

分子科学アーカイブス

AC0006

置換 - 反転群と分子内大振幅振動

大橋信喜美 著

公開日	2007年 11月 30日	第1版
	2009年 6月 11日	第2版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(edit-office@j-molsci.jp) で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

著者紹介

大橋信喜美 (おおはし のぶきみ)

所属： 金沢大学名誉教授

専門分野： 分子分光學

「置換 反転群と分子内大振幅振動」 における訂正

訂 正 箇 所		訂正内容
表紙の次のページ		目次を挿入
1 ページ		続編の内容に関する記述を削除
6 ページ	式[4.1]の後	χ, θ, ϕ の定義に対する文言を改訂
8 ページ	式[4.6]	$\pi-\chi$ の後の余分な, を削除
9 ページ	式[4.11]の 1 行前 式[4.11] 式[4.12]の 1 行前 式[4.12]	G を T に、 α を Γ に変更
11 ページ	表 4.2 の直下	[4,10]を[4,11]に、[4,11]を[4,12]に訂正
11 ページ	式[4.15]	G を T に変更
11 ページ	式[4.16]	G を T に変更
13 ページ	式[4.20]の 2 行前	NH3 をNH ₃ に訂正
14 ページ	式[4.25]の 2 行後の式	式番号[4.25]を削除し、[4.26]に訂正
15 ページ	二つ目の[4.27]	式番号を[4.28]に訂正
15 ページ	式番号[4.28]	式番号を[4.29]に訂正
15 ページ	式[4.30]	1 行目の最後の $ 1\rangle$ を $ 2\rangle$ に訂正
16 ページ	式[4.32]の 2 行後	[4.27]を[4.28]に訂正
22 ページ	式[6.6]	$\langle 1 h_j 1\rangle_{new}$ の後に- を入れる
33 ページ	8. メチル基内部回転...の節の 10 行目	tuuneling matr x を tunneling matrix に訂正
42 ページ	表 8.5 の 2 行後	[8.33], [8.34]を[8.32], [8.33]に訂正

(ページは改訂版におけるものである)

置換 反転群と分子内大振幅振動

金沢大学名誉教授 大橋 信喜美

目 次

はじめに	1
1. ハミルトニアンを不変に保つ変換（操作）の集合	1
2. 置換 反転群 (Permutation-Inversion Group, 略して, PI group)とは	3
3. 具体例 ホスフィン PH_3 および アンモニア NH_3	5
4. (振動) 回転波動関数の対称性と核スピン統計重率	6
5. 遷移の選択則 (selection rule)	18
6. アンモニア (NH_3) の大振幅振動 回転エネルギー表式	20
7. メチル基の内部回転問題	24
8. メチル基内部回転を有する分子の高分解スペクトル解析のための tunneling matrix formalism	33
9. 補足	44

続編の目次

1. ヒドラジ(N_2H_4)の大振幅振動 回転問題 double group of permutation-inversion group の導入	
2. $(\text{HF})_2$ の内部回転に対する群論的考察	
3. IAM-like method developed by J. T. Hougen	
4. メチル基内部回転問題の extended permutation-inversion group を用いた取り扱い	

はじめに

対称性という観点から分子の運動を記述するために「群論」が用いられる。平衡状態の分子の形状に着目して、「点群」が分子分光學に導入されたことは広く知られているところである。分子の中には大振幅振動と呼ばれる複数の同等な平衡配置の間を行き来するような運動を行うものがある。このような場合をも扱えるような「群論」として、1960年に H. C. Longuet-Higgins により導入されたのが「置換 反転群」である (Mol. Phys. 6, 445-460 (1963))。この「置換 反転群」に関して詳しく述べられた著書としては、Philip R. Bunker and Per Jensen により著された “Molecular symmetry and spectroscopy” があることは高分解能分子分光學研究者にはよく知られている。本稿は短いものではあるが、J. T. Hougen との共同研究を通して大振幅振動を行う分子の高分解能スペクトルのためのフォーマリズム構築とその解析に携わってきた者として、置換 反転群の有用性への理解が、高分解能分子分光學研究を目指す人の間に、さらに広まることを念じて著したものである。

本稿では NH_3 の反転運動及びメチル基の内部回転運動という基本的な分子内大振幅振動を取り上げて置換 反転群を説明し、併せて tunneling matrix formalism という手法について述べる。複数の分子内大振幅運動を有する系での置換 反転群の取り扱いや、tunneling matrix method をさらに発展させた手法についての話は続編に譲ることとする。

なお、本稿では、群の定義、表現、既約表現、表現の基底のような群論の基本的な概念についての知識を有するものとの前提で話を進める。

1. ハミルトニアンを不変に保つ変換 (操作) の集合

最初に、「エネルギー固有関数がハミルトニアンを不変に保つ変換操作の集合からなる群の既約表現の基底である」ことを述べておく。

シュレディンガー方程式

$$H\Psi = E\Psi \quad [1.1]$$

の解の中で、たとえば、エネルギー固有値が W で 2 重に縮退した状態 Φ_1, Φ_2 を考えよう。

$$\begin{aligned} H\Phi_1 &= W\Phi_1, \\ H\Phi_2 &= W\Phi_2 \end{aligned} \quad [1.2]$$

である。[1.2]の両辺に左からハミルトニアン H を不変に保つ変換操作の一つ T を作用させると、 T は H を素通りする、すなわち $TH = HT$

であるので、

$$\begin{aligned} HT\Phi_1 &= WT\Phi_1, \\ HT\Phi_2 &= WT\Phi_2 \end{aligned} \quad [1.4]$$

となり、 $T\Phi_1, T\Phi_2$ もエネルギー固有値 W を有することを示す。したがって

$$\begin{aligned} T\Phi_1 &= c_{11}\Phi_1 + c_{12}\Phi_2 \\ T\Phi_2 &= c_{21}\Phi_1 + c_{22}\Phi_2 \end{aligned} \quad (c_{11}, c_{12}, \dots \text{は定数}) \quad [1.5]$$

と表され、 Φ_1, Φ_2 がハミルトニアンを不変に保つ変換操作の集合からなる群の既約表現の基底であることを示す。

上に述べたことを一般的に表現すれば、「一つのエネルギー準位に属する固有関数はハミルトニアンを不変に保つ変換操作の集合からなる群の既約表現の基底である」となる。

(ただし、この場合の縮重は、縁もゆかりもない状態がたまたま偶然に数値的に同じエネルギーを有するという偶然縮重ではないものとする。)

自由な空間 (= 外場のない空間) 中の孤立分子に対するハミルトニアンは次のように表される。

$$H = -\frac{1}{2m_e} \sum_k \left(-\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Q}_k^2} \right) + \sum_i \left(-\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} \right) + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} + (\text{電子スピン, 核スピンを含む項}) \quad [1.6]$$

ここに、 \mathbf{Q}_k ($k = 1, 2, 3, \dots$), \mathbf{R}_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) は、それぞれ、電子および原子核の空間固定座標系における位置ベクトル、 V_{ee}, V_{ne}, V_{nn} はそれぞれ電子-電子、電子-原子核、原子核-原子核の間のクーロン相互作用を表す項である。

孤立分子に対するハミルトニアン [1.6] は次のような変換に対して不変である。

- (i) 分子中のすべての粒子 (電子・原子核) の位置座標の空間の任意の方向への任意の大きさの平行移動 (空間の一様性にもとづく)。
- (ii) 分子中のすべての粒子 (電子・原子核) の位置座標およびスピンの空間中の任意の軸の周りの任意の角度の回転 (空間の等方性にもとづく)。
- (iii) 分子中のすべての粒子 (電子・原子核) の位置座標の空間反転。
- (iv) 分子中の同種原子核の位置座標およびスピンの置換。
- (v) 分子中の電子の位置座標およびスピンの置換。

(i) について考察してみよう。

座標軸を+x 軸方向に a だけ平行移動する操作 $T(a, x)$ を次式によって定義する。

$$T(a, x)F(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots) = F(x_1 + a, y_1, z_1; x_2 + a, y_2, z_2; \dots) \quad [1.7]$$

$a = \Delta x$ (無限小) であるとき

$$T(\Delta x, x)F(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots) = \left[1 + \Delta x \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right] F(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots) \quad [1.8]$$

を得る。

$$p_{x_i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \quad [1.9]$$

であることに注意して

$$P_x = \sum_i p_{x_i} \quad [1.10]$$

と置くと、[1.8]より

$$T(\Delta x, x)F(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots) = \left[1 + i\Delta x \frac{P_x}{\hbar} \right] F(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots) \quad [1.11]$$

を得る。有限の平行移動に対しては

$$T(a, x)F(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots) = \exp \left[ia \frac{P_x}{\hbar} \right] F(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots) \quad [1.12]$$

となる。従って、ハミルトニアンが操作(i)のもとで不変であるときは、系の併進運動量が保存されることを意味する。我々が興味あるのは、主として分子の内部運動の状態であるので、併進運動量についてはこれより先は触れないこととする。

(ii) について：

群論の物理学への応用に関する多くの書物の中の「回転群」の項で詳しく述べられているように回転操作は角運動量演算子を用いて表される。従って、ハミルトニアンが座標軸の回転に対して不変であるときは、「エネルギー固有関数は、同時に、角運動量 J^2 および J_z (空間固定座標系 Z 成分) の固有関数でもある」ことを意味する。

2. 置換 反転群 (Permutation-Inversion Group, 略して, PI group) とは

前節(1)に記した(i)-(v)の変換操作の中、分子の(振動)回転スペクトルと分子内大振幅振動とについての以下の議論に関連する変換操作は(iii)と(iv)である。先ずはじめに、この(iii)と(iv)に記したすべての変換操作の集合を置換 反転群というのではないことを注意しておこう。1963年英国の理論物理学者 Longuet-Higgins が提唱した置換 反転群とは以下のようなものである。

置換 反転群の定義を簡潔に述べるため、前節に記した(iii),(iv)の変換操作を次のような記号で表すこととしよう。

{P}: 分子内の同種原子核の間の位置座標およびスピンの置換 (恒等操作 E を含む)

E*: 分子内のすべての粒子(電子・原子核)の位置座標の空間反転

{P*}: $P^* = E^*P = PE^*$

置換 反転群: {P,P*}の変換操作の中で、観測時間中に実際に起きる運動に対応する操作(feasible operation)の集号からなる群を置換 反転群(permutation-inversion group, 略して PI group) と称する。観測されるスペクトルは観測時間中に起きている運動のみを反映しており、観測時間中に起きていない運動に対応する変換操作を考えても意味がないというわけである。

Longuet-Higgins が提唱した置換 反転群に対し、分子の形(正確には平衡状態での分子の形)が有する対称性に深く結びつけて用いられてきた群が点群である。分子分光学研究の中には、点群を用いて議論を展開する人も多く見られるが、大振幅振動を有しない半剛体分子(以後、普通の分子と呼ぶ)を取り扱う場合でも、波動関数の変換性などを正しく理解する際には、置換 反転群を用いての記述が明快であると考えられるゆえ、本稿では、置換 反転群の言葉で話を進めてゆくこととする。

置換 反転群の変換操作を明確に定義することから始めよう。

置換 反転群の変換操作の中、置換操作は(12)や(123)のように記し、次のように定義する。

$$(12)F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) = F(\mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots)$$

$$(123)F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) = F(\mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \mathbf{R}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots)$$

$$(23)F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) = F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots)$$

$$\begin{aligned} (12)(23)F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) &= (12)F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) \\ &= F(\mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \mathbf{R}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) \\ &= (123)F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) \end{aligned}$$

[2.1]

ここで、 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots$ は原子核 1, 2, 3, ... の空間固定座標系における位置座標を示し、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$ は原子核 1, 2, 3, ... のスピンを表し、 $\mathbf{Q}_k, \sigma_k (k=1, 2, \dots)$ は電子の位置座標および電子スピンを表す。 F はオペレータまたは関数である。

[2.1] に示された置換操作の定義は、Bunker and Per Jensen の本での定義と異なるが、ここでは Jon T. Hougen により用いられた定義に従う。

反転操作 E^* は次のように定義される。

$$E^* F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) = F(-\mathbf{R}_1, \sigma_1; -\mathbf{R}_2, \sigma_2; -\mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; -\mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) \quad [2.2]$$

置換操作と反転操作が組み合わされたもの、例えば $E^*(12) = (12)E^* \equiv (12)^*$ は

$$(12)^* F(\mathbf{R}_1, \sigma_1; \mathbf{R}_2, \sigma_2; \mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) = F(-\mathbf{R}_2, \sigma_2; -\mathbf{R}_1, \sigma_1; -\mathbf{R}_3, \sigma_3; \dots; -\mathbf{Q}_k, \sigma_k; \dots) \quad [2.3]$$

となる。

3個の粒子（原子核）がある場合について、上のように定義される置換 反転操作を図で表してみよう。

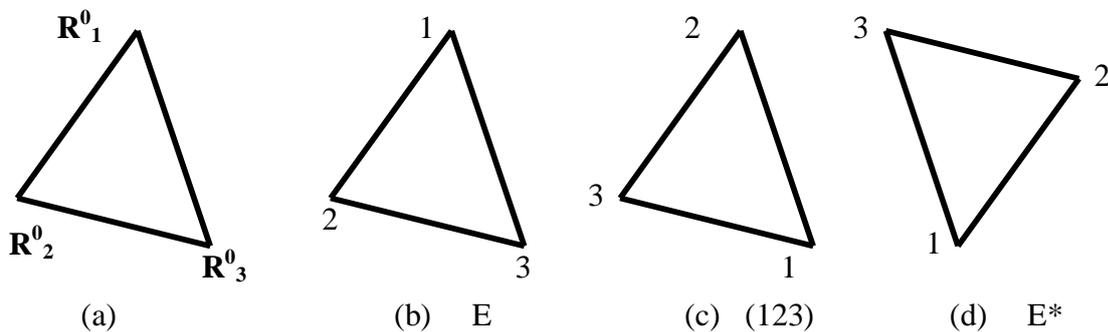


図 2.1

図 2.1 において、(a) は空間中の 3 個の固定点 $\mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0, \mathbf{R}_3^0$ を示し、(b) は粒子 1, 2, 3 がそれぞれ固定点 $\mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0, \mathbf{R}_3^0$ (の近傍) にあることを示す。(b) に恒等変換 E を対応させるとすると、(c) は (123) に、(d) は E^* に対応することとなる。対応する波動関数は、たとえば、次の式のように表せることから、置換 反転操作に対応する図が上のようになることが、理解できるであろう。

$$(b) \quad \psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \exp[-a(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_1^0)^2] \exp[-a(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_2^0)^2] \exp[-a(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_3^0)^2] \quad (a > 0)$$

$$(c) \quad (123)\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \psi(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_1) \\ = \exp[-a(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1^0)^2] \exp[-a(\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_2^0)^2] \exp[-a(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3^0)^2]$$

$$(d) \quad E^*\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \psi(-\mathbf{R}_1, -\mathbf{R}_2, -\mathbf{R}_3) \\ = \exp[-a(-\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_1^0)^2] \exp[-a(-\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_2^0)^2] \exp[-a(-\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_3^0)^2]$$

[2.4]

3. 具体例 ホスフィン PH_3 および アンモニア NH_3

普通の分子である PH_3 は点群 C_{3v} に属する。それに対して、floppy な分子である NH_3 は umbrella motion あるいは inversion motion と呼ばれる大振幅運動を通して、二つの平衡配置 (C_{3v} に属する) の間を (観測時間中に) 行き来する。この二つの場合を対比して述べよう。

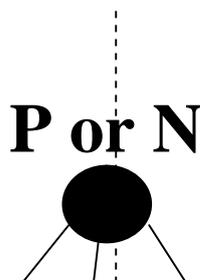


図 3.1

z

PH₃, NH₃ とともに、同種原子核は水素原子核である。PH₃ あるいは NH₃ の中の 3 個の水素原子核を区別するため図のように 1,2,3 とする。このように、定めたいえで、feasible operation はそれぞれ次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \text{PH}_3 &: E, (123), (132), (12)^*, (23)^*, (13)^* \\
 \text{NH}_3 &: E, (123), (132), (12), (23), (13), E^*, (123)^*, (132)^*, (12)^*, (23)^*, (13)^*
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

PH₃ と NH₃ とで feasible な置換 反転操作が異なるのは、観測時間中に起きる分子の内部運動に違いがあるからである。

PH₃ では、分子の全体回転および平衡配置近傍での原子核の微小振動だけが feasible motion であるのに対して、NH₃ では、これらに加えて、umbrella motion (上の図で N 原子が H₃ 面をすり抜ける運動と考えてよい) という大振幅運動が feasible motion である。(12), (23), (13) が表す二つの水素原子核の位置の互換は全体回転と平衡配置近傍での微小振動のみが feasible である場合には絶対に起こりえないことは容易に理解できよう。

PH₃ に対する PI 群を G₆ (元の数 6 個) と名づけ、NH₃ に対するものを G₁₂ (元の数 12 個) と名づける。それぞれの群の構造、とくに、類 (class) と既約表現について簡単に述べておく。

群を構成する要素 (= 元) の間の積の表をつくることにより、PI 群 G₆ は点群 C_{3v} に同型で (isomorphic)、G₁₂ は点群 D_{3h} に isomorphic であることがわかる。点群については、古くから詳しく調べられているので、その結果を利用する。

PI 群 G₆ の類 (class) と既約表現の指標 (character) を下の表 3.1 に掲げる。

表 3.1 PI 群 G₆ の類と既約表現とその指標

類	E	(123), (132)	(12)*, (23)*, (13)*
指標			
既約表現			

A ₁	1	1	1
A ₂	1	1	-1
E	2	-1	0

類の数 3 = 既約表現の数 3 である事に注意。

次に、PI 群 G₁₂ の類 (class) と既約表現の指標 (character) を下の表 3.2 に掲げる。

表 3.2 PI 群 G₁₂ の類と既約表現とその指標

類 指標 既約表現	E	(123) (132)	(12)* (23)* (13)*	E*	(123)* (132)*	(12) (23) (13)
A ₁ '	1	1	1	1	1	1
A ₂ '	1	1	-1	1	1	-1
A ₁ ''	1	1	-1	-1	-1	1
A ₂ ''	1	1	1	-1	-1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
E''	2	-1	0	-2	1	0

類の数 6 = 既約表現の数 6 である事に注意。

4. (振動) 回転波動関数の対称性と核スピン統計重率

引き続き PH₃ および NH₃ の場合につき、波動関数の変換について考えてみよう。言うまでも無い事ではあるが、PH₃ および NH₃ のハミルトニアンは、それぞれ、G₆ 群あるいは G₁₂ 群の変換操作のもとで不変である。

さて、分子の波動関数の変換性を考えるためには、先ず、これを記述する座標変数の変数分離が必要である。分子の運動を並進、回転、電子の運動、原子核の振動運動に分離して捉えるというモデルを座標変数に適用すれば以下のように表されよう。

$\mathbf{R}_i, \mathbf{Q}_k$ を、それぞれ、 i 番目の原子核、 k 番目の電子の空間固定座標系における位置ベクトルとすると

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)[\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_i] \quad [4.1]$$

$$\mathbf{Q}_k = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)\mathbf{q}_k$$

ここで、

\mathbf{R} : $\mathbf{R} = \sum_i m_i \mathbf{R}_i$ で、原子核系の重心の位置ベクトル

χ, ϑ, ϕ : 分子固定座標系と空間固定座標系との間の関係を示す角で、分子の回転波動関数を記述する変数、本稿では下記の式[4.2]で示される Wilson, Decius, Cross*により与えられた定義を採用する、Euler の定義とは異なるがオイラ一角と呼ぶこととする

(*Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, N. Y. (1955))

\mathbf{a}_i : 平衡配置での i 番目の原子核の分子固定座標系における位置ベクトル

(PH₃ の場合)

i 番目の原子核の reference axis system における位置ベクトルで、大振幅振動における運動の道筋に依存する (NH₃ の場合)

\mathbf{r}_i : i 番目の原子核の \mathbf{a}_i からの微小変位ベクトル (微小振動を表す) である。

PH₃ の場合に \mathbf{a}_i は、すべての i について、分子固定座標系に対する定ベクトルであるが、NH₃ の場合には \mathbf{a}_i の中のある i に対するものは大振幅振動 (umbrella motion) に伴って大きく変位するベクトルである。後者の場合、 \mathbf{a}_i を reference position と称し、これを記述するために用いられる座標系を reference axis system と呼ぶ。この reference axis system は、普通の分子 (PH₃) の場合の分子固定座標系に対応するものであり、大振幅振動が存在する分子の併進運動と全体回転はこの axis system の空間固定座標系に対する運動として表される。

[4.1] の右辺に現れる $S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)$ は次式で与えられる 3x3 行列である。

$$S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & \sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [4.2]$$

\mathbf{r}_i ($i = 1, 2, 3, P$ or N) の間には並進・回転運動の自由度を除くための拘束条件 (Eckart の条件)

$$\sum_{i=1,2,3,P \text{ or } N} m_i \mathbf{r}_i = 0, \quad \sum_{i=1,2,3,P \text{ or } N} m_i \mathbf{a}_i \times \mathbf{r}_i = 0 \quad [4.3]$$

が存在する。NH₃ の場合には、さらに、もう 1 つの拘束条件が加わるが、これについては後に述べる。本稿では、原子核の微小運動について述べることは主眼ではないので、拘束条件については詳しく触れないこととする。

次に、PH₃ と NH₃ の場合を別々に、具体的に扱う。

(i) PH₃ の場合

平衡配置を示す \mathbf{a}_i は次式で与えられる。

$$\mathbf{a}_P = -\mathbf{A}$$

$$\mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} r_{PH} \sin \alpha \\ 0 \\ r_{PH} \cos \alpha \end{bmatrix} - \mathbf{A}, \quad \mathbf{a}_2 = S^{-1}\left(\frac{2\pi}{3}, 0, 0\right) \begin{bmatrix} r_{PH} \sin \alpha \\ 0 \\ r_{PH} \cos \alpha \end{bmatrix} - \mathbf{A}, \quad [4.4]$$

$$\mathbf{a}_3 = S^{-1}\left(\frac{4\pi}{3}, 0, 0\right) \begin{bmatrix} r_{PH} \sin \alpha \\ 0 \\ r_{PH} \cos \alpha \end{bmatrix} - \mathbf{A}$$

ここで、 α は図 3.1 に示した角度であり、

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{3m_H r_{PH} \cos \alpha}{m_P + 3m_H} \end{bmatrix}. \quad [4.5]$$

である。A は $\sum_{i=1,2,3,P} m_i \mathbf{a}_i = 0$ となるようにするために用いられている。

原子核の位置座標に対する表式[4.1]-[4.5]から、置換 反転群操作により変数 $\mathbf{R}, (\chi, \vartheta, \phi), \mathbf{r}_i (i=1,2,3, P); \mathbf{q}_k$ がどのように変換されるかが分かる。

G_6 群の変換操作は (123) および(23)*とこれらの間の積から成るので、これら二つの変換操作について調べれば十分である。この意味で、このような変換操作を generating operation と呼ぶ。

表 4.1 [4.1],[4-5]に現れる座標変数の G_6 群 generating operation での変換性

	\mathbf{R}	χ, ϑ, ϕ
(123)	\mathbf{R}	$\chi + \frac{2\pi}{3}, \vartheta, \phi$
(23)*	$-\mathbf{R}$	$\pi - \chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi$

	\mathbf{r}_P	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	\mathbf{r}_3	\mathbf{q}_k
(123)	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_P$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_2$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_3$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_1$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{q}_k$
(23)*	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_P =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_P$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_1 =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_1$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_3 =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_3$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_2 =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_2$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{q}_k =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{q}_k$

表 4.1 で示された変換が妥当であることは

$$S^{-1}(\chi + \frac{2\pi}{3}, \vartheta, \phi) = S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)S^{-1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0), \quad S^{-1}(\pi - \chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi) = S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)S^{-1}(0, \pi, 0),$$

$$S^{-1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{a}_P = \mathbf{a}_P, S^{-1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2, S^{-1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3, S^{-1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1,$$

$$S^{-1}(0, \pi, 0)\mathbf{a}_P = -\mathbf{a}_P, S^{-1}(0, \pi, 0)\mathbf{a}_1 = -\mathbf{a}_1, S^{-1}(0, \pi, 0)\mathbf{a}_2 = -\mathbf{a}_3, S^{-1}(0, \pi, 0)\mathbf{a}_3 = -\mathbf{a}_2,$$

に注意して、(123)[$\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_P; \mathbf{Q}_k$] = [$\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_P; \mathbf{Q}_k$]

および (23)*[$\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_P; \mathbf{Q}_k$] = [$-\mathbf{R}_1, -\mathbf{R}_3, -\mathbf{R}_2, -\mathbf{R}_P; -\mathbf{Q}_k$]

となることを導くことにより容易に確認されるであろう。

[問題] 表 4.1 の変換が妥当であることを示せ。

回転波動関数の対称性

表 4.1 から対称こま分子の回転波動関数に対する次の変換対称性を得る。

$$(123) | J, K, M \rangle = (123)\Phi_{KM}^J(\chi, \vartheta, \phi) = \Phi_{KM}^J(\chi + \frac{2\pi}{3}, \vartheta, \phi) = e^{i\frac{2K\pi}{3}} | J, K, M \rangle$$

$$(23)^* | J, K, M \rangle = (23)^*\Phi_{KM}^J(\chi, \vartheta, \phi) = \Phi_{KM}^J(\pi - \chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi) = (-1)^{J-K} | J, -K, M \rangle$$

[4.6]

$$[4.6] \text{では } \Phi_{KM}^J(\chi, \vartheta, \phi) = \Theta_{KM}^J(\vartheta)e^{iK\chi}e^{iM\phi},$$

[4.7]

$$\Theta_{KM}^J(\pi - \vartheta) = (-1)^{J-M} \Theta_{-K, M}^J(\vartheta)$$

[4.8]

が用いられている。

以下では、置換 反転群の変換操作に対する変換性とエネルギーに全く依存しない量子数 M は省く。

$K=0$ のときは、[4.6]から、

$$(123) |J,0\rangle = |J,0\rangle$$

$$(23)^* |J,0\rangle = (-1)^J |J,0\rangle$$

[4.9]

を得る。従って、 $|J,0\rangle$ は $J = \text{even}$ のときは、 A_1 対称性に属し（既約表現 A_1 の基底）、 $J = \text{odd}$ のときは A_2 対称性に属する。

また、 $K>0$ に対し

$$(123) \begin{bmatrix} |J,K\rangle \\ |J,-K\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i\frac{2K\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{2K\pi}{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |J,K\rangle \\ |J,-K\rangle \end{bmatrix}$$

[4.10]

$$(23)^* \begin{bmatrix} |J,K\rangle \\ |J,-K\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & (-1)^{J-K} \\ (-1)^{J-K} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |J,K\rangle \\ |J,-K\rangle \end{bmatrix}$$

となることから、 $|J,K\rangle, |J,-K\rangle$ （ただし $K \neq 3n > 0, n$ は正の整数）は 2次元既約表現 E 対称性に属することが分かる。

また、 $K = 3n > 0$ のときは

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|J,K\rangle + (-1)^{J-K} |J,-K\rangle) \quad \text{が } A_1 \text{ に属し、}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|J,K\rangle - (-1)^{J-K} |J,-K\rangle) \quad \text{が } A_2 \text{ に属することが分かる。}$$

核スピン統計重率

PH_3 を構成する H 原子核はそのスピン角運動量量子数が $\frac{1}{2}$ のフェルミ粒子である。従って、電子 振動 回転 核スピン波動関数（以後、全波動関数と呼ぶ）は、H 原子核の位置座標並びに核スピンの偶置換に対しては不変で、奇置換に対しては符号を変えるという要請を満たさなければならない。電子波動関数も原子核の位置に依存するので、同種原子核（この場合は H 原子核）の置換に対する変換性を考慮することが必要であるが、簡単のため、ここでは、如何なる置換 反転操作に対しても電子波動関数は不変であるとしよう。さらに、問題を簡単にするため、振動波動関数も置換 反転操作に対して不変である（すなわち A_1 対称性に属する）とする。

G_6 群の変換操作に対する回転波動関数の変換性については、すでに、上に述べたので、核スピン関数について考えてみよう。

この問題に入る前に、この問題のために役立つ群の既約表現と可約表現の指標の間に成り立つ関係について述べておく。

可約表現の指標を $\chi(T)$ 、既約表現の指標を $\chi^{(\Gamma)}(T)$ で表すとき、

$$\chi(T) = \sum_{\Gamma} n_{\Gamma} \chi^{(\Gamma)}(T) \quad [4.11]$$

（ここで、 n_{Γ} は 0 または正の整数）となることは、容易に分かるであろう。

群論の定理を用いることにより得られる n_{Γ} に対する次の式を証明なしで与えておく。

$$n_{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_T \chi^{(\Gamma)}(T) * \chi(T) \quad [4.12]$$

ここで g は群の位数（元の数）である。

これらの準備のもとに、PH₃分子の波動関数の原子核スピン部分について、とくに、そのG₆群対称操作に対する変換性について考察しよう。P原子核は分子中に1個しか含まれておらず、置換操作とは関係がないので、これについては考えないこととする。

スピン角運動量量子数 1/2 を有する三個のH原子核のそれぞれについての二つのスピン状態を $\alpha(i), \beta(i)$ [$i=1,2,3$] と表すこととしよう。このとき、3個のスピン関数の積が8個 ($2^3=8$) の異なるスピン関数を生ずることは容易に理解できよう。スピン関数は反転操作 E* に対して不変であることを考慮して、それら8個のスピン関数は、G₆群の generating operation に対して次のように変換されることが導かれる。

$$\begin{aligned}
 (123) \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\beta(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\beta(2)\beta(3) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \alpha(2)\alpha(3)\alpha(1) \\ \alpha(2)\alpha(3)\beta(1) \\ \alpha(2)\beta(3)\alpha(1) \\ \alpha(2)\beta(3)\beta(1) \\ \beta(2)\alpha(3)\alpha(1) \\ \beta(2)\alpha(3)\beta(1) \\ \beta(2)\beta(3)\alpha(1) \\ \beta(2)\beta(3)\beta(1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\beta(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\beta(2)\beta(3) \end{bmatrix} \\
 (23)^* \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\beta(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\beta(2)\beta(3) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(3)\alpha(2) \\ \alpha(1)\alpha(3)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(3)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(3)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(3)\alpha(2) \\ \beta(1)\alpha(3)\beta(2) \\ \beta(1)\beta(3)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(3)\beta(2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\beta(2)\beta(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) \\ \beta(1)\beta(2)\beta(3) \end{bmatrix} \quad [4.13]
 \end{aligned}$$

上の[4.12]の右辺に現れる 8x8 行列の転置行列が8個の核スピン関数を基底とする G₆群の表現行列である。本節の議論で重要な役割をする表現の指標（表現行列の対角和）は、変換操作に対して不変な核スピン関数の数に等しい ということが上の[4.12]から分かるであろう。従って、8個のスピン関数を基底とする表現の指標は下のように与えられることが分かる。

表 4.2 8個のスピン関数を基底とする可約表現 ($\Gamma_{\text{核スピン}}$) の指標

類 指標	E	(123), (132)	(12)*, (23)*, (13)*
既約表現			
A ₁	1	1	1
A ₂	1	1	-1
E	2	-1	0
可約表現 $\Gamma_{\text{核スピン}}$	8	2	4

表 4.2, [4.11], [4.12] ([4.12]は必ずしも用いなくてもよいが) から

$$\Gamma_{\text{核スピン}} = 4A_1 + 2E \quad [4.14]$$

を得る。

[問題] 表 4.2 の最後の行 (可約表現 $\Gamma_{\text{核スピン}}$ の指標) を導け。

[問題] [4.13]を示せ。

PH₃ の全波動関数は PI 群の既約表現 A₁ または A₂ に属さなければならないことから (何故か)、回転エネルギー・レベルの核スピン統計重率を求めることが出来るが、その導出を理解することに役立つ積表現という概念について簡単に述べておく。

[積表現とその指標]

群 G の二つの表現 $D^{(\alpha)}, D^{(\beta)}$ (既約表現とは限らない) を考え、その基底をそれぞれ $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{d_\alpha}$ および $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{d_\beta}$ とする。この二組の基底から $d_\alpha d_\beta$ 個の積 $\phi_i \psi_j$ を作るとこれは群 G の別の表現 $D^{(\alpha\beta)}$ の基底となる。

$$T\phi_i\psi_j = \sum_k \sum_m \phi_k D^{(\alpha)}_{ki} \psi_m D^{(\beta)}_{mj} = \sum_{k,m} \phi_k \psi_m D^{(\alpha)}_{ki} D^{(\beta)}_{mj} = \sum_{k,m} \phi_k \psi_m D^{(\alpha\beta)}_{km,ij} \quad [4.15]$$

(ここに、 $D^{(\alpha\beta)}_{km,ij} \equiv D^{(\alpha)}_{ki} D^{(\beta)}_{mj}$ である)

となるからである。この表現 $D^{(\alpha\beta)}$ を表現 $D^{(\alpha)}$ と表現 $D^{(\beta)}$ の積表現 (または直積表現) という。積表現の指標について次の式が成り立つ。

$$\chi^{(\alpha\beta)}(T) = \chi^{(\alpha)}(T)\chi^{(\beta)}(T) \quad [4.16]$$

下の表 4.3 に回転エネルギー・レベルの核スピン統計重率与える。ただし、電子波動関数および振動波動関数はともに A₁ 対称性に属するものとする。

表 4.3 PH₃ の回転状態の核スピン統計重率

	回転波動関数の 対称性 $\Gamma(\Phi_r)$	回転波動関数 x 核スピン波動関数 の対称性 $\Gamma(\Phi_r) \times \Gamma(\Phi_{ns})$	回転波動関数 x 核スピン波動関 数の許される対 称性	核スピン 統計重率
$ J=\text{even}, 0\rangle$	A ₁	4A ₁ +2E	4A ₁	4
$ J=\text{odd}, 0\rangle$	A ₂	4A ₂ +2E	4A ₂	4
$\frac{1}{\sqrt{2}}(J, K = 3n(> 0)\rangle + (-1)^{J-K} J, -K, \rangle)$	A ₁	4A ₁ +2E	4A ₁	4
$\frac{1}{\sqrt{2}}(J, K = 3n(> 0)\rangle - (-1)^{J-K} J, -K, M \rangle)$	A ₂	4A ₂ +2E	4A ₂	4
$ J, K \neq 3n \rangle$ $ J, -K \rangle$	E	2A ₁ +2A ₂ +6E	2A ₁ +2A ₂	4

[問題]表 4.3 の回転波動関数×核スピン波動関数の対称性 $\Gamma(\Phi_r) \times \Gamma(\Phi_{ns})$ の列を導け。

[問題] $K \neq 3n$ の場合の回転 核スピン波動関数が次のように与えられる事を確かめよ。

$$A_1 : |J, K \rangle ([\alpha\alpha\beta] + \varepsilon[\beta\alpha\alpha] + \varepsilon^*[\alpha\beta\alpha]) + (-1)^{J-K} |J, -K \rangle (\varepsilon^*[\alpha\alpha\beta] + \varepsilon[\beta\alpha\alpha] + [\alpha\beta\alpha])$$

$$A_1 : |J, K \rangle ([\beta\beta\alpha] + \varepsilon[\alpha\beta\beta] + \varepsilon^*[\beta\alpha\beta]) + (-1)^{J-K} |J, -K \rangle (\varepsilon^*[\beta\beta\alpha] + \varepsilon[\alpha\beta\beta] + [\beta\alpha\beta])$$

$$A_2 : |J, K \rangle ([\alpha\alpha\beta] + \varepsilon[\beta\alpha\alpha] + \varepsilon^*[\alpha\beta\alpha]) - (-1)^{J-K} |J, -K \rangle (\varepsilon^*[\alpha\alpha\beta] + \varepsilon[\beta\alpha\alpha] + [\alpha\beta\alpha])$$

$$A_2 : |J, K \rangle ([\beta\beta\alpha] + \varepsilon[\alpha\beta\beta] + \varepsilon^*[\beta\alpha\beta]) - (-1)^{J-K} |J, -K \rangle (\varepsilon^*[\beta\beta\alpha] + \varepsilon[\alpha\beta\beta] + [\beta\alpha\beta])$$

[4.17]

[4.16]で $\varepsilon = e^{i\frac{2K\pi}{3}}$, $[\alpha\alpha\beta] = \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ etc. であり、規格化定数は除いた。

(ii) NH₃ の場合

[4.3],[4.4]と同じような表式を、ここでは、NH₃ に対する reference configuration \mathbf{a}_i として次式に与える。

$$\mathbf{a}_N = -\mathbf{A}$$

$$\mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} r_{NH} \sin \alpha \\ 0 \\ r_{NH} \cos \alpha \end{bmatrix} - \mathbf{A}, \quad \mathbf{a}_2 = S^{-1} \left(\frac{2\pi}{3}, 0, 0 \right) \begin{bmatrix} r_{NH} \sin \alpha \\ 0 \\ r_{NH} \cos \alpha \end{bmatrix} - \mathbf{A}, \quad [4.18]$$

$$\mathbf{a}_3 = S^{-1} \left(\frac{4\pi}{3}, 0, 0 \right) \begin{bmatrix} r_{NH} \sin \alpha \\ 0 \\ r_{NH} \cos \alpha \end{bmatrix} - \mathbf{A}$$

ここで

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{3m_H r_{NH} \cos \alpha}{m_N + 3m_H} \end{bmatrix} \quad [4.19]$$

ただし、PH₃に対する場合の[4.4], [4.5]との違いは、NH₃が umbrella motion を行うことに
 対応して、も変数となる事である。変数 α は二つの平衡値

$$\alpha_{eq} = \alpha_0 \text{ or } \pi - \alpha_0 \quad [4.20]$$

を有する。

PH₃の場合と同様、[4.18]においても $\sum_{i=1,2,3,N} m_i \mathbf{a}_i = 0$ となるように[4.19]で定義されるベ

クトル \mathbf{A} が用いられている。

umbrella motion という大振幅振動を有する NH₃ の場合、原子核の微小振動変位 $\mathbf{r}_i (i = 1, 2, 3, N)$ に対する拘束条件として、[4.3]に加えてさらに、

$$\sum_{i=1,2,3,N} m_i [\partial \mathbf{a}_i / \partial \alpha] \cdot \mathbf{r}_i = 0 \quad [4.21]$$

を付け加える。([4.21]は、微小振動変位 \mathbf{r}_i は変数 α で表される大振幅振動の運動経路上の
 微小変分に垂直である ことを意味する。)

下の表 4.4 に座標変数の G₁₂ 群の generating operator に対する変換性を与える。

表 4.4

[4.1],[4.18]の右辺に現れる座標変数の G₁₂ 群の generating operation に対する変換性

	R	χ, ϑ, ϕ	α
(123)	R	$\chi + \frac{2\pi}{3}, \vartheta, \phi$	α
(23)*	-R	$\pi - \chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi$	α
(23)	R	$-\chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi$	$\pi - \alpha$

表 4.4 (つづき)

	\mathbf{r}_N	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	\mathbf{r}_3	\mathbf{q}_k
(123)	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_P$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_2$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_3$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{r}_1$	$S^{+1}(\frac{2\pi}{3}, 0, 0)\mathbf{q}_k$
(23)*	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_N =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_N$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_1 =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_1$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_3 =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_3$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{r}_2 =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_2$	$-S^{+1}(0, \pi, 0)\mathbf{q}_k =$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{q}_k$
(23)	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_N$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_1$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_3$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{r}_2$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{q}_k$

[問題] 表 4.4 の変換が妥当であることを示せ。

表 4.4 から分かるように、置換 反転群操作の中で大振幅振動に関係するものは、(23),
 (13), (12), E*, (123)*, (132)*である。すなわち、これらの変換操作は umbrella motion という
 大振幅運動が存在することにより、feasible operation となるのである。

変換操作(23)に伴って分子全体の回転運動を表す変数 (χ, ϑ, ϕ) は

$$S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \Rightarrow S^{-1}(-\chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi) = S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad [4.22]$$

のように変換されることが表 4.4 に示されているが、これは umbrella motion という大振幅振動が起きているとした場合にこうなるのであり、変換操作(23)が feasible となるような別の大振幅振動が起きているとした場合には (χ, ϑ, ϕ) は異なる変換をするかもしれないのである。 (χ, ϑ, ϕ) の変換の仕方が変われば大振幅振動による回転エネルギーレベルの分裂の仕方も変わる場合もあり、大振幅振動に関わる置換 反転操作に対して (χ, ϑ, ϕ) がどのように変換するかは重要である。

回転波動関数の変換性を考える。G₁₂群の generating operation (123), (23)*, (23)の中、(123), (23)*に対する変換性は[4.5]と同じである。(23)に対しては

$$(23) |J, K \rangle = (-1)^J |J, -K \rangle \quad [4.23]$$

となる。従って

$$|J, 0 \rangle: A_1'(J = \text{even}), A_2'(J = \text{odd})$$

$$|J, K \neq 3n(> 0) \rangle, |J, -K \rangle: E'(K = \text{even}), E''(K = \text{odd})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|J, K = 3n(> 0) \rangle + |J, -K \rangle):$$

$$A_1'(J = \text{even}, K = \text{even}), A_2'(J = \text{odd}, K = \text{even}),$$

$$A_1''(J = \text{even}, K = \text{odd}), A_2''(J = \text{odd}, K = \text{odd})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|J, K = 3n(> 0) \rangle - |J, -K \rangle):$$

$$A_2'(J = \text{even}, K = \text{even}), A_1'(J = \text{odd}, K = \text{even}),$$

$$A_2''(J = \text{even}, K = \text{odd}), A_1''(J = \text{odd}, K = \text{odd})$$

[4.24]

となることが分かる。

NH₃に特有の **umbrella motion** について考える。この運動を支配する potential の障壁は高く (high barrier)、二つの平衡位置のどちらかににとどまっている時間が有限で、時々行き来する(tunneling motion)という描像が妥当であるとする。スペクトルの言葉で言えば、回転エネルギー・レベル間隔に比べて、tunneling motion によるエネルギー・レベル分裂は十分小さいとするわけである。実際、NH₃の電子 振動基底状態では、この描像は妥当である。ここでは、NH₃の電子 振動基底状態に話を限る。二つの平衡配置を、それぞれ、1 および 2 と名づけよう。平衡配置 1 の近傍に局在する波動関数を

$$|1 \rangle_v = F(\alpha) \quad [4.25]$$

と表すとき、平衡配置 2 の近傍に局在する波動関数は

$$|2 \rangle_v = (23) |1 \rangle_v = (23)F(\alpha) = F(\pi - \alpha) \quad [4.26]$$

と表される。

$|1 \rangle_v, |2 \rangle_v$ のように各平衡配置の近傍に局在する波動関数を framework function と称する。 $F(\alpha)$ を例えば、

$$F(\alpha) = a \exp[-b(\alpha - \alpha_0)^2] \quad (-\pi/2 < \alpha < \pi/2) \quad [4,27]$$

のように表すとき、 $F(\pi-\alpha)$ は $F(\pi-\alpha) = a \exp[-b\{\alpha - (\pi - \alpha_0)\}^2]$ となり $\alpha = \pi - \alpha_0$ に局在する。

ここに導入した framework function $|1\rangle_v, |2\rangle_v$ は real となるように選ぶことができることを注意する。 $|1\rangle_v$ は平衡配置 $\alpha = \alpha_0$ に minimum を持つような関数を potential とするよ
うな仮想的な Hamiltonian に対する固有関数と考えることができること、および、
Hamiltonian の縮退していない固有関数は、一般的に real に選ぶことができる ことに拠
る

これらの二つの関数から作られる G_{12} 群の既約表現の基底は

$$|A_1'; LA\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(|1\rangle_v + |2\rangle_v) \quad [4.28]$$

$$|A_2''; LA\rangle_v = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(|1\rangle_v - |2\rangle_v)$$

(ここに、 $\langle 1|1\rangle_v = \langle 2|2\rangle_v = 1$, $S = \langle 1|2\rangle_v = \langle 2|1\rangle_v$ S : 重なり積分) [4.29]
で与えられることは直感的(?)に理解できるところであるが、ここでは、やや仰々しく
はあるが、複数個の大振幅振動が存在して多数の framework function を取り扱うような場
合にも役に立つような道筋で考えてみよう。

先ず、表 4.5 に $|1\rangle_v, |2\rangle_v$ を基底とする(可約)表現の指標を、既約表現の指標とともに
与える。

(表 4.5 には 3 個の水素原子核が作る 8 個の核スピン関数を基底とする表現の指標も合
わせて与える。)

$|1\rangle_v, |2\rangle_v$ は置換反転操作に対して次のように変換されることを用いれば、表 4.5 は理解
できよう。

$$(123)|1\rangle_v = (123)F(\alpha) = F(\alpha) = |1\rangle_v, \quad (23)^*|1\rangle_v = |1\rangle_v, \quad (23)|1\rangle_v = (23)F(\alpha) = F(\pi - \alpha) = |2\rangle_v, \\ (123)|2\rangle_v = (123)F(\pi - \alpha) = F(\pi - \alpha) = |2\rangle_v, \quad (23)^*|2\rangle_v = |2\rangle_v, \quad (23)|2\rangle_v = (23)(23)|1\rangle_v = |1\rangle_v. \quad [4.30]$$

表 4.5

Framework function $|1\rangle_v, |2\rangle_v$ を基底とする表現 ($\Gamma[|1\rangle_v, |2\rangle_v]$) の指標
および 3 個の H 原子核のスピン関数を基底とする表現 ($\Gamma_{\text{核スピン}}$) の指標
(既約表現の指標も与える。)

類 指標 既約表現	E	(123) (132)	(12)* (23)* (13)*	E*	(123)* (132)*	(12) (23) (13)
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
A_1''	1	1	-1	-1	-1	1
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
E''	2	-1	0	-2	1	0
$\chi(\Gamma[1\rangle_v, 2\rangle_v])$	2	2	2	0	0	0
$\chi(\Gamma_{\text{核スピン}})$	8	2	4	8	2	4

表 4.5 から、[4.11]を用いるまでもなく

$$\Gamma[|1\rangle_v, |2\rangle_v] = A_1' + A_2'' \quad [4.31]$$

となることが分かる。

次に、 $|1\rangle_v, |2\rangle_v$ から既約表現 A_1', A_2'' の基底となる関数の作り方について述べよう。いまの場合は framework function が 2 個だけなので、[4.28]のようになることは、直感的にあるいは経験的に簡単に導けるところであろうが、framework function が多数ある場合にも便利な方法の 1 つについて述べる。それは次の関係式を用いることである。

任意の関数 ϕ を用いて

$$\Phi^{(\Gamma_\lambda)} = \sum_T \chi^{(\Gamma_\lambda)}(T) * T\phi \quad (\text{和は群 } G \text{ のすべての変換操作 } T \text{ について取る}) \quad [4.32]$$

によって作られた $\Phi^{(\Gamma_\lambda)}$ は群 G の既約表現 Γ_λ に従う変換性を有する (証明は略す)。

[問題] [4.32]で $\phi = |1\rangle_v$ として、[4.28]を導け。

次に 3 個の水素原子核の核スピン関数を作る 8 個の核スピン関数について考えると、表 4.5 より

$$\Gamma_{\text{核スピン}} = 4A_1' + 2E' \quad [4.33]$$

となることが分かる。

以上の準備により NH_3 の核スピン統計重率を求めることが出来る。下の表 4.6 に NH_3 の大振幅振動 回転状態の核スピン統計重率を与える。ただし、電子波動関数および微小振動波動関数はともに A_1' 対称性に属するものとする。この場合大振幅振動 回転 核スピン波動関数は A_2' または A_2'' でなければならないということから核スピン統計重率が定まる。

表 4.6 NH₃ の大振幅振動 回転状態の核スピン統計重率

	大振幅振動波動関数 × 回転波動関数の対称性 $\Gamma(\Phi_v) \times \Gamma(\Phi_r)$	大振幅振動波動関数 × 回転波動関数 × 核スピン波動関数 の対称性 $\Gamma(\Phi_v) \times \Gamma(\Phi_r) \times \Gamma(\Phi_{ns})$	大振幅振動 回転 核 スピン波動 関数の許さ れる対称性	核スピン 統計 重率
$ A_1' \rangle_v J=\text{even}, 0\rangle$	A_1'	$4A_1' + 2E'$		0
$ A_2'' \rangle_v J=\text{even}, 0\rangle$	A_2''	$4A_2'' + 2E''$	$4A_2''$	4
$ A_1' \rangle_v J=\text{odd}, 0\rangle$	A_2'	$4A_2' + 2E'$	$4A_2'$	4
$ A_2'' \rangle_v J=\text{odd}, 0\rangle$	A_1''	$4A_1'' + 2E''$		0
$ A_1' \rangle_v J, K=3n(>0); +\rangle$ $J=\text{even}, K=\text{even}$ $J=\text{even}, K=\text{odd}$ $J=\text{odd}, K=\text{even}$ $J=\text{odd}, K=\text{odd}$	A_1' A_1'' A_2' A_2''	$4A_1' + 2E'$ $4A_1'' + 2E''$ $4A_2' + 2E'$ $4A_2'' + 2E''$	$4A_2'$ $4A_2''$	0 0 4 4
$ A_2'' \rangle_v J, K=3n(>0); +\rangle$ $J=\text{even}, K=\text{even}$ $J=\text{even}, K=\text{odd}$ $J=\text{odd}, K=\text{even}$ $J=\text{odd}, K=\text{odd}$	A_2'' A_2' A_1'' A_1'	$4A_2'' + 4E''$ $4A_2' + 4E'$ $4A_1'' + 4E''$ $4A_1' + 4E'$	$4A_2''$ $4A_2'$	4 4 0 0
$ A_1' \rangle_v J, K=3n(>0); -\rangle$ $J=\text{even}, K=\text{even}$ $J=\text{even}, K=\text{odd}$ $J=\text{odd}, K=\text{even}$ $J=\text{odd}, K=\text{odd}$	A_2' A_2'' A_1' A_1''	$4A_2' + 4E'$ $4A_2'' + 4E''$ $4A_1' + 4E'$ $4A_1'' + 4E''$	$4A_2'$ $4A_2''$	4 4 0 0
$ A_2'' \rangle_v J, K=3n(>0); -\rangle$ $J=\text{even}, K=\text{even}$ $J=\text{even}, K=\text{odd}$ $J=\text{odd}, K=\text{even}$ $J=\text{odd}, K=\text{odd}$	A_1'' A_1' A_2'' A_2'	$4A_1'' + 4E''$ $4A_1' + 4E'$ $4A_2'' + 4E''$ $4A_2' + 4E'$	$4A_2''$ $4A_2'$	0 0 4 4
$ A_1' \rangle_v J, K \neq 3n \rangle,$ $ A_1' \rangle_v J, -K \rangle$	E'	$2A_1' + 2A_2' + 6E'$	$2A_2'$	2
$ A_2'' \rangle_v J, K \neq 3n \rangle,$ $ A_2'' \rangle_v J, -K \rangle$	E''	$2A_1'' + 2A_2'' + 6E''$	$2A_2''$	2

$$|J, K = 3n(>0); \pm \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, K = 3n(>0) \rangle \pm |J, -K \rangle)$$

5. 遷移の選択則(selection rule)

スペクトルを解析する上で重要な選択則について述べよう。ここでは、双極子遷移のみを考える。

量子力学の教科書に記述されているように、始状態 Ψ_i と終状態 Ψ_f の間の遷移の強さは遷移モーメント

$$\langle \Psi_i | \mu_F | \Psi_f \rangle = \int \Psi_i^* \mu_F \Psi_f d\tau \quad (F = X, Y, Z; \text{空間固定座標軸}) \quad [5.1]$$

ここに、 μ_F : 双極子モーメント空間固定座標軸成分オペレータの絶対値の自乗によって決定される。

[5.1]で表される遷移モーメントの値が0にならないための必要条件是、群論の述べるところによれば、右辺の被積分関数 $\Psi_i^* \mu_F \Psi_f$ が群 G (考えている分子について適当な群) のすべての変換操作に対して不変であるような表現の基底を含むことである。「、、、表現の基底を含む」の意味するところは、 $\Psi_i^* \mu_F \Psi_f$ を

$\Psi_i^* \mu_F \Psi_f = \Phi(\Gamma_1) + \Phi(\Gamma_2) + \dots$ のように分解したとき、この右辺の中に群 G の全対称表現の基底関数が含まれている ということである。

前置きが長くなるが、上の事に関する群論の定理について触れておく。

(a) ψ^Γ_i をある群の全対称ではない既約表現 の i 番目 (縮退していないときは $i=1$) の基底関数としよう。このとき、

$$\int \psi^\Gamma_i d\tau = 0 \quad [5.2]$$

(ここで積分は空間の全領域にわたって行う) である。

(b) ある群の二つの既約表現 $\Gamma^{(\alpha)*}, \Gamma^{(\beta)}$ ($\Gamma^{(\alpha)*}$ は $\Gamma^{(\alpha)}$ の複素共役表現) から作られる積表現 $\Gamma^{(\alpha)*} \times \Gamma^{(\beta)}$ を簡約化 (既約表現に変換) したときに、全対称表現が現れるのは $\Gamma^{(\alpha)} = \Gamma^{(\beta)}$ の場合のみである (表現行列が同じという意味で、基底関数は異なっていても構わない)。

[(a)の証明] T を群の変換操作の一つとすると、[5.2]の左辺に対し

$$\int \psi^\Gamma_i d\tau = \int (T\psi^\Gamma_i) d\tau \quad [5.3]$$

が成立する。(変換 T は空間の物差しを変えるものではないので、空間の全領域にわたる積分の値を変えない。) [5.3]の右辺を書き直すと

$$\int \psi^\Gamma_i d\tau = \int \sum_j \psi^\Gamma_j D^{(\Gamma)}(T)_{ji} d\tau = \sum_j D^{(\Gamma)}(T)_{ji} \int \psi^\Gamma_j d\tau \quad [5.4]$$

が得られる。群のすべての変換操作 T についての和を取ることににより、

$$\begin{aligned} g \int \psi^\Gamma_i d\tau &= \sum_T \sum_j D^{(\Gamma)}(T)_{ji} \int \psi^\Gamma_j d\tau \\ &= \sum_T \sum_j [1 \cdot D^{(\Gamma)}(T)_{ji}] \int \psi^\Gamma_j d\tau = \sum_j \sum_T [D^{(\text{全対称表現})}(T)_{11} * D^{(\Gamma)}(T)_{ji}] \int \psi^\Gamma_j d\tau \end{aligned} \quad [5.5]$$

を得る。既約表現行列の直交性を表す次の関係式

$$\sum_T D^{(\Gamma_\alpha)}(T)_{km} * D^{(\Gamma_\beta)}(T)_{ji} = \frac{g}{d_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{kj} \delta_{mi} \quad [5.6]$$

[g は群の位数(元の数)、 d_α は既約表現 Γ_α の次元数]

を用いると、[5.5]から、 Γ が全対称表現である場合を除いて、 $\int \psi^{\Gamma} d\tau = 0$ であることが導かれる。

[b]の証明 1つの方法として、[4.11], [4.12], [4.16] 並びに関係式

$$\frac{1}{g} \sum_T \chi^{(\alpha)}(T) * \chi^{(\beta)}(T) = \delta_{\alpha\beta} \quad [5.7]$$

を用いることにより証明できる ([5.7]は[5.6]で $k = m, j = i$ とし、 k, j について和をとることによって得られる)。

[4.12], [5.6]の証明はかなり長くなるのでここでは与えない。(例えば、犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝著「応用群論」62-63頁および67頁を参照のこと。)

大振幅振動を行う NH_3 における選択側について考察する。簡単のため、ここでは、電子 微小振動状態については始状態・終状態とも基底状態 (= ψ (電子-微小振動基底状態)) である場合だけを取り扱うこととする。(この ψ (電子-微小振動基底状態)は置換 反転群 G_{12} の A_1' 対称性 (全対称性) に属する。)

選択則を段階に分けて考えよう。

全選択則(overall selection rule)

双極子モーメント・オペレータの空間固定座標軸成分 μ_F ($F = X, Y, Z$) は NH_3 の置換反転群 G_{12} の generating operation (123), (23)*, (23)に対して

$$(123)\mu_F = \mu_F, (23)^*\mu_F = -\mu_F, (23)\mu_F = \mu_F \quad (F = X, Y, Z) \quad [5.8]$$

のように変換されるので、 μ_F ($F = X, Y, Z$): A_1'' 対称性 [5.9]

となる。したがって、電子 微小振動 大振幅振動 回転状態間の遷移は

$$A_2' \leftrightarrow A_2'', \quad E' \leftrightarrow E'' \quad [5.10]$$

が許される。[5.10]は、 $E \times E'' = A_1'' + A_2'' + E''$ および 表 4.6 に示されているように A_1' 並びに A_1'' 対称性の電子 微小振動 大振幅振動 回転状態の核スピン統計重率が 0 であることから理解できよう。

電子 微小振動 大振幅振動状態間の選択則

これを考えるため、先ず、双極子モーメント・オペレータの reference axis system $x-, y-, z-$ 成分 (μ_x, μ_y, μ_z) の変換性を調べる。(reference axis system は普通の分子の分子固定座標系に対応。)

(μ_x, μ_y, μ_z) は空間固定座標軸成分 (μ_X, μ_Y, μ_Z) と次式により関係付けられる。

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi) \begin{bmatrix} \mu_X \\ \mu_Y \\ \mu_Z \end{bmatrix} \quad [5.11]$$

ここに、 $S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi)$ は[4.2]に定義した 3×3 行列 $S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)$ の逆行列である。

(μ_x, μ_y, μ_z) の群 G_{12} の変換操作に対する変換性は、(μ_X, μ_Y, μ_Z) に対する変換性[5.2]および

$$(123)S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi) = S^{+1}\left(\frac{2\pi}{3}, 0, 0\right)(\chi, \vartheta, \phi), \quad (23)^*S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi) \quad [5.12]$$

$$(23)S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi)$$

を用いて (表[4.4]参照)、

$$(123) \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix}, \quad (23)^* \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\mu_x \\ -\mu_y \\ -\mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_x \\ -\mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} \quad [5.13]$$

$$(23) \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_x \\ -\mu_y \\ -\mu_z \end{bmatrix}$$

であることが分かる。これから

$$(\mu_x, \mu_y) : E', \quad \mu_z : A_2'' \quad [5.14]$$

となるのである。

回転波動関数を除いた部分の選択側を考えていることを明確にするために、[4.27]に与えられた大振幅振動に対する基底関数に ψ (電子-微小振動基底状態) を乗じた関数をあらたに

$$|A_1'; e.vib.la \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (|1\rangle_v + |2\rangle_v) |\psi(\text{電子-微小振動基底状態})\rangle, \quad [5.15]$$

$$|A_2''; e.vib.la \rangle_v = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (|1\rangle_v - |2\rangle_v) |\psi(\text{電子-微小振動基底状態})\rangle$$

と定義する。

以上により、選択則は次のように得られる。

$$\begin{aligned} \langle A_1'; e.vib.la | \mu_x | A_1'; e.vib.la \rangle &= \langle A_1'; e.vib.la | \mu_y | A_1'; e.vib.la \rangle = 0 \\ \langle A_2''; e.vib.la | \mu_x | A_2''; e.vib.la \rangle &= \langle A_2''; e.vib.la | \mu_y | A_2''; e.vib.la \rangle = 0 \\ \langle A_1'; e.vib.la | \mu_x | A_2''; e.vib.la \rangle &= \langle A_1'; e.vib.la | \mu_y | A_2''; e.vib.la \rangle = 0 \\ \langle A_1'; e.vib.la | \mu_z | A_1'; e.vib.la \rangle &= \langle A_2''; e.vib.la | \mu_z | A_2''; e.vib.la \rangle = 0 \\ \langle A_1'; e.vib.la | \mu_z | A_2''; e.vib.la \rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad [5.16]$$

上のような結論を導くのに、このように長々とした筋道を通らなくてもよいのではないかとくに、 μ_x, μ_y が遷移に寄与しないことは、もっと簡単な考察で導けるのではないかと意見があることはよく理解できる。ここでは、多数の平衡配置があり、もっと複雑になる場合にも曖昧さなく正しい結論に到達できるようにとこのような筋道で述べてきた。

6. アンモニア (NH₃) の大振幅振動 回転エネルギー表式

前節までの議論を踏まえて、|framework function>|symmetric rotor wavefunction>を基底としたときのアンモニア (NH₃) の大振幅振動 回転エネルギー表式を簡単なハミルトニアンの場合

に導出してみよう。なお、本節でも、電子 微小振動状態についてはその基底状態のみに限ることとし、 ψ (電子-微小振動基底状態) はあらわに記さないこととする。

NH₃の実際の高分解能スペクトルを詳しく解析するためには、様々の項を取り込んだハミルトニアンを用いなければならないが、ここでは、次のような簡単なハミルトニアンで考えることとする。

$$H = h_v + h_j \mathbf{J}^2 + h_k J_z^2 \quad [6.1]$$

ここに、 h_v, h_j, h_k はいずれも定数ではなく、大振幅振動を表す変数についてのオペレータあるいは関数である ことを注意しておく。

最初に、[6.1]に現れる角運動量オペレータ \mathbf{J} の reference axis system 成分 (J_x, J_y, J_z) の変換性について述べよう。 (J_x, J_y, J_z) は空間固定軸成分 (J_X, J_Y, J_Z) と

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = S^{+1}(\chi, \vartheta, \phi) \begin{bmatrix} J_X \\ J_Y \\ J_Z \end{bmatrix} \quad [6.2]$$

の関係で結ばれること、および、 (J_X, J_Y, J_Z) は G₁₂ のすべての変換操作に対して不変であること (A₁' 対称性) と表[4.4]に示された (χ, ϑ, ϕ) の変換性を用いて

$$(123) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix}, \quad (23)^* \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -J_x \\ J_y \\ -J_z \end{bmatrix} \quad [6.3]$$

$$(23) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_x \\ -J_y \\ -J_z \end{bmatrix}$$

であることが分かる。これから、 \mathbf{J}^2 および J_z^2 は G₁₂ の A₁' 対称性に属することになる。したがって、ハミルトニアン H は G₁₂ のすべての変換操作に対して不変でなければならないので、[6.3]の右辺に現れる係数演算子 h_v, h_j, h_k もすべて A₁' 対称性 (全対称) に属さなければならない。

ハミルトニアン・オペレータ[6.1]に対して、その行列の K 選択則は $K=0$ であること、および、対称化された大振幅振動波動関数[4.27]を用いることにより、ハミルトニアン行列要素は

$$\begin{aligned} & \langle A_1'; LA \langle J, K | H | A_1'; LA \rangle J, K' \rangle \\ &= \frac{\delta_{KK'}}{1+S} (\langle 1 | h_v | 1 \rangle + \langle 1 | h_j | 1 \rangle J(J+1) + \langle 1 | h_k | 1 \rangle K^2 + \langle 1 | h_v | 2 \rangle + \langle 1 | h_j | 2 \rangle J(J+1) + \langle 1 | h_k | 2 \rangle K^2) \\ & \langle A_2''; LA \langle J, K | H | A_2''; LA \rangle J, K' \rangle \\ &= \frac{\delta_{KK'}}{1-S} (\langle 1 | h_v | 1 \rangle + \langle 1 | h_j | 1 \rangle J(J+1) + \langle 1 | h_k | 1 \rangle K^2 - \langle 1 | h_v | 2 \rangle - \langle 1 | h_j | 2 \rangle J(J+1) - \langle 1 | h_k | 2 \rangle K^2) \\ & \langle A_1'; LA \langle J, K | H | A_2''; LA \rangle J, K' \rangle = \langle A_2''; LA \langle J, K | H | A_1'; LA \rangle J, K' \rangle = 0 \\ & (-J \leq K, K' \leq J) \end{aligned} \quad [6.4]$$

のように与えられる。[6.4]においては対称こま分子の回転波動関数 $|J, K, M\rangle$ は、エネルギーに関与しない量子数 M を除いて $|J, K\rangle$ と記し、framework function $|1\rangle_v, |2\rangle_v$ は簡単に $|1\rangle, |2\rangle$ と記した。さらに、[6.4]では、次の関係が用いられている。

$$\langle 1|h_v|1\rangle = (23)\langle 1|h_v|1\rangle = \langle 2|h_v|2\rangle \quad (\because (23)|1\rangle = |2\rangle, (23)h_v = h_v)$$

(h_j, h_k についても同様な式) [6.5]

$\langle 1|h_v|2\rangle$ などを tunneling matrix element と呼ぶこととする。

表 4.6 を参照しながら、核スピン統計重率が 0 でないような大振幅振動 回転状態の各対称性についてのエネルギー表式を求めると、次の表[6.1]のようになることがわかる。

表 [6.1] エネルギーの式

大振幅振動 × 回転波動関数の対称性	大振幅振動 × 回転波動関数	エネルギー	核スピン統計重率
A_2'	$ A_1'; LA\rangle J=odd, 0\rangle$	$\langle A_1'; LA \langle J, 0 H A_1'; LA \rangle J, 0 \rangle$	4
	$ A_1'; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; +\rangle$ $J=odd, K=even$	$\langle A_1'; LA \langle J, K H A_1'; LA \rangle J, K \rangle$	
	$ A_2''; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; +\rangle$ $J=even, K=odd$	$\langle A_2''; LA \langle J, K H A_2''; LA \rangle J, K \rangle$	
	$ A_1'; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; -\rangle$ $J=even, K=even$	$\langle A_1'; LA \langle J, K H A_1'; LA \rangle J, K \rangle$	
	$ A_2''; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; -\rangle$ $J=odd, K=odd$	$\langle A_2''; LA \langle J, K H A_2''; LA \rangle J, K \rangle$	
A_2''	$ A_2''; LA\rangle J=even, 0\rangle$	$\langle A_2''; LA \langle J, 0 H A_2''; LA \rangle J, 0 \rangle$	4
	$ A_1'; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; +\rangle$ $J=odd, K=odd$	$\langle A_1'; LA \langle J, K H A_1'; LA \rangle J, K \rangle$	
	$ A_2''; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; +\rangle$ $J=even, K=even$	$\langle A_2''; LA \langle J, K H A_2''; LA \rangle J, K \rangle$	
	$ A_1'; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; -\rangle$ $J=even, K=odd$	$\langle A_1'; LA \langle J, K H A_1'; LA \rangle J, K \rangle$	
	$ A_2''; LA\rangle J, K=3n(>0)\rangle; -\rangle$ $J=odd, K=even$	$\langle A_2''; LA \langle J, K H A_2''; LA \rangle J, K \rangle$	
E'	$ A_1'; LA\rangle J, K \neq 3n\rangle,$ $ A_2''; LA\rangle J, -K\rangle$	$\langle A_1'; LA \langle J, K H A_1'; LA \rangle J, K \rangle$	2
E''	$ A_2''; LA\rangle J, K \neq 3n\rangle,$ $ A_2''; LA\rangle J, -K\rangle$	$\langle A_2''; LA \langle J, K H A_2''; LA \rangle J, K \rangle$	2

$$|J, K = 3n(>0)\rangle; \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, K = 3n(>0)\rangle \pm |J, -K \rangle)$$

スペクトル解析上の留意点

上の[6.4]を用いてスペクトル解析を行う際に、注意すべきことがある。framework function $|1\rangle$ と $|2\rangle$ とは直交していないので重なり積分 S が現れ、[6.4]はそのままでは解析に用いることはできないのである。たとえば、 h_j 項に関して言えば、未知パラメータとして、 $\langle 1|h_j|1\rangle, \langle 1|h_j|2\rangle$ および S の 3 個が現れるが、この 3 個のすべてを決めることが出来ないことは、[6.4]が 2 個の式しか含まないことから 容易に理解できよう。したがって、式[6.4]をスペクトル解析に用いることが出来るようになるためには、この 3 個のパラメータを 2 個のパラメータに変換する必要がある。この変換には任意性があるが、パラメータの元の意味が保持されるような次のような変換が適当であろう。

$$\frac{1}{1+S} (\langle 1|h_j|1\rangle + \langle 1|h_j|2\rangle) \rightarrow \langle 1|h_j|1\rangle_{new} + \langle 1|h_j|2\rangle_{new}$$

$$\frac{1}{1-S} (\langle 1|h_j|1\rangle - \langle 1|h_j|2\rangle) \rightarrow \langle 1|h_j|1\rangle_{new} - \langle 1|h_j|2\rangle_{new}$$

[6.6]

重なり積分 S は小さく、 $\langle 1|h_j|1\rangle_{new} \approx \langle 1|h_j|1\rangle$, $\langle 1|h_j|2\rangle_{new} \approx \langle 1|h_j|2\rangle$ であるので、 $\langle 1|h_j|1\rangle_{new}$, $\langle 1|h_j|2\rangle_{new}$ は元の意味をほぼ保持しているものであると考える。

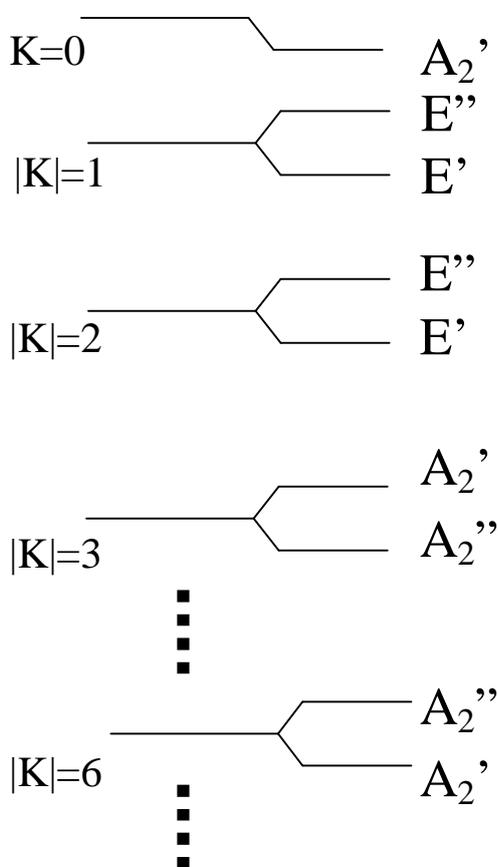
h_v, h_k 項に関するパラメータについても、同様の変換を行うことにより、結果的には、[6.4]において $S=0$ としたことと形式的には同等であることになる。ただし、 $S=0$ と近似することではなく、パラメータの意味を[6.6]に従うように変更することであるということを留意すべきである。

framework function を用いる formalism には常にこのような問題がつきまとう。後の節で述べるメチル基内部回転の場合にもこのような問題が現れるが、その節であらためて述べることとする。このような問題について、一般的な形で述べることも出来るが、本稿では、それぞれの問題について具体的に述べることとする。

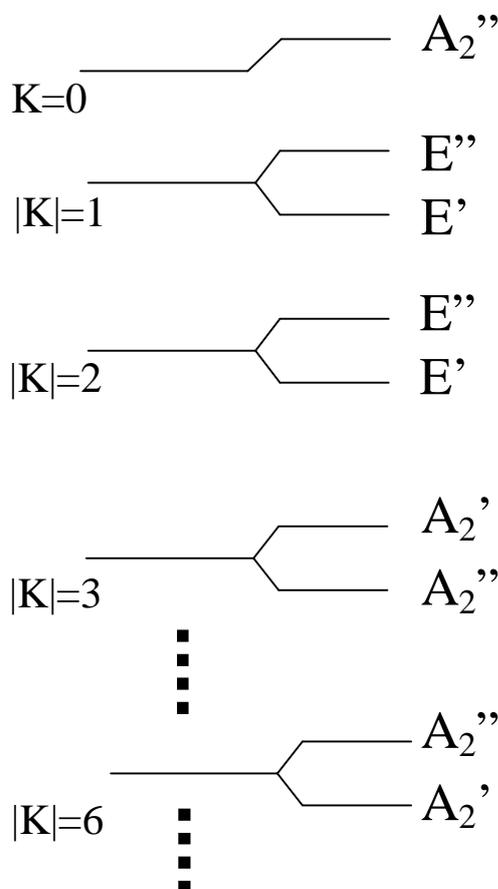
下図に umbrella motion による分裂パターンを模式的に示す。

図 6.1

J=odd>6



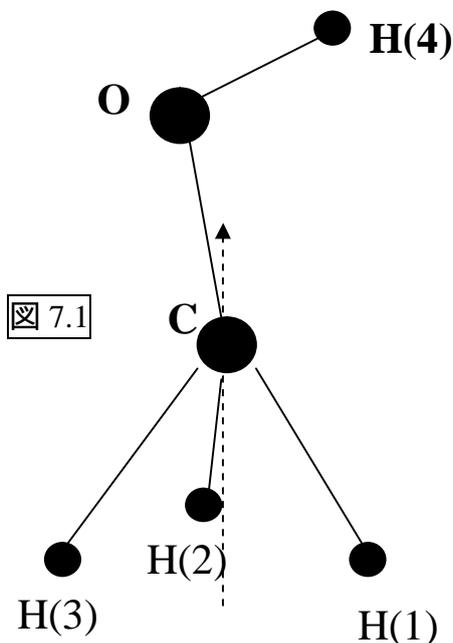
J=even ≥ 6



7. メチル基の内部回転問題

主としてメタノール CH_3OH を例に取り上げ、メチル基の内部回転問題を置換 反転群の概念を織り込みながら、本節では伝統的手法について述べ、次節では tunneling matrix formalism について述べることにする。

まず、メタノール CH_3OH のメチル基内部回転 全体回転のハミルトニアン の導出について詳しく述べることにする。Principal-axis method (略して PAM) と云われる手法から述べる。



(i) 座標系 (PAM)

PAM ハミルトニアン の導出を、座標系の設定のところから始めよう。座標系に関する議論の出発点はここでも

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)[\mathbf{a}_i(\tau) + \mathbf{d}_i] \quad [7.1]$$

である。[7.1]は原子核のみの運動を記述するものであり、電子の運動については議論から除くことにする。また、これ以後は、原子核の微小振動を表す \mathbf{d}_i についても議論から除くことにする。 $\mathbf{a}_i(\tau)$ は内部回転変数 に依存する reference configuration を表す。これについて、以下に順を追って定義する。([4.1]の場合の座標変数を、 $\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{d}_i$ のように変更した。)

(a) initial configuration

議論の出発点の configuration \mathbf{a}^0_i を次式のように設定する。

$$\mathbf{a}^0_c = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{a}^0_o = \begin{bmatrix} -r_{CO} \sin \delta \\ 0 \\ r_{CO} \cos \delta \end{bmatrix} \quad \mathbf{a}^0_{H4} = \mathbf{a}^0_o + \begin{bmatrix} r_{OH} \sin \alpha \\ 0 \\ r_{OH} \cos \alpha \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{a}^0_{H_i} = S^{-1}\left(\frac{2\pi}{3}(i-1), 0, 0\right) \begin{bmatrix} r_{CH} \sin \beta \\ 0 \\ -r_{CH} \cos \beta \end{bmatrix} \quad i = 1, 2, 3 \quad [7.2]$$

bond length r_{CO}, r_{OH}, r_{CH} ; 角度 α, β, δ の意味は明らかであろう。

(b) 内部回転の導入

メチル基の内部回転角を表す変数 τ を次式により導入する。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}'_k &= \mathbf{a}^0_k \quad k = C, O, H_4 \\ \mathbf{a}'_{Hi} &= S^{-1}(\tau, 0, 0) \mathbf{a}^0_{Hi} \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad [7.3]$$

(c) 質量の中心へ原点を移動

$\sum m_k \mathbf{a}''_k = 0$ となるようにするために、原点を移動する。

$$\mathbf{a}''_k = \mathbf{a}'_k - \mathbf{A}' \quad k = C, O, H_1, H_2, H_3, H_4 \quad [7.4]$$

$$\text{ここで、} \quad \mathbf{A}' = \begin{bmatrix} \frac{-(m_H + m_O)r_{CO} \sin \delta + m_H r_{OH} \sin \alpha}{m_C + m_O + 4m_H} \\ 0 \\ \frac{(m_H + m_O)r_{CO} \cos \delta + m_H r_{OH} \cos \alpha - 3m_H r_{CH} \cos \beta}{m_C + m_O + 4m_H} \end{bmatrix} \quad [7.5]$$

(d) PAM reference axis system

reference axis system が (平衡配置での) 慣性主軸 (principal axes) に一致するように座標軸を回転する。(上に[7.2] - [7.5]で定義したようにメチル基 CH_3 が常に C_{3v} 型であるとした場合には、平衡状態で reference axis が principal axis に一致していれば、内部回転運動中もつねに両者は一致している。)

$$\mathbf{a}^{PAM}_k = S^{-1}(0, \vartheta_{PAM}, 0) \mathbf{a}''_k \quad k = C, O, H_1, H_2, H_3, H_4 \quad [7.6]$$

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \mathbf{a}^{PAM}_k \quad [7.7]$$

(e) Transformation properties of variables appearing in Eqs. [7.3]-[7.7]

メチル基内部回転を行うメチルアルコール (CH_3OH) に対する置換 反転群 (G_6) の変換操作は E, (123), (132), (23)*, (13)*, (12)* の 6 個である。表 7.1 に PI 群 G_6 の character table を与える。また、上の[7.3] - [7.7]に現れる座標変数の群 G_6 の generating operation に対する変換は表 7.2 で与えられる。

表 7.1 PI 群 G_6 の character table

	E	(123), (132)	(23)*, (13)*, (12)*
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

表 7.2 [7.3] - [7.7]に現れる座標変数の群 G_6 の generating operation に対する変換

	translation	Rotation	internal rotation
E	\mathbf{R}	χ, ϑ, ϕ	τ
(23)*	$-\mathbf{R}$	$\pi - \chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi$	$-\tau$
(123)	\mathbf{R}	χ, ϑ, ϕ	$\tau + 2\pi/3$

[問題] 表 7.2 が適当であることを確認せよ。

(ii) PAM Hamiltonian operator

先ず、古典的運動エネルギー表現を考えよう。[7.7]から

$$\dot{\mathbf{r}}_k = \dot{\mathbf{R}} + \dot{S}^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \mathbf{a}^{PAM}_k + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k \quad [7.8]$$

を得る。古典的運動エネルギー表現

$$T = \frac{1}{2} \sum_k m_k \dot{\mathbf{r}}_k^2 \quad [7.9]$$

を考えるわけであるが、着目しているのは分子の内部運動のエネルギーであるので、[7,8] 右辺第一項からの寄与は無視する。

次の式が、たとえば、H. W. Kroto の本 (“ Molecular Rotation Spectra”, JOHN WILEY & SONS) の p 19 および p 266-268 を参照することにより導かれる。

$$\frac{1}{2} \sum_k m_k [\dot{S}^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \mathbf{a}^{PAM}_k] \cdot [\dot{S}^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \mathbf{a}^{PAM}_k] = \frac{1}{2} (I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2) \quad [7.10]$$

$$\frac{1}{2} \sum_k m_k [S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k] \cdot [S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k] = \frac{1}{2} \sum_k m_k \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k \cdot \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k = \frac{1}{2} I_\tau \omega_\tau^2 \quad [7.11]$$

$$(I_\tau = 3m_H (r_{CH} \sin \beta)^2)$$

[問題] [7.10]を導け。

[問題] [7.11]を導け。

次に内部回転 - 回転相互作用項を考えよう。

$$\begin{aligned} \sum_k m_k [\dot{S}^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \mathbf{a}^{PAM}_k] \cdot [S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k] &= \sum_k m_k [S \dot{S}^{-1} \mathbf{a}^{PAM}_k] \cdot [S S^{-1} \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k] \\ &= \sum_k m_k [S \dot{S}^{-1} \mathbf{a}^{PAM}_k] \cdot \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_k = \sum_{i=1,2,3} m_i [S \dot{S}^{-1} \mathbf{a}^{PAM}_i] \cdot \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_i \end{aligned} \quad [7.12]$$

ここで、 $S \equiv S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)$.

ところで $S \dot{S}^{-1}$ は、

$$S \dot{S}^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{bmatrix} \quad [7.13]$$

となる(たとえば、Kroto の本の p18, p269)。

[問題] [7.13]を導け。

これを用いて

$$\begin{aligned} \sum_{i=1,2,3} m_i [S \dot{S}^{-1} \mathbf{a}^{PAM}_i] \cdot \dot{\mathbf{a}}^{PAM}_i \\ = \sum_{\bar{i}=1,2,3} m_{\bar{i}} [\omega_x (y_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM} - z_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM}) + \omega_y (z_i^{PAM} \dot{x}_i^{PAM} - x_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM}) + \omega_z (x_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM} - y_i^{PAM} \dot{x}_i^{PAM})] \end{aligned} \quad [7.14]$$

を得る。

$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_{\bar{i}} [\omega_x (y_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM} - z_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM})]$ を考えよう。

$$\begin{aligned} y_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM} &= [S^{-1}(0, \vartheta_{PAM}, 0) \mathbf{a}''_i]_y [S^{-1}(0, \vartheta_{PAM}, 0) \dot{S}^{-1}(\tau, 0, 0) \mathbf{a}^0_i]_z \\ &= [S^{-1}(0, \vartheta_{PAM}, 0) \mathbf{a}''_i]_y [S^{-1}(0, \vartheta_{PAM}, 0) \dot{S}^{-1}(\tau, 0, 0) S(\tau, 0, 0) S^{-1}(\tau, 0, 0) \mathbf{a}^0_i]_z \\ &= [S^{-1}(0, \vartheta_{PAM}, 0) \mathbf{a}''_i]_y [S^{-1}(0, \vartheta_{PAM}, 0) \dot{S}^{-1}(\tau, 0, 0) S(\tau, 0, 0) \mathbf{a}'_i]_z \end{aligned} \quad [7.15]$$

ところで

$$\dot{S}^{-1}(\tau,0,0)S^{+1}(\tau,0,0) = \begin{bmatrix} -\dot{\tau} \sin \tau & -\dot{\tau} \cos \tau & 0 \\ \dot{\tau} \cos \tau & -\dot{\tau} \sin \tau & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \tau & \sin \tau & 0 \\ -\sin \tau & \cos \tau & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -\omega_\tau & 0 \\ \omega_\tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

ここで $\omega_\tau = \dot{\tau}$ である。 [7.16]

これを用いて

$$\begin{aligned} y_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM} &= [S^{-1}(0, \mathcal{G}_{PAM}, 0) \mathbf{a}''_i]_y [S^{-1}(0, \mathcal{G}_{PAM}, 0) \begin{bmatrix} -\omega_\tau y'_i \\ \omega_\tau x'_i \\ 0 \end{bmatrix}]_z \\ &= \left(\begin{bmatrix} \cos \mathcal{G}_{PAM} & 0 & \sin \mathcal{G}_{PAM} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \mathcal{G}_{PAM} & 0 & \cos \mathcal{G}_{PAM} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x''_i \\ y''_i \\ z''_i \end{bmatrix} \right)_y \left(\begin{bmatrix} \cos \mathcal{G}_{PAM} & 0 & \sin \mathcal{G}_{PAM} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \mathcal{G}_{PAM} & 0 & \cos \mathcal{G}_{PAM} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\omega_\tau y'_i \\ \omega_\tau x'_i \\ 0 \end{bmatrix} \right)_z \\ &= \sin \mathcal{G}_{PAM} \omega_\tau y''_i y'_i = \lambda_x \omega_\tau y''_i y'_i \end{aligned} \quad [7.17]$$

(突然 λ_x という量が現れたが、これはメチル基内部回転軸の方向余弦を $(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$ とするときの λ_x で、 $\lambda_x = \sin \mathcal{G}_{PAM}$, $\lambda_y = 0$, $\lambda_z = \cos \mathcal{G}_{PAM}$ である。)

同様に

$$z_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM} = -\lambda_x \omega_\tau x''_i x'_i + \cos \mathcal{G}_{PAM} \omega_\tau z''_i x'_i \quad [7.18]$$

従って

$$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i [\omega_x (y_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM} - z_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM})] = \lambda_x \omega_x I_\tau \omega_\tau \quad [7.19]$$

同様にして

$$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i [\omega_y (z_i^{PAM} \dot{x}_i^{PAM} - x_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM})] = 0 \quad [7.20]$$

$$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i [\omega_z (x_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM} - y_i^{PAM} \dot{x}_i^{PAM})] = \cos \mathcal{G}_{PAM} \omega_z \omega_\tau I_\tau = \lambda_z \omega_z \omega_\tau I_\tau \quad [7.21]$$

ここで、(i)の(d)の PAM reference axis system への変換が CH_3OH の場合のように $S^{-1}(0, \mathcal{G}_{PAM}, 0)$ ではなくて、 $S^{-1}(\chi_{PAM}, \mathcal{G}_{PAM}, \phi_{PAM})$ で表される一般的な場合について言及する。

3×3 行列 $S^{-1}(\chi_{PAM}, \mathcal{G}_{PAM}, \phi_{PAM})$ を次のように表す。

$$S^{-1}(\chi_{PAM}, \mathcal{G}_{PAM}, \phi_{PAM}) = \begin{bmatrix} a(x, x'') & a(x, y'') & a(x, z'') \\ a(y, x'') & a(y, y'') & a(y, z'') \\ a(z, x'') & a(z, y'') & a(z, z'') \end{bmatrix} \quad [7.22]$$

$$\begin{aligned}
y_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM} &= [S^{-1}(\chi_{PAM}, \mathcal{G}_{PAM}, \phi_{PAM}) \mathbf{a}''_i]_y [S^{-1}(\chi_{PAM}, \mathcal{G}_{PAM}, \phi_{PAM}) \begin{bmatrix} -\omega_\tau y'_i \\ \omega_\tau x'_i \\ 0 \end{bmatrix}]_z \\
&= \left(\begin{bmatrix} a(x, x'') & a(x, y'') & a(x, z'') \\ a(y, x'') & a(y, y'') & a(y, z'') \\ a(z, x'') & a(z, y'') & a(z, z'') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x''_i \\ y''_i \\ z''_i \end{bmatrix} \right)_y \left(\begin{bmatrix} a(x, x'') & a(x, y'') & a(x, z'') \\ a(y, x'') & a(y, y'') & a(y, z'') \\ a(z, x'') & a(z, y'') & a(z, z'') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\omega_\tau y'_i \\ \omega_\tau x'_i \\ 0 \end{bmatrix} \right)_z \\
&= [a(y, x'')x''_i + a(y, y'')y''_i + a(y, z'')z''_i] [-a(z, x'')\omega_\tau y'_i + a(z, y'')\omega_\tau x'_i]
\end{aligned} \tag{7.23}$$

$$\begin{aligned}
z_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM} &= [S^{-1}(\chi_{PAM}, \mathcal{G}_{PAM}, \phi_{PAM}) \mathbf{a}''_i]_z [S^{-1}(\chi_{PAM}, \mathcal{G}_{PAM}, \phi_{PAM}) \begin{bmatrix} -\omega_\tau y'_i \\ \omega_\tau x'_i \\ 0 \end{bmatrix}]_y \\
&= \left(\begin{bmatrix} a(x, x'') & a(x, y'') & a(x, z'') \\ a(y, x'') & a(y, y'') & a(y, z'') \\ a(z, x'') & a(z, y'') & a(z, z'') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x''_i \\ y''_i \\ z''_i \end{bmatrix} \right)_z \left(\begin{bmatrix} a(x, x'') & a(x, y'') & a(x, z'') \\ a(y, x'') & a(y, y'') & a(y, z'') \\ a(z, x'') & a(z, y'') & a(z, z'') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\omega_\tau y'_i \\ \omega_\tau x'_i \\ 0 \end{bmatrix} \right)_y \\
&= [a(z, x'')x''_i + a(z, y'')y''_i + a(z, z'')z''_i] [-a(y, x'')\omega_\tau y'_i + a(y, y'')\omega_\tau x'_i]
\end{aligned} \tag{7.24}$$

ここで、

$$a(y, x'')a(z, y'') - a(y, y'')a(z, x'') = a(x, z'') \tag{7.25}$$

および

$$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i x_i'' y_i' = \sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i (x_i' - A'_x) y_i' = 0, \quad \sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i z_i'' y_i' = \sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i (z_i' - A'_z) y_i' = 0 \text{ etc.} \tag{7.26}$$

を用いると

$$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i [\omega_x (y_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM} - z_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM})] = \lambda_x \omega_x I_x \omega_\tau \tag{7.27}$$

が導かれる。同様にして

$$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i [\omega_y (z_i^{PAM} \dot{x}_i^{PAM} - x_i^{PAM} \dot{z}_i^{PAM})] = \lambda_y \omega_y I_y \omega_\tau \tag{7.28}$$

$$\sum_{\bar{i}=1,2,3} m_i [\omega_z (x_i^{PAM} \dot{y}_i^{PAM} - y_i^{PAM} \dot{x}_i^{PAM})] = \lambda_z \omega_z I_z \omega_\tau \tag{7.29}$$

を得る。[7.27 - 29]で $\lambda_x = a(x, z'')$, $\lambda_y = a(y, z'')$, $\lambda_z = a(z, z'')$ を用いた。

以上により 古典的運動エネルギー表現は次式で与えられる。

$$T = \frac{1}{2} (I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2) + \frac{1}{2} I_\tau \omega_\tau^2 + (\lambda_x \omega_x + \lambda_y \omega_y + \lambda_z \omega_z) I_\tau \omega_\tau \tag{7.30}$$

次に、古典的表現から量子論的 Hamiltonian を導こう。

そのために、まず、[7.30]の T を次式で与えられるような x -, y -, z -軸周りの角度変数に共役な運動量 J_α ($\alpha = x, y, z$) と内部回転角 τ に共役な運動量 p で表さねばならない。

$$J_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \omega_\alpha} = I_\alpha \omega_\alpha + \lambda_\alpha I_\tau \omega_\tau \quad (\alpha = x, y, z) \tag{7.31}$$

$$p = \frac{\partial T}{\partial \omega_\tau} = I_\tau \omega_\tau + I_\tau \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_\alpha \omega_\alpha \tag{7.32}$$

T を J_α ($\alpha=x,y,z$)および p 、さらに、

$$\rho_\alpha = \lambda_\alpha \frac{I_\tau}{I_\alpha} \quad [7.33]$$

$$r = 1 - I_\tau \sum_\alpha \lambda_\alpha^2 / I_\alpha = 1 - \sum_\alpha \lambda_\alpha \rho_\alpha \quad [7.34]$$

のように定義された ρ_α ($\alpha = x, y, z$) と r とを用いて表すと次のようになることがわかる。

$$T = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{1}{2I_\alpha} J_\alpha^2 + F(p - \sum_{\alpha=x,y,z} \rho_\alpha J_\alpha)^2 \quad [7.35]$$

$$F = \frac{1}{2rI_\tau}$$

ゆえに (量子力学的) 内部回転 回転ハミルトニアンは、ポテンシャルエネルギーを含めて

$$H_{PAM} = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{1}{2I_\alpha} J_\alpha^2 + F(p - \sum_{\alpha=x,y,z} \rho_\alpha J_\alpha)^2 + V(\tau) \quad [7.36]$$

$$\text{ここに、 } p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \tau}$$

となる。これが PAM でのハミルトニアンである。

以下(iii)および(iv)において、RAM Hamiltonian および IAM Hamiltonian なるものについて、Jon T. Hougen, I. Kleiner and M. Godefroid の論文[Journal of Molecular Spectroscopy, **163**, 559-586 (1994).]に則して、その概要を述べる。これについては他の研究者によっても扱われているが、ここに掲げた論文には、よく整理された形で述べられている。

(iii) RAM Hamiltonian

Rho Axis Method について述べる。

ユニタリ変換

$$H_{RAM} = e^{-i\phi_{RAM} J_z / \hbar} e^{-i\theta_{RAM} J_y / \hbar} e^{-i\chi_{RAM} J_z / \hbar} H_{PAM} e^{i\chi_{RAM} J_z / \hbar} e^{i\theta_{RAM} J_y / \hbar} e^{i\phi_{RAM} J_z / \hbar} \quad [7.37]$$

において、 $\chi_{RAM}, \theta_{RAM}, \phi_{RAM}$ を

$$\sum_{\alpha=x,y,z} \rho_\alpha J_\alpha \rightarrow \rho J_z \quad (\text{ここに、 } \rho = [\rho_x^2 + \rho_y^2 + \rho_z^2]^{1/2}) \quad [7.38]$$

となるように選ぶことによって得られるものが RAM Hamiltonian である。

このとき Hamiltonian は

$$H_{RAM} = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{1}{2I_{\alpha\beta}} \frac{1}{2} [J_\alpha J_\beta + J_\beta J_\alpha] + F(p - \rho J_z)^2 + V(\tau) \quad [7.39]$$

となることから、関係式

$$e^{-i\chi_{RAM} J_z / \hbar} [J_x \pm iJ_y] e^{i\chi_{RAM} J_z / \hbar} = e^{\pm i\chi_{RAM}} [J_x \pm iJ_y]$$

$$e^{-i\theta_{RAM} J_y / \hbar} [J_z \pm iJ_x] e^{i\theta_{RAM} J_y / \hbar} = e^{\pm i\theta_{RAM}} [J_z \pm iJ_x] \quad [7.40]$$

$$e^{-i\phi_{RAM} J_z / \hbar} [J_x \pm iJ_y] e^{i\phi_{RAM} J_z / \hbar} = e^{\pm i\phi_{RAM}} [J_x \pm iJ_y]$$

を用いて得られる

$$\begin{aligned}
& e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} e^{-i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} e^{i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \\
& = S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\vartheta_{RAM}, -\phi_{RAM}) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{7.41}$$

から導かれる。

([7.40], [7.41] の証明は本稿末尾の「補足」で与える。)

次に、この場合に空間固定座標と reference axis system 座標との関係を示す式[7.7]がどのように変更されるかを考えよう。

角運動量の reference axis system 座標軸成分オペレータ (J_x, J_y, J_z) が

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} \Rightarrow e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} e^{-i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} e^{i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \tag{7.42}$$

のように変換されることと、 $S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi)$ が

$$S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \Rightarrow e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} e^{-i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar} S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} e^{i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \tag{7.43}$$

のように変換されることとが同等であることが

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \begin{bmatrix} J_X \\ J_Y \\ J_Z \end{bmatrix} \tag{7.44}$$

および 交換関係 $[J_\alpha, J_i] = 0$ ($\alpha = x, y, z; i = X, Y, Z$) を用いることによって示すことができる。

したがって、RAM 座標系では

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_k &= \mathbf{R} + e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} e^{-i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar} S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} e^{i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \mathbf{a}^{PAM}_k \\
&= \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\vartheta_{RAM}, -\phi_{RAM}) \mathbf{a}^{PAM}_k
\end{aligned} \tag{7.45}$$

と表されるのである。

上では Hamiltonian のユニタリー変換[7.37]から RAM 座標系での関係式[7.45]へと至る道筋で述べたが、逆の道筋、すなわち、[7.45]

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\vartheta_{RAM}, -\phi_{RAM}) \mathbf{a}^{PAM}_k$$

から Hamiltonian のユニタリー変換[7.37]にいたるという記述もできることは明らかである。

メチルアルコールの場合のように、 $\rho_y = 0$ の場合を考えよう。

このとき、 $\chi_{RAM} = 0$, $\phi_{RAM} = 0$ である。

$$\begin{aligned}
e^{-i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} [\rho_x pJ_x + \rho_z pJ_z] e^{i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} &= \cos \vartheta_{RAM} \rho_x pJ_x + \sin \vartheta_{RAM} \rho_x pJ_z \\
&+ \cos \vartheta_{RAM} \rho_z pJ_z - \sin \vartheta_{RAM} \rho_z pJ_x
\end{aligned} \tag{7.46}$$

これより

$$\cos \vartheta_{RAM} \rho_x - \sin \vartheta_{RAM} \rho_z = 0 \quad [7.47]$$

$$\text{すなわち} \quad \tan \vartheta_{RAM} = \frac{\rho_x}{\rho_z} \quad [7.48]$$

このとき

$$e^{-i\vartheta_{RAM} J_y / \hbar} [\rho_x p J_x + \rho_z p J_z] e^{i\vartheta_{RAM} J_y / \hbar} = \rho p J_z \quad [7.49]$$

$$\rho = [\rho_x^2 + \rho_z^2]^{1/2}$$

この場合 Hamiltonian operator は

$$H_{RAM} = F(p - \rho J_z)^2 + V(\tau) + A(\cos \vartheta_{RAM} J_z - \sin \vartheta_{RAM} J_x)^2 \quad [7.50]$$

$$+ B(\sin \vartheta_{RAM} J_z + \cos \vartheta_{RAM} J_x)^2 + C J_y^2$$

この RAM 座標系のもとでの変数の PI 群 G_6 の変換操作に対する変換性は表 7.1 に示したものと同一である。

(iv) Internal Axis Method (IAM)

あまり用いられない方法であるが、IAM 座標系と IAM Hamiltonian について述べておこう。

IAM Hamiltonian は RAM Hamiltonian から、ユニタリー変換

$$H_{IAM} = e^{-i\tau p J_z / \hbar} H_{RAM} e^{i\tau p J_z / \hbar} \quad [7.51]$$

によって得られる。この IAM Hamiltonian は、以下に示すように内部回転に関する角運動量 p と全角運動量 (J_x, J_y, J_z) との間の交差項を含まない。

$$e^{-i\tau p J_z / \hbar} [J_x \pm i J_y] e^{i\tau p J_z / \hbar} = e^{\pm i\tau p} [J_x \pm i J_y]$$

$$e^{-i\tau p J_z / \hbar} J_z e^{i\tau p J_z / \hbar} = J_z \quad [7.52]$$

$$e^{-i\tau p J_z / \hbar} p e^{i\tau p J_z / \hbar} = p + \rho J_z$$

$$e^{-i\tau p J_z / \hbar} f(\tau) e^{i\tau p J_z / \hbar} = f(\tau)$$

を用いて、メチルアルコールの場合は

$$H_{IAM} = F p^2 + V(\tau) \quad [7.53]$$

$$+ A[\cos \vartheta_{RAM} J_z - \sin \vartheta_{RAM} (\{\cos \rho \tau\} J_x - \{\sin \rho \tau\} J_y)]^2$$

$$+ B[\sin \vartheta_{RAM} J_z + \cos \vartheta_{RAM} (\{\cos \rho \tau\} J_x - \{\sin \rho \tau\} J_y)]^2$$

$$+ C(\{\sin \rho \tau\} J_x + \{\cos \rho \tau\} J_y)^2$$

となる。

[問題] [7.53]を導け。

このとき、空間固定座標と reference axis system 座標との関係を示す式は

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{R} + e^{-i\rho \tau J_z / \hbar} S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) e^{i\rho \tau J_z / \hbar} \mathbf{a}^{RAM}_k \quad [7.54]$$

$$= \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) S^{-1}(-\rho \tau, 0, 0) \mathbf{a}^{RAM}_k$$

$$= \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) S^{-1}(-\rho \tau, 0, 0) S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\vartheta_{RAM}, -\phi_{RAM}) \mathbf{a}^{PAM}_k$$

のように表される。

この IAM 座標系における座標変数の PI 群変換操作に対する変換性を、 CH_3OH の場合について、下の表 7.3 に示す。

表 7.3 IAM 座標系における座標変数の PI 群変換操作に対する変換性 (CH₃OH の場合)

	translation	rotation	internal rotation
E	R	χ, ϑ, ϕ	τ
(23)*	-R	$\pi - \chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi$	$-\tau$
(123)	R	$\chi + \frac{2\pi\rho}{3}, \vartheta, \phi$	$\tau + 2\pi/3$

[問題] 表 7.3 を導け。

この IAM のもとでの変換性は、PAM および RAM のものと異なることは一目瞭然であろう。表 7.2 で (123) に対する変数の変換を T と定義するとき、 ρ が整数でないときは $T^3 \neq E$ (恒等操作) となり、PAM ないしは RAM とは顕著な相違がある。ここでは、IAM での取り扱いは特別の注意 (境界条件など) が必要であるということを述べるだけに留める。

8. メチル基内部回転を有する分子の高分解スペクトル解析のための tunneling matrix formalism

標題が長くなったがご容赦願いたい。高分解能分子分光学研究の中で tunneling matrix formalism という formalism が展開されたのは Jon T. Hougen がヒドラジン N_2H_4 の大振幅振動 回転スペクトルを解析するための手法として発表した論文が最初であろう (Journal of Molecular Spectroscopy, **89**, 296-327 (1981))。 N_2H_4 は 2 個の NH_2 基それぞれの umbrella motion (inversion motion) と N-N 軸周りの内部回転運動という大振幅運動を有するので、その回転エネルギーレベルは非常に複雑に分裂する。その複雑な分裂パターンを定式化するために、置換 反転群に基づく群論的考察を用いて展開された手法が tunneling matrix formalism である。

この節では、ヒドラジン N_2H_4 における大振幅運動に比べれば単純ではあるが研究例の多いメチル基内部回転への適用について述べる。なお、tunneling matrix formalism という呼び方は Jon T. Hougen の N_2H_4 の論文の中では使われていないが、本稿ではそのように呼ぶこととする。

メチル基内部回転を有する分子の (振動) 回転スペクトルの解析の伝統的手法は、前節で導いた[7.36] (PAM) あるいは[7.39] (RAM) の形のハミルトニアンに対して、

$$|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\tau} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$
 の形の free rotor wavefunction に対称こま分子の回転波動関

数 $|J, K\rangle$ を乗じたものを基底関数として、ハミルトニアン行列を構成し、回転定数やポテンシャル障壁の高さなどを決定するという道筋を進める。これに対して、以下に述べる tunneling matrix formalism は、先に NH_3 のところで述べたように framework function に回転波動関数 $|J, K\rangle$ を乗じたものを基底関数とするものである。この場合に、スペクトル解析から直接得られるものは $\langle 1|h|n\rangle$ ($n=1, 2, 3, \dots$) のような形で表される tunneling matrix element と呼ばれるものであり ($n=1$ は non-tunneling 過程を表し、回転定数などに対応する)、解析からポテンシャル障壁の高さは直接得られないので、伝統的手法が確立されているメチル基内部回転に対しては、この formalism は有効な解析手法とは言えないのではないかと考えることには一理があろう (tunneling matrix element の値からポテンシャル障壁の高さを見積もる手順については後に触れる)。しかしながら、この tunneling matrix formalism を用いるスペクトル解析には次のような利点があると考えられる。(i) 小さなハミルトニアン行列を用いること (たとえば、大振幅振動がメチル基内部回転だけである場合、複数個のメチル基内部回転が存在しても、行列サイズは $(2J+1) \times (2J+1)$)、(ii) 前節でハミルトニアンを導く際に仮定した力学的モデルから外れるような場合にも適用できること、(iii) メチル基内部回転に加えて別の大振幅振動が存在するときの formalism 構築も容易であること、である。なお、この tunneling matrix formalism をポテンシャル障壁の高さが低くて、ポテンシャル極小の配置にとどまっている時間が非常に短いと考えられるような場合に適用することは適当ではない。

本稿では 1 個のメチル基内部回転がある場合について詳しく述べ、2 個のメチル基内部回転がある場合について簡単に触れることとする。また、分子としては、幾何学的対称性 (正確には、平衡配置での幾何学的対称性) の全くないものを想定する。(鏡映面を有する CH_3OH のように何らかの幾何学的対称性を持つ分子への適用は本質的な変更を要しないのであるが、これについては簡単に触れる。) 幾何学的対称性に起因する置換 反転操作は全くないので、この場合は $E, (123), (132)$ の 3 個のみで、PI 群 G_3 を構成する (1, 2, 3 はメチル基の中の 3 個の水素原子核を指す)。下の表 8.1 に PI 群 G_3 の character table を与える。

表 8.1 PI 群 G_3 の character table

	E	(123)	(132)
A	1	1	1
E_+	1	ω	ω^2
E_-	1	ω^2	ω

$$\omega = \exp(i \frac{2\pi}{3})$$

CH₃OH の場合と異なり、(123)と(132)とは同じ類には属さない。PI 群 G_3 は 3 個の類(class) を有していて、3 個の既約表現 (すべて 1 次元である) を持つ。群論の定理「既約表現の数は類の数に等しい。」に合致する。 E_+ , E_- はそれぞれ 1 次元表現で、その指標は互いに複素共役で群論的には異なる 2 つの既約表現であるが、これに対応するエネルギー固有状態は実は縮退している。次の式から理解できよう。

$$H\psi = W\psi \quad \text{とすると} \quad H\psi^* = W\psi^* \quad [8.1]$$

$$(123)\psi = \omega\psi \quad \text{とすると} \quad [(123)\psi]^* = (123)\psi^* = \omega^* \psi^* \quad \text{など}$$

(*は複素共役を意味する。外部磁場のないとき、ハミルトニアン H は real (Hermitian とは意味が異なる)であることを用いている。)

この E_+ , E_- のように、群論的には異なる既約表現であるが、対応するエネルギー固有状態が縮退しているとき、separable degeneracy と呼ぶ。

次に、座標系について考えよう。微小振動は始めから考えないこととする。ここでも、原子核の位置についての関係式

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \mathbf{a}^{PAM}_k \quad (k=1,2,3;4,5,\dots) \quad [8.2]$$

を用いて考えよう。ここで、 $k=1, 2, 3$ はメチル基中の水素原子核に対応し、 $k \geq 4$ は他の原子核に対応するとする。

前節で CH₃OH の場合に行ったように、ここでも、reference axis をメチル基以外の部分に固定して、

$$(123)S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) = S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) \quad [8.3]$$

となるようにする。

\mathbf{a}^{PAM}_k および内部回転を特徴付ける角度変数 τ に対しては

$$(123)\tau = \tau + \frac{2\pi}{3}$$

$$\mathbf{a}^{PAM}_1(\tau + \frac{2\pi}{3}) = \mathbf{a}^{PAM}_2(\tau), \quad \mathbf{a}^{PAM}_2(\tau + \frac{2\pi}{3}) = \mathbf{a}^{PAM}_3(\tau), \quad \mathbf{a}^{PAM}_3(\tau + \frac{2\pi}{3}) = \mathbf{a}^{PAM}_1(\tau) \quad [8.4]$$

$$\mathbf{a}^{PAM}_k(\tau + \frac{2\pi}{3}) = \mathbf{a}^{PAM}_k(\tau) \quad (k \geq 4)$$

$$\mathbf{a}^{PAM}_k(\tau + 2\pi) = \mathbf{a}^{PAM}_k(\tau) \quad (\text{すべての } k)$$

の条件を満たすこととする以外は柔軟性を持たせる。たとえば、メチル基の 3 個の CH bond の長さは平衡配置において異なってもよいし、内部回転中にそれぞれの長さが増減してもよいとする。また、 \mathbf{a}^{PAM}_k に記した PAM は、「reference axis は、平衡配置では、principal axis に一致する」を意味するものである。

Hmiltonian 行列の構築の手順を以下に順を追って述べてゆこう。

(a) 現象論的ハミルトニアン・オペレータ

力学的モデルに基づき精緻に作り上げるのではなく、目の前のスペクトルを矛盾なく説明できればよいとの考えのもとに用いられるのが現象論的ハミルトニアンである。

角運動量の分子軸成分に対応する演算子の多項式で表されたハミルトニアンが回転スペクトルをよく説明するとの経験をもとに、ここでは、2次の項までを残した

$$H = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + D_{xy}[J_x J_y + J_y J_x] + D_{yz}[J_y J_z + J_z J_y] + D_{zx}[J_z J_x + J_x J_x] + iqJ_z + irJ_x + isJ_y \quad [8.5]$$

から、 $J_x J_y$ などの交差項を省いた

$$H = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + iqJ_z + irJ_x + isJ_y \quad [8.6]$$

をハミルトニアンとして用いる。

ここに、 x, y, z は分子固定座標軸 (reference axis) を表し、 $h_v, A, B, C, D_{xy}, D_{yz}, D_{zx}, q, r, s$ は定数ではなく、メチル基内部回転を記述する変数 τ についての関数あるいは演算子である。[8.5], [8.6]の最後の3項の1次の項は内部回転と全体回転との間の Coriolis 相互作用を表すものであると解釈できる。

交差項を省くことについて

PAMを採用しているにもかかわらず、[8.5]で $J_x J_y$ などの交差項を含めたのは、座標系が principal axis system であるのは平衡配置のみにおいてであり、交差項が $\langle 1|D_{xy}|2\rangle$ などのような tunneling matrix element に寄与することが原理的にはあり得ると考えたためである。ところが、遷移周波数のみを用いるスペクトルの解析から分子パラメータを決めるという立場からは交差項に由来する $\langle 1|D_{xy}|2\rangle$ などは決定できないのである。その理由は次の通りである：後に述べるように、この formalism は A 対称種に対しては

$$H_{eff}^A = h^A + a^A J_z^2 + b^A J_x^2 + c^A J_y^2 + d_{xy}^A [J_x J_y + J_y J_x] + d_{yz}^A [J_y J_z + J_z J_y] + d_{zx}^A [J_z J_x + J_x J_x] \quad (\text{係数は定数})$$

$E(E_+, E_-)$ 対称種に対しては

$$H_{eff}^E = h^E + a^E J_z^2 + b^E J_x^2 + c^E J_y^2 + d_{xy}^E [J_x J_y + J_y J_x] + d_{yz}^E [J_y J_z + J_z J_y] + d_{zx}^E [J_z J_x + J_x J_x] + iq^E J_z + ir^E J_x + is^E J_y \quad (\text{係数は定数})$$

という別々の effective Hamiltonian で記述することと同等であるが、上の式に現れるすべてのパラメータ (係数) がスペクトル解析から決定されるのではなく、A, E 対称種のそれぞれで d_{xy}^A, d_{xy}^E などの項を取り除くように主軸変換がなされたのちのハミルトニアン

$$H'_{eff}^A = h'^A + a'^A J_z^2 + b'^A J_x^2 + c'^A J_y^2 \quad (A \text{ 対称種})$$

$$H'_{eff}^E = h'^E + a'^E J_z^2 + b'^E J_x^2 + c'^E J_y^2 + iq'^E J_z + ir'^E J_x + is'^E J_y \quad (E \text{ 対称種})$$

の中に現れるパラメータだけが (遷移周波数のみを用いる) スペクトル解析から決定できるからである。

[8.3]に示されているように、全体回転を記述する変数(χ, ϑ, ϕ)は群 G_3 の変換操作に対して不変であるので、角運動量演算子(J_x, J_y, J_z)も変換操作に対して不変である。したがって、 J_x, J_y, J_z はすべて A 対称種に属する。ゆえに、 h_v, A, B, C, q, r および s はすべて A 対称種に属する。

tunneling matrix formulation を行うにあたり、置換 反転群操作以外で役に立つ変換操作 Hermitian conjugation operation および time reversal operation について述べておきたい。前者については説明を要しないと考えるが、後者について下に簡単に説明する。

time reversal operation : ここでは、この operation の由来や意味合いには触れないで、操作の内容を述べるだけに留める。この operation を T と表すとき、 $THT^{-1} = H^* = H(\mathbf{r}_i, -\mathbf{p}_i, -\mathbf{s}_i)$ と表される。 $*$ は複素共役を意味する。 s_i は i 番目の粒子のスピン角運動量演算子である。複素共役をとると、 $s_i \rightarrow -s_i$ となるのである。これに対する一つの説明は、スピン角運動量を含め、角運動量演算子は real な演算子である微小回転演算子に純虚数 i を乗じたもので表されるからである というものである。(H に操作 T を操作することをいままでは TH と書いてきたが、ここでは THT^{-1} と記した。 $T(H\phi) = THT^{-1}T\phi$ がその理由である。) いずれにしても、外部磁場の下でない分子のハミルトニアンはこの変換に対して不変である。

Hermitian conjugation ためには \dagger という記号を、time reversal operation の結果の複素共役を表すために $*$ という記号を、両方を同時に行った結果を表すために \ddagger という記号を用いることとする。

$$H^\dagger = H; J_x^\dagger = J_x, \quad J_y^\dagger = J_y, \quad J_z^\dagger = J_z \text{ から} \\ h^\dagger = h \quad (h = h_v, A, B, C); \quad h^\dagger = -h \quad (h = q, r, s), \quad [8.7]$$

$$H^* = H; J_x^* = -J_x, \quad J_y^* = -J_y, \quad J_z^* = -J_z \text{ から} \\ h^* = h \quad (h = h_v, A, B, C, q, r, s), \quad [8.8]$$

[8.7], [8.8] から

$$h^\ddagger = h \quad (h = h_v, A, B, C); \quad h^\ddagger = -h \quad (h = q, r, s) \quad [8.9]$$

が得られ、後に用いられる。

(b) 基底関数

ハミルトニアン行列を作るための基底関数として

$$|\Gamma; J, K \rangle = |\text{対称化された内部回転波動関数} \rangle |\text{回転波動関数} \rangle \\ = |\Gamma; \text{int.rot.} \rangle |J, K \rangle \quad [8.10]$$

の形のものを採用する。ここで、 Γ は対称種を示す。先に述べたように (χ, ϑ, ϕ) は群 G_3 の変換操作に対して不変であることから回転波動関数 $|J, K \rangle$ は A 対称種に属するので、全波動関数の対称種は内部回転波動関数の対称種に一致する。このため、[8.10] の両辺において同じ Γ が用いられている。

対称化された内部回転波動関数をつくることに移ろう。まず、framework function を次式により定義する：

$$|1 \rangle = F(\tau), \quad |2 \rangle = (123)|1 \rangle = F(\tau + \frac{2\pi}{3}), \quad |3 \rangle = (132)|1 \rangle = F(\tau + \frac{4\pi}{3}) \quad [8.11]$$

ここに、 $|1 \rangle$ は内部回転ポテンシャルの 3 個の極小位置 (平衡配置) のいずれか一つに局在する波動関数を意味する。

次に、framework function $|1 \rangle, |2 \rangle, |3 \rangle$ から対称化された内部回転波動関数をつくる。直感的に簡単につくることのできるかもしれないが、ここでも、 NH_3 の場合で述べた筋道に従うこととする。下の表 8.2 に $|1 \rangle, |2 \rangle, |3 \rangle$ を基底とする表現の指標を示す。

表 8.2 $|1 \rangle, |2 \rangle, |3 \rangle$ を基底とする表現の指標

	E	(123)	(132)	
A	1	1	1	
E_+	1	ω	ω^2	
E_-	1	ω^2	ω	
$\chi(1 \rangle, 2 \rangle, 3 \rangle)$	3	0	0	$A + E_+ + E_-$

上の表 8.2 の最右列の最下行に示したように、framework function $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ から A, E_+, E_- 対称種に属する波動関数がそれぞれ一つずつ作られる。対称化された内部回転波動関数を具体的に作るために、前に述べた[4.32]を用いる。ここに再現すると、

$$\Phi^{(\Gamma)} = \sum_T \chi^{(\Gamma)}(T) * T\phi \quad (\text{和は群 } G \text{ のすべての変換操作 } T \text{ について取る})$$

である。

これを用いて $|F; \text{int. rot.}\rangle$ ($F = A, E_+, E_-$) が次のように得られる。

$$\begin{aligned} |A; \text{int. rot.}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3(1+2S)}} (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle) \\ |E_+; \text{int. rot.}\rangle &= |E(1); \text{int. rot.}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3(1-S)}} (|1\rangle + \omega^2 |2\rangle + \omega |3\rangle) \\ |E_-; \text{int. rot.}\rangle &= |E(2); \text{int. rot.}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3(1-S)}} (|1\rangle + \omega |2\rangle + \omega^2 |3\rangle) \end{aligned} \quad [8.12]$$

ここに、 $|1\rangle$ は real, したがって、 $|2\rangle, |3\rangle$ も real とする。

$\langle 1|1\rangle = 1$ とし、 S は重なり積分で

$$S = \langle 1|2\rangle = (132) \langle 1|2\rangle = \langle 3|1\rangle = \langle 1|3\rangle \quad [8.13]$$

である。 $|A; \text{int. rot.}\rangle, |E_+; \text{int. rot.}\rangle, |E_-; \text{int. rot.}\rangle$ は規格直交系をつくる。

[8.12]では E_+, E_- については対応する状態のエネルギーが縮退していることを考慮してこれらを $E(1), E(2)$ と書き換えた表記も併せて記した。

(c) ハミルトニアン行列要素に対する表式

まず $\langle i|h_v|j\rangle$ ($i, j = 1, 2, 3$) などの tunneling matrix element の間の関係について触れる。

Hermitian conjugation operation と time reversal operation との同時操作 \ddagger に対する変換性の異なる二つの場合に分けて述べる

(i) $h = h_v, A, B, C$

次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \langle 1|h|1\rangle &= (123) \langle 1|h|1\rangle = \langle 2|h|2\rangle \\ &= (132) \langle 1|h|1\rangle = \langle 3|h|3\rangle \\ \langle 1|h|2\rangle &= (\langle 2|h^\dagger|1\rangle)^* = \langle 2|h^\dagger|1\rangle = \langle 2|h|1\rangle \\ &= (132) \langle 2|h|1\rangle = \langle 1|h|3\rangle = \langle 3|h|1\rangle \quad (\because (132)|2\rangle = (132)(123)|1\rangle = |1\rangle) \\ &= (123) \langle 1|h|2\rangle = \langle 2|h|3\rangle = \langle 3|h|2\rangle \end{aligned} \quad [8.14]$$

(ii) $h = q, r, s$

次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \langle 1|h|1\rangle &= (\langle 1|h^\dagger|1\rangle)^* = \langle 1|h^\dagger|1\rangle = -\langle 1|h|1\rangle = 0 \\ \text{同様に} \quad \langle 2|h|2\rangle &= 0, \quad \langle 3|h|3\rangle = 0 \\ \langle 1|h|2\rangle &= (\langle 2|h^\dagger|1\rangle)^* = \langle 2|h^\dagger|1\rangle = -\langle 2|h|1\rangle \\ &= -(132) \langle 2|h|1\rangle = -\langle 1|h|3\rangle = \langle 3|h|1\rangle \\ &= (123) \langle 1|h|2\rangle = \langle 2|h|3\rangle = -\langle 3|h|2\rangle \end{aligned} \quad [8.15]$$

[8.14], [8.15]において $|1\rangle$ は real, したがって、 $|2\rangle, |3\rangle$ も real であることが用いられた。

[8.14], [8.15]から、[8.10]の形の基底関数を用いたハミルトニアン行列要素は次のようになる

$$\begin{aligned} & \langle A; J, K | H | A; J, K' \rangle \\ &= \frac{1}{1+2S} [(\langle 1 | h_v | 1 \rangle + 2\langle 1 | h_v | 2 \rangle) \delta_{KK'} + (\langle 1 | A | 1 \rangle + 2\langle 1 | A | 2 \rangle) \langle J, K | J_z^2 | J, K' \rangle \\ & \quad + (\langle 1 | B | 1 \rangle + 2\langle 1 | B | 2 \rangle) \langle J, K | J_x^2 | J, K' \rangle + (\langle 1 | C | 1 \rangle + 2\langle 1 | C | 2 \rangle) \langle J, K | J_y^2 | J, K' \rangle] \end{aligned} \quad [8.16]$$

$$\begin{aligned} & \langle E(1); J, K | H | E(1); J, K' \rangle = (-1)^{K+K'} \langle E(2); J, -K' | H | E(2); J, -K \rangle \\ &= \frac{1}{1-S} [(\langle 1 | h_v | 1 \rangle - \langle 1 | h_v | 2 \rangle) \delta_{KK'} + (\langle 1 | A | 1 \rangle - \langle 1 | A | 2 \rangle) \langle J, K | J_z^2 | J, K' \rangle \\ & \quad + (\langle 1 | B | 1 \rangle - \langle 1 | B | 2 \rangle) \langle J, K | J_x^2 | J, K' \rangle + (\langle 1 | C | 1 \rangle - \langle 1 | C | 2 \rangle) \langle J, K | J_y^2 | J, K' \rangle \\ & \quad - \sqrt{3} \langle 1 | q | 2 \rangle \langle J, K | J_z | J, K' \rangle - \sqrt{3} \langle 1 | r | 2 \rangle \langle J, K | J_x | J, K' \rangle - \sqrt{3} \langle 1 | s | 2 \rangle \langle J, K | J_y | J, K' \rangle] \end{aligned} \quad [8.17]$$

なお、念のため $\langle E(1); J, K | H | E(2); J, K' \rangle = 0$ である。

[8.16], [8.17]において、 K, K' の範囲は $-J \leq K, K' \leq J$ である。

[問題] [8.14], [8.15]を用いて [8.16], [8.17]を導け。

[8.16], [8.17] が示すように、Coriolis interaction 項 $iqJ_z + irJ_x + isJ_y$ は A 対称種には寄与せず、E 対称種にのみ寄与する。この点はスペクトル線の対称種帰属には役立つことであろう。

(d) スペクトル解析上の問題

双極子モーメント・オペレータの空間固定軸成分 μ_x, μ_y, μ_z は G_3 の A 対称種に属するので遷移の選択則は $A \leftrightarrow A, E \leftrightarrow E (E_+ \leftrightarrow E_+, E_- \leftrightarrow E_-)$ である。したがって、純回転スペクトルの解析から A-E 分裂の大きさを決定することはできない (ハミルトニアン[8.6]の第 1 項 h_v の行列要素に関連するパラメータの値を決めることはできない)。

ここで、さらに述べておきたいことは、重なり積分 S に付随して現れる問題である。framework function $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ が互いに直交していないことから、これらの linear combination として定義された対称化された内部回転波動関数 $|A; \text{int.rot.}\rangle, |E_+; \text{int.rot.}\rangle, |E_-; \text{int.rot.}\rangle$ は規格化係数に重なり積分 S を含む。その結果、[8.17], [8.18]に示されたハミルトニアン行列要素の表現の中にも重なり積分 S が現れる。問題はこの S をスペクトル解析からは決定できないことに存する。例えば、 AJ_z^2 項について考えよう。[8.17], [8.18]を見て分かる通り、この項に関するパラメータは $\langle 1 | A | 1 \rangle, \langle 1 | A | 2 \rangle, S$ の 3 個であるのに対して、スペクトルから決定できるのは A 対称種の有効 A 回転定数と E 対称種の有効 A 回転定数の 2 個だけである。したがって、[8.17], [8.18]をスペクトル解析に供する形にするためにはパラメータの適当な変換が必要である。パラメータの変換には任意性があるが、パラメータの元の意味をほぼ保つ次のような変換が適当であろう。

$$\begin{aligned} \frac{1}{1+2S} (\langle 1 | A | 1 \rangle + 2\langle 1 | A | 2 \rangle) &= A_{11} + 2A_{12}, & \frac{1}{1-S} (\langle 1 | A | 1 \rangle - \langle 1 | A | 2 \rangle) &= A_{11} - A_{12}, \\ \frac{1}{1+2S} (\langle 1 | B | 1 \rangle + 2\langle 1 | B | 2 \rangle) &= B_{11} + 2B_{12}, & \frac{1}{1-S} (\langle 1 | B | 1 \rangle - \langle 1 | B | 2 \rangle) &= B_{11} - B_{12}, \\ \frac{1}{1+2S} (\langle 1 | C | 1 \rangle + 2\langle 1 | C | 2 \rangle) &= C_{11} + 2C_{12}, & \frac{1}{1-S} (\langle 1 | C | 1 \rangle - \langle 1 | C | 2 \rangle) &= C_{11} - C_{12}, \\ \frac{1}{1-S} \langle 1 | q | 2 \rangle &= q_{12}, & \frac{1}{1-S} \langle 1 | r | 2 \rangle &= r_{12}, & \frac{1}{1-S} \langle 1 | s | 2 \rangle &= s_{12}, \end{aligned}$$

[8.18]

すなわち、[8.16], [8.17]において、 $S=0$ として $\langle 1|A|1\rangle$, $\langle 1|A|2\rangle$ などをそのままパラメータとして用いることと同等である。この場合、パラメータの意味が元とは異なる ($S \approx 0$ であるので近似的には同じであるが) ことは注意すべきである。たとえば

$$A_{11} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{1+2S} + \frac{2}{1-S} \right) \langle 1|A|1\rangle + \frac{1}{3} \left(\frac{2}{1+2S} - \frac{2}{1-S} \right) \langle 1|A|2\rangle \quad [8.19]$$

$$A_{12} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{1+2S} - \frac{1}{1-S} \right) \langle 1|A|1\rangle + \frac{1}{3} \left(\frac{2}{1+2S} + \frac{1}{1-S} \right) \langle 1|A|2\rangle$$

は、解析で得られるパラメータ A_{11} , A_{12} とトンネリング・パラメータ $\langle 1|A|1\rangle$, $\langle 1|A|2\rangle$ との違いを示す。 $S=0$ とすれば $A_{11}=\langle 1|A|1\rangle$, $A_{12}=\langle 1|A|2\rangle$ となることは言うまでもない。

かくして、 $A_{11}, A_{12}, B_{11}, B_{12} \dots$ を新たなパラメータとして、言い換えれば、[8.16], [8.17]で $S=0$ とした式を用いて、スペクトルの最小二乗法解析が行えるようになるのである。

(e) 分子が鏡映面を持つ場合

ここで、 CH_3OH の場合のように、平衡配置が鏡映対称性を有する場合について述べておく。この場合には、前節(7)で CH_3OH の場合について述べたように、3個の置換反転操作(23)*, (13)*, (12)*が加わる。 CH_3OH の場合に記したように、reference axis の y-軸を鏡映面に垂直に選ぶと、

$$(23)^* S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) = S^{-1}(\pi - \chi, \pi - \vartheta, \pi + \phi) = S^{-1}(\chi, \vartheta, \phi) S^{-1}(0, \pi, 0)$$

であるから(表7.1 参照)、

$$(23)^*(J_x, J_y, J_z) = (-J_x, J_y, -J_z) \quad [8.20]$$

となる。したがって、 q, r, s は

$$(23)^*(q, r, s) = (-q, -r, s) \quad [8.21]$$

のように変換される。

[8.22]と $(23)^*(123)=(132)(23)^*$ と[8.16]と $(23)^*|1\rangle=|1\rangle$ とを用いて

$$\langle 1|s|2\rangle = (23)^* \langle 1|s|2\rangle = \langle 1|s|3\rangle = -\langle 1|s|2\rangle = 0 \quad [8.22]$$

が得られる。[8.23]において $(23)^*|2\rangle=(23)^*(123)|1\rangle=(132)(23)^*|1\rangle=(132)|1\rangle=|3\rangle$ が用いられた。ここでは、 $(23)^*|1\rangle=|1\rangle$ としたが、 $(23)^*|1\rangle=(23)^*=-|1\rangle$ としても結論は変わらない。

[8.22]は平衡配置が鏡映面(=zx面)を有するときは、Coriolis項の中、 isJ_y 項からの寄与は存しない、すなわち、この項を除いてもよいことを示す。

(f) tunneling parameter からポテンシャル障壁の高さを見積もること について

上に述べてきた formalism を用いて、メチル基内部回転を有する分子の(たとえば、基底状態の)純回転スペクトルの解析から、平衡配置での回転定数に近似的に対応するパラメータ A_{11}, B_{11}, C_{11} の値に加えて、tunneling parameter $\langle 1|A|2\rangle, \langle 1|B|2\rangle, \langle 1|C|2\rangle$;

$\langle 1|q|2\rangle, \langle 1|r|2\rangle, \langle 1|s|2\rangle$ に近似的に対応する $A_{12}, B_{12}, C_{12}; q_{12}, r_{12}, s_{12}$ の値を得ることができる。これらの値からポテンシャル障壁の高さの見積もり方について述べよう。

前節で述べた[7.36]の PAM ハミルトニアン

$$H_{PAM} = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{1}{2I_\alpha} J_\alpha^2 + F(p - \sum_{\alpha=x,y,z} \rho_\alpha J_\alpha)^2 + V(\tau)$$

に2次(までの)摂動論を適用して得られる有効回転ハミルトニアンが次式のようになることが、たとえば、W. Gordy and R. L. Cook 著 “Microwave Molecular Spectra” (JOHN

WILEY & SONS) の 587 頁に、あるいは、H.W.Kroto 著 “Molecular Rotation Spectra” (JOHN WILEY & SONS) の 207-208 頁に与えられている。

$$H_{\text{eff}}(\Gamma) = (A_0 + A_\Gamma)J_z^2 + (B_0 + B_\Gamma)J_x^2 + (C_0 + C_\Gamma)J_y^2 + FW_\Gamma^{(1)} \sum_{\alpha=x,y,z} \rho_\alpha J_\alpha + \frac{1}{2}FW_\Gamma^{(2)} \sum_{\substack{\alpha,\alpha'=x,y,z \\ \alpha \neq \alpha'}} \rho_\alpha \rho_{\alpha'} (J_\alpha J_{\alpha'} + J_{\alpha'} J_\alpha) + E_\Gamma, \quad [8.23]$$

ここに、

$$\begin{aligned} W_\Gamma^{(1)} &= -2 \langle \nu, E | p | \nu, E \rangle \delta_{\Gamma,E}, \\ W_\Gamma^{(2)} &= 1 + 4F \sum_{\nu'} \frac{|\langle \nu, \Gamma | p | \nu', \Gamma \rangle|^2}{E_{\nu\Gamma} - E_{\nu'\Gamma}}, \\ \rho_\alpha &= \frac{\lambda_\alpha I_\tau}{I_\alpha}, \\ A_0 &= \frac{1}{2I_z}, \quad B_0 = \frac{1}{2I_x}, \quad C_0 = \frac{1}{2I_y}, \\ F &= \frac{1}{2rI_\tau}, \quad r = 1 - \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_\alpha \rho_\alpha \\ A_\Gamma &= W_\Gamma^{(2)} F \rho_z^2, \quad B_\Gamma = W_\Gamma^{(2)} F \rho_x^2, \quad C_\Gamma = W_\Gamma^{(2)} F \rho_y^2, \end{aligned} \quad [8.24]$$

($\Gamma = A, E$ で、 I_τ はメチル基の内部回転軸周りの慣性モーメント)

[8.16], [8.17], [8.198 と [8.23], [8.24] とを比較することにより、tunneling matrix formalism と伝統的手法 (PAM 法) との対応関係を表す次の関係式を得る。([8.23] で交差項 ($J_\alpha J_{\alpha'} (\alpha \neq \alpha')$) を含む項) を無視する。)

$$\begin{aligned} 3A_{12} &= W_A^{(2)} F \rho_z^2 - W_E^{(2)} F \rho_z^2, \quad 3B_{12} = W_A^{(2)} F \rho_x^2 - W_E^{(2)} F \rho_x^2, \\ 3C_{12} &= W_A^{(2)} F \rho_y^2 - W_E^{(2)} F \rho_y^2. \end{aligned} \quad [8.25]$$

$$\begin{aligned} \sqrt{3}q_{12} &= 2 \langle \nu, E | p | \nu, E \rangle \frac{\lambda_z I_\tau}{I_z}, \\ \sqrt{3}r_{12} &= 2 \langle \nu, E | p | \nu, E \rangle \frac{\lambda_x I_\tau}{I_x}, \\ \sqrt{3}s_{12} &= 2 \langle \nu, E | p | \nu, E \rangle \frac{\lambda_y I_\tau}{I_y}. \end{aligned} \quad [8.26]$$

[8.25], [8.26] はポテンシャル障壁の高さを見積もるために用いることができる。解析から決定される量 $A_{12}, B_{12}, C_{12}; q_{12}, r_{12}, s_{12}$ から、 $W_A^{(2)} - W_E^{(2)}, \langle \nu, E | p | \nu, E \rangle$ の “実験値” を求め、これが内部回転ハミルトニアン

$$H_{\text{internal rotation}} = Fp^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\tau) \quad [8.27]$$

から計算されるものに一致するようにポテンシャル障壁の高さ V_3 を決めるのである。

このとき、 $F, I_\tau; I_z, I_x, I_y; \lambda_z, \lambda_x, \lambda_y$ の値が必要である。この中、 I_z, I_x, I_y は $\frac{1}{2I_z} \approx A_{11}$ etc.

から、メチル基の内部回転軸の方向余弦 $\lambda_z, \lambda_x, \lambda_y$ は

$$\lambda_z : \lambda_x : \lambda_y = q_{12} I_z : r_{12} I_z : s_{12} I_y \quad [8.28]$$

の関係から、その値を求めることが出来る。

I_τ (メチル基の内部回転軸まわりの慣性モーメント) の値は分子が異なってもその値に大差がないと考えられるので、 I_τ の値としては、たとえば、 CH_3OH の値を用いる。

F の値は $I_\tau, I_z, I_x, I_y; \lambda_z, \lambda_x, \lambda_y$ の値から [8.24] に記した関係式を用いて算出する。

以上がポテンシャル障壁の高さ V_3 を決める手順である。

(g) 2個のメチル基内部回転が存在する場合への拡張

本節の最後に、2個のメチル基内部回転が存在する場合について簡単に触れておく。

(1) 置換 反転群:

$$G_9 : [E, (123), (132), (456), (465), (123)(456), (123)(465), (132)(456), (132)(465)]$$

(1,2,3 は一つのメチル基の H 原子核、4, 5, 6 は他方のメチル基の H 原子核)

(2) character table

表 8.3

	O ₁ = E	O ₂ = (123)	O ₃ = (132)	O ₄ = (456)	O ₅ = (465)	O ₆ = (123)(456)	O ₇ = (123)(465)	O ₈ = (132)(456)	O ₉ = (132)(465)	核スピン 統計重率
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	16
E ₁₊	1	ω	ω^2	1	1	ω	ω	ω^2	ω^2	16
E ₁₋	1	ω^2	ω	1	1	ω^2	ω^2	ω	ω	
E ₂₊	1	1	1	ω	ω^2	ω	ω^2	ω	ω^2	16
E ₂₋	1	1	1	ω^2	ω	ω^2	ω	ω^2	ω	
E ₃₊	1	ω	ω^2	ω	ω^2	ω^2	1	1	ω	8
E ₃₋	1	ω^2	ω	ω^2	ω	ω	1	1	ω^2	
E ₄₊	1	ω	ω^2	ω^2	ω	1	ω^2	ω	1	8
E ₄₋	1	ω^2	ω	ω	ω^2	1	ω	ω^2	1	

(iii) Framework function

$$|n\rangle = O_n |1\rangle \quad (n=1,2,3,\dots,9) \quad [8.29]$$

(iv) Symmetrized internal rotation functions constructed from framework functions

$$|A; \text{int. rot.}\rangle = N(A) \sum_{n=1}^9 |n\rangle,$$

$$|E_{i+}; \text{int. rot.}\rangle = N(E_i) \sum_{n=1}^9 \chi^{E_i+}(O_n)^* |n\rangle \quad (i=1,2,3,4) \quad [8.30]$$

$$|E_{i-}; \text{int. rot.}\rangle = N(E_i) \sum_{n=1}^9 \chi^{E_i-}(O_n)^* |n\rangle \quad (i=1,2,3,4)$$

ここで、

$$\langle 1|1\rangle = 1, S_1 = \langle 1|2\rangle, S_2 = \langle 1|4\rangle, S_3 = \langle 1|6\rangle, S_4 = \langle 1|7\rangle,$$

$$\begin{aligned}
N(A) &= 1/\sqrt{9(1+2S_1+2S_2+2S_3+2S_4)} \\
N(E_1) &= 1/\sqrt{9(1-S_1+2S_2-S_3-S_4)} \\
N(E_2) &= 1/\sqrt{9(1+2S_1-S_2-S_3-S_4)} \\
N(E_3) &= 1/\sqrt{9(1-S_1-S_2-S_3+2S_4)} \\
N(E_4) &= 1/\sqrt{9(1-S_1-S_2+2S_3-S_4)}
\end{aligned}
\tag{8.31}$$

(v) Hamiltonian matrix element 表式

$$\begin{aligned}
&\langle A; J, K | H | A; J, K' \rangle = \langle J, K | \langle A; \text{int.rot.} | H | A; \text{int.rot.} \rangle | J, K' \rangle \\
&= 9N(A)^2 \sum_{n=1,2,4,6,7} f^A(n) [\langle 1 | h_v | n \rangle \delta_{KK'} + \langle 1 | A | n \rangle \langle J, K | J_z^2 | J, K' \rangle \\
&\quad + \langle 1 | B | n \rangle \langle J, K | J_x^2 | J, K' \rangle + \langle 1 | C | n \rangle \langle J, K | J_y^2 | J, K' \rangle] \\
\text{ここで、} \quad & f^A(n=1) = 1, \quad f^A(n=2,4,6,7) = 2
\end{aligned}
\tag{8.32}$$

$$\begin{aligned}
&\langle E_{i+}; J, K | H | E_{i+}; J, K' \rangle \\
&= \langle J, K | \langle E_{i+}; \text{int.rot.} | H | E_{i+}; \text{int.rot.} \rangle | J, K' \rangle \\
&= (-1)^{K+K'} \langle J, -K' | \langle E_{i-}; \text{int.rot.} | H | E_{i-}; \text{int.rot.} \rangle | J, -K \rangle \\
&= 9N(E_i)^2 \sum_{n=1,2,4,6,7} f^{E_i}(n) [\langle 1 | h_v | n \rangle \delta_{KK'} + \langle 1 | A | n \rangle \langle J, K | J_z^2 | J, K' \rangle + \langle 1 | B | n \rangle \langle J, K | J_x^2 | J, K' \rangle \\
&\quad + \langle 1 | C | n \rangle \langle J, K | J_y^2 | J, K' \rangle] \\
&\quad + 9N(E_i)^2 \sum_{n=2,4,6,7} \sqrt{3} g^{E_i}(n) [\langle 1 | q | n \rangle \langle J, K | J_z | J, K' \rangle + \langle 1 | r | n \rangle \langle J, K | J_x | J, K' \rangle \\
&\quad + \langle 1 | s | n \rangle \langle J, K | J_y | J, K' \rangle]
\end{aligned}
\tag{8.33}$$

[8.33]に現れる係数 $f^{E_i}(n)$, 係数 $g^{E_i}(n)$ の値は表 8.4, 表 8.5 に示す。

表 8.4 $f^{E_i}(n)$

	$n=1$	$n=2$	$n=4$	$n=6$	$n=7$
E_1	1	-1	2	-1	-1
E_2	1	2	-1	-1	-1
E_3	1	-1	-1	-1	2
E_4	1	-1	-1	2	-1

表 8.5 $g^{E_i}(n)$

	$n=2$	$n=4$	$n=6$	$n=7$
E_1	-1	0	-1	-1
E_2	0	-1	-1	1
E_3	-1	-1	1	0
E_4	1	-1	0	-1

スペクトル解析を行う場合には、1個のメチル基内部回転の場合と同様の理由から、 $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 0$ と置いて[8.32], [8.33]を用いなければならない。ただし、この場合、tunneling parameter の意味が変更されることに注意しなければならない。

最後に、[8.32], [8.33]を導くに際に便利な関係式を記しておこう。

$$\sum_{n=1}^9 \sum_{m=1}^9 \chi^\Gamma(O_m) \chi^\Gamma(O_n)^* \langle m|h|n \rangle = 9 \sum_{m=1}^9 \chi^\Gamma(O_n)^* \langle 1|h|n \rangle$$

$$(\Gamma = A, E_{1+}, E_{1-}, E_2, E_{2-}, E_{3+}, E_{3-}, E_{4+}, E_{4-}; \quad h = h_\nu, A, B, C, q, r, s)$$

[8.35]

証明は以下の通りである。

[証明]

$$\sum_{n=1}^9 \chi^\Gamma(O_n)^* \langle 1|h|n \rangle = O_m \sum_{n=1}^9 \chi^\Gamma(O_n)^* \langle 1|h|n \rangle = \sum_{n=1}^9 \chi^\Gamma(O_n)^* \langle m|h|O_m|n \rangle$$

ところで、 $O_m O_n = O_k$ であるとき $O_m|n \rangle = O_m O_n|1 \rangle = O_k|1 \rangle = |k \rangle$,

$$\chi^\Gamma(O_n) = \chi^\Gamma(O_k) \chi^\Gamma(O_m^{-1})$$

$$\text{したがって} \quad \chi^\Gamma(O_n) = \chi^\Gamma(O_k) \chi^\Gamma(O_m)^*$$

であるから、

$$\sum_{n=1}^9 \chi^\Gamma(O_n)^* \langle 1|h|n \rangle = \sum_{k=1}^9 \chi^\Gamma(O_m) \chi^\Gamma(O_k)^* \langle m|h|k \rangle = \sum_{n=1}^9 \chi^\Gamma(O_m) \chi^\Gamma(O_n)^* \langle m|h|n \rangle$$

$$\text{ゆえに、} \quad \sum_{m=1}^9 \sum_{n=1}^9 \chi^\Gamma(O_m) \chi^\Gamma(O_n)^* \langle m|h|n \rangle = 9 \sum_{n=1}^9 \chi^\Gamma(O_n)^* \langle 1|h|n \rangle$$

[証明終り]

9. 補 足

[7.40]の証明

証明すべき関係式

$$e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar}(J_x \pm iJ_y)e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} = e^{\pm i\chi_{RAM}}(J_x \pm iJ_y)$$

$$e^{-i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar}(J_z \pm iJ_x)e^{i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar} = e^{\pm i\vartheta_{RAM}}(J_z \pm iJ_x)$$

$$e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar}(J_x \pm iJ_y)e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} = e^{\pm i\phi_{RAM}}(J_x \pm iJ_y)$$

[証明]

$$U = e^{-i\alpha J_z/\hbar}(J_x \pm iJ_y)e^{i\alpha J_z/\hbar} \quad \text{と置く。}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \alpha} &= -\frac{i}{\hbar}J_z U + \frac{i}{\hbar}U J_z = -\frac{i}{\hbar}(J_z U - U J_z) = -\frac{i}{\hbar}e^{-i\alpha J_z/\hbar}[J_z, J_x \pm iJ_y]e^{i\alpha J_z/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar}e^{-i\alpha J_z/\hbar}(-i\hbar J_y \pm i \cdot i\hbar J_x)e^{i\alpha J_z/\hbar} = \pm i e^{-i\alpha J_z/\hbar}(J_x \pm iJ_y)e^{i\alpha J_z/\hbar} = \pm iU \end{aligned}$$

$$\therefore U = ue^{\pm i\alpha}$$

$$\alpha = 0 \text{ のとき、 } U = J_x \pm iJ_y \text{ であるから } \quad U = e^{\pm i\alpha}(J_x \pm iJ_y)$$

(証明終わり)

[7.41]の証明

証明すべき関係式

$$\begin{aligned} e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar}e^{-i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar}e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar}e^{i\vartheta_{RAM}J_y/\hbar}e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \\ = S^{+1}(-\chi_{RAM}, -\vartheta_{RAM}, -\phi_{RAM}) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} \end{aligned}$$

[証明]

$$e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar}(J_x \pm iJ_y)e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} = e^{\pm i\chi_{RAM}}(J_x \pm iJ_y) \quad \text{から}$$

$$\begin{aligned} e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar}J_x e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} &= \frac{1}{2}(e^{i\chi_{RAM}} + e^{-i\chi_{RAM}})J_x + \frac{1}{2}(ie^{i\chi_{RAM}} - ie^{-i\chi_{RAM}})J_y \\ &= (\cos \chi_{RAM})J_x - (\sin \chi_{RAM})J_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar}J_y e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} &= \frac{1}{2i}(e^{i\chi_{RAM}} - e^{-i\chi_{RAM}})J_x + \frac{1}{2}(e^{i\chi_{RAM}} + e^{-i\chi_{RAM}})J_y \\ &= (\sin \chi_{RAM})J_x + (\cos \chi_{RAM})J_y \end{aligned}$$

$$\therefore e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} = S^{+1}(-\chi_{RAM}, 0, 0) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix}$$

同様に、

$$\begin{aligned}
& e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} e^{-i\mathcal{G}_{RAM}J_y/\hbar} e^{-i\chi_{RAM}J_z/\hbar} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\chi_{RAM}J_z/\hbar} e^{i\mathcal{G}_{RAM}J_y/\hbar} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \\
&= e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} e^{-i\mathcal{G}_{RAM}J_y/\hbar} S^{+1}(-\chi_{RAM}, 0, 0) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\mathcal{G}_{RAM}J_y/\hbar} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \\
&= S^{+1}(-\chi_{RAM}, 0, 0) e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} e^{-i\mathcal{G}_{RAM}J_y/\hbar} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\mathcal{G}_{RAM}J_y/\hbar} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \\
&= S^{+1}(-\chi_{RAM}, 0, 0) S^{+1}(0, -\mathcal{G}_{RAM}, 0) e^{-i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} e^{i\phi_{RAM}J_z/\hbar} \\
&= S^{+1}(-\chi_{RAM}, 0, 0) S^{+1}(0, -\mathcal{G}_{RAM}, 0) S^{+1}(0, 0, -\phi_{RAM}) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = S^{+1}(-\chi_{RAM}, -\mathcal{G}_{RAM}, -\phi_{RAM}) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

(証明おわり)