

## 32. 線形分子と非線形分子の回転準位の 統一的理解

## §0 疑問の発生

Herzberg の著書(文献1~3)は分子分光学におけるバイブルと呼ぶべき名著であり、3巻合わせて2,037(= 660 + 632 + 745)ページという恐るべき大著である。文献1では2原子分子、文献2, 3では多原子分子を扱い、文献2は赤外・Raman スペクトル、文献3は電子スペクトルを対象としている。文献3, p. 183から電子遷移での回転構造の節が始まり pp. 184 ~ 193で線形分子(linear molecule)のスペクトル構造が解説され、p. 193で bent-linear と linear-bent 遷移に進む。まず、bent-linear 遷移での main band<sup>1</sup>に注目し、遷移にともなう量子数  $K$  の変化による  $\Delta K = 0$  (parallel transition; 平行( $\parallel$ )遷移)および  $\Delta K = \pm 1$  (perpendicular transition; 垂直( $\perp$ )遷移)の区別が Fig. 79(p. 195)により示され、(線形分子の  $A$ -type doubling や  $I$ -type doubling よりも大きい分裂幅をもつ)  $K$ -type doubling による combination defect<sup>2</sup>が定式化される(式(II,53))。つづいて、回転準位の parity(式(II,55)), 既約表現と核交換対称性(式(II,56)),  $\Delta K$  および  $\Delta J$  (式(II,57))に関する選択則が示され(p. 197),  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  点群での具体的な遷移の例が Fig. 81(p. 198)により詳説されたあと、HCN,  $C_2H_2$ ,  $CS_2$  の実測スペクトルが pp. 200 ~ 201 に示されている。p. 202からは bent-linear 遷移の hot band<sup>3</sup>の説明が始まり、 $C_s$  および  $C_{2h}$  点群での hybrid band<sup>4</sup>(pp. 206 ~ 208)につづいて axis switchig<sup>5</sup>(pp. 208 ~ 209)が扱われている。

Bent と linear は属する点群が異なるので、文献3, p. 130の記述

If, however, as frequently happens, the equilibrium conformations of the molecule have different symmetry (belong to different point groups) in the two states then only the common symmetry elements must be considered.

(しばしば起こるように、分子の平衡構造が異なる対称性の場合(異なる点群に属する)は、共通の対称要素だけを考慮しなければならない。)

に従えば、たとえば、A-B-A 型分子は bent で  $C_{2v}$  点群、linear で  $D_{\infty h}$  点群に属するので、共通の対称要素からなる  $C_{2v}$  点群(の既約表現)により電子遷移の許容・禁制や選択則を考えなければならない。ところが、bent-linear 遷移の解説では、上位の bent 構造( $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_s$ )の分子回転にもとづく量子数  $K = 0, 1, 2, \dots$  に  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  の文字が割り当てられ、 $K' = 1 - K'' = 1$  遷移を  $\Pi - \Pi$ ,  $K' = 1 - K'' = 2$  を  $\Pi - \Delta$  遷移と表記し、subband<sup>6</sup>をまるで linear-linear 遷移のよう

---

<sup>1</sup> 下位準位が振動最低準位の遷移。

<sup>2</sup> Combination relation (combination difference とも呼ばれる)からのずれを意味する(文献1, p. 252参照)。

<sup>3</sup> 下位準位が振動励起準位の遷移。

<sup>4</sup>  $\parallel$  band と  $\perp$  band が同時に生じる場合を指す。

<sup>5</sup> 遷移の上位準位と下位準位の分子構造の変化により慣性モーメントの方向にずれが生じるために  $\parallel$  band では  $\Delta K \neq 0$  の遷移が、 $\perp$  band では  $\Delta K \neq \pm 1$  の遷移が生じる場合を指す。

<sup>6</sup> 1つの  $K' - K''$  遷移を subband と呼ぶ(線形分子で  $K = l$  の場合でも subband と呼ぶ)。複数の subband が作るスペクトル構造は  $K$  structure( $K$  構造)と呼ばれる。また、複数の  $J' - J''$  遷移によりスペクトル構造は  $J$  structure( $J$  構

に扱っている<sup>1</sup>(下位の linear については、電子の軌道角運動量にもとづく  $A$  と分子の振動角運動量による  $l$  からなる振電状態  $K=0,1,2,\dots$  に  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  が割り当てられており、 $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  は線形分子の点群の既約表現なので、これは自然)。回転遷移の branch についても、2原子分子や線形分子でなじみ深い  $P_c, P_d, Q_c, Q_d, R_c, R_d$  や  $^{\Delta K} \Delta J_{ij}$  ( $i, j$  はスピン状態  $F_i$  (上位),  $F_j$  (下位) に対応) などの記号が用いられており<sup>2</sup>、対称性の低い点群に合わせた帰属には見えない。これは、分子分光学では、下位準位の量子数で遷移を帰属する慣習があり、また、bent-linear 遷移の  $K'-K''$  遷移は2原子分子(あるいは線形分子)の  $A'-A''$  遷移と(分裂幅に違いはあるものの)同型のスペクトル構造(branch)で説明できるからである。したがって、ここまでの解説は、bent と linear という構造(点群)の違いはあっても、linear の  $A$  および  $l$  が「top axis 方向の角運動量」として bent の  $K$  と共通に扱えることにもとづいて、bent と linear を linear 的に扱っている。 $K=0,1,2,\dots$  を  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  で表し、bent-linear 遷移の subband を  $\Pi-\Sigma$  や  $\Pi-\Delta$  で表すと、(準位の分裂幅は異なっても)まるで2原子分子の電子遷移のように扱えるというメリットがある。しかし、対称性の低い bent の属する点群を共通の点群とする取り扱いではない。

文献3, p. 209から linear-bent 遷移が始まる。Bent-linear 遷移の場合と同様に、 $\parallel$  遷移と  $\perp$  遷移が説明され、subband の出現波数間隔と回転定数の関係などにふれる(pp. 209 ~ 213)。p. 211終盤から linear-bent 遷移の典型例として Renner-Teller 分裂状態間の遷移に言及し、いよいよ、p. 213から「Linear-bent transitions between Renner-Teller states」である。非常に丁寧に書かれているので、振電遷移構造についてはじっくり読めばなんとか理解できるが、p. 214の中段あたりで  $\text{CH}_2$  の Renner-Teller 分裂による  $\tilde{b}^1B_1 - \tilde{a}^1A_1$  遷移について「 $K' \neq 0$  では P, Q, R branch が2つ生じ、 $K' = 0$  では P, Q, R branch が1つずつ生じる」という回転遷移に関する記述が現れる。 $K' \neq 0$  および  $K'' \neq 0$  の場合は、上位・下位準位ともに  $K$ -type doubling があるので、branch が2つずつ生じるが、 $K' = 0$  の場合は、 $K'' \neq 0$  であっても、parity 選択則により branch が1つずつしか生じないことは、2原子分子の  $^1\Pi-^1\Pi$  と  $^1\Sigma-^1\Pi$  の相違に類似しているので理解できる。しかし、(学生時代の筆者は)p. 214の次の記述

Thus the three branches of the band with  $K' = 0$  and  $K'' = 1$  are  $^P R_{1,J-1}(J)$ ,  
 $^P Q_{1,J}(J)$ ,  $^P P_{1,J}(J)$ , the six branches for the transition  $K' = 2 \leftarrow K'' = 1$  are  $^R R_{1,J-1}(J)$ ,  
 $^R R_{1,J}(J)$ ,  $^R Q_{1,J-1}(J)$ ,  $^R Q_{1,J}(J)$ ,  $^R P_{1,J-1}(J)$ ,  $^R P_{1,J}(J)$  and similarly for other subband  
 (see Figs. 81 and 107).

の branch 記号が非常に複雑に見えて、遷移をイメージすることができず読み進められなかった<sup>3</sup>。Branch の記号については、上記の文章の直前に説明されており、

造)と呼ばれる。

<sup>1</sup> 順次読み進めているときには bent を linear のように扱っていることに気付かなかった(気付かなかったのは筆者だけかもしれない)。

<sup>2</sup> 線形分子の Hund's case (b) の回転遷移の記号「 $^{\Delta K} \Delta J_{ij}$ 」に似ている。

<sup>3</sup> 筆者が学生時代に書いたメモに「これらの branch について図を示さず、Fig. 81 と Fig. 107 を参照せよ、というのは、ちょっと問題(怠慢)ではなかろうか」という(偉そうな)記述がある。文献3, p. 220に linear-bent 遷移の回転遷移の例として  $^2A_1 - ^2B_1$  遷移の図(Fig. 94)が示されているが、1重項もよく理解できていない状況で2重項の図を見てもますます混乱するだけであり、さらに、subband が Fig. 93(p. 215)とは異なる  $K'_a = 1 - K''_a = 0$  と

The designation of the branches follows the usual rules: the left superscripts of the symbols P, Q, R give the  $\Delta K$  value: p means  $\Delta K = -1$ , r means  $\Delta K = +1$ . The first subscript gives the  $K_a$  value of the lower state, the second subscript the  $K_c$  value (see p. 106). The latter distinguishes the two  $K$ -doubling components for a given  $K_a$ .

と書かれているものの<sup>1</sup>, 直前まで bent-linear も linear-bent も subband について linear-linear 的表記で扱ってきたのに, 回転遷移になると  $K_c$  といういかにも非対称こま(bent)的量子数が現れたことに戸惑ってしまった<sup>2</sup>. Linear-bent 遷移は上位・下位状態を非対称こま( $C_{2v}$  点群)として扱うべきであるから, 上位の linear の回転準位を bent と同様の方法で分類し, bent 構造の点群の既約表現を割り当てなければ, 上記の branch が意味する回転遷移を理解できないのに, その準備ができていないことが戸惑いの原因である。Branch について参照するよう指示されている Fig. 81は複数の点群の分子の bent-linear 遷移について具体的な許容回転遷移を記しているが, 下位準位の回転準位は parity(+, -)と核交換対称性(s, a)による分類, つまり, linear の取り扱いのままであり, bent 構造の点群の既約表現は記されていない。しかも, 式 (II,56)として  $A \leftrightarrow s$  および  $B \leftrightarrow a$  という既約表現と核交換対称性による(なじみのない)選択則も登場し, bent と linear 両方を bent として扱っていない(ではないかと思ってしまう)。文献1のどこを見ても, 2原子分子の回転準位を  $K_a, K_c$  で分類するような記述はなく<sup>3</sup>, linear の回転構造を bent として扱うことができず途方に暮れてしまった<sup>4</sup>。

本書は, 線形分子の回転準位への量子数  $K_a, K_c$  の割り当てにより, 線形分子と非線形分子の回転準位の統一的分類を実現し, bent-linear と linear-bent 遷移の回転遷移を bent-bent 遷移として理解することを目指して書かれた monograph である。

## §1 線形分子と非線形分子の top axis 方向の角運動量

線形分子(典型例は2原子分子)は慣性主軸3つのうち2つ( $I_B$  と  $I_c$ )が同じ大きさであり,  $I_A$  は0である。したがって, 分子回転による  $a$  軸方向の角運動量は生じない。この状況を「量子数  $K_a$  がない」とか「量子数  $K_a$  を考えない」と解釈するのは誤りであり, 正しくは「量子数  $K_a = 0$ 」である。ただし,  $K_a$  は常に0ではなく, いろいろな角運動量の寄与により0以外の値をとりうる。以下で, 線形分子の  $K_a$  に寄与する種々の角運動量の定義や物理的な意味を整理しておこう。

### A : 電子の全軌道角運動量 $L$ の $a$ 軸方向の射影成分

核が作る電場による Stark 効果により角運動量  $L$  が核間軸方向に空間量子化される。1つの  $L$  には  $2L+1$  個の状態( $M_L = L, L-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -L+1, -L$ )が含まれているが, Stark 効果による分裂では  $|M_L|$  と  $-|M_L|$  の状態が同じエネルギー(縮重)をもつので,  $L+1$  個( $|M_L| = 0, 1, 2, \dots, L$ )に分裂する。この  $a$  軸方向の角運動量の大きさ  $|M_L|$  を量子

$K'_a = 1 - K''_a = 2$  なので, Fig. 94は Fig. 93を理解するための助けにならなかった。

<sup>1</sup> “usual rule”と書かれているのに理解できないと少々焦るという経験はないだろうか。

<sup>2</sup> あくまで筆者の経験であり, すべての読者が戸惑うわけではないです。

<sup>3</sup> 2原子分子の解説に  $K_a, K_c$  が出てくるはずがないのに, 筆者は思わず文献1を見直してしまいました。

<sup>4</sup> 大げさな表現に見えますが, 筆者は本当に途方に暮れました。長々と経験談を記して申し訳ありません。

数  $A$  で表す。角運動量  $A$  の大きさは  $A\hbar$  である。通常、 $A=0,1,2,\dots$  の電子状態を記号  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  で表す。 $A \neq 0$  の状態は2重縮重している。

$l$  : 線形多原子分子の振動角運動量<sup>1</sup>

線形多原子分子の縮重振動(変角振動:  $\pi$ )により  $a$  軸方向に生じる角運動量を振動角運動量と呼び  $l$  で表す。 $l$  の大きさは  $l\hbar$  である。量子数  $l$  は振動モード  $i$  の振動準位(量子数)  $v_i$  に依存し、

$$l_i = \begin{cases} 0, 2, \dots, v_i - 2, v_i & (v_i : \text{偶数}) \\ 1, 3, \dots, v_i - 2, v_i & (v_i : \text{奇数}) \end{cases} \quad (1)$$

となる<sup>2</sup>( $v_i = 0$  では  $l_i = 0$ )。複数の縮重振動が励起している場合、全振動角運動量  $l$  は

$$l = \left| \sum_i (\pm l_i) \right| \quad (2)$$

である。 $l=0,1,2,\dots$  の振動状態を記号  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  で表す。 $l \neq 0$  の状態では  $|l|$  と  $-|l|$  の状態が2重縮重している。

$K$  :  $A$  と  $l$  の coupling による振電角運動量

$A$  と  $l$  の合成  $K = A + l$  により生じる  $a$  軸方向の角運動量を振電角運動量と呼ぶ<sup>3</sup>。 $K$  の大きさは  $K\hbar$  であり、量子数  $K$  は  $A$  と  $l$  により、

$$K = |\pm A \pm l| \quad (\text{複号不同順}) \quad (3)$$

で与えられる。たとえば、線形3原子分子の電子状態  $\Delta$  での変角振動( $v_2$ )の準位  $v_2 = 2$  は、 $A=2$  および  $l_2 = 0, 2$  であるから、式(3)より、振電状態  $K = 4, 2, 0, 0$  が生じる。このように代数的に考えるよりも、群論的に、 $A=2 = \Delta$  と  $l_2 = 0, 2 = \Sigma^+, \Delta$  の直積により、 $\Delta \otimes \Sigma^+ = \Delta(2)$  および  $\Delta \otimes \Delta = \Gamma(4) \oplus \Sigma^+(0) \oplus \Sigma^-(0)$  とする方がわかりやすい。 $K = 0, 1, 2, \dots$  の振電状態を記号  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  で表す。 $K \neq 0$  の状態では  $|K|$  と  $-|K|$  の2状態が縮重している。

$\Sigma$  : 電子の全スピン角運動量  $S$  の  $a$  軸方向の射影成分

電子の軌道運動で核間軸方向に生じる磁場による Zeeman 効果により角運動量  $S$  が空間量子化され、 $2S+1$  個の状態

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S+1, -S \quad (4)$$

に分裂する。 $\Sigma$  の大きさは  $\Sigma\hbar$  である。Zeeman 効果もとづくので、 $A$  とは違い、 $|\Sigma|$  と  $-|\Sigma|$  のエネルギーは縮重しておらず、量子数  $\Sigma$  は正・負値をとる。また、全スピン角運動量量子数が整数または半整数であるから、 $\Sigma$  も整数または半整数である。

<sup>1</sup> 縮重振動による角運動量なので、2原子分子にはない。

<sup>2</sup>  $l$  が1つおきの整数になる理由については拙書(文献6)を参照。

<sup>3</sup> ベクトルの合成であるが、 $A$  と  $l$  は1次元のベクトルであるから、 $K$  の大きさは代数的に( $A$  と  $l$  の足し引きして)計算できる。

$\Omega$  :  $\Lambda$  と  $\Sigma$  の coupling による全電子の角運動量

$\Lambda$  と  $\Sigma$  の合成  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  により生じる  $a$  軸方向の電子の角運動量。 $\Omega$  の大きさは  $\Omega\hbar$  であり、量子数  $\Omega$  は  $\Lambda$  と  $\Sigma$  により、

$$\Omega = |\pm\Lambda + \Sigma| \quad (5)$$

となる( $\Sigma$  が正・負値をとるので  $\Sigma$  の前に  $\pm$  は不要)。たとえば、 $^4\Pi$  状態の場合、 $\Lambda=1$  であり、 $S=3/2$  より  $\Sigma=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  となるから、式(5)により状態  $\Omega=5/2, 3/2, 1/2, 1/2$  が生じる。群論的に、 $\Lambda=1=\Pi$  と  $S=3/2=E_{1/2}, E_{3/2}$  の直積により<sup>1</sup>、 $\Pi \otimes E_{1/2} = E_{3/2} \oplus E_{1/2}$  および  $\Pi \otimes E_{3/2} = E_{5/2} \oplus E_{1/2}$  としても  $\Omega$  の4つの状態が得られる。 $\Omega \neq 0$  の状態では  $|\Omega|$  と  $-|\Omega|$  の2状態が縮重している。 $\Omega$  の状態は  $^4\Pi_{5/2}, ^4\Pi_{3/2}, ^4\Pi_{1/2}, ^4\Pi_{1/2}$  あるいは既約表現そのまま  $E_{5/2}, E_{3/2}, E_{1/2}, E_{1/2}$  と書かれる(後者の記法の場合、整数の  $\Omega$  については記号  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  が用いられる)。

$P$  :  $\Omega$  と  $l$  の coupling によるスピンを含む振電角運動量

$\Omega$  と  $l$  の合成  $P = \Omega + l$  により生じる  $a$  軸方向の角運動量をスピンを含む振電角運動量と呼ぶ。 $P$  の大きさは  $P\hbar$  であり、量子数  $P$  は  $\Omega$  と  $l$  により、

$$P = |\pm\Omega \pm l| \quad (\text{複号不同順}) \quad (6)$$

で与えられる。たとえば、電子状態  $^2\Pi$  で変角振動( $v_2$ )の準位  $v_2=1$  は、 $\Omega=3/2, 1/2$  および  $l=1$  であるから、式(6)より、スピンを含む振電状態  $P=5/2, 3/2, 1/2, 1/2$  が生じる。もちろん、群論的に計算しても同じ結果が得られる。状態  $P$  は量子数の数値のまま記すことが多い。 $P \neq 0$  の状態では  $|P|$  と  $-|P|$  の2状態が縮重している。 $^2\Pi$  状態は、多くの場合(特に非線形分子)、 $\Sigma$  によるスピン分裂は小さく、 $P = \Omega + l = \Lambda + \Sigma + l \approx \Lambda + l = K$  となるので、量子数  $K$  により振電状態を分類すればよい(ただし、 $^2\Pi$  の2重項成分を区別する必要がある場合は、量子数  $P$  による分類が必要である)。また、1重項状態( $S=0$ )では  $\Sigma=0$  であるから、 $\Sigma, \Omega, P$  を考慮する必要はなく、量子数  $K$  により振電状態を区別すればよい。

つづいて、非線形分子の対称軸方向の角運動量について整理しよう。

$K$  : 分子回転による角運動量

非線形分子の場合、 $I_i \neq 0$  ( $i=a, b, c$  軸)であるから、 $i$  軸まわりの分子回転(=核の回転)の角運動量が直接  $i$  軸まわりの角運動量に寄与する(線形分子と非線形分子の最大の相違点)。大きさは  $K_i\hbar$  である。慣性モーメントの大きさ順に関する定義は  $I_a < I_b < I_c$  であり、 $I_a < I_b \approx I_c$  の場合は偏長こま(prolate top)と呼ばれ、top axis は  $a$  軸である。一方、 $I_a \approx I_b < I_c$  の場合は偏平こま(oblate top)と呼ばれ、top axis は  $c$  軸である。特に、 $I_a < I_b = I_c$  のこまは偏長対称こま(例： $\text{CH}_3\text{Cl}$ )であり、 $I_a = I_b < I_c$  は偏平対称こま(例： $\text{CHCl}_3$ )である。

<sup>1</sup>  $S=3/2$  の  $D_{\infty h}$  点群での既約表現が  $E_{1/2}, E_{3/2}$  であることは文献3, Table 56(p. 569)を参照。

$\zeta_e$  : 対称軸方向の電子の角運動量

無縮重電子状態の電子の角運動量は0(線形分子の $\Sigma$ 状態と同じ)であり, 非対称こまには縮重電子状態がない<sup>1</sup>ので $\zeta_e = 0$ である。対称こまの縮重電子状態では角運動量が生じるが, 電子の対称軸まわりの軌道運動が対称軸上以外の原子により阻害されるので角運動量の大きさが線形分子のように $\Lambda\hbar$ にはならず $\zeta_e\hbar$ となる。 $\zeta_e$ は正・負値をとる非整数である。

$\zeta_v$  : 対称軸方向の振動角運動量

無縮重振動の振動角運動量は0(線形分子と同じ)であり, 非対称こまには縮重振動がないから $\zeta_v = 0$ である。対称こまの縮重振動モード  $i$  により角運動量が生じるが, 原子内の核の連動運動が円運動になるとは限らない(楕円になる場合もある)ので, 角運動量の大きさが線形分子のように $l_i\hbar$ にはならず $\zeta_i\hbar$ となる(文献2, pp. 401 ~ 406)。 $\zeta_i$ は $-1 \leq \zeta_i \leq 1$ の範囲の非整数である。全振動角運動量 $\zeta_v$ は

$$\zeta_v = \sum_i (\pm l_i \zeta_i) \quad (7)$$

で与えられる。

$\zeta_t$  : 対称軸方向の電子と振動の角運動量

単純に $\zeta_t = \zeta_e + \zeta_v$ とはならず, 振電相互作用の大きさに依存して式が変化する。振電相互作用に依存する結果, 1つの縮重振動モードでも, 振動準位ごとに $\zeta_t$ が変化する(具体的には, 文献3, p. 64参照)。

本書で扱う bent-linear 遷移および linear-bent 遷移での bent 構造の分子は非対称こまであるから, 縮重電子状態も縮重振動もない。したがって, 分子回転による角運動量のみを考えればよい。また, bent 構造は linear から少し変形した構造であるから, 慣性モーメントの大小関係は $I_a < I_b \approx I_c$ であり,  $a$  軸を top axis とする偏長非対称こま(prolate asymmetric top)である。なお, 本書の以下の議論では, 1重項状態を扱う。スピン-軌道相互作用と振電相互作用の大小関係によって振電準位のエネルギー構造は変化するが<sup>2</sup>, 本書で具体的に扱う遷移が, 大きな振電相互作用にもとづく Renner-Teller 分裂間の遷移であり, スピン-軌道相互作用(分裂)を考慮する必要がある場合でも, 相互作用が大きくなければ(Hund's case (b)), 一旦, 1重項で回転準位構造を把握してからスピンを考慮すればよい<sup>3</sup>。上述した角運動量の分類からわかるように, 1重項の場合, 線形分子(linear)と非線形分子(bent)の top axis 方向の角運動量子数はいずれも  $K$ (量子数  $K_a$ )である<sup>4</sup>。また, 以下では線形分子について “状態” という

<sup>1</sup> 非対称こまには $C_n$  ( $n \geq 3$ ) 軸がないので, 縮重既約表現のない点群に属する。

<sup>2</sup> 文献3, pp. 34 ~ 37参照。

<sup>3</sup> 一般に, 非線形多原子分子ではスピン-軌道相互作用は小さい(Hund's case (b))。直線多原子分子では大きい場合(Hund's case (a))も小さい場合(Hund's case (b))もある。

<sup>4</sup> 線形分子の  $K$  は電子と振動の角運動量に由来するから, 線形分子の量子数  $K$  は振電状態を区別するものであり, 非線形分子の  $K$  は分子回転に由来するから回転準位を区別するものなので, 一見, 異なる物理量のように考えがちであるが, “top axis 方向の角運動量” という意味で線形分子と非線形分子共通の物理量と考えてよい。

用語を用いる場合、「振電状態」を指すものとする。2原子分子に振動角運動量はなく、唯一の振動も全対称既約表現に属するので、電子状態と振電状態の対称性(既約表現)は常に同じであるから振電状態という用語はほとんど用いられない。しかし、2原子分子に電子状態を用い、線形多原子分子に振電状態を用いると冗長で複雑に感じられるので、本書では「線形分子の振電状態=2原子分子の電子状態および線形多原子分子の振電状態」とする。

## §2 線形分子の回転準位への量子数 $K_a, K_c$ の割り当て

具体例として、線形 A-B-A 型分子( $D_{\infty h}$  点群)の回転準位を考えよう。線形多原子分子の  $\Sigma_g^+$  ( $K_a=0$ )状態の各回転準位の parity は等核2原子分子と同様に図1のようになる<sup>1</sup>。線形構造(linear)の状態と非線形構造(bent)の状態の相関は、主軸( $z$  軸)の対応に注意しつつ、点群間の既約表現の相関表から知ることができる。図2に示す線形構造( $D_{\infty h}$ )と非線形構造( $C_{2v}$ )の分子固定座標軸の比較から、線形構造での  $z$  軸が非線形構造の  $y$  軸にあたるので、相関表<sup>2</sup>(表1)の軸対応  $z \rightarrow y$  の列より、 $D_{\infty h}$  点群の  $\Sigma_g^+$  ( $K_a=0$ )状態が  $C_{2v}$  点群の  $K_a=0$  の  $A_1$  状態に相関

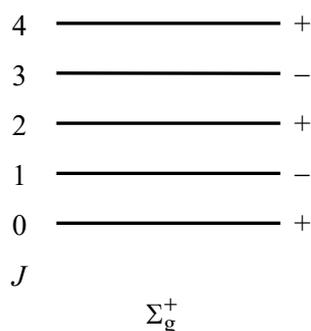


図1. 線形分子( $\Sigma_g^+$  状態)の回転準位のparity (エネルギーは不正確)

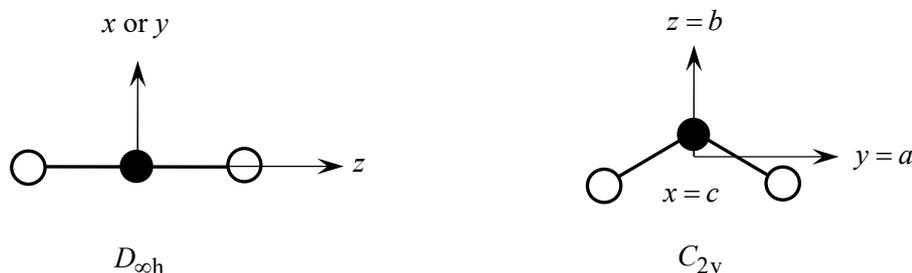


図2. 線形構造( $D_{\infty h}$ )と非線形構造( $C_{2v}$ )の分子固定座標軸 (非線形構造の  $x$  軸は紙面に垂直)

<sup>1</sup> 文献1, Fig. 61(a)(p. 129)参照。なお、図1は各準位の parity を示すために描いたもので、エネルギー尺度は正しくない。回転エネルギーは  $J(J+1)$  に比例する

<sup>2</sup> 文献3, Table 59(p. 576)参照。

表1.  $D_{\infty h}$  点群と  $C_{2v}$  点群の既約表現の相関

$D_{\infty h}$	$C_{2v}$		
	$z \rightarrow z$	$z \rightarrow y$	$z \rightarrow x$
$\Sigma_g^+$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
$\Sigma_u^+$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$\Sigma_g^-$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$\Sigma_u^-$	$A_2$	$A_2$	$A_2$

することがわかる。

次に、線形構造の回転準位と非線形構造の回転準位の対応を考える。線形構造の1つの回転準位は  $J$  と  $K_a$  により特定できるが<sup>1</sup>、非線形構造(図2右)、つまり、非対称こまの1本の回転準位は  $J$  と  $K_a$  だけでは特定できず<sup>2</sup>、 $J$ 、 $K_a$  に加えて  $K_c$  も指定する必要がある。非対称こまの回転準位  $J$  は  $2J+1$  個の準位で構成され、図3に示す構造をもっている(球こま(spherical top)では、1つの回転準位  $J$  が分子固定座標について  $2J+1$  重に縮重しており、分子の対称性が低下して対称こま(symmetric top)になると縮重が(一部)解けて  $J+1$  個の準位が生じる( $J$  個は  $K \neq 0$ 、 $+1$  個は  $K = 0$  に該当)。さらに対称性が低下して非対称こま(asymmetric top)になると、対称こまの  $K \neq 0$  の2重縮重も解けて(これが  $K$ -type doubling である)、全体で  $2J+1$  個の準位が生じる)<sup>3</sup>。 $K_a = 0$  および  $K_c = 0$  以外の準位は2つの  $K_a$  または  $K_c$  が同じ  $J$  をもつ。 $\Sigma$  状態は常に  $K_a = 0$  であり、図3より、 $\Sigma$  状態の回転準位  $J$  の  $K_c$  は常に  $K_c = J$  であることがわかる。つまり、線形分子の  $\Sigma$  状態の回転準位  $J$  も  $K_a, K_c$  を有しており、 $(K_a, K_c) = (0, J)$  である(重要!)。この結果は2原子分子でも同じである<sup>4</sup>。

### §3 線形分子と非線形分子の回転準位の parity

Parity は線形分子でも非線形分子でも登場する対称性であり、厳密な選択則を与える要素であるから、parity についても線形分子と非線形分子を統一的に理解する必要がある。線形分子の回転準位の parity を非線形分子として決定することを考えよう。Parity は全粒子反転<sup>5</sup>による波動関数の変化(不変(対称)あるいは逆符号(反対称))である。線形分子の parity は

- (i) 分子軸に垂直な軸まわりに分子全体を  $180^\circ$  回転
- (ii) (i) の回転軸に垂直な面(=分子軸を含む面)での鏡映

<sup>1</sup> 図1では、 $J$  だけで特定できているように見えるが、厳密にいうと  $K_a$  も指定している(重要!)。ただ、1つの状態の全回転準位の  $K_a$  が同じ値なので、 $J$  だけで特定できるように見えるのである。

<sup>2</sup> 偏長対称こまの場合は  $K_a$  と  $J$  により1本の回転準位を指定できる(偏平対称こまでは  $K_c$  と  $J$ )。

<sup>3</sup> 文献3, Fig. 40(p. 105)参照。

<sup>4</sup> 2原子分子は曲がらないが、 $\Sigma$  状態の相関という意味で同じ結果になる。

<sup>5</sup> 全粒子反転は分子の重心を中心として全粒子を反転する操作であり、対称心  $i$  を有する分子の反転操作とは異なる。全粒子反転は分子構造(点群)に関係なく行える操作である。

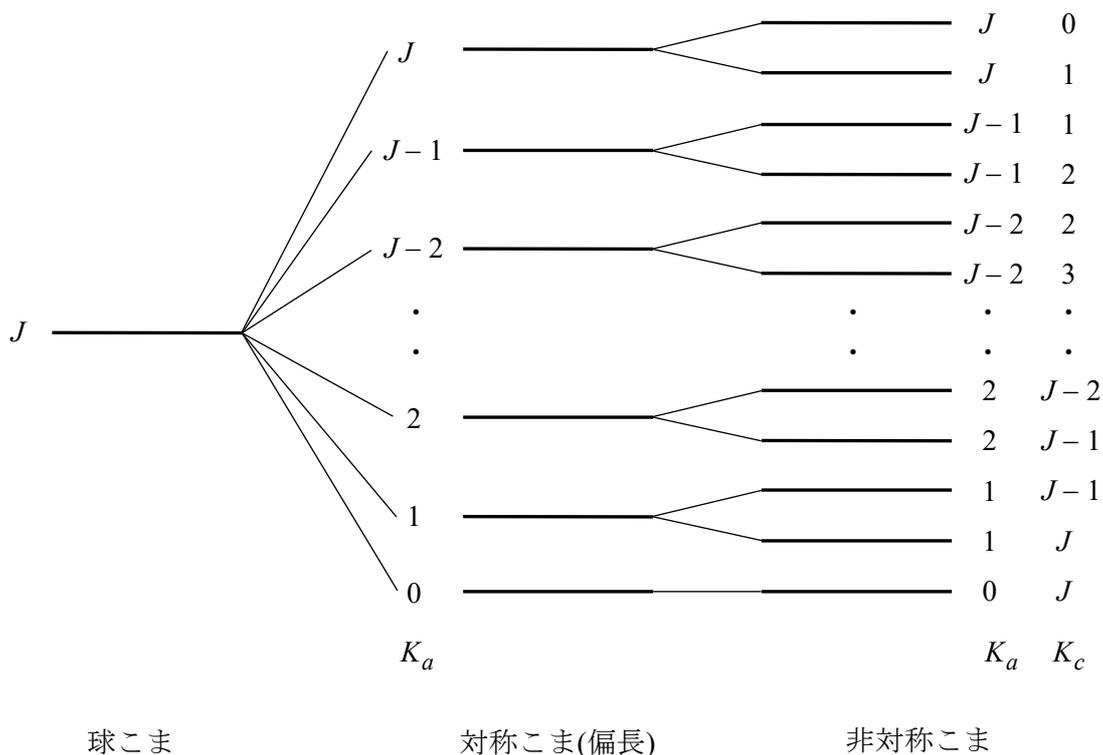


図3. 球こま, 対称こま, 非対称こまの回転準位の相関  
(エネルギーは不正確)

により決定される<sup>1</sup>。操作(i)により波動関数に係数 $(-1)^J$ が付き<sup>2</sup>，操作(ii)による波動関数の変化は $\Sigma^+$ 状態であれば不変， $\Sigma^-$ 状態であれば逆符号となる。では，非線形分子の parity はどのように決定すればよいであろうか。非線形分子のうち非平面分子では，全粒子反転により形成される分子のエネルギーはもとの分子とまったく同じであり，結果的に対称と反対称の parity の縮重2状態ができるが，全準位とも同じ結果になるので，回転準位を分類するための情報は得られない。一方，平面分子の回転準位の parity は対称か反対称のいずれかに決まるので，準位の分類や選択則の検討に有効である。平面分子の場合も，全粒子反転するには分子を貫く1つの軸で $180^\circ$ 回転し，その軸に垂直な面で鏡映操作を行えばよい。しかし，回転軸をデタラメに(任意の方向に)選ぶと，分子が属する点群の対称操作の結果(指標表)が利用できない。そこで，鏡映操作を行う面を分子面に選べば(分子面での鏡映操作( $\sigma_v$ あるいは $\sigma_h$ )は必ず対称操作に含まれる)，はじめに $180^\circ$ 回転させる回転軸が分子面に垂直な軸(=c軸)となる<sup>3</sup>。ただし，c軸での $180^\circ$ 回転は必ずしもその分子の対称操作ではないので，回転波動関数の符号の変化を判定できないのではないかと心配になる(かもしれない)。非対称こまの回転波動関数 $\psi_r$ の中で量子数 $K_i$  ( $i = a, b, \text{または } c$ )を含む部分は

<sup>1</sup> (i), (ii)の操作により，分子内の全粒子が重心を中心として反転する。

<sup>2</sup>  $(-1)^J$ が付く理由については拙書(文献7)参照。

<sup>3</sup> 平面分子の分子面に垂直な軸は常にc軸である。

$$e^{iK_i\phi} \quad (8)$$

の形をしており<sup>1</sup>( $\phi$ は*i*軸まわりの回転角), *i*軸まわりの180°回転は $\chi \rightarrow \chi + \pi$ という変換に相当するから,

$$e^{iK_i\phi} \xrightarrow{\phi \rightarrow \phi + \pi} e^{iK_i(\phi + \pi)} = e^{iK_i\pi} e^{iK_i\phi} = (-1)^{K_i} e^{iK_i\phi} \quad (9)$$

より, 係数 $(-1)^{K_i}$ が付くことがわかる<sup>2</sup>. つまり, *c*軸まわりの180°回転は必ずしも分子が属する点群の対称操作ではないが, 回転波動関数の変化( $\psi_r \rightarrow \pm\psi_r$ )は判定できる. したがって, 非対称こま(平面分子)の parity は

- (i) 分子面に垂直な軸(*c*軸)まわりに分子全体を180°回転  $\rightarrow (-1)^{K_c}$
- (ii) 分子面で鏡映  $\rightarrow \sigma_v$  または  $\sigma_h$  に対する対称性(指標表によりわかる)

により決定できる.

図1に示した線形分子の ${}^1\Sigma_g^+$ 状態の回転構造を非線形分子として書き換えると図4になる. 図4には $K_a, K_c$ だけでなく, 一般に用いられている回転準位の分類記号も添記した. ++や-+の記号は $K_a$ あるいは $K_c$ が偶数であれば+, 奇数であれば-で表す. 記号の書き順は, $K_c$ の偶奇を左に, $K_a$ の偶奇を右に書く. また, eeやeoは, eがeven(偶数), oがodd(奇数)を表しているが, この場合は $K_a$ の偶奇を左, $K_c$ の偶奇を右に書くので, ++や-+と書き順が逆になる点に注意する<sup>3</sup>. なお, +や-の記号は, $K_a$ や $K_c$ の偶・奇を表しているだけでなく, 上述したように, *a*軸や*c*軸まわりに分子を180°回転させたときの回転波動関数 $\psi_r$ の変化( $\psi_r \rightarrow \pm\psi_r$ )を表している. *b*軸まわりの180°回転は, 分子を*a*軸まわりで180°回転させてから*c*軸まわりで180°回転させた結果と同じであるから, *b*軸まわりで180°回転させた場

4	—————	0 4	++	e e	+	$A_1$
3	—————	0 3	- +	o e	-	$B_1$
2	—————	0 2	++	e e	+	$A_1$
1	—————	0 1	- +	e o	-	$B_1$
0	—————	0 0	++	e e	+	$A_1$
<i>J</i>		$K_a K_c$	<i>c a</i>	<i>a c</i>	parity	既約表現
	$A_1$					

図4.  $\Sigma_g^+$ 状態の回転準位の非線形分子( $C_{2v}$ 点群)としての分類

<sup>1</sup> 波動関数の中に $K_a, K_b, K_c$ すべてが現れるわけではなく, どの*K*を用いても波動関数を表すことができるという意味である. 偏長, 偏平という分類は対称こまとしての両極限であり, 非対称こまは両方の中間系であるから, 偏長こまとして $K_a$ を用いても偏平こまとして $K_c$ を用いても(通常やらないが $K_b$ を用いても)表すことができる. 言い換えると, 偏長対称こまおよび偏平対称こまは非対称こまを表すための“基底関数”である.

<sup>2</sup> 文献2, pp. 51 ~ 52参照.

<sup>3</sup> Herzberg は記号の書き順が逆であることについて, 文献2, p. 52でeeやeo表記について, “It appears that the reverse order would have been preferable.”(逆の順番の方が好ましかったようである)と述べている.

合の波動関数の変化(±)は積  $K_a K_c$  の偶・奇で決まる(ので、 $K_b$  の偶・奇を記す必要はない)。Parity は上述したように、 $(-1)^{K_c}$  と分子面での鏡映操作の結果の積で決まるが、 $C_{2v}$  点群の既約表現  $A_1$  は分子面(yz 面)での鏡映操作に対して対称(+1)であるから<sup>1</sup>、 $(-1)^{K_c}$  の符号がそのまま parity になる。

図4の最右列には分子の点群自身の既約表現の割り当てを記した。1962～63年の Hougen の論文(文献4, 5)以前は、回転準位の既約表現は分子が属する点群の回転部分群(rotational subgroup)の既約表現で割り当てられていたが、Hougen の論文により、分子が属する点群(full symmetry)の既約表現を割り当てられるようになった。文献3, p.111で、Hougen による full symmetry による既約表現の割り当て方法が、

For this purpose, as shown by Hougen (573)<sup>2</sup>, reflection at a plane of symmetry is equivalent to a two-fold rotation about an axis perpendicular to that plane.

(Hougen が示したように、対称面での鏡映操作はその面に垂直な軸での180°回転( $C_2$ 回転)と等価である。)

と紹介されている。この方法を“**How toモノ**”として適用するのは容易であるが、なぜ鏡映操作が回転操作と等価なのか難解であり、full symmetry での既約表現の割り当てが可能な理由は理解しづらい<sup>3</sup>。Hougen の方法によらず、回転準位に full symmetry の既約表現を容易に割り当てられる方法が文献8に記されているので利用するとよい。文献3は置換反転群<sup>4</sup>が確立する直前に Hougen が提案した方法による割り当てを紹介しているが、linear-bent の回転遷移を具体的に示している Fig. 81(p. 198)では full symmetry による割り当ては示さず回転部分群の既約表現を記している<sup>5</sup>。

#### §4 線形分子と非線形分子の回転準位構造の対応

##### ▶ $K_a = 0$ 状態

$\Sigma_g^+$  以外の  $K_a = 0$  の振電状態  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$  について、非線形分子としての回転準位の対称性を確認する前に、線形分子の  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$  状態の回転準位構造を書き上げておく(図5)。 $\Sigma_u^+$  状態は相関表(表1)で軸の対応が  $C_{2v}$  点群の  $z \rightarrow y$  の場合  $B_2$  状態になり、既約表現  $B_2$  は  $\sigma_v(yz)$  操作に対して対称(+1)であるから、parity が  $\Sigma_g^+$  同様に  $(-1)^{K_c}$  で決まるので図6左となる。次に、 $\Sigma_g^-$  状態は、表1で  $C_{2v}$  点群の  $z \rightarrow y$  の場合  $B_1$  状態になり、既約表現  $B_1$  は  $\sigma_v(yz)$

<sup>1</sup> 指標表を見れば簡単にわかる。

<sup>2</sup> 文献番号(536)は本書の文献5にあたる。

<sup>3</sup> 難解である原因の1つは、Hougen が文献5で「reflection of the vibronic variables in a plane symmetry of the molecule corresponds to a twofold rotation of the rotational variables about the axis perpendicular to this plane.」と記した文章を Herzberg が文献3で引用する際にアンダーライン部を省略してしまったことにある。置換反転群の操作のうち振動変位について  $\sigma_v(xz)$  と等価な操作が、回転変数(Euler 角)については  $xz$  面に垂直な  $C_2(y)$  と等価であるというのが Hougen が述べた内容に相当するが、Herzberg が肝心な部分を省略してしまったために鏡映操作がそれに垂直な180°回転と等価であるという難解な記述になってしまった。Hougen の full symmetry による回転準位の既約表現の割り当ては、あくまで点群にもとづいたもので(置換反転群確立の礎にはなったが)置換反転群にもとづくものではない。通常、置換反転群を創始(確立)した論文は Longuet-Higgins による文献9とされる。

<sup>4</sup> 置換反転群については文献7, 10, 11を参照。

<sup>5</sup> 筆者(個人的には Fig. 81の bent-linear 遷移図の上位・下位状態の回転準位に full symmetry の既約表現を添記し、bent の点群を上位・下位状態の共通点群とする解説を記してほしかった。

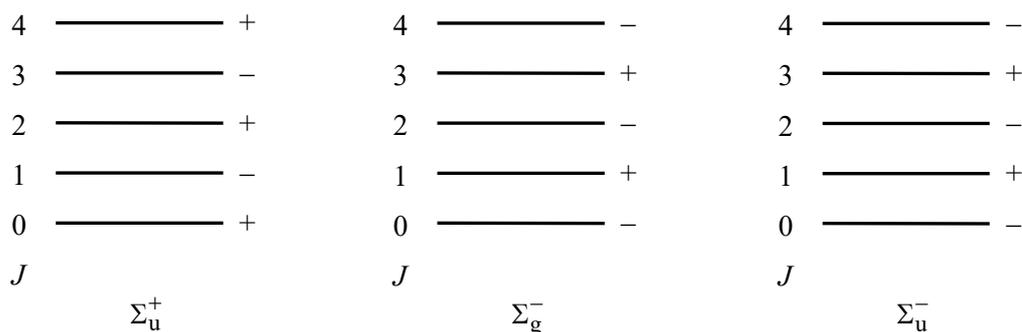


図5. 線形分子( $\Sigma$ 状態)の回転準位のparity

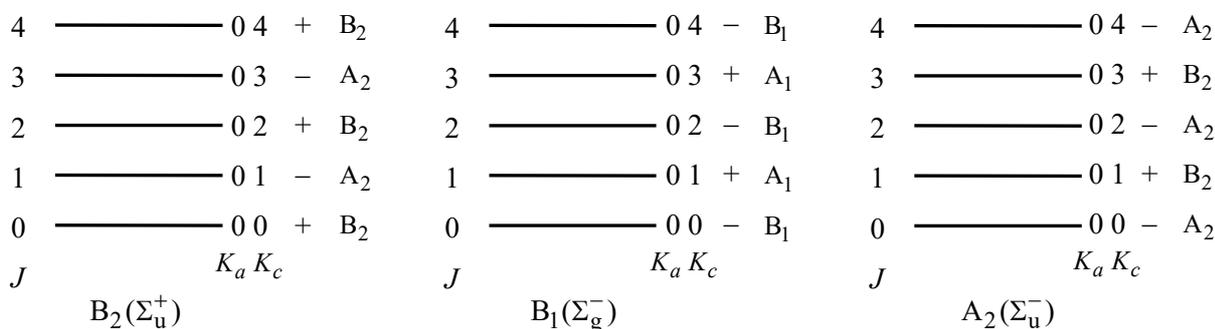


図6.  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_g^-$ ,  $\Sigma_u^-$  状態の回転準位の非線形分子( $C_{2v}$ 点群)としてのparityと既約表現

操作に対して反対称(-1)であるから, parity は $-(-1)^{K_c}$ で決まり, 各準位ごとに $\Sigma_g^+$ および $\Sigma_u^+$ とは逆符号となる(図6中央)。 $\Sigma_u^-$ 状態は $C_{2v}$ 点群の $z \rightarrow y$ の場合 $A_2$ 状態になり, 既約表現 $A_2$ は $\sigma_v(yz)$ 操作に対して反対称(-1)であるから, parity は $\Sigma_g^-$ 状態と同じになる(図6右)。非線形分子としての回転準位の既約表現は,  $\Sigma_g^+$ 状態から生じた $A_1$ 状態(図4)の各回転準位の既約表現と非線形分子としての各状態の既約表現との直積により得ることができる。たとえば, 図4の各回転準位の既約表現と $B_2$ との直積をとれば,  $B_2$ 状態(図6左)の各回転準位の既約表現が得られる。図5の線形分子の3つの状態は図6ですべて非線形分子の $K_a = 0$ の状態として表されており, 図5と図6の各状態の回転準位の parity は完璧に一致している。

▶  $K_a \neq 0$  状態

次に, 線形分子の $\Pi (K_a = 1)$ 状態について考えよう。 $\Pi$ 状態の1つの回転準位 $J$ には2つの parity 準位がある<sup>1</sup>(図7)。これを非線形分子として見ると, 図3より, 回転準位 $J$ には $(K_a, K_c) = (1, J)$ と $(1, J-1)$ の2準位が含まれている<sup>2</sup>。Parity については $\Sigma$ 状態の場合と同様に,  $(-1)^{K_c}$ と $\sigma_v(yz)$ に対する対称性の積で決まる。非線形分子の $A_1$ 状態の回転準位 $(K_a, K_c) = (1, J)$ と $(K_a, K_c) = (1, J-1)$ の既約表現は Hougén または文献8の方法により決定でき,  $A_2, B_1, B_2$ 状態での既約表現は $A_1$ 状態での既約表現とそれぞれの状態の既約表現との直

<sup>1</sup> 図7もエネルギーに関しては不正確である。実際の回転準位の+と-への分裂は回転準位間の間隔の比ではるかに小さい。

<sup>2</sup> 「 $J_{K_a K_c}$ 」型の表記を用いると, この2準位を $J_{1,J}$ および $J_{1,J-1}$ と表すことができる。

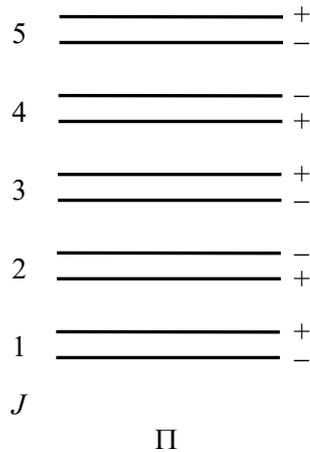


図7. 線形分子( $\Pi$ 状態)の回転準位のparity

積をとればよい。その結果、線形分子の $\Pi$ 状態に対応する非線形分子の $K_a = 1$ の回転準位構造 $J(\geq K_a = 1)$ は図8となる。線形分子の $\Delta$ 状態( $K_a = 2$ )については、対応する非線形分子としての $K_a = 2$ の回転準位構造 $J(\geq K_a = 2)$ の $K_a, K_c$ が、図3より $(K_a, K_c) = (2, J-1)$ と $(1, J-2)$ とわかり(それぞれ $J_{2,J-1}, J_{2,J-2}$ と表記できる)、 $K_a = 1$ の場合と同様に回転準位構造を描くと図9になる<sup>1</sup>。以上のことから、線形分子の $\Delta$ 状態での $\Delta$ -type doubling あるいは $l$ 状態の $l$ -type doubling が非線形分子の $K_a = A$ あるいは $K_a = l$ での $K$ -type doubling に相当することがわかる<sup>2</sup>。

図7に示した $\Pi$ 状態の回転準位の parity の順は $-, +, -, +, -, +, \dots$ ではなく、 $-, +, +, -, -, +, \dots$ となっており、回転準位ごとに+と-の位置関係が逆転している。この点について、文献1~3にもその他の分光学的テキストにも理由を記したものは見あたらない<sup>3</sup>。この特徴は、2原子分子でも線形多原子分子でも同じであり、また、 $\Delta, \Phi, \Gamma, \dots$ 状態でも同様である。1つの $J$ に含まれる2準位の下側の準位同士が $-, +, -, +, \dots$ となるグループと上側の準位同士が $+, -, +, -, \dots$ となる別のグループが組み合わさっている<sup>4</sup>、という見方もできるが、図8によれば、parity を決定する $K_c$ が(奇数), (偶数), (偶数), (奇数), (奇数), (偶数),  $\dots$ という順なので、 $-, +, +, -, -, +, \dots$ となると考えれば容易に納得できる。ただし、 $K_c = (\text{偶数})$ と $K_c = (\text{奇数})$ の準位群のエネルギー的な上下関係はいつも図8のようになるとは限らず、別の状態との相互作用(摂動)により、上下関係が入れ替わる場合もある。

<sup>1</sup> さらに、 $\Phi$ 状態では準位 $J(K_a \geq 3)$ の $K_a, K_c$ は $(K_a, K_c) = (3, J-2)$ と $(3, J-3)$ であり、それぞれ $J_{3,J-2}$ と $J_{3,J-3}$ である。

<sup>2</sup> 本書では非線形分子を偏長こまとして扱ったが、偏平こまとして扱えば、top axis は $c$ 軸になり、 $K_c$ が非線形分子の回転構造を表す基本的な量子数となる。

<sup>3</sup> 筆者が見つけていないだけかもしれない。

<sup>4</sup>  $e$ 準位と $f$ 準位による分類はこの考え方にもとづいている。

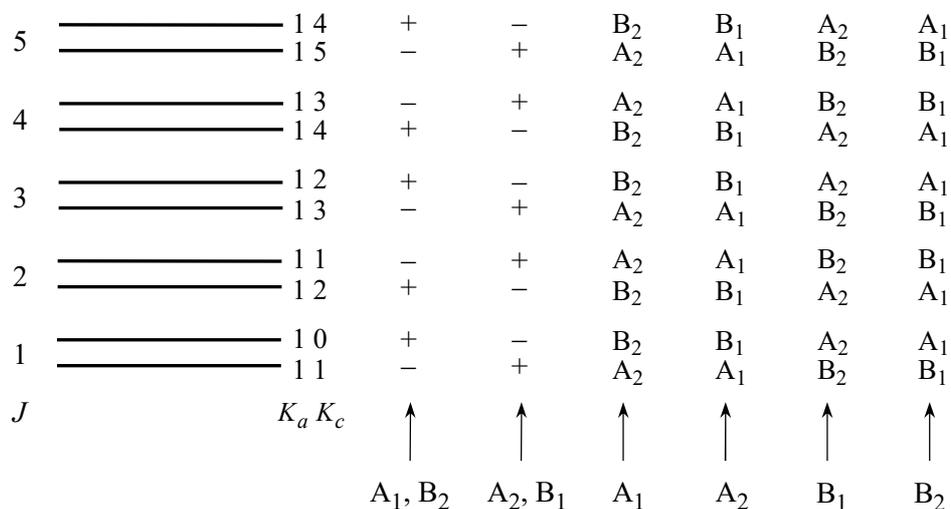


図8. 非線形分子( $K_a = 1$  状態)の回転準位の  $C_{2v}$  点群での parity と既約表現 (下部の記号は振電状態の既約表現)

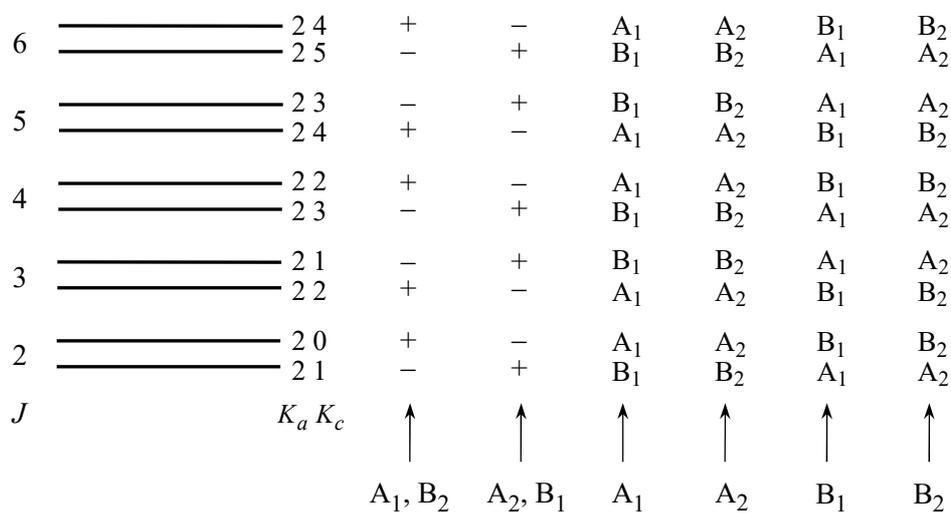


図9. 非線形分子( $K_a = 2$  状態)の回転準位の  $C_{2v}$  点群での parity と既約表現 (下部の記号は振電状態の既約表現)

## §5 Bent-linear 遷移の振電回転スペクトル構造

§0で紹介したように、文献3は Fig. 81(p. 198)に bent-linear の回転遷移の例を示しているが、下位の線形 A-B-A 型分子( $D_{\infty h}$  点群)の $^1\Sigma_g^+$ 状態を非線形の  $A_1$ 状態として扱っている記述がない(非線形 A-B-A 型分子は  $C_{2v}$  点群に属するから、上位・下位状態に共通の(対称性が低い)点群は  $C_{2v}$  である)。適用すべき選択則として、次の3種(文献3, p. 197, 式(II,55), (II,56), (II,57))を示して Fig. 81を説明している。

$$(II,55) \quad + \longleftrightarrow -, \quad + \longleftrightarrow +, \quad - \longleftrightarrow - \quad (10)$$

$$(II,56) \quad A \longleftrightarrow s, \quad B \longleftrightarrow a, \quad A \longleftrightarrow a, \quad B \longleftrightarrow s \quad (11)$$

$$(II,57) \quad \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{for } \Delta K = \pm 1 \quad \text{and for } \Delta K = 0 \quad \text{when } K \neq 0 \\ \Delta J = \pm 1 \quad \text{for } \Delta K = 0 \quad \text{when } K = 0 \end{array} \quad (12)$$

読者は上記の選択則どおりに回転遷移が描かれていることを確認し、本文の記述を追うことになるが、たとえば、上位状態が  $C_{2v}$  点群の場合、励起状態  $A_1$ と励起状態  $B_1$ の  $K'=1$ および励起状態  $B_2$ の  $K'=0$ との遷移が許容であることは、上記の選択則に従う回転遷移を見て確認するのではないだろうか<sup>1</sup>。また、式(11)の選択則は既約表現と核交換対称性による選択則の形になっているが、導出や根拠は記されておらず、天下りの適用することになる(のではないだろうか<sup>2</sup>)。本来、回転遷移の選択則をいきなり適用するのではなく、振電状態間の遷移が許容か禁制かを判断し、許容な遷移について回転遷移の選択則を適用して出現する branch を吟味するという手順で進むべきである。

状態間の遷移の許容・禁制は

$$\langle \psi' | \hat{\mu} | \psi'' \rangle \begin{cases} \neq 0 & (\text{許容}) \\ = 0 & (\text{禁制}) \end{cases} \quad (13)$$

で判断でき( $|\psi'\rangle$ は上位、 $|\psi''\rangle$ は下位の状態ベクトル、 $\hat{\mu}$ は双極子モーメント演算子)。群論的には $|\psi'\rangle$ 、 $|\psi''\rangle$ 、 $\hat{\mu}$ の既約表現の直積の既約表現に全対称既約表現が含まれていれば許容遷移である。言い換えれば、 $|\psi'\rangle$ と $|\psi''\rangle$ の直積の結果に含まれる既約表現と $\hat{\mu}$ の既約表現が1つでも一致すれば許容遷移となる<sup>3</sup>。まず、下位状態を上位・下位状態共通の点群である  $C_{2v}$  点群として扱う。下位の $\Sigma_g^+$ 状態を非線形( $C_{2v}$ )として扱うと  $A_1$ 状態で  $K_a=0$ である(図4)。上位状態の候補は4種( $A_1, A_2, B_1, B_2$ )あり、順次  $A_1$ との直積をとると、

$$\psi' = A_1 : \quad \psi'' \otimes \psi'' = A_1 \otimes A_1 = A_1 \quad (14)$$

$$\psi' = A_2 : \quad \psi'' \otimes \psi'' = A_2 \otimes A_1 = A_2 \quad (15)$$

$$\psi' = B_1 : \quad \psi'' \otimes \psi'' = B_1 \otimes A_1 = B_1 \quad (16)$$

<sup>1</sup> 筆者が初めて読むときそのように読み進めたのであり、すべての読者が同じように読み進めるとは限らないです。

<sup>2</sup> “のではないだろうか”ばかり書いてすみません。

<sup>3</sup> 1つの既約表現自身の直積には必ず全対称既約表現が含まれている。

$$\psi' = B_2 : \quad \psi'' \otimes \psi''' = B_2 \otimes A_1 = B_2 \quad (17)$$

となる。 $\hat{\mu}$ は3次元ベクトルであり、成分として $(\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z)$ をもつ。 $C_{2v}$ 点群の指標表より、 $x:B_1, y:B_2, z:A_1$ であるから、 $\psi' = A_1$ (式(14))の場合は $\hat{\mu}_z$ により許容となる。 $z$ 軸は非線形構造の $b$ 軸であり(図2)、 $b$ 軸は top axis である $a$ 軸に垂直であるから垂直遷移( $\Delta K = \pm 1$ )が許容となり、「励起状態  $A_1$ の $K'=1$ との遷移が許容」とわかる。次に、 $\psi' = A_2$ (式(15))の場合は式(13)が0以外になる $\hat{\mu}$ が存在しないから禁制であり遷移できない。 $\psi' = B_1$ (式(16))の場合は $\hat{\mu}_x$ により許容となる。 $x$ 軸は非線形構造の $c$ 軸であり、 $c$ 軸は top axis( $a$ 軸)に垂直であるから垂直遷移( $\Delta K = \pm 1$ )が許容となり、「励起状態  $B_1$ の $K'=1$ との遷移が許容」とわかる。最後に、 $\psi' = B_2$ (式(17))の場合は $\hat{\mu}_y$ により許容となる。 $y$ 軸は非線形構造の $a$ 軸であり、 $a$ 軸は top axis であるから、平行遷移( $\Delta K = 0$ )が許容となり、「励起状態  $B_2$ の $K'=0$ との遷移が許容」と結論できる。以上の許容・禁制の判断は文献3, p. 197の記述と完全に一致している(が、文献3は回転遷移の許容・禁制にもとづいて状態間の許容・禁制を判断しているように読める)。

状態間の許容・禁制が判明したので、次に、許容回転遷移を見出すには、 $\Delta J = 0, \pm 1$ の条件を守りつつ parity の選択則を適用すればよい(式(11)は自然に満たされるので気にしなくてよい)。たとえば、式(12)の下段の選択則は $\Delta K = 0 (K'=0 \leftrightarrow K''=0)$ では $\Delta J = 0$ (Q branch)が禁制であることを意味しているが、これを選択則として適用しなくても、式(10)の parity 選択則だけで(自然に) $\Delta K = 0$ では $\Delta J = 0$ (Q branch)が現れないという結果が得られる(式(12)の上段も同様)。したがって、共通の点群による状態間の遷移の許容・禁制を判定し、回転遷移について式(10)を適用すれば式(11)と式(12)が自然に満たされるので、実質的に後者2つの選択則は不要となる。以上のように、bent-linear 遷移を bent-bent 遷移として扱うことで、状態間の許容・禁制を群論的に判定することが可能になり、回転遷移については $\Delta J = 0, \pm 1$ の条件のもとで parity 選択則だけを適用すればよくなるのである。

## §6 Linear-bent 遷移の振電回転遷移と branch

§0で筆者が学生時代に理解に迷ったことを紹介した、 $CH_2$ の Renner-Teller 分裂による $\tilde{b}^1B_1 - \tilde{a}^1A_1$ 遷移での branch の意味について考えよう。文献3, p. 214で、回転遷移の記号について、左上添字が $\Delta K$ 、最初の下添字が下位準位の $K_a$ 、2番目の下添字が下位準位の $K_c$ であることが説明され、実測スペクトル(Fig. 93(p. 215))にいくつかの branch による帰属が書き込まれている。しかし、エネルギー図や遷移の概念図がないので、 $K'=0 \leftarrow K''=1$ 遷移には3つ( ${}^pR_{1,J-1}(J)$ ,  ${}^pQ_{1,J}(J)$ ,  ${}^pP_{1,J}(J)$ )、 $K'=2 \leftarrow K''=1$ 遷移には6個( ${}^rR_{1,J-1}(J)$ ,  ${}^rR_{1,J}(J)$ ,  ${}^rQ_{1,J-1}(J)$ ,  ${}^rQ_{1,J}(J)$ ,  ${}^rP_{1,J-1}(J)$ ,  ${}^rP_{1,J}(J)$ )の branch があると言われても、各 branch がどういいう回転準位間の遷移かイメージできない(可能性が高い)<sup>1</sup>。該当箇所が難解に感じられる要

<sup>1</sup> 筆者は、はじめて該当箇所を読んだとき、左上添字が $\Delta K$ に対応して $p$ と $r$ であることと、最初の下添字が $K''_a=1$ に対応して1となっていることだけは理解できたが、記号の複雑さ(特に、 $J$ が branch 名に含まれていること)に打ちのめされて全体をフォローできなかった。 $K_c$ が $J$ と $J-1$ となる理由もわからず、他の $K_c$ の値をもつ別の branch、たとえば、 ${}^pP_{1,J}$ というような branch があるのではないかと考えてしまった(本書の図3を正しく理解していなかったことになる)。

因の1つは、上位・下位の電子状態が記されていない点である<sup>1</sup>。Fig. 93の caption には「CH<sub>2</sub>の5,900 Åでの(0,14,0)–(0,0,0) bandで、Σ–Π, Δ–Π, Δ–Φの subbandの branch だけを示しており、 $\Delta K = l' - K_a''$ である」と書かれており、振電状態に関する情報はあがるが、上位・下位の電子状態は不明である。A–B–A型分子の linear–bent 遷移なので、C<sub>2v</sub>を共通の点群として扱おうとしても、電子状態の情報がなければ状態間の遷移の許容・禁制の判定ができない。

当該の遷移は CH<sub>2</sub>の Renner–Teller 分裂による2状態間の遷移である。まず、分裂前の線形 CH<sub>2</sub>の電子状態を予想しよう。AH<sub>2</sub>型分子の Walsh diagram を利用すると、6個の価電子の電子配置は  $(\sigma_g^+)^2(\sigma_u^+)^2(\pi_u)^2$  であり、 $(\pi_u)^2 = {}^1\Sigma_g^+ \oplus {}^3\Sigma_g^- \oplus {}^1\Delta_g$  より<sup>2</sup>、線形 CH<sub>2</sub>の縮重電子状態は  ${}^1\Delta_g$  となる<sup>3</sup>。線形 CH<sub>2</sub>( ${}^1\Delta_g$ )が非線形になる場合、相関表(表2)の軸対応  $z \rightarrow y$ により  ${}^1A_1$ と  ${}^1B_1$ に分裂すると予想できる。また、Walsh diagram から、非線形1重項の最安定電子配置は  $(a_1)^2(b_2)^2(a_1)^2 = {}^1A_1$  状態、励起状態は  $(a_1)^2(b_2)^2(a_1)^1(b_1)^1 = {}^1B_1$  状態となり、相関表による予想と一致する。 ${}^1B_1 - {}^1A_1$ 遷移では  $\psi' \otimes \psi'' = B_1 \otimes A_1 = B_1$  であり、B<sub>1</sub>は  $x$  軸(=  $c$  軸)の既約表現であるから、遷移双極子モーメントは  $c$  軸方向にある。 $c$  軸は top axis( $a$  軸)に垂直であるから、 ${}^1B_1 - {}^1A_1$ 遷移は垂直遷移( $\Delta K = \pm 1$ )となる(subband が r branch と p branch であることに合致する)。

一般的な Renner–Teller 分裂状態間の遷移の種類を考察してみよう。表2の軸対応  $z \rightarrow y$  で生じる2状態の既約表現の直積をとると、

表2.  $D_{\infty h}$  点群と  $C_{2v}$  点群の既約表現の相関

$D_{\infty h}$	$C_{2v}$		
	$z \rightarrow z$	$z \rightarrow y$	$z \rightarrow x$
$\Pi_g$	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
$\Pi_u$	$B_1 + B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
$\Delta_g$	$A_1 + A_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
$\Delta_u$	$A_1 + A_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
$\Phi_g$	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
$\Phi_u$	$B_1 + B_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
$\Gamma_g$	$A_1 + A_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
$\Gamma_u$	$A_1 + A_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$

<sup>1</sup>  $\tilde{b}^1B_1 - \tilde{a}^1A_1$  という遷移は筆者が別途調べて書いた。

<sup>2</sup> ( )<sup>2</sup> 型の直積については文献1, Table 31(p. 336)を参照。

<sup>3</sup> 電子基底状態は Hund の規則に一致して  ${}^3\Sigma_g^-$  である。

$$\Pi_g : A_2 \otimes B_2 = B_1 : x = c \perp a \quad (18)$$

$$\Pi_u : A_1 \otimes B_1 = B_1 : x = c \perp a \quad (19)$$

$$\Delta_g : A_1 \otimes B_1 = B_1 : x = c \perp a \quad (20)$$

$$\Delta_u : A_2 \otimes B_2 = B_1 : x = c \perp a \quad (21)$$

$$\Phi_g : A_2 \otimes B_2 = B_1 : x = c \perp a \quad (22)$$

$$\Phi_u : A_1 \otimes B_1 = B_1 : x = c \perp a \quad (23)$$

$$\Gamma_g : A_1 \otimes B_1 = B_1 : x = c \perp a \quad (24)$$

$$\Gamma_u : A_2 \otimes B_2 = B_1 : x = c \perp a \quad (25)$$

となり，線形構造での電子状態によらず，すべて許容垂直遷移であることがわかる。

ではいよいよ，linear-bent の ${}^1B_1-{}^1A_1$ 電子遷移のエネルギー概念図に回転遷移を描き， $K'_a=0-K''_a=1$  subband に3つの branch があり， $K'_a=2-K''_a=1$  subband に6個の branch があることを確認しよう。非線形としての上位 ${}^1B_1$ 状態の $K'_a=0$ の回転準位は図6中央，上位 ${}^1B_1$ 状態の $K'_a=2$ の回転準位は図9の $B_1$ 状態，下位 ${}^1A_1$ 状態の $K''_a=1$ の回転準位は図8の $A_1$ 状態の準位図を使えばよい。エネルギー概念図に $\Delta J = 0, \pm 1$ と parity 選択則(+  $\leftrightarrow$  -)にもとづいて描いた回転遷移図が図10である<sup>1</sup>。図10をよく見ると， $K'_a=0-K''_a=1$ と $K'_a=2-K''_a=1$ の遷移構造はそれぞれ本質的には2原子分子の ${}^1\Sigma-{}^1\Pi$ と ${}^1\Delta-{}^1\Pi$ 遷移と同じ構造<sup>2</sup>であることがわかる(相違は， $K$ -type doubling と $\Lambda$ -type doubling の大きさが異なる点だけである)。Branch 記号は， $J$ のみ指定すれば1本の回転遷移を特定できるので便利がよいが(たとえば， ${}^1P_{1,J-1}(3)$ )，1本の回転準位は $J, K_a, K_c$ により特定することができるので，回転準位を $J_{K_a K_c}$ で表せば，回転線 ${}^1P_{1,J-1}(3)$ を $2_{20}-3_{12}$ と表すことができる。

(実は)，回転準位に full symmetry の既約表現を割り当てることは置換反転群による取り扱いと同じである。 $C_{2v}$ 点群と同等な置換反転群での遷移双極子モーメント<sup>3</sup>の既約表現は $\Gamma^* = A_2$ である(注意：この既約表現 $A_2$ は置換反転群の既約表現であり， $C_{2v}$ 点群の既約表現 $A_2$ と同じものではない<sup>4</sup>)。置換反転群では，full symmetry の既約表現で分類した振電回転準位間の遷移の許容・禁制を $\Gamma^*$ により判断することができる。つまり，上位・下位の振電回転準位をそれぞれ $\psi'_{rve}$ と $\psi''_{rve}$ と表し，直積

$$\psi'_{rve} \otimes \Gamma^* \otimes \psi''_{rve} \quad (26)$$

<sup>1</sup> 文献3, Fig. 93(p. 215)に合わせて掲載してほしかった図をついに描くことができた。図10を見れば，筆者が branch について迷った際に思い付いた ${}^1P_{1,J}$ という branch は parity 選択則に反するので生じないことがわかる。

<sup>2</sup> これが，bent-linear 遷移と linear-bent 遷移の $K=0, 1, 2, \dots$ に $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ を割り当て，一見，linear-linear 遷移のように扱う理由である。

<sup>3</sup> 置換反転群の遷移双極子モーメントは $\Gamma^*$ (ガンマスター)で表される。

<sup>4</sup> そもそも， $C_{2v}$ 点群の既約表現 $A_2$ は $x, y, z$ のどれにも対応していないので， $\Gamma^*$ の既約表現を通常の点群の遷移双極子モーメントと同じものと考えてしまうとすべての遷移が禁制になってしまう。

の結果に全対称既約表現が含まれていれば許容回転遷移であり、全対称既約表現がなければ禁制である。言い換えれば、直積  $\psi'_{rve} \otimes \psi''_{rve}$  が  $\Gamma^*$  と同じ既約表現となる振電回転準位間の遷移が許容である。今扱っている系では  $\Gamma^* = A_2$  であるから、 $\psi'_{rve} \otimes \psi''_{rve} = A_2$  となる回転準位間の遷移が許容であり、それ以外の組み合わせは禁制となる。図10を見ると、許容回転遷移はすべて  $A_1 \leftrightarrow A_2$ ,  $B_1 \leftrightarrow B_2$  であり、確かに、 $\psi'_{rve} \otimes \psi''_{rve} = A_2$  を満たす回転準位間のみで遷移している。なお、Hougen は文献4で、(置換反転群ではなく)点群では置換反転群の  $\Gamma^*$  にあたる既約表現が

$$\Gamma^* = T_z R_z \quad (27)$$

で与えられることを示した(Herzberg は文献3, p. 223で式(27)を紹介しているが、式(27)が成り立つ原理や理由は記していない)。  $T_z$  は  $z$  方向の並進にあたる既約表現であり、  $R_z$  は  $z$  軸まわりの回転の既約表現である。  $C_{2v}$  点群では  $T_z = A_1$ ,  $R_z = A_2$  であるから、確かに、  $T_z R_z = A_1 \otimes A_2 = A_2 = \Gamma^*$  である。

最後に、文献3がスピン多重度が1でない場合の例として文献3, p. 221に実測スペクトルが掲載されている  $NH_2$  の Renner-Teller 分裂状態間の遷移について考えよう。線形構造での最安定電子配置は  $(\sigma_g^+)^2 (\sigma_u^+)^2 (\pi_u)^3$  であるから電子状態は  ${}^2\Pi_u$  である<sup>1</sup>。 相関表(表2)によれば、軸対応  $z \rightarrow y$  のとき、  ${}^2\Pi_u$  は  ${}^2A_1$  と  ${}^2B_1$  に分裂する。非線形構造での最安定電子配置では  $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1)^1 = {}^2B_1$  状態、励起電子配置では  $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^1 (b_1)^2 = {}^2A_1$  状態となるから、相関表による結果と一致する。上位・下位の状態の既約表現が  $CH_2$  と逆であるが、  $\psi' \otimes \psi'' = A_1 \otimes B_1 = B_1$  であるから、やはり許容垂直遷移である(式(19)とも一致)。スピン-軌道相互作用が大きくなければ、1重項の場合の量子数  $J$  をすべて量子数  $N$  に置き換え、スピン分裂を考慮する前の1つの回転準位を「 $N_{K_a K_c}$ 」で表し(parity は1重項と同じ)、

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S| \quad (28)$$

により、1つの  $N$  ごとにスピン多重度の数の回転準位  $J$  を作ればよい。文献3, Fig. 94(p. 220)に  $NH_2$  の  $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$  遷移の subband  $K'_a = 1 \leftrightarrow K''_a = 0$  および  $K'_a = 1 \leftrightarrow K''_a = 2$  に対応する回転エネルギー準位と回転遷移の概念図が描かれている(同図では励起状態(linear)の回転準位の分類に  $K_a, K_c$  が記されている)。

<sup>1</sup> 空孔則により、  $(\pi)^n = (\pi)^{4-n}$  となる。

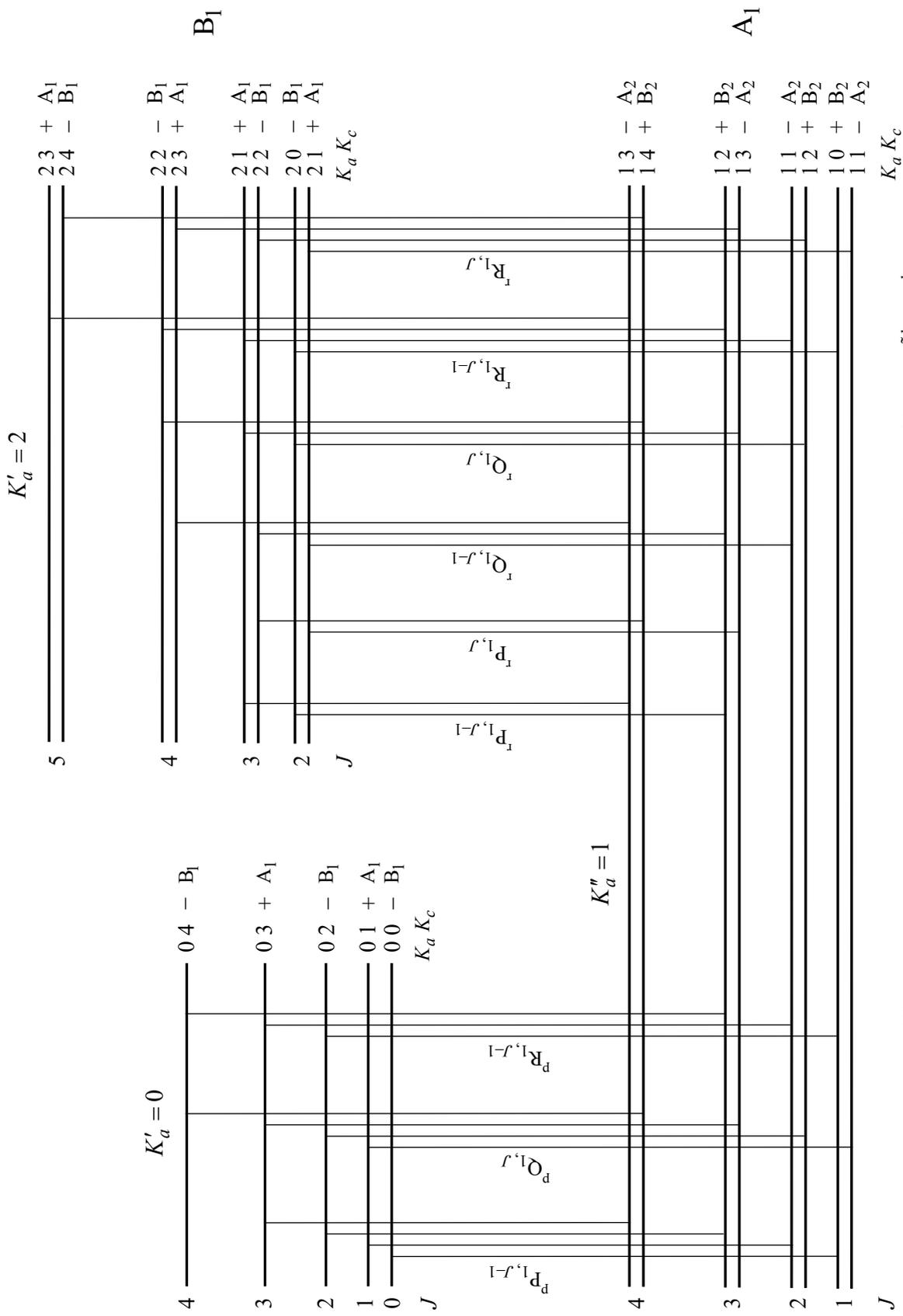


図10. Linear-bent( $B_2 - A_1$ )遷移のsubband( $K'_a = 0 - K''_a = 1$ および $K'_a = 2 - K''_a = 1$ )の回転遷移とbranch (例:  $CH_2 : \tilde{b}^1 B_1 - \tilde{a}^1 A_1$ )

## 文献

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950. (現行版 : G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger, Melbourne (FL), 1989.)
2. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1945. (現行版 : G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra*, Krieger, Melbourne (FL), 1991.)
3. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1966. (現行版 : G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger, Melbourne (FL), 1991.)
4. J. T. Hougen, Classification of Rotational Energy Levels for Symmetric-Top Molecules, *J. Chem. Phys.* **37**, 1433 (1962). (DOI: 10.1063/1.1733301)
5. J. T. Hougen, Classification of Rotational Energy Levels. II, *J. Chem. Phys.* **39**, 358 (1963). (DOI: 10.1063/1.1734253)
6. 山崎勝義「振動準位の既約表現決定法」漁火書店  
[http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref28\\_vib\\_sym.pdf](http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref28_vib_sym.pdf)
7. 山崎勝義「核交換操作と核スピン統計」漁火書店  
[http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref22\\_nuc\\_stat.pdf](http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref22_nuc_stat.pdf)
8. K. Yamasaki, Simple Way of Labeling Rotational Levels with Respect to Full Symmetry Point Group, *J. Chem. Educ.*, **68**, 574–575 (1991). (DOI: 10.1021/ed068p574)
9. H. C. Longuet-Higgins, The Symmetry Groups of Non-Rigid Molecules, *Mol. Phys.*, **6**, 445 (1963). (DOI: 10.1080/00268976300100501)
10. P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd ed., NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 1998. (初版 : P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, Orland (FL), 1979.)
11. P. R. Bunker, P. Jensen, *Fundamentals of Molecular Symmetry*, IOP Publishing Ltd, Bristol, 2005.

## あとがき

専門書を読むとき、目の前の紙面に書かれている内容は理解できても、別の章や節とのつながりを見出せないまま読み進めてしまう場合があります<sup>1</sup>。本書は、Herzberg の著書(文献 1~3)を読む中で、筆者自身が見失った線形分子と非線形分子の“つながり”を(できる限り)正しく獲得するためにまとめたメモです。文献1~3は Vol. I (2原子分子)と Vol. II, III(多原子分子)に分かれているので、2原子分子と多原子分子が異なるものであると認識するのは容易です。また、Vol. II と III の中でも線形分子と非線形分子では角運動量の素性や準位の分裂の根拠などが異なり、さらに、非線形分子も対称こま、球こま、非対称こまというそれぞれ異なる特徴をもつ分子として理解できます。しかし、筆者は、Vol. III で扱われている bent-linear および linear-bent 遷移について、linear(線形分子)と bent(非線形分子)を共通の構造(点群)として扱う必要が生じたとき前に進めなくなりました。具体的には、CH<sub>2</sub>の Renner-Teller 分裂状態間の回転遷移について、線形分子を非線形分子として扱う方法がわからず、遷移の情報が盛り込まれた branch 記号に遭遇して途方に暮れました。見出すべき“つながり”は量子数  $K_a, K_c$  であり、量子数  $K_a, K_c$  にもとづいて線形分子と非線形分子を統一的に眺めれば、bent-linear 遷移も linear-bent 遷移も比較的容易に理解できることがわかり、本書を著しました。分光學に精通した方々から「そんなこともわかっていなかったのか」と叱責されるような内容ですが、読者にとって本書がわずかながらでも役立つ機会がありましたら望外の喜びです。

---

<sup>1</sup> 目の前の紙面に書かれている内容を理解しているようで、実は、よく理解していないからこういう状態になるのですが、自分ではなかなか気付けないです。

---

線形分子と非線形分子の回転準位の統一的理解

---

1994年 11月 19日 初版第1刷  
2025年 5月 11日 第2版第1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

---