

16. Jahn–Teller効果と Renner–Teller効果の 統一理解

Jahn–Teller 効果と Renner–Teller 効果の統一理解

§1 はじめに

Jahn–Teller 効果(以下, JT 効果)¹と Renner–Teller 効果(以下, RT 効果)²は, 縮重電子状態が特定の非全対称振動モードと相互作用し, その振動座標に沿う変形によって(意外にも)最安定構造の対称性が低下する現象である³。別の表現をすると, 分子中の電子の軌道角運動量と核の振動運動にもとづく角運動量(振動角運動量)の間の相互作用⁴によって, 分子の最安定構造の対称性⁵が低下する現象である。JT 効果と RT 効果を解説した成書は多いが, よく見られるのは, RT 効果は線形分子に, JT 効果は非線形分子に特有な現象であるという分類である。この分類は誤りではないが, 議論の最終結果をまとめた表現にすぎず, 2つの効果を理解するために有効な分類とはいえない。さらに, 非縮重電子状態で見られる「pseudo Jahn–Teller 効果⁶」は, (名称に近い)JT 効果よりもむしろ RT 効果に近い原理にもとづく効果であり, RT 効果と JT 効果をまったく別の現象として区別したり, 分子の形が線形か非線形かで場合分けしたりすることは, これらの効果や現象の統一的理解を妨げてしまう可能性がある。分子分光学(分子構造論)の“バイブル”である Herzberg 著の多原子分子の分光学のテキスト(文献2)にも2つの効果に関する詳しい解説があるが⁷, 統一的な解説が与えられないまま, 線形分子の場合は RT 効果, 非線形分子の場合は JT 効果という流れで記されており, RT 効果の解説よりもあとに書かれている JT 効果の解説の中で振電相互作用の基礎となる Hamiltonian(ハミルトニアン)が示されるために⁸, 各論的な理解に陥ってしまう可能性があるように(筆者には)思える。そこで, RT 効果, JT 効果, 擬 JT 効果を, 振電相互作用という基本事項にもとづいてシンプルかつ統一的に理解することを目指して書かれたのが本 monograph である。

§2 Hamiltonian の基準座標展開

RT 効果も JT 効果も基本は振電相互作用⁹であるから, まず, その相互作用を表す

¹ H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, **161A**, 220 (1937).

² R. Renner, *Z. Physik*, **92**, 172 (1934).

³ 対称性の低下が縮重電子状態を分裂させる点が特に重要である。

⁴ 角運動量間の相互作用(言い換えると角運動量ベクトルの和)はしばしば「カップリング」と呼ばれる。振動と電子の角運動量間の相互作用, つまり振電相互作用(vibronic interaction または vibronic coupling)が RT および JT 効果の起源となっている。

⁵ 対称性という言葉は多くの意味に用いられるやや曖昧な言葉である。ここでは「分子が属する点群」という意味である。

⁶ 「擬 Jahn–Teller 効果」と訳される。

⁷ pp. 26 ~ 68の43ページにもわたって書かれている。

⁸ しかも, 複素基準座標(complex normal coordinate)を使ってエレガントに書かれており, 初学者には難解である(Herzberg 氏は, Longuet–Higgins 氏の論文[例: *Adv. in Spec.*, **2**, 429 (1961)]の内容をそのまま記載したのではなかろうか)。

⁹ 振電相互作用(vibronic interaction, vibronic coupling)という言葉を使う際には注意が必要である。断熱近似(Born–Huang 近似や Born–Oppenheimer 近似など)により振電状態が電子波動関数と振動波動関数の積として書

Hamiltonian を準備する必要がある¹。ある振動(基準座標)に沿う核の変位を Q と記すと²、変位 Q における電子状態のエネルギーを与える Hamiltonian は

$$H = H^{\circ} + \left(\frac{\partial H}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 H}{\partial Q^3}\right)_0 Q^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 H}{\partial Q^4}\right)_0 Q^4 \dots \quad (1)$$

と書くことができる³。なお、 H° は最安定構造における(=無振動状態での)Hamiltonian である⁴。ここで、1つの電子状態(固有関数) ψ_i° に注目し、核に変位 Q を与えた場合のエネルギーの変化を考える。式(1)の右辺第2項以降を摂動とみなして2次摂動論を適用すると、変位 Q における電子状態 i のエネルギー $E_i(Q)$ は次式で与えられる。

$$E_i(Q) = E_i^{\circ} + \langle \psi_i^{\circ} | (\partial H / \partial Q)_0 | \psi_i^{\circ} \rangle Q + \frac{1}{2} \langle \psi_i^{\circ} | (\partial^2 H / \partial Q^2)_0 | \psi_i^{\circ} \rangle Q^2 + \sum_{k \neq i} \frac{|\langle \psi_i^{\circ} | (\partial H / \partial Q)_0 | \psi_k^{\circ} \rangle|^2}{E_i^{\circ} - E_k^{\circ}} Q^2 \quad (2)$$

式(2)の右辺第1項の $E_i^{\circ} \equiv \langle \psi_i^{\circ} | H^{\circ} | \psi_i^{\circ} \rangle$ は無摂動(無振動)時の電子状態の電子エネルギー(=Hamiltonian H° に対する ψ_i° の固有値、つまり $H^{\circ} \psi_i^{\circ} = E_i^{\circ} \psi_i^{\circ}$)であり、右辺第2、第3項は式(1)右辺第2、第3項による1次摂動エネルギー、第4項が式(1)右辺第2項による2次摂動エネルギーである。右辺に現れている行列要素[ブラ(\langle)とケット(\rangle)]で摂動項をはさんだものは電子座標に関する積分を表している⁵。なお、式(2)では、変位 Q が小さいと仮定して Q の3次以上の項を無視している。また、式(2)の右辺第2項は変位 Q の1次に、第3項と第4項は Q の2次に依存する点に注意しておいていただきたい。

§3 Jahn-Teller 効果

核の変位による電子エネルギーの変化(=振電相互作用)を表している式(2)の右辺第2項以降の各項がどういう場合にゼロでないかを調べることにする。まず、右辺第2項の積分(行列要素)の被積分関数の対称性を考えてみよう⁶。群論的に見ると、この項の被積分関数は、注

ける場合は真の vibronic coupling ではない、という指摘がある(文献4)。文献2は振電状態が電子波動関数と振動波動関数の積として書ける場合を type (a)、積としては書けない(電子と振動に分離できない)場合を type (b)と呼んで区別している。

¹ ここでの Hamiltonian は電子エネルギーを表す Hamiltonian(=電子 Hamiltonian)である。より厳密に表現すると、原子核と電子の運動を同時には考えず、核をある配置に固定した状況での電子のエネルギーに対応する Hamiltonian である。電子 Hamiltonian と呼ばれることが多いが、核間の反発エネルギーが含まれている。Hamiltonian H は電子の座標 \mathbf{r} を変数にもつが、核の座標 \mathbf{R} は変数ではなくパラメータ(定数)である(したがって、 $H(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ではなく $H(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ である)。詳細は拙書「Born-Oppenheimer 近似と断熱近似」を参照。(URL は下記) http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref23_B-O.pdf

² Q は1つの核の変位の大きさではなく、分子を構成する各原子の変位を表すベクトル全体を意味しているから、分子が属する点群の既約表現の1つに対応している。

³ 注目している電子状態の Hamiltonian を平衡構造($Q=0$)近傍で Taylor 展開したものである。多原子分子には基準振動が複数あるから、一般的にはすべての基準振動について展開する(付録1参照)。

⁴ 上付添字「 \circ 」は無摂動(無振動)状態を表し、下付添字「 $_0$ 」は(振動運動がない場合の)分子の最安定構造(最安定座標 $Q=0$)を表している。

⁵ 電子座標について積分を行うから積分の結果は電子座標の関数ではないが、電子波動関数 ψ_i° が核変位をパラメータとしてもっているから、行列要素は核変位に依存する。ただし、微係数 $(\partial H / \partial Q)_0$ には核変位 $Q=0$ が代入されているから $(\partial H / \partial Q)_0$ は核変位に依存しない。

⁶ この「対称性」は対称種あるいは既約表現という意味である。

目電子状態 ψ_i° 自身の直積に $(\partial H/\partial Q)_0$ をかけ合わせた形になっている。このとき必要な、 $(\partial H/\partial Q)_0$ の対称種(既約表現)は¹、式(1)に立ち返れば容易に知ることができる。分子が属する点群の対称操作を施された分子の Hamiltonian(エネルギー)は操作を施される前と同じであるから²、Hamiltonian の対称種(既約表現)はその分子が属する点群の全対称表現である³。したがって、式(1)の両辺が全対称であるためには、 $(\partial H/\partial Q)_0 Q$ も全対称でなければならない。 Q は特定の基準振動に沿う変位であるから、その基準振動の対称種(既約表現)に属している。2つの既約表現の直積の結果が全対称となる(あるいは、全対称表現を含む)ためには、両方の既約表現が同じ既約表現でなければならないから、 $(\partial H/\partial Q)_0$ は Q と同じ既約表現に属することになる。このことから、積分 $\langle \psi_i^\circ | (\partial H/\partial Q)_0 | \psi_i^\circ \rangle$ がゼロにならないためには、積 $(\psi_i^\circ)^2 (\partial H/\partial Q)_0$ 、つまり、 $(\psi_i^\circ)^2 (Q)$ が全対称表現であればよい⁴。

最初に、電子状態 ψ_i が無縮重状態である場合を考えてみる。無縮重電子状態の既約表現自身の直積 $(\psi_i^\circ)^2$ は必ず全対称表現になるから、 $(\psi_i^\circ)^2 (Q)$ を全対称表現にするためには Q 自身も全対称表現でなければならない。このとき、式(2)の右辺第2項はゼロでなくなり、変位座標 Q に沿って電子状態 ψ_i° のエネルギーに変化が生じ、最安定構造に相当する座標が無振動状態のときの $Q = 0$ から別の場所に移動することになる[図1(a) → (b)] [式(2)右辺第2項が Q に1次の依存性をもつことを反映して、図1(b)のエネルギー曲線は $Q = 0$ で極値をとらない]。しかし、全対称振動は分子が属する点群に変化を与えないから、平衡位置は変わっても分子構

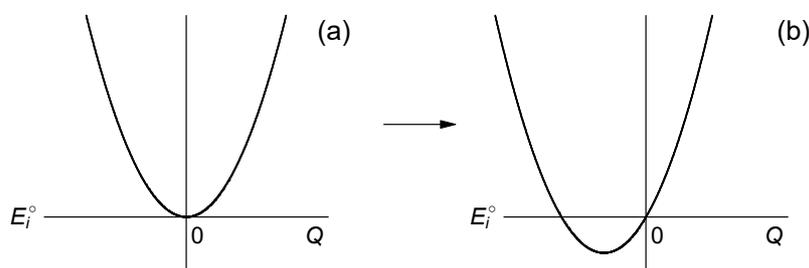


図1. 無縮重電子状態 ψ_i の全対称振動による最安定構造の変化
(a) 振電相互作用なし, (b) 振電相互作用あり

¹ 下付添字「 0 」は微係数に核変位 $Q = 0$ を代入することを意味しているから $(\partial H/\partial Q)_0$ は核変位の関数ではないが、 $(\partial H/\partial Q)_0$ を“定数”あるいは“数値”(だから全対称)と考えてはならない。Hamiltonian H が電子座標 \mathbf{r} を変数にもっているので、 $(\partial H/\partial Q)_0$ は電子座標 \mathbf{r} の関数として空間に(符号付きで)“分布”をもっており、特定の既約表現と同様に対称操作を受けて変化する。 $n \geq 2$ の $(\partial^n H/\partial Q^n)_0$ も電子座標の関数である。

² 分子が属する点群の対称操作を施しても操作前後の分子は区別がつかず同じエネルギーをもつから、Hamiltonian は全対称である。別の表現をすると、対称操作 R と Hamiltonian H は可換である($HR = RH$)。(点群の対称操作と Hamiltonian の交換関係に関する詳細を付録2に記す。)

³ 全対称表現は全対称既約表現の意味である。

⁴ $(\psi_i^\circ)^2 (\partial H/\partial Q)_0$ については、 $(\psi_i^\circ)^2$ と $(\partial H/\partial Q)_0$ 両方の電子座標の関数としての対称性を判断することになるが、 $(\partial H/\partial Q)_0$ の対称性は直感的に判断しにくいので、 $(\partial H/\partial Q)_0$ が核変位 Q と同じ対称性をもつことを利用して、 $(\psi_i^\circ)^2$ の電子座標の関数としての対称性と (Q) の核変位の関数としての対称性にもとづいて行列要素がゼロか非ゼロかを判断するのである。また、「全対称表現であればよい」をさらに正確に表現すると、「直積の結果に全対称表現が含まれていればよい」となる。

造に対応する点群に変化は生じない¹。

次に、電子状態 ψ_i° が縮重状態である場合を考えると、 $(\psi_i^\circ)^2$ が電子状態 ψ_i° 自身の積であるから、 ψ_i° に対応する既約表現の直積 $(\psi_i^\circ) \otimes (\psi_i^\circ)$ の結果のうち、反対称積が消えて対称積だけが残る²。たとえば、 D_{3h} 点群の分子の電子状態 E' の直積を考えると³、通常の直積は

$$(\psi_i^\circ) \otimes (\psi_i^\circ) = E' \otimes E' = A_1' + A_2' + E' \quad (3)$$

であるが、1つの電子状態自身の直積を考えるから反対称積である A_2' が消えて

$$(\psi_i^\circ)^2 = (E')^2 = A_1' + E' \quad (4)$$

となる⁴。したがって、 $(\psi_i^\circ)^2(Q)$ が全対称になるためには (Q) が A_1' または E' である必要がある。このうち、 $(Q) = A_1'$ の場合、 $\langle \psi_i^\circ | (\partial H / \partial Q)_0 | \psi_i^\circ \rangle \neq 0$ とはなるものの、変位の対称種が全対称 (A_1') であるから、無縮重電子状態の場合(図1)と同様に、最安定構造を与える座標が無振動状態から移動しても分子構造が属する点群に変化がなく、電子状態の縮重も解けない。

一方、 $(Q) = E'$ の場合も $\langle \psi_i^\circ | (\partial H / \partial Q)_0 | \psi_i^\circ \rangle \neq 0$ であり、式(2)の右辺第2項(変位 Q の1次)に依存してエネルギーが変化するが、無振動状態のとき $Q = 0$ での最安定構造 (D_{3h}) [図2(a)] が非全対称 (E') な変位により変形されるから、新しい最安定構造が属する点群はもとの点群 D_{3h} よりも低い対称性の点群となり、結果的に、電子状態の縮重が解けることになる [図2(b)]。これが **Jahn-Teller 効果** であり、主に式(2)の右辺第2項によって起こる現象である。

電子状態と相互作用して分子構造の対称性を低下させる振動モード Q が縮重振動だけとは

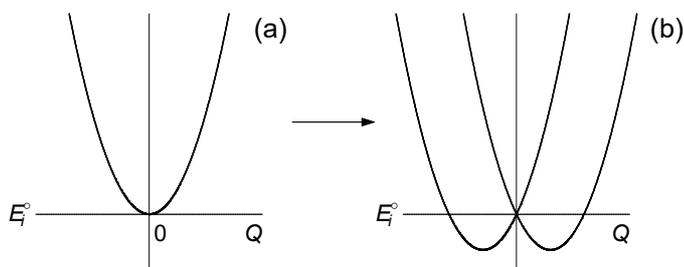


図2. 縮重電子状態 ψ_i の非全対称振動による分裂
(a) 振電相互作用なし, (b) 振電相互作用あり

¹ 化学結合の長さや角度が変わっても分子が属する点群は変わらない、という意味である。

² この反対称積が“消える”原理については、文献1, pp.125 ~ 131および文献3, pp.151 ~ 157, Table X-13 (pp.332 ~ 333)を参照のこと。

³ 文献5(通称: Green Book), p.125に、「分子の電子状態を表す群論の対称種はローマン体で記す」と書かれているので本書でもローマン体(upright)で記す(例: A_{1g} , B_2')。なお、文献5, p.125には「点群の対称種の場合は、しばしばイタリック体で印刷されている」と書かれているが、同書, p.38には対称種(既約表現)はローマン体で記すように書かれているので本書でも群論の既約表現はローマン体で記す(例: A_2 , E_g)。また、対称操作は斜体で下付添字はローマン体(例: C_2 , σ_h)、点群名はイタリック体で下付添字はローマン体(例: C_{2v} , $D_{\infty h}$)で記す。

⁴ 直積の結果のどの既約表現が反対称積であるかは、文献2の掛算表[Table 57 (pp.570 ~ 573)]に示されている。

限らないことに注意しておく必要がある¹。たとえば、 D_{4h} 点群に属する分子の電子状態 ψ_i° が E_g 状態である場合には、

$$(\psi_i^\circ) \otimes (\psi_i^\circ) = E_g \otimes E_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} \quad (5)$$

であるが、これらのうち A_{2g} は反対称積であるから、

$$(\psi_i^\circ)^2 = (E_g)^2 = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} \quad (6)$$

となる。したがって、式(2)の右辺第2項がゼロにならない振動モードは3種類ある。しかし、それらのうち a_{1g} モード²は全対称であるから分子の対称性を変化させることがないので、JT 効果を生じる振動は b_{1g} モードおよび b_{2g} モードという無縮重振動となる。

以上の議論にもとづいて、JT 効果をもたらす振動モードを決定する方法をまとめると次のようになる。

縮重電子状態 ψ_i° との相互作用によって Jahn–Teller 効果を生じ、分子の対称性を低下させ、電子状態の縮重を解消する振動モード Q は、電子状態 ψ_i° の既約表現の直積 $(\psi_i^\circ)^2$ の結果(対称積)に含まれる非全対称表現に対応する振動モードである。

§4 Renner–Teller 効果

前節の議論を線形多原子分子($C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ 点群)に適用してみよう³。具体的に線形分子($D_{\infty h}$ 点群)の縮重電子状態 ψ_i が Π_g (または Π_u) 状態である場合を考える。このとき、

$$(\psi_i^\circ)^2 = (\Pi_{g,u})^2 = \Sigma_g^+ + \Delta_g \quad (7)$$

であるから⁴(直積の結果には Σ_g^- も含まれるが、 Σ_g^- は反対称積なので残らない)、 $(\psi_i^\circ)^2(Q)$ が全対称表現をもつためには、 $(Q) = \sigma_g^+$ または δ_g でなければならない。このうち、対称種 σ_g^+ の振動モード⁵は電子状態のエネルギー[式(2)]の右辺第2項の値を変化させるが、全対称表現であるから、この振動による変位にともなう分子構造の対称性低下がなく、電子状態の縮重は解けない。一方、対称種 δ_g の振動モードは分子が属する点群を変える変形をもたらすはずであるが、(残念ながら)線形分子には、対称種 δ_g の振動モード($C_{\infty v}$ 点群の場合は δ)が存在しないので⁶、式(2)の右辺第2項の効果によって電子状態の縮重が解けるような分子の変形は起こらない。この状況は、電子状態が Π_g (あるいは Π_u) 以外の縮重状態になっても変わらない。というのは、 ψ_i° が Δ_g (または Δ_u) 状態の場合、

¹ 後述する RT 効果の場合との違いという意味でも強調しておく。

² 分子分光学の慣習に従って、振動モードの対称種(既約表現)は小文字で表す。

³ ここでの「多原子」は「3原子以上」という意味である。

⁴ 線形分子の既約表現記号と角運動量子数との対応は、 $0(\Sigma), 1(\Pi), 2(\Delta), 3(\Phi), 4(\Gamma), 5(H), 6(I), \dots$ である。

⁵ 既約表現 σ_g^+ に属する振動モードと言い換えてもよい。(σ_g^+ 表現の振動モードあるいは σ_g^+ 対称の振動モードと表現することもある。)

⁶ 線形分子($D_{\infty h}$ 点群)がもちうる振動モードは、 σ_g^+ , σ_u^+ , π_g , π_u の4種のみであり、 σ_g^- , σ_u^- , δ_g , δ_u , ϕ_g , ϕ_u , ... モードは存在しない($C_{\infty v}$ 点群の場合は g, u の区別がない)。直線3原子分子($D_{\infty h}$ 点群)の場合は、 σ_g^+ (対称伸縮), σ_u^+ (非対称伸縮), π_u (変角)の3種のみである。各点群の分子がもつ振動モードは、文献1の Table 35 (p.134)および Table 36 (pp.136 ~ 139)にまとめられている(Table 35は非縮重振動のみをもつ点群)。

$$(\psi_i^\circ)^2 = (\Delta_{g,u})^2 = \Sigma_g^+ + \Gamma_g \quad (8)$$

となり、 $(\psi_i^\circ)^2(Q)$ を全対称にすることができる非全対称表現の (Q) は γ_g のみとなる。しかし、対称種 γ_g に属する振動モードは存在しないので、やはり、式(2)の右辺第2項にもとづく振電相互作用による分子の対称性低下(=点群の変化)は起こらない。電子状態 ψ_i° がさらに別の縮重状態 $\Phi_{g,u}, \Gamma_{g,u}, H_{g,u}, \dots$ の場合でも事情は同じであり、結果をまとめると、線形分子の縮重電子状態は、式(2)右辺第2項の振電相互作用(つまり、JT型相互作用)にもとづく分子構造の対称性低下によって分裂することはないと結論できる。さらに理由を含めて言い換えると、線形分子のいかなる縮重電子状態 ψ_i° 自身の直積 $(\psi_i^\circ)^2$ の結果にも Π_g または Π_u が現れることがないから、線形分子がもちうる振動モード $\sigma_g^+, \sigma_u^+, \pi_g, \pi_u$ のいずれによっても、式(2)右辺第2項の(つまり、1つの縮重電子状態上でのJT型)振電相互作用にもとづく縮重電子状態の分裂は起こらないのである¹。

そこで、式(2)の右辺第3項の寄与を調べることにする。式(2)の右辺第3項には振動座標によるHamiltonianの2次微分 $(\partial^2 H / \partial Q^2)_0$ が含まれている。この2次の微係数と Q^2 との積が全対称であることから、 $(\partial^2 H / \partial Q^2)_0$ の対称種(既約表現)は Q^2 の対称種に等しい。したがって、式(2)の右辺第3項がゼロにならないためには、 $(\psi_i^\circ)^2(Q)^2$ が全対称表現でなければならない。まず、縮重電子状態 ψ_i° が Π_g (または Π_u)状態である場合には、

$$(\psi_i^\circ)^2 = (\Pi_g)^2 = \Sigma_g^+ + \Delta_g \quad (9)$$

であるから、 $(Q)^2$ が Σ_g^+ または Δ_g である必要がある²。上述したように、線形分子がもちうる振動モード Q は $\sigma_g^+, \sigma_u^+, \pi_g, \pi_u$ の4種であり、これらの自分自身との直積 $(Q)^2$ の結果は

$$(Q)^2 = \begin{cases} (\sigma_{g,u}^+)^2 = \Sigma_g^+ & (10) \\ (\pi_{g,u})^2 = \Sigma_g^+ + \Delta_g & (11) \end{cases}$$

となるから、4種類の振動モードがすべて式(2)の右辺第3項にゼロ以外の値を与えることになる。ただし、 $(Q) = \sigma_g^+$ は全対称振動であるから、分子が属する点群を変えることはなく、電子状態の縮重を解くことはできない。また、 $(Q) = \sigma_u^+$ は非全対称振動であるが、この振動モードは原子が分子軸上を変位する振動であり、分子の点群が $D_{\infty h}$ から $C_{\infty v}$ に変化するが分子構造の線形性は維持される。したがって、 Π_g (または Π_u)電子状態が $C_{\infty v}$ 点群の Π 状態となるだけで縮重が解けることはない。つまり、 σ_g^+ あるいは σ_u^+ の振動モードによる振電相互作用によって電子状態の縮重が解けることはない。残る π_g または π_u 振動モードは、分子を非直線状に変形する振動(変角振動)であるから、分子の対称性低下によって電子状態の縮重が解けることになる(=2つの電子状態に分裂する)。このように、振電相互作用の結果、最安定分子構造の対称性が低下し、縮重電子状態が分裂する現象を **Renner-Teller 効果**という

¹ 文献2, p.59に書かれている「Jahn-Teller interactions (involving odd-powered terms in the potential function) cannot occur in linear molecules.」がこれに相当する。

² 振動モード自身の対称種(既約表現)は小文字で表すが、直積の結果は大文字で表す分子分光学の慣習に従って表記している。

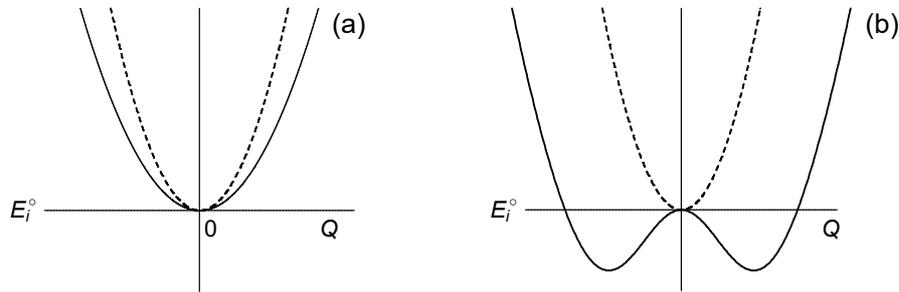


図3. 縮重電子状態の非全対称振動による分裂
 (a) 振電相互作用が小さいとき
 (b) 振電相互作用が大きいとき

[後述するように、式(2)第3項以降の高次の項も要因となる]。分裂により生成する2つの電子状態の電子エネルギーの振動変位に対する依存性は Q^2 、つまり Q の2次関数となるから[式(2)]、両方の電子状態が $Q = 0$ で極小値をとり、両電子状態とも、最安定構造は振電相互作用がない場合と同様に線形である[図3(a)]。振電相互作用が大きくなると、一方の電子状態は振電相互作用がない場合と同じ最安定構造(点群)をとるが[図3(b)破線]、他方の電子状態は対称性が低下した別の点群に属す最安定構造をとるようになる[図3(b)実曲線]¹。

その他の縮重電子状態の場合、たとえば、 $(\psi_i^0) = \Delta_{g,u}$ の場合は、

$$(\psi_i^0)^2 = (\Delta_{g,u})^2 = \Sigma_g^+ + \Gamma_g \quad (12)$$

であり、 $(\psi_i^0) = \Phi_{g,u}$ の場合は、

$$(\psi_i^0)^2 = (\Phi_{g,u})^2 = \Sigma_g^+ + I_g \quad (13)$$

となり、既約表現 Δ_g が生じないので、式(2)第3項の効果により分裂する電子状態は Π_g また Π_u であることがわかる。

式(1)のさらに高次の項(Q の3次および4次)にもとづく振電相互作用について同様の解析を行ってみると、式(2)よりさらに高次の Q^3 項に対応する $\langle \psi_i^0 | (\partial^3 H / \partial Q^3)_0 | \psi_i^0 \rangle$ がゼロでない値をもつためには $(\psi_i^0)^2(Q)^3$ が全対称表現となる必要がある。 $(Q)^3$ に関しては、次の4種

¹ 4次関数が混ざったような形(言い換えると、 Q の偶関数)になる理由は後述する。

$$(Q)^3 = \begin{cases} (\sigma_g^+)^3 = \Sigma_g^+ & (14) \\ (\sigma_u^+)^3 = \Sigma_u^+ & (15) \\ (\pi_g)^3 = \Pi_g + \Phi_g & (16) \\ (\pi_u)^3 = \Pi_u + \Phi_u & (17) \end{cases}$$

があるが、非全対称振動による式(15), (16), (17)と式(9), (12), (13)の $(\psi_i^\circ)^2$ をかけ合わせて $(\psi_i^\circ)^2(Q)^3$ を全対称にする組み合わせはないので¹, 線形分子の場合, Q^3 項の振電相互作用による分子構造の対称性低下は起こらない。さらに, Q^4 項に対応する $\langle \psi_i^\circ | (\partial^4 H / \partial Q^4)_0 | \psi_i^\circ \rangle$ がゼロにならない条件は, $(\psi_i^\circ)^2(Q)^4$ が全対称となることであるが, $(Q)^4$ は,

$$(Q)^4 = \begin{cases} (\sigma_{g,u}^+)^4 = \Sigma_g^+ & (18) \\ (\pi_{g,u})^4 = \Sigma_g^+ + \Delta_g + \Gamma_g & (19) \end{cases}$$

であるから, これらのうち, 非全対称(変角)振動の π_g および π_u モードが分子構造の対称性を低下させ, 縮重電子状態を分裂させることがわかる。

以上の結果を次のようにまとめることができる。線形分子の π 振動モード(Q)は角運動量子数 $l=1$ に対応しており², (Q) の偶数次の直積の結果には, 偶数の量子数 l [0(Σ), 2(Δ), 4(Γ), 6(I), ...]のみが現れ, 奇数次の直積には奇数の量子数 l [1(Π), 3(Φ), 5(H), ...]のみが現れる³。一方, 縮重電子状態(ψ_i°)は, 電子軌道角運動量 l として⁴, 1(Π), 2(Δ), 3(Φ), ...をもつが, 偶数次の直積 $(\psi_i^\circ)^2$ の結果には偶数の量子数 l [0(Σ), 2(Δ), 4(Γ), 6(I), ...]しか含まれない。したがって, $(\psi_i^\circ)^2(Q)^1$, $(\psi_i^\circ)^2(Q)^3$, $(\psi_i^\circ)^2(Q)^5$, ...という (ψ_i°) の2次(偶数次)と $(Q) = \pi$ の奇数次が同じ既約表現をもつことがないので, それらの積が全対称になることはない。§2の前半で示したように, JT 型の振電相互作用 $[(\psi_i^\circ)^2(Q)^1]$ が線形分子で起こらないことは, ここで示した理由に合致している。また, RT 効果によって変形するエネルギー曲線(図3)が, 常に座標 Q に関して偶関数であり, 振電相互作用が大きくなると, 図3(b)に示したように分裂後の1つの電子状態が4次関数(さらには高次の偶数次関数)の形状になることは, 式(1)[あるいは式(2)]の Q の偶数次項のみがエネルギー値に寄与することを反映している。

以上の議論にもとづいて, 線形多原子分子に対して RT 効果をもたらす振動モードについて次のようにまとめることができる。

線形多原子分子の縮重電子状態 ψ_i° との相互作用によって Renner–Teller 効果を生じ, 分子の対称性を低下させる振動モード Q は, 対称種 π_g または π_u ($C_{\infty v}$ 分子の場合

¹ $(\psi_i^\circ)^2$ と $(Q)^3$ は同じ既約表現をもたない。

² 正確には, 振動角運動量子数 $l=1$ である。 $(l$ はローマ字のエルのイタリックである。)

³ この原理の詳細は, 文献1, pp.125 ~ 131および文献3, pp.151 ~ 157, Table X-13 (pp.332 ~ 333)を参照のこと。

⁴ 正確には, 「電子軌道角運動量の分子軸方向成分 l 」である。

は π)に属する振動モードである¹。

上記のように、RT 効果は、(JT 型相互作用では不可能な)線形分子の縮重電子状態に分裂を生じさせる振電相互作用であるが、RT 効果を線形分子特有のものと考えて、分子が非線形か線形かに応じて JT 効果または RT 効果と呼ぶ、と理解しない方がよい。なぜなら、非線形分子の場合でも、式(2)右辺第3項による効果(RT 型相互作用)による縮重電子状態の分裂が起こるからである。たとえば、JT 効果のところでも例に挙げた、非線形分子(D_{4h} 点群)の縮重電子状態 E_g について、

$$(\psi_i^\circ)^2 = (E_g)^2 = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} \quad (20)$$

であるから、 b_{1g} モードと b_{2g} モードが JT 効果をもたらすことを述べたが、それ以外の振動モード、たとえば、 e_u 振動は $(\psi_i^\circ)^2(Q)$ に全対称表現を与えないので JT 効果は生じない。しかし、

$$(Q)^2 = (e_u)^2 = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} \quad (21)$$

であるから $(\psi_i^\circ)^2(Q)^2$ は全対称表現をとりうる。つまり、RT 型の(= Q の偶関数型の)偶数次縮重電子状態の分裂を起こしうることになる²。 $(\psi_i^\circ)^2(Q)^2$ による縮重電子状態の分裂は、線形分子の場合と同じ式(2)右辺第3項($\propto Q^2$)による効果であり、非線形分子であっても、RT 効果と同じ原理にもとづく相互作用である³。したがって、JT 効果 \leftrightarrow 非線形分子、RT 効果 \leftrightarrow 線形分子という対応で理解すべきではない。

JT 効果や RT 効果の解説において、分子の変形(対称性の低い最安定構造への変化)が強調されることが多いが、振電相互作用が小さい RT 効果の場合には、電子状態の縮重が解けて分裂が生じて、分裂後の2電子状態の最安定構造(点群)は振電相互作用のない場合と同じままであることが多い[図3(a)]。したがって、JT 効果および RT 効果は、最安定構造の変化というよりも縮重電子状態の分裂をもたらす現象として理解する方がよい。

§5 擬 Jahn–Teller 効果

ここまで、縮重電子状態を対象に議論を行ってきたが、無縮重電子状態でも振電相互作用の結果、分子変形(対称性低下による点群の変化)が起こることがある⁴。§3において、無縮重電子状態の場合、式(2)の右辺第2項がゼロでなくても最安定構造の点群が変わらないことを

¹ Y–X–Y 型直線3原子分子の場合は、変角振動モード π_u のみである。

² $(e_u)^3 = 2E_u$, $(e_u)^4 = 2A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$, $(e_u)^5 = 3E_u$, $(e_u)^6 = 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 2B_{2g}$ であるから、 $(\psi_i^\circ)^2$ に対しては、 e_u 振動モードの偶数次しか相互作用しない。なお、縮重振動モードの3次以上の直積の計算は、文献2が「the resultant species are not as easily obtained」(p.125)と述べているように容易ではない。計算原理は文献1, pp.125 ~ 128あるいは文献3, pp.151 ~ 155で解説されており、直積の結果は文献1, p.127, Table32および文献3, p.332, Table X-13にまとめられている。また、拙書「振動準位の既約表現決定法」(URL は下記)にも解説が記されている。

https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref28_vib_sym.pdf

³ 文献2, p.59に書かれている「It should be noted that Renner–Teller type interactions (produced by even-powered terms in the potential function) can also occur in non-linear molecules.」がこれに相当する。

⁴ 当然ながら、無縮重電子状態の場合には、状態が1つしかないから分裂は起こらない。

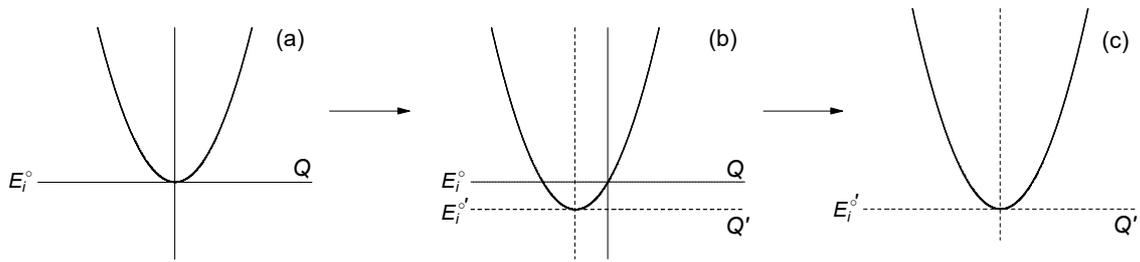


図4. 無縮重電子状態の全対称振動による最安定構造座標の変化

(a) 振電相互作用なし

(b) 振電相互作用による最安定構造の変化(点群は同じ)

$$E_i^0 \equiv E_i^0 + \langle \psi_i^0 | (\partial H / \partial Q)_0 | \psi_i^0 \rangle Q$$

(c) 新しい最安定構造についてとりなおした軸

示した。つまり、無縮重電子状態に対して、式(2)の右辺第2項がゼロでない場合には、無振動状態とは異なる構造¹が最安定構造になることはあっても、新しい最安定構造が属する点群はもとの点群と同じである[図4(a) → (b)]。そこで、新しい最安定構造の近傍で式(2)と同様の展開を考えると[図4(c)]、振動による核変位にともなう電子エネルギー変化は式(2)の右辺第3項と第4項によって表されることになる[式(2)の右辺第1項と第2項の和を電子エネルギーの基準にとると考えればよい]。式(2)の第3項と第4項は、変位の2次項 Q^2 の係数であるから、ポテンシャル曲線の形状を与える力の定数に対応するものである。

今考えている電子状態は安定電子状態であり、ポテンシャルエネルギー曲線が最安定構造 ($Q' = 0$) で下に凸であるから式(2)右辺第3項の Q^2 の係数は正である。一方、式(2)右辺第4項は核の変位に連動して起こる電子波動関数の変化に対応しており²、注目電子状態 ψ_i^0 が基底状態の場合は $E_i^0 < E_k^0$ となるから負となる(基底電子状態でなくても、 ψ_i^0 よりエネルギーが高く比較的エネルギー差が小さい電子状態 ψ_k^0 は式(2)第4項を負にするように寄与する)。したがって、式(2)右辺第3項と第4項の大小関係³によって正味の力の定数(= Q^2 の係数)は正にも負にもなりうる。式(2)右辺第3項の大きさが第4項の大きさよりも大きいときには、原点での力の定数は正であり、原点($Q' = 0$)で下に凸のエネルギー曲線となるが[図5(a)]、第3項の大きさと第4項の大きさが近くなると原点付近での力の定数が小さく(ゼロに近く)なり、エネルギー曲線は原点($Q' = 0$)でほぼフラットになる[図5(b)]。式(2)右辺第4項の大きさが第3項の大きさを上回ると原点($Q' = 0$)での力の定数が負となり、エネルギー曲線は原点で上に凸となり極大値をとるから、分子は構造を変えざるをえない状況になり、対称性が低下した異なる点群の最安定構造に移行する[図5(c)]。このように、無縮重電子状態の最安定構造の対称性を低下させる振電相互作用を擬 Jahn-Teller 効果と呼ぶ。

式(2)右辺第4項では、注目している電子状態 ψ_i^0 とは別の電子状態 $\{\psi_k^0\}$ が関与しているが、

¹ 結合長や結合角が異なるという意味である。

² 無振動時の Hamiltonian H_0 の固有関数 ψ_i^0 は、核の変位という摂動を与えられて変形するが、その際、変位後の Hamiltonian H の固有関数は、 H_0 に対する他の固有関数 $\{\psi_k^0\}$ をある比率で ψ_i^0 に重ね合わせて(たし合わせて)作られる。

³ ここでいう大小関係は絶対値の大小関係である。

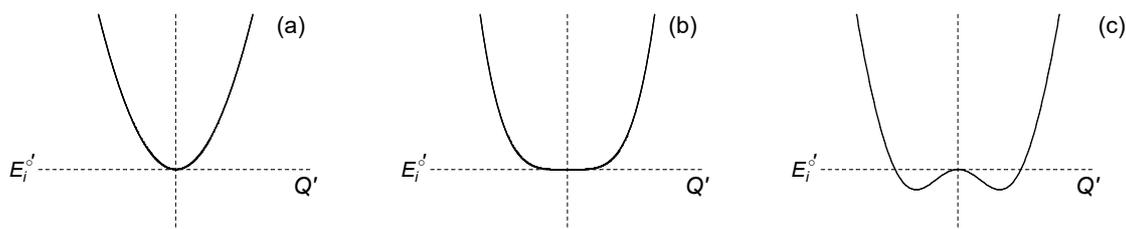


図5. 振電相互作用の大きさにともなう無縮重電子状態のポテンシャル曲線の変化
(a) → (b) → (c)の順に振電相互作用が増大

電子状態 ψ_i^0 よりエネルギーが高く(かつ、エネルギーが)近い1つの電子状態 $\{\psi_k^0\}$ の寄与が支配的な場合には、直積 $(\psi_i^0)(Q)(\psi_k^0)$ が全対称になるような振動モード Q を介して電子状態 ψ_i^0 と ψ_k^0 が相互作用し、両電子状態のエネルギー曲線が変形することになる¹。このとき、特に、電子状態 ψ_i^0 が全対称電子状態の場合、直積 $(Q)(\psi_k^0)$ が全対称であれば、式(2)右辺第4項の寄与が生じる。この条件を満足する振動モードは、電子状態 ψ_k^0 と同じ表現をもつ振動モードである²。目安として、電子状態間のエネルギー間隔 $|E_i^0 - E_k^0|$ が約1 eV より小さいとき、擬 Jahn-Teller 効果による分子変形が生じやすいことが知られている。JT 効果、RT 効果、擬 JT 効果の特徴を表1にまとめる。

表1. JT 効果, RT 効果, 擬 JT 効果のまとめ

効果	主相互作用項	主 Q 依存性	電子状態	縮重分裂	対称性低下
JT	式(2)第2項	Q	縮重	あり	あり
RT	式(2)第3項	Q^2	縮重	あり	相互作用の大きさに依存
擬 JT	式(2)第3, 4項	Q^2	非縮重	—	相互作用の大きさに依存

¹ $(\psi_i^0)(\partial H/\partial Q)_0(\psi_k^0)$ の対称性(既約表現)は $(\psi_i^0)(Q)(\psi_k^0)$ の対称性(既約表現)と同じである。

² $(Q)(\psi_k^0)$ が全対称ということは、 (Q) と (ψ_k^0) が同じ既約表現であるということである。

付録1. Herzberg–Teller 展開

式(1)では、Hamiltonian を1つの基準振動について展開したが、一般的には、すべての基準振動について展開する。

$$H(r, Q) = H^0(r, Q_0) + \sum_n \left(\frac{\partial H(r, Q)}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n + \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \left(\frac{\partial^2 H(r, Q)}{\partial Q_n \partial Q_m} \right)_0 Q_n Q_m + \dots \quad (22)$$

右辺第1項は無摂動 Hamiltonian であり、第2項以降が摂動項である¹。なお、ここでは混乱が生じないように変数(電子座標 r と基準(振動)座標 Q)を明記した。摂動論を適用して Hamiltonian H の(i 番目の)固有関数 ψ_i を表すと、

$$\psi_i(r, Q) = \psi_i^0(r, Q_0) + \sum_{j \neq i} c_{ji}(Q) \psi_j^0(r, Q_0) \quad (23)$$

となり、右辺第2項の展開係数 $c_{ji}(Q)$ は

$$\begin{aligned} c_{ji}(Q) = & \sum_n \frac{\langle \psi_j^0(r, Q_0) | \left[\frac{\partial H(r, Q)}{\partial Q_n} \right]_0 | \psi_i^0(r, Q_0) \rangle}{E_i^0(Q_0) - E_j^0(Q_0)} Q_n \\ & + \sum_n \sum_m \left[\frac{1}{2} \frac{\langle \psi_j^0(r, Q_0) | \left[\frac{\partial^2 H(r, Q)}{\partial Q_n \partial Q_m} \right]_0 | \psi_i^0(r, Q_0) \rangle}{E_i^0(Q_0) - E_j^0(Q_0)} \right. \\ & \left. + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \psi_j^0(r, Q_0) | \left[\frac{\partial H(r, Q)}{\partial Q_n} \right]_0 | \psi_k^0(r, Q_0) \rangle \langle \psi_k^0(r, Q_0) | \left[\frac{\partial H(r, Q)}{\partial Q_m} \right]_0 | \psi_i^0(r, Q_0) \rangle}{[E_i^0(Q_0) - E_j^0(Q_0)][E_i^0(Q_0) - E_k^0(Q_0)]} \right] Q_n Q_m + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

で与えられる²。ここで、ブラ・ケットで表された行列要素(積分)は電子座標(r)による積分を行うことを意味している。また、式(23), (24)の形に波動関数を展開して表現することを「Herzberg–Teller 展開」と呼ぶ³。

禁制電子遷移が振動を考慮することによって遷移確率をもつようになる、いわゆる“intensity borrowing”は Herzberg–Teller 展開によって理解することができる。たとえば、電子状態 i と g の間の電子遷移が禁制であることは、電子遷移モーメント $\mathbf{M}_0(i \leftrightarrow g)$ がゼロ、つまり

¹ Q の定義にもとづくと $H(r, Q_0)$ を $H(r, 0)$ と記すべきであるが、 $H(r, 0)$ では物理的な意味がわかりにくいので、 $H(r, Q_0)$ と書くことにする。

² 最終項の分母を $[E_k^0(Q_0) - E_j^0(Q_0)][E_i^0(Q_0) - E_k^0(Q_0)]$ と誤って書いている解説書が多いが、正しくは $[E_i^0(Q_0) - E_j^0(Q_0)][E_i^0(Q_0) - E_k^0(Q_0)]$ である。

³ G. Herzberg and E. Teller, *Z. Physik Chem.*, **B21**, 410 (1933).

$$\mathbf{M}_0(i \leftrightarrow g) = \langle \psi_i^\circ(r, Q_0) | \boldsymbol{\mu} | \psi_g^\circ(r, Q_0) \rangle = 0 \quad (25)$$

を意味している(i が上位電子状態, g が下位電子状態とする)。しかし, 電子状態 i の波動関数の基準座標(Q)に対する依存性までを考慮した遷移モーメント $\mathbf{M}(i \leftrightarrow g)$ を考えると,

$$\mathbf{M}(i \leftrightarrow g) = \langle \psi_i(r, Q) | \boldsymbol{\mu} | \psi_g^\circ(r, Q_0) \rangle \quad (26)$$

となる。上位電子状態 i の波動関数 $\psi_i(r, Q)$ は式(23)の展開式で表されるから, これを式(26)に代入すると,

$$\mathbf{M}(i \leftrightarrow g) = \langle \psi_i(r, Q) | \boldsymbol{\mu} | \psi_g^\circ(r, Q_0) \rangle \quad (27)-1$$

$$= \langle \psi_i^\circ(r, Q_0) | \boldsymbol{\mu} | \psi_g^\circ(r, Q_0) \rangle + \sum_{j \neq i} c_{ji}^*(Q) \langle \psi_j^\circ(r, Q_0) | \boldsymbol{\mu} | \psi_g^\circ(r, Q_0) \rangle \quad (27)-2$$

となる。式(27)-2の右辺第1項は式(25)によりゼロであるから, $\mathbf{M}(i \leftrightarrow g)$ がゼロにならないためには次の2条件

$$c_{ji}(Q) \neq 0 \quad (28)$$

$$\langle \psi_j^\circ(r, Q_0) | \boldsymbol{\mu} | \psi_g^\circ(r, Q_0) \rangle \neq 0 \quad (29)$$

が満たされなければならない¹。式(29)は電子状態 j と g の間の電子遷移モーメント $\mathbf{M}_0(j \leftrightarrow g)$ を表しているが, これがゼロでないためには電子状態 j と g の間の電子遷移が許容遷移であればよい。一方, 式(28)は式(24)がゼロでないことを要求するが, 式(24)の右辺第1項に注目すると,

$$\sum_n \frac{\langle \psi_j^\circ(r, Q_0) | \left[\frac{\partial H(r, Q)}{\partial Q_n} \right]_0 | \psi_i^\circ(r, Q_0) \rangle}{E_i^\circ(Q_0) - E_j^\circ(Q_0)} Q_n \quad (30)$$

であるから, 式(30)の分子が

$$\langle \psi_j^\circ(r, Q_0) | \left[\frac{\partial H(r, Q)}{\partial Q_n} \right]_0 | \psi_i^\circ(r, Q_0) \rangle \neq 0 \quad (31)$$

を満たさなければならない。式(31)の積分がゼロになるかどうかは群論的に判断できる。積分値がゼロでないためには, 2つの電子状態の波動関数 $\psi_i^\circ(r, Q_0)$, $\psi_j^\circ(r, Q_0)$ と摂動項 $[\partial H(r, Q)/\partial Q_n]_0$ の3つの既約表現の直積の結果に全対称表現が含まれる必要がある。このとき, 摂動項 $[\partial H(r, Q)/\partial Q_n]_0$ の既約表現が問題になるが, §3で述べたように $[\partial H(r, Q)/\partial Q_n]_0$ の対称性は Q_n と同じであるから $(\psi_j^\circ)(Q_n)(\psi_i^\circ)$ の直積を考えればよい。

具体的にベンゼン分子の場合を考えてみよう。ベンゼンの電子基底状態 \tilde{X} の既約表現は A_{1g} であり, 1重項電子励起 \tilde{A} 状態は B_{2u} , \tilde{C} 状態は E_{1u} である。ベンゼンが属する点群 D_{6h}

¹ $c_{ji} = 0$ は $c_{ji}^* = 0$ と同値である。

では (x, y) が E_{1u} , z が A_{2u} の既約表現に属するから, $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移は禁制であり $\tilde{C}-\tilde{X}$ 遷移は許容である。しかしながら, 実験を行うと許容である $\tilde{C}-\tilde{X}$ 遷移に加えて $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移もそれほど困難なく観測される。禁制である $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移が可能になる仕組みを式(28), (29)で説明することができる。 \tilde{X} 状態 (A_{1g}) = $\psi_g^\circ(r, Q_0)$, \tilde{A} 状態 (B_{2u}) = $\psi_i^\circ(r, Q_0)$, \tilde{C} 状態 (E_{1u}) = $\psi_j^\circ(r, Q_0)$ とすると, 式(25)は $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移が禁制であることに対応し, 式(29)が $\tilde{C}-\tilde{X}$ 遷移が許容であることに対応している。したがって, 式(28)つまり式(31)が満足されるためには, Q_n が $\psi_j^\circ(r, Q_0) \otimes \psi_i^\circ(r, Q_0) = E_{1u} \otimes B_{2u} = E_{2g}$ と同じ既約表現である必要がある。ベンゼンは ν_6 モードという e_{2g} の基準振動を有し, \tilde{A} 状態での ν_6 モードの励起により式(31)つまり式(28)が満たされるので結果的に $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移が可能となる。これは, \tilde{A} 状態と \tilde{C} 状態が ν_6 振動モードを介してつながり, \tilde{A} 状態が \tilde{C} 状態の許容遷移性を借用している形とみなすことができるので“borrowing intensity”あるいは振動と電子を両方考慮することで許容になっているから“vibronic allowed transition”と呼ばれる。なお, 振動による電子状態間の摂動(混合)については文献2の pp.66~68に解説がある。また, borrowing intensity については文献2の pp.137~141に詳しい説明が記されている。

付録2. 分子が属する点群の対称操作と Hamiltonian の交換関係

分子が属する点群の対称操作を Hamiltonian 施すことを考えよう。Hamiltonian として原子の電子 Hamiltonian(次式)を考える(核間の反発ポテンシャルエネルギー項は省略)。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (32)$$

右辺第1項は電子の運動エネルギー、第2項は核と電子の間のポテンシャルエネルギー、第3項は電子間の(反発)ポテンシャルエネルギーである[m は電子の質量、 Ze は核の電荷(e は電気素量)、 r_i は核と電子の距離、 r_{ij} は任意の2個の電子間距離]。以下では、ある対称操作を H に施した結果を考えるが、 H は座標 x_i, y_i, z_i の“関数”であるから¹、はじめに、対称操作による関数の変換(=関数に操作を作用させた結果を知る方法²)の一般論を確認しておく。

座標 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ の関数 $f(\mathbf{r})$ を考える。座標 \mathbf{r} に対称操作(座標変換操作) R が作用した結果 \mathbf{r}' に移動することは

$$R\mathbf{r} = \mathbf{r}' \quad (33)$$

と表される。また、関数 f に操作 R が作用して新しい関数 f' に変換されるとすると、

$$Rf = f' \quad (34)$$

と書くことができる。関数と座標の両方に同時に操作 R が作用した結果はもとの関数と同じものになるから、

$$Rf(R\mathbf{r}) \equiv Rf(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) \quad (35)$$

が成り立つ。式(33)より、

$$\mathbf{r} = R^{-1}\mathbf{r}' \quad (36)$$

であるから(R^{-1} は操作 R の逆操作)、式(36)を式(35)に代入すると、

$$Rf(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}') \quad (37)$$

となる。式(37)の左辺と右辺の \mathbf{r}' は同じ座標であるから、 \mathbf{r}' を \mathbf{r} に書き換えると、

$$Rf(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}) \quad (38)$$

が得られる。したがって、対称操作 R が関数 $f(\mathbf{r})$ に作用した $Rf(\mathbf{r})$ の形を知るには、 $f(\mathbf{r})$ の \mathbf{r} を $R^{-1}\mathbf{r}'$ に置き換えた関数 $f(R^{-1}\mathbf{r}')$ の \mathbf{r}' を \mathbf{r} に書き換えればよい。

具体的な操作として、 z 軸まわりに角度 θ 回転する操作を考え³、これを R_θ と表す。操作 R_θ により空間の任意の点 (x, y, z) が点 (x', y', z') に移動するとき、 (x, y) と (x', y') の間には次の

¹ ラプラシアン ∇^2 は演算子であり、厳密には関数といえないかもしれないが、ここでは、変数 x_i, y_i, z_i で表されているという意味で関数と表現する。

² 詳細については、拙書「成分」と「基底」の変換の相違点 (URL は以下)を参照。

http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref02_matrix43W.pdf

³ z 軸の正の方向から見て右(時計方向に)回転する操作である。言い換えると、左ねじが z 軸の正方向に進むように回転させる操作である。

関係が成り立つ¹。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = R_\theta \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \cos \theta + y \sin \theta \\ -x \sin \theta + y \cos \theta \end{pmatrix} \quad (39)$$

式(38)について述べたように、関数 $f(\mathbf{r})$ に操作 R が作用した結果を知るには、操作 R の逆操作 R^{-1} が必要であるから、回転操作 R_θ の逆操作 R_θ^{-1} の変換式、つまり、 (x, y) を (x', y') で表す変換式が必要である。式(39)の第3式にある2行2列の変換行列は直交行列であるから、その転置行列が逆行列なるので、

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = R_\theta^{-1} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \cos \theta - y' \sin \theta \\ x' \sin \theta + y' \cos \theta \end{pmatrix} \quad (40)$$

が得られる。以上で準備が整ったので、 H に R_θ を作用させてみよう。

式(32)の右辺第2項の r_i は

$$r_i = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2} \quad (41)$$

で表されるが、任意の電子について考えるから、添字 i を取って関数 $x^2 + y^2 + z^2$ に操作 R_θ を作用させる。関数 $x^2 + y^2 + z^2$ を

$$g(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 \quad (42)$$

と書き、式(37)を適用すると、

$$R_\theta g(x', y', z') = g(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 = g(R_\theta^{-1} x', R_\theta^{-1} y', R_\theta^{-1} z') \quad (43)$$

となるから、式(43)の $x^2 + y^2 + z^2$ (の x, y, z) を式(40)の変換式に従って x', y', z' に置き換えればよい(ただし、 $z = z'$ である)。その結果、

$$x^2 + y^2 + z^2 = (x' \cos \theta - y' \sin \theta)^2 + (x' \sin \theta + y' \cos \theta)^2 + z'^2 \quad (44)-1$$

$$= (x'^2 \cos^2 \theta - 2x'y' \sin \theta \cos \theta + y'^2 \sin^2 \theta) \quad (44)-2$$

$$+ (x'^2 \sin^2 \theta + 2x'y' \sin \theta \cos \theta + y'^2 \cos^2 \theta) + z'^2$$

$$= x'^2 + y'^2 + z'^2 \quad (44)-3$$

となるから、

$$R_\theta g(x', y', z') = x'^2 + y'^2 + z'^2 \quad (45)$$

が得られる。' を除くと

$$R_\theta g(x, y, z) = R_\theta [x^2 + y^2 + z^2] = x^2 + y^2 + z^2 \quad (46)$$

となり、 $x^2 + y^2 + z^2$ に操作 R_θ が作用しても変わらないことがわかる。したがって、式(32)

¹ z 座標は不変($z' = z$)であるから変換の式には含めなくてよい。対称操作の行列表記については、前出の拙書「成分」と「基底」の変換の相違点を参照。

の右辺第2項の r_i は操作 R_θ に対して不変である。

次に、式(32)の右辺第3項について考えよう。この項に含まれている r_{ij} は2電子間の相対距離であり、 r_{ij} を x_i, y_i, z_i を用いて表すと、

$$r_{ij} = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \quad (47)$$

となる。 r_{ij} に操作 R_θ を作用させると、

$$R_\theta r_{ij} = (x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2 \quad (48)$$

の形になるが、2電子間の相対距離は原子全体を回転させても変わらないので、 $R_\theta r_{ij} = r_{ij}$ である。したがって、式(32)の右辺第3項は操作 R_θ に対して不変である。

式(32)の第1項の ∇_i^2 (ラプラシアン)は

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (49)$$

で定義されるが、任意の電子が対象であるから、式(32)の第2項と同様に添字 i を除いて考える。ラプラシアン ∇^2 は関数ではなく演算子であるが、座標 x, y, z で構成されており、

$$h(x, y, z) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (50)$$

と書ける。式(37)を適用すると、

$$R_\theta h(x', y', z') = h(x, y, z) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = h(R_\theta^{-1} x', R_\theta^{-1} y', R_\theta^{-1} z') \quad (51)$$

となるから、式(51)中の x, y, z を式(40)の変換式に従って x', y', z' に置き換える。式(51)に式(40)を適用する際に注意すべきことは、[式(40)からわかるように] x は x' のみの関数ではなく、 y' の関数でもあるという点である。したがって、 x による1階微分は

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x'} + \frac{\partial y'}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y'} \quad (52)$$

となり、2階微分は

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 x'}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial x'} + \left(\frac{\partial x'}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 y'}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial y'} + \left(\frac{\partial y'}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y'^2} \quad (53)$$

となる。式(53)は一見複雑に見えるが、式(39)より、

$$\frac{\partial^2 x'}{\partial x^2} = 0 \quad \text{および} \quad \frac{\partial^2 y'}{\partial x^2} = 0 \quad (54)$$

であるから、式(53)右辺第1項と第3項は消えて、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial x'}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \left(\frac{\partial y'}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y'^2} \quad (55)$$

が得られる。 $\partial^2/\partial y^2$ も同様に,

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial x'}{\partial y}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \left(\frac{\partial y'}{\partial y}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y'^2} \quad (56)$$

となる。式(55)と式(56)を式(50)に代入して,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (57)-1$$

$$= \left(\frac{\partial x'}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \left(\frac{\partial y'}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \left(\frac{\partial x'}{\partial y}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \left(\frac{\partial y'}{\partial y}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \quad (57)-2$$

$$= \left[\left(\frac{\partial x'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial x'}{\partial y}\right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \left[\left(\frac{\partial y'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial y'}{\partial y}\right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \quad (57)-3$$

を得る。式(39)から,

$$\left(\frac{\partial x'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial x'}{\partial y}\right)^2 = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1 \quad (58)$$

および,

$$\left(\frac{\partial y'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial y'}{\partial y}\right)^2 = \sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1 \quad (59)$$

となるから, 式(57)-3は

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \quad (60)$$

と書ける。したがって, 式(51)より

$$R_\theta h(x', y', z') = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \quad (61)$$

と表すことができ, x', y', z' を x, y, z に置き換えれば,

$$R_\theta h(x, y, z) = R_\theta \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (62)$$

が成り立つ。 ∇^2 は操作 R_θ が作用しても変わらない, つまり, 式(32)の右辺第1項は操作 R_θ

に対して不変である。以上まとめると、式(32)の右辺すべてが操作 R_θ に対して不変であるから、Hamiltonian H は回転操作 R_θ に対して不変である。

次に、Hamiltonian と対称操作の交換関係を考えてみよう。まず、Hamiltonian に限らず任意の物理量の演算子を \hat{A} と書き、ある関数 $f(\mathbf{r})$ に演算子 \hat{A} が作用した結果、関数 $g(\mathbf{r})$ が得られる[演算子 \hat{A} によって関数 $f(\mathbf{r})$ が関数 $g(\mathbf{r})$ に変換される]とすると、

$$g(\mathbf{r}) = \hat{A}f(\mathbf{r}) \quad (63)$$

と書ける。また、関数 $f(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r})$ に対称操作 R を施し、それぞれが $f'(\mathbf{r})$ と $g'(\mathbf{r})$ になるとすると、

$$f'(\mathbf{r}) = Rf(\mathbf{r}) \quad (64)$$

および

$$g'(\mathbf{r}) = Rg(\mathbf{r}) \quad (65)$$

が成り立つ。式(64)から得られる

$$f(\mathbf{r}) = R^{-1}f'(\mathbf{r}) \quad (66)$$

と式(65)から得られる

$$g(\mathbf{r}) = R^{-1}g'(\mathbf{r}) \quad (67)$$

を式(63)に代入すると、

$$R^{-1}g'(\mathbf{r}) = \hat{A}R^{-1}f'(\mathbf{r}) \quad (68)$$

となる。式(68)の両辺に左から R をかけると、

$$g'(\mathbf{r}) = R\hat{A}R^{-1}f'(\mathbf{r}) \quad (69)$$

が得られる。つまり、 $f(\mathbf{r})$ に作用して $g(\mathbf{r})$ を与える演算子が \hat{A} であるとき[式(63)], $f(\mathbf{r})$ に対称操作 R を施した $f'(\mathbf{r}) [=Rf(\mathbf{r})]$ に作用して $g'(\mathbf{r}) [=Rg(\mathbf{r})]$ を与える演算子は「 $R\hat{A}R^{-1}$ 」である。式(69)の右辺の演算子部 $R\hat{A}R^{-1}$ を \hat{A}' と記せば、対称操作 R による演算子 \hat{A} の変換は

$$\hat{A} \xrightarrow{R} \hat{A}' = R\hat{A}R^{-1} \quad (70)$$

により表される($\hat{A}' = R\hat{A}$ ではない点に注意!)¹。

演算子 \hat{A} が Hamiltonian $\hat{H}(\mathbf{r})$ であれば、式(70)から

$$\hat{H}'(\mathbf{r}) = R\hat{H}(\mathbf{r})R^{-1} \quad (71)$$

となるが、 $\hat{H}(\mathbf{r})$ は対称操作を施しても変化しない演算子(invariant operator) $\hat{H}'(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})$ であ

¹ 少し平易な表現で言い換えると、 $g(\mathbf{r}) = \hat{A}f(\mathbf{r})$ が成り立つ世界から、操作 R によって $f(\mathbf{r})$ が $f'(\mathbf{r})$ に、 $g(\mathbf{r})$ が $g'(\mathbf{r})$ に変換された世界での \hat{A} は $R\hat{A}R^{-1}$ の形になる。

るから¹, 式(71)より

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = R\hat{H}(\mathbf{r})R^{-1} \quad (72)$$

が成り立ち, 式(72)の両辺に右から R をかけると,

$$\hat{H}(\mathbf{r})R = R\hat{H}(\mathbf{r}) \quad (73)$$

が得られ, Hamiltonian は対称操作と可換であることがわかる。関数 $f(\mathbf{r})$ が Hamiltonian $\hat{H}(\mathbf{r})$ の固有値 E をもつとき,

$$\hat{H}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = Ef(\mathbf{r}) \quad (74)$$

が成り立つ。両辺に対称操作 R を作用させると,

$$\text{(左辺)} \quad R\hat{H}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})Rf(\mathbf{r}) \quad (75)$$

$$\text{(右辺)} \quad REf(\mathbf{r}) = ERf(\mathbf{r}) \quad (76)$$

より,

$$\hat{H}(\mathbf{r})Rf(\mathbf{r}) = ERf(\mathbf{r}) \quad (77)$$

が得られるから, 関数 $f(\mathbf{r})$ に対称操作を作用させた関数 $Rf(\mathbf{r})$ も Hamiltonian $\hat{H}(\mathbf{r})$ の固有関数であり, $f(\mathbf{r})$ と同じ固有値をもつ。

式(70)は別の展開(見方)でも導出することができる²。関数 $f(\mathbf{r})$ と $g(\mathbf{r})$ に対応する状態ベクトルを $|f\rangle$ と $|g\rangle$ とし, 演算子 \hat{A} の観測値として

$$\langle f | \hat{A} | g \rangle \quad (78)$$

を定義する。 $|f\rangle$ と $|g\rangle$ は対称操作 R によりそれぞれ

$$|f'\rangle = R|f\rangle \quad (79)$$

$$|g'\rangle = R|g\rangle \quad (80)$$

と変換される。対称操作は unitary(ユニタリー)変換であるから, ブラ・ケットを行列表示すると R は unitary 行列となる。対称操作 R による変換後の演算子 \hat{A}' の観測値は

$$\langle f' | \hat{A}' | g' \rangle = \langle f | R^\dagger \hat{A}' R | g' \rangle = \langle f | R^{-1} \hat{A}' R | g' \rangle \quad (81)$$

であるが³(unitary 行列の性質 $R^\dagger = R^{-1}$ を適用した), 対称操作によって観測値が変わらない¹

¹ 分子が属する点群の対称操作(=分子固定座標での電子座標や振動変位の回転や鏡映)が分子の振電 Hamiltonian に作用する場合, Hamiltonian は不変である。しかし, 電子スピンや核スピンにもとづく磁気モーメントによる相互作用を含む Hamiltonian(complete Hamiltonian と呼ばれる)の場合は, 分子が属する点群の対称操作とは可換ではなくなる。Complete Hamiltonian と可換な対称操作は置換反転群の操作である。

² 別の展開に見えるが, 本質的には同じである。

³ R^\dagger は行列 R の Hermite(エルミート)共役を表す。行列 R の転置複素共役行列が R^\dagger である。

ためには、式(78)と式(81)が等しくなければならないから、

$$\hat{A} = R^{-1} \hat{A}' R \quad (82)$$

これより、式(70)

$$\hat{A}' = R \hat{A} R^{-1} \quad (83)$$

が得られる。

¹ 別の表現をすると、ベクトルの長さや任意の2つのベクトル間の角度が保存される、といえる。

文献

1. 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.)
2. 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.)
3. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover, New York, 1980 (McGraw-Hill, 1955).
4. T. Azumi and K. Matsuzaki, *Photochem. Photobiol.*, **25**, 315 (1977). Title : "What does the term "vibronic coupling" mean?"
5. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版, 講談社サイエンティフィック (2009年). (原著 : E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC Green Book*, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.)

同書は下記 URL

<http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf>
からダウンロード可能。

日本語訳は講談社サイエンティフィックの厚意により

http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf
からダウンロード可能。正誤表は

<http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf>
からダウンロード可能。

あとがき

本 Monograph で議論したのは、振電相互作用による電子状態のエネルギー(ポテンシャル)の変化(変形)であり、特に「static Jahn–Teller effect」(静的 JT 効果)と呼ばれるものである。一方、振電相互作用の影響を受けたポテンシャル上での振動準位構造に生じるシフトや分裂は「dynamic Jahn–Teller effect」(動的 JT 効果)と呼ばれる。

実際の系では、振電相互作用に加えてスピン軌道相互作用を考慮する必要がある。それぞれの相互作用の大小によって様々なケースがあるが、詳細は文献2 (pp.23 ~ 65)を参照していただきたい。また、スピン軌道状態 ϕ に対しては、状態自身の直積 $(\phi)^2$ の(対称積ではなく!) 反対称積と一致する振動モードが Jahn–Teller 効果を引き起こすが、これらに関しては文献2 あるいは Jahn の原著¹を参照していただきたい。

¹ H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc.*, **164A**, 117 (1938).

Jahn-Teller 効果と Renner-Teller 効果の統一理解

1986年 6月 1日 初版第1刷
2010年 2月 14日 第2版第7刷
2015年 10月 4日 第3版第7刷
2022年 6月 12日 第4版第10刷
2023年 11月 19日 第5版第2刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
