

分子科学アーカイブス

AC0011

置換 - 反転群と分子内大振幅振動(続)

大橋信喜美 著

公開日 2009年 6月 11日 第1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： 分子分光学

置換 反転群と分子内大振幅振動（続）

金沢大学名誉教授 大橋 信喜美

目 次

はじめに	1
1. ヒドラジン(N ₂ H ₄)の大振幅振動 回転問題	
double group of permutation-inversion group の導入	2
1.1 ヒドラジン(N ₂ H ₄)の平衡構造	2
1.2 ヒドラジン(N ₂ H ₄)の分子内大振幅振動	2
1.3 回転エネルギーレベルの分裂パターン	3
1.4 ヒドラジン(N ₂ H ₄)に対する置換 反転群と character table	4
1.5 座標系の設定と double group の導入	5
1.6 ハミルトニアン行列の構築	10
2. (HF) ₂ の内部回転に対する群論的考察	32
2.1 tunneling motion model	32
2.2 座標系	34
2.3 trans path tunneling の場合の置換 反転群	35
2.4 cis path tunneling の場合の置換 反転群	37
2.5 trans path tunneling と cis path tunneling がともに feasible である場合の考察	40
3. Internal Axis Method (IAM) developed by J. T. Hougen	42
3.1 Tunneling matrix element	42
3.2 Local IAM tunneling path coordinate system の導入と tunneling matrix element	44
3.3 axis switching angle を求めるための式 [3.16]の誘導	50
3.4 例 Ar – SO ₂	53
4. メチル基内部回転問題の extended permutation-inversion group を用いた取り扱い	57
4.1 IAM 座標系	58
4.2 置換 反転群と変数の変換性	59
4.3 extended permutation-inversion group の導入	60
4.4 tunneling matrix formulation	61
4.5 伝統的手法のもとで[4.26], [4.27]に対応する式を導出すること	65

はじめに

昨年(2007年)、「置換 反転群と分子内大振幅振動」という標題で、Longuet-Higgins が 1962 年に発表した論文に展開された考え方に基づきながら、置換 反転群を分子の振動 回転問題へ如何に適用するかについて、筆者の理解するところにしながら書かせていただいた。そこではアンモニア(NH₃)の反転運動とメチル基の内部回転がそれぞれ単独に存在する場合のみを取り上げ、分子内大振幅振動としては単純なものしか取り扱っていない。この続編では、複数個の分子内大振幅振動が存在する場合を取り上げるとともに、extended permutation-inversion group という置換 反転群の紹介とそれを用いた手法について述べた。さらに、高分解能分子分光学者といえども、おそらくはその詳細について知る人は少ないと思われる J. T. Hougen により提唱された特別の手法、すなわち、Hougen によって a generalized Internal Axis Method と名付けられた手法について紹介する。筆者にとっては理解し辛い理論ではあるが、筆者の理解に沿った文脈で紹介したつもりである。

本稿は前編以上に代数式が多く、物理的・化学的内容の乏しいものではあるが、多少ともお役に立てば幸いと考える次第である。

1. ヒドラジン(N₂H₄)の大振幅振動 回転問題

double group of permutation-inversion group の導入

置換 反転群に基づく群論的手法を駆使して本格的に tunneling matrix formalism が展開された最初の研究は、1981年 J. T. Hougen により発表されたヒドラジン分子(N₂H₄)の大振幅振動 回転エネルギーの定式化であろうと筆者は考えている (J. T. Hougen, Journal of Molecular Spectroscopy, **89**, 296-327 (1981).)。1978年 J. T. Hougen が分子科学研究所(岡崎市)に滞在の折に、坪井正道・東大教授(当時)と交わした討論がきっかけで生まれたのが、ヒドラジンの研究であったと、後年 J. T. Hougen から直接聞かされたことを思い出す。Kroto の教科書 (Molecular Rotation Spectra, John Wiley & Sons, 1975)、分子科学研究所のセミナーでの J. T. Hougen による講義(1978年)、さらに、Longuet-Higgins の論文を通して置換 反転群についての知識を得ていた筆者にとっても、置換 反転群に関する具体的な問題として最初に接した論文が J. T. Hougen の上記論文である。

本章では上記論文を参照しながら、ヒドラジン(N₂H₄)の大振幅振動 回転問題について出来る限り整理された形で述べてゆきたい。

1.1 ヒドラジン (N₂H₄) の平衡構造

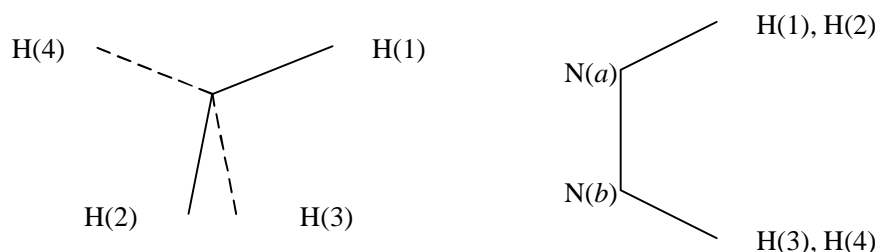


図 1.1

上図(図 1.1)はヒドラジン(N₂H₄)の平衡構造を模式的に示したものである。左側の図には NN 軸に沿って見たもの、右側の図には NN 軸に直角方向から見たものを示す。二つのアミノ基(-NH₂)のそれぞれの 2 等分面のなす角はほぼ 90°である。図中で()内に記した 1, 2, 3, 4, a, b は後に置換 反転群操作を記述するためのものである。

平衡構造の幾何学的対称性由来する置換 反転群操作は(14)(23)(ab)であることは直感的に理解できよう。

1.2 ヒドラジン (N₂H₄) の分子内大振幅振動

一つのアミノ基の反転運動、もう一つのアミノ基の反転運動、二つのアミノ基の間のねじれ運動およびこれらの運動の任意の組み合わせがヒドラジン(N₂H₄)の分子内大振幅振動として存在する。

下図に一つのアミノ基の反転運動、もう一つのアミノ基の反転運動、アミノ基の間のねじれ運動のそれぞれによって到達する原子配置の模式図を、それぞれに対応する置換 反転群操作とともに示す。ただし、アミノ基の反転運動については全体回転を伴った結果として到達する原子配置が図示されている。

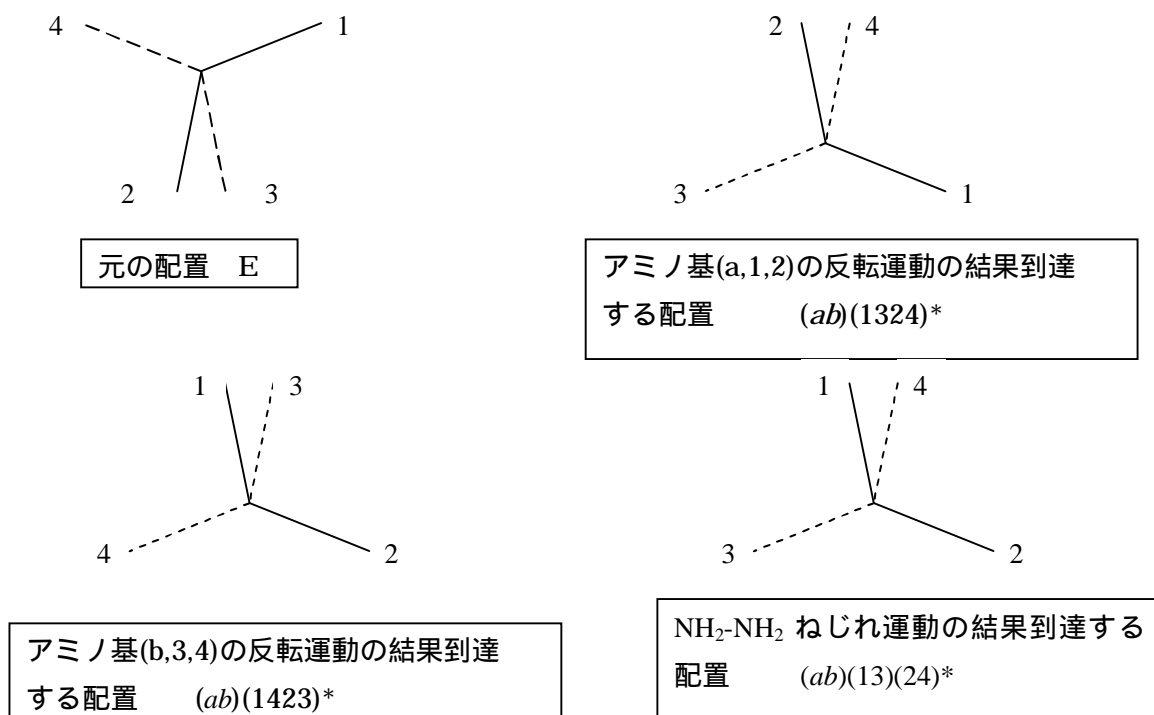
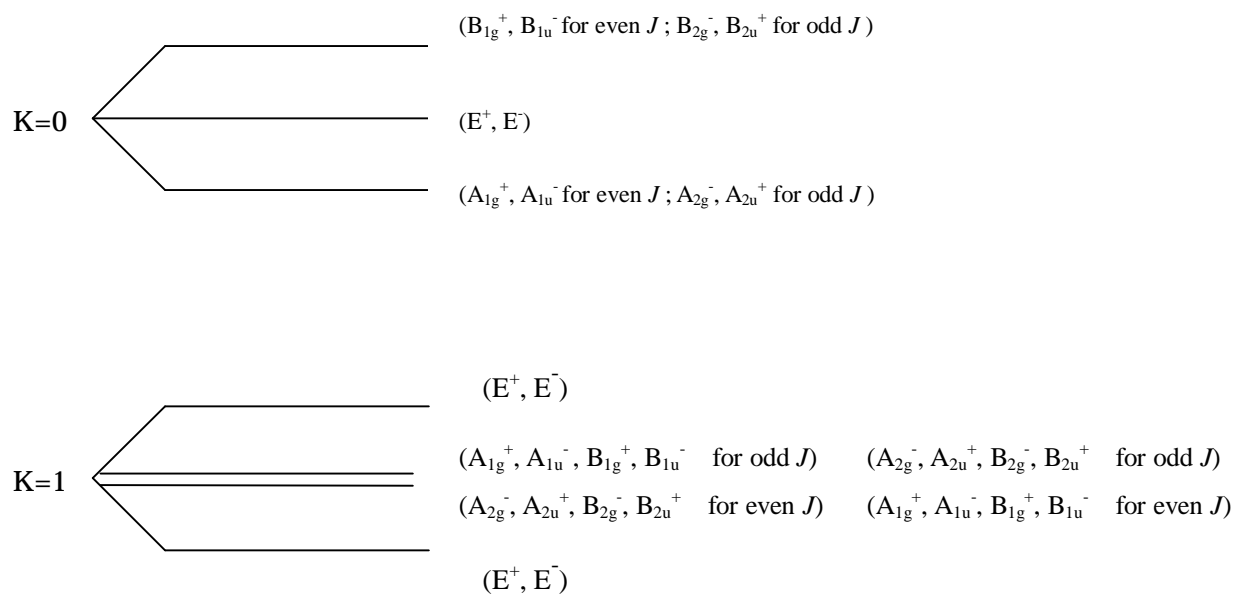


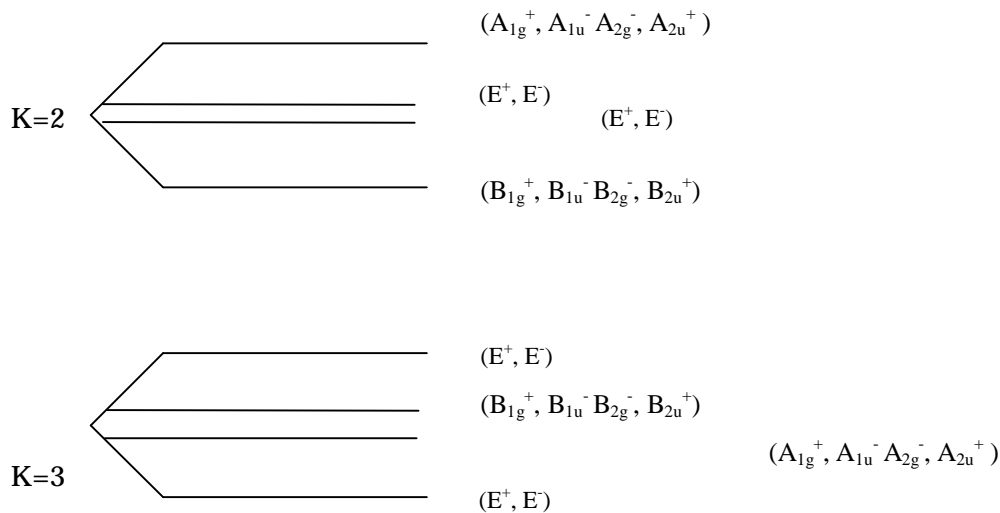
図 1.2

1.3 回転エネルギーレベルの分裂パターン

下の図 1.3 に示すものは N_2H_4 の基底状態における分裂パターンを模式的に表したもので、S. Tsunekawa, T. Kojima and J. T. Hougen の論文 (Journal of Molecular Spectroscopy, **95**, 133-152 (1982).) を参照して描かれたものである。主としてアミノ基反転運動に起因する分裂を表している。

図 1.3





複雑な分裂パターン的一端が見て取れよう。群論的考察・手法を用いて、順を追って解きほぐしてゆきたい。特に難解な数学を使うわけではないが、いささか道のりは長いので、退屈することもあるかもしれないが、最後までお付き合い願いたい。複雑なスペクトルを「群論」を用いて整理・整頓してゆく過程の中に妙味を感じていただければ幸いである。

1.4 ヒドラジン (N₂H₄) に対する置換 反転群と character table

平衡状態が有する幾何学的対称性と3種類の大振幅振動が存在することから、置換 反転群は16個の変換操作からなることが分かる。この群を G₁₆ と名づける。この群 G₁₆ は点群 D_{4h} に同型(isomorphous)である。表 1.1 に16個の置換 反転群操作と既約表現の指標を与える。表 1.1 は H. C. Longuet-Higgins の論文 (Molecular Physics, 6, 445-460 (1963).) からの引用である。ただし、既約表現の notation は変更されている。

表 1.1 置換 反転群 G₁₆ の character table

	E	(ab)(1324)* (ab)(1423)*	(12)(34)	(ab)(13)(24) (ab)(14)(23)	(12)* (34)*	E*	(ab)(1324) (ab)(1423)	(12)(34)*	(ab)(13)(24)* (ab)(14)(23)*	(12) (34)	NSW
A _{1g} ⁺	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6
A _{2u} ⁺	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	36
A _{1u} ⁻	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	45
A _{2g} ⁻	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	3
B _{1g} ⁺	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	45
B _{2u} ⁺	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	3
B _{1u} ⁻	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	6
B _{2g} ⁻	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	36
E ⁺	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	27
E ⁻	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	27

NSW=¹⁴N₂H₄ に対する Nuclear spin statistical weight (核スピン統計重率)

[問題]表 1.1 に示した核スピン統計重率を導け。

[問題]電気双極子モーメント演算子の対称種が B_{1u}^- であることを示し、電気双極子許容遷移は

$$A_{1g}^+ \leftrightarrow B_{1u}^-, A_{2u}^+ \leftrightarrow B_{2g}^-, A_{1u}^- \leftrightarrow B_{1g}^+, A_{2g}^- \leftrightarrow B_{2u}^+, E^+ \leftrightarrow E^- \text{ であることを導け。}$$

1.5 座標系の設定と double group の導入

前編で NH_3 の反転運動やメチル基内部回転を取り扱った場合と同じく、分子内の原子核の空間固定座標系における位置 \mathbf{R}_i に対する次の式から出発する。

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi)[\mathbf{a}_i(\gamma, \xi_a, \xi_b) + \mathbf{d}_i] \quad [1.1]$$

ここに、 \mathbf{R} は空間固定座標における原子核の系の質量中心の位置を表し、 ξ_a, ξ_b はアミノ基反転運動を記述する変数、 γ は NH_2-NH_2 ねじれ運動 (内部回転) を記述する変数である。

\mathbf{d}_i は微小振動による変位を表すが、ここではこれ以上詳しくは触れないこととする。

大振幅振動を記述する $\mathbf{a}_i(\gamma, \xi_a, \xi_b)$ (reference position と呼ぶこととする) について述べよう。この $\mathbf{a}_i(\gamma, \xi_a, \xi_b)$ を γ, ξ_a, ξ_b の関数としてどのように表すかは大振幅振動の運動モデルに依存するのであるが、ここでは、槽谷によって用いられたモデル(Kasuya, Science Reports of The Institute of Physical and Chemical Research, 56 1-39 (1962).) を採用する。それは、それぞれのアミノ基 ($-NH_2$) の反転運動はそれぞれのアミノ基の質量中心を固定点として行われ、アミノ基 アミノ基ねじれ運動 (内部回転運動) はそれぞれのアミノ基の質量中心を結ぶ軸の周りに行われるというものであり、次式によって表される。

$$\mathbf{a}_i(\gamma, \xi_a, \xi_b) = S^{-1}(\gamma, 0, 0)\mathbf{a}_i^0(\xi_a), \quad i = a, 1, 2$$

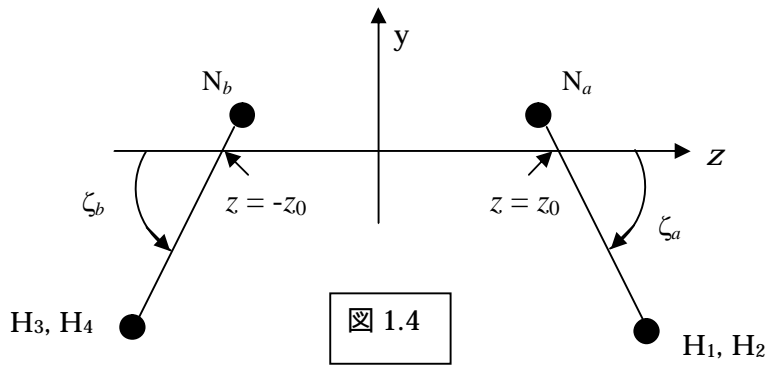
$$\mathbf{a}_i(\gamma, \xi_a, \xi_b) = S^{-1}(-\gamma, 0, 0)\mathbf{a}_i^0(\xi_b), \quad i = b, 3, 4 \quad [1.2]$$

ここで、

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_a^0(\xi_a) &= \begin{bmatrix} 0 \\ 2m_H r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \sin \xi_a / M \\ 2m_H r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \cos \xi_a / M + z_0 \end{bmatrix}, & \mathbf{a}_b^0(\xi_b) &= \begin{bmatrix} 0 \\ 2m_H r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \sin \xi_a / M \\ 2m_H r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \cos \xi_b / M - z_0 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{a}_1^0(\xi_a) &= \begin{bmatrix} r_{NH} \sin(\alpha_0/2) \\ -m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \sin \xi_a / M \\ m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \cos \xi_a / M + z_0 \end{bmatrix}, & \mathbf{a}_2^0(\xi_a) &= \begin{bmatrix} -r_{NH} \sin(\alpha_0/2) \\ -m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \sin \xi_a / M \\ m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \cos \xi_a / M + z_0 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{a}_3^0(\xi_b) &= \begin{bmatrix} r_{NH} \sin(\alpha_0/2) \\ -m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \sin \xi_b / M \\ -m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \cos \xi_b / M - z_0 \end{bmatrix}, & \mathbf{a}_4^0(\xi_b) &= \begin{bmatrix} -r_{NH} \sin(\alpha_0/2) \\ -m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \sin \xi_b / M \\ -m_N r_{NH} \cos(\alpha_0/2) \cos \xi_b / M - z_0 \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

[1.3]

ここに、 $M = 2m_H + m_N$ (m_H, m_N は、それぞれ、H 原子核、N 原子核の質量) である。



[1.3]に現れる r_{NH} , z_0 , α_0 は必ずしも一定の値に固定されたものとして取り扱う必要はないが、ここでは、話の筋道を簡単にするため、一定の値に固定されたものとして話を進める。 γ , ξ_a , ξ_b が大振幅振動を記述する変数である (図 1.4 参照)。

[1.1],[1.2],[1.3]がヒドラジン(N_2H_4)の大振幅振動 回転を記述するための座標系を定める。この座標系を reference coordinate system と呼ぶことにする。

次に、置換 反転群の変換操作が上に定めた座標系に現れる変数をどのように変換するかを考えよう。最初に、double group の導入に関連する置換 反転群の変換操作について考える。 NH_2-NH_2 ねじれ運動 (内部回転) に関連する変換がそれである。その中の一つである $(ab)(13)(24)^*$ (図 1.2 の右下に示したものに対応) を取り上げる。図 1.2 左上に示した元の配置 (E に対応する配置) から右下に示した $(ab)(13)(24)^*$ に対応する配置への移行は NH_2-NH_2 ねじれ運動 (内部回転) により達せられることは明らかであるが、さらに、考えれば下の図 (図 1.5) に示したように 2 通りの道筋 (path) が存在することが分かる (trans path と cis path)。起きやすい方 (trans path) と起きにくい方 (cis path) があること、すなわち、tunneling matrix element の大きさに差異があることは別にして 2 通りが考えられるのである。ここでは、2 つの path がともに feasible であるとして、formalism を構築してゆくこととする。この 2 つの path に対応して $(ab)(13)(24)^*$ に対する変数の変換の仕方も 2 通り存在することになるのである。表 1.2 に $(ab)(13)(24)^*$ に対する 2 通りの変換性を示す。

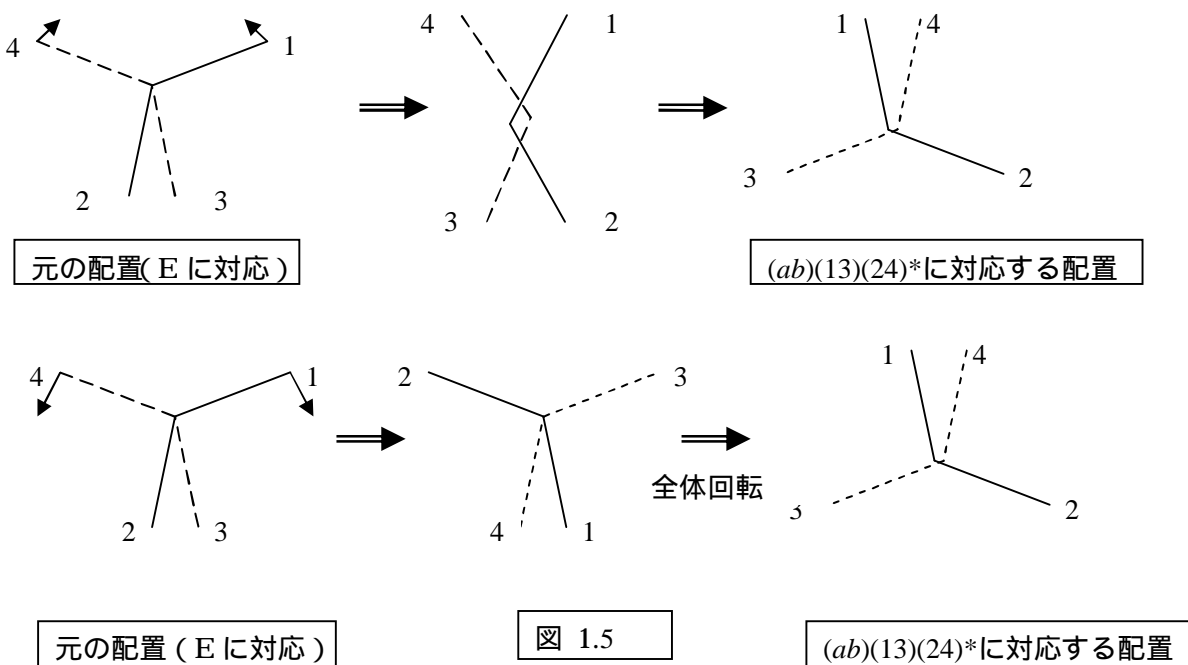


表 1.2 (ab)(13)(24)*に対する変数の変換性

	R	χ, θ, ϕ	γ	ξ_a, ξ_b	
(ab)(13)(24)*	-R	χ, θ, ϕ	$\pi - \gamma$	ξ_b, ξ_a	図 1.5 の上図に対応 (trans path)
	-R	$\chi + \pi, \theta, \phi$	$-\gamma$	ξ_b, ξ_a	図 1.5 の下図に対応 (cis path)

表 1.2 の(ab)(13)(24)*に対する変数の変換の中、 $\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \gamma; \xi_a, \xi_b \Rightarrow -\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \pi - \gamma; \xi_b, \xi_a$ の方の変換を f と名づけよう。ここで新たに、 $\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \gamma; \xi_a, \xi_b \Rightarrow \mathbf{R}; \chi + \pi, \theta, \phi; \gamma + \pi; \xi_a, \xi_b$ という変換を d と名づけると、(ab)(13)(24)*に対するもう一つの方の変換は $fd = df$ と表されることは容易に理解できよう。すなわち、(ab)(13)(24)*に対応する配置は外部座標 $\mathbf{R}_i (i = a, 1, 2; b, 3, 4)$ の空間では一意的に定義されるが、変数 $\chi, \theta, \phi; \gamma; \xi_a, \xi_b$ の空間では二通りに定義されるのである。

式[1.1], [1.2],[1.3]から分かるように、変換 d は

$$d\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i \quad (i = a, b, 1, 2, 3, 4) \quad [1.4]$$

を満たすのである、すなわち、外部座標 $\mathbf{R}_i (i = a, 1, 2; b, 3, 4)$ の空間では恒等操作 E に対応する変換である。このような変換 d を導入することは、一組の外部座標 $\mathbf{R}_i (i = a, 1, 2; b, 3, 4)$ に対して 2 通りの変数の組 $\chi, \theta, \phi; \gamma; \xi_a, \xi_b$ 及び $\chi + \pi, \theta, \phi; \gamma + \pi; \xi_a, \xi_b$ を対応させることになり、空間の 2 価性を導入することになる。このような 2 価性を生じないようにするために、例えば、図1.5の下図に対応する運動経路が feasible ではないように、変数 γ の変域を、 $0 \leq \gamma < \pi$ と取り、変換 d は存在し得ないようにすることもできるのであるが、ここでは、図1.5に示した2つの path がともに feasible であるように $-\infty < \gamma < +\infty$ の変域で変数 γ を取り扱うこととし、置換 反転群 G_{16} の double group $G_{16}^{(2)}$ を導入する。double group $G_{16}^{(2)}$ は変換操作 d の導入により、群の要素 (= 元) の数が G_{16} のその 2 倍に拡張されたものである。

double group $G_{16}^{(2)}$ を導入

N_2H_4 の置換 反転群の double group $G_{16}^{(2)}$ の generating operation の記述から始めたい。この $G_{16}^{(2)}$ の generating operation については、A. J. Merer and J. K. Watson によって表された”Symmetry Consideration for Internal Rotation in Ethylene-like Molecules” (Journal of Molecular Spectroscopy, **47**, 499-514 (1973).)において N_2H_4 の $G_{16}^{(2)}$ に同等な群が取り扱われているので、その結果を引用することとする。表 1.4 に double group $G_{16}^{(2)}$ の generating operation とそれに対応する変数の変換性を掲げる。

表 1.4 double group $G_{16}^{(2)}$ の generating operation^{1,2}

G_{16}	$G_{16}^{(2)}$	R	χ, θ, ϕ	γ	ξ_a, ξ_b
E	e	R	χ, θ, ϕ	γ	ξ_a, ξ_b
	d	R	$\chi + \pi, \theta, \phi$	$\gamma + \pi$	ξ_a, ξ_b
(ab)(1324)*	a	-R	$\chi + \pi/2, \theta, \phi$	$-\gamma + \pi/2$	$\xi_b, -\xi_a$
	$ad=da$	-R	$\chi - \pi/2, \theta, \phi$	$-\gamma - \pi/2$	$\xi_b, -\xi_a$
(ab)(13)(24)	b	R	$-\chi, \pi - \theta, \phi + \pi$	γ	$-\xi_b, -\xi_a$
	$bd=db$	R	$\pi - \chi, \pi - \theta, \phi + \pi$	$\gamma + \pi$	$-\xi_b, -\xi_a$
E*	c	-R	$-\chi, \pi - \theta, \phi + \pi$	$-\gamma + \pi$	$-\xi_a, -\xi_b$
	$cd=dc$	-R	$\pi - \chi, \pi - \theta, \phi + \pi$	$-\gamma$	$-\xi_a, -\xi_b$

1. a, b, c, d が double group $G_{16}^{(2)}$ の generating operation である。

2. A. J. Merer and J. K. Watson の上記論文では(ab)(1324)*ではなく、(ab)(1423)*となっているが、この違いは置

換 反転群操作の定義の違いに由来する。本稿では、一貫して、Hougen's definition を採用。

$G_{16}^{(2)}$ の generating operation a, b, c, d の間には次の関係がある。

$$da = ad, db = bd, dc = cd;$$

$$b^2 = c^2 = d^2 = e$$

$$ba = a^3 d$$

[1.5]

[問題] 表 1.4 を用いて式[1.5]を確かめよ。

下の表 1.5 に generating operation a, b, c, d を用いて表した $G_{16}^{(2)}$ の 32 個の変換操作を掲げる。表 1.5 には置換 反転群 G_{16} の変換操作との対応、変数の変換性、さらに、ポテンシャル極小位置での変数 γ, ξ_a, ξ_b の値が与えられている。ポテンシャル極小位置に対する γ, ξ_a, ξ_b の値とは、図 1.5 の左上の「元の配置」に対応するものを

$$(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq} = (\gamma_0, \xi_0, \xi_0)$$

[1.6]

としてのものである。表 1.5 は N. Ohashi and J. T. Hougen の論文(Journal of Molecular Spectroscopy, **112**, 384-400 (1985).)からの引用である。32 個の変換操作について記された長々しいものであるが、後の話に用いるものにて、ご辛抱願いたい。

表 1.5 double group $G_{16}^{(2)}$ の群要素と変数の変換性 その(1)

G_{16}	$G_{16}^{(2)}$	R	χ, θ, ϕ	γ	ξ_a, ξ_b	$(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq}$	
E	$O_1 \equiv e$	R	χ, θ, ϕ	γ	ξ_a, ξ_b	γ_0	$+\xi_0, +\xi_0$
	$O_{1'} \equiv d$	R	$\chi+\pi, \theta, \phi$	$\gamma+\pi$	ξ_a, ξ_b	$\gamma_0-\pi$	$+\xi_0, +\xi_0$
(12)(34)	$O_2 \equiv a^2$	R	$\chi+\pi, \theta, \phi$	γ	$-\xi_a, -\xi_b$	γ_0	$-\xi_0, -\xi_0$
	$O_{2'} \equiv a^2 d$	R	χ, θ, ϕ	$\gamma+\pi$	$-\xi_a, -\xi_b$	$\gamma_0-\pi$	$-\xi_0, -\xi_0$
(ab)(13)(24)*	$O_3 \equiv bc$	-R	χ, θ, ϕ	$-\gamma+\pi$	ξ_b, ξ_a	$-\gamma_0+\pi$	$+\xi_0, +\xi_0$
	$O_{3'} \equiv bcd$	-R	$\chi+\pi, \theta, \phi$	$-\gamma$	ξ_b, ξ_a	$-\gamma_0$	$+\xi_0, +\xi_0$
(ab)(14)(23)*	$O_4 \equiv a^2 bc$	-R	$\chi+\pi, \theta, \phi$	$-\gamma+\pi$	$-\xi_b, -\xi_a$	$-\gamma_0+\pi$	$-\xi_0, -\xi_0$
	$O_{4'} \equiv a^2 bcd$	-R	χ, θ, ϕ	$-\gamma$	$-\xi_b, -\xi_a$	$-\gamma_0$	$-\xi_0, -\xi_0$
(ab)(1324)*	$O_5 \equiv a$	-R	$\chi+\pi/2, \theta, \phi$	$-\gamma+\pi/2$	$\xi_b, -\xi_a$	$-\gamma_0+\pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
	$O_{5'} \equiv ad$	-R	$\chi-\pi/2, \theta, \phi$	$-\gamma-\pi/2$	$\xi_b, -\xi_a$	$-\gamma_0-\pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
(ab)(1423)*	$O_6 \equiv a^3$	-R	$\chi-\pi/2, \theta, \phi$	$-\gamma+\pi/2$	$-\xi_b, \xi_a$	$-\gamma_0+\pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$
	$O_{6'} \equiv a^3 d$	-R	$\chi+\pi/2, \theta, \phi$	$-\gamma-\pi/2$	$-\xi_b, \xi_a$	$-\gamma_0-\pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$
(12)	$O_7 \equiv abcd$	R	$\chi-\pi/2, \theta, \phi$	$\gamma-\pi/2$	$-\xi_a, \xi_b$	$\gamma_0+\pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
	$O_{7'} \equiv abc$	R	$\chi+\pi/2, \theta, \phi$	$\gamma+\pi/2$	$-\xi_a, \xi_b$	$\gamma_0-\pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
(34)	$O_8 \equiv a^3 bcd$	R	$\chi+\pi/2, \theta, \phi$	$\gamma-\pi/2$	$\xi_a, -\xi_b$	$\gamma_0+\pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$
	$O_{8'} \equiv a^3 bc$	R	$\chi-\pi/2, \theta, \phi$	$\gamma+\pi/2$	$\xi_a, -\xi_b$	$\gamma_0-\pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$

表 1.5 double group $G_{16}^{(2)}$ の群要素と変数の変換性 その(2)

G_{16}	$G_{16}^{(2)}$	\mathbf{R}	χ, θ, ϕ	γ	ξ_a, ξ_b	$(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq}$	
(ab)(14)(23)	$O_9 \equiv a^2 b$	\mathbf{R}	$\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	γ	ξ_b, ξ_a	γ_0	$+\xi_0, +\xi_0$
	$O_{9'} \equiv a^2 b d$	\mathbf{R}	$-\chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	$\gamma + \pi$	ξ_b, ξ_a	$\gamma_0 - \pi$	$+\xi_0, +\xi_0$
(ab)(13)(24)	$O_{10} \equiv b$	\mathbf{R}	$-\chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	γ	$-\xi_b, -\xi_a$	γ_0	$-\xi_0, -\xi_0$
	$O_{10'} \equiv b d$	\mathbf{R}	$\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	$\gamma + \pi$	$-\xi_b, -\xi_a$	$\gamma_0 - \pi$	$-\xi_0, -\xi_0$
(12)(34)*	$O_{11} \equiv a^2 c$	$-\mathbf{R}$	$\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma + \pi$	ξ_a, ξ_b	$-\gamma_0 + \pi$	$+\xi_0, +\xi_0$
	$O_{11'} \equiv a^2 c d$	$-\mathbf{R}$	$-\chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma$	ξ_a, ξ_b	$-\gamma_0$	$+\xi_0, +\xi_0$
E*	$O_{12} \equiv c$	$-\mathbf{R}$	$-\chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma + \pi$	$-\xi_a, -\xi_b$	$-\gamma_0 + \pi$	$-\xi_0, -\xi_0$
	$O_{12'} \equiv c d$	$-\mathbf{R}$	$\pi - \chi, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma$	$-\xi_a, -\xi_b$	$-\gamma_0$	$-\xi_0, -\xi_0$
(34)*	$O_{13} \equiv a^3 b$	$-\mathbf{R}$	$-\chi + \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma + \pi/2$	$-\xi_a, \xi_b$	$-\gamma_0 + \pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
	$O_{13'} \equiv a^3 b d$	$-\mathbf{R}$	$-\chi - \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma - \pi/2$	$-\xi_a, \xi_b$	$-\gamma_0 - \pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
(12)*	$O_{14} \equiv ab$	$-\mathbf{R}$	$-\chi - \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma + \pi/2$	$\xi_a, -\xi_b$	$-\gamma_0 + \pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$
	$O_{14'} \equiv ab d$	$-\mathbf{R}$	$-\chi + \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$-\gamma - \pi/2$	$\xi_a, -\xi_b$	$-\gamma_0 - \pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$
(ab)(1423)	$O_{15} \equiv a^3 c d$	\mathbf{R}	$-\chi - \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$\gamma - \pi/2$	$\xi_b, -\xi_a$	$\gamma_0 + \pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
	$O_{15'} \equiv a^3 c$	\mathbf{R}	$-\chi + \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$\gamma + \pi/2$	$\xi_b, -\xi_a$	$\gamma_0 - \pi/2$	$-\xi_0, +\xi_0$
(ab)(1324)	$O_{16} \equiv a c d$	\mathbf{R}	$-\chi + \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$\gamma - \pi/2$	$-\xi_b, \xi_a$	$\gamma_0 + \pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$
	$O_{16'} \equiv a c$	\mathbf{R}	$-\chi - \pi/2, \pi - \theta, \pi + \phi$	$\gamma + \pi/2$	$-\xi_b, \xi_a$	$\gamma_0 - \pi/2$	$+\xi_0, -\xi_0$

表 1.5 その(1)およびその(2)について補足説明を加えておこう。

(i) 最後の 2 列の $(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq}$ について

$(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq}$ は平衡配置、すなわち、ポテンシャル極小位置における (γ, ξ_a, ξ_b) の値を意味する。いま、平衡配置の一つ $(\gamma, \xi_a, \xi_b) = (\gamma_0, \xi_0, \xi_0)$ の近傍に局在する波動関数を $F(\gamma, \xi_a, \xi_b)$ としよう。たとえば、

$$F(\gamma, \xi_a, \xi_b) = \exp[-A(\gamma - \gamma_0)^2] \exp[-B(\xi_a - \xi_0)^2] \exp[-B(\xi_b - \xi_0)^2] \quad [1.7]$$

のような関数である。この $F(\gamma, \xi_a, \xi_b)$ に、たとえば、変換操作 a を作用させると

$$aF(\gamma, \xi_a, \xi_b) = F(-\gamma + \pi/2, \xi_b, -\xi_a) \quad [1.8]$$

となり、 $(\gamma, \xi_a, \xi_b) = (-\gamma_0 + \pi/2, -\xi_0, \xi_0)$ の近傍に局在する波動関数に変換される。この $(-\gamma_0 + \pi/2, -\xi_0, \xi_0)$ が変換操作 a に対応する $(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq}$ として記されているのである。

(ii) 平衡配置が有する幾何学的対称性のみ由来する変換操作は $O_9 = a^2 b$ である。

(iii) 変換操作の間には次の関係がある。

$$\begin{aligned} O_n &= dO_n = O_n d, & O_n &= dO_n = O_n d \\ O_{n+8} &= O_n O_9 = O_n a^2 b, & O_{(n+8)'} &= O_n O_{9'} = O_n a^2 b d \end{aligned} \quad [1.9]$$

この節 1.5 の最後に double group $G_{16}^{(2)}$ の Merer and Watson の論文 (J. Mol. Spectrosc. 47, 499-514 (1973).) から引用した character table を表 1.6 に与える。

表 1.6 G_{16} の double Group $G_{16}^{(2)}$ の character table

G_{16}	E		$(ab)(1324)^*$	(12)(34)		$(ab)(13)(24)$		(12)*	E*	$(ab)(1324)$	$(12)(34)^*$	$(ab)(13)(24)^*$		(12)
	e	d	$(ab)(1423)^*$			$(ab)(14)(23)$		$(34)^*$		$(ab)(1423)$		$(ab)(14)(23)^*$	(34)	
$G_{16}^{(2)}$	e	d	a a^3 ad a^3d	a^2	a^2d	b a^2b	bd a^2bd	ab a^3b abd a^3bd	c cd	ac a^3c acd a^3cd	a^2c a^2cd	bc a^2bcd	a^2bc bcd	abc a^3bc $abcd$ a^3bcd
A_{1g}^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2u}^+	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
A_{1u}^-	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}^-	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
B_{1g}^+	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1
B_{2u}^+	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
B_{1u}^-	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1
B_{2g}^-	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E^+	2	2	0	-2	-2	0	0	0	2	0	-2	0	0	0
E^-	2	2	0	-2	-2	0	0	0	-2	0	2	0	0	0
E_1	2	-2	0	2	-2	2	-2	0	0	0	0	0	0	0
E_2	2	-2	0	2	-2	-2	2	0	0	0	0	0	0	0
E_g	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0	0	0	2	-2	0
E_u	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0	0	0	-2	2	0

G_{16} との対応が分かるように、表 1.6 の第 1 行目には対応する G_{16} 変換操作が記してある。 $G_{16}^{(2)}$ の 14 個の既約表現の中、 G_{16} の既約表現と同じ名前を付された 10 個は 1 価表現で、 O_n と $O_{n'}$ ($= dO_n$) [$n = 1, 2, \dots, 9$] の両者に対する指標は同じである。それに対して残りの 4 個、 E_1, E_2, E_g, E_u は 2 価表現で、 O_n と $O_{n'}$ に対する指標は反対符号を有する。

1.6 ハミルトニアン行列の構築

N_2H_4 に対する群論についての基礎的な準備は整ったので、ハミルトニアン行列の構築に取り掛かりたい。大振幅振動を支配するポテンシャル関数における barrier height は十分に高いことを仮定した上で tunneling formulation の手順にしたがって順を追って述べてゆきたい。

1.6.1 vibrational framework function

framework とは平衡配置においてそれぞれの原子核がどのように配置されているか、すなわち、1 番目の水素原子核がどこにあり、2 番目の水素原子核がどこにあり、.....、ということを示す配置図とでも云えようか。その平衡配置の近傍に局在する振動の波動関数を標題のように vibrational framework function と呼ぶこととする。ここで云う振動の波動関数とは大振幅振動に関する振動波動関数のことを指す。大振幅振動に関する振動とは 言うまでもなく アミノ基の wagging vibration (あるいは反転運動) およびアミノ基 アミノ基ねじれ振動(torsional vibration あるいは、内部回転運動)のことである。

大振幅振動を表す変数 (γ, ξ_a, ξ_b) の平衡配置での値 $(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq}$ は、表 1.5 に示されているように、16 組ある。 $(\xi_a, \xi_b)_{eq} = (+\xi_0, +\xi_0)$ と $(\xi_a, \xi_b)_{eq} = (-\xi_0, -\xi_0)$ のそれぞれは、 $\gamma_{eq} = \gamma_0, -\gamma_0 + \pi, -\gamma_0, \gamma_0 - \pi$ の 4 個のそれぞれと組み合わせられ、 $(\xi_a, \xi_b)_{eq} = (+\xi_0, -\xi_0)$ と $(\xi_a, \xi_b)_{eq} = (-\xi_0, +\xi_0)$ のそれぞれは $\gamma_{eq} = \gamma_0 + \pi/2, -\gamma_0 + \pi/2, \gamma_0 - \pi/2, -\gamma_0 - \pi/2$ のそれぞれと組み合わせられる。 $\gamma_0 \approx \pi/4$ であるので、 $\gamma_{eq} \approx \pi/4, 3\pi/4, -\pi/4, -3\pi/4$ であることを付け加えておこう。

16 個の vibrational framework function を次のように定義する。 $(\gamma, \xi_a, \xi_b)_{eq} = (\gamma_0 + \xi_0, +\xi_0)$ の近傍に局在する振動波動関数を framework function 1 と定め、

$$|1\rangle = \psi(\gamma, \xi_a, \xi_b) \quad [1.10]$$

と表わし、 framework function $|n\rangle, |n'\rangle$

($n = 1, 2, 3, \dots, 8$) を表 1.5 その(1)に記された変換操作 $O_n, O_{n'}$ ($n=1,2,3,\dots,8$)を用いて次式により定義する。

$$\begin{aligned} |n\rangle &= O_n |1\rangle = O_n \psi(\gamma, \xi_a, \xi_b), \\ |n'\rangle &= O_{n'} |1\rangle = O_{n'} \psi(\gamma, \xi_a, \xi_b). \quad (n = 1, 2, 3, \dots, 8) \end{aligned} \quad [1.11]$$

$O_n, O_{n'}$ ($n = 9, \dots, 16$)はこれを $|1\rangle$ に作用させても、[1.9]の 2 行目の関係により新たな framework function を生じることはない。 平衡配置での幾何学的対称性に由来する変換操作 a^2b を framework function $|1\rangle$ に作用させると、

$$a^2b |1\rangle = a^2b \psi(\gamma, \xi_a, \xi_b) = \psi(\gamma, \xi_b, \xi_a) = +\psi(\gamma, \xi_a, \xi_b) = +|1\rangle \quad (\text{symmetric wagging vibrational state}) \quad [1.12]$$

であるか、

$$a^2b |1\rangle = a^2b \psi(\gamma, \xi_a, \xi_b) = \psi(\gamma, \xi_b, \xi_a) = -\psi(\gamma, \xi_a, \xi_b) = -|1\rangle \quad (\text{anti-symmetric wagging vibrational state}) \quad [1.13]$$

のいずれかである。本稿では、話の筋道を簡単にするために、前者 ([1.12]) の場合のみを取り扱うこととする。また、 $|1\rangle$ は real であるとする (縮退していない準位のエネルギー固有関数は実数とすることが出来る ということに拠る)。

[1.11]に記した 16 個の framework function の間の変移 $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ を $m \rightarrow n$ tunneling process と呼ぶこととする。ところで、16 個の framework function に対応する平衡配置は物理的にはすべて同等であるので、 $m \rightarrow n$ tunneling process は framework 1 から適当な framework k への $1 \rightarrow k$ tunneling process と物理的には同等であることになる (このことを代数式で示すことは後に譲る)。

表 1.5 その(1)を参照して得られた $1 \rightarrow n$ tunneling process の内容を下の表 1.7 に簡単にまとめておく。 $1 \rightarrow n'$ については $n' = 1'$ および $3'$ のみを記す。

表 1.7 N₂H₄ における tunneling process

1	1	non-tunneling
1	2	inversion of both NH ₂ groups
1	3	internal rotation through the trans path
1	4	inversion of both NH ₂ groups <i>and</i> internal rotation through the trans path
1	5	inversion of one NH ₂ group
1	6	inversion of the other NH ₂ group
1	7	inversion of one NH ₂ group <i>and</i> internal rotation through the trans path
1	8	inversion of the other NH ₂ group <i>and</i> internal rotation through the trans path
1	1'	internal rotation through both the cis and trans paths
1	3'	internal rotation through the cis path

1.6.2 対称化された振動関数

後に、ハミルトニアン行列を G₁₆ の対称種毎に記述してゆくための準備として、G₁₆⁽²⁾ の対称種のそれぞれに属する振動波動関数を 16 個の vibrational framework function から構成しておく（ここに振動波動関数の“振動”とは大振幅振動のことである）。

ハミルトニアン行列をつくるために必要な振動 回転基底関数のつくり方としては、

(i) 16 個の vibrational-rotational framework function $|n;J,K\rangle, |n';J,K\rangle$, の linear combination として G₁₆ のそれぞれの既約表現に属する振動回転波動関数をつくる。ここに、 $|n;J,K\rangle, |n';J,K\rangle$ ($n=1,2, \dots, 8$) は、 $|1;J,K\rangle = |1\rangle|J,K\rangle, |1';J,K\rangle = (-1)^K|1'\rangle|J,K\rangle$ 、また、たとえば、 $n=5$ の場合は $|5;J,K\rangle = (+i)^K|5\rangle|J,K\rangle, |5';J,K\rangle = (-i)^K|5'\rangle|J,K\rangle$ である。

(ii) 先ず 16 個の vibrational framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ から、その linear combination として G₁₆⁽²⁾ の既約表現のそれぞれに属する対称化された振動波動関数をつくり、それに G₁₆⁽²⁾ の既約表現のいずれかに属する適当な回転波動関数を乗じて G₁₆ のそれぞれの既約表現に属する振動回転波動関数をつくる。

という 2 通りが考えられるが、本稿では(ii)を採用することとする。

先ず、16 個の framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) を基底とする表現に対する character table をつくり、どのように簡約化されるかを調べる。

表 1.8 $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) を基底とする群の G₁₆⁽²⁾ の表現に対する character table

	e	d	a a^3 ad a^3d	a^2	a^2d	b a^2b	bd a^2bd	ab a^3b abd a^3bd	c cd	ac a^3c acd a^3cd	a^2c a^2cd	bc a^2b cd	a^2bc bcd	abc a^3bc $abcd$ a^3bcd
character $\chi(T)$	16	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0

表 1.8 と G₁₆⁽²⁾ の character table を与える表 1.6 並びに次の式（群論の本を参照されたい）

$$n_{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_T \chi^{(\Gamma)}(T) * \chi(T) \quad [1.14]$$

(g は群の要素の数=32, 和は群 $G_{16}^{(2)}$ のすべての変換操作 T について取る)

から、framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) を基底とする表現 (G とする) は次のように簡約化されることが分かる。

$$G = A_{1g}^+ + A_{1u}^- + B_{1g}^+ + B_{1u}^- + E^+ + E^- + 2E_1 + E_g + E_u \quad [1.15]$$

[問題] 表 1.8 と表 1.6 を用いて[1.15]を確かめよ。

つぎに、[1.15]の右辺に現れる対称種のそれぞれに対応する振動波動関数をつくろう。そのためには群論の式

$$\Psi^{(\Gamma)} = \sum_T \chi^{(\Gamma)}(T) * T\Phi \quad (\text{和は群のすべての変換操作 } T \text{ について取る}) \quad [1.16]$$

が有用である (Φ は γ, ξ_a, ξ_b の任意の関数)

なお、既約表現の基底を求めるために有用な群論の式としては

$$\Psi_i^{(\Gamma)} = \sum_T D_{ij}^{(\Gamma)}(T) * T\Phi \quad [1.17]$$

($D_{ij}^{(\Gamma)}(T)$ は既約表現行列の ji 要素。 j は任意の固定値。和は群のすべての変換操作 T について取る。)

があり、多次元表現の場合に便利ではあるが、指標(character)だけしか与えられていない場合には使えない。

作り方は後に述べるとして、表 1.9 に framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) から作られた対称化された振動関数を与える。その(1)に与えるものは $|n\rangle + |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) の linear combination として表されるもので、1 価表現に対応するものであり、その(2)に与えるものは $|n\rangle - |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) の linear combination として表されるもので、2 価表現に対応するものである。なお、表 1.9 には規格化係数は与えてないが、それについては後に述べる。

表 1.9 その(1)

	A_{1g}^+	A_{1u}^-	B_{1g}^+	B_{1u}^-	E_a^+	E_b^+	E_a^-	E_b^-
$ 1\rangle + 1'\rangle$	1	1	1	1	1	0	1	0
$ 2\rangle + 2'\rangle$	1	1	1	1	-1	0	-1	0
$ 3\rangle + 3'\rangle$	1	-1	1	-1	-1	0	1	0
$ 4\rangle + 4'\rangle$	1	-1	1	-1	1	0	-1	0
$ 5\rangle + 5'\rangle$	1	1	-1	-1	0	1	0	1
$ 6\rangle + 6'\rangle$	1	1	-1	-1	0	-1	0	-1
$ 7\rangle + 7'\rangle$	1	-1	-1	1	0	-1	0	1
$ 8\rangle + 8'\rangle$	1	-1	-1	1	0	1	0	-1

その(2)

	$E_1(1)_a$	$E_1(1)_b$	$E_1(2)_a$	$E_1(2)_b$	E_{ga}	E_{gb}	E_{ua}	E_{ub}
$ 1\rangle- 1'\rangle$	1	1	1	-1	1	0	1	0
$ 2\rangle- 2'\rangle$	1	1	1	-1	-1	0	-1	0
$ 3\rangle- 3'\rangle$	1	-1	1	1	1	0	-1	0
$ 4\rangle- 4'\rangle$	1	-1	1	1	-1	0	1	0
$ 5\rangle- 5'\rangle$	1	1	-1	1	0	1	0	1
$ 6\rangle- 6'\rangle$	1	1	-1	1	0	-1	0	-1
$ 7\rangle- 7'\rangle$	1	-1	-1	-1	0	-1	0	1
$ 8\rangle- 8'\rangle$	1	-1	-1	-1	0	1	0	-1

表 1.9 がどのようにして得られたかについて簡単に述べておく。直感的な、あるいはすでによく知っている類似の場合を参考にした経験的なやり方もあるであろうが、ここでは群論の式[1.16]を用いる方法にて述べよう。

1次元表現 A_{1g}^+ , A_{1u}^- , B_{1g}^+ , B_{1u}^- に対するものは[1.16]を用いることにより一意的に決まるので問題がないであろう。2次元表現の場合について、 E^+ と E_1 を取り上げ少し詳しく述べよう。表 1.9 に示されているように、 E^+ の場合は framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$)から1組の基底 (E_a^+, E_b^+) が作られるのに対し、 E_1 の場合には ($E_1(1)_a, E_1(1)_b$) および ($E_1(2)_a, E_1(2)_b$) の2組の基底がつけられることを注意しておく。

まず、 E^+ の場合を述べる。[1.16]で $\Phi = |1\rangle$ とすると

$$\Psi^{(E^+)} = 2(|1+1'\rangle - |2+2'\rangle - |3+3'\rangle + |4+4'\rangle) \equiv \Psi(E^+; a). \quad [1.18]$$

ここに、 $|n+n'\rangle = |n\rangle + |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$)

framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$)から E^+ に属する基底は1組しか存在しないので、[1.18]で与えられるものは2次元表現 E^+ に属する基底の1つの成分である。そこで、これを $\Psi(E^+; a)$ と名づける。もう1つの成分 $\Psi(E^+; b)$ は、任意性があるが、たとえば、

$$\Psi(E^+; b) = a\Psi(E^+; a) = 2(|5+5'\rangle - |6+6'\rangle - |7+7'\rangle + |8+8'\rangle) \quad [1.19]$$

として得られる。

[問題] 表 1.5, 1.6 および式[1.16]を用いて、[1.18], [1.19]を確かめよ。

表 1.9 に掲げるものを $|E_a^+\rangle, |E_b^+\rangle$ と表すと、全体にかかる数因子を除いて

$$\begin{aligned} |E_a^+\rangle &= \Psi(E^+; a), \\ |E_b^+\rangle &= \Psi(E^+; b) \end{aligned} \quad [1.20]$$

である。

つぎに、 E_1 の場合を述べる。[1.16]で $\Phi = |1\rangle$ と置いて $\Gamma = E_1$ の場合に適用して得られる関数を $\Psi(E_1(1))$ とすると、

$$\Psi(E_1(1)) = 4(|1-1'\rangle + |2-2'\rangle). \quad [1.21]$$

(ここに、 $|n-n'\rangle = |n\rangle - |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$.))

先にも注意したように、framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$)からつくられる E_1 の基底関数は 2 組あるので、式[1.16]を用いて得られる関数は 2 次元表現 E_1 の基底関数の一つの成分であるとは必ずしも云えないのである。実際[1.21]に generating operation a, b, c, d を作用させると

$$\begin{aligned} a\Psi(E_1(1)) &= 4(|5-5'\rangle + |6-6'\rangle) \equiv \Psi(E_1(2)), \\ b\Psi(E_1(1)) &= 4(|2-2'\rangle + |1-1'\rangle) = \Psi(E_1(1)), \\ c\Psi(E_1(1)) &= 4(|3-3'\rangle + |4-4'\rangle) \equiv \Psi(E_1(3)), \\ d\Psi(E_1(1)) &= -4(|1-1'\rangle + |2-2'\rangle) = -\Psi(E_1(1)), \end{aligned} \quad [1.22]$$

となり、 $\Psi(E_1(1))$ 以外に互いに 1 次独立な 2 個の関数 $\Psi(E_1(1)), \Psi(E_1(2))$ が現れ、[1.21]で表される $\Psi(E_1(1))$ は既約表現 E_1 の基底関数ではあり得ないことを示している。

([1.22]において $a^2b|1\rangle = |1\rangle$, $a^2b|1'\rangle = |1'\rangle$ が用いられている。)

$\Psi(E_1(1))$ は framework function $|n\rangle, |n'\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$)からつくられる E_1 既約表現に属する 2 組の基底関数すなわち 4 つの基底関数から作られる linear combination なのである。

表 1.5 と上の式[1.22]をよく観ると、 $\Psi(E_1(1))$ に $G_{16}^{(2)}$ のすべての変換操作を作用させると、[1.22]に現れる $\Psi(E_1(1)), \Psi(E_1(2)), \Psi(E_1(3))$ に加えて、

$$abc\Psi(E_1(1)) = -4(|7-7'\rangle + |8-8'\rangle) = ac\Psi(E_1(1)) \equiv -\Psi(E_1(4)) \quad [1.23]$$

のようにして得られる $\Psi(E_1(4))$ がもう一つ現れることが分かる。

このようにして得られる 4 つの波動関数 $\Psi(E_1(1)), \Psi(E_1(2)), \Psi(E_1(3)), \Psi(E_1(4))$ の適当な linear combination を作るにより E_1 の 2 組の基底関数が得られるのである。

次の関係式は適当な linear combination はどのようなものであるかを示唆する。

$$\begin{aligned} a\{\Psi(E_1(1)) \pm \Psi(E_1(2))\} &= \Psi(E_1(1)) \pm \Psi(E_1(2)) \\ a\{\Psi(E_1(3)) \pm \Psi(E_1(4))\} &= -\{\Psi(E_1(3)) \pm \Psi(E_1(4))\} \\ b\{\Psi(E_1(1)) \pm \Psi(E_1(2))\} &= \Psi(E_1(1)) \pm \Psi(E_1(2)) \\ b\{\Psi(E_1(3)) \pm \Psi(E_1(4))\} &= \Psi(E_1(3)) \pm \Psi(E_1(4)) \\ c\{\Psi(E_1(1)) \pm \Psi(E_1(2))\} &= \Psi(E_1(3)) \pm \Psi(E_1(4)) \end{aligned} \quad [1.24]$$

[1.24]から E_1 基底の 1 組目は $\Psi(E_1(1)) + \Psi(E_1(2)) + \Psi(E_1(3)) + \Psi(E_1(4))$ と
 $\Psi(E_1(1)) + \Psi(E_1(2)) - \Psi(E_1(3)) - \Psi(E_1(4))$
 2 組目は $\Psi(E_1(1)) - \Psi(E_1(2)) + \Psi(E_1(3)) - \Psi(E_1(4))$ と
 $-\Psi(E_1(1)) + \Psi(E_1(2)) + \Psi(E_1(3)) - \Psi(E_1(4))$

であることが分かる。それぞれ、表 1.9 の $(E_1(1)_a, E_1(1)_b)$ および $(E_1(2)_a, E_1(2)_b)$ に対応する。

既約表現の E_1 基底を求めるだけのことでゴテゴテした感は否めない。もっと手際よいやり方があるかと思うところである。

下の変換を参照しながら試行錯誤しながら作るのも一法であろう。

$$\begin{aligned}
a \begin{bmatrix} |1\pm 1'\rangle \\ |2\pm 2'\rangle \\ |3\pm 3'\rangle \\ |4\pm 4'\rangle \\ |5\pm 5'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ |7\pm 7'\rangle \\ |8\pm 8'\rangle \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} |5\pm 5'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ \pm|7\pm 7'\rangle \\ \pm|8\pm 8'\rangle \\ |2\pm 2'\rangle \\ |1\pm 1'\rangle \\ \pm|4\pm 4'\rangle \\ \pm|3\pm 3'\rangle \end{bmatrix}, \quad b \begin{bmatrix} |1\pm 1'\rangle \\ |2\pm 2'\rangle \\ |3\pm 3'\rangle \\ |4\pm 4'\rangle \\ |5\pm 5'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ |7\pm 7'\rangle \\ |8\pm 8'\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |2\pm 2'\rangle \\ |1\pm 1'\rangle \\ |4\pm 4'\rangle \\ |3\pm 3'\rangle \\ |5\pm 5'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ |7\pm 7'\rangle \\ |8\pm 8'\rangle \end{bmatrix}, \quad c \begin{bmatrix} |1\pm 1'\rangle \\ |2\pm 2'\rangle \\ |3\pm 3'\rangle \\ |4\pm 4'\rangle \\ |5\pm 5'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ |7\pm 7'\rangle \\ |8\pm 8'\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |4\pm 4'\rangle \\ |3\pm 3'\rangle \\ |2\pm 2'\rangle \\ |1\pm 1'\rangle \\ |8\pm 8'\rangle \\ |7\pm 7'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ |5\pm 5'\rangle \end{bmatrix}, \quad d \begin{bmatrix} |1\pm 1'\rangle \\ |2\pm 2'\rangle \\ |3\pm 3'\rangle \\ |4\pm 4'\rangle \\ |5\pm 5'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ |7\pm 7'\rangle \\ |8\pm 8'\rangle \end{bmatrix} = \pm \begin{bmatrix} |1\pm 1'\rangle \\ |2\pm 2'\rangle \\ |3\pm 3'\rangle \\ |4\pm 4'\rangle \\ |5\pm 5'\rangle \\ |6\pm 6'\rangle \\ |7\pm 7'\rangle \\ |8\pm 8'\rangle \end{bmatrix}
\end{aligned}
\tag{1.25}$$

最後に、表 1.9 に記した「対称化された振動関数」の規格化係数について触れておく。framework function は規格化はされていない

$$\langle n | n \rangle = \langle n' | n' \rangle = 1 \quad (n = 1, 2, \dots, 8) \tag{1.26}$$

であるが、互いの間の重なり積分は有限であるので互いに直交はしていない。したがって、規格化係数は重なり積分の項を含み、それぞれについて異なることとなる。しかしながら、前編において NH₃ の反転運動およびメチル基内部回転の項で述べたように、重なり積分は（横軸[周波数軸]だけの）スペクトル解析からは定まらない量で、実効的にはこれを 0 として解析を進められるので、本稿では、規格化係数については、1 例として A_{1g}⁺ の場合について記すだけにとどめ、詳しくは触れないこととする。A_{1g}⁺ に対する規格化係数 N(A_{1g}⁺) は

$$N(A_{1g}^+) = 1/[16(1 + S_2 + S_3 + S_4 + 2S_5 + 2S_7 + S_1' + S_2' + S_3' + S_4' + 2S_5' + 2S_7')] \tag{1.27}$$

ここに、 $S_n = \langle 1 | n \rangle$ ($n = 2, 3, 4, 5, 7$), $S_n' = \langle 1 | n' \rangle$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 7$) である。

1.6.3 回転波動関数の変換性

対称こまに対する回転波動関数 $|J, K\rangle$ (量子数 M は略す) の G₁₆⁽²⁾ の generating operation a, b, c, d に対する変換性は表 1.4 から次のように与えられることが分かる。

$$\begin{aligned}
a |J, K\rangle &= (+i)^K |J, K\rangle, \\
b |J, K\rangle &= (-1)^J |J, -K\rangle, \\
c |J, K\rangle &= (-1)^J |J, -K\rangle, \\
d |J, K\rangle &= (-1)^K |J, K\rangle.
\end{aligned}
\tag{1.28}$$

後の便宜のため Wang-type 波動関数

$$\begin{aligned}
|J, K; \pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, K\rangle \pm |J, -K\rangle) \quad (K > 0) \\
|J, 0; +\rangle &= |J, 0\rangle
\end{aligned}
\tag{1.29}$$

に対する変換性を記しておく。

$$\begin{aligned}
a | J, K; \pm \rangle &= (+i)^K | J, K; \pm (-1)^K \rangle, \\
b | J, K; \pm \rangle &= \pm (-1)^J | J, K; \pm \rangle, \\
c, | J, K; \pm \rangle &= \pm (-1)^J | J, K; \pm \rangle \\
d | J, K; \pm \rangle &= (-1)^K | J, K; \pm \rangle.
\end{aligned}
\tag{1.30}$$

[1.30]から、次のように分類されることが分かる。

$$\begin{aligned}
A_{1g}^+ : \quad & | J, K; + \rangle \quad [J = \text{even}, K = 4n \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
& | J, K; - \rangle \quad [J = \text{odd}, K = 4n \quad (n = 1, 2, \dots)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_{2g}^- : \quad & | J, K; - \rangle \quad [J = \text{even}, K = 4n \quad (n = 1, 2, \dots)] \\
& | J, K; + \rangle \quad [J = \text{odd}, K = 4n \quad (n = 0, 1, 2, \dots)]
\end{aligned}$$

[1.31]

$$\begin{aligned}
B_{1g}^+ : \quad & | J, K; + \rangle \quad [J = \text{even}, K = 4n + 2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
& | J, K; - \rangle \quad [J = \text{odd}, K = 4n + 2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{2g}^- : \quad & | J, K; - \rangle \quad [J = \text{even}, K = 4n + 2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
& | J, K; + \rangle \quad [J = \text{odd}, K = 4n + 2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)]
\end{aligned}$$

$$E_g : \quad | J, K, + \rangle, \quad | J, K, - \rangle \quad [K = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)]$$

$bc | J, K; \pm \rangle = | J, K; \pm \rangle$ であるので $A_{1u}^-, A_{2u}^+, B_{1u}^-, B_{2u}^+$ 対称種は存在しない。

2次元対称種は E_g 対称種だけがある。

[問題]他の2次元対称種に属する回転波動関数が存在しないことを表 1.6 を用いて確かめよ。

1.6.4 ハミルトニアン行列の基底関数

前節 1.6.2 および 1.6.3 に記したことを踏まえ、ハミルトニアン行列を作るための基底関数を設定するのであるが、その基底関数である振動 回転波動関数は 1 価関数でなければならないので、その対称種は G_{16} の対称種にしたがって分類されるのである。

G_{16} の各対称種に属する基底関数は、1.6.2 に記した振動波動関数に 1.6.3 に記した回転波動関数を乗ずることにより得られる。したがって、 $G_{16}^{(2)}$ の既約表現の積表現を扱うことになる。積表現の中、少なくとも片方が 1 次元表現の場合の簡約化の結果は容易に分かるが、両方が 2 次元表現の場合は予め求めておくのが便利であろう。回転波動関数に現れる 2 次元既約表現は E_g だけであるので、この E_g と振動関数に現れる 2 次元既約表現 E^+, E^-, E_1, E_g, E_u との積の簡約化を以下に与える。

$$\begin{aligned}
E_g \times E^+ &= E_g \times E^- = E_1 + E_2, \quad E_g \times E_1 = E^+ + E^- \\
E_g \times E_g &= A_{1g}^+ + A_{2g}^- + B_{1g}^+ + B_{2g}^- \\
E_g \times E_u &= A_{1u}^- + A_{2u}^+ + B_{1u}^- + B_{2u}^+
\end{aligned}
\tag{1.32}$$

以下では、表 1.9 に掲げる対称化された振動関数の中、 E_g, E_u, E^+, E^- 対称種の関数に対する記法

$$|E_{ga} \rangle_v, |E_{gb} \rangle_v; |E_{ua} \rangle_v, |E_{ub} \rangle_v; |E^+_{a} \rangle_v, |E^+_{b} \rangle_v; |E^-_{a} \rangle_v, |E^-_{b} \rangle_v$$

の代わりに、次式で定義される記法を用いる。

$$\begin{aligned} |E_g; + \rangle_v &\equiv |E_{ga} \rangle_v, & |E_g; - \rangle_v &\equiv |E_{gb} \rangle_v; & |E_u; + \rangle_v &\equiv |E_{ua} \rangle_v, & |E_g; - \rangle_v &\equiv |E_{ub} \rangle_v \\ |E^+; + \rangle_v &\equiv |E^+_{a} \rangle_v, & |E^+; - \rangle_v &\equiv |E^+_{b} \rangle_v; & |E^-; + \rangle_v &\equiv |E^-_{a} \rangle_v, & |E^-; - \rangle_v &\equiv |E^-_{b} \rangle_v \end{aligned} \quad [1.33]$$

これらは

$$\begin{aligned} a |E_g; \pm \rangle_v &= \pm |E_g; \mp \rangle_v, & a |E_u; \pm \rangle_v &= \pm |E_u; \mp \rangle_v \\ a |E^+; \pm \rangle_v &= \pm |E^+; \mp \rangle_v, & a |E^-; \pm \rangle_v &= \pm |E^-; \mp \rangle_v \\ b |E_g; \pm \rangle_v &= \mp |E_g; \pm \rangle_v, & b |E_u; \pm \rangle_v &= \mp |E_u; \pm \rangle_v \\ b |E^+; \pm \rangle_v &= \mp |E^+; \pm \rangle_v, & b |E^-; \pm \rangle_v &= \mp |E^-; \pm \rangle_v \\ c |E_g; \pm \rangle_v &= \mp |E_g; \pm \rangle_v, & c |E_u; \pm \rangle_v &= \mp |E_u; \pm \rangle_v \\ c |E^+; \pm \rangle_v &= |E^+; \pm \rangle_v, & c |E^-; \pm \rangle_v &= -|E^-; \pm \rangle_v \end{aligned} \quad [1.34]$$

の変換性を有する。また、 E_1 対称種振動関数の変換性は

$$\begin{aligned} a |E_1(1)_a \rangle_v &= |E_1(1)_b \rangle_v, & a |E_1(2)_a \rangle_v &= |E_1(2)_b \rangle_v \\ b |E_1(1)_a \rangle_v &= |E_1(1)_a \rangle_v, & b |E_1(2)_a \rangle_v &= |E_1(2)_a \rangle_v \\ b |E_1(1)_b \rangle_v &= |E_1(1)_b \rangle_v, & b |E_1(2)_b \rangle_v &= |E_1(2)_b \rangle_v \\ c |E_1(1)_a \rangle_v &= |E_1(1)_a \rangle_v, & c |E_1(2)_a \rangle_v &= |E_1(2)_a \rangle_v \\ c |E_1(1)_b \rangle_v &= -|E_1(1)_b \rangle_v, & c |E_1(2)_b \rangle_v &= -|E_1(2)_b \rangle_v \end{aligned} \quad [1.35]$$

である。

以上の準備のもと、ハミルトニアン行列をつくるための基底関数を以下に G_{16} の対称種ごとに与える。

$$\begin{aligned} |A_{1g}^+; J, K (\geq 0) \rangle & \\ &= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; + \rangle \quad [J = \text{even}, K = 4n \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \\ &= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; + \rangle \quad [J = \text{even}, K = 4n + 2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; - \rangle + i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; + \rangle] \quad [J = \text{even}, K = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \\ &= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; - \rangle \quad [J = \text{odd}, K = 4n \quad (n = 1, 2, \dots)] \\ &= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; - \rangle \quad [J = \text{odd}, K = 4n + 2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; + \rangle + i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; - \rangle] \quad [J = \text{odd}, K = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)] \end{aligned} \quad [1.36]$$

$$\begin{aligned}
& |A_{2g}^-; J, K(\geq 0)\rangle \\
&= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; -\rangle [J = \text{even}, K = 4n \ (n = 1, 2, \dots)] \\
&= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; -\rangle [J = \text{even}, K = 4n + 2 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; +\rangle + i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; -\rangle] [J = \text{even}, K = 2n + 1 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; +\rangle [J = \text{odd}, K = 4n \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; +\rangle [J = \text{odd}, K = 4n + 2 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; -\rangle + i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; +\rangle] [J = \text{odd}, K = 2n + 1 \ (n = 0, 1, 2, \dots)]
\end{aligned} \tag{1.37}$$

$$\begin{aligned}
& |B_{1g}^+; J, K(\geq 0)\rangle \\
&= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; +\rangle [J = \text{even}, K = 4n + 2 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; +\rangle [J = \text{even}, K = 4n \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; -\rangle - i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; +\rangle] [J = \text{even}, K = 2n + 1 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; -\rangle [J = \text{odd}, K = 4n + 2 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; -\rangle [J = \text{odd}, K = 4n \ (n = 1, 2, \dots)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; +\rangle - i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; -\rangle] [J = \text{odd}, K = 2n + 1 \ (n = 0, 1, 2, \dots)]
\end{aligned} \tag{1.38}$$

$$\begin{aligned}
& |B_{2g}^-; J, K(\geq 0)\rangle \\
&= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; -\rangle [J = \text{even}, K = 4n + 2 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; -\rangle [J = \text{even}, K = 4n \ (n = 1, 2, \dots)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; +\rangle - i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; -\rangle] [J = \text{even}, K = 2n + 1 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |A_{1g}^+ \rangle_v |J, K; +\rangle [J = \text{odd}, K = 4n + 2 \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= |B_{1g}^+ \rangle_v |J, K; +\rangle [J = \text{odd}, K = 4n \ (n = 0, 1, 2, \dots)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|E_g; + \rangle_v |J, K; -\rangle - i^K |E_g; - \rangle_v |J, K; +\rangle] [J = \text{odd}, K = 2n + 1 \ (n = 0, 1, 2, \dots)]
\end{aligned} \tag{1.39}$$

A_{1u}^- : A_{1g}^+ の式で

$$\begin{aligned}
|A_{1g}^+ \rangle_v &\rightarrow |A_{1u}^- \rangle_v, \\
|B_{1g}^+ \rangle_v &\rightarrow |B_{1u}^- \rangle_v, \\
|E_g; \pm \rangle_v &\rightarrow |E_u; \pm \rangle_v,
\end{aligned} \tag{1.40}$$

の置き換えを行えばよい。

A_{2u}^+ : A_{2g}^- の式で [1.40]の置き換えを行えばよい。

B_{1u}^+ : B_{1g}^+ の式で [1.40]の置き換えを行えばよい。

B_{2u}^+ : B_{2g}^- の式で [1.40]の置き換えを行えばよい。

E^+ symmetry species:

$E^+ \times A_{1g}^+ = E^+ \times B_{1g}^+ = E^- \times A_{2g}^- = E^- \times B_{2g}^- = E^+$ であるので、 $K = even$ の場合の振動 回転基

底関数はその振動の部分が $|E^+ \rangle_v$ であるものと $|E^- \rangle_v$ であるものとの二通り存在する。

$|E^+; J, K; 1 \rangle_a, |E^+; J, K; 1 \rangle_b$ および $|E^+; J, K; 2 \rangle_a, |E^+; J, K; 2 \rangle_b$ と記してこれらを区別することとする。

回転部分が E_g 対称種である $K = odd$ の場合には、振動部分の対称種は E_1 であるが、この E_1 対称種の振動関数が二つあるので、この場合にも振動 回転基底関数は二通りある。 $K = odd$ のときの二通りを区別するためにも上と同様の記法を用いる。

E^+ 対称種の基底関数の a 成分, b 成分は次の変換性を有するように設定することとする。

$$\begin{aligned} a |E^+; J, K; s \rangle_a &= |E^+; J, K; s \rangle_b, & [s = 1, 2] \\ b |E^+; J, K; s \rangle_a &= |E^+; J, K; s \rangle_a, & [s = 1, 2] \\ b |E^+; J, K; s \rangle_b &= -|E^+; J, K; s \rangle_b. & [s = 1, 2] \end{aligned} \quad [1.41]$$

E^+ 対称種の振動 回転基底関数は以下の通りである。 [1.41]の最初の式に示したように b 成分は a 成分に operation a を作用させることにより得られるので a 成分のみを記す。

[1.30], [1.34], [1.35]を参照して次のように置くのが適当であることが分かう。

$K = even$ の場合 :

$$\begin{aligned} |E^+; J, K; 1 \rangle_a &= |E^-; + \rangle_v |J, K; - \rangle & [J = even] \\ &= |E^-; + \rangle_v |J, K; + \rangle & [J = odd] \\ |E^+; J, K; 2 \rangle_a &= |E^+; - \rangle_v |J, K; + \rangle & [J = even] \\ &= |E^+; - \rangle_v |J, K; - \rangle & [J = odd] \end{aligned} \quad [1.42]$$

$K = odd$ の場合 :

$$\begin{aligned} |E^+; J, K; 1 \rangle_a &= |E_1(1)_a \rangle_v |J, K; + \rangle & [J = even] \\ &= |E_1(1)_a \rangle_v |J, K; - \rangle & [J = odd] \\ |E^+; J, K; 2 \rangle_a &= |E_1(2)_a \rangle_v |J, K; + \rangle & [J = even] \\ &= |E_1(2)_a \rangle_v |J, K; - \rangle & [J = odd] \end{aligned} \quad [1.43]$$

E^- symmetry species:

E^- 対称種の基底関数は E^+ の場合と同様に次の変換性を有するように設定することとする。

$$\begin{aligned}
a | E^-; J, K; s \rangle_a &= | E^-; J, K; s \rangle_b, & [s = 1, 2] \\
b | E^-; J, K; s \rangle_a &= | E^-; J, K; s \rangle_a, & [s = 1, 2] \\
b | E^-; J, K; s \rangle_b &= - | E^-; J, K; s \rangle_b. & [s = 1, 2]
\end{aligned} \tag{1.44}$$

[1.30], [1.34], [1.35]を参照して得られる E^- 対称種の振動回転基底関数は以下の通りである。

$K = \text{even}$ の場合 :

$$\begin{aligned}
| E^-; J, K; 1 \rangle_a &= | E^-; - \rangle_v | J, K; + \rangle & [J = \text{even}] \\
&= | E^-; - \rangle_v | J, K; - \rangle & [J = \text{odd}] \\
| E^-; J, K; 2 \rangle_a &= | E^+; - \rangle_v | J, K; - \rangle & [J = \text{even}] \\
&= | E^+; - \rangle_v | J, K; + \rangle & [J = \text{odd}]
\end{aligned} \tag{1.45}$$

$K = \text{odd}$ の場合 :

$$\begin{aligned}
| E^-; J, K; 1 \rangle_a &= | E_1(1)_b \rangle_v | J, K; + \rangle & [J = \text{even}] \\
&= | E_1(1)_b \rangle_v | J, K; - \rangle & [J = \text{odd}] \\
| E^-; J, K; 2 \rangle_a &= | E_1(2)_b \rangle_v | J, K; + \rangle & [J = \text{even}] \\
&= | E_1(2)_b \rangle_v | J, K; - \rangle & [J = \text{odd}]
\end{aligned} \tag{1.46}$$

1.6.5 ハミルトニアン行列要素

N_2H_4 の大振幅振動 回転問題の tunneling matrix formulation の最後の段階に移る。簡単な代数式と表の羅列でいささか辟易されたかと思うが、もう少しお付き合い願いたい。

現象論的ハミルトニアン演算子

現象論的という形容詞は実測のスペクトルを説明するために適当である という程度の意味に受け取っていただきたい。角運動量の分子固定軸成分に対する演算子の2次までの項を含む次式をハミルトニアン演算子として採用する。

$$H = h_v + h_j \mathbf{J}^2 + h_k J_z^2 + f(J_+^2 + J_-^2) + g[i(J_+^2 - J_-^2)] + qJ_z + [r_+ J_+ + r_- J_-] \tag{1.47}$$

ここに、 $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ である。[1.47]に現れる $h_v, h_j, h_k, f, g, q, r_+, r_-$ は定数ではなく、大振幅振動を表す変数 γ, ξ_a, ξ_b についての関数あるいは演算子である。

[1.47]に現れる各演算子の対称性(変換性)を調べておく。まず、角運動量演算子 J_x, J_y, J_z の変換性を述べる。 J_x, J_y, J_z をオイラー角 χ, θ, ϕ で表す演算子表現を用いてその変換性を導くことが出来るが、ここでは次式を用いることにする。

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = S(\chi, \theta, \phi) \begin{bmatrix} J_X \\ J_Y \\ J_Z \end{bmatrix} \tag{1.48}$$

ここに、 J_X, J_Y, J_Z は角運動量の空間固定軸成分演算子である。 J_X, J_Y, J_Z は置換↓反転操作に対して不変である、したがって、 $G_{16}^{(2)}$ の変換操作に対して不変であるので、 J_x, J_y, J_z は $G_{16}^{(2)}$ の generating operation a, b, c, d に対して次のように変換されることが分かる(表 1.4 参照)。

$$\begin{aligned}
a \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} &= S(\pi/2, 0, 0) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_y \\ -J_x \\ J_z \end{bmatrix}, & b \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} &= c \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_x \\ -J_y \\ -J_z \end{bmatrix} \\
d \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} &= S(\pi, 0, 0) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -J_x \\ -J_y \\ J_z \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.49}$$

これより、 $J_{\pm} (= J_x \pm iJ_y)$, J_z , は次のように変換されることが分かる。

$$\begin{aligned}
aJ_{\pm} &= \mp iJ_{\pm}, & bJ_{\pm} &= cJ_{\pm} = J_{\mp}, & dJ_{\pm} &= -J_{\pm} \\
aJ_z &= J_z, & bJ_z &= cJ_z = -J_z, & dJ_z &= J_z
\end{aligned} \tag{1.50}$$

後に有用な Hermitian-conjugation operation(\dagger) と time-reversal operation($*$)に対する変換性も記しておく。
(time-reversal operation($*$)については前編にも記したが、complex conjugate を取るものである と簡単に記しておく。)

$$\begin{aligned}
J_{\pm}^{\dagger} &= J_{\mp}, & J_{\pm}^* &= -J_{\mp}, \\
J_z^{\dagger} &= J_z, & J_z^* &= -J_z
\end{aligned} \tag{1.51}$$

後に、Hermitian conjugation(\dagger)と time reversal operation ($*$)の 2 つの変換操作を同時に行う操作を扱うことがあるが、この操作を表すためには \pm という記号を用いる。すなわち、 $V^{\pm} = (V^{\dagger})^* = (V^*)^{\dagger}$ 。

ハミルトニアン演算子は全対称 (変換操作 a, b, c, d に対して不変) で、Hermitian (\dagger に対して不変) で、さらに time-reversal invariant ($*$ に対して不変) であることと、 J_{\pm}, J_z に対する変換性[1.50]と[1.51]から $h_v, h_j, h_k, f, g, q, r_{\pm}$ に対する変換性を表す次式を得る。

$$\begin{aligned}
ah &= bh = ch = dh = h; & h^{\dagger} &= h; & h^* &= h & (h = h_v, h_j \text{ or } h_k) & [h : A_{1g}^+] \\
af &= -f, & bf &= cf = df = f; & f^{\dagger} &= f; & f^* &= f & [f : B_{1g}^+] \\
ag &= -g, & bg &= cg = -g, & dg &= g; & g^{\dagger} &= -g; & g^* &= -g & [g : B_{2g}^-] \\
aq &= q, & bq &= cq = -q, & dq &= q; & q^{\dagger} &= q; & q^* &= -q & [q : A_{2g}^-] \\
ar_{\pm} &= \pm ir_{\pm}, & br_{\pm} &= cr_{\pm} = r_{\mp}, & dr_{\pm} &= -r_{\pm}; & r_{\pm}^{\dagger} &= r_{\mp}; & r_{\pm}^* &= -r_{\mp} & [r_{\pm} : E_g]
\end{aligned} \tag{1.52}$$

([] 内に記したものは $G_{16}^{(2)}$ における対称種。)

これら振動演算子の一つ V (対称種を Γ とする) に対し、振動基底関数 F' (対称種を Γ' とする) と F'' (対称種を Γ'' とする) の間の行列要素 $\langle F'(\Gamma') | V(\Gamma) | F''(\Gamma'') \rangle$ をつくるとき、これが 0 とならないためには、積表現 $\Gamma' \times \Gamma \times \Gamma''$ が $G_{16}^{(2)}$ の全対称表現 A_{1g}^+ を含まなければならない。

tunneling matrix element の間の関係

ハミルトニアン行列要素に対する表式を得るためには、[1.47]に現れる振動演算子の振動基底関数についての行列要素、たとえば、

$\langle A_{1g}^+ | h_v | A_{1g}^+ \rangle_v$ を

$$\langle A_{1g}^+ | h_v | A_{1g}^+ \rangle_v = [N(A_{1g}^+)]^2 (\langle 1 | h_v | 1 \rangle + \langle 1 | h_v | 2 \rangle + \dots + \langle m | h_v | n \rangle + \dots)$$

のように展開しなければならない。ここに現れる、 $\langle 1 | h_v | 2 \rangle$, $\langle m | h_v | n \rangle$ が tunneling matrix element と呼ばれ、平衡配置の間の tunneling process に対応する。framework m と n の間の tunneling matrix element $\langle m | h_v | n \rangle$ は次の関係式によって framework 1 と適当な k との間の matrix element $\langle 1 | h_v | k \rangle$ に置き換えられる。 $O_s O_m = O_1$ となる O_s に対し、 $O_s O_n = O_k$ とすると ($O_s = O_m^{-1}$ で必ず存在する)

$$|m\rangle = O_m |1\rangle, \quad |n\rangle = O_n |1\rangle \text{ で } h_v \text{ は全対称で } O_s h_v = h_v \text{ であるから}$$

$$\langle m | h_v | n \rangle = O_s \langle m | h_v | 1 \rangle = \langle 1 | h_v | k \rangle$$

となるのである。振動演算子が h_v のように全対称でない場合には上に示した関係式とは異なる形になるが、いずれにしても、framework m と n の間の tunneling matrix element は framework 1 と適当な framework k の間の tunneling matrix element に置き換えることができるのである。

tunneling process の内容について簡単に記した表 1.7 から、1 5 と 1 6 および 1 7 と 1 8 とのそれぞれの 2 つは物理的に同等な tunneling process であることが分かる。このことは tunneling matrix element の間の関係に反映されているはずである。このことを含め、tunneling matrix element $\langle 1 | V | n \rangle$, $\langle 1 | V | n' \rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) の間にある関係について述べる。以下に振動演算子 V の対称性に分けて記す。

(i) $V = h_v, h_j, h_k$

$a^3 V = V, a^2 b V = V, V^\dagger = V$ であることから

$$\begin{aligned} \langle 1 | V | 5 \rangle &= a^3 \langle 1 | V | 5 \rangle = \langle 6 | V | 1 \rangle = (\langle 1 | V^\dagger | 6 \rangle)^* = \langle 1 | V^\dagger | 6 \rangle = \langle 1 | V | 6 \rangle \\ \langle 1 | V | 7 \rangle &= a^2 b \langle 1 | V | 7 \rangle = \langle 1 | V | 8 \rangle \end{aligned} \quad [1.53]$$

[1.53]では $|1\rangle$ したがって $|n\rangle$ は real であることを用いている ($|n'\rangle$ も real)

[1.53]の 2 番目の関係の導出を少し詳しく説明する。

$$|1\rangle = F(\gamma, \xi_a, \xi_b)$$

$$O_9 |1\rangle = a^2 b |1\rangle = F(\gamma, \xi_b, \xi_a) = \pm F(\gamma, \xi_a, \xi_b)$$

$$|7\rangle = O_7 |1\rangle = O_7 F(\gamma, \xi_a, \xi_b) = \pm O_7 F(\gamma, \xi_b, \xi_a) = \pm F(\gamma - \pi/2, \xi_b, -\xi_a)$$

$$\therefore a^2 b |7\rangle = \pm F(\gamma - \pi/2, \xi_a, -\xi_b) = \pm |8\rangle$$

$$\therefore \langle 1 | V | 7 \rangle = \langle 1 | V | 8 \rangle$$

($a^2 b |1\rangle = +|1\rangle$ か $a^2 b |1\rangle = -|1\rangle$ のいずれかで、本稿では $a^2 b |1\rangle = +|1\rangle$ の場合を扱うとしたが、ここではいずれの場合にも [1.53] の第 2 式が成り立つことを示した。)

[1.53]を導いたのと同様にして

$$\langle 1 | V | 5' \rangle = \langle 1 | V | 6' \rangle, \quad \langle 1 | V | 7' \rangle = \langle 1 | V | 8' \rangle \quad [1.54]$$

(ii) $V = f$

この場合は $af = -f, a^2 bf = f, f^\dagger = f$ であるから

$$\langle 1 | f | 5 \rangle = -\langle 1 | f | 6 \rangle, \quad \langle 1 | f | 7 \rangle = \langle 1 | f | 8 \rangle$$

$$\langle 1 | f | 5' \rangle = -\langle 1 | f | 6' \rangle, \quad \langle 1 | V | 7' \rangle = \langle 1 | f | 8' \rangle \quad [1.55]$$

を得る。

(iii) $V = g$

この場合は $ag = -g, a^2bg = -g, g^\dagger = g$ であるから

$$\begin{aligned} \langle 1|g|5\rangle &= -\langle 1|g|6\rangle, & \langle 1|g|7\rangle &= -\langle 1|g|8\rangle \\ \langle 1|g|5'\rangle &= -\langle 1|g|6'\rangle, & \langle 1|g|7'\rangle &= -\langle 1|g|8'\rangle \end{aligned} \quad [1.56]$$

を得る。

さらに、この場合は

$$a^2b|n\rangle = \pm|n\rangle, \quad a^2b|n'\rangle = \pm|n'\rangle \quad (n = 1,2,3,4)$$

であることを用いて

$$\begin{aligned} \langle 1|g|n\rangle &= a^2b\langle 1|g|n\rangle = -\langle 1|g|n\rangle = 0 & (n = 1,2,3,4) \\ \langle 1|g|n'\rangle &= a^2b\langle 1|g|n'\rangle = -\langle 1|g|n'\rangle = 0 & (n = 1,2,3,4) \end{aligned} \quad [1.57]$$

を得る。

(iv) $V = q$

この場合 $a^2bq = -q$ であるから g に対する[1.57]と同様な

$$\begin{aligned} \langle 1|q|n\rangle &= a^2b\langle 1|q|n\rangle = -\langle 1|q|n\rangle = 0 & (n = 1,2,3,4) \\ \langle 1|q|n'\rangle &= a^2b\langle 1|q|n'\rangle = -\langle 1|q|n'\rangle = 0 & (n = 1,2,3,4) \end{aligned} \quad [1.58]$$

および

$$\langle 1|q|7\rangle = a^2b\langle 1|q|7\rangle = -\langle 1|q|8\rangle \quad [1.59]$$

が導かれる。

$a^3q = q, q^\dagger = -q$ であることから

$$\begin{aligned} \langle 1|q|5\rangle &= a^3\langle 1|q|5\rangle = \langle 6|q|1\rangle = \langle 1|q^\dagger|6\rangle = -\langle 1|q|6\rangle \\ \langle 1|q|5'\rangle &= a^3\langle 1|q|5'\rangle = \langle 6'|q|1\rangle = \langle 1|q^\dagger|6'\rangle = -\langle 1|q|6'\rangle \end{aligned} \quad [1.60]$$

が導かれる。

(iv) $V = r_+, r_-$

本稿で述べるハミルトニアン行列要素は $\Delta|K|=0$ に限ることとするので、 $V = r_+, r_-$ については省くこととする。

ハミルトニアン行列要素

以上の準備のもとにハミルトニアン行列要素を以下に G_{16} の対称種に分けて与える。ただし、本稿では、 $\Delta|K|=0$ 行列要素のみに限ることとする。 $\Delta|K|=0$ 要素だけでは、実際のスペクトルの精密な解析には不十分であるが、エネルギーレベルの振る舞いは十分に知ることができよう。

以下の行列要素表現において、回転波動関数は Wang type function を用いているので $K \geq 0$ である。

(1) A_{1g}^+

$K = \text{even} \quad (K \geq 0 \text{ for even } J; K > 0 \text{ for odd } J)$

$$\langle A_{1g}^+; J, K | H | A_{1g}^+; J, K \rangle = 16\{N(A_g)\}^2[h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + (-1)^{K/2}(2h_5 + 2h_7)]$$

$$\text{ここで、 } h_n = h_{nv} + h_{nj}J(J+1) + h_{nk}K^2,$$

$$h_{nv} = \frac{1}{2} \langle 1+1' | h_v | n+n' \rangle = \langle 1 | h_v | n \rangle + \langle 1/h_v/n' \rangle \text{ etc., } |n+n'\rangle = |n\rangle + |n'\rangle$$

$$N(A_g) = 1/\sqrt{16(1+S_2+S_3+S_4+2sS_5+2sS_7+S_1'+S_2'+S_3'+S_4'+2sS_5'+2sS_7')}$$

$$S_n = \langle 1 | n \rangle, S_n' = \langle 1 | n' \rangle, s = (-1)^{K/2}$$

[1.61]

$K = \text{odd } (>0)$

$$\langle A_{1g}^+; J, K | H | A_{1g}^+; J, K \rangle = 8\{N(E_g)\}^2[h_1'-h_2'+h_3'-h_4'+(i)^{K+1}(2q_5'-2q_7')K \\ + \delta_{K,1}(-1)^{J+1}J(J+1)\{f_1'-f_2'+f_3'-f_4'+(i)^{K+1}(2g_5'-2g_7')\}]$$

$$\text{ここで、 } h_n' = h_{nv}' + h_{nj}'J(J+1) + h_{nk}'K^2,$$

$$h_{nv}' = \frac{1}{2} \langle 1-1' | h_v | n-n' \rangle = \langle 1 | h_v | n \rangle - \langle 1/h_v/n' \rangle \text{ etc.,}$$

$$f_n' = \frac{1}{2} \langle 1-1' | f | n-n' \rangle = \langle 1 | f | n \rangle - \langle 1/f/n' \rangle,$$

$$g_n' = \frac{1}{2} \langle 1-1' | g | n-n' \rangle = \langle 1 | g | n \rangle - \langle 1/g/n' \rangle,$$

$$q_n' = \frac{1}{2} \langle 1-1' | -iq | n-n' \rangle = \langle 1 | -iq | n \rangle - \langle 1 | -iq | n' \rangle, \quad |n-n'\rangle = |n\rangle - |n'\rangle,$$

$$N(E_g) = 1/\sqrt{8(1-S_2+S_3-S_4-S_1'+S_2'-S_3'+S_4')}$$

[1.62]

(2) A_{2g}^-

$K = \text{even } (K > 0 \text{ for even } J; K \geq 0 \text{ for odd } J)$

$$\langle A_{2g}^-; J, K | H | A_{2g}^-; J, K \rangle = 16\{N(A_g)\}^2[h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + (-1)^{K/2}(2h_5 + 2h_7)]$$

[1.63]

$K = \text{odd } (>0)$

$$\langle A_{1g}^+; J, K | H | A_{1g}^+; J, K \rangle = 8\{N(E_g)\}^2[h_1'-h_2'+h_3'-h_4'+(i)^{K+1}(2q_5'-2q_7')K \\ + \delta_{K,1}(-1)^J J(J+1)\{f_1'-f_2'+f_3'-f_4'+(i)^{K+1}(2g_5'-2g_7')\}]$$

[1.64]

(3) B_{1g}^+

$K = \text{even } (K \geq 0 \text{ for even } J; K > 0 \text{ for odd } J)$

$$\langle B_{1g}^+; J, K | H | B_{1g}^+; J, K \rangle = 16\{N(B_g)\}^2[h_1 + h_2 + h_3 + h_4 - (-1)^{K/2}(2h_5 + 2h_7)]$$

$$\text{ここで、 } N(B_g) = 1/\sqrt{16(1+S_2+S_3+S_4-2sS_5-2sS_7+S_1'+S_2'+S_3'+S_4'-2sS_5'-2sS_7')}$$

$$s = (-1)^{K/2}$$

[1.65]

$K = \text{odd } (>0)$

$$\begin{aligned} \langle B_{1g}^+; J, K | H | B_{1g}^+; J, K \rangle &= 8\{N(E_g)\}^2 [h_1' - h_2' + h_3' - h_4' - (i)^{K+1} (2q_5' - 2q_7')] K \\ &+ \delta_{K,1} (-1)^{J+1} J(J+1) \{f_1' - f_2' + f_3' - f_4' - (i)^{K+1} (2g_5' - 2g_7')\} \end{aligned} \quad [1.66]$$

(4) B_{2g}^-

$K = \text{even}$ ($K > 0$ for even J ; $K \geq 0$ for odd J)

$$\langle B_{2g}^-; J, K | H | B_{2g}^-; J, K \rangle = 16\{N(B_g)\}^2 [h_1 + h_2 + h_3 + h_4 - (-1)^{K/2} (2h_5 + 2h_7)] \quad [1.67]$$

$K = \text{odd} (>0)$

$$\begin{aligned} \langle B_{2g}^-; J, K | H | B_{2g}^-; J, K \rangle &= 8\{N(E_g)\}^2 [h_1' - h_2' + h_3' - h_4' - (i)^{K+1} (2q_5' - 2q_7')] K \\ &+ \delta_{K,1} (-1)^J J(J+1) \{f_1' - f_2' + f_3' - f_4' - (i)^{K+1} (2g_5' - 2g_7')\} \end{aligned} \quad [1.68]$$

(5) A_{1u}^-

$K = \text{even}$ ($K \geq 0$ for even J ; $K > 0$ for odd J)

$$\begin{aligned} \langle A_{1u}^-; J, K | H | A_{1u}^-; J, K \rangle &= 16\{N(A_u)\}^2 [h_1 + h_2 - h_3 - h_4 + (-1)^{K/2} (2h_5 - 2h_7)] \\ \text{ここで、} N(A_u) &= 1/\sqrt{16(1 + S_2 - S_3 - S_4 + 2sS_5 - 2sS_7 + S_1' + S_2' - S_3' - S_4' + 2sS_5' - 2sS_7')} \\ s &= (-1)^{K/2} \end{aligned} \quad [1.69]$$

$K = \text{odd} (>0)$

$$\begin{aligned} \langle A_{1u}^-; J, K | H | A_{1u}^-; J, K \rangle &= 8\{N(E_u)\}^2 [h_1' - h_2' - h_3' + h_4' + (i)^{K+1} (2q_5' + 2q_7')] K \\ &+ \delta_{K,1} (-1)^{J+1} J(J+1) \{f_1' - f_2' - f_3' + f_4' + (i)^{K+1} (2g_5' + 2g_7')\} \end{aligned} \quad [1.70]$$

$$\text{ここで、} N(E_u) = 1/\sqrt{8(1 - S_2 - S_3 + S_4 - S_1' + S_2' + S_3' - S_4')}$$

(6) A_{2u}^+

$K = \text{even}$ ($K > 0$ for even J ; $K \geq 0$ for odd J)

$$\langle A_{2u}^+; J, K | H | A_{2u}^+; J, K \rangle = 16\{N(A_u)\}^2 [h_1 + h_2 - h_3 - h_4 + (-1)^{K/2} (2h_5 - 2h_7)] \quad [1.71]$$

$K = \text{odd} (>0)$

$$\begin{aligned} \langle A_{2u}^+; J, K | H | A_{2u}^+; J, K \rangle &= 8\{N(E_u)\}^2 [h_1' - h_2' - h_3' + h_4' + (i)^{K+1} (2q_5' + 2q_7')] K \\ &+ \delta_{K,1} (-1)^J J(J+1) \{f_1' - f_2' - f_3' + f_4' + (i)^{K+1} (2g_5' + 2g_7')\} \end{aligned} \quad [1.72]$$

(7) B_{1u}^-

$K = \text{even}$ ($K \geq 0$ for even J ; $K > 0$ for odd J)

$$\begin{aligned} \langle B_{1u}^-; J, K | H | B_{1u}^-; J, K \rangle &= 16\{N(B_u)\}^2 [h_1 + h_2 - h_3 - h_4 - (-1)^{K/2} (2h_5 - 2h_7)] \\ \text{ここで、} N(A_u) &= 1/\sqrt{16(1 + S_2 - S_3 - S_4 - 2sS_5 + 2sS_7 + S_1' + S_2' - S_3' - S_4' - 2sS_5' + 2sS_7')} \\ s &= (-1)^{K/2} \end{aligned} \quad [1.73]$$

$K = \text{odd} (>0)$

$$\begin{aligned} \langle B_{1u}^-; J, K | H | B_{1u}^-; J, K \rangle &= 8\{N(E_u)\}^2 [h_1' - h_2' - h_3' + h_4' - (i)^{K+1} (2q_5' + 2q_7') K \\ &+ \delta_{K,1} (-1)^{J+1} J(J+1) \{f_1' - f_2' - f_3' + f_4' - (i)^{K+1} (2g_5' + 2g_7')\}] \end{aligned} \quad [1.74]$$

(8) B_{2u}^+

$K = \text{even}$ ($K > 0$ for even J ; $K \geq 0$ for odd J)

$$\langle B_{2u}^+; J, K | H | B_{2u}^+; J, K \rangle = 16\{N(B_u)\}^2 [h_1 + h_2 - h_3 - h_4 - (-1)^{K/2} (2h_5 - 2h_7)] \quad [1.75]$$

$K = \text{odd} (>0)$

$$\begin{aligned} \langle B_{2u}^+; J, K | H | B_{2u}^+; J, K \rangle &= 8\{N(E_u)\}^2 [h_1' - h_2' - h_3' + h_4' - (i)^{K+1} (2q_5' + 2q_7') K \\ &+ \delta_{K,1} (-1)^J J(J+1) \{f_1' - f_2' - f_3' + f_4' - (i)^{K+1} (2g_5' + 2g_7')\}] \end{aligned} \quad [1.76]$$

(9) E^+

$K = \text{even}$

$$\begin{aligned} \langle E^+; J, K; 1 | H | E^+; J, K; 1 \rangle &= 8\{N(E^-)\}^2 (h_1 - h_2 + h_3 - h_4) & (K > 0 \text{ for even } J; K \geq 0 \text{ for odd } J) \\ \langle E^+; J, K; 2 | H | E^+; J, K; 2 \rangle &= 8\{N(E^+)\}^2 (h_1 - h_2 - h_3 + h_4) & (K \geq 0 \text{ for even } J; K > 0 \text{ for odd } J) \\ \langle E^+; J, K; 1 | H | E^+; J, K; 2 \rangle &= 8\{N(E^+)N(E^-)\} (2q_5 K) & (K > 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ここで、} \quad N(E^+) &= 1/\sqrt{8(1 - S_2 - S_3 + S_4 + S_1' - S_2' - S_3' + S_4')} \\ N(E^-) &= 1/\sqrt{8(1 - S_2 + S_3 - S_4 + S_1' - S_2' + S_3' - S_4')} \end{aligned}$$

[1.77]

$K = \text{odd} (>0)$

$$\begin{aligned} \langle E^+; J, K; 1 | H | E^+; J, K; 1 \rangle &= 16\{N(E_1(1))\}^2 [h_1' + h_2' + 2h_5' + \delta_{K,1} (-1)^J J(J+1) (f_3' + f_4' + 2f_7')] \\ \langle E^+; J, K; 2 | H | E^+; J, K; 2 \rangle &= 16\{N(E_1(2))\}^2 [h_1' + h_2' - 2h_5' + \delta_{K,1} (-1)^J J(J+1) (f_3' + f_4' - 2f_7')] \\ \langle E^+; J, K; 1 | H | E^+; J, K; 2 \rangle &= 16\{N(E_1(1))N(E_1(2))\} [h_3' + h_4' + \delta_{K,1} (-1)^J J(J+1) (f_1' + f_2')] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ここで、} \quad N(E_1(1)) &= 1/\sqrt{16(1 + S_2 + 2S_5 - S_1' - S_2' - 2S_5')} \\ N(E_1(2)) &= 1/\sqrt{16(1 + S_2 - 2S_5 - S_1' - S_2' + 2S_5')} \end{aligned}$$

[1.78]

(10) E^-

$K = \text{even}$

$$\begin{aligned} \langle E^-; J, K; 1 | H | E^-; J, K; 1 \rangle &= 8\{N(E^-)\}^2 (h_1 - h_2 + h_3 - h_4) & (K > 0 \text{ for even } J; K \geq 0 \text{ for odd } J) \\ \langle E^-; J, K; 2 | H | E^-; J, K; 2 \rangle &= 8\{N(E^+)\}^2 (h_1 - h_2 - h_3 + h_4) & (K \geq 0 \text{ for even } J; K > 0 \text{ for odd } J) \\ \langle E^-; J, K; 1 | H | E^+; J, K; 2 \rangle &= 8\{N(E^+)N(E^-)\} (-2q_5 K) & (K > 0) \end{aligned}$$

[1.79]

$K = \text{odd} (>0)$

$$\begin{aligned}
\langle E^-; J, K; 1 | H | E^-; J, K; 1 \rangle &= 16 \{N(E_1(1))\}^2 [h_1' + h_2' + 2h_5' + \delta_{K,1} (-1)^{J+1} J(J+1) (f_3' + f_4' + 2f_7')] \\
\langle E^-; J, K; 2 | H | E^-; J, K; 2 \rangle &= 16 \{N(E_1(2))\}^2 [h_1' + h_2' - 2h_5' + \delta_{K,1} (-1)^{J+1} J(J+1) (f_3' + f_4' - 2f_7')] \\
\langle E^-; J, K; 1 | H | E^-; J, K; 2 \rangle &= 16 \{N(E_1(1))N(E_1(2))\}^2 [h_3' + h_4' + \delta_{K,1} (-1)^{J+1} J(J+1) (f_1' + f_2')]
\end{aligned}$$

[1.80]

[1.61] – [1.80]で与えた行列要素に対する式について 2,3 の事を付言して置く。

1. 各行列要素の最初に現れる因子 (例えば, $16\{N(E_1(1))\}^2$) は、重なり積分 (S_2 など) のすべてを 0 とするとき、1 となるものである。スペクトル解析は重なり積分を 0 と置くことにより行うことが出来るということに対する妥当性についての事情は、前編のメチル基内部回転の tunneling matrix formulation のところで記したので参照されたい。

2. internal rotation tunneling による分裂の大きさは、 $K = \text{even}$ のとき $\langle 1 | h_v | 3 \rangle + \langle 1 | h_v | 3' \rangle$ であるのに対し、 $K = \text{odd}$ のとき $\langle 1 | h_v | 3 \rangle - \langle 1 | h_v | 3' \rangle$ である。trans path tunneling と cis path tunneling の双方ともが起きるときは、 K の偶奇により分裂幅が異なるという staggering が観られることとなる。cis path tunneling parameter $\langle 1 | h_v | 3' \rangle$ が 0 でない例は筆者の知る限りでは無いようである。

3. N_2H_4 の基底状態の tunneling 分裂を模式的に表す図 1.3 では専ら inversion tunneling 分裂が描かれている (internal rotation tunneling 分裂は N_2H_4 の基底状態では小さい)。図 1.3 で外側の大きな分裂の大きさは $4|h_{5v}|$ で、内側の小さな分裂の大きさは $4|q_5|K$ で量子数 K に依存する。 $K=1$ に関しては、 K -doubling が内側の分裂に絡まる。

ヒドラジン (N_2H_4) の大振幅振動 回転の章を終える前に、振動と回転を同時に取り扱ったときの tunneling matrix formulation について次節に簡単に述べておこう。

1.6.6 回転と振動の同時取り扱いによる tunneling matrix formulation

この節では振動と回転の同時取り扱いにおける振動 回転基底関数の導出のみにとどめることとする。

回転と振動の同時取り扱いでは framework function を振動 回転波動関数として次のように定義する。

$$\begin{aligned}
|1; J, K \rangle &\equiv |1 \rangle |J, K \rangle \\
|1'; J, K \rangle &\equiv d |1 \rangle |J, K \rangle = (-1)^K |1' \rangle |J, K \rangle \\
|n; J, K \rangle &\equiv O_n (|1 \rangle |J, K \rangle) = |n \rangle O_n |J, K \rangle \\
|n'; J, K \rangle &\equiv O_n |1'; J, K \rangle = (-1)^K O_n (|1' \rangle |J, K \rangle) = (-1)^K |n' \rangle O_n |J, K \rangle \\
&\hspace{15em} (n = 1, 2, \dots, 8)
\end{aligned}$$

[1.81]

[1.81]に現れる $O_n |J, K \rangle$ は以下の通りである (表 1.4, 表 1.5 参照)。

表 1.10 $O_n |J, K \rangle$

$O_1 J, K \rangle$	$ J, K \rangle$	$O_5 J, K \rangle$	$i^K J, K \rangle$
$O_2 J, K \rangle$	$(-1)^K J, K \rangle$	$O_6 J, K \rangle$	$(-i)^K J, K \rangle$
$O_3 J, K \rangle$	$ J, K \rangle$	$O_7 J, K \rangle$	$(-i)^K J, K \rangle$
$O_4 J, K \rangle$	$(-1)^K J, K \rangle$	$O_8 J, K \rangle$	$i^K J, K \rangle$

上のように定義された framework function から、さらに次のような関数を定義する。

$$\begin{aligned}
 |1+1'; J, K \rangle &\equiv |1; J, K \rangle + |1'; J, K \rangle = (|1 \rangle + (-1)^K |1' \rangle) |J, K \rangle \\
 |n+n'; J, K \rangle &\equiv O_n |1+1'; J, K \rangle = O_n |1; J, K \rangle + O_n |1'; J, K \rangle \\
 &= (|n \rangle + (-1)^K |n' \rangle) O_n |J, K \rangle = O_n |1; J, K \rangle + O_n |1'; J, K \rangle \\
 &(n = 1, 2, \dots, 8)
 \end{aligned}
 \tag{1.82}$$

$d |n+n'; J, K \rangle = |n+n'; J, K \rangle$ [1.83] であるから、 $|n+n'; J, K \rangle$ は 1 価関数である。

したがって、群 G_{16} の対称化された振動 回転基底関数はこれらの linear combination として得られるはずである。対称化された振動 回転基底関数をつくるにあたっては、 $|n+n'; J, K \rangle, |n+n'; J, -K \rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) を基底関数として作られる表現が群 G_{16} の既約表現にどのように簡約化されるかを予め調べて置くことは便利であろう。表 1.11, 1.12 はそのためのものである。

表 1.11 $|n+n'; J, 0 \rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) を基底として作られる G_{16} の表現 (= G) に対する character table

	e	a a^3	a^2	b a^2b	ab a^3b	c	ac a^3c	a^2c	bc a^2bc	abc a^3bc
character $\chi(T)$	8	0	0	$4(-1)^J$	0	0	0	0	0	0

これより、 $K=0$ のとき、G は

$$\begin{aligned}
 J = \text{even} : G &= A_{1g}^+ + A_{1u}^- + B_{1g}^+ + B_{1u}^- + E^+ + E^- \\
 J = \text{odd} : G &= A_{2g}^- + A_{2u}^+ + B_{2g}^- + B_{2u}^+ + E^+ + E^-
 \end{aligned}
 \tag{1.83}$$

のように簡約される。

表 1.12 $|n+n'; J, K(>0) \rangle, |n+n'; J, -K \rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) を基底として作られる G_{16} の表現 (= G) に対する character table

	e	a a^3	a^2	b a^2b	ab a^3b	c	ac a^3c	a^2c	bc a^2bc	abc a^3bc
character $\chi(T)$	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0

これより

$$G = A_{1g}^+ + A_{1u}^- + B_{1g}^+ + B_{1u}^- + A_{2g}^- + A_{2u}^+ + B_{2g}^- + B_{2u}^+ + 2E^+ + 2E^-
 \tag{1.84}$$

となることが分かる。

対称化された振動 回転基底関数を作るための準備として、[1.82] に定義された framework function の変換性を調べておく。generating operation a, b, c に対する変換性は以下のものである。

$$\begin{aligned}
a \begin{bmatrix} |1+1'; J, K \rangle \\ |2+2'; J, K \rangle \\ |3+3'; J, K \rangle \\ |4+4'; J, K \rangle \\ |5+5'; J, K \rangle \\ |6+6'; J, K \rangle \\ |7+7'; J, K \rangle \\ |8+8'; J, K \rangle \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} |5+5'; J, K \rangle \\ |6+6'; J, K \rangle \\ |7+7'; J, K \rangle \\ |8+8'; J, K \rangle \\ |2+2'; J, K \rangle \\ |1+1'; J, K \rangle \\ |4+4'; J, K \rangle \\ |3+3'; J, K \rangle \end{bmatrix} & b \begin{bmatrix} |1+1'; J, K \rangle \\ |2+2'; J, K \rangle \\ |3+3'; J, K \rangle \\ |4+4'; J, K \rangle \\ |5+5'; J, K \rangle \\ |6+6'; J, K \rangle \\ |7+7'; J, K \rangle \\ |8+8'; J, K \rangle \end{bmatrix} = (-1)^{J-K} \begin{bmatrix} |2+2'; J, -K \rangle \\ |1+1'; J, -K \rangle \\ |4+4'; J, -K \rangle \\ |3+3'; J, -K \rangle \\ |5+5'; J, -K \rangle \\ |6+6'; J, -K \rangle \\ |7+7'; J, -K \rangle \\ |8+8'; J, -K \rangle \end{bmatrix} \\
c \begin{bmatrix} |1+1'; J, K \rangle \\ |2+2'; J, K \rangle \\ |3+3'; J, K \rangle \\ |4+4'; J, K \rangle \\ |5+5'; J, K \rangle \\ |6+6'; J, K \rangle \\ |7+7'; J, K \rangle \\ |8+8'; J, K \rangle \end{bmatrix} &= (-1)^{J-K} \begin{bmatrix} |4+4'; J, -K \rangle \\ |3+3'; J, -K \rangle \\ |2+2'; J, -K \rangle \\ |1+1'; J, -K \rangle \\ |8+8'; J, -K \rangle \\ |7+7'; J, -K \rangle \\ |6+6'; J, -K \rangle \\ |5+5'; J, -K \rangle \end{bmatrix} \tag{1.85}
\end{aligned}$$

この変換性を参照して、 G_{16} の対称化された振動 回転基底関数が以下のように得られる。

表 1.13 振動 回転基底関数

		A_{1g}^+	A_{2g}^-	A_{1u}^-	A_{2u}^+
$\begin{bmatrix} 1+1'; J, K \rangle \\ 2+2'; J, K \rangle \\ 3+3'; J, K \rangle \\ 4+4'; J, K \rangle \\ 5+5'; J, K \rangle \\ 6+6'; J, K \rangle \\ 7+7'; J, K \rangle \\ 8+8'; J, K \rangle \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} s 1+1'; J, -K \rangle \\ s 2+2'; J, -K \rangle \\ s 3+3'; J, -K \rangle \\ s 4+4'; J, -K \rangle \\ s 5+5'; J, -K \rangle \\ s 6+6'; J, -K \rangle \\ s 7+7'; J, -K \rangle \\ s 8+8'; J, -K \rangle \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$
$s = (-1)^{J-K}$					

		B_{1g}^+	B_{2g}^-	B_{1u}^-	B_{2u}^+
$\begin{bmatrix} 1+1'; J, K \rangle \\ 2+2'; J, K \rangle \\ 3+3'; J, K \rangle \\ 4+4'; J, K \rangle \\ 5+5'; J, K \rangle \\ 6+6'; J, K \rangle \\ 7+7'; J, K \rangle \\ 8+8'; J, K \rangle \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} s 1+1'; J, -K \rangle \\ s 2+2'; J, -K \rangle \\ s 3+3'; J, -K \rangle \\ s 4+4'; J, -K \rangle \\ s 5+5'; J, -K \rangle \\ s 6+6'; J, -K \rangle \\ s 7+7'; J, -K \rangle \\ s 8+8'; J, -K \rangle \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$
$s = (-1)^{J-K}$					

		$E^+(1)_a$	$E^+(1)_b$	$E^+(2)_a$	$E^+(2)_b$
$ 1+1'; J, K\rangle$	$s 1+1'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 2+2'; J, K\rangle$	$s 2+2'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$
$ 3+3'; J, K\rangle$	$s\beta 3+3'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$
$ 4+4'; J, K\rangle$	$s 4+4'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$
$ 5+5'; J, K\rangle$	$s\beta 5+5'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 6+6'; J, K\rangle$	$s 6+6'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 7+7'; J, K\rangle$	$s\beta 7+7'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 8+8'; J, K\rangle$	$s 8+8'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$s = (-1)^{J-K}$					

		$E^-(1)_a$	$E^-(1)_b$	$E^-(1)_a$	$E^-(2)_b$
$ 1+1'; J, K\rangle$	$s 1+1'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 2+2'; J, K\rangle$	$s 2+2'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$
$ 3+3'; J, K\rangle$	$s\beta 3+3'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$
$ 4+4'; J, K\rangle$	$s 4+4'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$
$ 5+5'; J, K\rangle$	$s\beta 5+5'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 6+6'; J, K\rangle$	$s 6+6'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 7+7'; J, K\rangle$	$s\beta 7+7'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$ 8+8'; J, K\rangle$	$s 8+8'; J, -K\rangle$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$s = (-1)^{J-K}$					

表 1.13 では規格化定数は記してない。 K は $K \geq 0$ である。 $K = 0$ の場合は列ベクトルの第 2 列目は不要であり、 $J = \text{even}$ のときは $A_{1g}^+, A_{1u}^-, B_{1g}^+, B_{1u}^-, E^+(1), E^-(1)$ のみが、 $J = \text{odd}$ のときには $A_{2g}^-, A_{2u}^+, B_{2g}^-, B_{2u}^+, E^+(2), E^-(2)$ のみが存在する。

振動と回転を分離して取り扱う場合に比べて、簡潔な表現である。これを用いてハミルトニアン行列要素の表式を求める際は、framework function の回転波動関数部分の phase factor には十分注意することが必要である。

非常に長々と記してきたが、これにて N_2H_4 の tunneling matrix formulation の記述を終えたい。

2. (HF)₂の内部回転に対する群論的考察

水素結合錯体(HF)₂における内部回転に対して行った置換 反転群を用いた群論的考察について、J. T. Hougen and N. Ohashi の論文 (Journal of Molecular Spectroscopy, **109**, 134-165 (1985).) を参照しながら述べる。

HF dimer [(HF)₂]はその平衡構造が平面構造をとり (図 2.1)、それぞれの HF monomer は internal rotation motion を行い平衡配置の間を行き来する tunneling を引き起こすと考えられている水素結合錯体である。平衡配置において平面構造を取るとしても、tunneling process の間も常に平面構造が保たれることの検証はできないが、本稿では、J. T. Hougen and N. Ohashi の論文の文脈にしたがい、tunneling を引き起こす internal rotation motion も平面内で起きていることを仮定して話を進める。

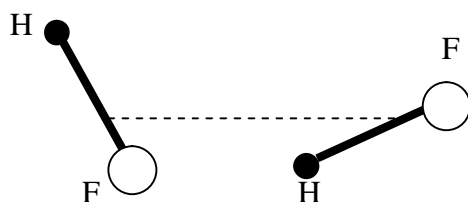


図 2.1 HF dimer 平衡配置の模式図

2.1 tunneling motion model

2つの HF monomer のそれぞれが、それぞれの HF の質量中心の周りに同一平面内で回転することにより平衡配置間を行き来するという tunneling model を採用する。このとき、中間配置(intermediate configuration)として C_{2h} 配置を経るか、C_{2v} 配置を経るかによって、下の図 2.2 に示すように、trans path tunneling と cis path tunneling が存する。以下では、(i) trans path tunneling が feasible である場合、(ii) cis path tunneling が feasible である場合、(iii) trans path tunneling および cis path tunneling の両方が feasible である場合に分けて述べてゆく。(1), (ii)の場合は 2 framework 問題を扱い、(iii)の場合は 4 framework 問題を扱うこととなる。図 2.2 で framework 2 (2')のように記したのは、framework 1 から trans path を通って到達する framework と cis path を通って到達する framework とを区別するためである。

2つの tunneling path の意味は potential energy surface から眺めるとさらに深く理解できよう。図 2.3 に示すものは、(HF)₂における tunneling motion に関連する potential energy surface 図である。この図は A.E. Barton and B. J. Howard の論文 (Faraday Discuss. Chem. Soc. **73**, 45-62 (1982).) で発表された図を再現した J. T. Hougen and N. Ohashi の論文 (J. Mol. Spectrosc. **109**, 134-165 (1985).)からの転載である。図中の変数 θ_1, θ_2 については次節の「座標系」を参照されたい。

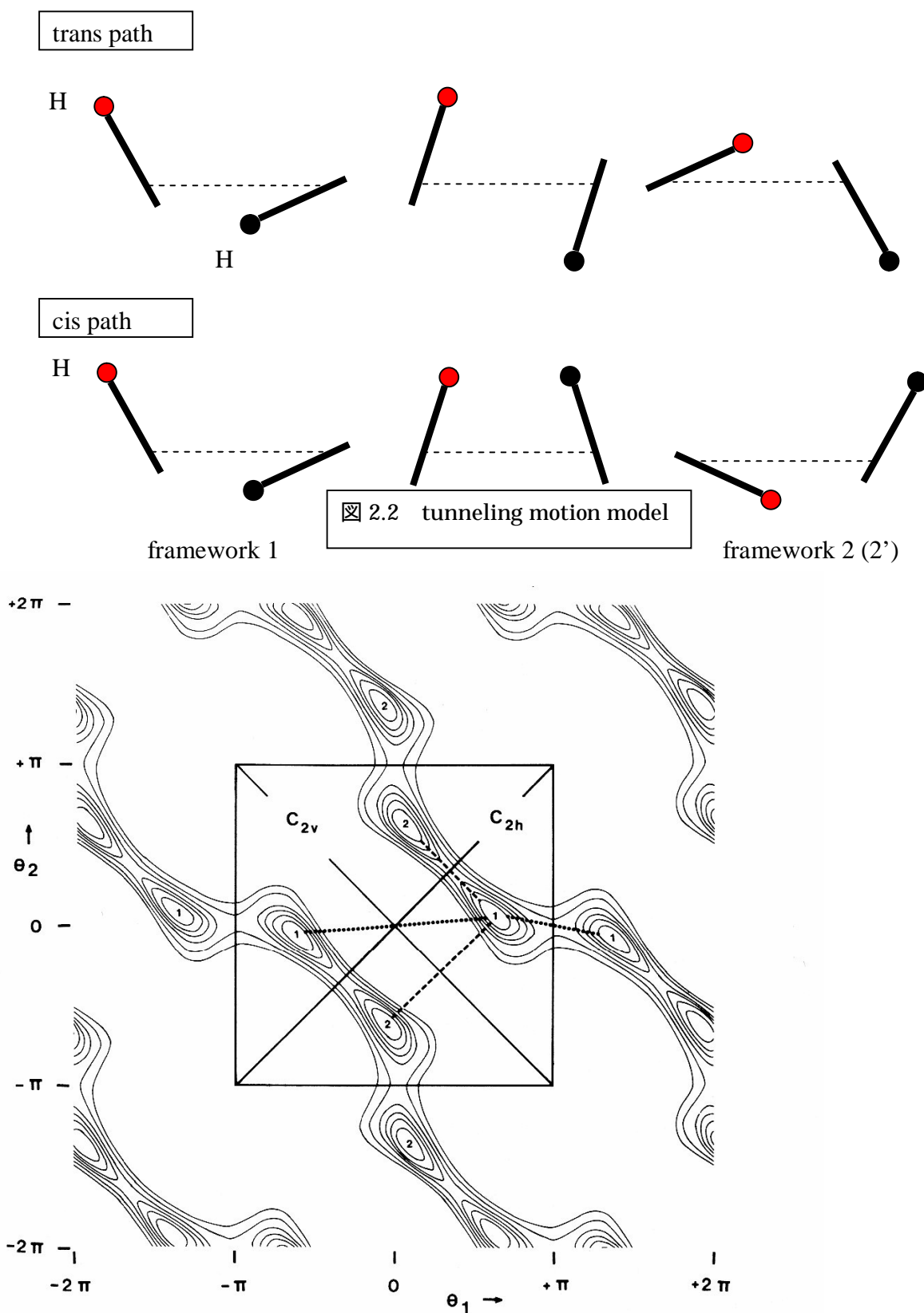


図 2.3 $(HF)_2$ の θ_1 , θ_2 bending potential energy surface.

Barton and B. J. Howard の論文 (Faraday Discuss. Chem. Soc. **73**, 45-62 (1982).) で発表された図を再現した J. T. Hougen and N. Ohashi の論文 (J. Mol. Spectrosc. **109**, 134-165 (1985).) から転載。

2.2 座標系

分子（分子の系）の内部運動モデルを具体的に表現するのが座標系である。先ず、本稿ではよく出てくる式であるが、HF dimer 内の i 番目の原子核の空間内での位置 \mathbf{R}_i と分子系（錯体）に固定した座標系(reference coordinate system) に対する位置 \mathbf{a}_i との関係を示す(微小振動は省く)。

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \mathbf{a}_i(\theta_1, \theta_2) \quad [i=1,2 \text{ (H原子核)}; a,b \text{ (F原子核)}] \quad [2.1]$$

上式右辺に現れる \mathbf{a}_i と内部回転変数 θ_1, θ_2 とは、それぞれの HF monomer はその（HF monomer の）質量中心のまわりに回転することを表している次の式で結ばれる。 θ_1, θ_2 は図 2.4 のように定義される。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1(\theta_1, \theta_2) &= S^{-1}(0, \theta_1, 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ (m_F / m_{HF}) r_0 \end{bmatrix} + S^{-1}(0, -\rho(\theta_1 + \theta_2), 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -(1/2)z_0 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{a}_2(\theta_1, \theta_2) &= S^{-1}(0, \theta_2, 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -(m_F / m_{HF}) r_0 \end{bmatrix} + S^{-1}(0, -\rho(\theta_1 + \theta_2), 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ (1/2)z_0 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{a}_a(\theta_1, \theta_2) &= S^{-1}(0, \theta_1, 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -(m_H / m_{HF}) r_0 \end{bmatrix} + S^{-1}(0, -\rho(\theta_1 + \theta_2), 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -(1/2)z_0 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{a}_b(\theta_1, \theta_2) &= S^{-1}(0, \theta_2, 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ (m_H / m_{HF}) r_0 \end{bmatrix} + S^{-1}(0, -\rho(\theta_1 + \theta_2), 0) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ (1/2)z_0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad [2.2]$$

ここに、 m_H, m_F はそれぞれ H 原子核、F 原子核の質量を表し、 $m_{HF} = m_H + m_F$ である。 r_0 は HF 間距離、 z_0 は 2 つの HF の質量中心の間の距離であり、 ρ は

$$\rho = \left[(m_H m_F / m_{HF}) (r_0)^2 \right] / \left[(1/2) m_{HF} (z_0)^2 \right] \approx I_{monomer} / I_{dimer} \quad \text{である。}$$

[2.2] のように定義した \mathbf{a}_i に対し、次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\theta_1, \theta_2) &= 0, \\ \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\theta_1, \theta_2) \times \frac{\partial \mathbf{a}_i(\theta_1, \theta_2)}{\partial \theta_s} &= 0. \quad (s=1, 2) \end{aligned} \quad [2.3]$$

[2.3] の第 2 式は、上に定義した座標系が IAM (internal axis method) 座標系であることを示す。[2.2] の各式の第 2 項に逆回転を表す $S^{-1}(0, -\rho(\theta_1 + \theta_2), 0)$ が用いられているのは IAM 座標系とするためのものである。

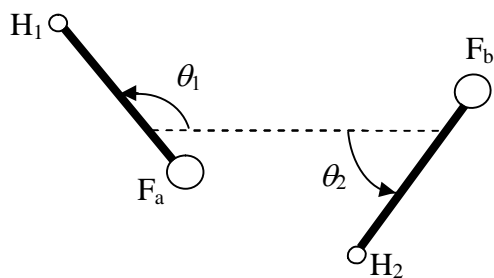


図 2.4 変数 θ_1, θ_2 の定義

2.3 trans path tunneling の場合の置換 反転群

表 2.1 および表 2.2 に $(HF)_2$ の trans path tunneling の場合の置換 反転群の変換操作および character table を示す。表 2.2 には角運動量オペレータ (分子固定軸成分) と双極子モーメント (空間固定軸成分、分子固定軸成分) の変換性および核スピン統計重率を合わせて示した。

表 2.1 $(HF)_2$ の置換 反転群の変換操作 (trans path tunneling の場合)

	R	χ, θ, ϕ	θ_1, θ_2	$(\theta_1, \theta_2)_{eq}$
E	R	χ, θ, ϕ	θ_1, θ_2	θ_1^0, θ_2^0
$(ab)(12)$	R	$\pi-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	θ_2, θ_1	θ_2^0, θ_1^0
$(ab)(12)^*$	-R	χ, θ, ϕ	θ_2, θ_1	θ_2^0, θ_1^0
E^*	-R	$\pi-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	θ_1, θ_2	θ_1^0, θ_2^0

表 2.2 $(HF)_2$ の置換 反転群 G_4 の character table とオペレータの変換性 (trans path tunneling の場合)

	E	$(ab)(12)$	$(ab)(12)^*$	E^*	operators	核スピン 統計重率
A_g	1	1	1	1	J_y	10
A_u	1	1	-1	-1	μ_z, μ_y	10
B_g	1	-1	1	-1	J_x, J_z	6
B_u	1	-1	-1	1	μ_x, μ_z	6

つぎに、振動 framework function を設定する。

$$\text{振動 framework function : } |1\rangle, |2\rangle = (ab)(12) |1\rangle \quad [2.4]$$

ここに、 $|1\rangle$ は $\theta_1 = \theta_1^0, \theta_2 = \theta_2^0$ に局在する real な振動波動関数である。

$|1\rangle, |2\rangle$ から次の対称化された振動関数を得る。

$$|A_g\rangle_v = |l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [|1\rangle + |2\rangle], \quad |B_u\rangle_v = |u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [|1\rangle - |2\rangle] \quad [2.5]$$

ここに、 $\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1, S = \langle 1|2\rangle$.

[2.5]に記した $|l\rangle$ および $|u\rangle$ はそれぞれ lower および upper の略で、tunneling splitting のエネルギーの低い方の状態および高い方の状態を意味する。

回転波動関数の変換性を調べよう。

表 2.1 から回転波動関数の変換性は次のようであることが導かれる。

$$\begin{aligned}
 (ab)(12) | J, K \rangle &= (-1)^{J-K} | J, -K \rangle \\
 (ab)(12)^* | J, K \rangle &= | J, K \rangle \\
 E^* | J, K \rangle &= (-1)^{J-K} | J, -K \rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

[2.4]から、よく使われる回転波動関数 $|ee\rangle, |eo\rangle, |oe\rangle, |oo\rangle$ の対称性が次のようになることが分かる。

$$\begin{aligned}
 |ee\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| J, K = \text{even} \rangle + (-1)^J | J, -K \rangle) &: & \quad A_g \\
 |eo\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| J, K = \text{even} \rangle - (-1)^J | J, -K \rangle) &: & \quad B_g \\
 |oe\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| J, K = \text{odd} \rangle - (-1)^J | J, -K \rangle) &: & \quad A_g \\
 |oo\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (| J, K = \text{odd} \rangle + (-1)^J | J, -K \rangle) &: & \quad B_g
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

($K = 0$ のときは $1/\sqrt{2}$ の代わりに $1/2$)

($|ee\rangle, |eo\rangle, |oe\rangle, |oo\rangle$ は回転エネルギー固有関数を意味することもあるが、ここでは上に示したような基底関数を意味する。)

現象論的ハミルトニアン演算子の形を考える。表 2.2 に示した角運動量オペレータ J_x, J_y, J_z の対称性

と[2.5]に示したように振動基底関数が A_g と B_u に属することから、角運動量オペレータの2次までを取り込んだハミルトニアン演算子は、対称性の観点からは

$$H = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + qJ_y + D_{zx}(J_zJ_x + J_xJ_z)$$

となる。ところが、

$$\begin{aligned}
 \langle 1 | q | 1 \rangle &= \langle 2 | q | 2 \rangle = 0 & (\because q^\dagger = -q, |1\rangle : \text{real}) \\
 \langle 1 | q | 2 \rangle &= (ab)(12) \langle 1 | q | 2 \rangle = \langle 2 | q | 1 \rangle = \langle 1 | q^\dagger | 2 \rangle = -\langle 1 | q | 2 \rangle = 0
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

であることから、 qJ_y 項は除かれる。したがって、ハミルトニアン演算子

$$H = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + D_{zx}(J_zJ_x + J_xJ_z) \tag{2.9}$$

を用いることにする。

ハミルトニアン行列は

$$h = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2; \quad D = D_{zx}(J_zJ_x + J_xJ_z)$$

と置くと、次の形をとる。

表 2.3 trans-path tunneling の場合のハミルトニアン行列

	A _g (overall)		A _u (overall)		B _g (overall)		B _u (overall)	
	$ l\rangle ee\rangle$	$ l\rangle oe\rangle$	$ u\rangle eo\rangle$	$ u\rangle oo\rangle$	$ l\rangle eo\rangle$	$ l\rangle oo\rangle$	$ u\rangle ee\rangle$	$ u\rangle oe\rangle$
$\langle ee l\rangle$	$\langle ee l\rangle\langle h l\rangle ee\rangle$	$\langle ee l\rangle\langle D l\rangle oe\rangle$						
$\langle oe l\rangle$	$\langle ee l\rangle\langle D l\rangle oe\rangle^*$	$\langle oe l\rangle\langle h l\rangle oe\rangle$						
$\langle eo u\rangle$			$\langle h $	$\langle D $				
$\langle oo u\rangle$			$\langle D $	$\langle h $				
$\langle eo l\rangle$					$\langle h $	$\langle D $		
$\langle oo l\rangle$					$\langle D $	$\langle h $		
$\langle ee u\rangle$							$\langle h $	$\langle D $
$\langle oe u\rangle$							$\langle D $	$\langle h $

空白の部分はすべて 0 である。A_u, B_g, B_u に対応する部分は、略記されている。

上に採用した座標系(式[2.2])における座標軸と慣性主軸との違いは非常に小さいので $D_{zx}(J_z J_x + J_x J_z)$ からの寄与は非常に小さい。したがって、振動 回転固有状態の核スピン統計重率は次の表 2.4 のようになることが分かる。

表 2.4 trans path tunneling の場合の
振動 回転固有状態の核スピン統計重率

	overall symmetry species	核スピン統計重率
$ ee\rangle l\rangle$	A _g	10
$ ee\rangle u\rangle$	B _u	6
$ eo l\rangle$	B _g	6
$ eo\rangle u\rangle$	A _u	10
$ oe\rangle l\rangle$	A _g	10
$ oe\rangle u\rangle$	B _u	6
$ oo\rangle l\rangle$	B _g	6
$ oo\rangle u\rangle$	A _u	10

$ee\rangle, |eo\rangle, |oe\rangle, |oo\rangle$ は回転エネルギー固有関数を意味する。

表 2.4 の結果は吸収スペクトルの強度パターンに反映され、次に述べる cis path tunneling との違いを表すものである。

2.4 cis path tunneling の場合の置換 反転群

表 2.1 と表 2.2 に対応する表は以下の通りである。下の表 2.6 の character table は trans path tunneling の場合の表 2.2 のものと同じである。オペレータの変換性が異なるだけである。

表 2.5 (HF)₂ の置換 反転群の変換操作 (cis path tunneling の場合)

	R	χ, θ, ϕ	θ_1, θ_2	$(\theta_1, \theta_2)_{\text{eq}}$
E	R	χ, θ, ϕ	θ_1, θ_2	θ_1^0, θ_2^0
(ab)(12)	R	$-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	$-\theta_2, -\theta_1$	$-\theta_2^0, -\theta_1^0$
(ab)(12)*	-R	$\pi+\chi, \theta, \phi$	$-\theta_2, -\theta_1$	$-\theta_2^0, -\theta_1^0$
E*	-R	$\pi-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	θ_1, θ_2	θ_1^0, θ_2^0

表 2.6 (HF)₂ の置換 反転群 G₄ の character table とオペレータの変換性 (cis path tunneling の場合)

	E	(ab)(12)	(ab)(12)*	E*	operators	核スピン 統計重率
A _g	1	1	1	1	μ_x	10
A _u	1	1	-1	-1	J_x, μ_z	10
B _g	1	-1	1	-1	J_z, μ_y	6
B _u	1	-1	-1	1	J_y, μ_z	6

振動 framework function の定義は[2.4]に同じで、対称化された振動関数の形は[2.5]に同じである。回転波動関数の変換性は trans path tunneling の場合と異なり、次の通りである。

$$\begin{aligned}
 (ab)(12) | J, K \rangle &= (-1)^J | J, -K \rangle \\
 (ab)(12)^* | J, K \rangle &= (-1)^K | J, K \rangle \\
 E^* | J, K \rangle &= (-1)^{J-K} | J, -K \rangle .
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

これより、回転波動関数 $|ee\rangle, |eo\rangle, |oe\rangle, |oo\rangle$ の対称性は次のようになる。

$$|ee\rangle : A_g ; |eo\rangle : B_g ; |oe\rangle : B_u ; |oo\rangle : A_u
 \tag{2.11}$$

ハミルトニアン演算子は次の通りである。

$$H = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + qJ_y + D_{zx}(J_zJ_x + J_xJ_z)
 \tag{2.12}$$

[2.12]において、 qJ_y 項は[2.8]に示したような変換性のゆえに削除されるということはない。しかしながら、[2.3]第 2 式が成り立つ IAM 座標系のもとではこの項からの寄与は非常に小さいはずである。また、 $D_{zx}(J_zJ_x + J_xJ_z)$ からの寄与は、trans path tunneling の場合に記したのと同じ理由で、非常に小さいと考えられる。

ハミルトニアン行列の形は次の通りである。

$$\text{ただし、 } h = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2, \quad Q = qJ_y + D_{zx}(J_zJ_x + J_xJ_z) \quad \text{と置く。}$$

表 2.7 trans-path tunneling の場合のハミルトニアン行列

	A _g (overall)		A _u (overall)		B _g (overall)		B _u (overall)	
	$ l\rangle ee\rangle$	$ u\rangle oe\rangle$	$ l\rangle oo\rangle$	$ u\rangle eo\rangle$	$ l\rangle eo\rangle$	$ u\rangle oo\rangle$	$ l\rangle oe\rangle$	$ u\rangle ee\rangle$
$\langle ee l\rangle$	$\langle ee l l\rangle ee\rangle$	$\langle ee l Q u\rangle oe\rangle$						
$\langle oe u\rangle$	$\langle ee l Q u\rangle oe\rangle^*$	$\langle oe u h u\rangle oe\rangle$						
$\langle oo l\rangle$			$\langle l h\rangle$	$\langle l Q\rangle$				
$\langle eo u\rangle$			$\langle l Q\rangle^*$	$\langle u h\rangle$				
$\langle eo l\rangle$					$\langle l h\rangle$	$\langle l Q\rangle$		
$\langle oo u\rangle$					$\langle l Q\rangle^*$	$\langle u h\rangle$		
$\langle oe l\rangle$							$\langle l h\rangle$	$\langle l Q\rangle$
$\langle ee u\rangle$							$\langle l Q\rangle^*$	$\langle u h\rangle$

空白の部分はすべて 0 である。A_u, B_g, B_u に対応する部分は、略記されている。

上に記したような理由から、ハミルトニアン行列の $\Delta K = \pm 1$ 要素 (Q 項からの寄与) は非常に小さいと考えられるので、cis path tunneling の場合の振動 回転固有状態の核スピン統計重率は次の表 2.8 のようになることが分かる。

表 2.8 cis path tunneling の場合の
振動 回転固有状態の核スピン統計重率

	overall symmetry species	核スピン統計重率
$ ee\rangle l\rangle$	A _g	10
$ ee\rangle u\rangle$	B _u	6
$ eo\rangle l\rangle$	B _g	6
$ eo\rangle u\rangle$	A _u	10
$ oe\rangle l\rangle$	B _u	6
$ oe\rangle u\rangle$	A _g	10
$ oo\rangle l\rangle$	A _u	10
$ oo\rangle u\rangle$	B _g	6

表 2.4 との違いが見て取れよう。K が偶数の場合には差異は見られないが、K が奇数の場合に差異が見られる。例えば、 $|l\rangle$ 状態からの $(J+1)_{1,J} \leftarrow J_{1,J}$ 遷移において、 $J = 1, 2, 3, \dots$ と変わるにつれて、核スピン統計重率が、trans path の場合には、6, 10, 6, ... となるのに対し、cis path の場合には 10, 6, 10, ... となる。

実測の赤外吸収並びにマイクロ波吸収スペクトルの強度パターンは、trans path tunneling model の予測と矛盾しないことを示している (A. S. Pine and W. J. Lafferty, Journal of Chemical Physics, **78**, 2154-2162 (1983). など)。しかしながら、これは tunneling process が trans path tunneling を通して

のみ起きることを意味するものではない。せいぜい、trans path tunneling が支配的であると解釈すべきであらう。

2.5 trans path tunneling と cis path tunneling がともに feasible である場合の考察

早速 double group $G_4^{(2)}$ を導入する。変換操作と character table を以下に与える。

表 2.9 double group $G_4^{(2)}$ における変換操作

		R	χ, θ, ϕ	θ_1, θ_2	$(\theta_1, \theta_2)_{\text{eq}}$
E	<i>e</i>	R	χ, θ, ϕ	θ_1, θ_2	θ_1^0, θ_2^0
	<i>d</i>	R	$\pi+\chi, \theta, \phi$	$-\theta_1, -\theta_2$	$-\theta_1^0, -\theta_2^0$
(ab)(12)	<i>a</i>	R	$\pi-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	θ_2, θ_1	θ_2^0, θ_1^0
	<i>ad</i>	R	$-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	$-\theta_2, -\theta_1$	$-\theta_2^0, -\theta_1^0$
(ab)(12)*	<i>b</i>	-R	χ, θ, ϕ	θ_2, θ_1	θ_2^0, θ_1^0
	<i>bd</i>	-R	$\pi+\chi, \theta, \phi$	$-\theta_2, -\theta_1$	$-\theta_2^0, -\theta_1^0$
E*	<i>ab</i>	-R	$\pi-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	θ_1, θ_2	θ_1^0, θ_2^0
	<i>abd</i>	-R	$-\chi, \pi-\theta, \pi+\phi$	$-\theta_1, -\theta_2$	$-\theta_1^0, -\theta_2^0$

表 2.10 double group $G_4^{(2)}$ の character table

	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>ab</i>	<i>d</i>	<i>ad</i>	<i>bd</i>	<i>abd</i>	
A_{gs}	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{us}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	μ_z
B_{gs}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	J_z
B_{us}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	μ_z
A_{gd}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	J_y
A_{ud}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	μ_y
B_{gd}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	J_x
B_{ud}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	μ_x

この場合の framework は 4 つで、振動 framework function は

$$|1\rangle, |1'\rangle = d|1\rangle, |2\rangle = a|1\rangle, |2'\rangle = a|1'\rangle = ad|1\rangle \quad [2.13]$$

によって定義する。

対称化された振動波動関数は

$$\begin{aligned} |A_{\text{gs}}\rangle_v &= N(A_{\text{gs}})(|1\rangle + |1'\rangle + |2\rangle + |2'\rangle) \\ |B_{\text{us}}\rangle_v &= N(B_{\text{us}})(|1\rangle + |1'\rangle - |2\rangle - |2'\rangle) \\ |A_{\text{gd}}\rangle_v &= N(A_{\text{gd}})(|1\rangle - |1'\rangle + |2\rangle - |2'\rangle) \\ |B_{\text{ud}}\rangle_v &= N(B_{\text{ud}})(|1\rangle - |1'\rangle - |2\rangle + |2'\rangle) \end{aligned} \quad [2.14]$$

である。

回転波動関数 $|J, K\rangle$ の変換性は

$$\begin{aligned}
a |J, K\rangle &= (-1)^{J-K} |J, -K\rangle \\
b |J, K\rangle &= |J, K\rangle \\
d |J, K\rangle &= (-1)^K |J, K\rangle
\end{aligned}
\tag{2.15}$$

である。これより、回転波動関数 $|ee\rangle, |eo\rangle, |oe\rangle, |oo\rangle$ の対称性は次のようになる。

$$|ee\rangle: A_{gs}; |eo\rangle: B_{gs}; |oe\rangle: A_{gd}; |oo\rangle: B_{gd}
\tag{2.16}$$

[2.14], [2.16] を組み合わせて振動 回転基底関数

$$\begin{aligned}
|A_g; J, K = \text{even}\rangle &= |A_{gs}\rangle_v |ee\rangle, & |A_g; J, K = \text{odd}\rangle &= |A_{gd}\rangle_v |oe\rangle \\
|A_u; J, K = \text{even}\rangle &= |B_{us}\rangle_v |eo\rangle, & |A_u; J, K = \text{odd}\rangle &= |B_{ud}\rangle_v |oo\rangle \\
|B_g; J, K = \text{even}\rangle &= |A_{gs}\rangle_v |eo\rangle, & |B_g; J, K = \text{odd}\rangle &= |A_{gd}\rangle_v |oo\rangle \\
|B_u; J, K = \text{even}\rangle &= |B_{us}\rangle_v |ee\rangle, & |B_u; J, K = \text{odd}\rangle &= |B_{ud}\rangle_v |oe\rangle
\end{aligned}
\tag{2.17}$$

を得る。Notation のことであるが、例えば $|A_g; J, K = \text{even}\rangle$ において最初に書いてある A_g は振動 回転波動関数の群 G_4 での対称種を表す。

量子数 K の偶奇で tunneling splitting の大きさが異なるという staggering 効果が起き得ることを示すために、ハミルトニアン演算子の中の振動項 h_v からの寄与を考える。 h_v からの寄与は

$$\langle \Gamma; J, K | h_v | \Gamma; J, K' \rangle = \langle \Gamma_v | h_v | \Gamma_v \rangle \delta_{KK'}$$

であるが、 $\langle \Gamma_v | h_v | \Gamma_v \rangle$ は Γ_v の 4 つの対称種のそれぞれについて

$$\begin{aligned}
\langle A_{gs} | h_v | A_{gs} \rangle_v &= 4\{N(A_{gs})\}^2 [\langle 1 | h_v | 1 \rangle + \langle 1 | h_v | 1' \rangle + \langle 1 | h_v | 2 \rangle + \langle 1 | h_v | 2' \rangle] \\
\langle B_{us} | h_v | B_{ud} \rangle_v &= 4\{N(B_{us})\}^2 [\langle 1 | h_v | 1 \rangle + \langle 1 | h_v | 1' \rangle - \langle 1 | h_v | 2 \rangle - \langle 1 | h_v | 2' \rangle] \\
\langle A_{gd} | h_v | A_{gd} \rangle_v &= 4\{N(A_{gd})\}^2 [\langle 1 | h_v | 1 \rangle - \langle 1 | h_v | 1' \rangle + \langle 1 | h_v | 2 \rangle - \langle 1 | h_v | 2' \rangle] \\
\langle B_{ud} | h_v | B_{ud} \rangle_v &= 4\{N(B_{ud})\}^2 [\langle 1 | h_v | 1 \rangle - \langle 1 | h_v | 1' \rangle - \langle 1 | h_v | 2 \rangle + \langle 1 | h_v | 2' \rangle]
\end{aligned}$$

[2.18]

と表される。[2.17], [2.18] から tunneling splitting の大きさについて

$$K = \text{even} \text{ レベルの tunneling splitting の大きさ} \approx |\langle 1 | h_v | 2 \rangle + \langle 1 | h_v | 2' \rangle|$$

$$K = \text{odd} \text{ レベルの tunneling splitting の大きさ} \approx |\langle 1 | h_v | 2 \rangle - \langle 1 | h_v | 2' \rangle|$$

であることが分かる。trans path tunneling と cis path tunneling の双方が feasible であるときは、staggering 効果が起き得ることを表している。

3 . Internal Axis Method (IAM) developed by J. T. Hougen

分子内大振幅振動に関連し、PAM (principal axis method), RAM (rho axis method)と共に、IAM (internal axis method) という名で分子分光学者の間で知られているものは、1個のメチル基の内部回転を取り扱う formalism である。これについては、前編の7 . (iv)でごく簡単に触れた。

それに対して、ここで述べようとするものは1985年にJ. T. Hougenによって構築された独特の formalism で、最初に適用されたのがH₂Oダイマーのスペクトル解析であることが示すように、複数個の大振幅振動が存在する場合にも適用できるものである。

本稿では、基本的にはJ. T. Hougenの原著論文(Journal of Molecular Spectroscopy, **114**, 395 – 426 (1985).)を参照しながら、一部の表式についてはこの論文の後に発表されたL. H. Coudert and J. T. Hougenの論文(Journal of Molecular Spectroscopy, **130**, 86 – 119 (1988).)を参考に、筆者の理解に沿った文脈で、formalismの主要な結果とそれに至る過程を記述したい。

3.1 Tunneling matrix element

J. T. Hougenが構築したこの formalism が基礎を置く概念の一つは tunneling matrix である。これまでに述べてきた取り扱いとの大きな違いは tunneling matrix element の形である。結果に至る過程の詳細は後に述べることにして、その tunneling matrix element の形について先ず述べておこう。

これまでに述べてきた取り扱いでは、framework 1 → n の tunneling process に対応する tunneling matrix element は概ね次の形で表される。

$$\langle 1; J, K', M | H | n; J, K'', M \rangle = \iint_r \left\{ \psi_{v_1}(\xi) \Phi^{(J)}(\chi, \theta, \phi)_{K', M} \right\}^* H \left\{ \psi_{v_n}(\xi) \Phi^{(J)}(\chi, \theta, \phi)_{K'', M} \right\} d\tau_r d\tau_v \quad [3.1]$$

(「概ね」と称したのは、一般的には framework n における回転波動関数は phase change などの変化を伴うが、簡単のためそのようなことがない場合を考える という意味においてである。)

それに対して、これから述べる formalism では framework 1 → n の tunneling process に対応する tunneling matrix element は

$$\begin{aligned} & \langle 1; J, K', M | H | n; J, K'', M \rangle \\ &= \sum_k D^{(J)}_{K''k}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) \iint_r \left\{ \psi_{v_1}(\xi) \Phi^{(J)}(\chi, \theta, \phi)_{K', M} \right\}^* H \left\{ \psi_{v_n}(\xi) \Phi^{(J)}(\chi, \theta, \phi)_{k, M} \right\} d\tau_r d\tau_v \end{aligned} \quad [3.2]$$

のように表されるのである。

ここに、 $D^{(J)}_{K''k}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn})$ は連続回転群の回転操作 $S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn})$ に対応する表現行列の転置

行列 $D^{(J)}$ の $K''k$ 要素である。また、回転波動関数 $\Phi^{(J)}(\chi, \theta, \phi)_{K, M}$ は

$$\Phi^{(J)}(\chi, \theta, \phi)_{K, M} = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{KM}(\chi, \theta, \phi) \quad [3.3]$$

と表される。

[3.2]に現れる $D^{(J)}_{K''k}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn})$ こそが、この formalism を特徴付けるものである。 $\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}$

は framework 1 → n の tunneling process に伴って生ずる角運動量を消去するために座標軸を逆回転することに関連するオイラーの角である。形式的には分子構造が大きく異なる電子遷移に伴って生ずる axis switching に似ている と云えよう。その意味で $\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}$ を“axis switching angle” と呼ぶこととする。

[3.2]へ導かれるプロセスについて述べる前に、いまして[3.2]について吟味しておきたい。ハミルトニアン・オペレータ H を振動オペレータのみを含む部分 H_v と回転オペレータを含む部分 H_r との和として

$$H = H_v + H_r \quad [3.4]$$

と記すとき、 H_v からの寄与を考えてみよう（大振幅振動 回転相互作用は H_r に含まれる）。それは

$$\langle 1; J, K', M | H | n; J, K'', M \rangle = D^{(J)}_{K''K'}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) \int \{\psi_{v1}(\xi)\}^* H_v \{\psi_{vn}(\xi)\} d\tau_v \quad [3.5]$$

のように与えられる。 [3.1]から得られる

$$\langle 1; J, K', M | H | n; J, K'', M \rangle = \delta_{K''K'} \int \{\psi_{v1}(\xi)\}^* H_v \{\psi_{vn}(\xi)\} d\tau_v \quad [3.6]$$

との違いは明らかであろう。

[3.5]の意味について考えてみよう。大振幅振動と全体回転との間の相互作用の大部分は、Coriolis 相互作用のように、大振幅振動によって生ずる（振動）角運動量に関連するものであるが、この IAM formalism ではその角運動量が消去されるような座標系を用いている。したがって、大振幅振動 回転相互作用からの寄与の大部分は[3.5]の中に現れる $D^{(J)}_{K''K'}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn})$ に組み込まれていると考えて

よいことになるであろう。以下に詳しく述べるが、オーラー角パラメータ $\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}$ は、 tunneling motion に対するモデルを仮定することにより予測することが出来る。したがって、この formalism はスペクトルパターンを予測することにも役立つものであると云えよう。

本節で取り扱う tunneling matrix element

これから、Hougen's IAM formalism について、とくに、上に示した[3.2]に至る過程の詳細を述べよう。話を簡潔にするため、本稿で取り扱う tunneling matrix element は framework 1 を起点（出発点）とするものに限ることとする。framework m と n ($m, n \neq 1$) の間の tunneling matrix element は framework 1 と適当な framework q との間の tunneling matrix element に置き換えることが出来るからである。式で表すと、次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle m : vib - rot | H | n : vib - rot \rangle &= O_k \langle m : vib - rot | H | n : vib - rot \rangle \\ &= \langle 1 : vib - rot | H | q : vib - rot \rangle \end{aligned} \quad [3.7]$$

ただし、

$$\begin{aligned}
|1: vib - rot \rangle &= |1 \rangle |J, K, M \rangle \\
|m: vib - rot \rangle &= O_m |1: vib - rot \rangle, \\
|n: vib - rot \rangle &= O_n |1: vib - rot \rangle, \\
|q: vib - rot \rangle &= O_q |1: vib - rot \rangle, \\
E &= O_1 = O_k O_m, \quad O_q = O_k O_n,
\end{aligned} \tag{3.8}$$

ここで、 O_m, O_n 等は大振幅振動に関する置換 反転群変換操作である。

3.2 Local IAM tunneling path coordinate system の導入と tunneling matrix element

座標系の設定の話から始める。Local IAM tunneling path coordinate system というのは tunneling path 毎に定義するもので、global な座標系ではない。global な座標系との関係を示しながら、Local IAM tunneling path coordinate system を導入することが分かりやすい道筋であると考えるので、まず、global な座標系の定義から出発しよう。global な座標系とは、分子内の i 番目の原子核の空間内での位置と分子固定系での配置との関係は、運動経路ごとに別々の関係式で表されるというようなものではなく、1つの関係式で示されるようなものである。これを reference coordinate system と呼ぶこととしよう。

reference coordinate system では i 番目の原子核の空間固定座標系での位置 \mathbf{R}_i は

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) \mathbf{a}_i(\xi)_R \tag{3.9}$$

と表される。ここに $\chi, \theta, \phi, \mathbf{a}_i(\xi)$ に付した R は reference coordinate system を意味するものである。 ξ は大振幅振動を記述する複数個 (t 個とする) の変数 $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_t$ をまとめて表したものである。全体回転を表す変数は普通は単に (χ, θ, ϕ) と記すが、ここでは reference coordinate system に対しては $(\chi_R, \theta_R, \phi_R)$ と記して、後に述べる別の coordinate system におけるものと区別する。

置換 反転群の変換操作の中の大振幅振動に関するものを $O_1 = E, O_2, \dots, O_n, \dots, O_s$ と表そう ($O_1 = E$ 大振幅振動に関係しないがこれを含めておく)。このとき、reference coordinate system のもとで、変数 $\chi_R, \theta_R, \phi_R; \xi$ は変換操作 O_n ($n=1, 2, \dots, s$) によって次のように変換されるとする。

$$O_n S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) \mathbf{a}_i(\xi)_R = S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) \mathbf{a}_i(O_n \xi)_R \tag{3.10}$$

ここに、 $S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn})$ は変換操作 O_n が全体回転を伴う場合にのみ現われるもので、 $\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}$ は定数である。しばしば見られる場合の一つは $(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) = (\pi, 0, 0)$ である。

[3.10]に対応して、reference coordinate system での framework function を次式によって定義する。

$$\begin{aligned}
|n, J, K \rangle &= O_n \{ |1 \rangle |J, K, M \rangle \} \\
&= \left[\sum_k D^{(J)}_{Kk}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) |J, k, M \rangle \right] |n \rangle
\end{aligned} \tag{3.11}$$

ここに、 $n = 1, 2, 3, \dots, s$ で、 $|1 \rangle = |F(\zeta) \rangle$ とするとき、 $|n \rangle = O_n |1 \rangle = |F(O_n \zeta) \rangle$ である。

これから本論である。Local IAM tunneling path coordinate system を導入する。reference coordinate system では外部座標 \mathbf{R}_i と変数 $\chi, \theta, \phi; \xi$ との関係が一つの関係式[3.9]によって表されるのに対して、Local IAM tunneling path coordinate system においては外部座標 \mathbf{R}_i と変数 $\chi, \theta, \phi; \xi$ との関係は tunneling path 毎に別々の関係式で表されるのである。云わば、step function によって表されるよう

なものである。

上に tunneling path という言い方をしたが、この formalism ではある平衡配置からある平衡配置へ移る tunneling motion は一定の運動経路 (tunneling path) を通って起きることを仮定しているのである。random walk のようなグシャグシャの過程を経る tunneling 運動には適用できないものなのである。

それぞれの tunneling path に沿って Local IAM tunneling path coordinate system を考えるのであるが、ハミルトニアン行列要素に現れる tunneling matrix element のみを考えるという観点からは、先に述べたように、framework 1 を出発点とする tunneling, すなわち、 $1 \rightarrow n$ tunneling ($n = 1, 2, \dots, s$) を考えるだけで十分である。そこで $1 \rightarrow n$ tunneling path に沿って定義される Local IAM tunneling path coordinate system を $1 \rightarrow n$ Local IAM tunneling path coordinate system と呼ぶこととする。

$1 \rightarrow n$ Local IAM tunneling path coordinate system は、reference coordinate system を表す[3.9] において $\mathbf{a}_i(\xi)_R$ の代わりに

$$\mathbf{a}_i(\xi)_{pn} = S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n)) \mathbf{a}_i(\xi)_R \quad [3.12]$$

を、 $(\chi_R, \theta_R, \phi_R)$ の代わりに $(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn})$ を用いて

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n)) \mathbf{a}_i(\xi)_R \quad [3.13]$$

と表される。

ここに、 $S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n))$ は $1 \rightarrow n$ tunneling process に伴って生ずる角運動量を消去する

ために座標軸を逆回転することに対応する 3×3 変換行列である。 $\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}$ は $1 \rightarrow n$ Local IAM

tunneling path coordinate system のもとで分子の全体回転を記述するオイラー角変数である。また、 η_n は 1

n tunneling path に対する path parameter で、大振幅振動を表す変数 $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_t$ は

$$\xi_1 = \xi_1(\eta_n), \quad \xi_2 = \xi_2(\eta_n), \quad \xi_3 = \xi_3(\eta_n), \dots, \quad \xi_t = \xi_t(\eta_n) \quad [3.14]$$

と表される。 $1 \rightarrow n$ tunneling process を支配するのは一つのパラメータ η_n で、tunneling が一定の運動経路に沿って起きることを表している。Tunneling path に沿って η_n の値は変化するが、その値の選び方には任意性がある。本稿では、出発点の framework 1 で $\eta_n = 0$ 、終端の framework n で $\eta_n = 1$ とする。

$1 \rightarrow n$ tunneling process に伴って生ずる角運動量を消去するために $\mathbf{a}_i(\xi)_{pn}$ に対しては次式を満足する

ことが課せられる。

$$\sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_{pn} \times \frac{d\mathbf{a}_i(\xi)_{pn}}{d\eta_n} = 0 \quad [3.15]$$

[3.12]と[3.15]から、少し長い代数計算を行うことにより、次式が導かれる。

$$\begin{aligned} & \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_{pn} \times [d\mathbf{a}_i(\xi)_{pn} / d\eta_n] \\ &= S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) \cdot \left\{ \mathbf{L}_{\eta_n}(\xi)_R + [\mathbf{I}(\xi)_R] \begin{bmatrix} -c\alpha_{pn}s\beta_{pn} & s\alpha_{pn} & 0 \\ s\alpha_{pn}s\beta_{pn} & c\alpha_{pn} & 0 \\ s\beta_{pn} & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\gamma_{pn}/d\eta_n \\ d\beta_{pn}/d\eta_n \\ d\alpha_{pn}/d\eta_n \end{bmatrix} \right\} = 0 \end{aligned} \quad [3.16]$$

ここで、

$$\begin{aligned} \mathbf{I}(\xi)_R &\equiv \mathbf{E} \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \cdot \mathbf{a}_i(\xi)_R - \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \mathbf{a}_i(\xi)_R \\ \mathbf{L}_{\eta_n}(\xi)_R &= \sum_k \mathbf{L}_k(\xi)_R (d\xi_k / d\eta_n) \\ \mathbf{L}_k(\xi)_R &= \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \times \partial \mathbf{a}_i(\xi)_R / \partial \xi_k \end{aligned} \quad [3.17]$$

([3.16] の誘導は後に与える。)

したがって、微分方程式

$$\mathbf{L}_{\eta_n}(\xi)_R + [\mathbf{I}(\xi)_R] \begin{bmatrix} -c\alpha_{pn}s\beta_{pn} & s\alpha_{pn} & 0 \\ s\alpha_{pn}s\beta_{pn} & c\alpha_{pn} & 0 \\ s\beta_{pn} & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\gamma_{pn}/d\eta_n \\ d\beta_{pn}/d\eta_n \\ d\alpha_{pn}/d\eta_n \end{bmatrix} = 0 \quad [3.18]$$

$$\text{を、境界条件 } S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta_n = 0), \beta_{pn}(\eta_n = 0), \gamma_{pn}(\eta_n = 0)) = S^{-1}(0, 0, 0) \quad [3.19]$$

のもとで解くことにより、 $(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n))$ を得ることが出来る。

1 n Local IAM tunneling path coordinate system における tunneling matrix element の形を求めることに取り掛かりよう。この目的のためには、framework 1 および framework n における framework function を求めなければならない。最初に framework 1 における framework function について確定しておこう。reference coordinate system を表す[3.9], 1 n Local IAM tunneling path coordinate system ($n=1, 2, \dots, t$) を表す[3.13]および境界条件[3.19]を考え合わせ

$$|1; J, K, M \rangle_{pn} = |1 \rangle |J, K, M \rangle_{pn} = F(\xi) \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{KM}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) \quad [3.20]$$

とすることは妥当であろう。framework n における framework function は

$$|n; J, K, M \rangle_{pn} = O_n \{ |1 \rangle |J, K, M \rangle_{pn} \} \quad (n=1, 2, \dots, t) \quad [3.21]$$

のように表されるが、これを具体化するためには、置換 反転群の変換操作 O_n が 1 n Local IAM tunneling path coordinate system では変数 $\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}; \xi$ をどのように変換するかを知る必要がある。これについて詳しく考えてみる。

いま O_n は

$$O_n \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{i_n} \quad (\text{または、} O_n \mathbf{R}_i = -\mathbf{R}_{i_n}) \quad [3.22]$$

であるとしよう。この関係式[3.22]は coordinate system に関係なく reference coordinate system および 1 n Local IAM tunneling path coordinate system の両方について成り立つものであることに注意し

よう。

[3.22]を reference coordinate system に適用する。[3.10]より次式を得る。

$$S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) \mathbf{a}_{i_n}(\xi)_R = S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) \mathbf{a}_i(O_n \xi)_R$$

または

$$-S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) \mathbf{a}_{i_n}(\xi)_R = S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) \mathbf{a}_i(O_n \xi)_R \quad [3.23]$$

この両辺に左から $S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta), \beta_{pn}(\eta), \gamma_{pn}(\eta)) S^{+1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R)$ を作用させることにより

$$\begin{aligned} S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta), \beta_{pn}(\eta), \gamma_{pn}(\eta)) \mathbf{a}_{i_n}(\xi)_R \\ = S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta), \beta_{pn}(\eta), \gamma_{pn}(\eta)) S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) \mathbf{a}_i(O_n \xi)_R \end{aligned}$$

または、

$$\begin{aligned} -S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta), \beta_{pn}(\eta), \gamma_{pn}(\eta)) \mathbf{a}_{i_n}(\xi)_R \\ = S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta), \beta_{pn}(\eta), \gamma_{pn}(\eta)) S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) \mathbf{a}_i(O_n \xi)_R \end{aligned} \quad [3.24]$$

を得る。これより 1 n Local IAM tunneling path coordinate system で変換操作 O_n は変数 $\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}; \xi$ を次式にしたがって変換することが分かる。

$$\begin{aligned} O_n [S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta), \beta_{pn}(\eta), \gamma_{pn}(\eta)) \mathbf{a}_i(\xi)_R] \\ = S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta), \beta_{pn}(\eta), \gamma_{pn}(\eta)) S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) \mathbf{a}_i(O_n \xi)_R \end{aligned} \quad [3.25]$$

この[3.25]の関係式と回転波動関数 $|J, K, M\rangle$ は “連続回転群操作” $S^{-1}(\chi, \theta, \phi)$ の既約表現行列の転置行列 $D^{(J)}_{K, M}$ と

$$|J, K, M\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{KM}(\chi, \theta, \phi) \quad [3.26]$$

の関係で結ばれることから、framework n での framework function は次式で与えられることが分かる。

$$\begin{aligned} |n; J, K, M\rangle_{pn} &= O_n \{ |1\rangle |J, K, M\rangle_{pn} \} \\ &= |n\rangle \left[\sum_{k_1 k_2} D^{(J)}_{Kk_1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) D^{(J)}_{k_1 k_2}(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n)) |J, k_2, M\rangle_{pn} \right] \\ &= |n\rangle \left[\sum_{k_1 k_2} D^{(J)}_{Kk_1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) D^{(J)}_{k_1 k_2}(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n)) \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{k_2 M}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) \right] \end{aligned} \quad [3.27]$$

(回転群操作 $S^{-1}(\chi, \theta, \phi) S^{-1}(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n)) S^{-1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn})$) に対応する既約表現行列の

転置行列は $D^{(J)}(\alpha_{Rn}, \alpha_{Rn}, \gamma_{Rn})D^{(J)}(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n))D^{(J)}(\chi, \theta, \phi)$ である。)

framework n での framework function は、振動関数 $|n\rangle$ が平衡配置 n の近傍に局在化されているので、[3.27]において $(\alpha_{pn}(\eta_n), \beta_{pn}(\eta_n), \gamma_{pn}(\eta_n))$ を

$$(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0) = (\alpha_{pn}(\eta_n = 1), \beta_{pn}(\eta_n = 1), \gamma_{pn}(\eta_n = 1)) \quad [3.28]$$

で置き換えることは妥当である。

したがって、

$$\begin{aligned} |n; J, K, M\rangle_{pn} &= O_n \left\{ |1\rangle |J, K, M\rangle_{pn} \right\} \\ &= |n\rangle \left[\sum_{k_1 k_2} D^{(J)}_{Kk_1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) D^{(J)}_{k_1 k_2}(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0) |J, k_2, M\rangle_{pn} \right] \end{aligned} \quad [3.29]$$

と書ける。

以上のことから $1 \quad n$ Local IAM tunneling path coordinate system において $1 \quad n$ tunneling process に関する tunneling matrix element は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \langle 1; J, K', M | H | n; J, K'', M \rangle \\ = \sum_{k_1 k_2} [D^{(J)}_{K''k_1}(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) D^{(J)}_{k_1 k_2}(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0) \\ \times \int \int_r \left\{ \psi_{v1}(\xi) \Phi^{(J)}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn})_{K', M} \right\}^* H \left\{ \psi_{vn}(\xi) \Phi^{(J)}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn})_{k_2, M} \right\} d\tau_r d\tau_v] \end{aligned} \quad [3.30]$$

ここで、 $\psi_{1v}(\xi) = |1\rangle$, $\psi_{nv}(\xi) = \psi_{1v}(O_n \xi) = |n\rangle$, $\Phi^{(J)}(\chi, \theta, \phi)_{KM} = |J, K, M\rangle$ である。

[3.30]で積分は tunneling path 沿って行われるものとする。被積分関数は tunneling path 以外の領域では有意な値を取らないとしているのである。

先に示した式[3.2]は[3.30]において $(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn})$ を (χ, θ, ϕ) , $(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0)$ を $(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn})$ と記し、 $(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) = (0, 0, 0)$ と置いたものである。

理解を深めるため、[3.29]で表される framework function $|n; J, K, M\rangle_{pn}$ について考察しよう。話を $1 \quad n$ Local IAM tunneling path coordinate system に絞るため $(\alpha_{Rn}, \beta_{Rn}, \gamma_{Rn}) = (0, 0, 0)$ の場合を考える。すなわち、

$$\begin{aligned} |n; J, K, M\rangle_{pn} &= |n\rangle \sum_k D^{(J)}_{Kk}(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0) |J, k, M\rangle_{pn} \\ &= |n\rangle \sum_k D^{(J)}_{Kk}(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0) \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{kM}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) \end{aligned} \quad [3.31]$$

について考えてみよう。

ここで $1 \rightarrow n$ Local IAM tunneling path coordinate system のオイラー角 $(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn})$ と

$$S^{-1}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) S^{-1}(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0) = S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) \quad [3.32]$$

の関係で結ばれる reference coordinate system のオイラー角 $(\chi_R, \theta_R, \phi_R)$ を用いると

$$\sum_k D^{(J)}_{Kk}(\alpha_{pn}^0, \beta_{pn}^0, \gamma_{pn}^0) \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{kM}(\chi_{pn}, \theta_{pn}, \phi_{pn}) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D^{(J)}_{KM}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) \quad [3.33]$$

となることが分かる。すなわち、reference coordinate system では framework n での回転波動関数は $|J, K, M\rangle$ のように見えるのであるが、 $1 \rightarrow n$ Local IAM tunneling path coordinate system では axis-switching のため $\sum_k D^{(J)}_{Kk}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) |J, k, M\rangle$ のように見えるのである。

以上が、J. T. Hougen によって “ A Generalized Internal Axis Method for High Barrier Tunneling Problems ” として構築された formalism の主要部分を筆者の理解に沿って記述したものである。

3.3 axis switching angle を求めるための式[3.16]の誘導

[3.15]から[3.16]への誘導を以下に示しておこう。とくに高等な数学を用いるわけではないが、少し道のりは長い。

$$\begin{aligned}
 & \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_{pn} \times [d\mathbf{a}_i(\xi)_{pn} / d\eta_n] \\
 &= \sum_i [S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R] \times [d\{S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) \mathbf{a}_i(\xi)_R\} / d\eta_n] \\
 &= \sum_i [S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R] \times [S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) d\mathbf{a}_i(\xi)_R / d\eta_n] \\
 & \quad + \sum_i [S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R] \times [\{dS^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) / d\eta_n\} \mathbf{a}_i(\xi)_R] \\
 &= S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \times d\mathbf{a}_i(\xi)_R / d\eta_n \\
 & \quad + \sum_i [S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R] \times [\{dS^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) / d\eta_n\} \mathbf{a}_i(\xi)_R] \\
 &= S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) [\sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \times d\mathbf{a}_i(\xi)_R / d\eta_n \\
 & \quad + \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \times \{S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) dS^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) / d\eta_n\} \mathbf{a}_i(\xi)_R]
 \end{aligned}$$

上式の最後の[]の中の第1項は

$$\mathbf{L}_k(\xi)_R = \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \times \partial \mathbf{a}_i(\xi)_R / \partial \xi_k \quad \text{と置くと}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \times d\mathbf{a}_i(\xi)_R / d\eta_n &= \sum_k \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \times (\partial \mathbf{a}_i(\xi)_R / \partial \xi_k) (d\xi_k / d\eta_n) \\
 &= \sum_k \mathbf{L}_k(\xi)_R (d\xi_k / d\eta_n) \\
 &\equiv \mathbf{L}_{\eta_n}(\xi)_R
 \end{aligned}$$

で与えられる。

[]の中の第2項について考えよう。

$$\begin{aligned}
 S^{+1}(\alpha, \beta, \gamma) \frac{dS^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)}{d\eta} &= S(\alpha, \beta, 0) S(0, 0, \gamma) \frac{dS^{-1}(0, 0, \gamma) S^{-1}(\alpha, \beta, 0)}{d\eta} \\
 S^{-1}(\alpha, \beta, 0) &= \begin{bmatrix} c\alpha c\beta & -s\alpha c\beta & s\beta \\ s\alpha & c\alpha & 0 \\ -c\alpha s\beta & s\alpha s\beta & c\beta \end{bmatrix}, \quad S(\alpha, \beta, 0) = \begin{bmatrix} c\alpha c\beta & s\alpha & -c\alpha s\beta \\ -s\alpha c\beta & c\alpha & s\alpha s\beta \\ s\beta & 0 & c\beta \end{bmatrix} \\
 S^{-1}(0, 0, \gamma) &= \begin{bmatrix} c\gamma & -s\gamma & 0 \\ s\gamma & c\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad S^{+1}(0, 0, \gamma) = \begin{bmatrix} c\gamma & s\gamma & 0 \\ -s\gamma & c\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\frac{dS^{-1}(\alpha, \beta, 0)}{d\eta} = \frac{d\alpha}{d\eta} \begin{bmatrix} -s\alpha c\beta & -c\alpha c\beta & 0 \\ c\alpha & -s\alpha & 0 \\ s\alpha s\beta & c\alpha s\beta & 0 \end{bmatrix} + \frac{d\beta}{d\eta} \begin{bmatrix} -c\alpha s\beta & s\alpha s\beta & c\beta \\ 0 & 0 & 0 \\ -c\alpha c\beta & s\alpha c\beta & -s\beta \end{bmatrix}$$

$$\frac{dS^{-1}(0, 0, \gamma)}{d\eta} = \frac{d\gamma}{d\eta} \begin{bmatrix} -s\gamma & -c\gamma & 0 \\ c\gamma & -s\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} & S(\alpha, \beta, 0)S(0, 0, \gamma) \frac{d[S^{-1}(0, 0, \gamma)S^{-1}(\alpha, \beta, 0)]}{d\eta} \\ &= S(\alpha, \beta, 0) \left[S(0, 0, \gamma) \frac{dS^{-1}(0, 0, \gamma)}{d\eta} \right] S^{-1}(\alpha, \beta, 0) + S(\alpha, \beta, 0) \frac{dS^{-1}(\alpha, \beta, 0)}{d\eta} \\ &= S(\alpha, \beta, 0) \left[S(0, 0, \gamma) \frac{dS^{-1}(0, 0, \gamma)}{d\eta} \right] S^{-1}(\alpha, \beta, 0) \\ &= \frac{d\gamma}{d\eta} S(\alpha, \beta, 0) \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} S^{-1}(\alpha, \beta, 0) = \frac{d\gamma}{d\eta} S(\alpha, \beta, 0) \begin{bmatrix} -s\alpha & -c\alpha & 0 \\ c\alpha c\beta & -s\alpha c\beta & s\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ &= \frac{d\gamma}{d\eta} \begin{bmatrix} 0 & -c\beta & s\alpha s\beta \\ c\beta & 0 & c\alpha s\beta \\ -s\alpha s\beta & -c\alpha s\beta & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(\alpha, \beta, 0) \frac{dS^{-1}(\alpha, \beta, 0)}{d\eta} &= \frac{d\alpha}{d\eta} S(\alpha, \beta, 0) \begin{bmatrix} -s\alpha c\beta & -c\alpha c\beta & 0 \\ c\alpha & -s\alpha & 0 \\ s\alpha s\beta & c\alpha s\beta & 0 \end{bmatrix} \\ &\quad + \frac{d\beta}{d\eta} S(\alpha, \beta, 0) \begin{bmatrix} -c\alpha s\beta & s\alpha s\beta & c\beta \\ 0 & 0 & 0 \\ -c\alpha c\beta & s\alpha c\beta & -s\beta \end{bmatrix} \\ &= \frac{d\alpha}{d\eta} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{d\beta}{d\eta} \begin{bmatrix} 0 & 0 & c\alpha \\ 0 & 0 & -s\alpha \\ -c\alpha & s\alpha & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$S^{+1}(\alpha, \beta, \gamma) \frac{dS^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)}{d\eta}$$

$$= \frac{d\gamma}{d\eta} \begin{bmatrix} 0 & -c\beta & s\alpha s\beta \\ c\beta & 0 & c\alpha s\beta \\ -s\alpha s\beta & -c\alpha s\beta & 0 \end{bmatrix} + \frac{d\alpha}{d\eta} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{d\beta}{d\eta} \begin{bmatrix} 0 & 0 & c\alpha \\ 0 & 0 & -s\alpha \\ -c\alpha & s\alpha & 0 \end{bmatrix}$$

$$S^{+1}(\alpha, \beta, \gamma) \frac{dS^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)}{d\eta} \mathbf{a}$$

$$= S^{+1}(\alpha, \beta, \gamma) \frac{dS^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)}{d\eta} \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (-\alpha' - \gamma' c\beta)a_y + (\beta' c\alpha + \gamma' s\alpha s\beta)a_z \\ (\alpha' + \gamma' c\beta)a_x + (-\beta' s\alpha + \gamma' c\alpha s\beta)a_z \\ (-\beta' c\alpha - \gamma' s\alpha s\beta)a_x + (\beta' s\alpha - \gamma' c\alpha s\beta)a_y \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -\beta' s\alpha + \gamma' c\alpha s\beta \\ -\beta' c\alpha - \gamma' s\alpha s\beta \\ -\alpha' - \gamma' c\beta \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -c\alpha s\beta & s\alpha & 0 \\ s\alpha s\beta & c\alpha & 0 \\ c\beta & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma' \\ \beta' \\ \alpha' \end{bmatrix}$$

ベクトルの外積の式： $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$

$$\text{および } \left\{ \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z)a_x \\ (a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z)a_y \\ (a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z)a_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^2 & a_x a_y & a_x a_z \\ a_x a_y & a_y^2 & a_y a_z \\ a_x a_z & a_y a_z & a_z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix}$$

を用いて

$$\mathbf{a} \times [S^{+1}(\alpha, \beta, \gamma) dS^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) / d\eta] \mathbf{a}$$

$$= (\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) \begin{bmatrix} -c\alpha s\beta & s\alpha & 0 \\ s\alpha s\beta & c\alpha & 0 \\ c\beta & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma' \\ \beta' \\ \alpha' \end{bmatrix} - \left\{ \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix}$$

$$= (\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) \begin{bmatrix} -c\alpha s\beta & s\alpha & 0 \\ s\alpha s\beta & c\alpha & 0 \\ c\beta & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma' \\ \beta' \\ \alpha' \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} a_x^2 & a_x a_y & a_x a_z \\ a_x a_y & a_y^2 & a_y a_z \\ a_x a_z & a_y a_z & a_z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -c\alpha s\beta & s\alpha & 0 \\ s\alpha s\beta & c\alpha & 0 \\ c\beta & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma' \\ \beta' \\ \alpha' \end{bmatrix}$$

$$= [\mathbf{E}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) - \mathbf{a}\mathbf{a}] \begin{bmatrix} -c\alpha s\beta & s\alpha & 0 \\ s\alpha s\beta & c\alpha & 0 \\ c\beta & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma' \\ \beta' \\ \alpha' \end{bmatrix}$$

以上により

$$\sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_{pn} \times [d\mathbf{a}_i(\xi)_{pn} / d\eta_n]$$

$$= S^{-1}(\alpha_{pn}, \beta_{pn}, \gamma_{pn}) \cdot \left\{ \mathbf{L}_{\eta_n}(\xi)_R + [\mathbf{I}(\xi)_R] \begin{bmatrix} -c\alpha_{pn} s\beta_{pn} & s\alpha_{pn} & 0 \\ s\alpha_{pn} s\beta_{pn} & c\alpha_{pn} & 0 \\ c\beta_{pn} & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\gamma_{pn} / d\eta_n \\ d\beta_{pn} / d\eta_n \\ d\alpha_{pn} / d\eta_n \end{bmatrix} \right\} = 0$$

$$\mathbf{I}(\xi)_R \equiv \mathbf{E} \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \cdot \mathbf{a}_i(\xi)_R - \sum_i m_i \mathbf{a}_i(\xi)_R \mathbf{a}_i(\xi)_R$$

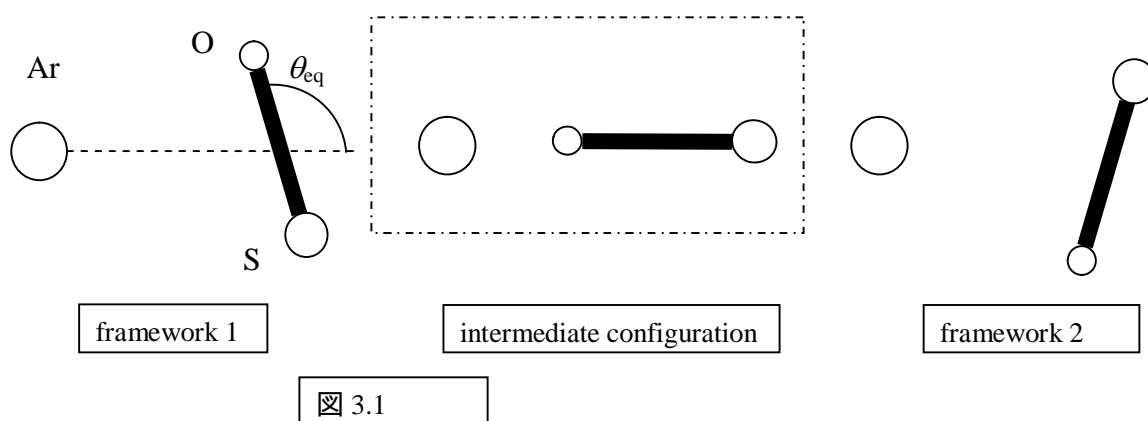
が得られる。 (誘導終わり)

3.4 例 Ar-SO₂

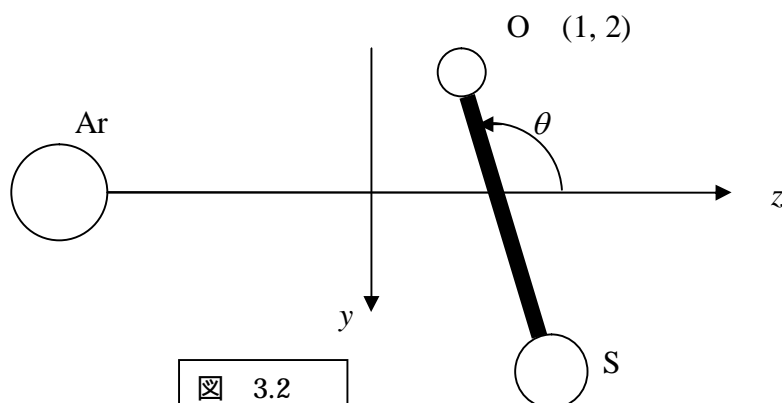
例として、Van der Waals 錯体 Ar-SO₂ を取り上げよう。L.H. Coudert, K. Matsumura, and F. J. Lovas の論文 (Journal of Molecular Spectroscopy, 147, 46 - 60 (1991).) に基づき要点だけを述べる。

(i) tunneling motion model

SO₂ の質量中心と Ar 原子核との距離を一定に保ったまま、SO₂ がその a 軸の周りに回転して、二つの平衡配置の間を行き来するという tunneling motion model を採用する。下の図 3.1 に示すように中間の配置は O 原子が Ar 原子と相対する場合を採用する。



(ii) 座標系と置換 反転群操作および framework function



reference coordinate system 大振幅振動を記述するための reference coordinate system として上の図 3.2 に示すような座標系を用いる。Ar-SO₂ 錯体の質量中心を原点とし、SO₂ の質量中心と Ar 原子核を結ぶ軸を z 軸とし、2つの O 原子核を結ぶ方向に平行に x 軸を取る (鏡映面は yz 面)。大振幅運動を表す変数として θ を用いる。 θ は z 軸と SO₂ の C₂ 対称軸とのなす角である。平衡配置での θ を

$$\theta = +\theta_{eq} \quad \text{および} \quad \theta = -\theta_{eq} \quad [3.34]$$

とする。錯体中の各原子核の位置は次式のように表される。

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}_i &= \mathbf{R} + S^{-1}(\chi_R, \theta_R, \phi_R) \mathbf{a}_i(\theta) \quad (i=1,2,S,Ar) \\
\mathbf{a}_{Ar}(\theta) &= \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{m_{SO_2}}{m_{Ar} + m_{SO_2}} R_0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{a}_S(\theta) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{m_{Ar}}{m_{Ar} + m_{SO_2}} R_0 \end{bmatrix} + S^{-1}(\pi/2, \theta, -\pi/2) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{2m_O}{m_S + 2m_O} r_0 \end{bmatrix} \\
\mathbf{a}_i(\theta) &= \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{m_{Ar}}{m_{Ar} + m_{SO_2}} R_0 \end{bmatrix} + S^{-1}(\pi/2, \theta, -\pi/2) \begin{bmatrix} (-1)^i t_0 \\ 0 \\ \frac{m_S}{m_S + 2m_O} r_0 \end{bmatrix}. \quad (i=1, 2)
\end{aligned} \tag{3.35}$$

[3.35]で R_0 は SO_2 の質量中心と Ar 原子核の間の距離で、 r_0, t_0 は

$$r_0 = r_{SO} \cos(\angle OSO/2), \quad t_0 = r_{SO} \sin(\angle OSO/2)$$

である。

置換 反転群操作 O 原子核を 1 および 2 と番号付けするとき、E, (12)*, (12), E* が置換 反転群 G_4 を構成する。この中、(12)* は平衡配置での幾何学的対称性に起因する対称操作である。generating operation (12)*, (12) は [3.35] に現れる変数を次のように変換する。

$$\begin{aligned}
(12)^*[\mathbf{R}; \chi_R, \theta_R, \phi_R; \theta] &= [-\mathbf{R}; -\chi_R, \pi - \theta_R, \pi + \phi_R; \theta] \\
(12)[\mathbf{R}; \chi_R, \theta_R, \phi_R; \theta] &= [\mathbf{R}; \chi_R + \pi, \theta_R, \phi_R; -\theta]
\end{aligned} \tag{3.36}$$

2 つの振動 framework function は次のように定義される。

$$|1\rangle = \Psi_{v1}(\theta), \quad |2\rangle = (12)|1\rangle = \Psi_{v1}(-\theta) = \Psi_{v2}(\theta). \tag{3.37}$$

(iii) IAM tunneling matrix element

Ar- SO_2 には 2 つの framework が存在する。その間の tunneling process に対応する tunneling matrix element に対する表式を前節の [3.30] にしたがって求めよう。[3.30] で $n=2, \xi=\theta$ と置いて書き直すと

$$\begin{aligned}
&\langle 1; J, K', M | H | 2; J, K'', M \rangle \\
&= \sum_{k_1 k_2} [D^{(J)}_{K' k_1}(\alpha_{R2}, \beta_{R2}, \gamma_{R2}) D^{(J)}_{k_1 k_2}(\alpha_{p2}^0, \beta_{p2}^0, \gamma_{p2}^0)] \\
&\quad \times \int \int_{v,r} \left\{ \psi_{v1}(\theta) \Phi^{(J)}(\chi_{p2}, \theta_{p2}, \phi_{p2})_{K', M} \right\}^* H \left\{ \psi_{v2}(\theta) \Phi^{(J)}(\chi_{p2}, \theta_{p2}, \phi_{p2})_{k_2, M} \right\} d\tau_r d\tau_v
\end{aligned} \tag{3.38}$$

となる。axis-switching angle の中、 $\alpha_{R2}, \beta_{R2}, \gamma_{R2}$ は [3.36] の 2 番目の式より

$$\alpha_{R2} = \pi, \quad \beta_{R2} = \gamma_{R2} = 0 \tag{3.39}$$

で与えられる。つぎに、tunneling motion によって生ずる角運動量を消去するために導入された

axis-switching angle $\alpha_{p2}^0, \beta_{p2}^0, \gamma_{p2}^0$ について考えよう。その値は微分方程式 [3.18] を解くことにより見積

もることができるが、まず、対称性の観点から考える。tunneling motion model は鏡映対称性を保持したまま行われること、並びに、 SO_2 の回転軸 (SO_2 の a 軸) は reference coordinate system の x 軸に平

行であることから、 $S^{-1}(\alpha_{p_2}(\eta), \beta_{p_2}(\eta), \gamma_{p_2}(\eta))$ は x 軸の周りの回転操作に対応していなければならない。

$$\text{い。したがって、 } S^{-1}(\alpha_{p_2}(\eta), \beta_{p_2}(\eta), \gamma_{p_2}(\eta)) = S^{-1}(\pi/2, \beta_{p_2}(\eta), -\pi/2). \quad [3.40]$$

$$\text{それゆえ、 } \alpha_{p_2}^0 = \alpha_{p_2}(\eta=1) = \pi/2, \quad \gamma_{p_2}^0 = \gamma_{p_2}(\eta=1) = -\pi/2 \quad [3.41]$$

[3.39], [3.41]を[3.38]に用いて

$$\begin{aligned} & \langle 1; J, K', M | H | 2; J, K'', M \rangle \\ &= \sum_k [(-i)^{K''+k} d^{(J)}_{K''k}(\beta_{p_2}^0)] \end{aligned} \quad [3.42]$$

$$\times \int_{\nu_r} \int_{\nu_v} \left\{ \psi_{\nu_1}(\theta) \Phi^{(J)}(\chi_{p_2}, \theta_{p_2}, \phi_{p_2})_{K', M} \right\}^* H \left\{ \psi_{\nu_2}(\theta) \Phi^{(J)}(\chi_{p_2}, \theta_{p_2}, \phi_{p_2})_{k, M} \right\} d\tau_r d\tau_v$$

を得る。[3.42]をハミルトニアン演算子の振動項 h_ν に適用すると

$$\begin{aligned} & \langle 1; J, K', M | H | 2; J, K'', M \rangle \\ &= (-i)^{K''+K'} d^{(J)}_{K''K'}(\beta_{p_2}^0) \int_{\nu_v} \left\{ \psi_{\nu_1}(\theta) \right\}^* H \left\{ \psi_{\nu_2}(\theta) \right\} d\tau_v \end{aligned} \quad [3.43]$$

となる。

最後に、微分方程式[3.18]の解を求めておく。上に記したように、 $\alpha_{p_2}(\eta)$, $\gamma_{p_2}(\eta)$ は恒等的に

$$\alpha_{p_2}(\eta) = \pi/2, \quad \gamma_{p_2}(\eta) = -\pi/2 \quad [3.44]$$

である ($S^{-1}(\pi/2, 0, -\pi/2) = S^{-1}(0, 0, 0)$) であるので、framework 1 の近傍でも smooth に接続される。[3.44]を[3.18]に用いると

$$\mathbf{L}_{\eta_2}(\theta)_R + [\mathbf{I}(\theta)_R] \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta_{p_2} & 0 & 0 \\ \sin \beta_{p_2} & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ d\beta_{p_2}/d\eta_2 \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

すなわち、

$$[\mathbf{I}(\theta)_R] \begin{bmatrix} d\beta_{p_2}/d\eta_2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = -\mathbf{L}_{\eta_2}(\theta)_R \quad [3.45]$$

を得る。

$$\begin{aligned} [\mathbf{I}(\theta)_R] &= \begin{bmatrix} I_{\text{complex}; xx}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & I_{\text{complex}; yy}(\theta) & I_{\text{complex}; yz}(\theta) \\ 0 & I_{\text{complex}; yz}(\theta) & I_{\text{complex}; zz}(\theta) \end{bmatrix}, \\ \mathbf{L}_{\eta_2}(\theta)_R &= \begin{bmatrix} I_{SO_2; A} \frac{d\theta}{d\eta_2} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad [3.46]$$

を[3.45]に代入して

$$\frac{d\beta_{p2}}{d\eta_2} = -\frac{I_{SO_2;A}}{I_{complex;xx}(\theta)} \frac{d\theta}{d\eta_2} = -\frac{I_{SO_2;A}}{I_{complex;B}} \frac{d\theta}{d\eta_2} = -\frac{B_{complex}}{A_{SO_2}} \frac{d\theta}{d\eta_2} \quad [3.47]$$

を得る。ここで、 $I_{complex;xx}(\theta)$ は θ に依らずに、一定値 $I_{complex;B}$ に等しいことを用いた。

[3.47]から

$$\beta_{p2} = -\frac{B_{complex}}{A_{SO_2}} \theta \quad [3.48]$$

が得られ、図 3.1 を参照して

$$\beta_{p2}^0 = \beta_{p2}(\eta_2 = 1) = -\frac{B_{complex}}{A_{SO_2}} (2\pi - 2\theta_{eq}) \quad [3.49]$$

が得られる。SO₂の回転の向きが図 3.1 に示したものと反対で、中間の配置が Ar 原子と S 原子が相対するような場合には[3.49]で $2\pi - 2\theta_{eq}$ は $-2\theta_{eq}$ に置き換えられる。

このようなわけで、この IAM formulation は用いる tunneling motion model の妥当性を判断する手がかりを与えるものであると云える。

4. メチル基内部回転問題の extended permutation-inversion group を用いた取り扱い

当初は、メチルアミン(CH₃NH₂)を取り上げ、メチル基内部回転とアミノ基の反転運動という2種類の大振幅振動を有する分子の内部運動を置換反転群の観点から取り扱い、その中で、extended permutation-inversion group という群を導入し、それをを用いた手法について記述する予定であった。ところが、本編第1章でヒドラジン(N₂H₄)を取り上げ、その中でNH₂-NH₂内部回転と二つのアミノ基それぞれの反転運動という2種類、3つの大振幅振動が存在する場合の大振幅振動回転の問題について、置換反転群を用いた群論的考察に基づきかなり詳しく記述したので、大振幅振動が複数個ある場合の問題に対する記述はこれにて十分であると考え、本章では、話題を、メチル基内部回転問題の extended permutation-inversion group を用いた取り扱いに絞ることとした。このようなわけで、本章で取り上げるのはメチル基内部回転だけである。メチル基内部回転に対してはすでに確立された伝統的手法が存し、多くの研究室では便利な解析プログラムが作られて多くの分子に応用されているということを考えれば、とくに新たな手法を要しないという実用的観点もあることであろうが、同じ問題を別の観点から観れば異なる知見が開け、ひいては、分子分光学的文化的価値を高めることに寄与するのではないかという、いささか仰々しいが、そのような意味合いも多少込めて本章を記述することとする。

本章の記述に際し参考にした主な論文は、CF₃NO分子を取り上げ、extended permutation-inversion group の内部回転問題への具体的な応用について述べている J. T. Hougen and B. M. DeKoven の論文 (Journal of Molecular Spectroscopy **98**, 375-391 (1983).) および、extended PI group と tunneling matrix formulation とを結合させメチルアミン(CH₃NH₂)における大振幅振動回転問題について述べている N. Ohashi and J. T. Hougen (J. Mol. Spectrosc. **121**, 474-301(1987).)の論文である。

本論に入る前に、どこかで遭遇したことがあるに違いない extended permutation-inversion group の二つの例について触れておきたい。一つは本稿の第1章で取り扱ったヒドラジン(N₂H₄)の場合の G₁₆⁽²⁾ および第2章の(HF)₂の場合の G₄⁽²⁾のような permutation-inversion (PI) group の double group である。もう一つの場合は直線分子に対する対称群である。具体的に CO₂分子の場合を考えよう。2個のO原子核を1および2と番号付けすると、置換反転群の変換操作は E, E*, (12), (12)*と表される。すなわち、この4個の変換操作が置換反転群 G₄を構成する。一方、CO₂は点群 D_{∞h}に属し、E, C₂, σ_v, σ_hという変換操作に加えて、分子軸(z軸とする)の周りの任意の向き任意の大きさの角度αの回転を行うという変換操作 R_z(α)が存在する。この∞個ある変換操作 R_z(α)は、extended group という概念を導入することにより、置換反転群の中では恒等操作 E に対応することになるのである。したがって、CO₂に対する点群 D_{∞h} は infinitive extended permutation-inversion group G₄^(∞) に対応することになるのである。

extended permutation-inversion group ということをあまり意識しないかもしれないが、そうなのである。(P. R. Bunker and D. Papoušek, J. Mol. Spectrosc. **32**, 419-429 (1969).) 座標系に対する式を書いて簡単に説明しよう。CO₂中の原子核の空間固定座標位置 **R**_{*i*}と分子内配置との関係として、次のようなものを採用する。

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\gamma, \theta, \phi)\mathbf{a}_i$$

$$\mathbf{a}_C = S^{-1}(\gamma, 0, 0) \begin{bmatrix} -2m_o x / m_C \\ 0 \\ -m_o(z_1 + z_2) / m_C \end{bmatrix}, \quad \mathbf{a}_1 = S^{-1}(\gamma, 0, 0) \begin{bmatrix} x \\ 0 \\ r_{CO} + z_1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = S^{-1}(\gamma, 0, 0) \begin{bmatrix} x \\ 0 \\ -r_{CO} + z_2 \end{bmatrix}$$

(x, z_1, z_2 は微小変位を表す)

このように定めた座標系のもとでは1組の $\mathbf{R}_i (i=C, 1, 2)$ に対して、無限組の (χ, γ) が対応する。1組の \mathbf{R}_i を指定するには $\chi+\gamma$ の1つの値を指定すればよいからである ($S^{-1}(\chi, \theta, \phi)S^{-1}(\gamma, 0, 0) = S^{-1}(\chi+\gamma, \theta, \phi)$)。敢えてこのような座標系を選んだのは、 z 軸のまわりに回転するという変換操作 $R_z(\alpha)$ を置換反転群の範疇のなかで捉えるためである。上式右辺に現れる変数は変換操作 $R_z(\alpha)$ により次のように変換されるとする。つまり、 $R_z(\alpha)$ を次のように定義する。

$$R_z(\alpha)[\mathbf{R}; (\chi, \theta, \phi); \gamma; x, z_1, z_2] = [\mathbf{R}; (\chi - \alpha, \theta, \phi); \gamma + \alpha; x, z_1, z_2]$$

$R_z(\alpha)$ をこのように定めるとき、 $R_z(\alpha)\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i$ となり、 $R_z(\alpha)$ は空間固定座標位置 \mathbf{R}_i にとっては恒等操作なのである。すなわち、上のような座標系をとることにより、有限個 (4 個) の要素からなる置換

反転群は無限個の要素からなる infinitive extended permutation-inversion group $G_4^{(\infty)}$ になるのである。

このような座標系を用いて記述した振動回転波動関数について触れておく。エネルギー固有関数やハミルトニアン基底関数は空間座標位置に対して1価でなければならないので、その形は (χ, γ) に関して任意のものが許されるわけではない。たとえば、

$$\psi(\chi, \theta, \phi; \gamma; x; z_1, z_2) = F(\theta, \phi) f(x; z_1, z_2) e^{ik\phi} e^{i\ell\alpha}$$

の形の波動関数を用いるときは $K=1$ でなければならない。このとき、

$$R_z(\alpha)\psi(\chi, \theta, \phi; \gamma; x; z_1, z_2) = \psi(\chi, \theta, \phi; \gamma; x; z_1, z_2)$$

となり、1価性の条件が満足される。

置換反転群との整合性を考えず、軸対称性を有する場合の振動の問題として、あるいは電子状態の問題として扱う中で $R_z(\alpha)$ という変換操作を捉えるという観点からは上のような議論は無用であろう。

上では、extended PI 群の両極端、すなわち、2 倍に extend されたものと ∞ 倍に extend されたものを取り上げたが、これから述べようとするものは、その中間の m 倍に extend された PI 群である。前置きはこの程度にして、本論に入る。

4.1 IAM 座標系

前編「置換反転群と分子内大振幅運動」の中のメチル基内部回転について記述した章で PAM, RAM, IAM における座標系についてかなり詳しく述べたので、ここではこれらの座標系についての議論を繰り返すことはしない。その章の IAM について記したところで導入した式[7.54]をもう少し詳しく書いた次の式から出発することにする。

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) S^{-1}(-\rho\alpha, 0, 0) S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\theta_{RAM}, -\phi_{RAM}) S^{-1}(\chi_{PAM}, \theta_{PAM}, \phi_{PAM}) \{S^{-1}(\alpha, 0, 0)[\mathbf{a}^0_i + \mathbf{d}_i] - \mathbf{A}\} \quad [4.1a]$$

$$\mathbf{R}_k = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) S^{-1}(-\rho\alpha, 0, 0) S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\theta_{RAM}, -\phi_{RAM}) S^{-1}(\chi_{PAM}, \theta_{PAM}, \phi_{PAM}) \{[\mathbf{a}^0_k + \mathbf{d}_k] - \mathbf{A}\} \quad [4.1b]$$

[4.1a]では $i = 1, 2, 3$ としてメチル基中の水素原子核(H)の位置のみを表す。[4.1b]では $k = 4, 5, \dots$ としてそれ以外の原子核に対応させる。[4.1a]に現れる \mathbf{a}^0_i の間には

$$\mathbf{a}^0_2 = S^{-1}(2\pi/3, 0, 0)\mathbf{a}^0_1, \quad \mathbf{a}^0_3 = S^{-1}(2\pi/3, 0, 0)\mathbf{a}^0_2, \quad [4.2]$$

の関係がある。[4.1a, b]の中に現れる \mathbf{A} は原点を質量中心に置くようにするため、すなわち、

$$\sum_{i=1,2,3} m_i \{S^{-1}(\alpha, 0, 0) \mathbf{a}_i^0 - \mathbf{A}\} + \sum_{k=4,5,\dots} m_k \{\mathbf{a}_k^0 - \mathbf{A}\} = 0 \quad \text{となるようにするためのものである。}$$

$$\text{また、 } \rho = \sqrt{\rho_{x'}^2 + \rho_{y'}^2 + \rho_{z'}^2}, \quad \rho_s = \frac{I_\alpha}{I_s} \lambda_s \quad (s = x', y', z') \quad [4.2]$$

である。ただし、 x', y', z' は PAM 座標系における分子固定軸、 I_α はメチル基の内部回転軸周りの慣性モーメントであり、 λ_s ($s = x', y', z'$)はメチル基内部回転軸の PAM 座標系での方向余弦である。[4.1a, b]で $S^{-1}(-\rho\alpha, 0, 0)S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\theta_{RAM}, -\phi_{RAM})$ を取り除いたのが PAM 座標系である。なお、以下では内部回転 回転の問題に絞り、以後は微小振動変数 d_i, d_k は議論から除くこととする。

[4.1a, b]で $S^{-1}(-\rho\alpha, 0, 0)$ はメチル基内部回転により生ずる角運動量を消去するために導入されたもので、

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i &= S^{-1}(-\rho\alpha, 0, 0)S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\theta_{RAM}, -\phi_{RAM})S^{-1}(\chi_{PAM}, \theta_{PAM}, \phi_{PAM})\{S^{-1}(\alpha, 0, 0)\mathbf{a}_i^0 - \mathbf{A}\} \quad (i = 1, 2, 3) \\ \mathbf{a}_k &= S^{-1}(-\rho\alpha, 0, 0)S^{-1}(-\chi_{RAM}, -\theta_{RAM}, -\phi_{RAM})S^{-1}(\chi_{PAM}, \theta_{PAM}, \phi_{PAM})\{\mathbf{a}_k^0 - \mathbf{A}\} \quad (k = 4, 5, \dots) \end{aligned}$$

[4.3]

と置くととき、

$$\sum_{j=1,2,3;4,5,\dots} m_j \mathbf{a}_j(\alpha) \times \frac{\partial \mathbf{a}_j(\alpha)}{\partial \alpha} = 0 \quad [4.4]$$

が成り立つはずである。

4.2 置換 反転群と変数の変換性

平衡配置は幾何学対称性を有しないことを仮定する。したがって、変換操作 E, (123), (132)の 3 個だけで置換 反転群 G_3 を構成する。表 4.1 に G_3 の character table を、表 4.2 に[4.1a, b]の右辺に現れる変数の変換性を示す。

表 4.1 G_3 の character table

	E	(123)	(132)
A	1	1	1
E ₊	1	ω	ω^2
E ₋	1	ω^2	ω

$$\omega = \exp(i2\pi/3)$$

表 4.2 [4.1a, b]の右辺に現れる変数の変換性

	R	χ, θ, ϕ	α
E	R	χ, θ, ϕ	α
(123)	R	$\chi+2\pi\rho/3, \theta, \phi$	$\alpha+2\pi/3$
(132)	R	$\chi-2\pi\rho/3, \theta, \phi$	$\alpha-2\pi/3$

表 4.1 に現れる 3 つの既約表現の中、二つの 1 次元表現 E₊, E₋に対応するエネルギーレベルは縮退している。このような縮退は separable degeneracy と呼ばれる。

式[4.1a, b]と表 4.2 を参照しながら(123)³について調べて見よう。外部座標 \mathbf{R}_j ($j = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$)に対しては原理的に $(123)^3 \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j$ であるべきであるし、表 4.2 が示す

$$(123)^3(\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha) = (\mathbf{R}; \chi+2\pi\rho, \theta, \phi; \alpha+2\pi) \quad [4.5]$$

を[4.1a, b]に代入しても確かに $(123)^3 \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j$ である。したがって、 $\{\mathbf{R}_j\}$ 空間に対しては $(123)^3$ は確かに恒等操作である。一方、上の関係[4.5]は、パラメータ ρ が整数でないことから、 $(123)^3$ が変数 $(\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha)$ に対しては恒等操作ではないことを示す。すなわち、IAM座標系のもとでの変数 $(\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha)$ に対しては $(123)^3$ は恒等操作ではないのである。extended PI群が導入される所以である。

4.3 extended permutation-inversion group の導入

まず、内部回転パラメータ ρ を有理数で置き換えることから始める。

$$\rho = p/m \quad (m, p \text{ は正の整数で、} m > p) \quad [4.6]$$

つぎに、表 4.2 に示されている (123) に対応する変数の変換において、 ρ を p/m で置き換えたものを変換 a と呼ぶことにする。すなわち、

$$a: (\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha) \rightarrow (\mathbf{R}; \chi+2\pi p/3m, \theta, \phi; \alpha+2\pi/3) \quad [4.7]$$

と定義する。また、変数 $(\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha)$ を変化させない恒等操作を e と記すことにする。すなわち、

$$e: (\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha) \rightarrow (\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha) \quad [4.8]$$

このように定めると、

$$a^{3m}: (\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \alpha) \rightarrow (\mathbf{R}; \chi+2\pi p, \theta, \phi; \alpha+2\pi m) \quad [4.9]$$

となる。ここで、内部回転 \downarrow 回転運動の変数 $(\chi, \theta, \phi; \alpha)$ によって記述される波動関数に対する境界条件を、回転波動関数の部分に対しては通常のように

$$\psi(\chi+2\pi, \theta, \phi) = \psi(\chi, \theta, \phi) \quad (\text{問題にすべき}\chi\text{のみにつき記す}) \quad [4.10]$$

とし、内部回転波動関数に対しては、

$$F(\alpha+2m\pi) = F(\alpha) \quad [4.11]$$

として、変数 α に対してはその変域を m 倍に拡張することになると、[4.9]は

$$a^{3m} = e \quad [4.12]$$

を意味することになる。

かくして、 $e, a, a^2, a^3, \dots, a^{3m-3}, a^{3m-2}, a^{3m-1}$ の $3m$ 個の変換操作が群を構成することとなる。これが置換反転群 G_3 に対応するextended PI群 G_3^m である。表 4.3 に extended permutation-inversion group G_3^m に対する character table を与える。

表 4.3 extended permutation-inversion group G_3^m に対する character table

	e	a	a^2	a^3	a^{3m-2}	a^{3m-1}
A	1	1	1	1		1	1
E ₁	1	ε	ε^2	ε^3		ε^{-2}	ε^{-1}
E ₂	1	ε^2	ε^4	ε^6		ε^{-4}	ε^{-2}
.....	1						
E _m	1	ε^m	ε^{2m}	1		ε^{-2m}	ε^{-m}
.....	1						
E _{2m}	1	ε^{2m}	ε^m	1		ε^{-m}	ε^{-2m}
.....	1						
E _{3m-2}	1	ε^{-2}	ε^{-4}	ε^{-6}		ε^4	ε^2
E _{3m-1}	1	ε^{-1}	ε^{-2}	ε^{-3}		ε^2	ε

$$\varepsilon = \exp(i2\pi/3m)$$

表 4.3 について 3 つの注釈を加えておく。

(E₁, E_{3m-1}), (E₂, E_{3m-2}), ... が separable degeneracy の pair である。

置換 反転群操作と extended permutation-inversion group G_{3^m} 操作との対応は

$$E : e, a^3, a^6, \dots, a^{3m-3}$$

$$(123) : a, a^4, \dots, a^{3m-2}$$

$$(132) : a^2, a^5, \dots, a^{3m-1}$$

である。

G₃ の A, E₊, E₋ に対応するのは、それぞれ、A, E_m, E_{2m} である。

上に、IAM座標系のもとでは、振動変数 α はその変域が m 倍に拡張されることを述べたが、新たに

$$\beta = \frac{\alpha}{m} \quad [4.13]$$

によって定義される β を用いることにより

$$a\beta = \beta + \frac{2\pi}{3m}, a^2\beta = \beta + \frac{4\pi}{3m}, \dots, a^{3m}\beta = \beta + 2\pi \equiv \beta \quad [4.14]$$

となるようにし、 m 倍に拡張された振動変数の変域を見かけ上で元に戻すようにすることは便利であろう。

[4.5] が示すように変換操作 a^3 は $\{\mathbf{R}_j\}$ に対しては恒等操作であるが、変数 $(\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \beta)$ に対しては恒等操作ではないということは、分子内の原子核の空間位置の多価性を表すものであるが、ここであらためてその点に触れて置く。1 組の $\{\mathbf{R}_j\}$ に対して、 m 組の $(\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \beta)$ が対応するのである。すなわち

$$\{\mathbf{R}_j\} : (\mathbf{R}; \chi, \theta, \phi; \beta), (\mathbf{R}; \chi + \frac{2\pi p}{m}, \theta, \phi; \beta + \frac{2\pi}{m}), \dots, (\mathbf{R}; \chi + (m-1)\frac{2\pi p}{m}, \theta, \phi; \beta + (m-1)\frac{2\pi}{m}) \quad [4.15]$$

のように 1 : m 対応になる。

物理的に意味のある波動関数、たとえば、エネルギー固有関数やハミルトニアン基底関数は、空間位置に対して一価でなければならないゆえ、それが、変数 $\chi, \theta, \phi; \beta$ で書かれるとき、[4.15] で示した m 組のものに対して同じ値をとるような関数でなければならない。すなわち、

$$F(\chi, \theta, \phi; \beta) = F(\chi + \frac{2\pi p}{m}, \theta, \phi; \beta + \frac{2\pi}{m}) = \dots = F(\chi + (m-1)\frac{2\pi p}{m}, \theta, \phi; \beta + (m-1)\frac{2\pi}{m}) \quad [4.16]$$

が要求される。[4.16] が満たされるためには、単に、

$$a^3 F(\chi, \theta, \phi; \beta) = F(\chi + \frac{2\pi p}{m}, \theta, \phi; \beta + \frac{2\pi}{m}) = F(\chi, \theta, \phi; \beta) \quad [4.17]$$

が成り立てばよいことは容易に理解できよう。

4.4 tunneling matrix formulation

内部回転ポテンシャル障壁が高いという仮定のもとに、extended PI 群を基礎とする場合の tunneling matrix formalism について述べる。formulation 構築の手順は群として m -extended permutation-inversion group を扱うことを除いては、本編第 1 章のヒドラジン(N₂H₄)の場合や前編のメチル基内部回転の場合に述べた tunneling matrix formulation と変わるところはない。

4.4.1 vibrational framework function

ここに vibrational というのは、勿論、内部回転のことである。framework の数も 3 の m 倍の 3m 個である。3m 個の vibrational framework function を次のように定義する。

$$\begin{aligned} |1\rangle &= F(\beta), |2\rangle = a|1\rangle = F(\beta + 2\pi/3m), |3\rangle = a^2|1\rangle = F(\beta + 4\pi/3m), \dots, \\ |3m\rangle &= a^{3m-1}|1\rangle = F(\beta + [3m-1]2\pi/3m) \end{aligned} \quad [4.17]$$

これら 3m 個の framework function からつぎの 3m 個の symmetrized vibrational framework function が作られる。

$$\begin{aligned} |A\rangle &= N_A(|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + \dots + |3m-1\rangle + |3m\rangle) \\ |E_1\rangle &= N_{E_1}(|1\rangle + \varepsilon^{-1}|2\rangle + \varepsilon^{-2}|3\rangle + \dots + \varepsilon^2|3m-1\rangle + \varepsilon|3m\rangle) \\ |E_2\rangle &= N_{E_2}(|1\rangle + \varepsilon^{-2}|2\rangle + \varepsilon^{-4}|3\rangle + \dots + \varepsilon^4|3m-1\rangle + \varepsilon^2|3m\rangle) \\ &\dots\dots\dots \\ |E_{3m-2}\rangle &= N_{E_{3m-2}}(|1\rangle + \varepsilon^2|2\rangle + \varepsilon^4|3\rangle + \dots + \varepsilon^{-4}|3m-1\rangle + \varepsilon^{-2}|3m\rangle) \\ |E_{3m-1}\rangle &= N_{E_{3m-1}}(|1\rangle + \varepsilon|2\rangle + \varepsilon^2|3\rangle + \dots + \varepsilon^{-2}|3m-1\rangle + \varepsilon^{-1}|3m\rangle) \end{aligned} \quad [4.18]$$

4.4.2 回転波動関数の変換性

回転変数 (χ, θ, ϕ) は G_3^m の generating operation a によって $a(\chi, \theta, \phi) = (\chi + 2p\pi/(3m), \theta, \phi)$ のように変換されるので、回転波動関数 $|J, K\rangle$ の変換性は次式で与えられる。

$$a|J, K\rangle = e^{iK\frac{2p\pi}{3m}}|J, K\rangle \quad [4.19]$$

表 4.3 を参照することにより、 $|J, K\rangle$ は既約表現 A ($K=0$ の場合), E_s ($K>0, s = Kp \text{ modulo } 3m$), E_{3m-s} ($K<0, s = |Kp| \text{ modulo } 3m$) に属することが分かる

4.4.3 内部回転 回転基底関数

前にも記したように内部回転 回転基底関数は空間位置 $\{\mathbf{R}_j\}$ に対して 1 価関数でなければならず、したがって、対称化された内部回転 回転基底関数は群 G_3 の既約表現に属さなければならない。

G_3 の既約表現に分けて記すと以下のようなになる。

$$\begin{aligned} |A; J, K=0\rangle &= |J, K=0\rangle |A\rangle \\ |A; J, K(>0)\rangle &= |J, K(>0)\rangle |E_{3m-s}\rangle \quad (s = Kp \text{ modulo } 3m) \\ |A; J, K(<0)\rangle &= |J, K(<0)\rangle |E_s\rangle \quad (s = |Kp| \text{ modulo } 3m) \\ \\ |E_+; J, K=0\rangle &= |J, K=0\rangle |E_m\rangle \\ |E_+; J, K(>0)\rangle &= |J, K(>0)\rangle |E_{m-s}\rangle \quad (s = Kp \text{ modulo } m) \\ |E_+; J, K(<0)\rangle &= |J, K(<0)\rangle |E_{m+s}\rangle \quad (s = |Kp| \text{ modulo } m) \\ \\ |E_-; J, K=0\rangle &= |J, K=0\rangle |E_{2m}\rangle \\ |E_-; J, K(>0)\rangle &= |J, K(>0)\rangle |E_{2m-s}\rangle \quad (s = Kp \text{ modulo } 2m) \\ |E_-; J, K(<0)\rangle &= |J, K(<0)\rangle |E_{2m+s}\rangle \quad (s = |Kp| \text{ modulo } 2m) \end{aligned}$$

[4.20]

[4.20]で左辺の、たとえば、 $|E_+; J, K\rangle$ の E_+ は全波動関数の G_3 における symmetry species を表し、右

辺の $|J, K\rangle |E_s\rangle$ の E_s は内部回転波動関数の G_3^m における対称種を表す。

4.4.3 ハミルトニアン行列要素

現象論的ハミルトニアンとして

$$H = h_v + h_j \mathbf{J}^2 + h_k J_z^2 + (f_+ J_+^2 + f_- J_-^2) \quad [4.21]$$

を採用する。コリオリ相互作用項 $qJ_z + r_+ J_+ + r_- J_-$ は内部回転によって生ずる角運動量を消去するような IAM 座標系を用いているという物理的理由からこれを除く。また、 $\Delta K = \pm 1$ に寄与する $D_{z+} [J_z J_+ + J_+ J_z] + D_{z-} [J_z J_- + J_- J_z]$ 項は対称性の上からも物理的にもこれを除く根拠はないが、大抵の場合この $\Delta K = \pm 1$ 項はエネルギーの値に大きな寄与をしないと考え、ここではこれを除くこととする。

ハミルトニアン[4.21]に現れる演算子の変換性について述べておく。

$$a \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = S(2\pi\rho/3, 0, 0) \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(2\pi\rho/3) & \sin(2\pi\rho/3) & 0 \\ -\sin(2\pi\rho/3) & \cos(2\pi\rho/3) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} \quad [4.22]$$

であるから

$$aJ_+ = e^{-i2\pi\rho/3} J_+, \quad aJ_- = e^{i2\pi\rho/3} J_-, \quad aJ_z = J_z \quad [4.23]$$

を得る。これより、

$$aJ_{+2} = e^{-i4\pi\rho/3} J_+^2, \quad aJ_-^2 = e^{i4\pi\rho/3} J_-^2, \quad aJ_z^2 = J_z^2,$$

したがって、

$$\begin{aligned} ah_v &= h_v, \quad ah_j = h_k, \quad ah_k = h_k, \\ af_+ &= e^{+i4\pi\rho/3} f_+, \quad af_- = e^{-i4\pi\rho/3} f_-. \end{aligned} \quad [4.24]$$

を得る。

Hermitian conjugation と time-reversal operation の同時操作 \ddagger に対しては

$$\begin{aligned} J_{\pm}^{\ddagger} &= -J_{\pm}, \quad J_z^{\ddagger} = -J_z \\ h_v^{\ddagger} &= h_v, \quad h_j^{\ddagger} = h_j, \quad h_k^{\ddagger} = h_k, \quad f_{\pm}^{\ddagger} = f_{\pm} \end{aligned} \quad [4.24]$$

である。

行列要素に対する以下の式では $p/m \rightarrow \rho$ と置き換えられている。

(i) $\Delta K = 0$ 行列要素

[4.18], [4.20] および

$$\langle 1 | f_+ | k \rangle = \exp[-i4\pi\rho(k-1)/3] \langle 1 | f_+ | 3m-k+2 \rangle \quad [4.25]$$

を用いて以下の式を得る。

A-species

$$\langle A; J, K | H | A; J, K \rangle$$

$$= 3mN_{\Gamma_V}^2 [\langle 1 | h | 1 \rangle + 2 \langle 1 | h | 2 \rangle \cos \tau + 2 \langle 1 | h | 3 \rangle \cos 2\tau + \dots + \text{the last term}]$$

$$\text{ここで、} \quad \langle 1/h/n \rangle = \langle 1/h_v/n \rangle + \langle 1/h_j/n \rangle J(J+1) + \langle 1/h_k/n \rangle K^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\tau = (2\pi/3)K\rho$$

$$\text{the last term} = 2 \langle 1 | h | (3m+1)/2 \rangle \cos\{(3m-1)\tau/2\} \quad (m = \text{odd})$$

$$= (-1)^{Kp} \langle 1 | h | (3m/2) + 1 \rangle \quad (m = \text{even})$$

N_{Γ_V} は [4.18] に現れる規格化係数

$$N_{\Gamma_V} = N_A \quad (K = 0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_{3m-s}} \quad (K > 0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_s} \quad (K < 0) \quad [s = |Kp|]$$

[4.26]

E-species

E_+ , E_- はエネルギーレベルが縮退しているので、 E_+ のみを以下に記す。

$$\langle E_+; J, K | H | E_+; J, K \rangle$$

$$= 3mN_{\Gamma_V}^2 [\langle 1 | h | 1 \rangle + 2 \langle 1 | h | 2 \rangle \cos \tau + 2 \langle 1 | h | 3 \rangle \cos 2\tau + \dots + \text{the last term}]$$

$$\text{ここで、} \quad \tau = (2\pi/3)K\rho - 2\pi/3$$

$$\text{the last term} = 2 \langle 1 | h | (3m+1)/2 \rangle \cos\{(3m-1)\tau/2\} \quad (m = \text{odd})$$

$$= (-1)^{Kp} \langle 1 | h | (3m/2) + 1 \rangle \quad (m = \text{even})$$

N_{Γ_V} は [4.18] に現れる規格化係数

$$N_{\Gamma_V} = N_{E_m} \quad (K = 0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_{m-s}} \quad (K > 0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_{m+s}} \quad (K < 0) \quad [s = |Kp|]$$

[4.27]

(ii) $\Delta K = +2$ 行列要素

$\Delta K = +2$ 行列要素の式の導出には [4.25] の関係を用いる。

A-species

$$\langle A; J, K | H | A; J, K + 2 \rangle = \langle A; J, K | f_+ J_+^2 | A; J, K + 2 \rangle$$

$$= 3mN_{\Gamma_V} N_{\Gamma_V'} [\langle 1 | f_+ | 1 \rangle + 2 \langle 1 | f_+ | 2 \rangle e^{i\gamma} \cos \tau + 2 \langle 1 | f_+ | 3 \rangle e^{i2\gamma} \cos 2\tau + \dots + \text{the last term}]$$

$$\times \langle J, K | J_+^2 | J, K + 2 \rangle$$

ここで、

$$\tau = (2\pi/3)(K+1)\rho, \quad \gamma = 2\pi\rho/3$$

$$\text{the last term} = 2 \langle 1 | f_+ | (3m+1)/2 \rangle \exp^{i(3m-1)\gamma/2} \cos\{(3m-1)\tau/2\} \quad (m = \text{odd})$$

$$= (-1)^{Kp} \langle 1 | f_+ | (3m/2) + 1 \rangle \quad (m = \text{even})$$

$$N_{\Gamma_V} = N_A \quad (K = 0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_{3m-s}} \quad (K > 0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_s} \quad (K < 0) \quad [s = |Kp|]$$

$$N_{\Gamma_V'} = N_A \quad (K + 2 = 0), \quad N_{\Gamma_V'} = N_{E_{3m-s}} \quad (K + 2 > 0), \quad N_{\Gamma_V'} = N_{E_s} \quad (K + 2 < 0) \quad [s = |(K+2)p|]$$

[4.28]

E-species

E_+ , E_- はエネルギーレベルが縮退しているので、 E_+ のみを以下に記す。

$$\begin{aligned} & \langle E_+; J, K | H | E_+; J, K + 2 \rangle = \langle E_+; J, K | f_+ J_+^2 | E_+; J, K + 2 \rangle \\ & = 3m N_{\Gamma_V} N_{\Gamma_V'} [\langle 1 | f_+ | 1 \rangle + 2 \langle 1 | f_+ | 2 \rangle e^{i\gamma} \cos \tau + 2 \langle 1 | f_+ | 3 \rangle e^{i2\gamma} \cos 2\tau + \dots + \text{the last term}] \\ & \quad \times \langle J, K | J_+^2 | J, K + 2 \rangle \end{aligned}$$

ここで、

$$\tau = (2\pi/3)(K+1)\rho - 2\pi/3, \quad \gamma = 2\pi\rho/3$$

$$\begin{aligned} \text{the last term} & = 2 \langle 1 | f_+ | (3m+1)/2 \rangle \exp^{i(3m-1)\gamma/2} \cos\{(3m-1)\tau/2\} \quad (m = \text{odd}) \\ & = (-1)^{Kp} \langle 1 | f_+ | (3m/2)+1 \rangle \quad (m = \text{even}) \end{aligned}$$

$$N_{\Gamma_V} = N_{E_m} \quad (K=0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_{m-s}} \quad (K>0), \quad N_{\Gamma_V} = N_{E_{m+s}} \quad (K<0) \quad [s = |Kp|]$$

$$N_{\Gamma_V'} = N_{E_m} \quad (K+2=0), \quad N_{\Gamma_V'} = N_{E_{m-s}} \quad (K+2>0), \quad N_{\Gamma_V'} = N_{E_{m+s}} \quad (K+2<0) \quad [s = |(K+2)p|] \quad [4.29]$$

最後は少し急ぎ足であったかも知れないが、メチル基内部回転問題に対する IAM tunneling formulation の項を以上にて終える。

4.5 伝統的手法のもとで[4.26], [4.27]に対応する式を導出すること

適当な言葉が見つからないので「伝統的」と書いたが、多くの人が用いてきた手法という意である。標題にも書いたように[4.26], [4.27]に相当する式は古くに、たとえば、1955年に伊藤 敬により著された論文(Takashi Ito, Journal of The Physical Society of Japan, 11, 264-271 (1955).)に与えられている。多くの人が用いている Rho(ρ) axis method (RAM)を用いる議論の中で示されている。以下に關係する部分の要点を記すこととする。次の RAM ハミルトニアンから出発する。

$$\begin{aligned} H_{RAM} & = F(p_\alpha - \rho J_z)^2 + V(\alpha) \\ & \quad + A J_z^2 + B J_x^2 + C J_y^2 + D_{xy} (J_x J_y + J_y J_x) + D_{yz} (J_y J_z + J_z J_y) + D_{xz} (J_z J_x + J_x J_z) \end{aligned}$$

$$\text{ここに、} p_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$$

[4.30]

ここでは、[4.30]の中、内部回転とコリオリ相互作用項からなる次の部分のみについて取り扱う。

$$H_{\text{int.rot}} = F(p_\alpha - \rho J_z)^2 + V(\alpha) \quad [4.31]$$

考えるべきことは[4.31]の固有値である。内部回転に対する基底関数としては、いわゆる、free rotor function を用いることとする。そうすると、A 対称種に対して用いる基底関数は

$$|A; n, K \rangle = \frac{1}{2\pi} e^{i3n\alpha} e^{iK\chi} \quad [4.32]$$

(ここで K は $-J \leq K \leq +J$ の中の 1 つに固定され、 n は 0 または正負の無限個の整数の値をとる) であり、E 対称種に対する基底関数は

$$|E; n, K \rangle = \frac{1}{2\pi} e^{i(3n+1)\alpha} e^{iK\chi} \quad [4.33]$$

となる。ポテンシャル関数 $V(\alpha)$ は最も簡単な

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha)$$

とする。このとき、ハミルトニアン行列要素の中で0でないものは

$$\begin{aligned} \langle A; n, K | H_{\text{int. rot}} | A; n, K \rangle &= F\hbar^2(3n - \rho K)^2 + V_3/2 = F\hbar^2[3(n - \rho K/3)]^2 + V_3/2 \\ \langle A; n, K | H_{\text{int. rot}} | A; n \pm 1, K \rangle &= -V_3/4 \end{aligned} \quad [4.34]$$

および

$$\begin{aligned} \langle E; n, K | H_{\text{int. rot}} | E; n, K \rangle &= F\hbar^2(3n + 1 - \rho K)^2 + V_3/2 = F\hbar^2[3(n - (\rho K - 1)/3)]^2 + V_3/2 \\ \langle E; n, K | H_{\text{int. rot}} | E; n \pm 1, K \rangle &= -V_3/4 \end{aligned} \quad [4.35]$$

となる。ハミルトニアン行列は原理的には無限次元であるので、[4.34]より A 対称種の固有値は
 $\rho K/3 \rightarrow (\rho K/3) + 1$

のように変化させても変わらない。また、[4.35]から、E 対称種の固有値は

$$(\rho K - 1)/3 \rightarrow [(\rho K - 1)/3] + 1$$

のように変化させても変わらない

したがって、[4.31]の固有値を W とすると

$$\begin{aligned} W(A; K)_s &= \sum_{m=0,1,2,3,\dots} w(A; s)_m \cos(m2\pi K\rho/3) \\ W(E; K)_s &= \sum_{m=0,1,2,3,\dots} w(E; s)_m \cos[m\{(2\pi K\rho/3) - (2\pi/3)\}] \end{aligned} \quad [4.36]$$

のように表される。[4.26], [4.27]の $h\nu$ 項に対応する式である。

以上を以て続編を閉じたい。お役に立てたか心もとないが、何がしか得るところがあると感じていただければ幸いである。