19. 対称性低下法による電子状態の term決定法

詳説 物理化学Monographシリーズ

対称性低下法による電子状態の term 決定法

§0 疑問の発生

原子軌道や分子軌道に電子を配置した結果生じる電子状態を表す term(項)を決める手順は，多くの分子分光学や量子化学のテキストに記されている。たとえば，原子の異なる p 軌道に2個の電子を配置した場合(配置 p^2 ではなく配置 pp)，軌道に関しては，$l_1 = 1$，$l_2 = 1$ より $L = 0, 1, 2$ となるから S, P, D 状態が生じ，スピンに関しては，$s_1 = 1/2$，$s_2 = 1/2$ より $S = 0, 1$ となるから1重項と3重項が生じる[1]。これらの軌道とスピンを組み合わせて得られる ${}^1S$，${}^3S$，${}^1P$，${}^3P$，${}^1D$，${}^3D$ が全 term である。しかし，2個の電子を同じ p 軌道に配置すると(配置 p^2)，Pauli 原理により ${}^3S$，${}^1P$，${}^3D$ が禁止されるため ${}^1S$，${}^3P$，${}^1D$ しか生じない。この理由は，p 軌道を構成する3つの成分($m_l = -1, 0, 1$)にαスピン($m_s = 1/2$)とβスピン($m_s = -1/2$)[2]を書き込んでみれば容易に理解できる[3]。分子の場合には[4]，異なるπ軌道に配置した2個の電子(配置 π^2 ではなく配置 ππ)を考えると，$\lambda_1 = 1$，$\lambda_2 = 1$ であることより $\lambda_1 + \lambda_2 = 2$，$-\lambda_1 - \lambda_2 = -2$，$-\lambda_1 + \lambda_2 = 0$，$\lambda_1 - \lambda_2 = 0$ の4状態が生じ[5]，2と−2の組から $\Lambda = 2$ つまりΔ状態ができ，2つの0から Σ^+ 状態と Σ^- 状態ができる。これは，群論での既約表現の直積 $\pi \otimes \pi$ の結果 Σ^+，Σ^-, Δが得られることに対応している[6]。2個の電子スピン $s_1 = 1/2$，$s_2 = 1/2$ を合成して得られる $S = 0, 1$ (スピン多重度 $2S+1$ は，それぞれ1と3)と組み合わせて，全体で ${}^1\Sigma^+$，${}^3\Sigma^+$，${}^1\Sigma^-$，${}^3\Sigma^-$，${}^1\Delta$，${}^3\Delta$ という6個の term が得られることは原子の場合と同様であり容易に理解できる。ところが，同じπ軌道にある2個の電子(配置 π^2)の場合に，Pauli 原理によって ${}^3\Sigma^+$，${}^1\Sigma^-$，${}^3\Delta$ が禁じられ，結果として ${}^1\Sigma^+$，${}^3\Sigma^-$，${}^1\Delta$ の3つの term が生じる理由を理解するのは(意外に)難しい。原子の場合と同様に，π軌道を構成する2つの成分(λと $-\lambda$)に個々の電子の分子軸方向のスピン角運動量($\sigma = -1/2, 1/2$)[7]を書き込むと，${}^1\Sigma$，${}^3\Sigma$，${}^1\Delta$ という3つの term が生じることはわかるが，${}^1\Sigma$ 状態と ${}^3\Sigma$ 状態の鏡映対称性(Σ^+，Σ^- のいずれなのか)を決めることができない状態に陥る。言い換えると，分子軸方向のスピン角運動量$\boldsymbol{\sigma}$と分子軸を含む面での鏡映操作の関連が不明であるのにもかかわらず，なぜ電子状態の鏡映対称性がスピン多重度に連動して決ま

---

[1] l_i は電子 i の軌道角運動量量子数，L は電子の全軌道角運動量量子数，s_i は電子 i のスピン角運動量量子数，S は電子の全スピン角運動量量子数である。

[2] m_l は電子の軌道角運動量の1つの軸(z 軸)方向への射影成分を表す量子数，m_s は電子のスピン角運動量の z 軸方向への射影成分を表す量子数である。

[3] 図や表を用いる具体的な方法が，文献1, p.138および文献2, pp.180~182に示されている

[4] ここでは直線分子(あるいは2原子分子)を考える。

[5] λ_i は電子 i の軌道角運動量 (l_i) の分子軸方向への射影成分を表す量子数である。直線分子の場合には，量子数 λ_i で決まる角運動量は分子軸方向(1次元)にしか向かないから，角運動量 $\boldsymbol{\lambda}_1$ と $\boldsymbol{\lambda}_2$ のベクトル和は代数和で考えればよい(原子の場合のベクトル和とは異なる)。したがって，$\Lambda = \left|\Sigma_i(\pm\lambda_i)\right|$ となる。

[6] 角運動量の合成(coupling)は，群論の既約表現の掛け算(直積)に対応させて考えることができる。なお，本書では直積の掛け算記号に ⊗ を用いる。

[7] 分子の場合は1電子スピン射影量子数 m_s の代わりに σ と書き，全電子スピン射影量子数 M_S の代わりに Σ と書く(σと Σ はいずれもイタリック体)。なお，分子分光学の慣習では，軌道角運動量 $l = 0$ に対応する原子軌道の名称 σ および電子の全軌道角運動量の分子軸方向の大きさ $\Lambda = 0$ に対応する電子状態の名称 Σ は upright 体で記す。

るのか，という疑問が生じるのである。

上記の内容に関する“最高峰”の解説書といえる，G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950 (文献3)を参照すると, 同書 p.336の Table 31に, 同じ分子軌道に複数の電子が配置された場合(σ^2, π^2, π^3, π^4, δ^2, δ^3, δ^4)に生じる term がリストアップされている。Herzberg は配置π^2の場合を例に挙げて，電子が Fermi 粒子(＝全波動関数が電子交換[1]に対して反対称)であるから，電子交換に対して反対称の1重項スピン関数($S=0$)には電子交換に対して対称である軌道関数Σ^+を組み合わせ，電子交換に対して対称の3重項スピン関数($S=1$)には電子交換に対して反対称である軌道関数Σ^-を組み合わせる必要があり[2], 結果として${}^1\Sigma^+$と${}^3\Sigma^-$が生じると述べている(文献3, pp.335~336)。この解説で(一瞬)理解できた気にはなるものの，なぜ，分子全体の電子軌道関数の鏡映操作に対する対称性が電子交換に対する対称性と等価であるのかわかりにくく, 釈然としないまま文献3の Table 31を使い続けることになってしまう(そうなったのは，筆者だけかもしれないが)。

本書は，上記の疑問を(群論を利用して)解決し，同じ軌道に複数の電子が配置された場合の term 決定法を理解するために書かれた monograph である。

§1 対称性低下法

本書では, 上記の疑問の解決に「対称性低下法」(method of descending symmetry)を利用する。対称性低下法は，もともと，結晶場(あるいは配位子場)によって分裂した d 軌道に電子が配置することにより生じる電子状態の term を決めるための方法であるが[3]，たとえば，正八面体環境(O_h点群)に置かれた d 軌道が$\mathrm{t_{2g}}$軌道と$\mathrm{e_g}$軌道に分裂し，これらの軌道に電子が入った$(\mathrm{t_{2g}})^2$や$(\mathrm{e_g})^2$という電子配置からどのような term が生じるかという問題は，§0で述べた，電子配置π^2により生じる電子状態を決定する議論とまったく同じ問題に帰結するのである。以下では，まず，対称性低下法の復習から始める。

1.1 例1：電子配置$(\mathrm{t_{2g}})^2$

O_h点群(正八面体)の電子配置$(\mathrm{t_{2g}})^2$により生じうる電子状態は，次式のように，既約表現$\mathrm{t_{2g}}$同士の直積を簡約[4]することにより得られる[5]。

---

[1] Fermi 粒子は1対の粒子交換に対して反対称であるから，正確に表現すると，奇数回の交換に関して反対称，となる。

[2] 群論によれば, 縮重既約表現自身の直積の結果, 対称積と反対称積が生じる。たとえば, 既約表現Πの直積$\Pi\otimes\Pi$の結果は$\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$となるが, これらのうち$\Sigma^+$と$\Delta$が対称積であり, Σ^-が反対称積である。文献5, Appendix III, Table 57に掲載されている既約表現掛算表では，$\Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$のように，直積の結果生じる反対称積の既約表現に[ ]が付けられている。なお，本書では代数の掛け算と既約表現の直積を区別するために後者には記号$\otimes$を用いる。

[3] 対称性低下法は H. Bethe, *Ann. Physik*, **3**, 133 (1929)の「結晶における項の分裂」という題目の論文において示された。同論文は，今日の結晶場理論，配位子場理論，遷移金属錯体の分子軌道理論の起源といえる記念碑的な論文である。対称性低下法の解説については，文献6，第11章や文献7，第9章を参照。

[4] 正攻法としては，既約表現を見ながら指標の掛け算を行って可約表現を得てから，簡約の公式により各既約表現の個数を見出すという手順になるが，毎回その計算を行うのは手間なので，結果をまとめた文献5, Appendix III, Table III を見ればよい。

[5] この直積の結果の中の反対称積($\mathrm{T_{1g}}$)を削除してはならない(理由は後述の§3の Q1 & A1を参照)。なお，既約表現

$$(t_{2g})^2 = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \tag{1}$$

しかし，この計算だけではそれぞれの電子状態のスピン多重度を決定することができないので対称性低下法を適用する[1]。対称性の低下先の点群は，無縮重既約表現だけをもつ点群である方が手間が少なくてすむので[2]，ここではC_{2v}点群に低下させる[3]。本書の既約表現相関表(**付録1**(付表1))より，対称性の低下($O_h \to C_{2v}$)によって，式(1)の各電子状態はそれぞれ

$$A_{1g} \to A_1 \quad (2)\text{-}1$$

$$E_g \to A_1 + A_2 \quad (2)\text{-}2$$

$$T_{1g} \to A_2 + B_1 + B_2 \quad (2)\text{-}3$$

$$T_{2g} \to A_1 + B_1 + B_2 \quad (2)\text{-}4$$

と変化することがわかる。対称性の低下は空間座標の変化であるから，スピン関数は対称性の低下の影響を受けない。つまり，スピン多重度は対称性を低下しても保存される。したがって，式(2)の各式の両辺のスピン多重度は同じである[4](が，現時点ではスピン多重度が不明である)。

一方，O_h点群のt_{2g}軌道は，C_{2v}点群への対称性の低下によって(再び，**付録1** (付表1)を参照)，

$$t_{2g} \to a_1 + b_1 + b_2 \tag{3}$$

と変化する(電子状態と軌道という違いはあるが，既約表現の変化という点では，式(2)-4と同じである)。対称性を低下してで

表1. a_1，b_1，b_2 軌道への電子2個の配置

a_1	b_1	b_2	M_S	電子状態
↑↓			0	$(a_1)^2={}^1A_1$
	↑↓		0	$(b_1)^2={}^1A_1$
		↑↓	0	$(b_2)^2={}^1A_1$
↑	↑		1	$(a_1)^1(b_1)^1={}^1B_1$, ${}^3B_1$
↓	↓		−1	
↑	↓		0	
↓	↑		0	
↑		↑	1	$(a_1)^1(b_2)^1={}^1B_2$, ${}^3B_2$
↓		↓	−1	
↑		↓	0	
↓		↑	0	
	↑	↑	1	$(b_1)^1(b_2)^1={}^1A_2$, ${}^3A_2$
	↓	↓	−1	
	↑	↓	0	
	↓	↑	0	

は，通常，大文字で書くので，既約表現としてはT_{2g}と書くべきであるが，軌道を表す場合は(分子分光学の慣習により)小文字で書くのでt_{2g}と記した。なお，O_h点群の既約表現T_1，T_2をF_1，F_2と書く成書も多い。

[1] 結晶場理論(配位子場理論)における対称性低下法は，ある電子配置で生じる各電子状態のスピン多重度を決定するための方法ということもできる。

[2] 低下先の点群は，無縮重既約表現だけから構成される点群であればなんでもよいというわけではない。ここで扱っているO_h点群の$(t_{2g})^2$の場合，C_{2v}点群あるいはC_{2h}点群を用いてtermを一義的に決めることができるが，$D_{2h}(D_2)$点群を用いると決めることができない。また，点群の対称性が低すぎるとよくないということもなく，C_s点群を使っても決定することができる。低下させた点群でtermを一義的に決定できないときは，別の点群(多くの場合，少し対称性が高い点群)を使ってやり直せばよい(筆者オススメの低下先点群はC_{2v}点群)。また，点群自体が縮重既約表現をもっていても，対称性を低下させたときに，対象にしている既約表現が無縮重既約表現に分解されさえすればよい。たとえば，O_h点群の$(e_g)^2$の場合は，(既約表現T_1，T_2を扱う必要がないので)対称性低下先の点群としてD_{4h}点群を利用してもtermを一義的に決定することができる。

[3] O_h点群と他の点群の既約表現相関表が，文献7の p. 370, 付録 III–B に掲載されている。さらに詳細な相関表は文献8, Appendix X–8の Table X–14を参照。

[4] この，対称性の高低によらずスピン多重度が保存されることが，対称性低下法による term 決定を可能にしているということもできる。

きた3つの軌道(a_1, b_1, b_2)に2個の電子を配置する方法とその結果生じる電子状態を表1に示す。表1と式(2)を比較することにより，式(2)の各電子状態のスピン多重度を決定することができる。

表1には，3重項電子状態として3個の電子状態$^3A_2$，$^3B_1$，$^3B_2$がある。一方，式(2)のうち，A_2，B_1，B_2が組になっているのは，式(2)-3のT_{1g}であり，式(2)-3の両辺のスピン多重度が同じであることよりT_{1g}は3重項，つまり$^3T_{1g}$であるとわかる。次に，式(2)-4はA_1，B_1，B_2が組になっており，表1にある1重項の組$^1A_1$，$^1B_1$，$^1B_2$に対応させることができるから，式(2)-4のT_{2g}は1重項$^1T_{2g}$であることがわかる。$^3T_{1g}$と$^1T_{2g}$に対応させた電子状態以外で表1に残っている電子状態は，$^1A_1$，$^1A_1$，$^1A_2$であり，これらは，式(2)-1のA_{1g}および式(2)-2のE_gに対応させることができるから，これら2つはいずれも1重項であり，$^1A_1$と^1E_gであることがわかる。以上より，$(t_{2g})^2$配置から生じる式(1)の右辺の電子状態のスピン多重度がすべて確定し，

$$(t_{2g})^2 = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} \tag{4}$$

となる[1]。

ここでは，あえて，式(1)の直積の結果に対称積，反対称積による分類を使わなかったが，式(1)の結果を対称積と反対称積に分類すると，

$$(t_{2g})^2 = A_{1g} + E_g + [T_{1g}] + T_{2g} \tag{5}$$

となり，全スピン量子数$S = 0, 1$のうち，$S = 0$が反対称関数，$S = 1$が対称関数であるから，式(5)の結果のうち，A_{1g}, E_g, T_{2g}が$S = 0$と，T_{1g}が$S = 1$と組み合わさり，結果として，式(4)が得られる。

1.2 例2：電子配置$(t_{2g})^5(e_g)^2$

§0で示した疑問の元になった電子配置π^2を早く扱いたいが，もう1つだけ，具体例として電子配置$(t_{2g})^5(e_g)^2$を考えておこう。まず$(t_{2g})^5$については，空孔則[2]を適用すれば，5個の既約表現t_{2g}の直積をとる必要はなく，

$$(t_{2g})^5 = (t_{2g})^1 = {}^2T_{2g} \tag{6}$$

より，生じる電子状態は$^2T_{2g}$のみとわかる[3]。一方，$(e_g)^2$については1.1と同様の手順でO_h点群の既約表現e_g同士の直積を簡約すれば，配置$(e_g)^2$から生じる電子状態として

$$(e_g)^2 = A_{1g} + A_{2g} + E_g \tag{7}$$

が得られる。ここでも対称性をC_{2v}点群に低下させると(**付録1**(付表1)を参照)，式(7)の電子状態はそれぞれ

1 多くの読者は，$(t_{2g})^2$の次に$(t_{2g})^3$が気になるかもしれない。残念ながら，本節の term 決定法を$(t_{2g})^3$に適用することはできない。詳細は**付録2**を参照。

2 空孔則とは，p 軌道の場合，電子配置p^nと電子配置$p^{(6-n)}$が同じ term を与えること，また，d 軌道の場合，電子配置d^nと電子配置$d^{(10-n)}$が同じ term を与えることを意味する。

3 スピン1個を考えればよいから，2重項であることも容易にわかる。

$$A_{1g} \rightarrow A_1 \tag{8-1}$$

$$A_{2g} \rightarrow A_2 \tag{8-2}$$

$$E_g \rightarrow A_1 + A_2 \tag{8-3}$$

と変化する。また，O_h 点群の e_g 軌道は，C_{2v} 点群への対称性の低下によって，

$$e_g \rightarrow a_1 + a_2 \tag{9}$$

と変化する(既約表現の変化という点では，式(8)-3と同じ)。対称性を低下してできた2つの軌道 (a_1, a_2) に2個の電子を配置する方法と生じる電子状態を書き上げると表2のようになる。

表2. a_1，a_2 軌道への電子2個の配置

a_1	a_2	M_S	電子状態
↑↓		0	$(a_1)^2={}^1A_1$
	↑↓	0	$(a_2)^2={}^1A_1$
↑	↑	1	$(a_1)^1(a_2)^1={}^1A_2$, ${}^3A_2$
↓	↓	−1	
↑	↓	0	
↓	↑	0	

式(8)-3は A_1 と A_2 が組になっているが，表2で A_1 と A_2 が同じスピン多重度をもつ状態は ${}^1A_1$ と ${}^1A_2$ の組しかない。したがって，式(8)-3の E_g は1重項状態であり ${}^1E_g$ となる。表2に残っている ${}^1A_1$ と ${}^3A_2$ は, それぞれ式(8)-1の A_{1g} と式(8)-2の A_{2g} に対応させることができるから，それぞれのスピン多重度まで記すと，${}^1A_{1g}$，${}^3A_{2g}$ となる。以上より，配置 $(e_g)^2$ により生じうる電子状態がすべて確定し,

$$(e_g)^2={}^1A_{1g}+{}^3A_{2g}+{}^1E_g \tag{10}$$

を得る。

例1の最後に示したように，$(e_g)^2$ にも対称積，反対称積による分類を適用すると,

$$(e_g)^2 = A_{1g} + [A_{2g}] + E_g \tag{11}$$

となり，全スピン量子数 $S = 0, 1$ のうち，$S = 0$ が反対称関数，$S = 1$ が対称関数であるから，式(11)の結果のうち，A_{1g} と E_g が $S = 0$ と，A_{2g} が $S = 1$ と組み合わさり, 結果として, 式(10)が得られる。

$(t_{2g})^5$ については，式(6)ですでに ${}^2T_{2g}$ であることがわかっているから，${}^2T_{2g}$ と式(10)の3つの電子状態の組み合わせにより生じる $(t_{2g})^5(e_g)^2$ 全体の電子状態を決定する必要がある。そのためには，O_h 点群の既約表現の直積計算およびスピン角運動量の合成を行って，全体としての既約表現とスピン多重度を決定すればよい。その過程と結果を示したものが表3である。最終結果をまとめると,

$$(t_{2g})^5(e_g)^2={}^2T_{1g}+{}^2T_{1g}+{}^4T_{1g}+{}^2T_{2g}+{}^2T_{2g} \tag{12}$$

となる。

表3. 電子配置$(t_{2g})^5(e_g)^2$から生じる電子状態

$(t_{2g})^5$	$(e_g)^2$	S	直積	電子状態
$^2T_{2g}$	$^1A_{1g}$	1/2	$T_{2g} \times A_{1g} = T_{2g}$	$^2T_{2g}$
	$^3A_{2g}$	3/2, 1/2	$T_{2g} \times A_{2g} = T_{1g}$	$^4T_{1g}$, $^2T_{1g}$
	^1E_g	1/2	$T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g}$	$^2T_{1g}$, $^2T_{2g}$

§2 電子配置π^2およびδ^2

いよいよ，疑問の発生の元になった電子配置π^2から生じるtermを決めることにしよう。直積$\pi \otimes \pi$の結果は，

$$\pi^2 = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta \tag{13}$$

であるが，これまでの議論同様，この段階ではスピン多重度は未知である。点群を$C_{\infty v}$からC_{2v}に低下させると[1]，既約表現相関表(**付録1**(付表2))にしたがって，それぞれの電子状態は

$$\Sigma^+ \to A_1 \tag{14-1}$$

$$\Sigma^- \to A_2 \tag{14-2}$$

$$\Delta \to A_1 + A_2 \tag{14-3}$$

と変化する(ここでは$z \to z$の軸対応を利用した[2])。一方，π軌道は，点群が$C_{\infty v}$からC_{2v}に低下するとき，

$$\pi \to b_1 + b_2 \tag{15}$$

と変化するから(ここでも$z \to z$の軸対応を利用した)，π軌道からできた2つの軌道(b_1, b_2)に2個の電子を配置することを考えると，表4に示したように，$^1A_1$，$^1A_1$，$^1A_2$，$^3A_2$の4つの電子状態が生じる。これらを式(14)の右辺に現れた4つの電子状態と比較すると，式(14)-3の$A_1 + A_2$は，$^1A_1$+$^1A_2$に対応するからΔ状態は1重項であることがわかる。式(14)-2の単独のA_2に対応するものは$^3A_2$のみであるから，Σ^-状態は3重項である。最後に，式(14)-1のA_1は1重項であるとわかるから，全体として，

表4. b_1，b_2軌道への電子2個の配置

b_1	b_2	M_S	電子状態
↑↓		0	$(b_1)^2 = {}^1A_1$
	↑↓	0	$(b_2)^2 = {}^1A_1$
↑	↑	1	$(b_1)^1(b_2)^1 = {}^1A_2$, $^3A_2$
↓	↓	−1	
↑	↓	0	
↓	↑	0	

[1] 低下先の点群は，必ずしもC_{2v}である必要はないが(D_{2h}でもよい)，C_{2h}やC_s点群を使うと，軸対応によってはtermが一義的に決まらなくなるので注意が必要である。一義的に決まらないことがわかった時点で，別の点群でやり直してみればよい。

[2] 使用する軸の対応について§3で詳しく述べる。

$$\pi^2 = {}^1\Sigma^+ + {}^3\Sigma^- + {}^1\Delta \tag{16}$$

となり，§0で述べた文献3の Table 31と同じものが得られている。

次に，電子配置δ^2を考えよう(方法と手順はπ^2の場合とまったく同じである)。直積$\delta \otimes \delta$の結果は,

$$\delta^2 = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Gamma \tag{17}$$

である。既約表現相関表(付録1(付表2))からわかるように，点群を$C_{\infty v}$からC_{2v}に低下させると，それぞれの電子状態は

$$\Sigma^+ \to A_1 \tag{18)-(1}$$

$$\Sigma^- \to A_2 \tag{18)-(2}$$

$$\Gamma \to A_1 + A_2 \tag{18)-(3}$$

と変化する(軸対応は$z \to z$を利用した)。したがって, 対称性低下時の電子状態はπ^2の場合(式(14))とまったく同じである。δ軌道は，点群が$C_{\infty v}$からC_{2v}に低下するとき,

$$\delta \to a_1 + a_2 \tag{19}$$

と変化する(付録1(付表2))。a_1，a_2軌道に2個の電子を入れて生じる電子状態は，すでに表2で得ており，${}^1A_1$，${}^1A_1$，${}^1A_2$，${}^3A_2$となることがわかっているから，これらと式(18)を組み合わせて

$$\delta^2 = {}^1\Sigma^+ + {}^3\Sigma^- + {}^1\Gamma \tag{20}$$

を得る。Σ電子状態に関する結果がπ^2の場合とまったく同じになるのは，C_{2v}に低下させて生じる電子状態(式(14)と(18))がまったく同じであること，およびC_{2v}に低下した軌道の既約表現同士の直積が同じ(式(15)：$b_1 \otimes b_2 = a_2$，式(19)：$a_1 \otimes a_2 = a_2$)だからである。

以上のことから，§0で述べた疑問について再考すると，特別に鏡映操作だけに注目して，鏡映操作対する対称性が電子交換に対する対称性を決定していると考える必要はなく，電子配置π^2の対称軌道関数(対称積)が属する既約表現がΣ^+とΔであり，反対称軌道関数(反対称積)が属する既約表現がΣ^-であると(素直に)受け入れるだけでよいのである。

§3 Q & A

以下では, これまでに述べた内容について生じうる疑問を示し, Q & A 形式で解説を記す。

Q1. 縮重既約表現自身の直積は対称積と反対称積に分類され，反対称積は消えて対称積だけが残るのではないか。たとえば，直線3原子分子の変角振動(既約表現：π)の準位$v = 2$を構成する状態は，$\pi^2 = \Sigma^+ + \Delta$より2つある。これは，$\pi^2 = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$のうち，対称積である$\Sigma^+$と$\Delta$が残り，反対称積$\Sigma^-$が消えるからである[1]($\Sigma^+$と$\Delta$は，それぞれ振動角運動量$l$ = 0, 2に対応している)。ところが，§0に記されている Herzberg の方法では，反対称

[1] 文献4, pp. 125~131に，縮重振動の振動励起準位 ($v \geq 2$) を構成している状態の決定法が解説されている。それぞれの状態は振動角運動量により区別される。

積Σ^-が消えないまま残り，特定のスピン関数(3重項)と組み合わさることで$^3\Sigma^-$として生き残っている。§1や§2の説明においても，$(e_g)^2 = A_{1g} + A_{2g} + E_g$ や $\pi^2 = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$ のように，反対称積は消えずそのまま書かれている。軌道関数の積の場合，なぜ反対称積が消えないのか。

A1. 反対称積が消えるのは次の理由にもとづいている。ある系の2重縮重固有関数2つ((ϕ_a, ϕ_b) と (φ_a, φ_b))の積[1]をとると

$$(\phi_a, \phi_b) \otimes (\varphi_a, \varphi_b) = (\phi_a\varphi_a, \phi_a\varphi_b, \phi_b\varphi_a, \phi_b\varphi_b) \tag{21}$$

により4つの関数が得られる。これらのうち $\phi_a\varphi_a$ と $\phi_b\varphi_b$ は系の固有関数となるが，$\phi_a\varphi_b$ と $\phi_b\varphi_a$ は系の固有関数にならない。そこで，$\phi_a\varphi_b$ と $\phi_b\varphi_a$ の線形結合を作り，

$$\phi_a\varphi_b + \phi_b\varphi_a \tag{22}$$

$$\phi_a\varphi_b - \phi_b\varphi_a \tag{23}$$

とするといずれもが固有関数になる(規格化定数は略)。このとき，$\phi_a\varphi_a$，$\phi_a\varphi_b + \phi_b\varphi_a$，$\phi_b\varphi_b$ の3つが対称積，$\phi_a\varphi_b - \phi_b\varphi_a$ が反対称積である。2つの縮重固有関数が同じ(つまり，(φ_a, φ_b) が (ϕ_a, ϕ_b) 自身)である場合には，式(23)の関数(反対称積)は $\phi_a\phi_b - \phi_b\phi_a$ $=$ $\phi_a\phi_b - \phi_a\phi_b$ $= 0$ となり消えてしまう。これが $\pi^2 = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$ から反対称積の Σ^- が消えることに対応している。しかし，軌道に電子を配置した場合，電子に番号を付けて配置するから，$\phi_a\phi_b - \phi_b\phi_a$ をあらわに書くと

$$\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2) \tag{24}$$

となり，(数学の $xy - yx$ のように)同じ項の差という意味にならないからゼロにはならない。これが，軌道関数の反対称積が残る理由である。同様のことは，(ϕ_a, ϕ_b) をなじみ深いスピン関数 (α, β) に対応させるとわかりやすい。直積 $(\alpha, \beta) \otimes (\alpha, \beta)$ の結果である $\alpha\alpha$，$\alpha\beta$，$\beta\alpha$，$\beta\beta$ のうち，$\alpha\alpha$ と $\beta\beta$ は演算子 $\boldsymbol{S}^2$ の固有関数[2]となっているが $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ は固有関数になっていない。そこで，$\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ の線形結合を作り，$\alpha\beta + \beta\alpha$ と $\alpha\beta - \beta\alpha$ とするといずれも固有関数となる。この場合，$\alpha\alpha$，$\alpha\beta + \beta\alpha$，$\beta\beta$ の3つが対称積で，$\alpha\beta - \beta\alpha$ が反対称積であるが，$\alpha\beta - \beta\alpha$ $=$ $\alpha\beta - \alpha\beta$ $= 0$ となって消えるわけではない。それぞれのスピンには電子が割り当てられており，電子に付けた番号まで示すと $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ $=$ $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$ であるからゼロにはならない。

Q2. §0に示されている方法では，同じ軌道に複数の電子を配置する際，電子交換により固有関数全体の符号が逆転するという Pauli 原理を満足する関数を作るために，軌道関数とスピン関数の電子交換に対する対称性をチェックした上で両関数の組み合わせを考えるという進め方になっているが，§2で示された方法では，軌道関数やスピン関数の対称性に

---

[1] 数学的にはクロネッカー積という。
[2] $\boldsymbol{S}$ はスピン角運動量演算子である。

は言及しないまま一義的に正しい term が得られている。§2の方法は Pauli 原理を考慮していないように見えるが，なぜ問題が生じないのか。

A2. §2に示した方法は，元の点群で Pauli 原理を直接考慮する代わりに，対称性を低下させた軌道に電子を配置するところで Pauli 原理を考慮している(例：表2, 表4)。対称性を低下させた点群で Pauli 原理を満足する term を作り，元の点群での term を決めているのであるから Pauli 原理は考慮されている。

Q3. §2の方法において対称性を低下させる際，すべて「$z \to z$」という軸対応が使われているが，他の軸対応を使うと問題が生じるのか。

A3. 対称性を低下させる際に具体的な分子構造を想定しているわけではないから，$z \to z$，$z \to y$，$z \to x$ の3種の軸対応のどれを用いても，同じ軸対応を一貫して使用する限り問題は生じない。(次項の Q4 & A4にも関連。)

Q4. 上記 A3により，1つの軸対応を一貫して用いればよいとのことであるが，付録1(付表2)によると，$z \to y$ と $z \to x$ の軸対応では，($z \to z$ とは違って)同じΣ^+であっても，Σ_g^+ と Σ_u^+ はそれぞれ C_{2v} の異なる既約表現 A_1 と B_2 (軸対応：$z \to y$)および A_1 と B_1 (軸対応：$z \to x$)に対応している。このため，対象にしている分子が $C_{\infty v}$ 点群で，そのΣ^+の対称性を低下させる場合，Σ_g^+ と Σ_u^+ のいずれから低下させるべきか迷ってしまう。この，g, u 対称の選択の問題は，Σ^+ 以外のすべての既約表現Σ^-，Π，$\Delta, \cdots$についてもあてはまる共通の疑問である。

A4. 結論から述べると，対称心をもたない分子の場合，g 対称，u 対称のいずれを用いてもよい。以下で，§2で扱った $C_{\infty v}$ 点群の π^2 の場合について具体的に確認してみる。電子配置 π^2 で生じる電子状態については，$g \otimes g = u \otimes u = g$ であるから，π軌道をπ_g 軌道とみなしても π_u 軌道とみなしても，

$$(\pi_{g,u})^2 = \Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + \Delta_g \tag{25}$$

となるから，対称性を低下させる電子状態はすべて g 対称の既約表現Σ_g^+，Σ_g^-，Δ_g である(この3つの電子状態の g, u 性を勝手に変更してはならないのは，元の軌道がδ軌道やϕ軌道でも同様である)。一方，対称性低下によるπ軌道の変化を見る際には，質問で指摘されているように，π_g 軌道とみなすか π_u 軌道とみなすかにより対称低下時の既約表現が異なってくる。π軌道をπ_g 軌道とみなすと

$$\pi_g \to \begin{cases} a_2 + b_2 & (\text{軸対応：} z \to y) \quad (26) \\ a_2 + b_1 & (\text{軸対応：} z \to x) \quad (27) \end{cases}$$

となり，π_u 軌道とみなすと

$$\pi_u \to \begin{cases} a_1 + b_1 & (\text{軸対応：} z \to y) \quad (28) \\ a_1 + b_2 & (\text{軸対応：} z \to x) \quad (29) \end{cases}$$

となる($z \to z$ の軸対応の場合は π_g と π_u が同じ結果になりおもしろくないので検討不要)。この結果を見ると, 2個の電子について, 同じ軸対応の式同士(26)と(28)および式(27)と(29)から生じる電子状態が異なるのではないかと心配になるかもしれない。しかし, $z \to y$ 軸対応の式(26)にある2つの軌道(a_2, b_2)に電子を2個配置して生じる電子状態と, 式(28)の2つの軌道(a_1, b_1)に電子を2個配置して生じる電子状態は, いずれも $^1A_1$, $^1A_1$, $^1B_1$, $^3B_1$ となるから[1], π軌道を π_g 軌道とみなしても π_u 軌道とみなしても結果に相違は生じない。同様に, $z \to x$ 軸対応の式(27)にある2つの軌道(a_2, b_1)に電子を2個配置して生じる電子状態と, 式(29)の2つの軌道(a_1, b_2)に電子を2個配置して生じる電子状態は, いずれも $^1A_1$, $^1A_1$, $^1B_2$, $^3B_2$ となるから, この軸対応の場合もπ軌道を π_g 軌道と π_u 軌道のいずれで扱っても相違は生じない。式(25)で得ていた各電子状態の対称性低下による変化は, $z \to y$ 軸対応では

$$\Sigma_g^+ \to A_1 \quad (30)\text{-}1$$

$$\Sigma_g^- \to B_1 \quad (30)\text{-}2$$

$$\Delta_g \to A_1 + B_1 \quad (30)\text{-}3$$

となるから, 式(26)または式(28)から得られる $^1A_1$, $^1A_1$, $^1B_1$, $^3B_1$ との照合により, 式(15)とまったく同じ結果

$$\pi^2 = {}^1\Sigma^+ + {}^3\Sigma^- + {}^1\Delta \quad (31)$$

が得られる。一方, $z \to x$ 軸対応では

$$\Sigma_g^+ \to A_1 \quad (32)\text{-}1$$

$$\Sigma_g^- \to B_2 \quad (32)\text{-}2$$

$$\Delta_g \to A_1 + B_2 \quad (32)\text{-}3$$

となり, 式(27)または式(29)から得られる $^1A_1$, $^1A_1$, $^1B_2$, $^3B_2$ との照合により, この軸対応の場合も式(15)とまったく同じ結果

$$\pi^2 = {}^1\Sigma^+ + {}^3\Sigma^- + {}^1\Delta \quad (33)$$

が得られる。したがって, 元の軌道の g, u 性に気遣うことなく(g 対称か u 対称かを自分で割り当ててから)対称性を低下させればよいことがわかる。

[1] a と b の積については $a \otimes a = b \otimes b = a$ および $a \otimes b = b$ であり, 添字1と2の積については $1 \otimes 1 = 2 \otimes 2 = 1$ および $1 \otimes 2 = 2$ である。

Q5. 原子の term 決定(たとえば，電子配置 p^2)に対称性低下法を適用することは可能か。可能な場合，なにかメリットはあるか。

A5. 当然ながら，原子の term 決定に適用することも可能である。ただ，原子の場合には，分子のΣ状態のように鏡映対称性を決める作業が不要であり，いきなり表1, 2, 4のように，対象にしている軌道の成分(m_l)に可能な電子スピンの向きをすべて書き入れ(＝Pauli 原理を考慮)，とりうる M_L，M_S の値から生じる電子状態の term を見出せばよい[1]。その意味で，対称性低下法に格段の優位性はないが，対称性低下法に慣れると，対称性を低下させた軌道の既約表現を見るだけで電子状態を見出せるようになるので作業効率は上がる。たとえば，電子配置 p^2 の例を示すと，p 軌道は u 対称であるから，

$$(\mathrm{p_u})^2 = \mathrm{S_g} + \mathrm{P_g} + \mathrm{D_g} \tag{34}$$

となり[2]，対称性を C_{2v} に低下させると，

$$\mathrm{S_g} \to \mathrm{A_1} \tag{35-1}$$

$$\mathrm{P_g} \to \mathrm{A_2} + \mathrm{B_1} + \mathrm{B_2} \tag{35-2}$$

$$\mathrm{D_g} \to 2\mathrm{A_1} + \mathrm{A_2} + \mathrm{B_1} + \mathrm{B_2} \tag{35-3}$$

となる。一方，C_{2v} への対称性の低下により，$\mathrm{p_u}$ 軌道は

$$\mathrm{P_u} \to \mathrm{A_1} + \mathrm{B_1} + \mathrm{B_2} \tag{36}$$

と変化するから, 電子を2個配置すると, 電子状態 ${}^1\mathrm{A_1}$，${}^1\mathrm{A_1}$，${}^1\mathrm{A_1}$，${}^1\mathrm{A_2}$，${}^1\mathrm{B_1}$，${}^1\mathrm{B_2}$，${}^3\mathrm{A_2}$，${}^3\mathrm{B_1}$，${}^3\mathrm{B_2}$ が生じる[3]。これらの電子状態と式(35)にある電子状態を照合して, $\mathrm{S_g}$，$\mathrm{P_g}$，$\mathrm{D_g}$ が，それぞれ ${}^1\mathrm{S_g}$，${}^3\mathrm{P_g}$，${}^1\mathrm{D_g}$ であることがわかる。

Q6. 縮重既約表現を有する点群に対称性を低下するとどのような不都合が生じるのか。

A6. この疑問は，「対称性を低下すると，なぜスピン多重度が決まるのか」という基本事項にも関係する重要な疑問である。ここでは，試しに，O_h 点群から D_{4h} 点群に対称性を下げたときどういう不都合が生じるかをチェックしてみることにする。1.1で扱った $(\mathrm{t_{2g}})^2$ について D_{4h} 点群に対称性を下げると，式(2)に対応する変化は,

$$\mathrm{A_{1g}} \to \mathrm{A_{1g}} \tag{37-1}$$

$$\mathrm{E_g} \to \mathrm{A_{1g}} + \mathrm{B_{1g}} \tag{37-2}$$

---

1 すでに，§1の例1や例2の末尾に示したように，2電子配置(p^2 電子配置や d^2 配置)の場合は，“ほぼ一瞬で”term を決定することができる。詳細については，拙書「球対称点群(K_h)の直積と対称積・反対称積」漁火書店
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref21_product.pdf
を参照してください。

2 すべての原子は K_h 点群(連続回転反転群)に属している。文献5に K_h 点群の既約表現掛算表は掲載されていないが，直積の結果(＝可約表現)と指標表を目で照合するだけで容易に簡約することができる。なお，無限個の対称要素を有する点群における簡約に関しては文献9を参照。

3 これらの電子状態は，電子の軌道への配置を示す図や表を作らなくても，既約表現を見るだけでわかる。

$$T_{1g} \rightarrow A_{2g} + E_g \tag{37-3}$$

$$T_{2g} \rightarrow B_{2g} + E_g \tag{37-4}$$

となる(付録1(付表1)参照)。一方，軌道t_{2g}は(式(37)-4と同様に),

$$t_{2g} \rightarrow b_{2g} + e_g \tag{38}$$

と変化する。次に，D_{4h}点群での2つの軌道(b_{2g}, e_g)に2個の電子を配置したときの電子状態を決めなければならないので，表5のように配置を考えてみると，縮重軌道e_gに2個電子を配置してできる電子状態を容易に決められないという事態が生じる。それ以外の状態を使ってなんとか対応がとれないかと考えて，表5と式(37)を照合しても，${}^1A_{1g}$が式(37)-1のA_{1g}と式(37)-2のA_{1g}のどちらに対応するか判断できず，また，${}^1E_g$と${}^3E_g$も式(37)-3と式(37)-4のE_gとどう対応するのか判断できない。となると，やはり，$(e_g)^2$により生じる電子状態を明らかにしなければならない(表5から，$(e_g)^2$は6つの基底関数で構成され，全電子スピン射影量子数がM_S = 0, 0, 0, 0, 1, −1であるから，1重項が3つと3重項が1つあることはわかるが，既約表現の対応はわからない)。このままでは先に進めないので，文献5の既約表現掛算表で，D_{4h}点群の既約表現e_gの直積$e_g \times e_g$を調べると，

表5. b_{2g}，e_g軌道への電子2個の配置

b_{2g}	e_g		M_S	電子状態
↑↓			0	$(b_{2g})^2 = {}^1A_{1g}$
	↑↓		0	$(e_g)^2 = ?$
		↑↓	0	$(e_g)^2 = ?$
↑	↑		1	$(b_{2g})^1(e_g)^1 = {}^1E_g,\ {}^3E_g$
↓	↓		−1	
↑	↓		0	
↓	↑		0	
↑		↑	1	
↓		↓	−1	
↑		↓	0	
↓		↑	0	
	↑	↑	1	$(e_g)^2 = ?$
	↓	↓	−1	
	↑	↓	0	
	↓	↑	0	

$$(e_g)^2 = A_{1g} + [A_{2g}] + B_{1g} + B_{2g} \tag{39}$$

が得られる(縮重軌道に複数の電子を配置した問題を解く作業を進めているのに，その途中で，また，縮重軌道の既約表現の直積をとるのは気が進まないが，今の状況ではやむをえない)。式(39)は表5で「？」と書いた6個の配置に対応しており，式(39)のすべてが1重項であるとすると，全体で4つの状態しかないことになってしまうのでつじつまが合わない。したがって，式(39)が6つの状態を表すためには，どれか1つが3重項でなければならないことになる。3重項スピンは対称関数であり，反対称軌道関数と組み合わさってPauli 原理を満足する反対称化関数を作るから，3重項電子状態は反対称積のA_{2g}であると予想できる。これより，式(39)のスピン多重度が

$$(e_g)^2 = {}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1B_{1g} + {}^1B_{2g} \tag{40}$$

と決まる。以上で D_{4h} 点群でのすべての電子状態の term が得られたので，式(37)と照合すると，式(4)とまったく同じ結果

$$(t_{2g})^2 = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} \tag{41}$$

が得られる。しかしながら，軌道関数の対称積，反対称積およびスピン関数の対称，反対称を議論することを避けるために対称性低下法を利用したにもかかわらず，対称性を D_{4h} 点群に低下させたために，再度，対称積，反対称積の議論を行う必要が生じ，手間がかかっている(C_{2v} に低下させた1.1の方がはるかに簡単である)。以上より，対称性の低下先の点群として無縮重既約表現だけをもつ点群を選択した方が，扱いがはるかに容易であることが理解できるであろう。

「対称性を低下すると，スピン多重度が決まる」という表現を少し変えて「縮重既約表現をもたない点群まで対称性を低下すると，スピン多重度が容易に決まる」とする方が，対称性低下法の原理をより正確に表している。スピンと軌道を独立に扱って，軌道の縮重が完全になくなる環境(点群)において電子を配置すれば，可能な配置ごとに生じるスピン多重度まで含めた電子状態を確定することができる。分子の形状(点群)を変えても，スピンと軌道が互いに独立であれば，対称性が低下した点群から元の点群に対称性を上げた(戻した)ときでもスピン(角運動量)は変わらず，同じスピン(角運動量)をもつ状態が“集まって”，対称性の高い点群での1つの電子状態を形成する，という描像が対称性低下法の中身である。

付録1. 既約表現相関表

付表1. O_h 点群と D_{4h} 点群および C_{2v} 点群の相関表

O_h	D_{4h}	C_{2v}
A_{1g}	A_{1g}	A_1
A_{2g}	B_{1g}	A_2
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + A_2$
T_{1g}	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + B_1 + B_2$
T_{2g}	$B_{2g} + E_g$	$A_1 + B_1 + B_2$
A_{1u}	A_{1u}	A_2
A_{2u}	B_{1u}	A_1
E_u	$A_{1u} + B_{1u}$	$A_1 + A_2$
T_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$A_1 + B_1 + B_2$
T_{2u}	$B_{2u} + E_u$	$A_2 + B_1 + B_2$

付表2. $D_{\infty h}$ 点群と C_{2v} 点群の相関表

$D_{\infty h}$	C_{2v}		
	$z \to z$	$z \to y$	$z \to x$
Σ_g^+	A_1	A_1	A_1
Σ_u^+	A_1	B_2	B_1
Σ_g^-	A_2	B_1	B_2
Σ_u^-	A_2	A_2	A_2
Π_g	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
Π_u	$B_1 + B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
Δ_g	$A_1 + A_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
Δ_u	$A_1 + A_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
Φ_g	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
Φ_u	$B_1 + B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
Γ_g	$A_1 + A_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
Γ_u	$A_1 + A_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$

付録2. 対称性"上昇"法[1]よる電子状態の term 決定法(番外編)

原子あるいはイオンが孤立状態(自由原子あるいは自由イオンと呼ぶ)にあるとき d 軌道(K_h 点群での既約表現は $\mathrm{D_{2g}}$)は5重に縮重しているが，結晶場(配位子場)内に置かれると縮重が解けて分裂する。場の形状が立方対称, 正八面対称(いずれも O_h 点群)あるいは正四面体(T_d 点群)の場合， $\mathrm{t_2}$ 軌道(3重縮重)と e 軌道(2重縮重)に分裂する。(O_h 点群には反転対称要素があるので g, u 対称性があり， $\mathrm{t_{2g}}$ 軌道と $\mathrm{e_g}$ 軌道に分裂する。後述するように g, u 対称性の決定は容易なので，以降は表記が煩雑になるのを避けるため，特に明示する必要がない限り，g, u 対称性の表記は省略する。)

場が O_h 点群の場合， $\mathrm{t_2}$ 軌道の方が e 軌道よりエネルギーが低く[2]， T_d 点群の場合は e 軌道の方が $\mathrm{t_2}$ 軌道よりエネルギーが低い。空孔則により，d^n 配置と d^{10-n} 配置からまったく同じ種類の term 群が生じるが，分裂後の電子配置ごとのエネルギー順は同じではない。たとえば，O_h 点群の場合，電子配置 d^2 の分裂後の2電子配置のエネルギー順は $(\mathrm{t_2})^2 < (\mathrm{t_2})^1(\mathrm{e})^1 < (\mathrm{e})^2$ となるが，電子配置 d^8 由来の2電子配置のエネルギー順は $(\mathrm{t_2})^6(\mathrm{e})^2 < (\mathrm{t_2})^5(\mathrm{e})^3 < (\mathrm{t_2})^4(\mathrm{e})^4$ となる。空孔則により「$(\mathrm{t_2})^2$ と $(\mathrm{t_2})^4(\mathrm{e})^4$」「$(\mathrm{t_2})^1(\mathrm{e})^1$ と $(\mathrm{t_2})^5(\mathrm{e})^3$」「$(\mathrm{e})^2$ と $(\mathrm{t_2})^6(\mathrm{e})^2$」がそれぞれ同じ term を作るので，$\mathrm{d}^n$ 配置と d^{10-n} 配置の分裂後の term のエネルギー順は逆の関係になる。T_d 点群の場合，e 軌道と $\mathrm{t_2}$ 軌道のエネルギー関係が O_h 点群と逆になるので，電子配置 d^2 の分裂後の2電子配置のエネルギー順は $(\mathrm{e})^2 < (\mathrm{e})^1(\mathrm{t_2})^1 < (\mathrm{t_2})^2$ となり，term のエネルギー順は O_h 点群の電子配置 d^8 の分裂後と同じになる。したがって，term のエネルギー順について，次の関係が成り立つ。

$$\mathrm{d}^n(O_\mathrm{h}) = \mathrm{d}^{10-n}(T_\mathrm{d}) \tag{42}$$

したがって， $\mathrm{d}^1(O_\mathrm{h})$，$\mathrm{d}^2(O_\mathrm{h})$，$\mathrm{d}^3(O_\mathrm{h})$，$\mathrm{d}^4(O_\mathrm{h})$，$\mathrm{d}^5(O_\mathrm{h})$ のエネルギー図の分裂後のエネルギー順を逆転させれば，$\mathrm{d}^9(O_\mathrm{h})$，$\mathrm{d}^8(O_\mathrm{h})$，$\mathrm{d}^7(O_\mathrm{h})$，$\mathrm{d}^6(O_\mathrm{h})$ のエネルギー図を作成することができ，式(42)により， $\mathrm{d}^1(O_\mathrm{h}) \sim \mathrm{d}^9(O_\mathrm{h})$ から $\mathrm{d}^9(T_\mathrm{d}) \sim \mathrm{d}^1(T_\mathrm{d})$ を得ることができるから，5つの分裂図 $\mathrm{d}^1(O_\mathrm{h}) \sim \mathrm{d}^5(O_\mathrm{h})$ があれば，18個の分裂図($\mathrm{d}^1(O_\mathrm{h}) \sim \mathrm{d}^9(O_\mathrm{h})$ および $\mathrm{d}^1(T_\mathrm{d}) \sim \mathrm{d}^9(T_\mathrm{d})$)すべてを得ることができる。

O_h および T_d 点群よりも対称性が低い場では， $\mathrm{t_2}$ 軌道が無縮重軌道＋2重縮重軌道(e 軌道)あるいは3つの無縮重軌道に分裂するから， O_h および T_d 点群よりも対称性が低い場での軌道の縮重度は高々2である(つまり，3重縮重軌道が存在するのは O_h と T_d 点群のみ[3])。無縮重軌道には電子が1個または2個配置するが，1個配置した場合に生じる term(状態)の既約表現は軌道と同じ既約表現であり，2個配置した場合はすべて全対称既約表現となる。また，2重縮重軌道(e 軌道)に配置しうる電子は1~4個であるが，1個または3個配置した場合に生じる term の既約表現は軌道と同じ既約表現(E)であり，4個配置した場合は全対称既約表現となる。2個配置した場合は，直積の結果が(場の点群に応じて)

$$(\mathrm{e})^2 = \mathrm{A_1} + [\mathrm{A_2}] + \mathrm{E} \tag{43}$$

または，

---

[1] 「対称性上昇法」は正式な用語ではなく筆者による造語である。

[2] 2つの軌道のエネルギー差は配位子場分裂パラメータと呼ばれ， O_h 点群の場合は Δ_o，T_d 点群の場合は Δ_t で表す。

[3] 厳密には O 点群も含めるべきであるが，O 点群には反転対称要素がないので g, u 性は存在しない。

$$(e)^2 = A_1 + [A_2] + B_1 + B_2 \tag{44}$$

となるので([ ]内は反対称積である。電子が2個(偶数個)であるから，反転対称要素がある場合，すべての term が g 対称となる)，A_2 状態のみが3重項($S = 1$)となり，他は1重項($S = 0$)となる($^1A_1$，$^3A_2$，^1E または$^1A_1$，$^3A_2$，$^1B_1$，$^1B_2$)。反転対称要素がある点群での term の g, u 対称の決定は簡単である。u 対称の軌道上に偶数個電子がある場合は g 対称であり，奇数個の電子があれば u 対称である。また，g 対称の軌道上の電子は偶数個でも奇数個でも g 対称である。

3重縮重軌道 t_2 に配置しうる電子は1~6個である。1個または5個配置した場合に生じる状態の既約表現は軌道と同じ既約表現であり，2個または4個配置した場合は**例1**で示したように(式(4))$^1A_1$，^1E，$^3T_1$，$^1T_2$ となる(電子が偶数個であるからすべて g 対称である)。以上で，さまざまな電子配置から生じる term をほぼすべて決定したが，唯一残っているのが，t_2 軌道に電子3個が配置した $(t_2)^3$ である。実は， $(t_2)^3$ 配置から生じる状態を得るのは容易ではなく，Herzberg も文献5, p.333で「The determination of the states resulting from three equivalent *f* electrons is less simple.」と記している。なお，Herzberg の文言にある *f* electrons は7重縮重軌道の f 軌道上の電子という意味ではない[1]。Herzberg は既約表現の記号 T_1および T_2の代わりに F_1および F_2を用いており，*f* electron は「既約表現 F に属する3重縮重軌道上の電子」という意味である。

まず，Herzberg が例として挙げている，T_d 点群の $(t_2)^3$ の場合から考えよう。3電子系で重要なことは，軌道関数とスピン関数をそれぞれ対称関数と反対称関数に分離することができない点である。したがって，**例1**および**例2**で最初に行った，軌道関数の直積から term の軌道部分を得る作業(式(1)および式(7))が不可能となるから，表1や表2のような(対称性を低下した)軌道に電子を配置する作業を行っても，対応する軌道の term を見つけることができない。そこで，発想を変えて，t_2 軌道が3重縮重軌道であることに注目する。3重縮重軌道で思い付くのは原子の p 軌道である。原子の p 軌道に電子が3個配置した $(p)^3$ から生じる状態は既知であり[2]，

$$(p)^3 = {}^4S + {}^2P + {}^2D \tag{45}$$

となるが，p 軌道は u 対称であるから，g, u 性を考慮すると，

$$(p_u)^3 = {}^4S_u + {}^2P_u + {}^2D_u \tag{46}$$

となる[3]。原子は球対称，つまり K_h 点群であるから，K_h 点群 $\rightarrow$ T_d 点群の既約表現相関表を利用して，式(46)の各 term の(軌道の)既約表現が T_d 点群でどういう既約表現になるかわかれば，電子配置 $(t_2)^3$ から生じる term が得られる(はずである)。文献3の Table 58(p.574)の相関表によると，K_h 点群 $\rightarrow$ T_d 点群の場合，

$$S_u \rightarrow A_2 \tag{47}$$

---

1 s 電子($l = 0$)，p 電子($l = 1$), d 電子($l = 2$), f 電子($l = 3$)，…の意味の f 電子ではないという意味である。なお，IUPAC の「Green Book」によれば，s, p, d, f, …は upright で記すことになっている。

2 たとえば，文献1の表11(p.136)に等価電子の種々の配置から生じる term(状態)がまとめられているが，p 軌道の3枠に3個の電子をスピンも考慮しながら配置し，生じる term を知ることは手でも行える簡単な作業である。

3 ここで，T_d 点群から K_h 点群に対称性を上げていることが，対称性"上昇"法という命名の根拠である。

$$P_u \to T_2 \tag{48}$$

$$D_u \to E + T_1 \tag{49}$$

と相関するから，

$$(t_2)^3 = {}^4A_2 + {}^2T_2 + {}^2E + {}^2T_1 \qquad (T_d \text{点群}) \tag{50}$$

を得る(この結果は，文献5, Table 31(p.332)と見事に一致している！)。d 軌道の分裂から t_1 軌道が生じることはないが[1]，一般的な場合を想定して $(t_1)^3$ について考えると，式(45)から式(49)までと同じ展開になり，結果的に得られる term も式(50)と同じになってしまう(が，それは正しくない)。ここで注意すべき点は，上述の方法で t_2 軌道をそのまま原子の p 軌道に対応させることができたのは，T_d 点群の既約表現 T_2 が (x, y, z) に対応しており，p 軌道に対応する K_h 点群の既約表現 P_u も同じ (x, y, z) に対応しているからである。したがって，t_1 軌道を p 軌道に対応させて考えるのであれば，既約表現の添字1と2を入れ替える必要がある。そこで，式(50)の右辺の term の添字の1と2を入れ替えると，

$$(t_1)^3 = {}^4A_1 + {}^2T_1 + {}^2E + {}^2T_2 \qquad (T_d \text{点群}) \tag{51}$$

となり，文献5, Table 31(p.332)と一致する結果が得られる。

　ではいよいよ，O_h 点群の電子配置 $(t_2)^3$ にとりかかろう。注意すべきは，O_h 点群の既約表現のうち，(x, y, z) に対応するのは T_2 ではなく T_1 という点である。言い換えると，O_h 点群の場合，式(45)から式(50)の展開が $(t_1)^3$ に該当することになる。さらに，注意すべき点は，式(47)~(49)で示した点群間の既約表現の相関が，K_h 点群 $\to$ O_h 点群の場合は，

$$S_u \to A_1 \tag{52}$$

$$P_u \to T_1 \tag{53}$$

$$D_u \to E + T_2 \tag{54}$$

となることである。したがって，O_h 点群の電子配置 $(t_1)^3$ から生じる term は，式(46)に式(52)~(54)を適用すればよく，

$$(t_1)^3 = {}^4A_1 + {}^2T_1 + {}^2E + {}^2T_2 \qquad (O_h \text{点群}) \tag{55}$$

となる。疑問の本命であった O_h 点群の電子配置 $(t_2)^3$ については，t_2 軌道を p 軌道に対応させて考えるために，既約表現の添字1と2を入れ替える必要があるから，式(55)の添字の1と2を入れ替えて，

$$(t_2)^3 = {}^4A_2 + {}^2T_2 + {}^2E + {}^2T_1 \qquad (O_h \text{点群}) \tag{56}$$

が得られる。式(50)は式(56)と一致しており，式(51)は式(55)と一致しているから，T_d 点群と O_h 点群の $(t_1)^3$ と $(t_2)^3$ は同じ結果になる(文献5, Table 31(p.332)と一致している)。既約表現 T_1 と T_2 の (x, y, z) との対応が T_d 点群と O_h 点群で逆になるにもかかわらず，$(t_1)^3$ と $(t_2)^3$ から生じる term がまったく同じになるという結果は，一見，不思議に思えるが，K_h 点群 $\to$ T_d 点群

[1] K_h 点群 $\to$ T_d 点群の場合，$D_g \to E + T_2$，K_h 点群 $\to$ O_h 点群の場合，$D_g \to E_g + T_{2g}$ である。

の相関(式(47)~(49))と K_h 点群 $\rightarrow$ O_h 点群の相関(式(52)~(54))が，添字1と2を入れ替えた関係になっているため，(実質的に，添字を2回入れ替えたことになり)結果的に，両方の点群でまったく同じ term が得られるのである。

以上のように，3重縮重軌道に3電子配置した場合，いきなり対称性を低下させるのではなく，一旦，K_h 点群に対称性を“上昇”させてから，元の点群に対称性を低下させる手順により term を得ることができる[1]。

[1] 本節の方法も，最終的には対称性を低下させることによって term を決定しているから，やはり「対称性低下法」の範疇に含まれると考えてよい。

文献

1. 堀 健夫 訳「原子スペクトルと原子構造」丸善，1973年(第2刷)　(原著 : G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Prentice-Hall, New York, 1937.)
2. 小谷正雄，富田和久 訳「量子化学」山口書店，1954年(第1刷)，1978年(復刻版；生産技術センター)　(原著 : H. Eyring, J. Walter, and G. Kimball, *Quantum Chemistry*, John and Wiley and Sons, New York, 1944.)
3. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.
4. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1945.
5. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1966.
6. 中崎昌雄「分子の対称と群論」東京化学同人，1973年(初版第1刷)
7. 中原勝儼 訳「群論の化学への応用」丸善，1980年　(原著 : F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd. ed., John and Wiley and Sons, New York, 1971.)
8. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
9. S. G. Huang and P. G. Wang, *J. Chem. Edu.*, **67**, 34 (1990).

対称性低下法による電子状態の term 決定法

1982年　1月22日	初版第1刷
1984年　2月16日	第2版第1刷
2000年　2月25日	第3版第1刷
2018年11月11日	第4版第10刷
2023年　6月18日	第5版第5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