32. 線形分子と非線形分子の回転準位の統一的理解

詳説 物理化学Monographシリーズ

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[1]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(∥)遷移)および $\Delta K = \pm 1$ (perpendicular transition; 垂直(⊥)遷移)の区別が Fig. 79(p. 195)により示され，(線形分子の Λ-type doubling や l-type doubling よりも大きい分裂幅をもつ)K-type doubling による combination defect[2]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)), ΔK および ΔJ (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[3]の説明が始まり，C_s および C_{2h} 点群での hybrid band[4](pp. 206 ~ 208)につづいて axis switchig[5](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 $K = 0, 1, 2, \cdots$ に $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ 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[6]をまるで linear–linear 遷移のよ

---

[1] 下位準位が振動最低準位の遷移。

[2] 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)。

[3] 下位準位が振動励起準位の遷移。

[4] ∥ band と ⊥ band が同時に生じる場合を指す。

[5] 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 ∥ band では $\Delta K \neq 0$ の遷移が，⊥ band では $\Delta K \neq \pm 1$ の遷移が生じる場合を指す。

[6] 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

うに扱っている[1](下位の linear については，電子の軌道角運動量にもとづく Λ と分子の振動角運動量による l からなる振電状態 $K = 0, 1, 2, \cdots$ に $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ が割り当てられており，$\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ 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[2]，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 $\Lambda' - \Lambda''$ 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 Λ および l が「figure axis[3]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。$K = 0, 1, 2, \cdots$ を $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ 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 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 ${}^pR_{1,J-1}(J)$, ${}^pQ_{1,J}(J)$, ${}^pP_{1,J}(J)$, the six branches for the transition $K' = 2 \leftarrow K'' = 1$ are ${}^rR_{1,J-1}(J)$, ${}^rR_{1,J}(J)$, ${}^rQ_{1,J-1}(J)$, ${}^rQ_{1,J}(J)$, ${}^rP_{1,J-1}(J)$, ${}^rP_{1,J}(J)$ 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

造)と呼ばれる。

[1] 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)。

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

[3] figure axis と top axis の定義はやや曖昧である。figure axis は通常，分子の主慣性軸($I_A < I_B < I_C$)のうち慣性モーメントが最小(I_A)または最大(I_C)の軸を指すが，主慣性軸3本すべてを指す場合もある。また，top axis は通常，分子の最高次の回転対称軸 C_n 軸を指す。$C_n (n \geq 3)$ 軸をもつ対称こま分子の場合は figure axis と top axis は一致する。非対称こまのように figure axis と top axis が一致しない場合(例：H_2O の figure axis は y 軸で top axis は z 軸)，figure axis のみ存在し，top axis は存在しないとする場合もある。

た[1]。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，

> The designation of the branches follows the usual rules: the left superscripts of the symbols P, Q, R give the ΔK 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[2]，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[3]。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 ↔ s および B ↔ 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[4]，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[5]。

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 figure axis 方向の角運動量

線形分子(典型例は2原子分子)は主慣性軸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[6]。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。

---

[1] 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 $K'_a = 1 - K''_a = 2$ 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。

[2] “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。

[3] 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。

[4] 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。

[5] 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。

[6] 主慣性軸の名称は *a*, *b*, *c* で表し，それぞれの軸まわりの慣性モーメントは I_A, I_B, I_C で表す。

$\boldsymbol{\Lambda}$：電子の全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ 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 $\boldsymbol{L}$ 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($M_L = L, L-1, \cdots, 1, 0, -1, \cdots, -L+1, -L$)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($|M_L| = 0, 1, 2, \cdots, L$)に分裂する。この a 軸方向の角運動量の大きさ $|M_L|$ を量子数 Λ で表す。角運動量 $\boldsymbol{\Lambda}$ の大きさは $\Lambda\hbar$ である。通常，$\Lambda = 0, 1, 2, \cdots$ の電子状態を記号 $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ で表す。$\Lambda \neq 0$ の状態は2重縮重している。

$\boldsymbol{l}$：線形多原子分子の振動角運動量[1]

線形多原子分子の縮重振動(変角振動：π)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 $\boldsymbol{l}$ で表す。$\boldsymbol{l}$ 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，

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

となる[2]($v_i = 0$ 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

$$l = \left| \sum_i (\pm l_i) \right| \tag{2}$$

である。$l = 0, 1, 2, \cdots$ の振動状態を記号 $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ 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。

$\boldsymbol{K}$ ： $\boldsymbol{\Lambda}$ と $\boldsymbol{l}$ の coupling による振電角運動量

$\boldsymbol{\Lambda}$ と $\boldsymbol{l}$ の合成 $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{l}$ 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[3]。$\boldsymbol{K}$ の大きさは $K\hbar$ であり，量子数 K は Λ と l により，

$$K = |\pm\Lambda \pm l| \qquad \text{(複号任意)} \tag{3}$$

で与えられる。たとえば，線形3原子分子の電子状態 Δ での変角振動(ν_2)の準位 $v_2 = 2$ は，$\Lambda = 2$ 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，$\Lambda = 2 = \Delta$ 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。$K = 0, 1, 2, \cdots$ の振電状態を記号 $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ 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。

$\boldsymbol{\Sigma}$：電子の全スピン角運動量 $\boldsymbol{S}$ 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 $\boldsymbol{S}$ が空間

---

[1] 縮重振動による角運動量なので，2原子分子にはない。

[2] 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。また，線形分子と非線形分子の振動モードの番号付けや対応および既約表現などの相違については**付録2**を参照

[3] ベクトルの合成であるが，$\boldsymbol{\Lambda}$ と $\boldsymbol{l}$ は1次元のベクトルであるから，$\boldsymbol{K}$ の大きさは代数的に(Λ と l の足し引きして)計算できる。

量子化され，$2S+1$ 個の状態

$$\Sigma = S, S-1, \cdots, -S+1, -S \tag{4}$$

に分裂する。$\boldsymbol{\Sigma}$ の大きさは $\Sigma\hbar$ である。Zeeman 効果もとづくので，$\boldsymbol{\Lambda}$ とは違い，$|\Sigma|$ と $-|\Sigma|$ のエネルギーは縮重しておらず，量子数 Σ 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，Σ も整数または半整数である。

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

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

$$\Omega = |\pm\Lambda + \Sigma| \tag{5}$$

となる(Σ が正・負値をとるので Σ の前に±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 $S = 3/2 = \mathrm{E}_{1/2}, \mathrm{E}_{3/2}$ の直積により[1]，$\Pi \otimes \mathrm{E}_{1/2} = \mathrm{E}_{3/2} \oplus \mathrm{E}_{1/2}$ および $\Pi \otimes \mathrm{E}_{3/2} = \mathrm{E}_{5/2} \oplus \mathrm{E}_{1/2}$ としても Ω 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。Ω 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で $\mathrm{E}_{5/2}, \mathrm{E}_{3/2}, \mathrm{E}_{1/2}, \mathrm{E}_{1/2}$ と書かれる(後者の記法の場合，整数の Ω については記号 $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ が用いられる)。

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

$\boldsymbol{\Omega}$ と $\boldsymbol{l}$ の合成 $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\Omega} + \boldsymbol{l}$ 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。$\boldsymbol{P}$ の大きさは $P\hbar$ であり，量子数 P は Ω と l により，

$$P = |\pm\Omega \pm l| \qquad \text{(複号任意)} \tag{6}$$

で与えられる。たとえば，電子状態 $^2\Pi$ で変角振動(ν_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)，Σ によるスピン分裂は小さく，$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\Omega} + \boldsymbol{l} = \boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{\Sigma} + \boldsymbol{l} \approx \boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{l} = \boldsymbol{K}$ 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，$\boldsymbol{\Sigma}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{P}$ 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。

ζ_e ：電子角運動量 $\boldsymbol{L}$ の対称軸方向成分

無縮重電子状態の電子の角運動量は0(線形分子の Σ 状態と同じ)であり，非対称こまには

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

縮重電子状態がない[1]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。ζ_eは正・負値をとる非整数である。

ζ_v：振動角運動量の対称軸方向成分

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ので$\zeta_v = 0$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，縮重振動にともなう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)。ζ_iは$-1 \le \zeta_i \le 1$の範囲の非整数である。全振動角運動量ζ_vは

$$\zeta_v = \sum_i (\pm l_i \zeta_i) \tag{7}$$

で与えられる。

ζ_t：電子と振動の角運動量(振電角運動量)の対称軸方向成分

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ζ_tが変化する(具体的には，文献3, p. 64参照)。

$\boldsymbol{K}$：分子回転を含む全角運動量$\boldsymbol{J}$の対称軸方向成分

非線形分子の場合，$I_A \neq 0$であるから，a軸まわりの分子回転(＝核の回転)の角運動量がa軸まわりの角運動量に直接寄与する(線形分子と非線形分子の最大の相違点)。i軸まわりの角運動量の大きさは$K_i\hbar$である。慣性モーメントの大きさ順の定義は$I_A < I_B < I_C$であり，$I_A < I_B \approx I_C$の場合は偏長こま(prolate top)と呼ばれ，figure 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，figure 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：CH_3Cl)であり，$I_A = I_B < I_C$は偏平対称こま(例：$CHCl_3$)である。なお，全角運動量$\boldsymbol{J}$を全電子スピン角運動量$\boldsymbol{S}$とそれ以外$\boldsymbol{N}$に分けて$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{N} + \boldsymbol{S}$とし[2]，$\boldsymbol{N}$と$\boldsymbol{S}$の対称軸方向成分をそれぞれ$\boldsymbol{K}$と$\boldsymbol{\Sigma}$で表し，$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{K} + \boldsymbol{\Sigma}$を定義する場合もある(この場合，全角運動量$\boldsymbol{J}$の対称軸方向成分が$\boldsymbol{P}$である)。

角運動量$\boldsymbol{K}$には分子回転の角運動量と振電角運動量(ζ_t)が含まれている。分子回転のエネルギー(の対称軸方向成分)を表すためにはKからζ_tを差し引かなければならない(と考えてしまう)が，$\boldsymbol{K}$とζ_tがいつも同方向を向くとは限らないので，同方向と逆方向の2つの場合を考える必要がある。$\boldsymbol{K}$とζ_tが同方向の場合，分子回転の角運動量の対称軸方向成分は$(K - \zeta_t)\hbar$であり，逆方向の場合は$(K + \zeta_t)\hbar$である。偏長こまの場合，対称軸まわりの回転エネルギーはAK^2(Aはa軸まわりの回転定数)であるから，Kを$K \mp \zeta_t$で置き換えると，

$$AK^2 \longrightarrow A(K \mp \zeta_t)^2 = AK^2 \mp 2K\zeta_t + A\zeta_t^2 \tag{8}$$

---

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

[2] $\boldsymbol{N}$は分子回転の角運動量$\boldsymbol{R}$と電子角運動量$\boldsymbol{L}$の和である($\boldsymbol{N} = \boldsymbol{R} + \boldsymbol{L}$)。

となる(偏平こまの場合は A を C に置き換える)。式(8)の右辺第1項は振電角運動量を考慮しない場合の(もとからある)項であり，右辺第3項は分子回転の寄与ではなく振電由来であるから振電エネルギーに含めるべき項である。したがって，振電角運動量を考慮した場合の分子回転のエネルギーとして新たに

$$\mp 2K\zeta_{\mathrm{t}} \tag{9}$$

という項が現れるので，$K \neq 0$ の準位群が2つに分裂する(結果として，同じ (K, J) をもつ準位が2つに分裂する)。これを Coriolis splitting(Coriolis 分裂)と呼び，式(9)の負号準位を $(+l)$，正号準位を $(-l)$ で表す[1]。ζ_{t} は正・負値いずれもとりうるので，常に $(+l)$ 準位の方がエネルギー的に低いとは限らない。

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 figure 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[2]，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[3]。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 figure axis 方向の角運動量量子数はいずれも $\boldsymbol{K}$(量子数 K_a)である[4]。また，以下では線形分子について“状態”という用語を用いる場合，「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 $K_{\mathrm{a}}, K_{\mathrm{c}}$ の割り当て

具体例として，線形 A–B–A 型分子($D_{\infty\mathrm{h}}$ 点群)の回転準位を考えよう。線形多原子分子の $\Sigma_{\mathrm{g}}^{+}\,(K_a = 0)$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[5]。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($D_{\infty\mathrm{h}}$)と非線形構造($C_{2\mathrm{v}}$)の分

[1] 式の符号と記号の符号が逆であるため迷いやすいので注意する必要がある。

[2] 文献3, pp. 34 ~ 37参照。

[3] 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。

[4] 線形分子の $\boldsymbol{K}$ 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 $\boldsymbol{K}$ 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，“figure 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。

[5] 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

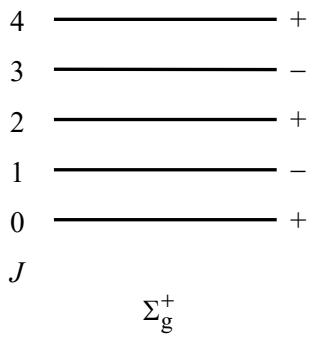


図1. 線形分子(Σ_g^+ 状態)の回転準位のparity
(エネルギーは不正確)

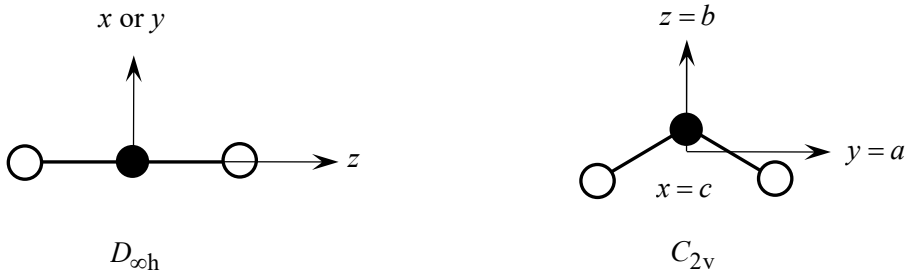


図2. 線形構造($D_{\infty h}$)と非線形構造(C_{2v})の分子固定座標軸
(非線形構造の x 軸は紙面に垂直)

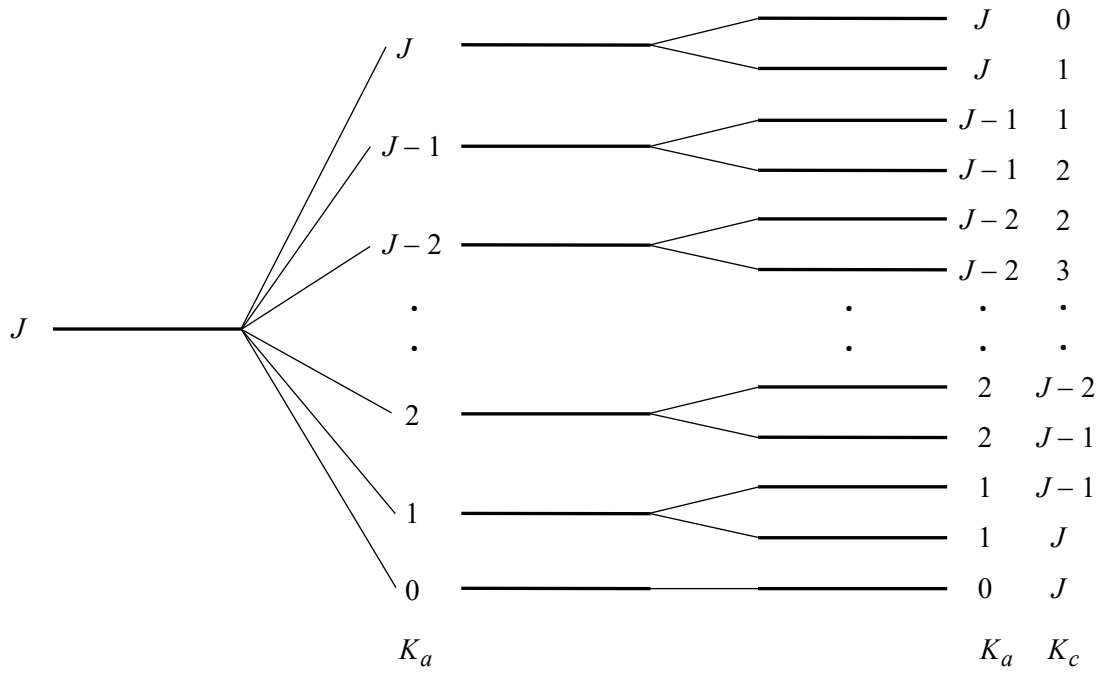
子固定座標軸の比較から，線形構造での z 軸が非線形構造の y 軸にあたるので[1]，相関表[2](表1)の軸対応 $z \to y$ の列より，$D_{\infty h}$ 点群の Σ_g^+ ($K_a = 0$)状態が C_{2v} 点群の $K_a = 0$ の A_1状態に相関することがわかる。

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[3]，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[4]，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)[5]。さらに対称性が低下して非対称こま(asymmetric top)になる

[1] 多原子分子の分子固定座標軸のとりかた(国際規準)については文献12を参照。
[2] 文献3, Table 59(p. 576)参照。
[3] 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。
[4] 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)。
[5] 線形分子は $I_A = 0$, $I_B = I_C$ の偏長対称こまであり，特に2原子分子は $K_a = \Lambda$ である。

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}		
	$z \to z$	$z \to y$	$z \to x$
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



・球こま　　・対称こま(偏長)　　・非対称こま

・線形分子(2原子分子は $K_a = \Lambda$)

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

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)[1]。$K_a = 0$ 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。Σ状態は常に $K_a = 0$ であり，図3より，Σ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Σ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[2]。

§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[3]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°回転
(ii) (i)の回転軸に垂直な面(＝分子軸を含む面)での鏡映

により決定される[4]。操作(i)により波動関数に係数 $(-1)^J$ が付き[5]，操作(ii)による波動関数の変化は Σ^+ 状態であれば不変，Σ^- 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，全準位が同じ結果になるので，回転準位を分類するための新しい情報は得られない。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°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(σ_v あるいは σ_h)は必ず対称操作に含まれる)，はじめに180°回転させる回転軸が分子面に垂直な軸(＝c 軸)となる[6]。ただし，c 軸での180°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 ψ_r の中で量子数 K_i ($i = a, b,$ または c)を含む部分は

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}K_i\phi} \tag{10}$$

の形をしており[7](ϕ は i 軸まわりの回転角)，i 軸まわりの180°回転は $\chi \to \chi + \pi$ という変換に

---

[1] 文献3, Fig. 40(p. 105)参照。
[2] 2原子分子は曲がらないが，Σ状態の相関という意味で同じ結果になる。
[3] 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。
[4] (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。
[5] $(-1)^J$ が付く理由については拙書(文献7)参照。
[6] 平面分子の分子面に垂直な軸は常に c 軸である。
[7] 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

相当するから，

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}K_i\phi} \xrightarrow{\ \phi\to\phi+\pi\ } \mathrm{e}^{\mathrm{i}K_i(\phi+\pi)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}K_i\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}K_i\phi} = (-1)^{K_i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}K_i\phi} \tag{11}$$

より，係数$(-1)^{K_i}$が付くことがわかる[1]。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($\psi_\mathrm{r}\to\pm\psi_\mathrm{r}$)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 → $(-1)^{K_c}$
(ii) 分子面で鏡映 → σ_v またはσ_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$^1\Sigma_\mathrm{g}^+$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，e e やe o 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[2]。なお，＋や－の記号は，K_aやK_cの偶・奇を表しているだけではなく，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ψ_rの変化($\psi_\mathrm{r}\to\pm\psi_\mathrm{r}$)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°回転させた場合の波動関数の変化(±)は積K_aK_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，$C_{2\mathrm{v}}$ 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[3]，$(-1)^{K_c}$の符号がその

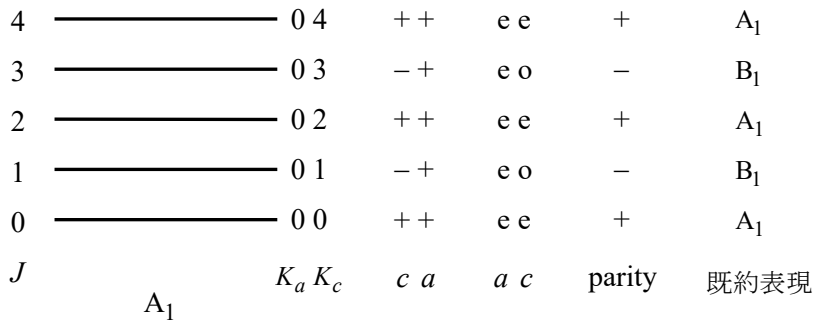


図4. Σ_g^+ 状態の回転準位の非線形分子($C_{2\mathrm{v}}$ 点群)としての分類

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。

[1] 文献2, pp. 51 ~ 52参照。

[2] 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。

[3] 指標表を見れば簡単にわかる。

まま parity になる。

図4の最右列に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)[1], 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[2]。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[3]。文献3は置換反転群[4]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[5]。

§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

Σ_g^+ 以外の $K_a = 0$ の振電状態 Σ_u^+，Σ_g^-，Σ_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 Σ_u^+，Σ_g^-，Σ_u^- 状態の回転準位構造を書き上げておく(図5)。Σ_u^+ 状態は相関表(表1)で軸の対応が C_{2v} 点群の $z \to y$ 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 Σ_g^+ 同様に $(-1)^{K_c}$ で決まるので図6左となる。次に，Σ_g^- 状態は，表1で C_{2v} 点群の $z \to y$ の場合 B_1状態になり，既約表現 B_1は $\sigma_v(yz)$ 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 Σ_g^+ および Σ_u^+ とは逆符号となる(図6中央)。Σ_u^- 状態は C_{2v} 点群の $z \to y$ の場合 A_2状態になり，既約表現 A_2

---

[1] 文献番号(573)は本書の文献5にあたる。

[2] 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 が記した correspond を Herzberg が equivalent に変えたために一層難解になった)。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。

[3] 文献8の方法については**付録1**参照。

[4] 置換反転群については文献7, 10, 11を参照。

[5] 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。

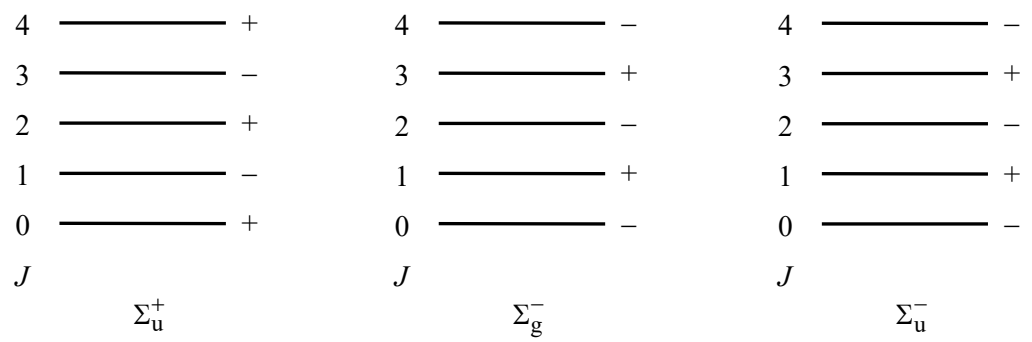


図5. 線形分子(Σ状態)の回転準位のparity

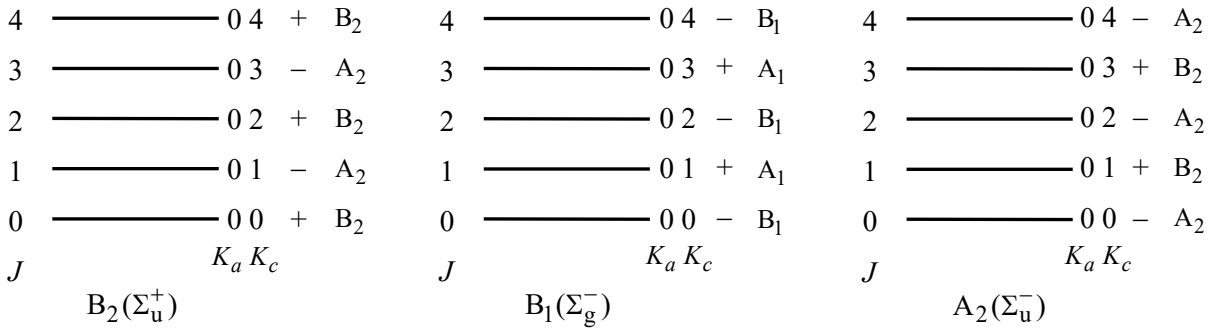


図6. $\Sigma_u^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^-$ 状態の回転準位の非線形分子(C_{2v} 点群)としてのparityと既約表現

は$\sigma_v(yz)$操作に対して反対称(−1)であるから，parity はΣ_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，Σ_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Π ($K_a = 1$)状態について考えよう。Π 状態の1つの回転準位 J には2つの parity 準位がある[1](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[2]。Parity についてはΣ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[3]。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 Hougen 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積をとればよい。その結果，線形分子のΠ 状態に対応する非線形分子の$K_a = 1$の回転準位構

[1] 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べてはるかに小さい。

[2] 「$J_{K_aK_c}$」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。

[3] 既約表現ごとの$\sigma_v(yz)$操作に対する指標は A_1 : +1，A_2 : −1，B_1 : −1，B_2 : +1である。

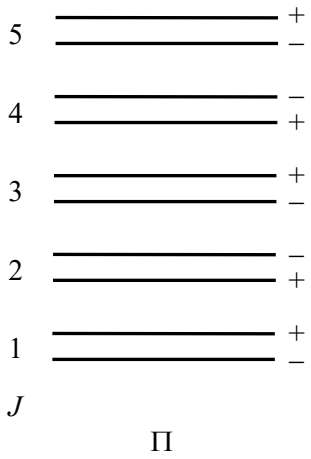


図7. 線形分子(Π 状態)の回転準位のparity

造 $J(\geq K_a=1)$ は図8となる。線形分子の Δ 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 $(2, J-2)$ 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[1]。以上のことからも，線形分子の Λ 状態での Λ-type doubling あるいは l 状態の l-type doubling が非線形分子の $K_a=\Lambda$ あるいは $K_a=l$ での K-type doubling に相当することがわかる[2]。

図7に示したΠ状態の回転準位の parity の順は $-,+,-,+,-,+\cdots$ ではなく，$-,+,+,-,-,+,\cdots$ 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のテキストにも理由を記したものは見あたらない[3]。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，$\Delta, \Phi, \Gamma, \cdots$ 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 $-,+,-,+,\cdots$ となるグループと上側の準位同士が $+,-,+,-,\cdots$ となる別のグループが組み合わさっている[4]，という見方でもよいが，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), $\cdots$ という順なので，$-,+,+,-,-,+,\cdots$ となると考えれば容易に納得できる。ただし，$K_c=$(偶数) と $K_c=$(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。

[1] さらに，Φ 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。

[2] 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，figure 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。

[3] 筆者が見つけていないだけかもしれない。

[4] 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。e, f 準位の分類については文献13および拙書(文献14)を参照。

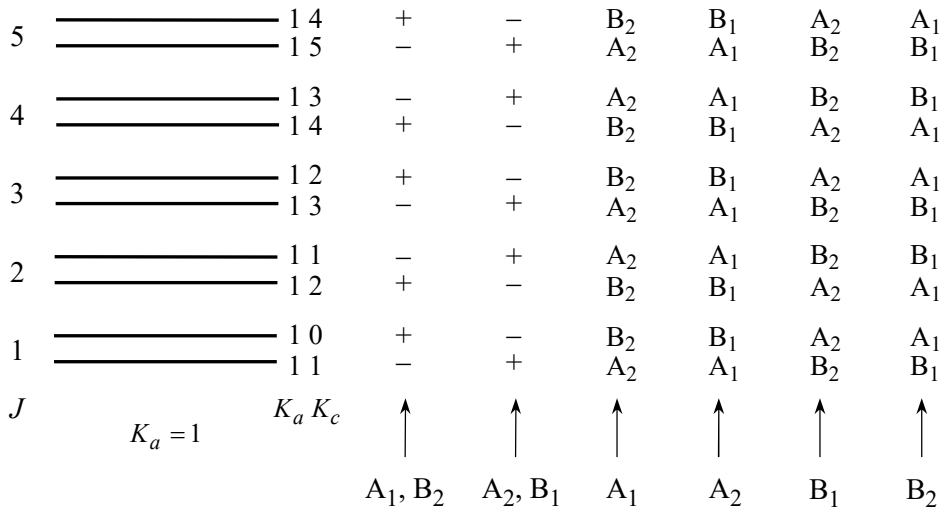


図8. 非線形分子($K_a = 1$ 状態)の回転準位の C_{2v} 点群でのparityと既約表現
(下部の記号は振電状態の既約表現)

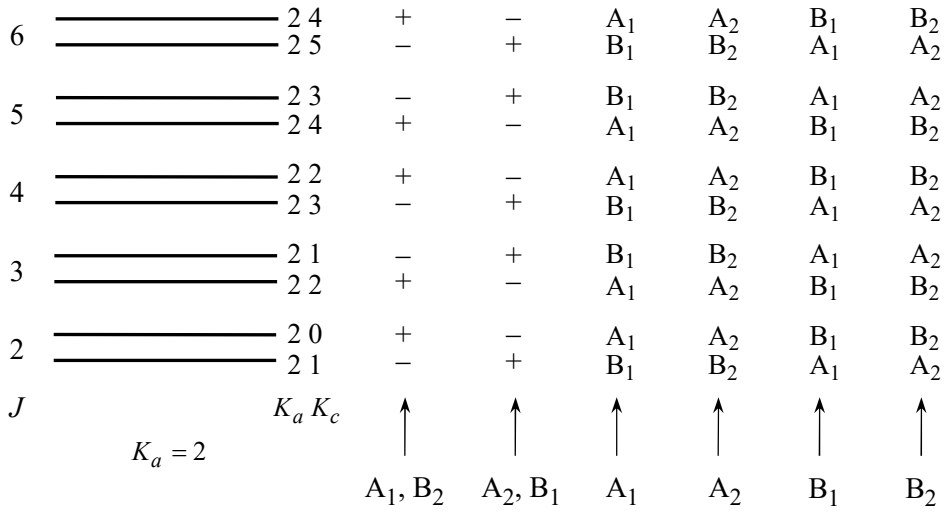


図9. 非線形分子($K_a = 2$ 状態)の回転準位の C_{2v} 点群でのparityと既約表現
(下部の記号は振電状態の既約表現)

§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 Fig. 81を説明している。

$$(\mathrm{II,55}) \qquad + \longleftrightarrow -, \quad + \longleftrightarrow +, \quad - \longleftrightarrow - \tag{12}$$

$$(\mathrm{II,56}) \qquad \mathrm{A} \longleftrightarrow \mathrm{s}, \quad \mathrm{B} \longleftrightarrow \mathrm{a}, \quad \mathrm{A} \longleftrightarrow \mathrm{a}, \quad \mathrm{B} \longleftrightarrow \mathrm{s} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} &\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{for} \ \ \Delta K = \pm 1 \ \ \text{and for} \ \ \Delta K = 0 \ \ \text{when} \ \ K \neq 0 \\ (\mathrm{II,57}) \qquad &\Delta J = \pm 1 \quad \text{for} \ \ \Delta K = 0 \ \ \text{when} \ \ K = 0 \end{aligned} \tag{14}$$

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，A_1状態と状態 B_1状態の $K' = 1$および B_2状態の $K' = 0$ へ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[1]。また，式(13)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，天下り的に適用することになる(のではないだろうか[2])。本来，回転遷移の選択則をいきなり適用するのではなく，上位・下位状態を共通の点群で扱い，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

$$\langle \psi' | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi'' \rangle \begin{cases} \neq 0 & (\text{許容}) \\ = 0 & (\text{禁制}) \end{cases} \tag{15}$$

で判断でき($|\psi'\rangle$ は上位，$|\psi''\rangle$ は下位の状態ベクトル，$\hat{\boldsymbol{\mu}}$ は双極子モーメント演算子)，群論的には$|\psi'\rangle$，$|\psi''\rangle$，$\hat{\boldsymbol{\mu}}$ 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 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ の既約表現が1つでも一致すれば許容遷移となる[3]。まず，Fig. 81に示されている許容遷移をまとめておこう。上位状態が C_{2v} 点群の場合は

$$C_{2v} \qquad \psi' = \mathrm{A}_1 : \quad \Delta K = \pm 1 \tag{16}$$

$$\psi' = \mathrm{A}_2 : \quad \times \tag{17}$$

$$\psi' = \mathrm{B}_1 : \quad \Delta K = \pm 1 \tag{18}$$

---

[1] 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。

[2] “のではないだろうか”ばかり書いてスミマセン。

[3] 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。

$$\psi' = \mathrm{B}_2 : \quad \Delta K = 0 \tag{19}$$

である。上位状態が C_{2h} 点群であれば,

$$C_{2h} \qquad \psi' = \mathrm{A}_g : \quad \times \tag{20}$$

$$\psi' = \mathrm{B}_g : \quad \times \tag{21}$$

$$\psi' = \mathrm{A}_u : \quad \Delta K = \pm 1 \tag{22}$$

$$\psi' = \mathrm{B}_u : \quad \Delta K = 0, \pm 1 \tag{23}$$

となり，上位状態が C_s 点群の場合は

$$C_s \qquad \psi' = \mathrm{A}' : \quad \Delta K = 0, \pm 1 \tag{24}$$

$$\psi' = \mathrm{A}'' : \quad \Delta K = \pm 1 \tag{25}$$

となっている。

いきなり回転遷移の選択則(式(12) ~ (14))を適用して上記の ΔK (subband)に関する選択則を確認するのではなく，上位・下位状態を共通の点群[1]で扱うことにより許容・禁制を判定してみよう。はじめに，下位状態を上位・下位状態共通の点群である C_{2v} 点群として扱う場合を考える。A–B–A 型線形分子($D_{\infty h}$ 点群)が少し曲がって非線形(C_{2v} 点群)になったとすると(図2)，分子固定座標軸と主慣性軸の対応は $x = c$ ，$y = a$ ，$z = b$ となり[2]，線形の Σ_g^+ 状態は非線形の A_1状態($K_a = 0$)となる(表1および図4)。上位状態 ψ' の候補は4種あり($\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \mathrm{B}_1, \mathrm{B}_2$)，順次，下位状態 $\psi'' = \mathrm{A}_1$ との直積をとると，

$$C_{2v} \qquad \psi' = \mathrm{A}_1 : \quad \psi' \otimes \psi'' = \mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{A}_1 = \mathrm{A}_1 = z = b \perp a \rightarrow \Delta K = \pm 1 \tag{26}$$

$$\psi' = \mathrm{A}_2 : \quad \psi' \otimes \psi'' = \mathrm{A}_2 \otimes \mathrm{A}_1 = \mathrm{A}_2 \rightarrow \times \tag{27}$$

$$\psi' = \mathrm{B}_1 : \quad \psi' \otimes \psi'' = \mathrm{B}_1 \otimes \mathrm{A}_1 = \mathrm{B}_1 = x = c \perp a \rightarrow \Delta K = \pm 1 \tag{28}$$

$$\psi' = \mathrm{B}_2 : \quad \psi' \otimes \psi'' = \mathrm{B}_2 \otimes \mathrm{A}_1 = \mathrm{B}_2 = y = a \parallel a \rightarrow \Delta K = 0 \tag{29}$$

となり，式(16) ~ (19)の結果と完全に一致する。

上位状態が C_{2h} 点群の場合は，下位状態を A–B–B–A 型線形構造，上位状態を trans-A–B–B–A 型(平面)構造と考えればよい。trans-A–B–B–A 型構造の分子固定座標軸の x, y 軸は分子面内にあり，z 軸は分子面に垂直である。上位状態での主慣性軸の向きは a, b 軸が分子面内にあり， $z = c$ である[3](注意：x, y 軸は分子面内にあるがそれぞれの方向は不定であるから，x, y 軸が a 軸あるいは b 軸に一致するとは限らない)。下位の Σ_g^+ 状態を非線形(C_{2h})として扱うと，相関表(表5)の軸対応 $z \rightarrow x, y$ より A_g 状態($K_a = 0$)となる。上位状態の候補は4種

[1] 共通の点群とは，上位・下位状態が属する点群のうち，対称性の低い点群である。
[2] C_{2v} 点群の分子固定座標軸と既約表現の対応は $x : \mathrm{B}_1$ ， $y : \mathrm{B}_2$ ， $z : \mathrm{A}_1$ である。
[3] C_{2h} 点群の分子固定座標軸と既約表現の対応は $x, y : \mathrm{B}_u$ ， $z : \mathrm{A}_u$ である。

あり(A_g, B_g, A_u, B_u)，順次，下位状態 A_g との直積をとると，

$$C_{2h} \qquad \psi' = A_g: \quad \psi' \otimes \psi'' = A_g \otimes A_g = A_g \to \times \tag{30}$$

$$\psi' = B_g: \quad \psi' \otimes \psi'' = B_g \otimes A_g = B_g \to \times \tag{31}$$

$$\psi' = A_u: \quad \psi' \otimes \psi'' = A_u \otimes A_g = A_u = z = c \perp a \to \Delta K = \pm 1 \tag{32}$$

$$\psi' = B_u: \quad \psi' \otimes \psi'' = B_u \otimes A_g = B_u = x, y = \begin{cases} a \parallel a \to \Delta K = 0 \\ b \perp a \to \Delta K = \pm 1 \end{cases} \tag{33}$$

が得られ，式(20) ~ (23)の結果と一致する。

最後に，上位状態が C_s 点群の場合は，下位状態を A–B–C 型線形構造，上位状態を A–B–C 型非線形構造と考えればよい。A–B–C 型非線形構造の分子固定座標軸の x, y 軸は分子面内にあり，z 軸は分子面に垂直方向である。上位状態での主慣性軸の向きは a, b 軸が分子面内にあり，$z = c$ である[1](注意：C_{2h} 点群と同様に，x, y 軸が a 軸あるいは b 軸に一致するとは限らない)。下位の Σ_g^+ 状態を非線形(C_s)として扱うと，相関表(表5)の面対応 $\sigma_v \to \sigma$ より A′ 状態($K_a = 0$)となる。上位状態の候補は2種(A', A'')あり，順次，下位状態 A′ との直積をとると，

$$C_s \qquad \psi' = A': \quad \psi' \otimes \psi'' = A' \otimes A' = A' = x, y = \begin{cases} a \parallel a \to \Delta K = 0 \\ b \perp a \to \Delta K = \pm 1 \end{cases} \tag{34}$$

$$\psi' = A'': \quad \psi' \otimes \psi'' = A'' \otimes A' = A'' = z = c \perp a \to \Delta K = \pm 1 \tag{35}$$

が得られ，式(24), (25)と一致する。

以上で状態間の許容・禁制が判明したので，次に，許容回転遷移を見出すには，<u>$\Delta J = 0, \pm 1$ の条件を守りつつ parity の選択則を適用</u>すればよい(式(13), (14)は自然に満たされるので気にしなくてよい)。たとえば，式(14)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(12)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。したがって，bent–linear 遷移を bent–bent 遷移として扱うことにより，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，回転遷移に式(12)を適用すれば式(13)と式(14)は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。

§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 ΔK，次の大文字が ΔJ，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(つまり，$^{\Delta K}\Delta J_{K_a'' K_c''}$)，実測スペクトル(Fig. 93(p. 215))

[1] C_s 点群の分子固定座標軸と既約表現の対応は x, y : A′，z : A″ である。

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($^{\mathrm{p}}\mathrm{R}_{1,J-1}(J)$，$^{\mathrm{p}}\mathrm{Q}_{1,J}(J)$，$^{\mathrm{p}}\mathrm{P}_{1,J}(J)$)，$K'=2\leftarrow K''=1$ 遷移には6個($^{\mathrm{r}}\mathrm{R}_{1,J-1}(J)$，$^{\mathrm{r}}\mathrm{R}_{1,J}(J)$，$^{\mathrm{r}}\mathrm{Q}_{1,J-1}(J)$，$^{\mathrm{r}}\mathrm{Q}_{1,J}(J)$，$^{\mathrm{r}}\mathrm{P}_{1,J-1}(J)$，$^{\mathrm{r}}\mathrm{P}_{1,J}(J)$)の branch があると言われても，各 branch がどう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)[1]。該当箇所が難解に感じられる要因の1つは，上位・下位の電子状態が記されていない点である[2]。Fig. 93の caption には「CH_2の5,900 Å での $(0,14,0)-(0,0,0)$ band で，$\Sigma-\Pi$，$\Delta-\Pi$，$\Delta-\Phi$ 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，$C_{2\mathrm{v}}$ 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_2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_2の電子状態を予想しよう。AH_2型分子の Walsh diagram を利用すると，6個の価電子の電子配置は $(2\sigma_{\mathrm{g}}^{+})^2(1\sigma_{\mathrm{u}}^{+})^2(1\pi_{\mathrm{u}})^2$ であり，$(\pi_{\mathrm{u}})^2={}^1\Sigma_{\mathrm{g}}^{+}\oplus{}^3\Sigma_{\mathrm{g}}^{-}\oplus{}^1\Delta_{\mathrm{g}}$ より[3]，線形 CH_2の縮重電子状態は $^1\Delta_{\mathrm{g}}$ となる[4]。線形 $CH_2(^1\Delta_{\mathrm{g}})$が非線形になる場合，相関表(表2)の軸対応 $z\rightarrow y$ より $^1\mathrm{A}_1$ と $^1\mathrm{B}_1$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 $(2\mathrm{a}_1)^2(1\mathrm{b}_2)^2(3\mathrm{a}_1)^2={}^1\mathrm{A}_1$ 状態，励起状態は $(2\mathrm{a}_1)^2(1\mathrm{b}_2)^2(3\mathrm{a}_1)^1(1\mathrm{b}_1)^1={}^1\mathrm{B}_1$ 状態となり，相関表による予想と一致する。$^1\mathrm{B}_1$–$^1\mathrm{A}_1$遷移では $\psi'\otimes\psi''=\mathrm{B}_1\otimes\mathrm{A}_1=\mathrm{B}_1$ であり，B_1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 figure axis(a 軸)に垂直であるから，$^1\mathrm{B}_1$–$^1\mathrm{A}_1$遷移は垂直遷移($\Delta K=\pm1$)となる(subband が r branch($\Delta K=+1$)と p branch($\Delta K=-1$)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，

$$\Pi_{\mathrm{g}}:\mathrm{A}_2\otimes\mathrm{B}_2=\mathrm{B}_1:x=c\perp a \tag{36}$$

$$\Pi_{\mathrm{u}}:\mathrm{A}_1\otimes\mathrm{B}_1=\mathrm{B}_1:x=c\perp a \tag{37}$$

$$\Delta_{\mathrm{g}}:\mathrm{A}_1\otimes\mathrm{B}_1=\mathrm{B}_1:x=c\perp a \tag{38}$$

$$\Delta_{\mathrm{u}}:\mathrm{A}_2\otimes\mathrm{B}_2=\mathrm{B}_1:x=c\perp a \tag{39}$$

$$\Phi_{\mathrm{g}}:\mathrm{A}_2\otimes\mathrm{B}_2=\mathrm{B}_1:x=c\perp a \tag{40}$$

$$\Phi_{\mathrm{u}}:\mathrm{A}_1\otimes\mathrm{B}_1=\mathrm{B}_1:x=c\perp a \tag{41}$$

---

[1] 筆者は，はじめて該当箇所を読んだとき，左上添字が ΔK 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，$^{\mathrm{p}}\mathrm{P}_{1,J}$ 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)。

[2] $\tilde{\mathrm{b}}^1\mathrm{B}_1-\tilde{\mathrm{a}}^1\mathrm{A}_1$ という遷移は筆者が別途調べて書いた。

[3] $(\quad)^2$ 型の直積については文献1, Table 31(p. 336)を参照。

[4] 電子基底状態は Hund の規則に一致して $^3\Sigma_{\mathrm{g}}^{-}$ である。

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}		
	$z \to z$	$z \to y$	$z \to x$
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	$A_1 + A_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$

$$\Gamma_g : A_1 \otimes B_1 = B_1 : x = c \perp a \tag{42}$$

$$\Gamma_u : A_2 \otimes B_2 = B_1 : x = c \perp a \tag{43}$$

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($\Delta K = \pm 1$)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<u>ΔJ = 0, ±1と parity 選択則(+ ↔ –)にもとづいて</u>描いた回転遷移図が図10である[1]。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[2]であることがわかる(相違は，*K*-type doubling と*Λ*-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，$^rP_{1,J-1}(3)$)，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 $J_{K_aK_c}$ で表せば，回転線 $^rP_{1,J-1}(3)$ 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

[1] 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 $^pP_{1,J}$ 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。

[2] これが，bent–linear 遷移と linear–bent 遷移の $K = 0, 1, 2, \cdots$ に $\Sigma, \Pi, \Delta, \cdots$ を割り当て，一見，linear–linear 遷移のように扱う理由である。

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[1]の既約表現は $\Gamma^* = \mathrm{A}_2$ 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[2])。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 Γ^* 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 ψ'_{rve} と ψ''_{rve} と表し，直積

$$\psi'_{\mathrm{rve}} \otimes \Gamma^* \otimes \psi''_{\mathrm{rve}} \tag{44}$$

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 $\psi'_{\mathrm{rve}} \otimes \psi''_{\mathrm{rve}}$ が Γ^* 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 $\Gamma^* = \mathrm{A}_2$ であるから，$\psi'_{\mathrm{rve}} \otimes \psi''_{\mathrm{rve}} = \mathrm{A}_2$ 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 $\mathrm{A}_1 \leftrightarrow \mathrm{A}_2$，$\mathrm{B}_1 \leftrightarrow \mathrm{B}_2$ であり，確かに，$\psi'_{\mathrm{rve}} \otimes \psi''_{\mathrm{rve}} = \mathrm{A}_2$ 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 Γ^* にあたる既約表現が

$$\Gamma^* = T_z R_z \tag{45}$$

で与えられることを示した(Herzberg は文献3, p. 223で式(45)を紹介しているが，式(45)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 $T_z = \mathrm{A}_1$，$R_z = \mathrm{A}_2$ であるから，確かに，$T_z R_z = \mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{A}_2 = \mathrm{A}_2 = \Gamma^*$ 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 $(2\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(1\pi_u)^3$ であるから電子状態は $^2\Pi_u$ である[3]。相関表(表2)によれば，軸対応 $z \to y$ のとき，$^2\Pi_u$ は $^2\mathrm{A}_1$ と $^2\mathrm{B}_1$ に分裂する。非線形構造での最安定電子配置では $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1 = {}^2\mathrm{B}_1$ 状態，励起電子配置では $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2 = {}^2\mathrm{A}_1$ 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，$\psi' \otimes \psi'' = \mathrm{A}_1 \otimes \mathrm{B}_1 = \mathrm{B}_1$ であるから，やはり許容垂直遷移である(式(37)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「$N_{K_aK_c}$」で表し(parity は1重項と同じ)，

$$J = N + S, N + S - 1, \cdots, |N - S| \tag{46}$$

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 $\tilde{\mathrm{A}}\,^2\mathrm{A}_1 - \tilde{\mathrm{X}}\,^2\mathrm{B}_1$ 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(同図では下位状態(bent)だけでなく，上位状態(linear)の回転準位にも K_a, K_c が記されている)。

---

[1] 置換反転群の遷移双極子モーメントは Γ^* (ガンマスター)で表される。

[2] 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，Γ^* 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。

[3] 空孔則により，$(\pi)^n = (\pi)^{4-n}$ となる。

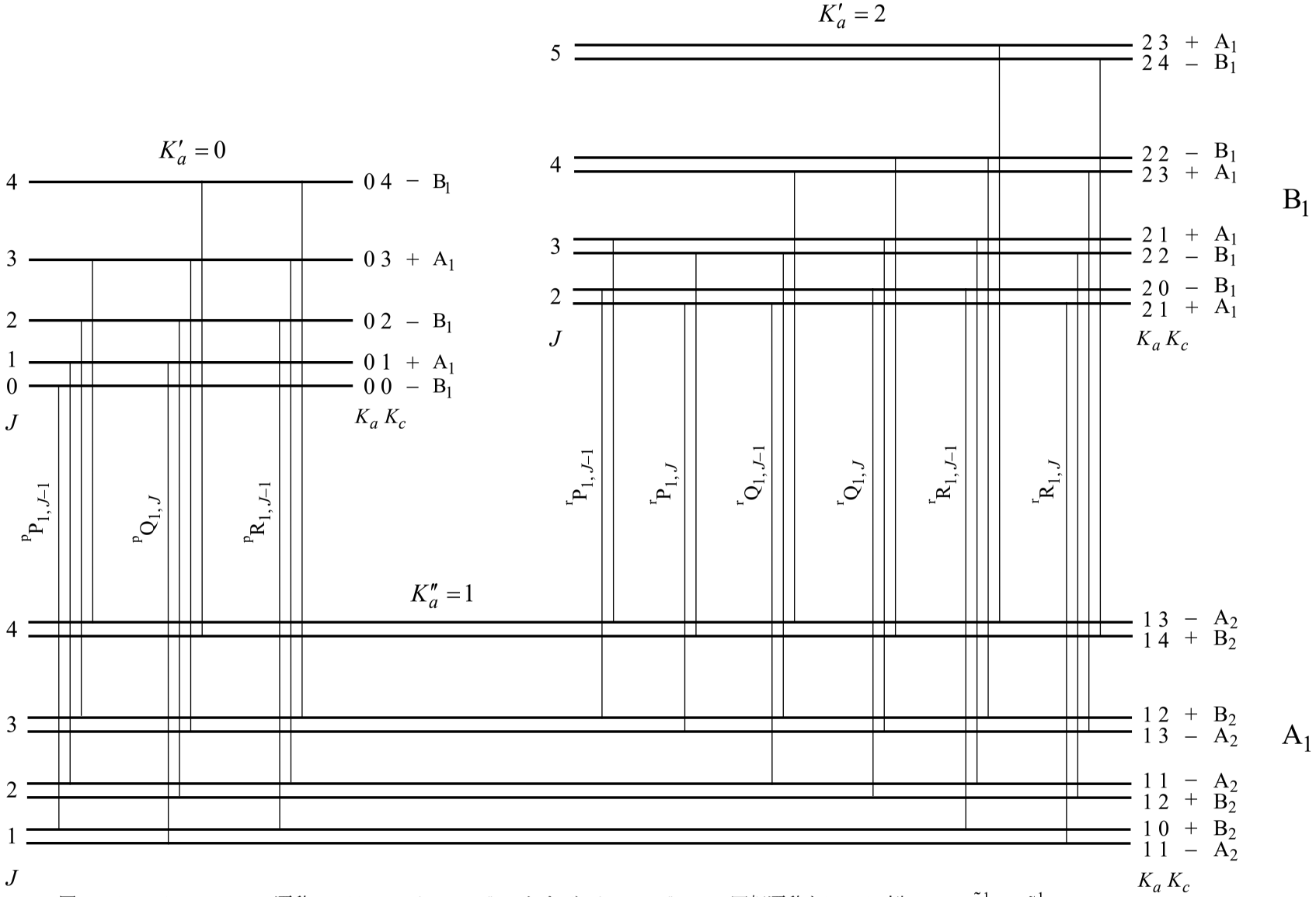


図10. Linear–bent($B_2 - A_1$)遷移のsubband($K'_a = 0 - K''_a = 1$ および $K'_a = 2 - K''_a = 1$)の回転遷移とbranch (例： $CH_2 : \tilde{b}^1B_1 - \tilde{a}^1A_1$)

付録1. 分子が属する点群(full symmetry)の既約表現による回転準位の分類(文献8)

対称こまと非対称こまの回転準位に分子が属する点群(full symmetry)の既約表現を割り当てる方法(文献8)を紹介する。非対称こまは偏長対称こまと偏平対称こまの中間[1]に位置するから，いずれの対称こまを用いても表現できる[2]。偏長こまとして表現する場合は，a 軸まわりの角運動量量子数 K_a を用い，偏平こまとして表現する場合は，c 軸まわりの角運動量量子数 K_c を用いればよい。対称性の最も高い球こまから徐々に対称性を低下させると，対称こまを経て非対称こまに至るが，その過程を群論的に表現すると，点群間の既約表現の相関である。たとえば，高い対称性の点群の3重縮重既約表現，たとえば，T_d 点群の T_1は，$C_{3\mathrm{v}}$ 点群では(3重縮重を維持できず) $\mathrm{A}_2+\mathrm{E}$ となる(＝分裂する)。さらに $C_{2\mathrm{v}}$ 点群になると E の2重縮重も維持できなくなり $\mathrm{A}_1+\mathrm{B}_1+\mathrm{B}_2$ になる[3]。したがって，回転準位の既約表現を決定するには相関表を準備しておけばよい。文献8に記載されている相関表を表3, 4に示す。表3は球こま(K_h 点群) → 線形分子($D_{\infty\mathrm{h}}$ 点群)の相関であり，表4は線形分子 → 対称こままたは非対称こまの相関に対応する。

はじめに，$J=1$ について考えよう。$J=1$ の球こま分子を $D_{\infty\mathrm{h}}$ 点群に変化させると，表3から $\Sigma_\mathrm{g}^+ + \Pi_\mathrm{g}$ が生じる。表4により $D_{\infty\mathrm{h}}$ 点群の Σ_g^+ は $K=0$ に，Π_g は $K=1$ にあたることがわかる。さらに分子を図2のように $C_{2\mathrm{v}}$ 点群に属する形に変形すると，$x=c$，$y=a$，$z=C_2=b$ になる。偏長こまとして表現する場合は，a 軸(y 軸)まわりの角運動量 K_a で表現するから，表4の $C_{2\mathrm{v}}$ の y の列の既約表現になる。したがって，$K_a=0$ (奇数 J)は B_1に，$K_a=1$ は $\mathrm{A}_2+\mathrm{B}_2$ となる(この偏長こまとしての準位の相関は図3に対応している)。一方，偏平こまとして表現する場合は，c 軸(x 軸)まわりの角運動量 K_c で表現するから，表4の $C_{2\mathrm{v}}$ の x の列の既約表現を見ればよい。したがって，$K_c=0$ (奇数 J)は B_2に，$K_c=1$ は $\mathrm{A}_2+\mathrm{B}_1$ になる。偏長こまとして

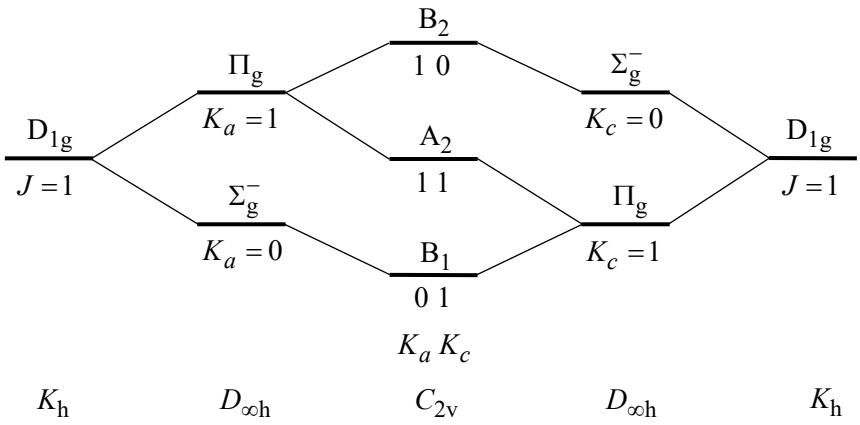


図11. 回転準位 $J=1$ の点群間の既約表現の相関

[1] 中央という意味ではなく偏長と偏平の間(のどこか)という意味である。

[2] 量子論的に表現すると，非対称こまの回転波動関数を表現するための基底関数として，偏長対称こまの固有関数を用いても，偏平対称こまの固有関数を用いてもよい，といえる。

[3] E がどう分裂するかは軸対応に依存する。

の K_a による相関と偏平こまとしての K_c による相関が明らかになったので，それぞれの相関を組み合わせて接続すると図11(左半分が偏長こま，右半分が偏平こま)になり，C_{2v} 点群での回転準位の既約表現が得られる。なお，偏長こま側(左)では K_a とともにエネルギーが増加し，偏平側(右)では K_c とともにエネルギーが低下することに注意する[1]。$J=2$ について描いたものが図12である。

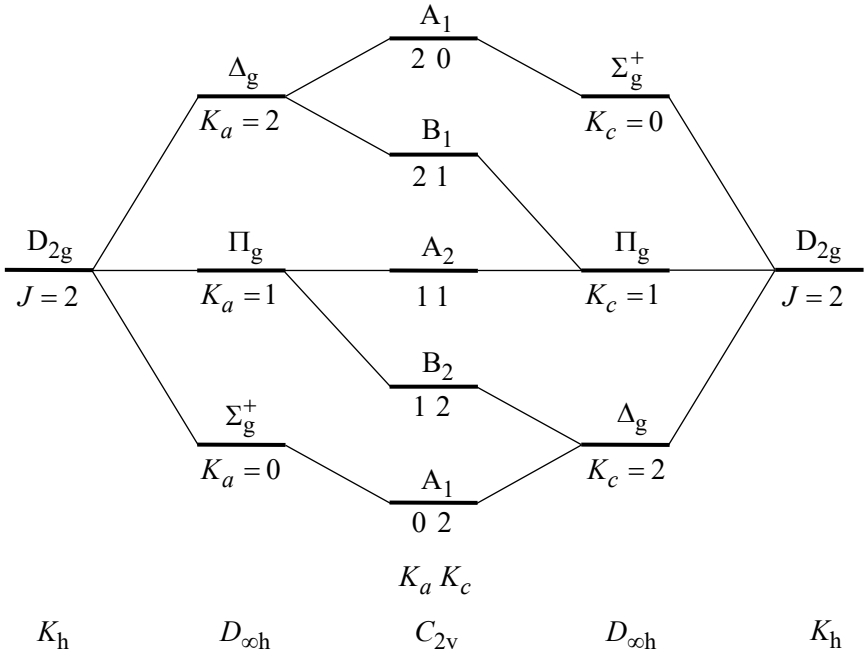


図12. 回転準位 $J=2$ の点群間の既約表現の相関

表3. 球こま分子(K_h 点群)と線形分子($D_{\infty h}$ 点群)の回転準位の既約表現の相関

J	K_h	$D_{\infty h}$
0	$D_{0g} \equiv S_g$	Σ_g^+
1	$D_{1g} \equiv P_g$	$\Sigma_g^- + \Pi_g$
2	$D_{2g} \equiv D_g$	$\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$
3	$D_{3g} \equiv F_g$	$\Sigma_g^- + \Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$
4	$D_{4g} \equiv G_g$	$\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g + \Phi_g + \Gamma_g$

[1] 偏長(対称)こまと偏平(対称)こまの回転エネルギーはそれぞれ次式で表される($A > B > C$)。
(偏長) $BJ(J+1)+(A-B)K_a^2$
(偏平) $BJ(J+1)+(C-B)K_c^2$

表4. 球こま分子，線形分子，対称こま分子および非対称こま分子の回転準位の既約表現の相関

K	$D_{\infty h}$	D_6	D_4	D_{3h}	C_{3v}	D_{2d}	D_2			C_{2v}		
							z	y	x	z	y	x
0 (偶数 J)	Σ_g^+	A_1	A_1	A_1'	A_1	A_1	A	A	A	A_1	A_1	A_1
0 (奇数 J)	Σ_g^-	A_2	A_2	A_2'	A_2	A_2	B_1	B_2	B_3	A_2	B_1	B_2
1	Π_g	E_1	E	E″	E	E	$B_2 + B_3$	$B_1 + B_3$	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
2	Δ_g	E_2	$B_1 + B_2$	E′	E	$B_1 + B_2$	$A + B_1$	$A + B_2$	$A + B_3$	$A_1 + A_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$
3	Φ_g	$B_1 + B_2$	E	$A_1'' + A_2''$	$A_1 + A_2$	E	$B_2 + B_3$	$B_1 + B_3$	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_1$
4	Γ_g	E_2	$A_1 + A_2$	E′	E	$A_1 + A_2$	$A + B_1$	$A + B_2$	$A + B_3$	$A_1 + A_2$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$

1. K は偏長対称こまの K_a および偏平対称こまの K_c に対応する。
2. D_2, C_{2v} 点群については，x, y, z から figure axis に一致する軸を選択する。
3. $C_6, C_4, C_{3h}, C_3, C_2$ 点群については $D_6, D_4, D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}$ 点群の既約表現 A および B の下付添字 $_1$ と $_2$ を削除する。
4. D_3 点群については D_{3h} 点群の ′ および ″ を削除する。
5. $D_{6h}, C_{6h}, D_{4h}, C_{4h}, D_{3d}, D_{2h}, C_{2h}$ については $D_6, C_6, D_4, C_4, D_3, D_2, C_2$ 点群の既約表現に下付添字 $_g$ を付ける。
6. C_{6v}, C_{4v} 点群についてはそれぞれ D_6, D_4 点群と同じ。

付録2. 線形分子と非線形分子の振動モード

N 原子分子の運動自由度の数は，線形構造の場合，並進3, 回転2, 振動 $3N-5$ であるが，非線形構造では並進3, 回転3, 振動 $3N-6$ であるから，線形から非線形に構造が変化すると，振動自由度の1つが回転自由度に変わることになる。また，線形構造には縮重振動が存在するが非線形構造の非対称こまには縮重振動は存在しないので，当然ながら，線形構造と非線形構造の振動モードは1対1に対応しない。

典型例として，A–B–A 型線形分子($D_{\infty h}$ 点群)と非線形分子(C_{2v} 点群)の振動モードを図13に示す。$N=3$ であるから，線形構造では4個の振動自由度がある。そのうち2つは同じ振動数をもつ縮重振動に属するから，振動モードは3つになる。一方，非線形分子の振動自由度は3つであり，すべて無縮重振動であるから振動モードの数も3である。$D_{\infty h}$ 点群と C_{2v} 点群の既約表現の相関は表1および2に示されており，軸対応 $z \to y$ により，振動モードの既約表現の相関は

$$\sigma_g^+ \to a_1 \tag{47}$$

$$\sigma_u^+ \to b_2 \tag{48}$$

$$\pi_u \to a_1 + b_1 \tag{49}$$

となる[1]。線形構造の $\nu_1(\sigma_g^+)$ と $\nu_2(\sigma_u^+)$ は，それぞれ非線形構造の $\nu_1(a_1)$ と $\nu_3(b_2)$ に対応して

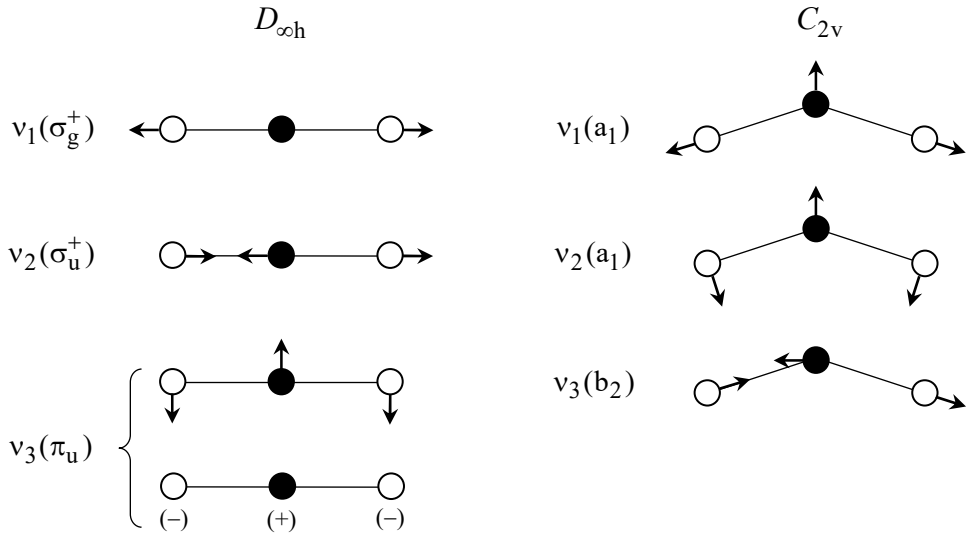


図13. 線形3原子分子($D_{\infty h}$ 点群)と非線形3原子分子(C_{2v} 点群)の振動モード

[1] 分光学の慣習に従って，振動モードの既約表現は小文字ギリシャ文字で記す。

おり[1]，線形構造の $\nu_3(\pi_u)$ から生じる a_1振動は非線形構造の $\nu_2(a_1)$ に対応している。しかし，線形構造の $\nu_3(\pi_u)$ から生じる b_1振動は C_{2v} 点群にはない。これは，線形分子で縮重している変角振動の2つの自由度のうちの1つが非線形構造では分子回転に変わるからである。C_{2v} 点群での3種の回転の既約表現は $R_x : B_2$，$R_y : B_1$，$R_z : A_2$ であるから，式(49)の b_1は y 軸まわりの回転にあたる。$D_{\infty h}$ 点群の $\nu_3(\pi_u)$ モードの下の図を紙面内で折り曲げて非線形にすると y 軸まわりの回転が生じる[2]ことがわかる。

次に，A–B–B–A 型分子の場合について線形構造と非線形構造の振動モードの対応を見てみよう。A–B–B–A 型線形分子($D_{\infty h}$ 点群)と trans 型非線形分子(C_{2h} 点群)の振動モードを図14

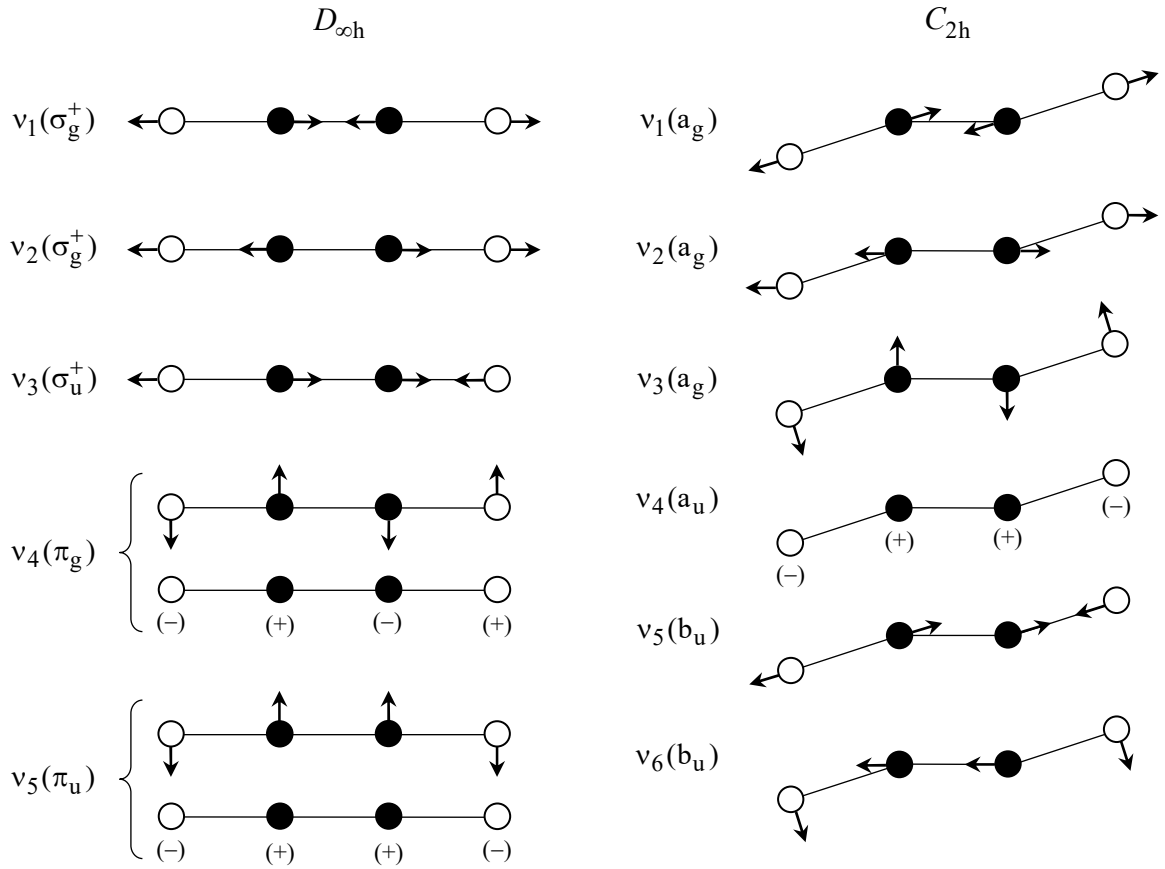


図14. 線形4原子分子($D_{\infty h}$ 点群)と非線形4原子分子(C_{2h} 点群)の振動モード

[1] 文献16の表15.6-6(XY_2 二等辺三角形分子(対称性 C_{2v})の振動)では ν_3 モードの既約表現が B_1 と書かれている。これは，Mulliken による文献12以前は非線形非線形 XY_2 型分子の y 軸を分子面に垂直方向にとる慣習があった名残であり，特に，赤外スペクトル観測の分野では古い慣習が残っている場合がある(混乱を招かないためにも，古い慣習には従わず，文献12のルールを採用すべきである)。Herzberg の文献2は古い慣習で書かれているが，文献3は文献12に従った軸設定で書かれているので(例：Fig. 53, 144, 145など)，対応に混乱しないように注意する必要がある。

[2] $D_{\infty h}$ 点群の $\nu_3(\pi_u)$ モードの上の図を紙面に垂直な面内で折り曲げても y 軸まわりの回転が生じる。

表5. $D_{\infty h}$ 点群と C_{2h}，C_s 点群の既約表現の相関

$D_{\infty h}$	C_{2h}		C_s	
	$z \to z$	$z \to x, y$	$\sigma_h \to \sigma$	$\sigma_v \to \sigma$
Σ_g^+	A_g	A_g	A'	A'
Σ_u^+	A_u	B_u	A''	A'
Σ_g^-	A_g	B_g	A'	A''
Σ_u^-	A_u	A_u	A''	A''
Π_g	$2B_g$	$A_g + B_g$	$2A'$	$A' + A''$
Π_u	$2B_u$	$A_u + B_u$	$2A''$	$A' + A''$

に示す。線形構造では振動自由度の数は $3N-5=7$ であるが，2重縮重振動が2つあるので，正味5個の振動モードがある。非線形構造では $3N-6=6$ 個の振動自由度があり，すべて無縮重振動モードである。$D_{\infty h}$ 点群と C_{2h} 点群の既約表現の相関は表5に示されており，軸対応は $z \to x, y$ であるから[1]，振動モードの既約表現の相関は

$$\sigma_g^+ \to a_g \tag{50}$$

$$\sigma_u^+ \to b_u \tag{51}$$

$$\pi_g \to a_g + b_g \tag{52}$$

$$\pi_u \to a_u + b_u \tag{53}$$

となる。ν_1同士とν_2同士はほぼ1対1に対応している。線形構造の $\nu_3(\sigma_u^+)$ は振動変位から見て非線形構造の $\nu_5(b_u)$ にかなり近い[2]。線形構造の $\nu_4(\pi_g)$ から生じる b_g 振動は C_{2h} 点群にはない。C_{2h} 点群の b_g は R_x, R_y にあたるので，$\nu_4(\pi_g)$ で縮重している2つの振動自由度のうちの1つが，非線形構造になると分子面内の軸での回転に変わることがわかる。線形構造の $\nu_4(\pi_g)$ から生じる a_g の振動は非線形構造の $\nu_3(a_g)$ の振動変位に近い。$\nu_5(\pi_u)$ から生じる a_u の振動は非線形構造の $\nu_4(a_u)$ に相関している。線形構造の $\nu_5(\pi_u)$ から生じる b_u の振動は非線形構造の $\nu_6(b_u)$ と相関が強そうである。

多原子分子の振電遷移を示す際に「$\nu_i{}^{v'}_{v''}$」型の記号が使われる場合が多い。ν_i は振動モードを表し，右下付添字は下位振動準位，右上付添字は上位振動準位を表す。たとえば，2_2^3 は $v_2' = 3 \leftrightarrow v_2'' = 2$ を表す。また，複数の振動モードが関与する場合は $2_2^3 3_1^2$ のように書く。

[1] 図13の C_{2h} 点群の構造の z 軸(＝C_2 軸)は分子面に垂直方向である(したがって，x, y 軸は分子面内にある)。

[2] 線形構造と非線形構造の振動モードが1対1に対応するとは限らない。同じ既約表現の振動モードは混ざりあえるから，2対2のような対応も起こりうる。

$v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ は 0_0^0 と表す。なお，図14に示した構造を有する分子の bent–linear 遷移においては(例：H–C≡C–H)，$v_3' = m \leftarrow v_4'' = n$ を「V_n^m」で表記する場合がある[1]。また，上位・下位準位の figure axis 方向の角運動量量子数を「K_i^j」で表す場合もある。たとえば，$K' = 1 \leftrightarrow l'' = 0$ は K_0^1 と表される。H–C≡C–H の $\tilde{\mathrm{A}}\,^1\mathrm{A_u} - \tilde{\mathrm{X}}\,^1\Sigma_g^+$ 遷移では，$(v_2' = 1, v_3' = 2, K' = 1) \leftrightarrow (v_2'' = 0, v_3'' = 0, l_4'' = 0)$ 遷移を $2_0^1 V_0^2 K_0^1$ と表記することが多い。

[1] 電子遷移スペクトルの振動構造に $\nu_3'(a_g)$ と $\nu_4''(\pi_g)$ による広い波長域の progression が現れることが多い。ν_3' と ν_4'' は振動モードの番号は異なるが，振動変位は酷似している(図14)。記号「V_n^m」を提案したのは文献15である。

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 of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1945. (現行版：G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 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. 山﨑勝義「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
7. 山﨑勝義「核交換操作と核スピン統計」漁火書店 http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref22_nuc_stat.pdf
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)[1]
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.
12. R. S. Mulliken, Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955). (DOI: 10.1063/1.1740655)
13. P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 4th ed., Oxford University Press, New York, 2020.
14. 山﨑勝義「発光スペクトル強度と励起分子数の関係」漁火書店 http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref11_emission.pdf

[1] 文献8の訂正箇所：著者住所 (誤) Z-nocho → (正) 2-nocho，(誤) $J+1$ (p. 574右カラム) → (正) $2J+1$

15. J. K. G. Watson, M. Herman, J. C. Van Craen, R. Colin, The $\tilde{A} - \tilde{X}$ Band System of Acetylene. Analysis of Long-Wavelength Band, and Vibration–Rotation Constants for the Levels $n\nu_4''(n = 0-4)$, $n\nu_3'(n = 0-3)$, and $\nu_2' + n\nu_3'(n = 0-2)$, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 101 (1982). (DOI: 10.1016/0022-2852(82)90242-9)

16. 日本化学会 編「化学便覧 基礎編」改訂6版，第15章(分光学的性質), 2021年.

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[1]。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_2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。分光学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。

[1] 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
2025年　 5月 18日　　第3版第4刷
2025年　 7月 20日　　第4版第1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