0$ は生じない。

▶ $^2\mathrm{P_g} + {}^2\mathrm{S_u}$ (全状態数： $(2\times3)\times(2\times1)=12$)

[1], [2]については前出の$^3\mathrm{P_g} + {}^2\mathrm{S_u}$ と同じなので， $\Sigma^+ + \Pi$ が生じる。

[3] $S_1 = 1/2$, $S_2 = 1/2$ → 全スピン角運動量量子数 $S = 1, 0$

[4] 上記[2]と[3]の結果を組み合わせる → $^1\Sigma^+ + {}^1\Pi + {}^3\Sigma^+ + {}^3\Pi$

[5] 上記[3]で得た S の $C_{\infty\mathrm{v}}$ 点群での既約表現(表11)

$$S = \begin{cases} 0 \longrightarrow \Sigma^+ \\ 1 \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \end{cases} \tag{263}$$

[6] (軌道の)既約表現と(スピンの)既約表現の直積

$$^1\Sigma^+ \ : \quad \Sigma^+ \otimes \Sigma^+ = \Sigma^+ \ \rightarrow \ \Omega = 0^+ \tag{264}$$

$$^1\Pi \ : \quad \Pi \otimes \Sigma^+ = \Pi \ \rightarrow \ \Omega = 1 \tag{265}$$

$$^3\Sigma^+ \ : \quad \Sigma^+ \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Sigma^- + \Pi \ \rightarrow \ \Omega = 1, 0^- \tag{266}$$

$$^3\Pi \ : \quad \Pi \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) \ \rightarrow \ \Omega = 2, 1, 0^+, 0^- \tag{267}$$

まとめると， $\Omega = 2, 1, 1, 1, 0^+, 0^+, 0^-, 0^-$ となる。

[7] 各原子の J_1 と J_2 および既約表現($^2\mathrm{S_u}$ の J の既約表現はすでに式(259)で得ている)

$$\text{(原子1)} \qquad L_1 = 1, S_1 = 1/2 \quad \longrightarrow \quad J_1 = \begin{cases} 1/2 \longrightarrow \mathrm{E}_{1/2} \\ 3/2 \longrightarrow \mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2} \end{cases} \tag{268}$$

$$\text{(原子2)} \qquad L_2 = 0, S_2 = 1/2 \quad \longrightarrow \quad J_2 = 1/2 \longrightarrow \mathrm{E}_{1/2} \tag{269}$$

[8] J_1 と J_2 の既約表現の直積

$$J_1 = 1/2, J_2 = 1/2 \ : \quad \mathrm{E}_{1/2} \otimes \mathrm{E}_{1/2} = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Pi \ \rightarrow \ \Omega = 1, 0^+, 0^- \tag{270}$$

$$J_1 = 3/2, J_2 = 1/2 \ : \quad (\mathrm{E}_{1/2} + \mathrm{E}_{3/2}) \otimes \mathrm{E}_{1/2} = (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Pi) + (\Pi + \Delta) \ \rightarrow \ \Omega = 2, 1, 1, 0^+, 0^- \tag{271}$$

まとめると， $\Omega = 2, 1, 1, 1, 0^+, 0^+, 0^-, 0^-$ となり[6]と一致する。本例からわかるように，両原子の J が半整数の場合， $\Omega = 0^+$ と $\Omega = 0^-$ が同数生じる。

上記の系($^2\mathrm{P_g} + {}^2\mathrm{S_u}$)について，2原子系の $(\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2)$ coupling により生じる term 群と2原子分子の $(\boldsymbol{\Lambda}, \boldsymbol{S})$ coupling により生じる term 群との量子数 Ω による相関を考えよう。エネルギーに関する情報がないので，2原子分子については Hund の規則を適用し， $^3\Pi < {}^3\Sigma^+ < {}^1\Pi < {}^1\Sigma^+$ の順とする。また，量子数 Ω のエネルギー順は，原子については $1/2 < 3/2$, 2原子分子については $0^+ < 0^- < 1 < 2$ とする[1]。$(\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2)$ coupling 側と $(\boldsymbol{\Lambda}, \boldsymbol{S})$ coupling 側の同じ Ω をエネルギーの

[1] 原子のスピン-軌道分裂のエネルギー順は，軌道の最大電子収容数の半分未満の電子数がある場合 J の昇順となり，半分を超える電子数の場合は J の降順(逆転項)となる。2原子分子では，スピン-軌道結合定数が正であれば Ω のエネルギー順は Ω の昇順(regular)であり，スピン-軌道結合定数が負の場合は Ω の降順(inverted)となる。分子

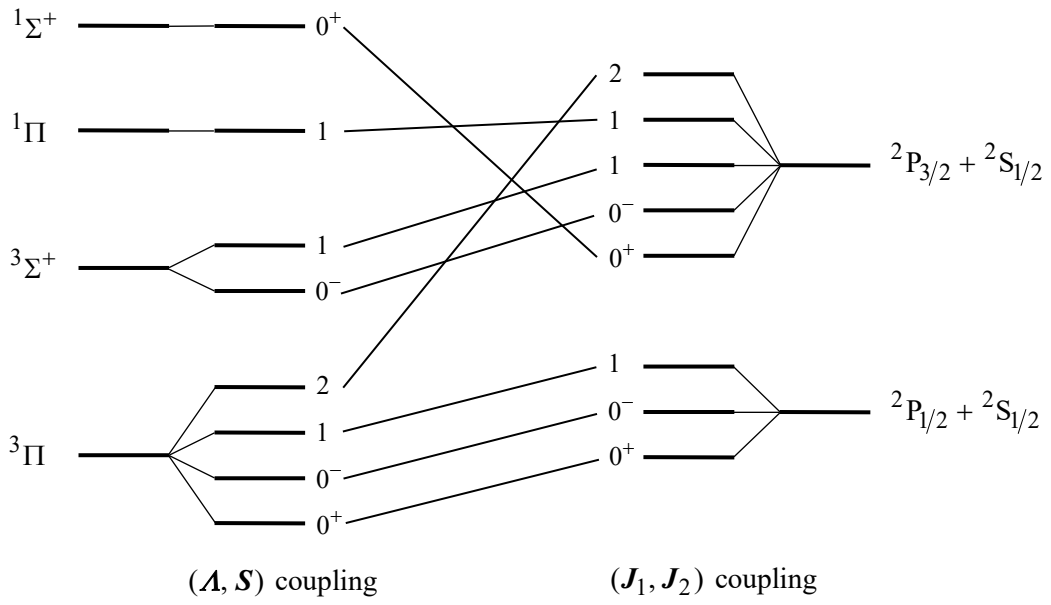

図5. $^2P_g + {}^2S_u$ 系の $(\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2)$ coupling と2原子分子の $(\boldsymbol{\Lambda}, \boldsymbol{S})$ coupling の相関図

低い方から順に結んで得られる図5が状態相関図である[1]。なお，2原子($^2P + {}^2S$)がいずれも g 対称または u 対称の場合，2原子分子の Σ 状態は Σ^- となる。

▶ S + O ↔ SO の量子数 Ω による相関

実際系の例として，S + O 系と SO 分子を扱ってみよう。文献17, Fig. 8に記載されている状態相関図を図6に示す。本来，2原子のエネルギー準位図と2原子分子のエネルギー準位図の間の相関図を作成することが目的であるが，ここでは，すでに完成している相関図[2]を“解答”として参照しながら，相関図に記されている term がどのようにして得られたかを確認する。

まず，S + O 系の $^3P_2 + {}^3P_2$ について $(\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2)$ coupling を考えるが，J が整数であるから，各原子の g, u 対称性を知る必要がある。S 原子も O 原子も基底電子配置は…$(np)^4$ であり，u 対称の電子が4個(偶数)あるから g 対称である。したがって，$^3P_2 + {}^3P_2$ では両原子とも，$J = 2_g$ であるから，表10より，

$$J_1 = J_2 = 2_g \longrightarrow \Sigma^+ + \Pi + \Delta \tag{272}$$

となる。J_1と J_2の既約表現の直積は

の 0^+ と 0^- のエネルギーは近接しており，0^+ と 0^- が組み合わさって $\Omega \neq 0$ 状態に似た回転構造を示す場合が多い。

[1] エネルギーの低い方から順に同じ Ω を結ぶ限り，同じ Ω を結ぶ線は交差しない。逆に言い換えると，同じ Ω をもつ状態が交差しない断熱条件(2原子が無限に遅い速度で接近する条件)で作成した相関図である。

[2] 文献17, Fig. 8に記載されている相関図では, SO 分子の $X^3\Sigma^-$ の term が $1, 0^-$，$A''^3\Sigma^+$ の term が $1, 0^+$ と書かれているが，正しくはそれぞれ，$1, 0^+$ と $1, 0^-$ である。本件について著者に直接確認したところ，論文の図が誤っている旨の回答を受けた(2001年4月16日)。著者の速やかかつ丁寧な回答に感謝します。

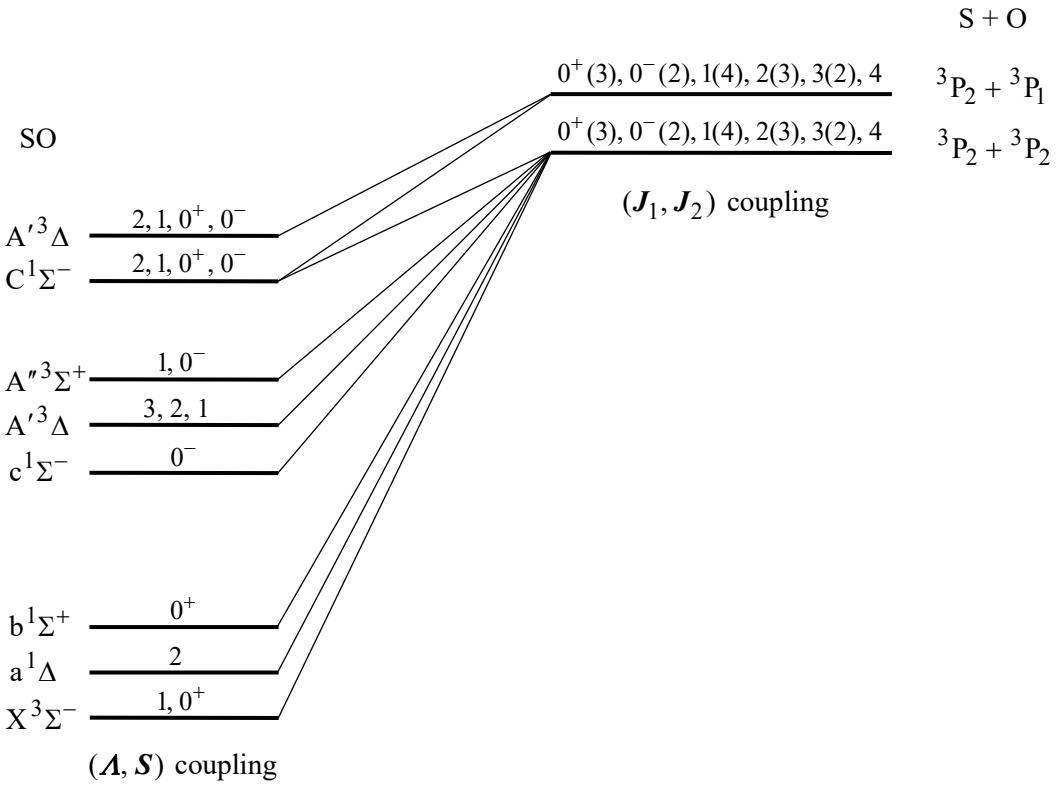

図6. S + O系とSOの状態相関概念図
(C. Clerbaux, R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.*, **165**, 334 (1994) (文献17), Fig. 8を参考に作成。縦軸(エネルギー)は正確ではない)

$$(\Sigma^+ + \Pi + \Delta) \otimes (\Sigma^+ + \Pi + \Delta) \tag{273-1}$$

$$= \Sigma^+ + \Pi + \Delta + \Pi + (\Pi \otimes \Pi) + (\Pi \otimes \Delta) + \Delta + (\Delta \otimes \Pi) + (\Delta \otimes \Delta) \tag{273-2}$$

$$= \Sigma^+ + \Pi + \Delta + \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) + (\Pi + \Phi) + \Delta + (\Pi + \Phi) + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Gamma) \tag{273-3}$$

$$\downarrow$$

$$0^+(3), 0^-(2), 1(4), 2(3), 3(2), 4 \tag{273-4}$$

となり，図6中の$^3P_2 + {}^3P_2$から生じている term に一致する。

次に，S + O 系の$^3P_2 + {}^3P_1$の$J_1 = 2_g$は式(272)と同じであり，$J_2 = 1_g$は表10より，

$$J_2 = 1_g \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \tag{274}$$

である。J_1とJ_2の既約表現の直積は

$$(\Sigma^+ + \Pi + \Delta) \otimes (\Sigma^- + \Pi) \tag{275-1}$$

$$= \Sigma^- + \Pi + \Pi + (\Pi \otimes \Pi) + \Delta + (\Delta \otimes \Pi) \tag{275-2}$$

$$= \Sigma^- + \Pi + \Pi + (\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta) + \Delta + (\Pi + \Phi) \tag{275-3}$$

$$\downarrow$$

$$0^+, 0^-(2), 1(3), 2(2), 3 \tag{275-4}$$

となり，図6中の $^3P_2 + {}^3P_1$ から生じている term に一致する。

SO 分子については，1重項($S=0$)と3重項($S=1$)があり，それぞれ，表11より，

$$S = \begin{cases} 0 \longrightarrow \Sigma^+ \\ 1 \longrightarrow \Sigma^- + \Pi \end{cases} \tag{276}$$

であるから，各状態ごとの軌道とスピンの既約表現の直積をとると，

$$X\,^3\Sigma^- : \ \Sigma^- \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Sigma^+ + \Pi \rightarrow \Omega = 1, 0^+ \tag{277}$$

$$a\,^1\Delta : \ \Delta \otimes \Sigma^+ = \Delta \rightarrow \Omega = 2 \tag{278}$$

$$b\,^1\Sigma^+ : \ \Sigma^+ \otimes \Sigma^+ = \Sigma^+ \rightarrow \Omega = 0^+ \tag{279}$$

$$c\,^1\Sigma^- : \ \Sigma^- \otimes \Sigma^+ = \Sigma^- \rightarrow \Omega = 0^- \tag{280}$$

$$A'\,^3\Delta : \ \Delta \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Delta + \Pi + \Phi \rightarrow \Omega = 3, 2, 1 \tag{281}$$

$$A''\,^3\Sigma^+ : \ \Sigma^+ \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Sigma^- + \Pi \rightarrow \Omega = 1, 0^- \tag{282}$$

$$A\,^3\Pi : \ \Pi \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Pi + \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta \rightarrow \Omega = 2, 1, 0^+, 0^- \tag{283}$$

$$C\,^3\Pi : \ \Pi \otimes (\Sigma^- + \Pi) = \Pi + \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta \rightarrow \Omega = 2, 1, 0^+, 0^- \tag{284}$$

が得られ，すべて図中の SO の Ω に一致する。S + O 系[1]と SO 分子のエネルギーの低い順に同じ Ω を結んだものが図6である。

Herzberg は文献1, pp. 316～318で量子数 Λ の定義式(式(VI,1))

$$\Lambda = |M_{L1} + M_{L2}| \tag{285}$$

を示し， $M_L = L, L-1, \cdots -L+1, -L$ から Λ を決定する手順を示している。しかし，この方法では，$M_{L1} = M_{L2} = 0$ から生じる Σ 状態が Σ^+ と Σ^- のいずれになるか決定できない(と，Herzberg 自身も述べている)。そこで，解決策として Wigner–Witmer が示した下記の判定法

$$L_1 + L_2 + \sum_{i_1} l_{i_1} + \sum_{i_2} l_{i_2} = \begin{cases} \text{偶数} \rightarrow \Sigma^+ \\ \text{奇数} \rightarrow \Sigma^- \end{cases} \tag{286}$$

を紹介している。なお， l_{i_1} および l_{i_2} はそれぞれ原子1および2の中の i 番目の電子の軌道角運動量量子数であり，式(286)の第3, 4項はそれぞれの原子内の全電子について和をとることを意味する。たとえば，酸素原子の基底電子配置 $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ の場合，1s 電子と2s 電子は $l=0$, 2p 電子は $l=1$

[1] S 原子も O 原子も基底電子配置は $\cdots(np)^4$ であり，スピン-軌道分裂は逆転項になるからエネルギーは J の降順である。S 原子のエネルギーは $^3P_2 : 0$, $^3P_1 : 369.05648$, $^3P_0 : 573.59573$ cm^{-1}，O 原子は $^3P_2 : 0$, $^3P_1 : 158.265$, $^3P_0 : 226.977$ cm^{-1} である。

であるから，全電子の l の合計は4(偶数)である。g, u 対称性に対応させると，s 電子は g 対称，p 電子は u 対称であり，対称積の積の演算($g\times g=g$ ， $u\times u=g$ ， $g\times u=u$)により，l の和が偶数の場合，原子は g 対称であり，奇数の場合は u 対称となる。たとえば，窒素原子の基底電子配置は $(ls)^2(2s)^2(2p)^3$ であり，l の合計は3(奇数)であり，u 対称の電子が3個(奇数)あるから u 対称である。式(286)を少し書き換えて，

$$\left(L_1+\sum_{i_1} l_{i_1}\right)+\left(L_2+\sum_{i_2} l_{i_2}\right) \tag{287}$$

の形にすると，各原子について

$$L+\sum_i l_i \tag{288}$$

を計算していることになるが，式(288)の L は原子の S, P, D, F, … に対応し，和は g, u 対称に対応するから，たとえば，原子の term が $S_g, P_u, D_g, F_u, \cdots$ であれば式(288)は偶数であり，$S_u, P_g, D_u, F_g, \cdots$ であれば奇数となる。上述した具体例のうち，最初の例の P_g+P_u の場合，式(287)は (奇数)+(偶数)=(奇数) となるから，式(286)により $M_{L1}=M_{L2}=0$ から生成する Σ は Σ^- となり，式(239)-3において，Σ^+ よりも Σ^- が1つ多いことに対応する。2例目の P_g+S_u では，式(287)が (奇数)+(奇数)=(偶数) となるから $M_{L1}=M_{L2}=0$ 由来の Σ は Σ^+ であり，式(252)で Σ^- (0個)よりも Σ^+ が1つ多いことに対応している。

本書で示した「点群間の既約表現の相関にもとづく term 決定」と「式(286)による $M_{L1}=M_{L2}=0$ から生じる Σ 状態の term 決定」はまったく異なるアプローチのように見えるが，実は，表現方法が異なるだけである。P_g+P_u について K_h 点群と $C_{\infty v}$ 点群の相関を利用した際(式(237)と(238))，式(237)で P_g から Σ^- ($M_{L1}=0$)が生じたのは，P_g の式(288)の値が奇数であることに対応している。また，式(238)で P_u から Σ^+ ($M_{L2}=0$)が生じたのは，P_u の式(288)の値が偶数であることに対応している。式(239)の直積の中の $M_{L1}=M_{L2}=0$ に対応する $\Sigma^-\otimes\Sigma^+$ により Σ^- が生じたのは，P_g の奇数の式(288)と P_u の偶数の式(288)の和である式(287)，つまり，式(286)が奇数であることに対応しているのである。したがって，式(288)は，原子の点群(K_h)から分子の点群($C_{\infty v}$)に対称性が低下する際(表10)，Σ^+ と Σ^- のいずれが生じるかを偶数・奇数で表していることになる。

$(\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2)$ coupling にもとづいて Ω を決定する場合についても，Herzberg は Ω の定義式(式(VI,3))

$$\Omega=|M_{J1}+M_{J2}| \tag{289}$$

を示し，同式による計算を示しているが，この場合も $M_{J1}=M_{J2}=0$ から生じる $\Omega=0$ が 0^+ と 0^- のいずれであるかを決めることはできず，Wigner–Witmer の判定法によらなければならないが，本書の方法では，すべての $\Omega=0$ の $^{+,-}$ が自動的に決まるのでわかりやすい(と思います)。

I-2. 等核2原子分子

等核系の場合，同種の2原子が異なる状態にある場合でも，同じ状態にある場合でも Wigner–Witmer 相関則を避けて通れないが，相関則を機械的に利用するだけでなく，原理および導出を理解するには本書の本文および付録4を参照していただきたい。

I-2-a. 等核異状態系(例：^3P_g 状態の原子 A と ^1D_u の原子 A′ から等核2原子分子 A – A′ を形成)

2つの原子が同種であるから，たとえば，$A(P_g)$ と $A'(S_u)$ という組み合わせと状態を入れ替えた $A(S_u)$ と $A'(P_g)$ という組み合わせは同じエネルギー[1]である(縮重している)。したがって，

[1] 異核の場合，$A(P_g)-B(S_u)$ と $A(S_u)-B(P_g)$ は同じエネルギーにはならない。

等核2原子分子 A – A′ として生じる状態の数は I の異核系の場合の2倍になる。異核の $P_g + S_u$ 系では Σ^+, Π が生じるので(式(252)), 等核の場合, Σ^+ と Π がそれぞれ2つずつ形成される。等核系では各 term の g, u 対称性も決定する必要があるが, Wigner–Witmer 相関則は「2つの同じ term のうち一方が g で, 他方が u である」という結果を与える[1]。したがって, $\Sigma_g^+, \Sigma_u^+, \Pi_g, \Pi_u$ が生じる。スピンについては S_1, S_2から全スピン角運動量量子数 S を決定し, 軌道の既約表現にスピン多重度を追記すればすべての term を得ることができる。したがって, 手順的には, 異核系の term を決定し, すべて2倍の個数にして g と u を付けるだけでよい(ナント, 簡単！)。

I-2-b. 等核同状態系(例：^3P_g 状態の2個の原子 A から等核2原子分子 A_2を形成)

この系は本書の中心的課題であり, term 決定には Wigner–Witmer 相関則が必須である。本書の本文および付録4で相関則の導出および適用の具体例を詳説したので参考にされたい。文献1は結果のみを示すと述べて, Table28(p. 321)を記載している。

II. 融合原子

II-1. 異核2原子分子(例：Mg 原子を2原子に分離して Be–O や B–N を形成する)

1つの原子が異核の2原子に分離されると核間軸方向の不均一電場が生じる。元の原子の軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ は核間軸方向に空間量子化され, 射影成分の角運動量は量子数 M_L で表される。したがって, 2原子分子の量子数 Λ は

$$\Lambda = |M_L| = L, L-1, \cdots, 0 \tag{290}$$

で与えられる。$\Lambda = 0$ 以外の Λ には $|M_L|$ と $-|M_L|$ の2状態が含まれており2重縮重している。たとえば, $Mg(^3D_g)$を2原子に分離すると, $L = 2$ より $\Lambda = 2, 1, 0$, つまり, Δ, Π, Σ が生じる。スピンは原子が分離しても保存されるので, 生成する2原子分子の term は $^3\Delta$, $^3\Pi$, $^3\Sigma$ となる。分離先の2原子は任意であり, Be–O や B–N 以外にも異核2原子分子であればすべて可能である。なお, 文献1は p. 322で, $\Lambda = 0$ にあたる Σ の鏡映対称性($^{+,-}$)は, 元の原子について次式

$$L + \sum_i l_i \tag{291}$$

が偶数であれば Σ^+, 奇数であれば Σ^- となる, と述べているが, これは, すでに式(288)で説明したこと(原子の点群(K_h)から分子の点群($C_{\infty v}$)に対称性が低下する際(表10), Σ^+ と Σ^- のいずれが生じるかを偶数・奇数で表したもの)と同じである。なお, 既約表現の相関を利用する場合は式(291)を適用する必要はない(D_g の式(291)の値は偶数であるから Σ^+ が生じるが, この結果は表10と一致する[2])。

元の原子のスピン-軌道相互作用が大きい場合, $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ ではなく $\boldsymbol{J}$ が空間量子化され, 分子の角運動量 $\boldsymbol{\Omega}$ となり, 量子数 Ω は

$$\Omega = |M_J| = J, J-1, \cdots, \frac{1}{2} \text{ or } 0 \tag{292}$$

---

[1] 文献1も文献4の結論を引用しているだけで, 理由については記していない。

[2] 何も計算しなくてよい表10を使う方が楽である。

で与えられる。$\Omega=0$ は J が整数の場合に生じるが，この場合も，文献1は $\Omega=0$ が 0^+ か 0^- かは，(式(291)同様に)次式

$$J+\sum_i l_i \tag{293}$$

で決まり，式(293)が偶数であれば $\Omega=0^+$ となり，奇数であれば $\Omega=0^-$ となる，と記している(が，これも表10により同じ結果が得られる)。

II-2. 等核2原子分子(例：Mg 原子を2原子に分離して C–C にする)

等核系の場合も異核系とまったく同様に式(290)により2原子分子の量子数 Λ が生じる。ただし，等核系の場合は，生じた2原子分子の term の g, u 対称を決める必要がある。その決定方法を Wigner–Witmer が「生じる2原子分子のすべての term の g, u 対称性は元の原子の g, u 対称性と同じになる」ことを示しており，これに従えば，$Mg(^3D_g)$を分離して C_2を形成すると，$^3\Delta_g$, $^3\Pi_g$, $^3\Sigma_g$ が生じる。

III. 分子軌道

III-1. 非等価電子系(電子配置 $(\sigma)^1(\pi)^1$，$(\pi)^1(\pi)^1$，$(\sigma)^1(\pi)^1(\delta)^1$ など) 文献1, Table 30(p. 335)

以下の手順[1]～[3]により term を決定する。

[1] 軌道について既約表現の直積を計算する。

[2] スピン角運動量の合成により全スピン角運動量を決定する。

[3] 上記[1]と[2]の結果から分子の term を決定する。

例：$(\pi)^1(\pi)^1$

[1] $\pi\otimes\pi=\Sigma^+ +\Sigma^- +\Delta$

[2] $s_1=1/2, s_2=1/2 \rightarrow$ 全スピン角運動量量子数 $S=1,0$

[3] $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Delta$

例：$(\sigma)^1(\pi)^1(\delta)^1$

[1] $\sigma\otimes\pi\otimes\delta=\Pi\otimes\delta=\Pi+\Phi$

[2] $s_1=1/2, s_2=1/2 \rightarrow S_{12}=1,0$

$S_{12}=1, s_3=1/2 \rightarrow S=3/2,1/2$

$S_{12}=0, s_3=1/2 \rightarrow S=1/2$

[3] $^2\Pi(2)$, $^4\Pi$, $^2\Phi(2)$, $^4\Phi$

III-2. 等価電子系(電子配置 $(\pi)^2$，$(\delta)^2$，$(\pi)^3$ など) 文献1, Table 31(p. 336)

以下の手順[1]～[3]により term を決定する。

[1] 軌道について既約表現の直積を計算し，対称積と反対称積に分類する[1]。

[2] スピン角運動量の合成により全スピン角運動量を決定し，対称関数と反対称関数に分類する[2]。

---

[1] 文献3, Table 57(pp. 570～573)では，直積の結果生じる反対称積が[ ]内に示されている。

[2] 対称関数(対称積)，反対称関数(反対称積)の分類については拙書(文献13)を参照。

[3] 上記[1]の対称積と[2]の反対称関数，[1]の反対称積と[2]の対称関数を組み合わせて分子の term を決定する。

例：$(\pi)^2$

[1] $\pi\otimes\pi=\Sigma^+ +[\Sigma^-]+\Delta$ (Σ^- が反対称積)

[2] $s_1=1/2, s_2=1/2 \rightarrow$ 全スピン角運動量量子数 $S=1,[0]$ ($S=0$ が反対称関数)

[3] ${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Delta$

例：$(\delta)^2$

[1] $\delta\otimes\delta=\Sigma^+ +[\Sigma^-]+\Gamma$ (Σ^- が反対称積)

[2] $s_1=1/2, s_2=1/2 \rightarrow$ 全スピン角運動量量子数 $S=1,[0]$ ($S=0$ が反対称関数)

[3] ${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Gamma$

例：$(\pi)^3$

[1] 空孔則[1]より $(\pi)^3$ から生じる term は $(\pi)^1$ の term に等しい $\rightarrow\Pi$

[2] $s=S=1/2$

[3] ${}^2\Pi_i$ (π軌道の4つのスピン軌道のうち半数より多い3つが占有されているから inverted[2](逆転項)となる)

III-3. 等価と非等価電子系(電子配置 $(\pi)^1(\pi)^2$, $(\pi)^2(\pi)^2$, $(\sigma)^1(\pi)^2(\delta)^1$ など) 文献1, Table 32(p. 337)

以下の手順[1], [2]により term を決定する。

[1] 非等価電子系については III-1，等価電子系については III-2の手順により term を決定する。

[2] 各 term の対ごとに軌道の直積とスピン角運動量を決定し，組み合わせて分子の term を決定する。

例：$(\sigma)^1(\sigma)^1(\pi)^2$

[1] 非等価電子系 $(\sigma)^1(\sigma)^1$ ：${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^+$
等価電子系 $(\pi)^2$ ：${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Delta$

[2] ${}^1\Sigma^+, {}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$
${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^- \rightarrow {}^3\Sigma^-$
${}^1\Sigma^+, {}^1\Delta \rightarrow {}^1\Delta$
${}^3\Sigma^+, {}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Sigma^+$
${}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^-, {}^3\Sigma^-, {}^5\Sigma^-$
${}^3\Sigma^+, {}^1\Delta \rightarrow {}^3\Delta$
まとめると，${}^1\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^1\Delta, {}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^-(2), {}^3\Delta, {}^5\Sigma^-$ となる。

---

[1] 電子で考えても空孔で考えても生じる term は同じになる。したがって，$(\pi)^n$ と $(\pi)^{4-n}$ は同じ term を生じる。空孔則は原子の場合でも成り立ち，$(p)^n$ と $(p)^{6-n}$ や $(d)^n$ と $(d)^{10-n}$ は同じ term を与える。

[2] スピン-軌道相互作用により生じる2状態 ${}^2\Pi_{1/2}$，${}^2\Pi_{3/2}$ のエネルギーが ${}^2\Pi_{1/2} < {}^2\Pi_{3/2}$ の場合 regular, ${}^2\Pi_{3/2} < {}^2\Pi_{1/2}$ の場合 inverted と呼ばれ，前者は ${}^2\Pi_r$，後者は ${}^2\Pi_i$ と書かれる(regular は normal と呼ばれることもあるが ${}^2\Pi_n$ とは書かない)。また，スピン-軌道相互作用分裂の大きさは $A\Lambda\Sigma$ で決まるが(A は spin-orbit coupling constant; スピン-軌道結合定数)，$\Lambda>0$ であり，$\Sigma=S, S-1, \cdots, -S+1, -S$ であるから，$A>0$ のとき regular となり，$A<0$ のとき inverted となる。

例：$(\pi)^2(\pi)^2$

[1] 等価電子系$(\pi)^2$：$^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Delta$ が2 set

[2] $^1\Sigma^+, {}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$

$^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^- \rightarrow {}^3\Sigma^-$

$^1\Sigma^+, {}^1\Delta \rightarrow {}^1\Delta$

$^3\Sigma^-, {}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Sigma^-$

$^3\Sigma^-, {}^3\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^+, {}^5\Sigma^+$

$^3\Sigma^-, {}^1\Delta \rightarrow {}^3\Delta$

$^1\Delta, {}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Delta$

$^1\Delta, {}^3\Sigma^- \rightarrow {}^3\Delta$

$^1\Delta, {}^1\Delta \rightarrow {}^1\Sigma^+ + {}^1\Sigma^- + {}^1\Gamma$

まとめると，$^1\Sigma^+(3), {}^1\Sigma^-, {}^1\Delta(2), {}^1\Gamma, {}^3\Sigma^+, {}^3\Sigma^-(2), {}^3\Delta(2), {}^5\Sigma^+$ となる[1]。

なお，文献1, Table 32(p. 337)にはスピン-軌道分裂の regular と inverted が添記されている term があるが，引用元の Mulliken の論文(文献11)に「Inverted や regular の指定が例外なくすべての場合に正しいとは限らない」という注釈が記されているので本書では割愛する(1つの軌道に関する場合(III-2)，予想は正しい)。等核の場合，$g \times g = g$，$u \times u = g$，$g \times u = u$ に従って g, u 対称性を添記すればよい(例：$\pi_g \otimes \pi_u = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$)。

分子軌道により term を決定する方法には，その他に，対称性低下法[2]や固有関数から直接決定する方法[3]があるが，2原子分子の term 決定にはあまり利用されない。

[1] 文献1, Table32(p. 337)の$\pi^2\pi^2$には$^3\Sigma^+$が2つ生じると書かれているが1つの誤りである。

[2] 対称性低下法による term 決定については拙書(文献15)を参照。

[3] 固有関数から直接決定する方法については拙書(文献16)を参照。

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. E. Wigner, E. E. Witmer, Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik, *Z. Phys.*, **51**, 859 (1928). (DOI: 10.1007/BF01400247)
5. P. Pechukas, R. N. Zare, Elementary Derivation of Some of the Wigner-Witmer Rules, *Am. J. Phys.*, **40**, 1687 (1972). (DOI: 10.1119/1.1987013)
6. 佐々木 健，好村滋洋 訳「量子力学1」東京図書，1983年(改訂新版，第1刷)；好村滋洋，井上建男 訳)「量子力学2」東京図書，1984年(改訂新版，第2刷) (原著：ロシア語；英語版：L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3rd Ed., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 1978; translated by J. B. Sykes and J. S. Bell.)
7. Y.-N. Chiu, Reformulation and Extension of Wigner–Witmer and Mulliken's Correlation Rules for the Spin and Orbital States of Diatomic Molecules upon Dissociation, *J. Chem. Phys.*, **58**, 722 (1973). (DOI: 10.1063/1.1679259)
8. R. S. Mulliken, The Interpretation of Band Spectra. Parts I, IIa, IIb, *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 60 (1930). (DOI: 10.1103/RevModPhys.2.60)
9. R. S. Mulliken, The Interpretation of Band Spectra, Parts I, IIa, IIb. Additions and Corrections, *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 506 (1930). (DOI: 10.1103/RevModPhys.2.506)
10. R. S. Mulliken, The Interpretation of Band Spectra. Part IIc. Empirical Band types, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 89 (1931). (DOI: 10.1103/RevModPhys.3.89)
11. R. S. Mulliken, The Interpretation of Band Spectra Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and Their Atoms, *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 1 (1932). (DOI: 10.1103/RevModPhys.4.1)
12. V. P. Bellary, T. K. Balasubramanian, B. J. Shetty, On the Wigner-Witmer Correlation Rules for a Homonuclear Diatomic Molecule with the Like Atoms in Identical Atomic States, *Pramana – J. Phys.*, **51**, 445 (1998).
https://www.ias.ac.in/article/fulltext/pram/051/03-04/0445-0452
13. 山﨑勝義「球対称点群(K_h)の直積と対称積・反対称積」漁火書店.
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref21_product.pdf

14. 山﨑勝義「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
15. 山﨑勝義「対称性低下法による電子状態の term 決定法」漁火書店
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref19_terms.pdf
16. 山﨑勝義「Pauli 原理と Slater 行列式」漁火書店
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref13_Pauli.pdf
17. C. Clerbaux, R. Colin, A Reinvestigation of the $B^3\Sigma^- – X^3\Sigma^-$ Transition of the SO Radical, *J. Mol. Spectrosc.*, **165**, 334 (1994). (DOI: 10.1006/jmsp.1994.1137)

あとがき

「Wigner–Witmer 相関則」は，Mulliken, Herzberg, Landau らが，彼ら自身の著書の中で，解説を付さず結果をまとめた表だけを示しているという，いわく付きの難解事項です。対称性の“神様”であり Silent Genius とも呼ばれた E. P. Wigner の名から予想されるとおり，高度な群論を利用して(しかも原著が独語で)書かれているため，理解に向けて“山頂”を目指す初学者にとって難攻不落の“断崖”が立ちはだかっているように感じられる項目ではないかと思います[1]。筆者は，1980年(学部4回生)に「Wigner–Witmer 相関則」に遭遇して以来，Zare 氏ら(文献5)や Chiu 氏ら(文献7)が提示してくれた貴重な“別ルート”でも“登頂”することができず，約20年間，挑戦と撤退を繰り返しておりましたが，相関則の発表(1928年)から70年後に登場した Bellary 氏らの論文(文献12)が，筆者にとっての高性能“ピッケル”になりました。

本文に記したように，「Wigner–Witmer 相関則」に関する Bellary 氏らの疑問と不満は，筆者自身が抱いていた疑問と不満と完璧に一致しており，Monograph シリーズのポリシーである「疑問の共有」が時空を越えて成立し，彼らの論文が「本質の真の理解」に至る喜びを与えてくれました。本書は「Wigner–Witmer 相関則」の導出と理解を目標としましたが，その展開の中には，VB 法(Heitler–London 法)，電子交換，状態関数交換，反転対称性などなど，量子化学や分子分光学のキーワードが多数ちりばめられています。「Wigner–Witmer 相関則」という単一の項目にとどまらない理解のつながりとひろがりは，物理化学という素晴らしいパノラマを“山頂”から眺める機会のみならず，実験室で測定を行うときや計算機で分子を眺める際に，新しい発想や着想を生み出すきっかけを与えてくれるのではないかと思います。

最後に，本書を著すにあたり，文献12の内容および図版の転載・引用を許可していただいた Indian Academy of Sciences および3名の著者に謝意を表します。

(改訂第6版発行について)

Pechukas と Zare による文献5は正味わずか1ページの論文であり，Introduction に“inelegant and non-group-theoretical derivation”と記されているので，筆者は学生時代に(1980年頃)「これなら容易に理解できるかもしれない」と考えて飛びつきました。しかし，量子力学と量子化学のツールが駆使された内容をフォローできず，半ページすら読み進むことができませんでした[2]。以来40年余り，何度挑戦しても理解できたといえるレベルに到達しませんでしたが，2025年に再挑戦した際(初挑戦から45年！)，“脳が疲れる”感覚を味わいながらも，なんとか最後まで読み切ることができ，自らの理解体系を記録・構築する Monograph のポリシーに沿って本書の**付録4**に解説を記しました。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。

[1] 筆者が学生時代に抱いた率直な印象です。

[2] Wigner と Witmer による原著論文(文献4)は独語で28ページあり難解とされている。アプローチが異なるとはいえ，同じ結果を与える理屈が1ページで記されている論文が理解しやすいはずがない。

Wigner–Witmer 相関則の導出

1981年 10月 28日　初版第1刷
1982年　1月 22日　第2版第1刷
2004年　5月 27日　第3版第1刷
2025年　4月　6日　第4版第19刷
2025年　4月 13日　第5版第1刷
2025年　4月 20日　第6版第3刷
2025年　4月 27日　第7版第1刷
2025年　5月 25日　第8版第1刷
2025年　6月　8日　第9版第2刷
2025年　6月 15日　第10版第2刷

著者　山﨑 勝義
発行　漁火書店
検印 山﨑

印刷　ブルーコピー
製本　ホッチキス