

20. Wigner-Witmer 相関則の導出

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。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{異核2原子分子} \quad \dots \text{ (i)} \\ \text{等核2原子分子} \left\{ \begin{array}{l} \text{2原子が異なる電子状態} \quad \dots \text{ (ii)} \\ \text{2原子が同じ電子状態} \quad \dots \text{ (iii)} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

(i)については文献1, p. 318, Table 26に、また、(iii)については p. 321, Table 28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³S からなる2原子分子(³S+³S)の場合には¹Σ_g⁺, ³Σ_u⁺, ⁵Σ_g⁺が生じ、⁴S+⁴Sの場合には¹Σ_g⁺, ³Σ_u⁺, ⁵Σ_g⁺, ⁷Σ_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、 $g \otimes g = u \otimes u = g$ 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 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, \dots$ に対応して S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, O, Q, \dots という記号を使い、¹S, ³P 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 L の分子軸方向への射影成分 M_L について量子数 $A \equiv |M_L|$ を定義し、「 ^{2S+1}A 」の形の term で表す。 $A=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, \dots$ に対応して Σ, Π, Δ, Φ, Γ, H, I, K, Λ, M, N, O, Θ, \dots という記号を使い、¹Σ, ³Π 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、それぞれ付表1および付表2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 p. 336, Table 31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)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)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ように思えるが、2原子から分子を構成する議論において、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「エレガントではないが群論を使わない導出法」を紹介している²。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³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8, pp. 27~28)⁴、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⁵。

- 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 A , 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⁶。以下では、文献12の展開に沿って Wigner–Witmer 相関則の導出を行う。

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 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、筆者には難解であった。

³ 1972年当時は The Catholic University of America 所属。

⁴ Mulliken が1930~32年に発表した論文(文献9~11)は、文献8と合わせ、総ページ数212ページに及ぶ分子分光の記念碑的論文であり、70年以上経過した今でも分子分光の学習にきわめて有効である。

⁵ 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。

⁶ 彼らによると「授業でも使える」とのことである。

§2 同じ電子状態(term)の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、 $^2S_g + ^2S_g$ や $^2P_u + ^2P_u$ という組み合わせである。ただし、あとでわかるように、 $^2S_g + ^2S_g$ と $^2S_u + ^2S_u$ 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 L が分子軸まわりに歳差運動を行うようになり¹、 L は分子軸方向に大きさ $M_L (= M, M-1, \dots, -M+1, -M)$ 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 L 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 が同じということの意味しており、 M_L までの同一性は要求しない。

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²(=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

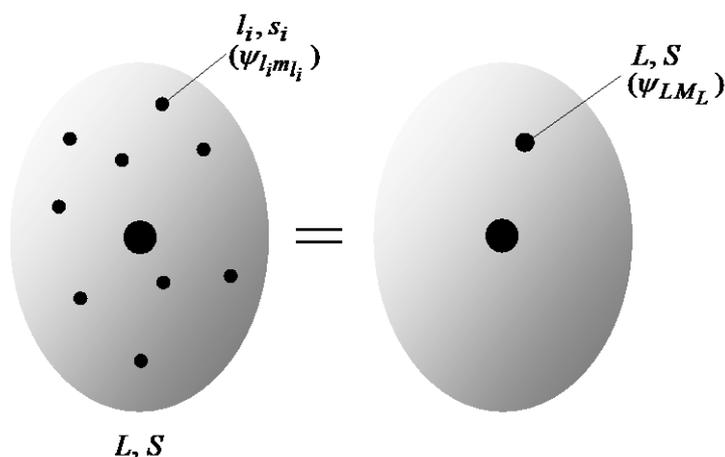


図1. 多電子原子の準電子による置き換え

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事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)。

² 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。

関数

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

で電子波動関数を記述することができるようになる¹。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

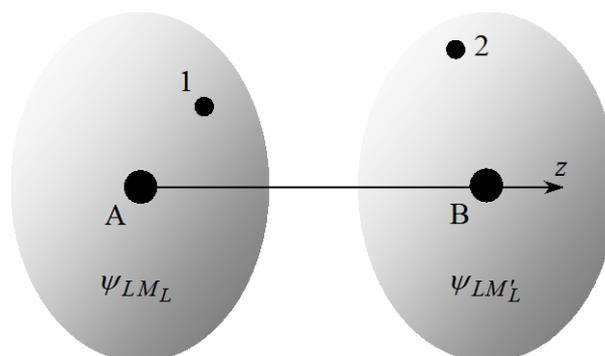


図2. 原子核と準電子による2原子分子の記述

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}A 」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「 $^{2S+1}A_{\Omega}$ 」($\Omega = |A + \Sigma|$)型の表記を得るのは、「 ^{2S+1}A 」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、

$$\Psi(1, 2) = \varphi_{\text{orb}}(1, 2) \cdot \chi_{\text{spin}}(1, 2; S_m) \quad (2)$$

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、 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$ を $\varphi_{\text{orb}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と書いてもよい。また、スピン関数の中の S_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、 $\Psi(1, 2)$ の1と2を入れ替えて $\Psi(2, 1)$ 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、

$$|\Psi(2, 1)|^2 = |\Psi(1, 2)|^2 \quad (3)$$

つまり、

¹ 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。

$$\Psi(2, 1) = \pm\Psi(1, 2) \quad (4)$$

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。

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

電子1個のスピン角運動量子数 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。

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

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 $\chi_{\text{spin}}(1, 2; S_m)$ 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、全スピン角運動量子数 S_m の値は、

$$S_m = 2S, 2S-1, 2S-2, \dots, 1, 0 \quad (7)$$

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、

$$S_m = \begin{cases} 2S, 2S-2, 2S-4, \dots & : \text{対称(s)} & (2S+1)(S+1)\text{個} \\ 2S-1, 2S-3, 2S-5, \dots & : \text{反対称(a)} & (2S+1)S\text{個} \end{cases} \quad (8)$$

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

$$\chi_{\text{spin}}(2, 1; S_m) = \begin{cases} +\chi_{\text{spin}}(1, 2; S_m) & S_m = 2S, 2S-2, 2S-4, \dots : \text{対称(s)} \\ -\chi_{\text{spin}}(1, 2; S_m) & S_m = 2S-1, 2S-3, 2S-5, \dots : \text{反対称(a)} \end{cases} \quad (9)$$

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 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$ 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 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$ を個々の原子の軌道関数 ψ_{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。

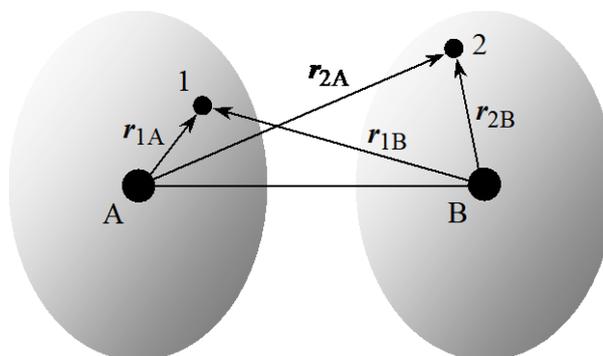


図3. 準電子の位置ベクトル

準電子1が原子核 A 側の原子軌道にあることは $\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})$ 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 $\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2B})$ で表すことができる。これらの積 $\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2B})$ 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、電子としての性質の違いはないからから、準電子1と2を入れ替えた状態 $\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{1B})$ も同じ重みで考慮しなければならない(位置 \mathbf{r}_{1A} , \mathbf{r}_{1B} , \mathbf{r}_{2A} , \mathbf{r}_{2B} 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

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

を作る(言い換えると、 $\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2B})$ と $\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{1B})$ は縮重しており³、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、

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

↓ 準電子交換

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

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

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。

³ この縮重を“exchange degeneracy”(交換縮重)と呼ぶことがある。

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

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

↓ 準電子交換

$$\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{1B}) - \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2B}) \quad (14)-1$$

$$= -[\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2B}) + \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{1B})] \quad (14)-2$$

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)な関数であることになる。通常の VB 法の議論はここまでであるが¹、今は等核2原子分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)の中の準電子はそのままにして、原子軌道関数を入れ替えた状態

$$\psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B}) \pm \psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B}) \quad (15)$$

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²。したがって、式(10), (15)はそれぞれの±を p で置き換えて

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

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

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 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$ を作り、

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

として、形を整えると、

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

が得られる。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(\mathbf{r} の添字の1と2を入れ替えればよい)、

¹ 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。

² permutation(=置換)という意味で p とした。

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

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

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

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

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

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

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

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、 $p^2 = +1$ 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、

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

となる。式(19)中の複号「±」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(2つの複号が連動して+, -になる)である。

分子全体の軌道関数は、分子軸方向の角運動量子数 L に依存し、 L の値によって区別されるが、 $L = |M_L + M'_L|$ 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 L 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 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$ 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 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2, L, \pm, p)$ 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: $\varphi_{\text{orb}}(1, 2, L = 2, +, s)$)。

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

(i) $M_L = M'_L$ の場合

式(19)に $M_L = M'_L$ を代入する(M'_L に M_L を代入すると)、

$$[\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B}) \pm \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B})] \quad (22)\text{-1}$$

$$+ p[\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B}) \pm \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B})]$$

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

となり、負号の場合は p によらず常に

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

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 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2, \Lambda, +, p)$ 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 $+1(\text{s})$ も $-1(\text{a})$ 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

$$2[\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B}) + p\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B})] \quad (24)$$

であるが、この関数に $M_L = 0$ を代入すると、

$$2[\psi_{L0}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{L0}(\mathbf{r}_{2B}) + p\psi_{L0}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{L0}(\mathbf{r}_{1B})] \quad (25)$$

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、

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

で表される関数である。鏡映操作 σ_v は、式(1)の変数である (r, θ, ϕ) に対して

$$(r, \theta, \phi) \xrightarrow{\sigma_v} (r, \theta, -\phi) \quad (27)$$

という置き換えを行うこと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、 $M_L = L, L-1, \dots, -L+1, -L$ に対して、

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

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、 $\psi_{L0}(\mathbf{r})$ 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 $+1(\text{s})$ と $-1(\text{a})$ 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 ($M_L = \pm M$ を代入すればよい)、式(28)を

$$Y_{L\pm M}(\theta, \phi) = (\mp 1)^M f(\theta) e^{\pm iM\phi} \quad (29)$$

と表すことができる。この関数に鏡映操作 σ_v (式(27))を施すと

$$\sigma_v Y_{L\pm M}(\theta, \phi) = Y_{L\pm M}(\theta, -\phi) = (\mp 1)^M f(\theta) e^{\mp iM\phi} \quad (30)$$

となる。ここで、

$$(\mp 1)^M = (-1)^M (\pm 1)^M \quad (31)$$

であるから、式(30)の右辺を

$$\underline{(-1)^M (\pm 1)^M f(\theta) e^{\mp iM\phi}} \quad (32)$$

と書くことができる。また、式(29)の複号を逆転させて書くと、

$$Y_{L\mp M}(\theta, \phi) = (\pm 1)^M f(\theta) e^{\mp iM\phi} \quad (33)$$

となり、式(33)は式(32)のアンダーライン部と同じであるから、式(30), (32), (33)より、

$$\sigma_v Y_{L\pm M}(\theta, \phi) = (-1)^M Y_{L\mp M}(\theta, \phi) \quad (34)$$

が得られ、 $\pm M = M_L$ により M を M_L に戻すと、

$$\sigma_v \psi_{LM_L}(\mathbf{r}) = (-1)^{M_L} \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}) \quad (35)$$

となる¹。式(19)に $M'_L = -M_L$ の条件を適用した軌道関数

$$\begin{aligned} & [\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2B}) \pm \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B})] \\ & + p[\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1B}) \pm \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B})] \end{aligned} \quad (36)$$

に鏡映操作を施すには式(35)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(36)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項については、

$$\begin{aligned} \text{第1項: } \sigma_v \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2B}) &= (-1)^{M_L} (-1)^{-M_L} \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B}) \\ &= \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B}) \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \text{第2項: } \sigma_v \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B}) &= (-1)^{-M_L} (-1)^{M_L} \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2B}) \\ &= \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A})\psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2B}) \end{aligned} \quad (38)$$

となるから、鏡映操作により式(36)の第1項と第2項が入れ替わることになる。第3項と第4項についても、

$$\begin{aligned} \text{第3項: } \sigma_v \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1B}) &= (-1)^{M_L} (-1)^{-M_L} \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B}) \\ &= \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2A})\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B}) \end{aligned} \quad (39)$$

¹ ここで、 $(-1)^x = (-1)^{-x}$ を用いた。

$$\begin{aligned} \text{第4項} : \sigma_v \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{2A}) \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B}) &= (-1)^{-M_L} (-1)^{M_L} \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A}) \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1B}) \\ &= \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A}) \psi_{L-M_L}(\mathbf{r}_{1B}) \end{aligned} \quad (40)$$

より，鏡映操作により入れ替わることがわかる。式(36)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 と書くと，式(36)は

$$(A \pm B) + p(C \pm D) = \begin{cases} (A+B) + p(C+D) & : \text{正号} \\ (A-B) + p(C-D) & : \text{負号} \end{cases} \quad (41)$$

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，

$$\sigma_v [(A+B) + p(C+D)] = (B+A) + p(D+C) = (A+B) + p(C+D) \quad (42)$$

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，

$$\sigma_v [(A-B) + p(C-D)] = (B-A) + p(D-C) = -[(A-B) + p(C-D)] \quad (43)$$

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(36)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。

2.5 分子の軌道関数 φ_{orb} の g, u 対称性

次に，軌道関数 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$ 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

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{orb}}(1, 2) &= [\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1A}) \psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2B}) \pm \psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{1A}) \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2B})] \\ &\quad + p[\psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{2A}) \psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{1B}) \pm \psi_{LM'_L}(\mathbf{r}_{2A}) \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_{1B})] \end{aligned} \quad (44)$$

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	φ_{orb}	term
$M_L = M'_L$	$\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A, +, p)$	可
	$\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A, -, p)$	不可
$M_L = M'_L = 0$	$\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A = 0, +, p)$	Σ^+
$M'_L = -M_L$	$\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A = 0, \pm, p)$	Σ^\pm

の、準電子1, 2の位置(r_{1A} , r_{1B} , r_{2A} , r_{2B})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、

$$r_{1A} = r_1 + \frac{R}{2}, \quad r_{1B} = r_1 - \frac{R}{2} \quad (45)$$

$$r_{2A} = r_2 + \frac{R}{2}, \quad r_{2B} = r_2 - \frac{R}{2} \quad (46)$$

が得られ(R は核 A から核 B に向くベクトル), 式(45), (46)を用いて式(44)を書き換えると、

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{orb}}(1, 2) = & \left[\psi_{LM_L} \left(r_1 + \frac{R}{2} \right) \psi_{LM'_L} \left(r_2 - \frac{R}{2} \right) \pm \psi_{LM'_L} \left(r_1 + \frac{R}{2} \right) \psi_{LM_L} \left(r_2 - \frac{R}{2} \right) \right] \\ & + p \left[\psi_{LM_L} \left(r_2 + \frac{R}{2} \right) \psi_{LM'_L} \left(r_1 - \frac{R}{2} \right) \pm \psi_{LM'_L} \left(r_2 + \frac{R}{2} \right) \psi_{LM_L} \left(r_1 - \frac{R}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (47)$$

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 r_{1A} , r_{1B} , r_{2A} , r_{2B} の変化は、

$$i r_{1A} = r_{1'A} = r_1' + \frac{R}{2} = -r_1 + \frac{R}{2}, \quad i r_{1B} = r_{1'B} = r_1' - \frac{R}{2} = -r_1 - \frac{R}{2} \quad (48)$$

$$i r_{2A} = r_{2'A} = r_2' + \frac{R}{2} = -r_2 + \frac{R}{2}, \quad i r_{2B} = r_{2'B} = r_2' - \frac{R}{2} = -r_2 - \frac{R}{2} \quad (49)$$

となる。式(44)に反転操作を施すと、

$$\begin{aligned} i \varphi_{\text{orb}}(1, 2) = & [\psi_{LM_L}(r_{1'A}) \psi_{LM'_L}(r_{2'B}) \pm \psi_{LM'_L}(r_{1'A}) \psi_{LM_L}(r_{2'B})] \\ & + p [\psi_{LM_L}(r_{2'A}) \psi_{LM'_L}(r_{1'B}) \pm \psi_{LM'_L}(r_{2'A}) \psi_{LM_L}(r_{1'B})] \end{aligned} \quad (50)$$

となるから、式(50)に式(48), (49)を代入して、

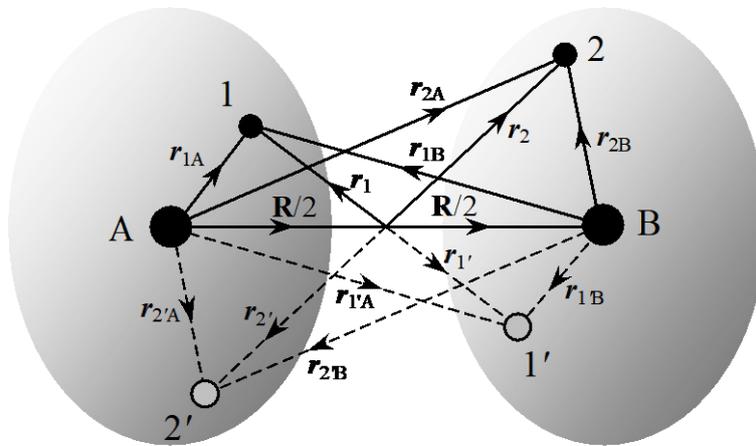


図4. 準電子の反転操作と位置ベクトル

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

が得られる。

球面調和関数は反転操作 $i : (r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi)$ に対して

$$Y_{LM_L}(\theta, \phi) \xrightarrow{i} (-1)^L Y_{LM_L}(\theta, \phi) \tag{52}$$

と変化するから、

$$i\psi_{LM_L}(\mathbf{r}) = \psi_{LM_L}(-\mathbf{r}) = (-1)^L \psi_{LM_L}(\mathbf{r}) \tag{53}$$

となり、式(53)の中辺と右辺の関係を式(51)に適用すると、

$$\begin{aligned}
i\varphi_{\text{orb}}(1, 2) = & (-1)^{2L} \left\{ \left[\psi_{LM_L} \left(\mathbf{r}_1 - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \psi_{LM'_L} \left(\mathbf{r}_2 + \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \pm \psi_{LM'_L} \left(\mathbf{r}_1 - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \psi_{LM_L} \left(\mathbf{r}_2 + \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \right] \right. \\
& \left. + p \left[\psi_{LM_L} \left(\mathbf{r}_2 - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \psi_{LM'_L} \left(\mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \pm \psi_{LM'_L} \left(\mathbf{r}_2 - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \psi_{LM_L} \left(\mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{54}$$

が得られる。原子軌道関数の積の順序を入れ替えて、

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

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

$$i\varphi_{\text{orb}}(1, 2) = (-1)^{2L} [(\alpha \pm \beta) + p(\gamma \pm \delta)] = (\alpha \pm \beta) + p(\gamma \pm \delta) \tag{56-1}$$

$$= p^2(\alpha \pm \beta) + p(\gamma \pm \delta) = \pm p(\delta \pm \gamma) \pm p^2(\beta \pm \alpha) \tag{56-2}$$

$$= \pm p[(\delta \pm \gamma) + p(\beta \pm \alpha)] \tag{56-3}$$

となるが、式(56-3)中の $(\delta \pm \gamma) + p(\beta \pm \alpha)$ は式(47)つまり $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$ そのものである。したがって、

$$i\varphi_{\text{orb}}(1, 2) = \pm p \varphi_{\text{orb}}(1, 2) \tag{57}$$

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(\pm)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。

$$\begin{aligned}
\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A, +, s) &: g \\
\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A, +, a) &: u \\
\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A, -, s) &: u \\
\varphi_{\text{orb}}(1, 2, A, -, a) &: g
\end{aligned}$$

(58)

§3 2原子分子の電子状態の term 決定の具体例

前節までの議論で得られた、軌道関数 $\varphi_{\text{orb}}(A, \pm, s/a)$ 、スピン関数 $\chi_{\text{spin}}(S_m)$ 、全波動関数 Ψ の間の関係を表2にまとめた。この表を用いて、構成原子の term から等核2原子分子の 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。

<等核2原子分子の term 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 のカラム)。
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, $\chi_{\text{spin}}(S_m)$ のカラム)。
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 A を計算する。
4. 手順3で得た各 A 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を判断し, φ_{orb} の s/a カラムと χ_{spin} の s/a カラムの積をとり, 手順1で決定した Ψ の対称性 (s または a) が生じるものについて term をリストアップする(網掛けしたカラムに関する s/a 対称性の積が $\varphi_{\text{orb}} \times \chi_{\text{spin}} = \Psi$ を満たせばよい。例: $s \otimes a = a$)。

表2. 軌道関数, スピン関数, 全波動関数の関係

$\varphi_{\text{orb}}(A, \pm, s/a)$					$\chi_{\text{spin}}(S_m)$		Ψ	
M_L と M'_L の関係	A	\pm	s/a	term	S_m	s/a		s/a
(下記以外)	A	+	s	A_g	$S_m = \begin{cases} 2S, 2S-2, \dots \\ 2S-1, 2S-3, \dots \end{cases}$	s	$S = \begin{cases} \text{整数} \\ \text{半整数} \end{cases}$	s
		-	a					
		+	a	A_u				
		-	s					
$M_L = M'_L$	$2 M_L $	+	s	A_g				
		+	a	A_u				
$M_L = M'_L = 0$	$0 (\Sigma)$	+	s	Σ_g^+				
		+	a	Σ_u^+				
$M'_L = -M_L$	$0 (\Sigma)$	+	s	Σ_g^+				
		-	a	Σ_g^-				
		+	a	Σ_u^+				
		-	s	Σ_u^-				

3.1 ${}^3\Sigma^+{}^3\Sigma$ 系

§0で最初に取り上げた ${}^3\Sigma^+{}^3\Sigma$ 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 $\chi_{\text{spin}}(1, 2)$ に関しては、 $S=1$ より $S_m=2, 1, 0$ となり、2.3の議論(式(9))にしたがって、 $S_m=2, 0$ が対称(s)、 $S_m=1$ 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 $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma^+, +, p)$ 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、 $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma^+, +, s)$ と $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma^+, +, a)$ がある。反転対称性については、2.5の議論(式(58))にしたがって $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma^+, +, s)$ は Σ_g^+ 、 $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma^+, +, a)$ は Σ_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)でなければならぬから、 s の軌道関数 Σ_g^+ と s のスピン関数 $S_m=2, 0$ が組み合わせさって ${}^5\Sigma_g^+$ 、 ${}^1\Sigma_g^+$ が生じ、 a の軌道関数 Σ_u^+ と a のスピン関数 $S_m=1$ が組み合わせさって ${}^3\Sigma_u^+$ が生じる。よって、term 全体は ${}^1\Sigma_g^+$ 、 ${}^3\Sigma_u^+$ 、 ${}^5\Sigma_g^+$ となる²。

3.2 ${}^4\Sigma^+{}^4\Sigma$ 系

${}^4\Sigma^+{}^4\Sigma$ 系の分子の軌道関数は ${}^3\Sigma^+{}^3\Sigma$ 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 $S_m=3, 2, 1, 0$ であり、式(9)にしたがって、 $S_m=3, 1$ が対称(s)、 $S_m=2, 0$ が反対称(a)となる。軌道関数 $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma^+, +, s)$ は Σ_g^+ 、 $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma^+, +, a)$ は Σ_u^+ である(式(58))。全波動関数 $\Psi(1, 2)$ が準電子交換に対して反対称(a)でなければならぬから、 s の軌道関数 Σ_g^+ は a のスピン関数 $S_m=2, 0$ と組み合わせさって ${}^5\Sigma_g^+$ 、 ${}^1\Sigma_g^+$ を生じ、 a の軌道関数 Σ_u^+ は s のスピン関数 $S_m=3, 1$ と組み合わせさって ${}^7\Sigma_u^+$ 、 ${}^3\Sigma_u^+$ が生じる。よって、term 全体は ${}^1\Sigma_g^+$ 、 ${}^3\Sigma_u^+$ 、 ${}^5\Sigma_g^+$ 、 ${}^7\Sigma_u^+$ となる。

3.3 ${}^1\Pi^+{}^1\Pi$ 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 $S_m=0$ のみであり、式(9)から $S_m=0$ 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、 $(M_L, M'_L) = (\pm 1, \pm 1), (\pm 1, 0), (0, \pm 1), (\pm 1, \mp 1), (0, 0)$ 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 $(\pm 1, \pm 1)$

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

・ Π 状態 $(\pm 1, 0), (0, \pm 1)$

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！

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 だけが生じることがわかっているから, $\varphi_{\text{orb}}(\Pi, +, s)$ と $\varphi_{\text{orb}}(\Pi, -, s)$ がある。前者は Π_g , 後者は Π_u であるから, $S_m = 0$ と組み合わせさって ${}^1\Pi_g$, ${}^1\Pi_u$ が生じる。

・ Σ 状態 ($\pm 1, \mp 1$), (0, 0)

$A = |\pm M_L \mp M'_L| = |\pm 1 \mp 1| = 0$ 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, $\varphi_{\text{orb}}(A=0, +, s)$ の Σ_g^+ と $\varphi_{\text{orb}}(A=0, -, s)$ の Σ_u^- だけが生じ, これに $S_m = 0$ が組み合わせさって ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^1\Sigma_u^-$ 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^+ のみが残る, さらに, 分子の軌道関数として s しかないから, $\varphi_{\text{orb}}(A=0, +, s)$ である Σ_g^+ となる。これが $S_m = 0$ と組み合わせさって ${}^1\Sigma_g^+$ が生じる。

以上より, 生じる全 term は ${}^1\Sigma_g^+(2)$, ${}^1\Sigma_u^-$, ${}^1\Pi_g$, ${}^1\Pi_u$, ${}^1\Delta_g$ となる。 ${}^3S+{}^3S$ 系, ${}^4S+{}^4S$ 系, ${}^1P+{}^1P$ 系の分子の軌道関数 $\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$, スピン関数 $\chi_{\text{spin}}(1, 2)$, 全波動関数 $\Psi(1, 2)$ および term をまとめたものが表3である。また, ${}^2P+{}^2P$ 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 $\psi_{1s} + \psi_{1s}$ と $\psi_{1s} - \psi_{1s}$ ができるとき, 原子軌道 ψ_{1s} が g 対称であるにもかかわらず, $\psi_{1s} + \psi_{1s}$ は g 対称, $\psi_{1s} - \psi_{1s}$ 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 $\varphi_{\text{orb}}(\Sigma, +, p)$ の軌道関数しか存在しない。 p に制限がないので $p = s, a$ に応じて Σ_g^+ , Σ_u^+ となるが, 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ので, スピン関数 $\chi(1, 2; S_m)$ 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($2S_m + 1$)が連動して決まるように見えるのである。

表3. ${}^3S+{}^3S$ 系, ${}^4S+{}^4S$ 系, ${}^1P+{}^1P$ 系の軌道関数, スピン関数, 全波動関数およびterm

${}^3S+{}^3S$ 系 ($L=0, S=1; A=0, S_m=2, 1, 0$)

$\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$			$\chi_{\text{spin}}(1, 2)$		$\Psi(1, 2)$	term
A	$\varphi_{\text{orb}}(A, \pm, s/a)$	g/u	S_m	s/a	s/a	
0	$\varphi_{\text{orb}}(M_L = M'_L = 0, +, s)$	g	2, 0	s	s	${}^5\Sigma_g^+, {}^1\Sigma_g^+$
	$\varphi_{\text{orb}}(M_L = M'_L = 0, +, a)$	u	1	a		${}^3\Sigma_u^+$

${}^4S+{}^4S$ 系 ($L=0, S=3/2; A=0, S_m=3, 2, 1, 0$)

$\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$			$\chi_{\text{spin}}(1, 2)$		$\Psi(1, 2)$	term
A	$\varphi_{\text{orb}}(A, \pm, s/a)$	g/u	S_m	s/a	s/a	
0	$\varphi_{\text{orb}}(M_L = M'_L = 0, +, s)$	g	2, 0	a	a	${}^5\Sigma_g^+, {}^1\Sigma_g^+$
	$\varphi_{\text{orb}}(M_L = M'_L = 0, +, a)$	u	3, 1	s		${}^7\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_u^+$

${}^1P+{}^1P$ 系 ($L=1, S=0; A=2, 1, 0, S_m=0$)

$\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$			$\chi_{\text{spin}}(1, 2)$		$\Psi(1, 2)$	term
A	$\varphi_{\text{orb}}(A, \pm, s/a)$	g/u	S_m	s/a	s/a	
2	$\varphi_{\text{orb}}(A=2, +, s)$	g	0	s	s	${}^1\Delta_g$
1	$\varphi_{\text{orb}}(A=1, +, s)$	g				${}^1\Pi_g$
	$\varphi_{\text{orb}}(A=1, -, s)$	u				${}^1\Pi_u$
0	$\varphi_{\text{orb}}(M'_L = -M_L, +, s)$	g				${}^1\Sigma_g^+$
	$\varphi_{\text{orb}}(M'_L = -M_L, -, s)$	u				${}^1\Sigma_u^-$
	$\varphi_{\text{orb}}(M_L = M'_L = 0, +, s)$	g				${}^1\Sigma_g^+$

表4. ${}^2\text{P}+{}^2\text{P}$ 系の軌道関数, スピン関数, 全固有関数およびterm

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

$\varphi_{\text{orb}}(1, 2)$		$\chi_{\text{spin}}(1, 2)$		$\Psi(1, 2)$	term	
Λ	$\varphi_{\text{orb}}(\Lambda, \pm, s/a)$	g/u	S_m	s/a		
2	$\varphi_{\text{orb}}(\Lambda = 2, +, s)$	g	0	a	a	${}^1\Delta_g$
	$\varphi_{\text{orb}}(\Lambda = 2, +, a)$	u	1	s		${}^3\Delta_u$
1	$\varphi_{\text{orb}}(\Lambda = 1, +, s)$	g	0	a		${}^1\Pi_g$
	$\varphi_{\text{orb}}(\Lambda = 1, -, a)$	g	1	s		${}^3\Pi_g$
	$\varphi_{\text{orb}}(\Lambda = 1, -, s)$	u	0	a		${}^1\Pi_u$
	$\varphi_{\text{orb}}(\Lambda = 1, +, a)$	u	1	s		${}^3\Pi_u$
0	$\varphi_{\text{orb}}(M'_L = -M_L, +, s)$	g	0	a		${}^1\Sigma_g^+$
	$\varphi_{\text{orb}}(M'_L = -M_L, -, a)$	g	1	s		${}^3\Sigma_g^-$
	$\varphi_{\text{orb}}(M'_L = -M_L, -, s)$	u	0	a		${}^1\Sigma_u^-$
	$\varphi_{\text{orb}}(M'_L = -M_L, +, a)$	u	1	s		${}^3\Sigma_u^+$
	$\varphi_{\text{orb}}(M_L = M'_L = 0, +, s)$	g	0	a		${}^1\Sigma_g^+$
	$\varphi_{\text{orb}}(M_L = M'_L = 0, +, a)$	u	1	s		${}^3\Sigma_u^+$

付録1. 2原子分子 term 一覧表

付表1. 異核2原子分子から生じる電子状態のterm

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 $S_u + F_u$	$\Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi$
$S_g + F_u$ or $S_u + F_g$	$\Sigma^+, \Pi, \Delta, \Phi$
$P_g + P_g$ or $P_u + P_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(2), \Delta$
$P_g + P_u$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta$
$P_g + D_g$ or $P_u + D_u$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(2), \Phi$
$P_g + D_u$ or $P_u + D_g$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi$
$P_g + F_g$ or $P_u + F_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$P_g + F_u$ or $P_u + F_g$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(3), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$D_g + D_g$ or $D_u + D_u$	$\Sigma^+(3), \Sigma^-(2), \Pi(4), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$D_g + D_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-(3), \Pi(4), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
$D_g + F_g$ or $D_u + F_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-(3), \Pi(5), \Delta(4), \Phi(3), \Gamma(2), H$
$D_g + F_u$ or $D_u + F_g$	$\Sigma^+(3), \Sigma^-(2), \Pi(5), \Delta(4), \Phi(3), \Gamma(2), H$

付表2. 等核2原子分子から生じる電子状態のterm

原子のterm	分子のterm
$1S + 1S$	$1\Sigma_g^+$
$2S + 2S$	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_u^+$
$3S + 3S$	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_u^+, 5\Sigma_g^+$
$4S + 4S$	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_u^+, 5\Sigma_g^+, 7\Sigma_u^+$
$1P + 1P$	$1\Sigma_g^+(2), 1\Sigma_u^-, 1\Pi_g, 1\Pi_u, 1\Delta_g$
$2P + 2P$	$1\Sigma_g^+(2), 1\Sigma_u^-, 1\Pi_g, 1\Pi_u, 1\Delta_g$ $3\Sigma_u^+(2), 3\Sigma_g^-, 3\Pi_g, 3\Pi_u, 3\Delta_u$
$3P + 3P$	$2P + 2P$ 系に加えて $5\Sigma_g^+(2), 5\Sigma_u^-, 5\Pi_g, 5\Pi_u, 5\Delta_g$
$1D + 1D$	$1\Sigma_g^+(3), 1\Sigma_u^-(2), 1\Pi_g(2), 1\Pi_u(2), 1\Delta_g(2), 1\Delta_u, 1\Phi_g, 1\Phi_u, 1\Gamma_g$
$2D + 2D$	Singletは $1D + 1D$ 系と同じ。 $3\Sigma_u^+(3), 3\Sigma_g^-(2), 3\Pi_g(2), 3\Pi_u(2), 3\Delta_g, 3\Delta_u(2), 3\Phi_g, 3\Phi_u, 3\Gamma_u$
$3D + 3D$	Singletは $1D + 1D$ 系と同じ。 Tripletは $2D + 2D$ 系と同じ。 Quintetはsinglet termのスピンの多重度を4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。それぞれの準電子が分子軸方向の角運動量成分として $\Sigma = 1/2, -1/2$ をとるから，準電子1のスピン関数を $\chi_1(\Sigma)$ ，準電子2のスピン関数を $\chi_2(\Sigma)$ と書くと，分子全体のスピン関数として，

$$\chi_a(1, 2) = \chi_1(1/2)\chi_2(1/2) \quad \Sigma_m = 1 \quad (59)$$

$$\chi_b(1, 2) = \chi_1(1/2)\chi_2(-1/2) \quad \Sigma_m = 0 \quad (60)$$

$$\chi_c(1, 2) = \chi_1(-1/2)\chi_2(1/2) \quad \Sigma_m = 0 \quad (61)$$

$$\chi_d(1, 2) = \chi_1(-1/2)\chi_2(-1/2) \quad \Sigma_m = -1 \quad (62)$$

の4つの組み合わせがある(量子数 Σ に付けた添字 $_m$ は，分子(molecule)全体の意味である)。これらの関数に対して，準電子の交換(1と2の入れ替え)を行うと，

$$\chi_a(2, 1) = \chi_2(1/2)\chi_1(1/2) = \chi_1(1/2)\chi_2(1/2) = \chi_a(1, 2) \quad (63)$$

$$\chi_b(2, 1) = \chi_2(1/2)\chi_1(-1/2) = \chi_1(-1/2)\chi_2(1/2) = \chi_c(1, 2) \quad (64)$$

$$\chi_c(2, 1) = \chi_2(-1/2)\chi_1(1/2) = \chi_1(1/2)\chi_2(-1/2) = \chi_b(1, 2) \quad (65)$$

$$\chi_d(2, 1) = \chi_2(-1/2)\chi_1(-1/2) = \chi_1(-1/2)\chi_2(-1/2) = \chi_d(1, 2) \quad (66)$$

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¹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

$$\chi_+(1, 2) = \chi_b(1, 2) + \chi_c(1, 2) \quad \Sigma_m = 0 \quad (67)$$

$$\chi_-(1, 2) = \chi_b(1, 2) - \chi_c(1, 2) \quad \Sigma_m = 0 \quad (68)$$

を作れば，

$$\chi_+(2, 1) = \chi_c(1, 2) + \chi_b(1, 2) = \chi_+(1, 2) \quad (69)$$

$$\chi_-(2, 1) = \chi_c(1, 2) - \chi_b(1, 2) = -\chi_-(1, 2) \quad (70)$$

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 $2S, 2S-1, 2S-2, \dots, 0$ であるが，今は $S = 1/2$ であるから $S_m = 1, 0$ となる。 $S_m = 1$ は分子軸方向の成分 Σ_m として $\Sigma_m = 1, 0, -1$ をとるが，この3つの成分のうち $\Sigma_m = 1$ 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 $\Sigma_m = 0$ の関数として対称(s)な $\chi_+(1, 2)$ を合わせて $S_m = 1$ が対称スピン関数となる。一方の $S_m = 0$ は $\Sigma_m = 0$ のみであるが，これには，残りの $\chi_-(1, 2)$ が該当し反対称スピン関数となる。以上の結果をまとめると， $S_m = 2S$ は対称関数， $S_m = 2S - 1$ は反対称関数となる。

¹ スピン角運動量演算子 S^2 の固有関数という意味である。

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)。分子軸方向の角運動量成分としてそれぞれの準電子が $\Sigma = 1, 0, -1$ 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)。

$\chi_1(1)\chi_2(1)$	$\chi_1(0)\chi_2(0)$	$\chi_1(-1)\chi_2(-1)$	(71)
$\chi_1(1)\chi_2(0)$	$\chi_1(1)\chi_2(-1)$	$\chi_1(-1)\chi_2(0)$	
$\chi_1(0)\chi_2(1)$	$\chi_1(-1)\chi_2(0)$	$\chi_1(0)\chi_2(-1)$	

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 $\Sigma_m = 2, 0, -2$)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 $\Sigma_m = 1, 0, -1$ の固有関数がそれぞれ2個ずつできることになる。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、 $S_m = 2$ からは $\Sigma_m = 2, 1, 0, -1, -2$ が生じるが、これらのうち $\Sigma_m = 2, 0, -2$ 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 $\Sigma_m = 1, -1$ の2つの関数は、下6個の関数の中の(和で作られた) $\Sigma_m = 1, -1$ 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、 $\Sigma_m = 1, 0, -1$ というセットであるから $S_m = 1$ に対応する。残る1つの $\Sigma_m = 0$ に対応する対称関数(s)は $S_m = 0$ に対応する。したがって、 $S_m = 2$ は対称(s)、 $S_m = 1$ は反対称(a)、 $S_m = 0$ は対称(s)となる。以上の結果をまとめると、 $S_m = 2S, 2S - 2$ は対称関数、 $S_m = 2S - 1$ は反対称関数となる。

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、

$$S_m = \begin{cases} 2S, 2S - 2, 2S - 4, \dots & : \text{対称(s)} \\ 2S - 1, 2S - 3, 2S - 5, \dots & : \text{反対称(a)} \end{cases} \quad (72)$$

と書くことができる。 S の整数、半整数にかかわらず対称、反対称の区別が式(72)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、

$$\text{対称関数} : (2S + 1) + \frac{(2S + 1)^2 - (2S + 1)}{2} = (2S + 1)(S + 1) \quad (73)$$

$$\text{反対称関数} : \frac{(2S + 1)^2 - (2S + 1)}{2} = (2S + 1)S \quad (74)$$

となる。これが、式(8)に書かれている個数である。

文献

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.
2. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1945.
3. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1966.
4. E. Wigner and E. E. Witmer, *Z. Phys.*, **51**, 859 (1928).
5. P. Pechukas and R. N. Zare, *Am. J. Phys.*, **40**, 1687 (1972).
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 and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3rd Ed., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 1978; translated by J. B. Sykes and J. S. Bell.)
7. Y.-N. Chiu, *J. Chem. Phys.*, **58**, 722 (1972).
8. R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 1 (1932).
9. R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 60 (1930).
10. R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 506 (1930).
11. R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 89 (1931).
12. V. P. Bellary, T. K. Balasubramanian, and B. J. Shetty, *Pramana – J. Phys.*, **51**, 445 (1998).

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 の名から予想されたとおり、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えます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、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かもしれません。

最後に、本書を著すにあたり、V. P. Bellary, T. K. Balasubramanian, and B. J. Shetty, *Pramana – J. Phys.*, **51**, 445 (1998) (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。

¹ 筆者が学生時代に抱いた率直な印象です。

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
2023年 10月 1日 第4版第18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
