分子内部回転とマイクロ波スペクトル (I) 対 称 性 の 考 察

林 通 郎*・今 石 寿 恵*

(昭和 44 年 12 月 11 日受理)

Internal Rotation and Microwave Spectra, (I) Symmetry Considerations

Michiro HAYASHI and Hisae IMAISHI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University
(Higashi Sendamachi, Hiroshima City)

1. は じ め に

分子内部回転はたとえば CH_3SiH_3 などの分子で C-Si 結合のまわりで CH_3 , SiH_3 基が相対的な位置をかえるような運動である。この運動には Fig. 1 (a) のようなポテンシャルエネルギーの変化が付随している。このポテンシャル曲線は分子の形式により異なり、 CH_3CHO などでは CH_3SiH_3 と同じであるが、 H_2O_2 の場合 (Fig. 1 (c)), フェノールの場合 (Fig. 1 (d)) などがある。さらに 1,2 ジクロロエタンなどの場合 (Fig. 1 (b)) にはポテンシャル壁が高く、回転異性体を生じる。また $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ などのように CH_3 基が 2 個ある場合には 1 個の CH_3 基のみに注目すれば Fig. 1 (a) に近いが、 CH_3 基間の相互作用の影響が加わる。

マイクロ波分光は分子全体の運動より生じる回転スペクトルを主に扱う。この時分子内部回転運動はスペクトルに微細構造を与え、この解析から内部回転ポテンシャルについての考察ができるわけである。

この解析方法と結果について Lin, Swalen などがいくつかの紹介、総説¹⁾を発表しているが、なおいくつかの重要な点で紹介もれがあるのでこの点に焦点を合わせてみたい。

第 I 部では特に内部回転によるマイクロ波スペクトルの微細構造の対称性を主に考察し、第 II 部では解析に用いられる摂動論について紹介したい。この総説は一貫して PAM 法と呼ばれる摂動方式を使用する。この他 IAM

Fig. 1. 内部回転ポテンシャル曲線

法などもあるが、これについては後に簡単に触れることにする。

マイクロ波分光による分子内部回転の研究は CH_3 基についての考察が大部分である。これは CH_3 基のように軸対称をもつグループの内部回転運動が分子全体の重心、慣性主軸、慣性主軸の方向には全く変化を与えないので、理論的取り扱いが容易であるためである。このような形式の内部回転と分子全体の回転運動の相互作用を考察する方法をまず紹介しよう。

* 広島大学理学部化学教室 (広島市東千田町)

2. 基礎モデル

CH_3CHO 形分子の内部回転を考察するための基礎モデルは分子をいくつかの top と 1 個の一般には対称性を持たない frame に分けて考える。Fig. 2 に $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ のような top を 2 個持つ基礎モデルを示した。このような分子を two top 分子と呼び、top 1 個の one top 分子と区別する。この場合 frame は C_2O 部分で、top は CH_3 基の 3 個の水素原子である。このモデルの回転運動の自由度は分子全体の回転 3, top の内部回転 2 の合計 5 であり、top, frame ともにこの自由度以外の運動は凍結する。したがって分子振動の自由度は全く無視される。分子振動を考慮するための基礎モデルについては第 II 部で述べる。

Fig. 2. two top 分子の基礎モデル

Fig. 2 で O は分子全体の重心で、分子全体の回転はこのまわりで角速度 ω をもっている。 C_1, C_2 は top 1, 2 の重心で、内部回転はこの点を通る軸 k_1, k_2 のまわりで角速度 α_1, α_2 で運動する。図中にいろいろなベクトルを示したが、これらの間にはつぎのような関係がある。

$$\left. \begin{aligned} r_j &= \rho_1 + \sigma_j \\ r_k &= \rho_2 + \sigma_k \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

k は内部回転軸の単位ベクトルで慣性主軸 x, y, z に対して、方向余弦を成分としてもっている。

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= (\lambda_x^{(1)}, \lambda_y^{(1)}, \lambda_z^{(1)}) \\ k_2 &= (\lambda_x^{(2)}, \lambda_y^{(2)}, \lambda_z^{(2)}) \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

ベクトルとしての α_i は k_i を用いて

$$\alpha_i = \alpha_i k_i, \quad i=1, 2 \quad (2.3)$$

のように書ける。ところでつぎの仮定をする²⁾。

$$(\sigma_j k_1) = 0, \quad (\sigma_k k_2) = 0 \quad (2.4)$$

この仮定は top の重心 C_i とこの top に属する 3 個の水素原子が k_i に垂直な一平面上にあることを意味している。この仮定によりつぎに述べる運動エネルギーの表

現は大変簡略化できる。しかしこのために CH_2D 基や OH 基のような場合には、基礎モデルが成立しないことになる。さらに回転軸である k_1, k_2 は必ずしも CH_3 基と frame を結ぶ結合とは一致する必要がない点に注意したい。たとえば $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ などでは実際に CH_3 基の回転軸は C-O 結合とは一致しないことが知られている³⁾。

3. 運動エネルギーの表現

微小回転の理論⁴⁾によると

$$\left. \begin{aligned} \partial r_i / \partial t &= \omega \times r_i \\ \partial r_j / \partial t &= \omega \times r_j + \dot{\alpha}_1 (k_1 \times \sigma_j) \\ \partial r_k / \partial t &= \omega \times r_k + \dot{\alpha}_2 (k_2 \times \sigma_k) \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

また σ が top の重心から原子に向かうベクトルであるので

$$\sum_j m_j \sigma_j = 0, \quad \sum_k m_k \sigma_k = 0 \quad (3.2)$$

運動エネルギーはつぎのように表わされるが、これに (3.1) (3.2) を代入すると

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_i m_i (\partial r_i / \partial t)^2 + \sum_j m_j (\partial r_j / \partial t)^2 \\ &\quad + \sum_k m_k (\partial r_k / \partial t)^2 \\ &= \sum_i m_i (\omega \times r_i)^2 + \sum_j m_j [(\omega \times r_j) + \dot{\alpha}_1 (k_1 \times \sigma_j)]^2 \\ &\quad + \sum_k m_k [(\omega \times r_k) + \dot{\alpha}_2 (k_2 \times \sigma_k)]^2 \\ &= \sum_i m_i [r_i^2 \omega^2 - (\omega r_i)^2] + \sum_j m_j [r_j^2 \omega^2 - (\omega r_j)^2] \\ &\quad + \sum_k m_k [r_k^2 \omega^2 - (\omega r_k)^2] \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} &+ \sum_j m_j [\sigma_j^2 k_1^2 - (k_1 \sigma_j)^2] \dot{\alpha}_1^2 \\ &+ \sum_k m_k [\sigma_k^2 k_2^2 - (k_2 \sigma_k)^2] \dot{\alpha}_2^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} &+ 2 \sum_j m_j (\omega \times r_j) (k_1 \times \sigma_j) \dot{\alpha}_1 \\ &+ 2 \sum_k m_k (\omega \times r_k) (k_2 \times \sigma_k) \dot{\alpha}_2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

(3.3) は 3 項総合すると分子全体の回転を表わす項で I を慣性能率テンソルとすると $\omega^T I \omega$ とかける。これは慣性主軸系をとると $\sum_g I_g \omega_g^2$ ($g=x, y, z$) とかける。

(3.4) は top の内部回転軸のまわりでの回転を表わす項で 2. で述べた仮定を考慮すると $\sum_j m_j \sigma_j^2 \dot{\alpha}_1^2$ のように表わされ、内部回転軸に関する慣性能率を $I_a^{(n)}$ とかけば $I_a^{(1)} \dot{\alpha}_1^2 + I_a^{(2)} \dot{\alpha}_2^2$ とかける。(3.5) は慣性主軸系に対してつぎのように変形できる。

$$\begin{aligned} &2 \sum_j m_j \dot{\alpha}_1 [(\omega k_1) \sigma_j^2 - (\omega \sigma_j) (\sigma_j k_1)] \\ &+ 2 \sum_k m_k \dot{\alpha}_2 [(\omega k_2) \sigma_k^2 - (\omega \sigma_k) (\sigma_k k_2)] \\ &= 2 I_a^{(1)} \dot{\alpha}_1 (\omega k_1) + 2 I_a^{(2)} \dot{\alpha}_2 (\omega k_2) \\ &= 2 I_a^{(1)} \dot{\alpha}_1 \sum_g \lambda_g^{(1)} \omega_g + 2 I_a^{(2)} \dot{\alpha}_2 \sum_g \lambda_g^{(2)} \omega_g \end{aligned} \quad (3.6)$$

結局運動エネルギーはつぎのようにかける。

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_g I_g \omega_g^2 + \sum_n I_a^{(n)} \dot{\alpha}_n^2 \\ &\quad + 2 \sum_n \sum_g I_a^{(n)} \lambda_g^{(n)} \omega_g \dot{\alpha}_n, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$n=1, 2 \quad g=x, y, z$$

ここで特に注意しなければならないことは 2. で説明し

た基礎モデルにおいては I_g , $I_a^{(n)}$ などが完全に定数になることである。

角運動量は (3.7) を $\omega_g, \dot{\alpha}_n$ について微分して得られる。

$$\left. \begin{aligned} P_g &= \partial T / \partial \omega_g = I_g \omega_g + I_a^{(1)} \dot{\alpha}_1 \lambda_g^{(1)} + I_a^{(2)} \dot{\alpha}_2 \lambda_g^{(2)} \\ p_n &= \partial T / \partial \dot{\alpha}_n = I_a^{(n)} \dot{\alpha}_n + I_a^{(n)} \sum_g \lambda_g^{(n)} \omega_g \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

全角運動量 P_g は当然内部回転の寄与を含み, 内部回転の角運動量 p_n も当然全分子の回転の寄与を含んでいる。(3.7) を角運動量で表現するためにつぎのように考える。内部回転がない時, すなわち $\dot{\alpha}_n = 0$ ならば運動エネルギーは普通の剛体回転子の表現となるべきである。すなわち

$$2T - \sum_g P_g^2 / I_g = 0 \quad (3.9)$$

しかし実際には右辺に内部回転に関係した量が残る。

$$2T - \sum_g P_g^2 / I_g = \sum_n I_a^{(n)} \dot{\alpha}_n^2 [1 - I_a^{(n)} \sum_g \lambda_g^{(n)2} / I_g] - 2 I_a^{(1)} I_a^{(2)} \dot{\alpha}_1 \dot{\alpha}_2 \sum_g \lambda_g^{(1)} \lambda_g^{(2)} / I_g \quad (3.10)$$

ここで $I_a^{(n)} [1 - \sum_g \lambda_g^{(n)2} I_a^{(n)} / I_g]$ は top と frame の換算慣性性能率と考えられ, $r_n I_a^{(n)}$ とかける。第2項は top 間の相互作用項であり, $2r_{12} \dot{\alpha}_1 \dot{\alpha}_2$ とおく。

$\sum_g P_g^2 / I_g = H_r$ とかくと

$$2(T - H_r) = r_1 I_a^{(1)} \dot{\alpha}_1^2 + r_2 I_a^{(2)} \dot{\alpha}_2^2 + 2r_{12} \dot{\alpha}_1 \dot{\alpha}_2 \quad (3.11)$$

さらにつぎのような量を導入する。

$$\mathfrak{P}_1 = \sum_g P_g \lambda_g^{(1)} I_a^{(1)} / I_g \quad \mathfrak{P}_2 = \sum_g P_g \lambda_g^{(2)} I_a^{(2)} / I_g \quad (3.12)$$

top と frame の相対的な角運動量は $r_n I_a^{(n)} \dot{\alpha}_n$ で表わされるべきで, これは top の角運動量 p_n より $\mathfrak{P}_n$ だけ小さいはずである。そこで p_n のかわりに $p_n - \mathfrak{P}_n$ を用いると (3.11) はつぎのように表現できる。

$$\begin{aligned} T &= H_r + F_1(p_1 - \mathfrak{P}_1)^2 + F_2(p_2 - \mathfrak{P}_2)^2 \\ &\quad + F_{12}[(p_1 - \mathfrak{P}_1)(p_2 - \mathfrak{P}_2) + (p_2 - \mathfrak{P}_2)(p_1 - \mathfrak{P}_1)] \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{pmatrix} F_1 & F_{12} \\ F_{12} & F_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} r_1 I_a^{(1)} & r_{12} \\ r_{12} & r_2 I_a^{(2)} \end{pmatrix}^{-1} \quad (3.14)$$

これまでの誘導は分子固定系が慣性主軸系であるように努力することにより, PAM 法とよばれる方法に対して便利のように意図したものである。

4. ポテンシャルエネルギーの表現と 量子力学的ハミルトニアン

1. で述べた内部回転に付随するポテンシャルエネルギーの変化は一般にフーリエ級数として表現できる。two top 分子について記すと

$$\begin{aligned} V(\alpha_1, \alpha_2) &= (V_N^{(1)}/2)(1 - \cos N\alpha_1) + (V_N^{(2)}/2)(1 - \cos N\alpha_2) \\ &\quad + (V_{2N}^{(1)}/2)(1 - \cos 2N\alpha_1) \\ &\quad + (V_{2N}^{(2)}/2)(1 - \cos 2N\alpha_2) + \cdots \\ &\quad + \bar{V}_{2N}^{(1)}/2(1 + \sin 2N\alpha_1) \\ &\quad + (\bar{V}_{2N}^{(2)}/2)(1 + \sin 2N\alpha_2) + \cdots \\ &\quad + V_{12}(1 - \cos N\alpha_1)(1 - \cos N\alpha_2) \\ &\quad + V_{12}' \sin N\alpha_1 \sin N\alpha_2 \\ &\quad + V_{12}'' \sin N\alpha_1(1 - \cos N\alpha_2) \\ &\quad + V_{12}'''(1 - \cos N\alpha_1) \sin N\alpha_2 + \cdots \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで $\sin N\alpha$ の形式の項がないのは α の原点の取り方による。また N は α に対するポテンシャル曲線の極小の数である。このポテンシャル関数は分子の形式によりいくつかの項がなくなる場合がある。

one top 分子 (たとえば $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2$) では

$$V_{kN}^{(2)} = \bar{V}_{kN}^{(2)} = V_{12} = V_{12}' = V_{12}'' = V_{12}''' = 0 \quad (4.2)$$

さらに $V(\alpha) = V(-\alpha)$ が成立する分子, たとえば CH_3CHO では

$$\bar{V}_{kN}^{(1)} = 0 \quad (4.3)$$

また two top で2個の top が等価であれば

$$V_{kN}^{(1)} = V_{kN}^{(2)} \quad (4.4)$$

さらに $V(\alpha_1, \alpha_2) = V(-\alpha_1, -\alpha_2)$ が成立する $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ などでは

$$V_{12}'' = V_{12}''' = \bar{V}_{2N}^{(1)} = \bar{V}_{2N}^{(2)} = 0 \quad (4.5)$$

また $V(\alpha_1, \alpha_2) = V(-\alpha_2, -\alpha_1)$ が成立する $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ などでは

$$V_{12}'' = -V_{12}''', \quad \bar{V}_{2N}^{(1)} = \bar{V}_{2N}^{(2)} = 0 \quad (4.6)$$

$V(\alpha_1, \alpha_2) = V(\alpha_2, \alpha_1)$ が成立する $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ などでは

$$V_{12}'' = V_{12}''' \quad (4.7)$$

となる。

3. で述べた運動エネルギーと, 上に述べたポテンシャルエネルギーの表現の和からハミルトニアンが得られ, 量子力学的ハミルトニアンを求める方法は Wilson らの本⁵⁾に見られる。しかし新しい量は全く現われないのでこの方法の解説は我々にとってあまり重要でない。したがって以後記すハミルトニアンはすでに角運動量が量子力学的演算子におきかえられているものと考え。ただこの場合, 演算子には $\hbar$ は含まれず, 係数側に含まれていることにしたい。このため, たとえば (3.14) はつぎのようにかかねばならない。

$$\begin{pmatrix} F_1 & F_{12} \\ F_{12} & F_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} r_1 I_a^{(1)} & r_{12} \\ r_{12} & r_2 I_a^{(2)} \end{pmatrix}^{-1} \quad (4.8)$$

また量子力学的演算子である P_g, p_n などにはつぎの交換法則が成立していることも注意しておく。

$$\left. \begin{aligned} [P_x, P_y] &= -iP_z, \quad [P_y, P_z] = -iP_x, \\ [P_z, P_x] &= -iP_y \\ [P_g, p_n] &= 0, \quad g=x, y, z \quad n=1, 2 \\ [p_n, p_{n'}] &= 0, \quad n, n'=1, 2 \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

$$\left. \begin{aligned} H &= AP_x^2 + BP_x^2 + CP_y^2 & (H_r) \\ &+ D_{xy}(P_x P_y + P_y P_x) + D_{xz}(P_x P_z + P_z P_x) + D_{yz}(P_y P_z + P_z P_y) & (H_{rr}) \\ &+ F_1 p_1^2 + (V_3^{(1)}/2)(1 - \cos 3\alpha_1) & (H_\tau^{(1)}) \\ &+ (V_6^{(1)}/2)(1 - \cos 6\alpha_1) + (\bar{V}_6^{(1)}/2)(1 + \sin 6\alpha_1) + \dots & (H_H^{(1)}) \\ &+ F_2 p_2^2 + (V_3^{(2)}/2)(1 - \cos 3\alpha_2) & (H_\tau^{(2)}) \\ &+ (V_6^{(2)}/2)(1 - \cos 6\alpha_2) + (\bar{V}_6^{(2)}/2)(1 + \sin 6\alpha_2) + \dots & (H_H^{(2)}) \\ &+ F_{12}(p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12}'(1 - \cos 3\alpha_2)(1 - \cos 3\alpha_1) + V_{12}' \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 & (H_{\tau\tau}) \\ &+ V_{12}'' \sin 3\alpha_1 (1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12}'''(1 - \cos 3\alpha_1) \sin 3\alpha_2 + \dots \\ &- 2 \sum_g Q_g^{(1)} p_1 P_g - 2 \sum_g Q_g^{(2)} p_2 P_g & (H_{\tau\tau}) \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

これらの項のうちのあるものは分子の形式によりなくなる。

5. 純内部回転エネルギー準位

(4.10) から直接 エネルギーを求める前に, その一部である H_τ 部分だけを考えよう。すなわち

$$F p^2 + (V_N/2)(1 - \cos N\alpha) \quad (5.1)$$

波動関数を $U(\alpha)$ とすると

$$[-F(\partial^2/\partial\alpha^2) + (V_N/2)(1 - \cos N\alpha)]U(\alpha) = EU(\alpha) \quad (5.2)$$

ここで V_N は N 個の極小をもつ $\cos$ 形の内部回転がテンシヤル壁の高さである。(5.2) は C_{Nv} という対称性をもっている。すなわち

$$\left. \begin{aligned} E: \alpha \rightarrow \alpha \quad (p \rightarrow p) \\ C_N: \alpha \rightarrow \alpha + 2\pi/N \quad (p \rightarrow p) \\ \sigma_v: \alpha \rightarrow -\alpha \quad (p \rightarrow -p) \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

という対称操作に対して不変である。 $N=3$ の時, この対称操作の組み合わせはつぎのような 3 種の類 (class) を作る。

$$(E), (C_3, C_3^2), (\sigma_v, \sigma_v C_3, \sigma_v C_3^2)$$

このような C_{3v} の群に対して 3 種の species (または既約表現) ができるが, この指標表は Table 1 に示す。

Table 1. C_{3v} の指標表

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

(5.2) につぎのおきかえをすると, マチュエー微分方程式となる。

さて (3.13) と (4.1) の和からできるハミルトニアンを変形するとつぎのような種々の項をうる。ただし $N=3$ の場合のみを考える。

$$\begin{aligned} y(x) &= U(\alpha), \quad b = 4E/N^2 F, \\ s &= 4V_N/N^2 F, \quad N\alpha = 2x - \pi \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$[-(\partial^2/\partial x^2) + s \cos^2 x]y(x) = by(x) \quad (5.5)$$

(5.4) からわかるように s は正の実数であるが特に換算バリアー (reduced barrier) と呼ばれる。 $\alpha \rightarrow \alpha + 2\pi$ で解 $U(\alpha)$ は不変という境界条件があるので, $y(x)$ については $x \rightarrow x + N\pi$ で不変となるべきである。したがって我々の必要とする解はマチュエー微分方程式の周期解であることがわかる。 σ を整数値とすると (5.5) の周期解はつぎのようにフーリエ級数で表現できる。この σ を対称指数と呼んでいる。

$$y(x) = \exp(i2\sigma x/N) \sum_{k=-\infty}^{\infty} B_k v \exp(ik2kx) \quad (5.6)$$

この第一因子により周期性が決定されるが (5.6) を (5.5) に代入すると

$$\left. \begin{aligned} B_{k-1} + (M_k - \lambda) B_k + B_{k+1} &= 0, \\ k &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ M_k &= (16/N^2 s)(Nk + \sigma)^2, \\ \lambda &= (4/s)(b - s/2) \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

この式から $M_k(\sigma) = M_{-k}(-\sigma)$ の関係が得られ, $\pm\sigma$ の解は同じ固有値 b をもつことがわかる。また (5.6) から $\pm\sigma$ は同じ周期性をもつことがわかるが σ を $0 \leq |\sigma| \leq N/2$ の範囲で選ぶなら他の σ はこの範囲にある σ のどれかと同じ結果になる。したがってこの範囲にある N 個の σ の値に対応する解のみが異なる解となる。さらに (5.7) からある s と σ に対して無限個の固有値 b がえられるが, この最小のものから順に $v=0, 1, 2, \dots$ と対応づけ, その解を $y_{vN}(x)$, 固有値は $b_{v\sigma}$ で表わす。

(5.7) からもし N, N' に共通因子 f があれば $b_{v\sigma}$, B_k は $N'=N/f$, $\sigma'=\sigma/f$ とした時と同じものとなる。たとえば $N'=3$ とすれば $\sigma'=0$ の解は任意の N の

Table 2. 解の周期性

	α の周期	x の周期		C_{Nv}	α の周期	x の周期	σ
$\sigma=0$	$2\pi/N$	π	$N=3$	A	$2\pi/3$	π	0
				E	2π	3π	± 1
$N/\sigma=\text{整数}$	$2\pi/\sigma$	$N\pi/\sigma$	$N=6$	A	$2\pi/6$	π	0
				B	$2\pi/3$	2π	3
$N/\sigma\neq\text{整数}$	2π	$N\pi$		E	π	3π	± 2
				E	2π	6π	± 1

$\sigma=0$ の解に用いられる. また $\sigma'=\pm 1$ の解は $N=3, 6, 9, \dots$ の $\sigma=\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ の解に用いられる.

(5.2) の解 $U(\alpha)$ は $y(x)$ とつぎの関係で結ばれる.

$$U_{v0}(\alpha) = y_{v0N}(x) \quad (5.8)$$

$$U_{v0}(\alpha) = \exp(i\sigma\alpha) \sum_{k=0}^{\infty} A_k^v \exp(iNk\alpha) \quad (5.9)$$

α と x の周期関係は Table 2 のようになる.

$N=3$ のときには $\sigma=0, \pm 1$ の 3 種の解があり, これは非縮重, 二重縮重の解である. (5.5) で $\cos^2 x$ は $x \rightarrow -x$ で不変であるので

$$y(-x) = \pm y(x) \quad (5.10)$$

このため解は σ_v の対称性をもつ. このための解は C_{3v} の対称群の species に対して v が偶数の時 A_1, E , 奇数の時 A_2, E の species に対応しているといえる. このようなことから (5.6) が π という周期性をもっているなら

$$\left. \begin{aligned} y_v(x) &= D_0/\sqrt{2} + \sum_{k=1}^{\infty} D_k^v \cos 2kx & v: \text{偶数} \\ y_v(x) &= \sum_{k=1}^{\infty} D_k^v \sin 2kx & v: \text{奇数} \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

とかける. また x について 2π という周期性をもつなら

$$\left. \begin{aligned} y_v(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} D_k^v \cos[(2k+1)x] & v: \text{偶数} \\ y_v(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} D_k^v \sin[(2k+1)x] & v: \text{奇数} \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

とかける. また $y(x)$ が $N\pi$ の周期性をもち, N が 2 以上なら

$$y_{v0N}(-x) = y_{v0N}^*(x) = y_{v0N}(x) \quad (5.13)$$

が成立する.

つぎに $s=0$ の極限を考える. これは s の定義からポテンシャル壁 V_3 がない時, すなわち内部回転が自由回転である場合である. この時

$$\left. \begin{aligned} y_{v0N} &\rightarrow (1/\sqrt{2\pi}) \exp[i2(k+\sigma/N)x] \\ \text{または } &(1/\sqrt{2\pi}) \exp[i2mx/N] \\ b_{v0} &\rightarrow 4(Nk+\sigma)^2/N^2, \text{ または } 4m^2/N^2 \end{aligned} \right\} \quad (5.14)$$

これは普通の回転と同じ結果であり, σ が回転量子数と同じ役割をしていることがわかる.

つぎに $s \rightarrow \infty$ の場合を考えよう. この時 $s \gg b$ ならばマチュエ方程式はエルミット方程式となる. すなわち (5.2) は N 個のポテンシャル極小のまわりで展開し, 適当に高次項を無視すると

$$[-F(\partial^2/\partial\alpha^2) + V_N N^2 \alpha^2/4]U(\alpha) = EU(\alpha) \quad (5.15)$$

となる. これは $s \rightarrow \infty$ では $V_N \rightarrow \infty$ となり, 内部回転は極小付近での調和振動となることを意味する. その固有値は

$$b_{v0} \rightarrow b_v = 2\sqrt{s} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v=0, 1, 2, \dots \quad (5.16)$$

$s \rightarrow \infty$ では対称指数 σ は固有値とは無関係であり, N 個ある σ のことなる解は同じ量子数のものが互いに縮重していると考えられる. 一般の場合と対応づけるなら $N=3$ のときにはつぎのように 3 種の波動関数 $H_v^{(1)}, H_v^{(2)}, H_v^{(3)}$ の一次結合と考えればよい.

$$\left. \begin{aligned} U_{v0}(\alpha) &= [H_v^{(1)} + H_v^{(2)} + H_v^{(3)}]/\sqrt{3} \\ U_{v1}(\alpha) &= [H_v^{(1)} + \omega H_v^{(2)} + \omega^2 H_v^{(3)}]/\sqrt{3} \\ U_{v-1}(\alpha) &= [H_v^{(1)} + \omega^2 H_v^{(2)} + \omega H_v^{(3)}]/\sqrt{3} \\ \omega &= \exp(2\pi i/3) \end{aligned} \right\} \quad (5.17)$$

ここで第一のものは A species に, つぎの 2 つのものは E species に対応することになる.

以上の極限の中間の s をもつ場合には (5.7) を実際において b_{v0} を求めなければならない. 永年方程式はつぎのような形である.

$$\begin{vmatrix} 1 & & \\ (M_{k-1}-\lambda) & 1 & 0 \\ 1 & (M_k-\lambda) & 1 \\ & 1 & (M_{k+1}-\lambda) \\ 0 & & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.18)$$

この形の行列は tridiagonal 形とよばれ、永年方程式は連分数の技法により解くことができる⁶⁾。

解のフーリエ展開式 (5.6) で σ が整数でない実数のときには (5.5) のマチュー微分方程式の非周期解を表現している。 σ が整数でない時これを σ' とかくと、この代わりに $\sigma' + N$ を代入しても (5.6) は同じ解を意味する。そこで

$$\gamma = (2\pi/N)\sigma' \quad (5.19)$$

で γ を定義し、 σ' を連続変数と考えると固有値は γ について 2π の周期の周期関数と考えてよい。さらに $\pm\sigma'$ で同じ固有値をもつので、固有値は γ の偶関数である。このことから固有値はフーリエ cosine 級数で展開できる。

$$b_{v\sigma} = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l \cos l\gamma \quad (5.20)$$

これまで問題にしてきた (5.6) の周期解に対応する固有値 $b_{v\sigma}$ も (5.20) の特別な γ の値をもった場合として求められる。(5.20) での係数 ω_l は v と s に関係するが N, σ には関係がなく、 $b \leq s$ の条件の下では大変早く収斂する。そこで周期解に対応する固有値をいく組か求め、これから ω_l を解いて表とすれば、以後この係数 ω_l を用いて (5.20) を解くことにより周期、非周期を問わずすべてのマチュー微分方程式の固有値を計算することができる⁷⁾。

以上のマチュー関数の性質から H_z 部分の波動関数 $U(\alpha)$ にはつぎの関係式が成り立つ。

$$\left. \begin{aligned} U_{v0}(-\alpha) &= (-1)^v U_{v0}(\alpha) \\ U_{v1}(-\alpha) &= U_{v-1}(\alpha) \\ U_{v0}(\alpha + 2\pi n/3) &= U_{v0}(\alpha) \\ U_{v1}(\alpha + 2\pi n/3) &= \omega^n U_{v1}(\alpha), \\ U_{v-1}(\alpha + 2\pi n/3) &= \omega^{2n} U_{v-1}(\alpha) \\ \omega &= \exp(2\pi i/3) \end{aligned} \right\} \quad (5.21)$$

(5.4) から (5.2) の固有値は (5.5) の $b_{v\sigma}$ と

$$E_{v\sigma} = N^2 F b_{v\sigma} / 4 \quad (5.22)$$

の関係があるが、すでに述べた極限の状態における v, σ を行動から考えて $N=3$ の場合 $\sigma=0$ の解は内部回転の振動の性格を、 $\sigma=\pm 1$ の解は回転的性格をもっていると考えられる。さらに $V_3 \rightarrow \infty$ の場合には (5.17) に記した3種の波動関数の固有値は同じであり3重縮重しているが、 V_3 が有限値となるとポテンシャル壁を通してのトンネル効果がおこる確率が高くなり、 $\sigma=0, \pm 1$ の固有値に差を生じて3重縮重が破れる。

6. 行 列 要 素

総説 (II) で述べる摂動理論で用いるために純内部回転の波動関数を用いて種々な演算子に対する行列要素を

計算しよう。我々が必要とする行列要素はつぎのような演算子に対するものである。

$$p^n \quad (n=1, 2, 3, \dots), \\ \cos 3\alpha, \cos 6\alpha, \sin 3\alpha, \sin 6\alpha \quad (6.1)$$

その行列要素をつぎのように定義する。たとえば p について

$$\left. \begin{aligned} p &\rightarrow -id/d\alpha \\ \int U^*(v\sigma)(-id/d\alpha)U(v'\sigma')d\alpha \\ &= (v\sigma|p|v'\sigma') \end{aligned} \right\} \quad (6.2)$$

(6.1) の演算子の行列要素間にはつぎのような関係があることが証明できる。

$$\begin{aligned} (v\sigma|\sin 3\alpha|v'\sigma') \\ = -i(2/3s)(b(v\sigma) - b(v'\sigma'))(v\sigma|p|v'\sigma') \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} (v\sigma|1 - \cos 3\alpha|v'\sigma') \\ = (8/9s)[(9/4)b(v\sigma)\delta(vv') - (v\sigma|p^2|v'\sigma')] \end{aligned} \quad (6.4)^{8)}$$

ところで純内部回転の基礎ハミルトニアン (5.2) は C_{3v} の対称性をもち、したがってその波動関数は A_1, A_2, E の3種の species のものがある。

5. の議論から $\sigma=\pm 1$ の対称指数をもつ波動関数は E species に、 $\sigma=0$ の対称指数をもち量子数 v が偶数であれば A_1 species、 v が奇数であれば A_2 species である。ところで (6.1) の演算子は各々つぎのような species に属している。

$$\left. \begin{aligned} A_1 \text{ species}; p^2, \cos 3\alpha, \cos 6\alpha \\ A_2 \text{ species}; p, p^3, \sin 3\alpha, \sin 6\alpha \end{aligned} \right\} \quad (6.5)$$

さて (6.1) の演算子の1つを Ω とかき、その species を $\Gamma(\Omega)$ 、波動関数 $(v\sigma|$ と $|v'\sigma')$ の species を $\Gamma(v)$ 、 $\Gamma(v')$ とすると (6.2) のような行列要素が零でないためには

$$\Gamma(v)\Gamma(v') = \Gamma(\Omega) \quad (6.6)$$

となることが必要となる。 C_{3v} の species の間には

$$\left. \begin{aligned} A_1 \times A_1 &= A_1, \quad A_2 \times A_2 = A_1, \\ A_1 \times A_2 &= A_2 \times A_1 = A_2 \\ A_1 \times E &= A_2 \times E = E \times A_1 = E \times A_2 = E, \\ E \times E &= A_1 + A_2 + E \end{aligned} \right\} \quad (6.7)$$

の関係があるのでつぎのことがわかる。

1) $\sigma=0$ をもつ状態と $\sigma=\pm 1$ をもつ状態の間でのすべての行列要素は存在しない。

2) $\sigma=\pm 1$ をもつ状態間では零でない行列要素をすべての演算子をもつ。

3) $\sigma=0$ をもつ状態では

a) $p^2, \cos 3\alpha, \cos 6\alpha$, など A_1 species の演算子では v 量子数が同じ parity, すなわち偶数, 偶数, または奇数, 奇数の状態間で,

b) $p, p^2, \sin 3\alpha, \sin 6\alpha$, など A_2 species の演算子では v 量子数がことなる parity, すなわち偶数, 奇数または奇数, 偶数の状態間で零でない行列要素をもつ。

つぎに零でない行列要素を計算するが, この時使用する波動関数は規格化されたもので, E species については $\sigma=1$ の場合のみ記す. $\sigma=-1$ の場合には $U_{v1}(-\alpha)=U_{v-1}(\alpha)$ であるので簡単にわかる。

$\sigma=1$ の波動関数は

$$U_{v1}(\alpha) = \sum A_k^v \exp[i(3k+1)\alpha] \quad (6.8)$$

であり, A_k^v は (5.7) の B_k^v と $A_k^v = (-1)^k B_k^v$ の関係がある. 簡略化するため A_k^v を A_k とかくことにする。

$$(v1|p^t|v'1) = 2\pi \sum (3k+1)^t A_k A_{k'} = (v'1|p^t|v1)$$

$$(v1|\cos 3\alpha|v'1) = \pi \sum (A_k A'_{k+1} + A_{k+1} A_k')$$

$$= (v'1|\cos 3\alpha|v1)$$

$$(v1|\cos 6\alpha|v'1) = \pi \sum (A_k A'_{k+2} + A_{k+2} A_k')$$

$$= (v'1|\cos 6\alpha|v1)$$

$$(v1|\sin 3\alpha|v'1) = -i\pi \sum (A_{k+1} A_k' - A_k A'_{k+1})$$

$$= (v'1|\sin 3\alpha|v1)^*$$

$$(v1|\sin 6\alpha|v'1) = -i\pi \sum (A_{k+2} A_k' - A_k A'_{k+2})$$

$$= (v'1|\sin 6\alpha|v1)^*$$

和はすべて $k=-\infty \sim \infty$ について行ない, $*$ は随伴行列を意味する. $\sigma=0$ の波動関数は量子数 v が奇数, 偶数でことなる。

$$U_{v0}(\alpha) = C_0^v / \sqrt{2} + \sum C_k^v \cos 3k\alpha \quad v: \text{偶数} \quad (6.9)$$

$$U_{v0}(\alpha) = \sum C_k^v \sin 3k\alpha \quad v: \text{奇数} \quad (6.10)$$

和は $k=1 \sim \infty$ について行なう. ここで C_k^v を C_k とかき, (5.11) の D_k^v とは $C_k^v = (-1)^k D_k^v$ の関係がある. また $\bar{C}_0 = \sqrt{2} C_0$ と略記する. たとえば $(vv') = (oe)$ で v 奇数, v' 偶数の場合を表わすと各行列要素はつぎようになる。

$$(v0|p|v'0) = \pm i\pi \sum (3k) C_k C_{k'}, \text{ 和は } k=1 \sim \infty,$$

$$+ \text{ は } (vv') = (oe), - \text{ は } (eo)$$

$$(v0|p^2|v'0) = \pi \sum (3k)^2 C_k C_{k'}, \text{ 和は } k=1 \sim \infty,$$

$$(vv') \text{ は同じ parity}$$

$$(v0|\cos 3\alpha|v'0) = (\pi/2) \sum \{(C_k C'_{k-1} + C_{k-1} C_k') + \bar{C}_0 C_1'\}$$

$$\text{和は } k=1 \sim \infty, (vv') = (ee)$$

$$= (\pi/2) \sum (C_k C'_{k-1} + C_{k-1} C_k'),$$

$$\text{和は } k=2 \sim \infty, (vv') = (oo)$$

$$(v0|\cos 6\alpha|v'0) = (\pi/2) \sum \{(C_{k-2} C_{k'}' + C_k C'_{k-2})$$

$$+ C_2 \bar{C}_0' + C_1 C_1' + \bar{C}_0 C_2'\},$$

$$\text{和は } k=3 \sim \infty, (vv') = (ee)$$

$$= (\pi/2) \sum \{(C_{k-2} C_{k'}' + C_k C'_{k-2}) - C_1 C_1'\},$$

$$\text{和は } k=3 \sim \infty, (vv') = (oo)$$

$$(v0|\sin 3\alpha|v'0) = (\pi/2) \sum \{C_{k-1} C_{k'}' - C_k C'_{k-1}\}$$

$$+ 2C_1 C_1'\}, \text{ 和は } k=2 \sim \infty, (vv') = (eo)$$

$$= (\pi/2) \sum \{(C_{k-1} C_{k'}' - C_k C'_{k-1}) + 2C_1 \bar{C}_0'\},$$

$$\text{和は } k=2 \sim \infty, (vv') = (oe)$$

$$(v0|\sin 6\alpha|v'0) = (\pi/2) \sum \{(C_k C'_{k+2} - C_{k+2} C_k')$$

$$+ C_1 C_1' + 2\bar{C}_0 C_2'\}, \text{ 和は } k=1 \sim \infty, (vv') = (eo)$$

$$= (\pi/2) \sum \{(C_{k+2} C_{k'}' - C_k C'_{k+2}) - C_1 C_1' - 2C_2 \bar{C}_0'\},$$

$$\text{和は } k=1 \sim \infty, (vv') = (oe)$$

この他の要素はすべて零である。

7. 剛体回転子部分 (H_r) の対称性

つぎに (4.10) の H_r 部分, すなわち剛体回転子部分について考察しよう. この部分のみを考えた時の波動方程式の解については初等的な量子力学の教科書にみられるのでこのくり返しは省略する. ここでは H_r 部分からえられる剛体回転子エネルギー準位の対称性とそれに付随した性質を記すことにする. 剛体回転子部分 (H_r) は

$$H = AP_z^2 + BP_x^2 + CP_y^2 \quad (7.1)$$

でありこれから実際に解を求めるためには変数をオイラー角に変換するが, 今このことは考えないことにして対称操作のみを考えよう。

x, y, z 軸のまわりで 180° の回転としたとすれば, これは角運動量についてはつぎのおきかえを行なったことにあたる。

$$\left. \begin{aligned} &E; P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z \\ &C_{2x}; P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow -P_y, P_z \rightarrow -P_z \\ &C_{2y}; P_x \rightarrow -P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow -P_z \\ &C_{2z}; P_x \rightarrow -P_x, P_y \rightarrow -P_y, P_z \rightarrow P_z \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

これらの操作により (7.1) は不変であり, このため (7.2) は Four Group V とよばれる対称群を作るが, このハミルトニアンからえられるエネルギー準位とその波動関数はこの群で表わされる対称性をもつことになる. この指標表は Table 3 のようである. (7.2) でたとえば $P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow -P_z$ のような操作も (7.1) を不変に保つが, P_x, P_y, P_z が量子力学的演算子であり, (4.9) のような交換法則を満足している必要があるので対称操作とはみなしえない. 普通 x, y, z 軸は慣性主軸 a, b, c と $x \rightarrow b, y \rightarrow c, z \rightarrow a$ のように対応づけて考え

Table 3. Four Group V の指標表

V	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}
A	1	1	1	1
B_x	1	1	-1	-1
B_y	1	-1	1	-1
B_z	1	-1	-1	1

Table 4. Rigid Rotor の選択律

V	J_{k-k+}^*	μ	選 択 律**
$A (A)$	ee	—	
$B_x (B_b)$	oo	μ_b	$A \leftrightarrow B_x, B_y \leftrightarrow B_z$ ($ee \leftrightarrow oo$) ($oe \leftrightarrow eo$)
$B_y (B_c)$	oe	μ_c	$A \leftrightarrow B_y, B_x \leftrightarrow B_z$ ($ee \leftrightarrow oe$) ($oo \leftrightarrow eo$)
$B_z (B_a)$	eo	μ_a	$A \leftrightarrow B_z, B_x \leftrightarrow B_y$ ($ee \leftrightarrow eo$) ($oo \leftrightarrow oe$)

* e ; 偶数 o ; 奇数を意味する.** $A \leftrightarrow B_x$ などでは A, B_x の species に各々属するエネルギー準位間で遷移が可能であることを示す. $ee \leftrightarrow oo$ などではこれを k_-, k_+ というサフィクスにより表現したものである.

ている. このような時エネルギー準位 J_{k-k+} のサフィクス (k_-, k_+) と Four Group V の species には Table 4 のような関係がある. さらに a, b, c 軸方向の双極子能率の成分もこの species のいずれかに属しているので, エネルギー準位間の遷移には特別な選択律がある.

8. one top 分子のハミルトニアン⁹⁾の対称性

one top 分子のハミルトニアンについて考えよう. 一般には one top 分子には CH_3CHO のように frame が平面形であるものと, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ のように frame

に対称性のない分子とがある.

CH_3CHO 形分子に対するハミルトニアンは CHO 部分が xz 平面にあるとすればつぎのようになる.

$$H = H_r + D_{xz}(P_x P_z + P_z P_x) + [F p^2 + (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha)] + (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha) + \dots - 2Q_x p P_x - 2Q_z p P_z \quad (8.1)$$

この時双極子能率の成分は μ_x, μ_z であり, CH_3 基の回転軸も xz 平面上にあるので $\lambda_y = 0$. さらに $V(\alpha) = V(-\alpha)$ が成立するので $\bar{V}_6 = 0$ である. (8.1) のハミルトニアンはつぎの対称操作に対して不変である.

$$\left. \begin{aligned} E; P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z \\ \alpha \rightarrow \alpha \quad (p \rightarrow p) \\ C_{2y}; P_x \rightarrow -P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow -P_z \\ \alpha \rightarrow -\alpha \quad (p \rightarrow p) \\ C_3; P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z \\ \alpha \rightarrow \alpha + 2\pi/3 \quad (p \rightarrow p) \end{aligned} \right\} \quad (8.2)$$

この対称操作からつぎのような3種の類ができ, D_3 という対称群がえられる.

$$D_3; (E), (C_3, C_3^2), (C_{2y}, C_{2y}C_3, C_{2y}C_3^2) \quad (8.3)$$

この群の指標表は Table 5 に示すように3種の species

Table 5. D_3 の指標表

D_3	E	$2C_3$	$3C_{2y}$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

があるが双極子能率の成分は A_2 species に属するので, 準位間の遷移は $A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E$ という選択律に従う.

一方分子内部回転が存在しない時には, この分子は $A \leftrightarrow B_x, B_y \leftrightarrow B_z, A \leftrightarrow B_z, B_y \leftrightarrow B_x$ という選択律をもつ.

Four Group V と D_3 には C_{2y} という共通要素があり, 指標表を比較すると V と D_3 の species には $A, B_y \rightarrow A_1, B_x, B_z \rightarrow A_2$ という対応が成立するので, 回転剛体に対する上記の選択律は内部回転の存在する時の $A_1 \leftrightarrow A_2$ という選択律と同じ意味をもっていることがわかる. しかし内部回転をもつ分子では縮重準位に対する $E \leftrightarrow E$ という他の形式の遷移がゆるされることになる.

frame に対称性のない分子では

$$\left. \begin{aligned} H = H_r + \sum_{g \neq g'} D_{gg'}(P_g P_{g'} + P_{g'} P_g) \\ + [F p^2 + (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha)] \\ + (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha) + \dots \\ + (\bar{V}_6/2)(1 + \sin 6\alpha) + \dots \\ - 2\sum_g Q_g p P_g \end{aligned} \right\} \quad (8.4)$$

というハミルトニアンで与えられ, これは

$$\left. \begin{aligned} E; P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z, \\ \alpha \rightarrow \alpha, (p \rightarrow p) \\ C_3; P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z, \\ \alpha \rightarrow \alpha + 2\pi/3, (p \rightarrow p) \end{aligned} \right\} \quad (8.5)$$

のみを対称操作としてもつ. これは C_3 という対称群を作り A, E 2種の species を持つ. この指標表は Table 6 の通りであり, 双極子能率の成分 μ_x, μ_y, μ_z はすべて A species に属するので $A \leftrightarrow A, E \leftrightarrow E$ という選択律となる. このうち $A \leftrightarrow A$ が剛体回転子の選択律に対応する. one top 分子にはたとえば CH_3BF_2 や

CH_3 のように V_3 の項が対称性により恒等的に零となるようなものがある. これらは D_{6h} の対称性

Table 6. C_3 の指標表

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_a	1	ω^*	ω^2
E_b	1	ω^2	ω

* $\omega = \exp(2\pi i/3)$

をもつがここでは省略する。

さて (8.1) のハミルトニアンから波動方程式を作り、直接これを解いてエネルギー準位を求めることは不可能であるので、摂動論による近似計算を行なわねばならない。この基礎となる波動関数は (8.1) の H_r と H_r 部分から成るハミルトニアンから求められるものである。 H_r には変数 α は含まれず、逆に H_r には P_g ($g=x, y, z$) を含んでいないので波動関数はつぎのように剛体対称コマ波動関数と内部回転波動関数の積の形で表わしう。

$$\Psi = \Psi_r \Psi_r \quad (8.6)$$

この波動関数は当然前に述べた分子全体のハミルトニアン の対称性を満足していなければならない。

対称群 D_3 の性質をもつハミルトニアンで表わされる one top 分子の内部回転波動関数 Ψ_r は (5.21) の関係 を考えると E species には $\sigma = \pm 1$ をもつ $U_{\sigma}(\alpha)$ が対応し、 C_{2y} の対称操作に対して $U_{\sigma}^{(\alpha)}$ は量子数 v が偶数、奇数のいずれであるかにより A_1, A_2 species に対応する。一方 H_r 部分は V の対称群の性質をもつので、その波動関数 Ψ_r は A, B_x, B_y, B_z の species のものがある。しかし D_3 と V の species の対応関係から V の species は D_3 の各々 A_1, A_2, A_1, A_2 species に対応する。このため D_3 の要素の積の法則から全波動関数 $\Psi = \Psi_r \Psi_r$ の species はその因子 Ψ_r, Ψ_r の species から Table 7 を使ってわかる。

Table 7. 全波動関数の species

		内部回転波動関数 ϕ_r		
		A_1	A_2	E
剛体非対称 コマ波動関 数 ϕ_R	A	A_1	A_2	E
	B_x	A_2	A_1	E
	B_y	A_1	A_2	E
	B_z	A_2	A_1	E

前に述べたように、この形の分子の選択律は $A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E$ であるが H_r のみの選択律は $A \leftrightarrow B_x, B_y \leftrightarrow B_z, A \leftrightarrow B_z, B_y \leftrightarrow B_x$ であるので、内部回転波動関数のみを考えると、 H_r に対しては $A_1 \leftrightarrow A_1, A_2 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E$ の選択律にあたる。これから遷移は同一の対称指数 σ をもつ準位間でおこる。すなわち対称指数に対する選択律は $\Delta\sigma = 0$ である。さらにある量子数 v に対してスペクトルは A_1, A_2 成分の一方しかおこらないので、 A 成分、 E 成分をもつ doublet となる。この doublet の成分の相対強度は内部回転波動関数にともなう正しい核スピン関数の組み合わせによって知られる。 CH_3 基のプロトンに対する交換操作の作る群は、内部回転に対する操作として導いた群 C_3 と同型である。 CH_3 基に対してはつぎ

のような 8 種の核スピンの配列、したがって核スピン関数が可能である。これら 8 種のスピン関数は対称群 C_3 の可約表現を作る。この指標は $\chi(E)=8, \chi(C_3)=2, \chi(C_3^2)=2$ である。これは E, C_3, C_3^2 の操作を行なった時 Table 8 のスピン関数で不変なものの数をかぞえ

Table 8. CH_3 基の核スピン配列

H_1	H_2	H_3	同様なものの数
1/2	1/2	1/2	1
1/2	1/2	-1/2	3
1/2	-1/2	-1/2	3
-1/2	-1/2	-1/2	1

て求められる。この可約表現の指標と C_3 群の指標表からこれは $4A+2(E_a+E_b)$ の species に属することがわかる。全波動関数はプロトンの交換に対して逆対称でなければならぬのでこれは C_3 群の A species でなければならない。 $\sigma=0$ の内部回転波動関数は A species であるので全波動関数は $A \cdot [4A+2(E_a+E_b)] = 4A+6(E_a+E_b)$ であり、このうち A species のみが正しい波動関数である。したがって $\sigma=0$ の成分 (A 成分) のスピン重率は 4 である。一方 $\sigma=\pm 1$ のもの (E 成分) は $(E_a+E_b)(4A+2(E_a+E_b)) = 4A+6(E_a+E_b)$ であり、やはりスピン重率は 4 である。これから CH_3 基の場合には doublet は等しい強度の成分をもつことになる。

一方 CD_3 基の場合には 27 種のスピン配列、スピン関数がありこれから A 成分、 E 成分は 11:16 の相対強度をもっていることが結論できる。

対称群 C_3 の性質をもつハミルトニアンで表わされる one top 分子の場合にも結果は対称群 D_3 の分子と同じ結果となる。

9. two top 分子のハミルトニアンの対称性

つぎに two top 分子のハミルトニアンについて考えよう。two top 分子には $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 形、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ 形、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$ 形、 $(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)\text{S}_2$ 形などがある。

(a) $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 形分子¹⁰⁾

この形式の分子のハミルトニアンはつぎの通りである

$$\begin{aligned}
 H = & H_r + [Fp_1^2 + (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha_1)] \\
 & + (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha_1) + \dots \\
 & + [Fp_2^2 + (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha_2)] \\
 & + (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha_2) + \dots \\
 & + F'(p_1p_2 + p_2p_1) + V_{12}(1 - \cos 3\alpha_2)(1 - \cos 3\alpha_1) \\
 & + V_{12}' \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \\
 & - 2Q_x(p_1 + p_2)P_x - 2Q_z(p_1 - p_2)P_z
 \end{aligned} \quad (9.1)$$

このハミルトニアンを不変とする対称操作はつぎのものである。

$$\left. \begin{aligned} E; & P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z, \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, \alpha_2 \rightarrow \alpha_2, (p_1 \rightarrow p_1, p_2 \rightarrow p_2) \\ C_{2x'}; & P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow -P_y, P_z \rightarrow -P_z, \alpha_1 \rightarrow \alpha_2, \alpha_2 \rightarrow \alpha_1, (p_1 \rightarrow p_2, p_2 \rightarrow p_1) \\ C_{2y'}; & P_x \rightarrow -P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow -P_z, \alpha_1 \rightarrow -\alpha_1, \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2, (p_1 \rightarrow -p_1, p_2 \rightarrow -p_2) \\ C_{2z'}; & P_x \rightarrow -P_x, P_y \rightarrow -P_y, P_z \rightarrow P_z, \alpha_1 \rightarrow -\alpha_2, \alpha_2 \rightarrow -\alpha_1, (p_1 \rightarrow -p_2, p_2 \rightarrow -p_1) \\ C_{31^n}; & P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z, \alpha_1 \rightarrow \alpha_1 + 2\pi n/3, \alpha_2 \rightarrow \alpha_2, (p_1 \rightarrow p_1, p_2 \rightarrow p_2), n=1, 2 \\ C_{32m}; & P_x \rightarrow P_x, P_y \rightarrow P_y, P_z \rightarrow P_z, \alpha_1 \rightarrow \alpha_1, \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + 2\pi m/3, (p_1 \rightarrow p_1, p_2 \rightarrow p_2), m=1, 2 \end{aligned} \right\} \quad (9.2)$$

Table 9. $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の指標表

対称操作	E	$C_{31}C_{32}^2$	$C_{31}C_{32}$	$C_{2x'}$	$C_{2z'}$	C_{31}^2	$C_{2z'}C_{31}C_{32}^2$	$C_{2x'}C_{31}C_{32}$	$C_{2x'}C_{2z'}$
species	E	$2C_3^-$	$2C_3^+$	$3\sigma_v^-$	$3\sigma_v^+$	$4C_3-C_3^+$	$6C_3-\sigma_v^+$	$6\sigma_vC_3^+$	$9\sigma_v-\sigma_v^+$
A_1A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_1A_2	1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1
A_2A_1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1
A_2A_2	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
A_1E	2	2	-1	2	0	-1	0	-1	0
EA_1	2	-1	2	0	2	-1	-1	0	0
A_2E	2	2	-1	-2	0	-1	0	1	0
EA_2	2	-1	2	0	-2	-1	1	0	0
EE	4	-2	-2	0	0	1	0	0	0

この対称操作から 36 個の要素がえられ、9 種の類に分類される。このうち (E), ($C_{31}C_{32}^2$, $C_{31}^2C_{32}$), ($C_{2x'}$, $C_{2x'}/C_{31}C_{32}^2$, $C_{2x'}/C_{31}^2C_{32}$) の 3 種の類は $\alpha_1 + \alpha_2$ には変化を与えないが、 $\alpha_1 - \alpha_2$ に対しては C_{3v} 対称群と同じ結果となる。他方 (E), ($C_{31}C_{32}$, $C_{31}^2C_{32}^2$), ($C_{2z'}$, $C_{2z'}/C_{31}C_{32}$, $C_{2z'}/C_{31}^2C_{32}^2$) の 3 種の類は $\alpha_1 - \alpha_2$ を不変にし、 $\alpha_1 + \alpha_2$ に対して C_{3v} と同じ結果を与える。このため全体の群は $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ で表わされる直積で表現されるような群となる。この群の指標表は C_{3v} のものの積からえられる。Table 9 の指標表から 9 種の species が得られるが、このうち非縮重 species は H_r の Four Group V の 4 種の species と $C_{2x'}$, $C_{2z'}$ の操作を共通にもっているので、Table 10 のような対応がある。この形の分子の双極子能率は μ_x 成分のみである。これは $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の A_1A_2 species に属するので選択律は

$$\begin{aligned} A_1A_1 &\leftrightarrow A_1A_2, A_2A_1 \leftrightarrow A_2A_2, A_1E \leftrightarrow A_1E, \\ A_2E &\leftrightarrow A_2E, EA_1 \leftrightarrow EA_2, EE \leftrightarrow EE \end{aligned} \quad (9.3)$$

Table 10. Four Group V と $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の対応

V	$C_{2x'}$	$C_{2z'}$	$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$
A	1	1	A_1A_1
B_x	1	-1	A_1A_2
B_z	-1	1	A_2A_1
B_y	-1	-1	A_2A_2

である。one top 分子で考えたと同じように摂動論の基礎波動関数は剛体非対称コマ波動関数と 2 個の内部回転波動関数の積である。

$$\Psi = \Psi_r \Psi_{\tau}^{(1)} \Psi_{\tau}^{(2)}$$

これは Table 11 に従って作られる。この場合 top 1, 2 に対応する波動関数の積 $\Psi_{\tau}^{(1)} \Psi_{\tau}^{(2)}$ である内部回転波動関数は、 $v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2$ の 4 種の index で区別される。この組み合わせと 8 種の species との対応は (5.21) の関係を用いて $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の操作に対する関数の行動を調べてえられる。 $v_1 = v_2$ の状態では $U_{v\sigma}^{(1)}(\alpha_1) \times U_{v\sigma}^{(2)}(\alpha_2)$ が直接波動関数になる。しかし $v_1 \neq v_2$ ではこの一次結合を作る必要がある。結果は Table 12 のようである。

この形の分子の選択律は (9.3) に示したが、この非縮重準位については Four Group V と $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の species が Table 10 に示したような対応関係があるので (9.3) を V の species で表現すると $A \leftrightarrow B_x$, $B_y \leftrightarrow B_z$ といういわゆる b 形遷移の選択律となる。さらに Table 10, Table 11 から内部回転波動関数だけをみれば遷移の前後で species は変化しないこととなり、 $\Delta\sigma = 0$ の選択律があることになる。

内部回転波動関数は $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の可約表現を作るが、これは (5.21) から $v_1 = v_2$ の場合には Table 13 のようである。他の species については省略するが、この結

Table 11. 全波動関数の species

		内 部 回 転 波 動 関 数								
		A_1A_1	A_1A_2	A_1E	A_2A_1	A_2A_2	A_2E	EA_1	EA_2	EE
剛 体 非 対 称 マ 波 動 関 数	A	A_1A_1	A_1A_2	A_1E	A_2A_1	A_2A_2	A_2E	EA_1	EA_2	EE
	B_x	A_1A_2	A_1A_1	A_1E	A_2A_2	A_2A_1	A_2E	EA_2	EA_1	EE
	B_y	A_2A_2	A_2A_1	A_2E	A_1A_2	A_1A_1	A_1E	EA_2	EA_1	EE
	B_z	A_2A_1	A_2A_2	A_2E	A_1A_1	A_1A_2	A_1E	EA_1	EA_2	EE

Table 12. two tops 分子の内部回転波動関数

$v_1=v_2=v$ の時					$v_1 \neq v_2$ の時 $v_1=v, v_2=v'$				
v_1	σ_1	v_2	σ_2		+		-		
v	0	v	0	A_1A_1	$(v0 \ v'0 \pm v'0 \ v0)/\sqrt{2}$	A_1A_1	A_2A_2	$(vv')=(ee)$ または (oo)	
v	1	v	1	A_1E	$(v1 \ v'1 \pm v'1 \ v1)/\sqrt{2}$	A_1A_2	A_2A_1	$(vv')=(eo)$ または (oe)	
v	-1	v	-1			A_1E	A_2E		
v	1	v	-1	EA_1	$(v-1 \ v'1 \pm v'-1 \ v1)/\sqrt{2}$	A_1E	A_2E		
v	-1	v	1					EA_1	EA_2
v	0	v	1	EE	$(v-1 \ v'1 \pm v'-1 \ v1)/\sqrt{2}$	$v1 \ v'0, \ v'0 \ v1, \ v-1 \ v'0$ $v'0 \ v-1, \ v0 \ v'1, \ v'1 \ v0$ $v'-1 \ v0, \ v0 \ v'-1$ よりできる一次結合	EE	EE	
v	0	v	-1						
v	1	v	0						
v	-1	v	0						

Table 13. $v_1=v_2$ の場合の内部回転波動関数の作る可約表現

	σ_1	σ_2	$\chi(E)$	$\chi(C_3^-)$	$\chi(C_3^+)$	$\chi(\sigma_v^-)$	$\chi(\sigma_v^+)$	$\chi(C_3^-C_3^+)$	$\chi(C_3^-\sigma_v^+)$	$\chi(\sigma_v^-C_3^+)$	$\chi(\sigma_v^-\sigma_v^+)$
A_1A_1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_1E	1	1	1	1	ω^2	1	0	ω^2	0	ω^2	0
	-1	-1	1	1	ω	1	0	ω	0	ω	0
EA_1	1	-1	1	ω^2	1	0	1	ω^2	ω^2	0	0
	-1	1	1	ω	1	0	1	ω	ω	0	0
EE	0	1	1	ω^2	ω	0	0	1	0	0	0
	1	0	1	ω	ω	0	0	ω^2	0	0	0
	0	-1	1	ω	ω^2	0	0	1	0	0	0
	-1	0	1	ω^2	ω^2	0	0	ω	0	0	0

$$\omega = \exp(2\pi i/3)$$

果と $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の指標表から $A_1A_1 + AE_1 + A_1E + EE$ が可能な成分であることがわかる。いいかえるならスペクトルは 4 成分からできている。 $v_1 \neq v_2$ の場合には前述の一次結合の波動関数を用いて可約表現を作る。このとき v_1v_2 が同じ parity, すなわち (ee) または (oo) であるか, 異なる parity (oe) または (eo) であるかで可能となる成分の species が違う。

同じ parity の時

$$A_1A_1 + A_2A_2 + A_1E + EA_1 + A_2E + EA_2 + 2EE$$

異なる parity の時

$$A_1A_2 + A_2A_1 + A_1E + EA_1 + A_2E + EA_2 + 2EE$$

このようにスペクトルは 8 成分からできている。

この成分に対して one top 分子で行なったと同じようにスピン重率を求める。このためには $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の対称操作のうちで等価な原子の交換があるような操作のみを選びだす必要がある。(9.2) の操作で C_{2z}', C_{2y}' は明らかにこの交換が行なわれない。この操作を除くと $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ という直積で表現できる群となるが, この対称操作は 9 種の類に分類でき, 9 種の species がえられる。この指標表は Table 14 のようである。

Table 14. $C_3^- \times C_{3v}^+$, $C_{3v}^- \times C_3^+$ の指標表 $\omega = \exp(2\pi i/3)$

$C_3^- \times C_{3v}^+$		E	$2C_{31}$	$2C_{31}^2$	$C_{31}C_{32}$	$C_{31}^2C_{32}$	$2C_{31}C_{32}$	$3C_{2z}'$	$3C_{2z}'/C_{31}$	$3C_{2z}'/C_{31}^2$
	$C_{3v}^- \times C_3^+$	E	$2C_{31}$	$2C_{31}^2$	$C_{31}C_{32}$	$C_{31}^2C_{32}$	$2C_{31}C_{32}$	$3C_{2z}'/C_{31}C_{32}$	$3C_{2z}'/C_{31}$	$3C_{2z}'/C_{31}^2$
$A \ A_1$	$A_1 \ A$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A \ A_2$	$A_2 \ A$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$E_b \ A_1$	$A_1 \ E_a$	1	ω	ω^2	ω^2	ω	1	1	ω	ω^2
$E_a \ A_1$	$A_1 \ E_b$	1	ω^2	ω	ω	ω^2	1	1	ω^2	ω
$E_b \ A_2$	$A_2 \ E_a$	1	ω	ω^2	ω^2	ω	1	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
$E_a \ A_2$	$A_2 \ E_b$	1	ω^2	ω	ω	ω^2	1	-1	$-\omega^2$	$-\omega$
$A \ E$	$E \ A$	1	-1	-1	2	2	-1	0	0	0
$E_a \ E$	$E \ E_b$	2	$-\omega^2$	$-\omega$	2ω	$2\omega^2$	-1	0	0	0
$E_b \ E$	$E \ E_a$	2	$-\omega$	$-\omega^2$	$2\omega^2$	2ω	-1	0	0	0

プロトンに対して $(CH_3)_2CO$ や $(CH_3)_2O$ 形分子では $C_{31}^m C_{32}^n$ の操作は偶数の対を交換するが, C_{2x}' は3個の対を交換する. このことから $C_{3v}^- \times C_3^+$ の指標表から $C_{31}^m C_{32}^n$ に対しては 1, C_{2x}' に対しては -1 の指標をもつ species をみつければこれが全波動関数の属する species である. これは A_2A である. 一方, D 原子に対しては A_1A species が全波動関数の species である.

また $(CH_3)_2SiH_2$ のような分子ではすべての操作が偶数の対を交換するので, いつも全波動関数は A_1A species に属する.

one top 分子と同じようにスピンの可約表現と内部回転波動関数のものをかけた時, 必要な全波動関数の species A_2A または A_1A になるようにしてスピン重率を求める. これは標準公式により求められる.

$$n_k = (1/g) \sum_c g_c \chi_c^{(k)} \chi_c \quad (9.4)$$

この式で n_k ; スピン重率. g ; 基礎となる群の要素数, $C_{3v}^- \times C_3^+$ では 18 個である. g_c ; 類 c 中にある要素数. $\chi_c^{(k)}$; 基礎となる群の species の k の類 c に対する指標, これは A_2A または A_1A species のもの. χ_c ; スピン因子を除いた問題としている対称性をもつ全波動関数より作られる可約表現に対する指標で, 基礎となる群が直積なら $\chi_c = \chi_{c-} \chi_{c+}$ とかける. 同時に $g_c = g_{c-} g_{c+}$, ま

た $\chi_c^{(k)} = \chi_{c-}^{(k-)} \chi_{c+}^{(k+)} = \pm 1$ で, $c^- c^+$ の操作が H 原子の場合偶数または奇数の対を交換することにより $\pm$ はきまる. χ_c はつぎのような方法できめうる. ある核の交換操作によりスピン関数は他のものにうつるが, この時指標に変化を与えないようなものがある. したがってある操作 $c^- c^+$ に対して不変なスピン関数をかぞえればこれが可約表現になる. $c^- c^+$ の操作である組に属している核がそれ自身の組に移され, 他の組に移されないようないくつもの組に核を分類した時, この m 番目の組の核スピンを s_m とすると, 上記の数は $\Pi_m(2s_m+1) c^- c^+$ とかける. たとえば $(CH_3)_2O$ には 6 個の水素原子があり, 基礎となる群 $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の対称操作の各類の代表的なものは $E, C_{31}, C_{31}^2, C_{31}C_{32}, C_{31}^2C_{32}, C_{2x}', C_{2x}'/C_{31}, C_{2x}'/C_{31}^2$ である. E については何も交換がないので 6 個の水素原子それぞれ自身が各々組とみてよい. $s_m = 1/2$ であるので $\Pi_m(2s_m+1) = 2^6$ となる. C_{31} については top 1 の 3 個の水素原子は互いに交換するので 1 組であり, top 2 の 3 個の水素原子はそれ自身各組となるので 2^4 , $C_{31}C_{32}$ では 2 組に分けられ 2^2 , C_{2x}' は対応する top 1, 2 の 2 個の水素原子で 1 組を作るので 3 組あり 2^3 , C_{2x}'/C_{31} では全部の水素原子が 1 組となるので 2 となる.

以上のことから (9.4) はつぎのようにかける.

Table 15. $(CH_3)_2O$ 等の EE species に対する (9.5) に必要な値

$c^- c^+$	E	$2C_{31}$	$2C_{31}^2$	$C_{31}C_{32}$	$C_{31}^2C_{32}$	$2C_{31}C_{32}$	$3C_{2x}'$	$3C_{2x}'/C_{31}$	$3C_{2x}'/C_{31}^2$
$\chi_c^- \chi_c^+$	4	1	1	-2	-2	-2	0	0	0
$\pm$	+	+	+	+	+	+	-	-	-
$\Pi(2s_m+1)$	2^6	2^4	2^4	2^2	2^2	2^2	2^3	2	2
$g_c^- g_c^+$	1	2	2	1	1	2	3	3	3
積	256	32	32	-8	-8	-16	0	0	0

$$n_k = (1/g) \sum_c - \sum_{c'} (\pm) g_c - g_{c'} \chi_c - \chi_{c'} \Pi_m (2s_m + 1) c^- c^+ \quad (9.5)$$

たとえば $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ または $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ の $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の EE species に対するスピン重率は Table 15 に示したように各々の量になる. この最後の行の和をとり $g=18$ でわると, その値 16 が得られる. この表で $\chi_c^- \chi_{c'}^+$ は $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の指標表から $EE_a + EE_b$ が $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の EE に対応することから EE_a と EE_b の和を求め得られる. 結果は後に示す表にまとめた.

(b) その他の形式の two top 分子

$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 形分子の対称性について考察をしたが,

その他の形式の分子についても同様な考察を同じ方法で進めうる. つぎにその結果を総合した表を示そう.

(i) ハミルトニアンと対称群

(9.1) に $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 形分子について示したと同じように, その他の形式の分子も各々特別なハミルトニアンをもっている. つぎにこの形を示そう. さらにその対称群と例分子を付記する. 簡単のためにつぎのような省略を行なう.

$$\left. \begin{aligned} 1 - \cos 3\alpha &= \theta, \quad \sin 3\alpha = \phi \\ 1 - \cos 6\alpha &= \Omega, \quad \sin 6\alpha = A \end{aligned} \right\} \quad (9.6)$$

$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2^{(11)}$

$$\left. \begin{aligned} H &= H_r + D_{yz}(P_y P_z + P_z P_y) + F p_1^2 + (V_3/2)\theta_1 + (V_6/2)\Omega_1 + (\bar{V}_6/2)(1 + A_1) + \cdots \\ &\quad + F p_2^2 + (V_3/2)\theta_2 + (V_6/2)\Omega_2 + (\bar{V}_6/2)(1 + A_2) + \cdots + F'(p_1 p_2 + p_2 p_1) \\ &\quad + V_{12}\theta_1\theta_2 + V_{12}'\phi_1\phi_2 + V_{12}''\theta_1\theta_2 + V_{12}'''\phi_1\phi_2 \\ &\quad - 2Q_x(p_1 + p_2)P_x - 2Q_y(p_1 - p_2)P_y - 2Q_z(p_1 - p_2)P_z \end{aligned} \right\} \quad (9.7)$$

$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^{(12)}$

$$\left. \begin{aligned} H &= H_r + D_{xy}(P_x P_y + P_y P_x) + F p_1^2 + (V_3/2)\theta_1 + (V_6/2)\Omega_1 + (\bar{V}_6/2)(1 + A_1) + \cdots \\ &\quad + F p_2^2 + (\bar{V}_3/2)\theta_2 + (V_6/2)\Omega_2 + (\bar{V}_6/2)(1 + A_2) + \cdots + F'(p_1 p_2 + p_2 p_1) \\ &\quad + V_{12}\theta_1\theta_2 + V_{12}'\phi_1\phi_2 + V_{12}''\theta_1\theta_2 - V_{12}'''\phi_1\phi_2 \\ &\quad - 2Q_x(p_1 + p_2)P_x - 2Q_y(p_1 + p_2)P_y - 2Q_z(p_1 - p_2)P_z \end{aligned} \right\} \quad (9.8)$$

Group 18 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3^{(13)}$

$$\left. \begin{aligned} H &= H_r + D_{xz}(P_x P_z + P_z P_x) + F_1 p_1^2 + (V_3^{(1)}/2)\theta_1 + (V_6^{(1)}/2)\Omega_1 + (\bar{V}_6^{(1)}/2)(1 + A_1) + \cdots \\ &\quad + F_2 p_2^2 + (V_3^{(2)}/2)\theta_2 + (V_6^{(2)}/2)\Omega_2 + (\bar{V}_6^{(2)}/2)(1 + A_2) + \cdots + F'(p_1 p_2 + p_2 p_1) \\ &\quad + V_{12}\theta_1\theta_2 + V_{12}'\phi_1\phi_2 - 2Q_x^{(1)} p_1 P_x - 2Q_x^{(2)} p_2 P_x - 2Q_z^{(1)} p_1 P_z - 2Q_z^{(2)} p_2 P_z \end{aligned} \right\} \quad (9.9)$$

この形の分子には $(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)\text{SiH}_2$ も含まれるが, これは $V_3^{(1)} = V_3^{(2)}$, $V_6^{(1)} = V_6^{(2)}$, ... のようにおけば得られる. この属する対称群は前の 2 種のように小さい群の直積でかけるようなものではなく, 18 個の要素を持った特別なものである.

$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ $(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)\text{S}_2$

この場合のハミルトニアンは (4.10) に示したようにすべての項を含んだものである.

(ii) 対称操作と species

(i) に記した 4 種の分子の対称操作は (9.2) に記したものの一部を省略して得られる.

$C_3^- \times C_{3v}^+$; C_{2y}' , C_{2x}' を省略. 9 種の類を得る.

$C_3^- \times C_3^+$; C_{2z}' , C_{2y}' を省略. 9 種の類を得る.

G18; C_{2x}' , C_{2z}' を省略. 6 種の類を得る.

$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$; C_{2x}' , C_{2y}' , C_{2z}' を省略.

9 種の類を得る.

このうち $C_3^- \times C_{3v}^+$, $C_{3v}^- \times C_3^+$ の指標表はすでに記した. G18 と $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ については Table 16, 17 に示す. いろいろな対称群の species 間の相関関係は Table 18 に示すようである.

Table 16. G18 の指標表

G18	E	$2C_{31}$	$2C_{32}$	$2C_{31}C_{32}$	$2C_{31}^2C_{32}$	$9C_{2y}'$
A	1	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1	-1
E_a	2	-1	-1	-1	2	0
E_β	2	-1	-1	2	-1	0
E_γ	2	2	-1	-1	-1	0
E_δ	2	-1	2	-1	-1	0

(iii) 相互作用のないハミルトニアン

(9.1), (9.7), (9.8), (9.9), (4.10) などのハミルトニアンは常に top 間の相互作用項をもっている. また $\cos 6\alpha$ などの高次項も含んでいる. (a) で摂動論の基礎となる波動関数を求めることを考えた. この基礎関数の対応するハミルトニアンは 2 個の top が不等価な時があるが, つぎのようにかける.

不等価な場合

$$\begin{aligned} H &= AP_z^2 + BP_x^2 + CP_y^2 \\ &\quad + F_1 p_1^2 + (V_3^{(1)}/2)(1 - \cos 3\alpha_1) \\ &\quad + F_2 p_2^2 + (V_3^{(2)}/2)(1 - \cos 3\alpha_2) \end{aligned} \quad (9.10)$$

Table 17. $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ の指標表 $\omega = \exp(2\pi i/3)$

$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$	E	C_{31}	C_{31}^2	C_{32}	C_{32}^2	$C_{31}C_{32}$	$C_{31}^2C_{32}^2$	$C_{31}C_{32}^2$	$C_{31}^2C_{32}$
AA	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$E_a E_a$	1	ω	ω^2	ω	ω^2	ω^2	ω	1	1
$E_b E_b$	1	ω^2	ω	ω^2	ω	ω	ω^2	1	1
$E_a E_b$	1	ω^2	ω	ω	ω^2	1	1	ω	ω^2
$E_b E_a$	1	ω	ω^2	ω^2	ω	1	1	ω^2	ω
$E_a A$	1	1	1	ω	ω^2	ω	ω^2	ω^2	ω
$E_b A$	1	1	1	ω^2	ω	ω^2	ω	ω	ω^2
AE_a	1	ω	ω^2	1	1	ω	ω^2	ω	ω^2
AE_b	1	ω^2	ω	1	1	ω^2	ω	ω^2	ω

Table 18. 種々な対称群の species 間の相関関係

等価な場合

$$\begin{aligned}
 H = & AP_z^2 + BP_x^2 + CP_y^2 \\
 & + Fp_1^2 + (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha_1) \\
 & + Fp_2^2 + (V_3/2)(1 - \cos 3\alpha_2)
 \end{aligned} \quad (9.11)$$

このハミルトニアン (9.10) は $V \times C_{3v}^{(1)} \times C_{3v}^{(2)}$, (9.11) は $V \times \text{III}$ という対称群に属する。ここで III は 72 要素をもつ特別な群である。

これらの群についてのくわしい議論は省略するが、これまでに記した群は Fig. 3 に示すように $V \times \text{III}$ を基礎としその部分群としてえられる性質のものである。図中で $C_{3v}^- \times C_{2z} \times C_{3v}^+$ は

などが例であり, $C_{3v}^- \times C_{2z} \times C_{3v}^+$ は

などが例である。さらに V_3 が分子の対称性から零となる時があるが、この場合についても記した。 D_{6h} となる

例分子は CH_3BF_2 や - CH_3 であり,

$C_{2z} \times G72$ の例分子は

などである。

(iv) 双極子能率の成分とその属する species

各種の分子で双極子能率の成分で零とならないものと

Fig. 3. 種々な群の相関関係

Table 19. 双極子能率の成分とその species

Group	零でない成分	species
$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$	μ_x	$A_1 A_2$
$C_{3v}^- \times C_3^+$	μ_x	$A_1 A$
$C_3^- \times C_{3v}^+$	μ_x, μ_y	AA_2
$G18$	μ_x, μ_z	B
$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$	μ_x, μ_y, μ_z	AA

その属する species を Table 19, 20 に示した。これから各種の分子について選択律を知りうる。 $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ の形の分子で示したように内部回転の波動関数の対称性

Table 20. 種々な群に属する分子の選択律

Group	選 択 律			
$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$	$A_1 A_1 \leftrightarrow A_1 A_2, A_2 A_1 \leftrightarrow A_2 A_2$	$A_1 E \leftrightarrow A_1 E, A_2 E \leftrightarrow A_2 E$	$EA_1 \leftrightarrow EA_2$	$EE \leftrightarrow EE$
$C_{3v}^- \times C_3^+$	$A_1 A \leftrightarrow A_1 A, A_2 A \leftrightarrow A_2 A$	$[A_2 E_a + A_2 E_b] \leftrightarrow [A_2 E_a + A_2 E_b]$ $[A_1 E_a + A_1 E_b] \leftrightarrow [A_1 E_a + A_1 E_b]$	$EA \leftrightarrow EA$	$[EE_b + EE_a] \leftrightarrow [EE_b + EE_a]$
$C_3^- \times C_{3v}^+$	$AA_1 \leftrightarrow AA_2$	$AE \leftrightarrow AE$	$[E_b A_1 + E_a A_1] \leftrightarrow [E_b A_1 + E_a A_1]$	$[E_a E + E_b E] \leftrightarrow [E_a E + E_b E]$
$G18$	$A \leftrightarrow B$	$E_a \leftrightarrow E_a$	$E_\beta \leftrightarrow E_\beta$	$E_\gamma \leftrightarrow E_\gamma, E_\delta \leftrightarrow E_\delta$
$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$	$AA \leftrightarrow AA$	$[E_a E_a + E_b E_b] \leftrightarrow [E_a E_a + E_b E_b]$	$[E_a E_b + E_b E_a] \leftrightarrow [E_a E_b + E_b E_a]$	$[E_a A + E_b A] \leftrightarrow [E_a A + E_b A]$ $[AE_a + AE_b] \leftrightarrow [AE_a + AE_b]$

Table 21. Four Group の species との対応

J_{k-1k+1}	V	$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$	$C_{3v}^- \times C_3^+$	$C_3^- \times C_{3v}^+$	$G18$	$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$
ee	A	$A_1 A_1$	$A_1 A$	AA_1	A	AA
eo	B_z	$A_2 A_1$	$A_2 A$	AA_1	B	AA
oe	B_y	$A_2 A_2$	$A_2 A$	AA_2	A	AA
oo	B_x	$A_1 A_2$	$A_1 A$	AA_2	B	AA

のみを考えるならば遷移前後で species は変化していない。したがって対称指数 σ に対して $\Delta\sigma=0$ の選択律が成立している。

(v) Four Group V の species との対応

内部回転のない場合のハミルトニアンに属する Four Group V の species と各種の対称群の species との対応は Table 21 の通りである。

(vi) 内部回転波動関数の対称指数 σ と species の対応

$v_1=v_2=0$ の場合のみについて基礎内部回転波動関数の対称指数と species の関係を示そう。(Table 22)

(vii) 各 species のスピン重率

Table 23 に各種の形式の分子に対する各 species のスピン重率を示す。この表で第一行の群はハミルトニアンを不変とする対称操作から群である。第二行の群はスピン重率を求めるために必要な群で、これはスピン関数の適当な配列を作る操作を要素とする群である。ところが第一行の群について第二行の群を求めるとき、場合によっては二通り以上の結果をうることがある。たとえば $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ のスピン配列の群は分子により $C_{3v}^- \times C_3^+$ の時と、 $C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$ の時がある。また $(CH_3)_2O$ のように 6 個の水素原子のある時 $6H$, $(CD_3)_2O$ のように 6

Table 22. 基底状態 (v_1v_2)=(oo) における対称指数と species

σ_1	σ_2	$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$	$C_{3v}^- \times C_3^+$	$C_3^- \times C_{3v}^+$	G18	$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$
0	0	A_1A_1	A_1A	AA_1	A	AA
$\frac{1}{-1}$	$\frac{1}{-1}$	A_1E	$[A_1E_a + A_1E_b]$	AE	E_α	$[E_aE_a + E_bE_b]$
$\frac{1}{-1}$	$\frac{1}{1}$	EA_1	EA	$[E_bA_1 + E_aA_1]$	E_β	$[E_aE_b + E_bE_a]$
$\frac{0}{0}$	$\frac{1}{-1}$	EE	$[EE_b + EE_a]$	$[E_aE + E_bE]$	E_γ	$[E_aA + E_bA]$
$\frac{1}{-1}$	$\frac{0}{0}$				E_δ	$[AE_a + AE_b]$

Table 23. スピン重率

$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$		$C_{3v}^- \times C_3^+$			$C_{3v}^- \times C_{3v}^+$		$C_{3v}^- \times C_3^+$		$C_3^- \times C_{3v}^+$		$G18$		$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$				
$C_{3v}^- \times C_3^+$		6H	6D	8H	$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$						6H	6D	$C_3^{(1)} \times C_3^{(2)}$		6H	6D	$3H+3D$
A_1A_1	A_1A	6	66	36	A_1A_1	A_1A	AA_1	16	121	A	$A A$	16	121	44			
A_2A_1	A_2A	10	55	28	A_2A_1	A_2A	AA_1	16	121	B	$A A$	16	121	44			
A_2A_2	A_2A	10	55	28	A_2A_2	A_2A	AA_2	16	121	E_α	$[E_aE_a + E_bE_b]$	8	128	32			
A_1A_2	A_1A	6	66	36	A_1A_2	A_1A	AA_2	16	121	E_β	$[E_aE_b + E_bE_a]$	8	128	32			
A_1E	$[A_1E_a + A_1E_b]$	2	72	20	A_1E	$[A_1E_a + A_1E_b]$	$A E$	8	128	E_γ	$[E_aA + E_bA]$	16	176	64			
A_2E	$[A_2E_a + A_2E_b]$	6	56	12	A_2E	$[A_2E_a + A_2E_b]$	$A E$	8	128	E_δ	$[AE_a + AE_b]$	16	176	64			
EA_1	$E A$	4	64	16	EA_1	$E A$	$[E_bA_1 + E_aA_1]$	8	128								
EA_2	$E A$	4	64	16	EA_2	$E A$	$[E_bA_2 + E_aA_2]$	8	128								
EE	$[EE_b + EE_a]$	16	176	64	EE	$[EE_b + EE_a]$	$[E_aE + E_bE]$	32	352

Fig. 4. スペクトルのパターン

個の重水素原子のある時 6D, また $(CH_3)_2SiH_2$ のように 8 個の水素原子のある時 8H などがある。また $(CH_3)(CD_3)O$ のように 3 個ずつの水素原子, 重水素原子のある時 3H+3D がある。

(viii) スペクトルのパターン

以上の結果を Fig. 4 に示す。このパターンをうるにはもちろん第 II 部で述べる摂動論の結果を考えなければならない。特に成分間の周波数差はこれまでの議論からは全く求められない。

文 献

- (a) C. C. Lin and J. D. Swalen: *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 841 (1959)
- (b) H. Dreizler: *Fortschritte der chemischen Forschung*, **10**, 59 (1968)
- (c) 広田栄治: 分子科学講座 4, 分子の構造第 2 章 (共立出版, 1967)
- (d) 林 通郎: 化学の領域増刊号 62 号 (南江堂, 1964)

- (e) 林 通郎: 化学と工業, **19**, 492 (1966)
- (f) J. E. Wallrab: Rotational Spectra and Molecular Structure, (Academic Press. N. Y., 1967)
- 2) この仮定を行なわない方式もある。これについては第II部で述べるが、たとえば注 1) (b) または C. R. Quade and C. C. Lin: *J. Chem. Phys.*, **38**, 540 (1963) を見られたい。
- 3) U. Blukis, P. H. Kasai and R. J. Myers: *J. Chem. Phys.*, **38**, 2753 (1963)
L. Pierce and M. Hayashi: *J. Chem. Phys.*, **35**, 479 (1961)
R. Nelson and L. Pierce: *J. Mol. Spectroscopy*, **18**, 344 (1965)
- 4) H. Goldstein: Classical Mechanics, Chapter 5
- 5) E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius and P. C. Cross: Molecular Vibrations. (McGraw-Hill. N.Y., 1955)
- 6) このような方法で解かれた数表が b_{vs} について $2 \leq s \leq 200$ の範囲の s の間隔 2 で $v=0, 1, 2, \dots, 15$ までのものが作成されている。この数表は (N, σ) の組で $N \leq 9$ までのものが合計 15 種計算されている。すなわち, (N, σ) のつぎの組のものがある。
(3, 0), (2, 1), (3, 1), (4, 1), (5, 1), (5, 2), (6, 1), (7, 1), (7, 2), (8, 1), (8, 3), (9, 1), (9, 2), (9, 4),
- M. Hayashi and L. Pierce: *J. Chem. Phys.*, **35**, 1148 (1961) または Tables for the Internal Rotation Problem I. II.: Department of Chemistry. Univ. of Notre Dame. Ind. (1961)
- この表の一部は 1) (f) 中に抄録されている。
- 7) この ω_t の数表は $v=0, 1, 2, \dots, 15$ まで作られている。6) の文献を見よ。しかしこの表で低い v で大きい s をもつ時以外は完全に係数が収斂しているとは言えない。たとえば $s=60$ の時 $v=0, 1, 2, 3$ では 8 項以内で 5×10^{-11} 以内に収斂している。しかし, $v=4$ では 12 項とっても 5×10^{-11} 以内にはならない。
- 8) $\delta(vv')$ はクロネッカーのデルタである。
- 9) 1) の (a) の文献に関係した論文リストがある。
- 10) R. M. Myers and E. B. Wilson, Jr.: *J. Chem. Phys.*, **33**, 186 (1960)
- 11) H. Dreizler: *Z. Naturforsch.*, **16a**, 1354 (1961)
D. Suffer, H. Dreizler and H. D. Rudolph: *Z. Naturforsch.*, **20a**, 1676 (1965)
- 12) M. N. Sage: *J. Chem. Phys.*, **35**, 142 (1961)
- 13) D. H. Peterson and L. Pierce: Symposium and Structure and Spectroscopy, Ohio State Univ. June (1960)