

## § 19 波動関数の偶奇性と分光学的選択則

空間反転で値を変えない偶関数は、これを空間積分しても0にはならない。しかし、空間反転で負符号がつく奇関数では、その空間積分は0である。原子での光学遷移の許容・禁止を決める行列要素は、始状態と終状態に対する二つの波動関数で電気双極モーメントを挟んで空間積分したもので、この被積分関数全体が奇関数なら、行列要素は0となり、その電気双極遷移は禁止となる。電気双極モーメントは空間反転で負符号が付く奇関数だから、二つの波動関数が偶関数と奇関数の組である場合が許容遷移となり、同一偶奇性の波動関数の組は禁止遷移となる。1電子波動関数の偶奇性は軌道角運動量の量子数  $l$  の偶・奇で決まる。スピン量子数については、スピン量子数が不変の場合のみ許容遷移となる。一般に、光学遷移の許容・禁止を決める量子数の条件は、分光学的選択則 (selection rule) と呼ばれ、これに波動関数の偶奇性がかかっている。

### 19-1) 波動関数の偶奇性と電気双極遷移の許容・禁止

調和振動子の固有関数  $\psi_n(x)$  は、空間反転  $x \rightarrow (-x)$  に対し、 $\psi_n(-x) = (-1)^n \cdot \psi_n(x)$  の対称性を持ち、固有関数  $\psi_n(x)$  は、量子数  $n$  の偶奇により、偶関数(even function) と奇関数(odd function)に分類される (§ 15-5-3)。波動関数の偶奇性(parity, パリティ)の例である。一方、前節までの議論で述べたように、原子の光の放出・吸収(光遷移)が起こる為には、原子系の終状態と始状態を結びつける行列要素  $\hat{H}_{(0)}$  が0ではないことが必要である。 $\hat{H}_{(0)} = 0$  or  $\neq 0$  の条件に、波動関数が偶関数か奇関数かの偶奇性(parity, パリティ)が結びついている。

双極近似での遷移行列要素  $\hat{H}_{(0)}$  は、電子の電気的雙極モーメント、 $(-e) \sum \mathbf{x}_j = \mathbf{D}$ 、を原子系終状態の波動関数  $\psi_b$  と始状態の波動関数  $\psi_a$  で挟み、空間座標 ( $\tau$ ) で積分した結果に比例する。

$$\langle f | \hat{H}_{(0)} | i \rangle \propto \langle b | (-e) \sum \mathbf{x}_j | a \rangle = \langle b | \mathbf{D} | a \rangle = \int \psi_b^* \cdot \mathbf{D} \cdot \psi_a d\tau \quad (1)$$

電気的雙極モーメントは3次元空間座標の関数であり、スピン座標には無関係だから、とりあえずは、スピン波動関数は無視して議論し、スピン波動関数も含めた議論は後に行う (§ 19-4)。電気双極遷移の確率は(1)の行列要素の絶対値の二乗に比例するので、(1)が0でない場合は、電気双極遷移は許容で、0なら禁止遷移である。行列要素に含まれる電気的雙極モーメント、 $(-e) \sum \mathbf{x}_j = \mathbf{D}$  は、電子の位置ベクトルの一次結合だから、このベクトルは空間反転により元の値に負符号を付けたものになる。即ち、電気的雙極モーメントは空間座標の奇関

数である。(1)の積分の被積分関数全体  $\psi_b^* \cdot \mathbf{D}(\text{odd}) \cdot \psi_a$  が奇関数なら、この空間積分は自動的にゼロになる。これは、 $\psi_b, \psi_a$  が共に偶関数、共に奇関数の場合に実現するので、波動関数のこの種の組み合わせは禁止遷移となる。一方、 $\psi_b^* \cdot \mathbf{D}(\text{odd}) \cdot \psi_a$  が偶関数となる許容遷移は、 $\psi_b, \psi_a$  の一方が偶関数で他方が奇関数の場合に限られる。

このように、電気双極遷移が許容であるか禁止であるかは、原子の電子状態を表現する波動関数の偶奇性（パリティが正か負か）が重要な意味を持つ。一次元調和振動子の場合、固有関数  $\psi_n(x)$  の量子数  $n$  の偶・奇が固有関数の偶奇性に対応した。電子に対する波動関数の偶奇性は、電子を一個もつ水素原子では、軌道角運動量の量子数  $l$  の偶・奇に対応する。複数の電子がある場合は、各電子の軌道角運動量の量子数  $l$  の算術和、 $\sum l_k$ 、の偶・奇に対応する。これを理解する為に、まず、1電子波動関数の記述に繋がる Legendre の多項式と Legendre の陪多項式の偶奇性から見てみよう。

## 19-2) Legendre 多項式と Legendre 陪多項式の偶奇性

Legendre の多項式  $P_l(z)$  とその母関数  $G(r, z)$  については、§ 3-1 で述べたが、再掲すると、 $\cos \theta = z$  として、

$$G(r, z) \equiv (1 - 2rz + r^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 + zr + \frac{1}{2} \cdot (3z^2 - 1)r^2 + \cdots = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(z) \cdot r^l \quad (2)$$

であった。Legendre の多項式  $P_l(z)$  の偶奇性を考える際にも、その母関数は重要である。(2)において、 $r \rightarrow (-r)$ 、 $z \rightarrow (-z)$  としてみると、

$$G(-r, -z) = (1 - 2rz + r^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_l P_l(-z) \cdot (-r)^l \quad (3)$$

である。(2), (3)より、 $G(r, z) = G(-r, -z)$  であることになる。従って、 $r^l$  の係数は両方で等しいから、 $P_l(-z) \cdot (-1)^l = P_l(z)$  である。両辺に  $(-1)^l$  を掛けて、

$$P_l(-z) = (-1)^l P_l(z) \quad (4)$$

である。Legendre 多項式  $P_l(z)$  の偶奇性 (parity) は、 $l$  の偶奇で指定される。

Legendre 陪多項式  $P_l^m(z)$  については、既に、§ A4-2 で議論したように、 $z = \cos \theta$  として、Legendre の多項式  $P_l(z)$  を  $z$  で  $m$  回微分したものとして、

$$P_l^m(z) = \sin^m \theta \cdot \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta) = (1 - z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dz^m} P_l(z) \quad (5)$$

で与えられる。 $P_l^m(z)$  の偶奇性についての式は示しておいたが、偶奇性の重要

性自体には言及しなかったので、ここで述べる。(5)で  $z \rightarrow (-z)$  とすると、

$$P_l^m(-z) = (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{d(-z)^m} P_l(-z) \quad (6)$$

となる。(4)の  $P_l(-z) = (-1)^l P_l(z)$  より、

$$P_l^m(-z) = (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{d(-z)^m} P_l(-z) = (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{d(-z)^m} \{(-1)^l P_l(z)\} \quad (7)$$

となるが、 $(-z)$ での微分に伴い、

$$\frac{d}{d(-z)} = \frac{d}{dz} \cdot \frac{dz}{d(-z)} = (-1) \frac{d}{dz}$$

と  $(-1)$ の因子が付く。(7)の右辺の微分項だけを考えると、

$$\frac{d^m}{d(-z)^m} \{(-1)^l P_l(z)\} = (-1)^l \frac{d^m}{d(-z)^m} P_l(z) = (-1)^l \cdot (-1)^m \frac{d^m}{dz^m} P_l(z) \quad (8)$$

である。故に、(7),(8)より、

$$P_l^m(-z) = (-1)^{l+m} P_l^m(z) \quad (9)$$

である。 $m$ は微分回数なので、 $m = |m| > 0$ の意味である。 $m=0$ の時は Legendre 多項式  $P_l^0(z) = P_l(z)$  である。また、 $m = |m| > 0$ として、 $-m = -|m| < 0$ の場合は、§ A4-2-8 で議論したように、

$$P_l^{-m}(z) = (-1)^m \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \cdot P_l^m(z) \quad (\text{§ 4-2-8})$$

となる。

### 19-3) 球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ の偶奇性

球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi)$  については、既に § 4-2 で議論したが、その偶奇性については特に述べなかつたのでここで考えよう。球面調和関数は

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\phi} \right\} \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta) \quad (\text{§ 4-2-5})$$

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m \cdot Y_{l,m}^*(\theta, \phi)$$

と直接表現できる。しかし、方位角  $\phi$  だけの関数  $\Phi(m)$  と天頂角  $\theta$  だけの関数  $\Theta(l, m)$  との積として、

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta(l, m) \cdot \Phi(m) \quad (\text{§ 4-3-5})$$

と表現することもできる。後者の場合、 $\phi$  に関しては、 $m$  の正負に関わらず

$$\Phi(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (\text{§ 4-3-1})$$

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(m)\Phi(m')d\phi = \delta(m, m') \quad (\S 4-3-2)$$

が成立し、 $\phi$ だけの関数 $\Phi(m)$ は規格化された直交関数である。

$\theta$ に関しては、 $l \geq m \geq 0$ として、

$$\Theta(l, m) = (-1)^m \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta)$$

$$\Theta(l, -m) = (-1)^m \cdot \Theta(l, m) \quad (\S 4-3-3)$$

である。 $\Theta(l, m)$ は実数の関数であるから、複素共役は元の関数に同じであり、

$$\int_0^\pi \Theta^*(l', m)\Theta(l, m)\sin\theta d\theta = \int_0^\pi \Theta(l', m)\Theta(l, m)\sin\theta d\theta = \delta(l, l') \quad (\S 4-3-4)$$

が成立する。球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ は、水素原子（1中心1電子系）の角度方程式の解で、

$$\int_{\theta=0}^\pi \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{l', m'}^*(\theta, \phi)Y_{l, m}(\theta, \phi)\sin\theta d\theta d\phi = \delta(l, l') \cdot \delta(m, m') \quad (\S 4-3-6)$$

を満足する規格化された直交関数である。

空間反転により、 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ の極座標系の角度変数 $(\theta, \phi)$ がどのように変換されるかまず考える。変数域が $0 \leq \theta \leq \pi$ 、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ であること、特に、 $0 \leq \theta \leq \pi$ の条件には注意を要する。

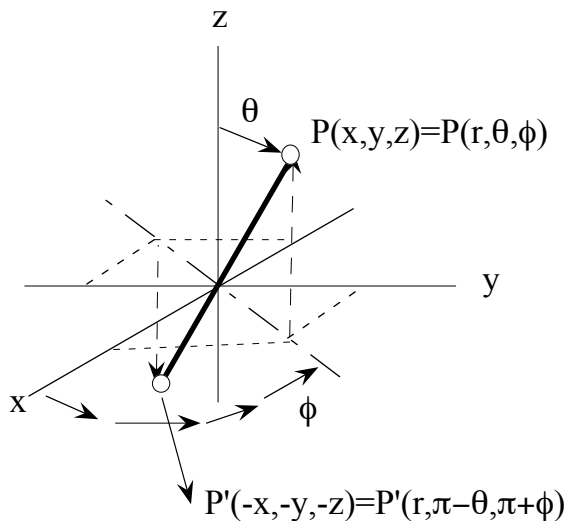


図 19-1. x-y-z 座標系と極座標系での空間反転による位置変化。

直交座標系では、空間反転は点  $P(x,y,z)$  を点  $P'(-x,-y,-z)$  に移すこととして直ちに理解できる。しかし、これを極座標系で考えることは、必ずしも単純ではない (図 19-1)。天頂角  $\theta$  は北極 (+z 軸) から南極の方向に  $\pi$  までの範囲で測り、方位角  $\phi$  は x 軸から y 軸の向きに  $2\pi$  までの範囲で測る。この条件の為に、極座標系での反転操作は、次の **1)** 又は **2)** の「二回の対称操作を引き続き行う」こととして理解せねばならない。

- 1) 始めに +z 軸の周りに  $\pi$  だけ回転し、引き続き、xy 面で鏡映を行う、
- 2) 始めに、xy 面での鏡映を行い、引き続き、+z 軸の周りに  $\pi$  だけ回転する、この **1)** 又は **2)** の操作で、点  $P(r,\theta,\phi)$  は反転位置に移動する(図 19-1)。その時、図 19-1 に示すように、極座標系の変数は

$$P(r,\theta,\phi) \rightarrow P'(r,\pi-\theta,\phi+\pi) \quad (10)$$

と変換する。空間反転で極座標系の動径  $r$  は不変であるが、角度変数は変わる。方位角が  $\phi \rightarrow \phi + \pi$  となるのは、+z 軸の周りでの  $\pi$  の回転操作による。この回転操作で天頂角  $\theta$  は変化しない。一方、天頂角が  $\theta \rightarrow \pi - \theta$  となるのは、xy 面での鏡映操作による。 $0 \leq \theta < (1/2)\pi$  の時、 $\theta + [(1/2)\pi - \theta] \times 2 = \pi - \theta$  となり、また、 $(1/2)\pi \leq \theta \leq \pi$  の場合も、 $\theta - [\theta - (1/2)\pi] \times 2 = \pi - \theta$  となる。 $0 \leq \theta \leq \pi$  の定義域に対し、 $0 \leq \theta' = \pi - \theta \leq \pi$  と反転変換後の天頂角も同じ定義域に収まっていることが判る。もちろん、xy 面での鏡映では方位角  $\phi$  は変化しない。

空間反転で極座標系の動径  $r$  は不変であるが、角度変数は (10) の様に変化するので、 $(\theta, \phi)$  の三角関数も次のように変換する。

$$\cos \theta \rightarrow \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta, \quad \sin \theta \rightarrow \sin(\pi - \theta) = \sin \theta, \quad (11-1)$$

$$\cos \phi \rightarrow \cos(\phi + \pi) = -\cos \phi, \quad \sin \phi \rightarrow \sin(\phi + \pi) = -\sin \phi \quad (11-2)$$

極座標系の変数を用いて直交座標系の x, y, z 成分は、次のように表現できる。

$$(x,y,z) = (r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta) \quad (12)$$

(11)と(12)から、直交座標系での  $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$  の空間反転が実現していることを確認できる。

$$\begin{aligned} (x,y,z) &= (r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta) \\ &\rightarrow (-r \sin \theta \cos \phi, -r \sin \theta \sin \phi, -r \cos \theta) = (-x,-y,-z) \end{aligned} \quad (13)$$

以上のことをふまえて、 $Y_l^m(\theta,\phi) = \Theta(l,m) \cdot \Phi(m)$  の偶奇性を考えよう。

$\Phi(m) = (1/\sqrt{2\pi})e^{im\phi}$  から考えると、空間反転により、

$$(1/\sqrt{2\pi})e^{im\phi} \rightarrow (1/\sqrt{2\pi})e^{im(\phi+\pi)} = (1/\sqrt{2\pi})e^{im\phi} \cdot e^{im\pi} = (-1)^m \cdot (1/\sqrt{2\pi})e^{im\phi} \quad (14)$$

となる。これは、

$$e^{im\pi} = \cos(m\pi) + i \cdot \sin(m\pi) = \cos(m\pi) = +1(m = \text{even}) \text{ or } (-1)(m = \text{odd})$$

による。だから、方位角  $\phi$  の関数  $\Phi(m)$  は、空間反転で、

$$\Phi(m) \rightarrow (-1)^m \cdot \Phi(m) \quad (15)$$

となる。

一方、天頂角  $\theta$  の関数  $\Theta(l, m)$  は、 $\text{constant} \times P_l^m(\cos\theta)$  だから、その空間反転性は、 $P_l^m(-\cos\theta)$  の表現で決まる。これは、既に議論した  $P_l^m(\cos\theta) \equiv P_l^m(z)$  の偶奇性、 $P_l^m(-z) = (-1)^{l+m} \cdot P_l^m(z)$  (9), に他ならない。だから、

$$\Theta(l, m) \rightarrow (-1)^{l+m} \cdot \Theta(l, m) \quad (16)$$

である。従って、球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta(l, m) \cdot \Phi(m)$  全体は、空間反転で、

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta(l, m) \cdot \Phi(m) \rightarrow Y_l^m(\pi - \theta, \phi + \pi) \quad (17)$$

となるが、空間反転後の値は、

$$\begin{aligned} Y_l^m(\pi - \theta, \phi + \pi) &= (-1)^{l+m} \cdot (-1)^m \cdot \Theta(l, m) \cdot \Phi(m) \\ &= (-1)^{l+2m} \cdot \Theta(l, m) \cdot \Phi(m) = (-1)^l \cdot \Theta(l, m) \cdot \Phi(m) \\ &= (-1)^l \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (18)$$

である。球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta(l, m) \cdot \Phi(m)$  の偶奇性は、「軌道角運動量の量子数  $l$  の偶奇性」だけで決まり、磁気量子数  $m$  には依存しない。これは分光学的選択則に繋がる重要な性質である。後に § 19-6 で述べるように、分光学の実験則として提唱された **Laporte** (ラポルテ) の規則に繋がる。

#### 19-4) 1 電子波動関数の偶奇性とスピン状態の選択則

§ A6 で述べたように、水素原子 (1 中心 1 電子系) の電子に対する波動関数は、これまでの動径関数と角度関数の積にスピン波動関数  $\sigma_{m_s}(s_z)$  を掛けたものである。

$$\psi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \phi, s_z) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \cdot \sigma_{m_s}(s_z) \quad (\text{§ 6-1-10})$$

その正規直交性の積分は、次のようになる、

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n',l',m',m'_s}(r, \theta, \phi, s_z) | \psi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \phi, s_z) \rangle \\ = \delta(n, n') \cdot \delta(l, l') \cdot \delta(m, m') \cdot \delta(m_s, m'_s) \end{aligned} \quad (\text{§ 6-1-11})$$

ここでの「スピン座標変数  $s_z$ 」による積分は、 $s_z$  の二つの値 ( $\pm 1/2$ ) についての和である (§ 6)。

ここで議論している空間反転は、通常の三次元空間での反転であり、スピン空間とは無関係である。だから、スピン変数 ( $s_z$ ) は空間反転では変化せず、スピン波動関数  $\sigma_{m_s}(s_z)$  も変化しないと考える。動径は  $r = |r| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  のことだ

から、空間反転で不変で、動径関数  $R_{n,l}(r) = (1/r)P_{n,l}(r)$  も空間反転で不変である。従って、スピン波動関数も含めた 1 中心 1 電子系の (電子の)波動関数全体  $\psi_{n,i,m,s_z}(r,\theta,\phi,s_z)$  は、空間反転により、

$$\psi_{n,i,m,s_z}(r,\theta,\phi,s_z) \rightarrow \psi_{n,i,m,s_z}(r,\pi-\theta,\phi+\pi,s_z) = (-1)^l \cdot \psi_{n,i,m,s_z}(r,\theta,\phi,s_z) \quad (19)$$

となり、その偶奇性は、球面調和関数  $Y_l^m(\theta,\phi) = \Theta(l,m) \cdot \Phi(m)$  の偶奇性、即ち、軌道角運動量の量子数  $l$  の偶奇性だけによる。

そこで、(1)の空間積分で与えられる行列要素を、スピン波動関数を含めた場合、どう取り扱えば良いのか？ (1)での空間座標による積分はスピン座標も含めるとして再考すれば良い。その為に、波動関数は「軌道運動に対する波動関数とスピン波動関数の直積である」ことを明示して考えれば良い。電気双極モーメント  $\mathbf{D}$  は電子の空間座標 ( $\tau$ ) の関数で、スピン座標 ( $\tau_s$ ) とは無関係だから、

$$\begin{aligned} \langle f | H^{(1)} | i \rangle &\propto \langle b | (-e) \sum_j \mathbf{x}_j | a \rangle = \langle b | \mathbf{D} | a \rangle = \int \psi_b^* \cdot \mathbf{D} \cdot \psi_a d\tau \\ &= \iint_{\tau, \tau_s} (\psi_b \cdot \sigma_{bs})^* \cdot \mathbf{D} \cdot (\psi_a \cdot \sigma_{as}) d\tau \cdot d\tau_s = \int_{\tau_s} \sigma_{sb} \cdot \sigma_{sa} d\tau_s \cdot \int_{\tau} \psi_b^* \cdot \mathbf{D} \cdot \psi_a d\tau \\ &= \delta(m_{sb}, m_{sa}) \cdot \int_{\tau} \psi_b^* \cdot \mathbf{D} \cdot \psi_a d\tau \end{aligned} \quad (20)$$

となる。空間座標 ( $\tau$ ) とスピン座標 ( $\tau_s$ ) に関する積分は (§ 8-3-21) で議論している。従って、 $m_{sb} = m_{sa}$  と遷移でスピン状態が不変なら、これまでの「スピン変数を考えない議論」がそのまま成立する。しかし、 $m_{sb} \neq m_{sa}$  なら、波動関数の偶奇性とは無関係に行列要素は 0 となり、禁止遷移となる。これは、スピン波動関数  $\sigma_{m_s}(s_z)$  の直交性に基づく「スピン量子数  $m_s$  についての選択則」である。

以上の水素原子・水素原子様 1 中心 1 電子系での**選択則**を、とりあえずまとめると、以下のようになる。

- (1) 空間反転に関する波動関数の偶奇性は、**軌道角運動量の量子数  $l$  の偶・奇**に対応し、「偶・奇」又は「奇・偶」の状態間の電気双極遷移は許容で、「偶・偶」と「奇・奇」状態間の電気双極遷移は禁止である。
- (2) **スピン状態が不変である遷移だけが許容**で、異なるスピン状態間の遷移は禁止である。

スピンに関する(2)の規則は明快だが、(1)の「電気双極遷移は、異なる偶奇性 (パリティ) の状態間で許容」は必ずしも明快ではない。軌道角運動量の量子数  $l$  が遷移により  $l \rightarrow l'$  と変化する時、異なる偶奇性 (パリティ) 状態間の遷移は、 $\Delta l = l' - l = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \pm 7, \dots$  が考えられる。これらは全て許容遷移と

なるのだろうか？ 実際には、これら全ての $\Delta l = l' - l$ が許容される訳ではなく、「 $\Delta l = l' - l = \pm 1$ の異なる偶奇性（パリティ）の状態間遷移だけが許容」される。 $\Delta l = l' - l = \pm 1$ とは「軌道角運動量の量子数  $l$  の隣り合った量子数 ( $l \pm 1$ )」の状態への遷移である。この具体的条件は、波動関数の偶奇性（パリティ）だけの議論からは出てこない。(1)または(20)の積分式に付随する波動関数それ自体の性質から生じる。一次元調和振動子で電気双極遷移を考えた場合も、類似した「量子数  $n$  についての選択則、 $\Delta n = n' - n = \pm 1$ 」が得られるが、やはり、一次元調和振動子の波動関数（固有関数）自体の性質による。この点について次節で考える。



## 19-5) 許容光学遷移での量子数変化

### 5-1) 一次元調和振動子の光学遷移

一次元調和振動子の質点粒子が,  $x$  方向に振動するとし,  $x=0$  の座標原点 (静止位置) に負電荷  $(-q)$  が固定されており, 質点粒子は正電荷  $q$  を持つとすると, 振動子は

$$\mathbf{D} = q\mathbf{x} \quad (21)$$

の電気双極モーメントをもつことになる. §15 で議論したように, Schrödinger 方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left\{ \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) E - \frac{1}{\hbar^2} m^2 \cdot \omega^2 \cdot x^2 \right\} \psi(x) = 0 \quad (\S 15-7)$$

の解としての波動関数は,

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m \cdot \omega}{\hbar}} \cdot x = \sqrt{\alpha} \cdot x \quad (\S 15-8)$$

と変数変換し, エルミット多項式  $H_n(\xi)$  と規格化定数  $A_n$  を用いて,

$$\psi_n(x) = A_n \cdot \exp(-\xi^2/2) \cdot H_n(\xi) \quad (\S 15-34)$$

$$A_n = \left( \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \frac{1}{2^n \cdot n!} \right)^{1/2} \quad (\S 15-53)$$

であった. (1)の光学遷移の行列要素は,

$$\langle f | H'_{(1)} | i \rangle \equiv \langle m | H'_{(1)} | n \rangle \propto \int \psi_m^* \cdot \mathbf{D} \cdot \psi_n dx \propto (1/\alpha^2) \int H_m(\xi) \cdot \xi \cdot H_n e^{-\xi^2} d\xi \quad (22)$$

となる. 一方, (§15-38)の漸化式  $H_{n+1} = 2\xi H_n - 2nH_{n-1}$  から,

$$\xi H_n = (1/2)H_{n+1} + nH_{n-1} \quad (23)$$

となるので, (22)の積分に(23)を代入して,

$$\langle f | H'_{(1)} | i \rangle \equiv \langle m | H'_{(1)} | n \rangle \propto \int H_m(\xi) \cdot \{ (1/2)H_{n+1} + nH_{n-1} \} e^{-\xi^2} d\xi \quad (24)$$

となる. この(24)の積分が0とならないのは, エルミット多項式  $H_n(\xi)$  の直交性 (§15-50)より,

$$m = n \pm 1 \quad \rightarrow \quad \Delta n = (m - n) = \pm 1 \quad (25)$$

の時, それ以外の場合は0である. 隣あった量子数  $n$  と  $(n \pm 1)$  の間の遷移のみが許容で, この許容遷移は, 異なる偶奇性 (パリティ) の状態間の遷移となっている.

## 5-2) 水素原子（1中心1電子系）の許容光学遷移

水素原子では、正電荷(+e)をもつ原子核が座標原点にあり、負電荷(-e)を持つ電子は  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  の位置にある。電気双極モーメント  $\mathbf{D}$  は、正の方向は負電荷から正電荷に向かうとして考えるので、

$$\mathbf{D} = -e\mathbf{r} = (-e)(x, y, z) \quad (26)$$

である。スピン状態は不変で、状態遷移は  $(n, l, m) \rightarrow (n', l', m')$  間で起こるとすると、遷移行列要素は、

$$\begin{aligned} \langle f | H'_{(1)} | i \rangle &= \langle n', l', m' | H'_{(1)} | n, l, m \rangle = \int \psi_{n', l', m'}^* \cdot \mathbf{D} \cdot \psi_{n, l, m} d\tau \\ &= \int \psi_{n', l', m'}^* \cdot (-e)\mathbf{r} \cdot \psi_{n, l, m} d\tau \end{aligned} \quad (27)$$

である。極座標系の変数を用いて、(26)の電気双極モーメントの x, y, z 成分は、

$$\mathbf{D} = (-e)\mathbf{r} = (-e)(x, y, z) = (-e)(r \sin\theta \cos\phi, r \sin\theta \sin\phi, r \cos\theta) \quad (28)$$

なので、この成分毎に遷移行列要素を考える。

### <電気双極モーメントの z 成分に関する遷移行列要素>

まず、電気双極モーメントの z 成分、 $-e z = -e r \cos\theta$  から考えると、(27)の積分は、

$$\begin{aligned} &\int \psi_{n', l', m'}^* \cdot (-e) r \cos\theta \cdot \psi_{n, l, m} d\tau \\ &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \psi_{n', l', m'}^*(r, \theta, \phi) \cdot (-e) r \cos\theta \cdot \psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &\propto \int_{r=0}^{\infty} R_{n', l'}^*(r) \cdot R_{n, l}(r) r^3 dr \cdot \int_0^{\pi} P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \cdot \cos\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi \end{aligned} \quad (29)$$

となる。この積分が 0 になるか否かは、r の積分は無関係で、角度  $(\theta, \phi)$  に関する積分が決める。最後の  $\phi$  の積分は、§A4-3 で述べたように、 $m = m'$  の時に  $2\pi$  となり、0 とはならない。しかし、 $m \neq m'$  ならば 0 となる。従って、 $m = m'$  の場合を考えれば良いので、(29)の  $\theta$  に関する積分は、 $m' \rightarrow m$  とする。

また、 $z \equiv r \cos\theta$  とすると、 $dz = -\sin\theta d\theta$  であり、 $\theta$  での積分の始点と終点を、z での積分では入れ替えるので符号が変わり、(29)の  $\theta$  に関する積分は、結局、

$$\int_0^{\pi} P_{l'}^m(\cos\theta) \cdot \cos\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \int_{-1}^1 P_{l'}^m(z) \cdot z \cdot P_l^m(z) dz \quad (30)$$

となる。この積分が 0 ではないことから、 $l'$  と  $l$  の関係が得られる。そこでは Legendre 陪多項式  $P_l^m(z)$  の漸化式を用いて、 $P_l^m(z)$  の直交性 (§4-2) を使う。

具体的には、以下の  $P_l^m(z)$  に関する漸化式を使う。

$$z \cdot P_l^m(z) = \frac{l-m+1}{2l+1} \cdot P_{l+1}^m(z) + \frac{l+m}{2l+1} \cdot P_{l-1}^m(z) \quad (31-1)$$

$$(1-z^2)^{1/2} P_l^m(z) = \frac{1}{2l+1} [P_{l+1}^{m+1}(z) - P_{l-1}^{m+1}(z)] \quad (31-2)$$

ここでは、 $z \equiv \cos\theta$ 、 $(1-z^2)^{1/2} = \sin\theta$ である。これら  $P_l^m(z)$  の漸化式は、Legendre 多項式  $P_l(z)$  に関する次の漸化式、

$$(2l+1) \cdot z \cdot P_l(z) = (l+1) \cdot P_{l+1}(z) + l \cdot P_{l-1}(z) \quad (32-1)$$

$$l \cdot P_l(z) + \frac{d}{dz} P_{l-1}(z) = z \cdot \frac{d}{dz} P_l(z) \quad (32-2)$$

から導出できる。(32-1)と(32-2)の漸化式自体は、§ 3-2, § 19-2 で議論したように、Legendre 多項式の母関数  $G(r,z)$  から得られる。 $G(r,z)$  は  $r$  と  $z$  で二通りに偏微分出来ることが、この(32-1)と(32-2)の2式に繋がる。

Legendre 陪多項式  $P_l^m(z)$  についての漸化式(31-1)と(31-2)は、Legendre 多項式の漸化式(32-1)を  $z$  で  $m$  回微分して、 $(1-z^2)^{m/2}$  を掛けて求めた結果と、(32-2)の漸化式を  $z$  で  $(m-1)$  回微分して、 $(1-z^2)^{m/2}$  を掛けた結果、を用いて得られる。

$\theta$  での積分(30)に  $P_l^m(z)$  の漸化式(31-1)を代入すれば、 $P_l^m(z)$  の直交性(§4-2)より、積分(30)が0とはならない条件は、

$$l' = l \pm 1 \quad \rightarrow \quad \Delta l = l' - l = \pm 1 \quad (33)$$

となることが直ちに判る。 $\phi$  の積分からの結果、

$$m = m' \quad \rightarrow \quad \Delta m = m' - m = 0 \quad (34)$$

と合わせて、電気双極モーメントの  $z$  成分に関する行列要素が0とはならない量子数変化条件である。

ただし、これは、電気双極モーメントの  $z$  成分  $-(e)z = -(e)r \cos\theta$  それ自体が0ではないことを前提にしている。0ではない電気双極モーメントの  $z$  成分とは、原子が吸収する光や原子から放出される光の振動電場の  $z$  成分が0ではないことである。

### <電気双極モーメントの $x$ , $y$ 成分に関する行列要素>

電気双極モーメントの  $x$ ,  $y$  成分についての行列要素(27)の積分は、それぞれ、

$$\langle D_x \rangle = \int \psi_{n',l',m'}^* \cdot (-e)r \sin\theta \cos\phi \cdot \psi_{n,l,m} d\tau \quad (35-1)$$

$$\langle D_y \rangle = \int \psi_{n',l',m'}^* \cdot (-e)r \sin\theta \sin\phi \cdot \psi_{n,l,m} d\tau \quad (35-2)$$

となる。 $z$  成分の場合(29)との違いは、天頂角  $\theta$  の  $\cos\theta$  が  $\sin\theta$  へと変更され、方

位角  $\phi$  の  $\cos\phi$ ,  $\sin\phi$  が加わることである.  $\cos\phi$ ,  $\sin\phi$  については,

$$\cos\phi = \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}), \quad \sin\phi = \frac{1}{2i}(e^{i\phi} - e^{-i\phi})$$

で置き換える. また, 動径に関する積分や  $(-e)$  は, (35-1) と (35-2) が 0 か否かの議論には関係しないので, 以下では除いて考える.

$$\langle D_x \rangle \propto \int_0^\pi P_l^{m'}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} (1/2)(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) e^{i(m-m')\phi} d\phi \quad (36-1)$$

$$\langle D_y \rangle \propto \int_0^\pi P_l^{m'}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} (1/2i)(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) e^{i(m-m')\phi} d\phi \quad (36-2)$$

ここでの方位角  $\phi$  の積分をまず考える.

$$\left(\frac{1}{2}\right) \int_{\phi=0}^{2\pi} (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) e^{i(m-m')\phi} d\phi = \left(\frac{1}{2}\right) \int_{\phi=0}^{2\pi} (e^{i(m-m'+1)\phi} + e^{i(m-m'-1)\phi}) d\phi \quad (37-1)$$

$$\left(\frac{1}{2i}\right) \int_{\phi=0}^{2\pi} (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) e^{i(m-m')\phi} d\phi = \left(\frac{1}{2i}\right) \int_{\phi=0}^{2\pi} (e^{i(m-m'+1)\phi} - e^{i(m-m'-1)\phi}) d\phi \quad (37-2)$$

となるので,  $m - m' \pm 1 = 0$  の場合, 両積分は 0 にはならない. これ以外の条件では積分は 0 となる. 故に,

$$m - m' \pm 1 = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta m = m' - m = \pm 1 \quad (38)$$

が許容遷移の条件となる. (37-1) の係数は  $(1/2)$  であるが, (37-2) のそれは  $(1/2i)$  となっている.  $i$  は  $90^\circ$  の位相差を意味し,  $x$  と  $y$  の偏光方向が直交することを表す.  $x$  の偏光方向と  $y$  の偏光方向は, 直交する形で  $xy$  面内の任意の方向に取れる.  $z$  方向に進行する光が  $xy$  面内で円偏光を示す問題に繋がる. Schiff (1968) のテキスト第三版 (p.417), Cowan(1981) の 13 章など参照されたい.

$l$  に関する条件は天頂角  $\theta$  に関する積分から得られる. これは  $x, y$  成分で共通で,

$$\int_0^\pi P_l^{m'}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (39)$$

である. しかし,  $m - m' \pm 1 = 0$  の条件下で考える必要がある.

まず,  $m' = m + 1$  として (39) を考えよう.

$$\int_0^\pi P_l^{m+1}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (40)$$

となるので, 前述の  $P_l^m(z)$  に関する第二の漸化式(31-2)は,  $z \equiv \cos\theta$ ,  $(1 - z^2)^{1/2} = \sin\theta$  として,

$$(1 - z^2)^{1/2} P_l^m(z) = \frac{1}{2l+1} [P_{l+1}^{m+1}(z) - P_{l-1}^{m+1}(z)] \quad (31-2)$$

であるから、これをそのままを使い、(40)の  $\sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta)$  を置き換える。

$$\int_0^\pi P_l^{m+1}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \frac{1}{2l+1} \int_{-1}^1 P_l^{m+1}(z) \cdot [P_{l+1}^{m+1}(z) - P_{l-1}^{m+1}(z)] dz$$

となり、 $P_l^m(z)$  の直交性 (§4-2) からこの積分が 0 ではないのは、 $l = l \pm 1$  の時である。

一方、 $m' = m - 1$  の場合、(39)は、

$$\int_0^\pi P_l^{m-1}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (41)$$

となるが、漸化式(31-2)の  $(1-z^2)^{1/2} P_l^m(z) = \frac{1}{2l+1} [P_{l+1}^{m+1}(z) - P_{l-1}^{m+1}(z)]$  で

$m \rightarrow (m-1)$ ,  $l \rightarrow l$  とした

$$(1-z^2)^{1/2} P_l^{m-1}(z) = \frac{1}{2l+1} [P_{l+1}^m(z) - P_{l-1}^m(z)]$$

を利用し、(41)の  $P_l^{m-1}(\cos\theta) \cdot \sin\theta$  を置き換える。

$$\int_0^\pi P_l^{m-1}(\cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot P_l^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \frac{1}{2l+1} \int_{-1}^1 [P_{l+1}^m(z) - P_{l-1}^m(z)] P_l^m(z) dz$$

となり、 $P_l^m(z)$  の直交性 (§4-2) から、 $l = l \pm 1$  である時のみ、この積分は 0 ではない。即ち、 $m' = m \pm 1$ ,  $l' = l \pm 1$  が許容遷移の量子数変化となる。

水素原子 (1 中心 1 電子系) での光学遷移で、電気双極モーメントの遷移行列要素が 0 とはならない条件は、スピン状態に関する結果も加えて、

$$\Delta l = \pm 1 \quad (42-1)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (42-2)$$

$$\Delta s_z = 0 \quad (42-3)$$

となる。§11-4 では、1 中心 1 電子系におけるスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂について議論し、全角運動量子数  $j = l \pm s_z = l \pm 1/2$  ( $l \geq 1$ ) の二準位に分裂することを述べた。この量子数  $j$  の変化の場合は、選択則は

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (0 \rightarrow 0 \text{ exluded}) \quad (42-4)$$

となる。

## 19-6) Laporte の規則と原子スペクトルでの選択則

分光学で観測される原子スペクトル線は、異なる二つのエネルギー項の差である。しかし、全ての「異なる二つのエネルギー項の差」が実際にスペクトル線として観測されるかと言うと、明らかにそうではない。限られた「異なる二つのエネルギー項の差」だけがスペクトル線として観測できる。この「限られたエネルギー項の対」を指定する分光学の実験則が**選択則(selection rules)**と呼ばれる。Laporte の規則(1924)は、 $l$ に関する原子分光学の選択則の一つで、歴史的には、この実験則を説明する形で量子力学は作られることになった。その内容は、

「一つの電子配置から生じる分光学の“項 (term)”は、各電子の  $l$  の和( $\sum l_i$ )が偶数か奇数かにより、“偶の項(even term)”と“奇の項(odd term)”に二分され、観測されるスペクトル線は、

$$\text{“偶の項”} \leftrightarrow \text{“奇の項”} \quad (43)$$

の遷移に限られる。」である。

1 中心多電子系の波動関数として、Slater 行列式 (§ 8-2-4) を考えた時、この波動関数は、各電子に対する 1 電子波動関数の積から作った反対称化積 (§ 8-3) であるから、空間反転により、各電子に対応する  $Y_i^{m_i}(\theta, \phi)$  は  $(-1)^{l_i} Y_i^{m_i}(\theta, \phi)$  となり、全体では

$$(-1)^{l_1} \cdot (-1)^{l_2} \cdots (-1)^{l_i} \cdots = (-1)^{\sum l_i} \quad (44)$$

の因子が付く。(44) の値が +1 となる  $\sum l_i$  が偶数の場合が偶状態(even parity)、-1 となる  $\sum l_i$  が奇数の場合が奇状態 (odd parity) である。

例えば、 $[Xe]f^2p$  の電子配置は奇パリティ (odd parity) をもち、 $[Xe]f^2d$  の配置は偶パリティ(even parity)をもつ。 $[Xe]$ は閉殻の希ガス(Xe)電子配置に当たり、他の希ガス電子配置でも、常に偶パリティ(even parity)として寄与するので、通常は、閉殻部分を省略して電子配置を表記して議論する。 $[Xe]f^2p$ は単に  $f^2p$ 、 $[Xe]f^2d$ も  $f^2d$  と記す。1 電子軌道としての  $s, p, d, f$  軌道の  $l$  は、それぞれ、 $l=0, 1, 2, 3$  である。 $f$  軌道自体の  $l$  は奇数 3 であっても、 $f$  電子が 2 個あると、二倍されるので、偶パリティとして寄与する。 $f^2p$  全体のパリティは  $(-1)^3 \cdot (-1)^3 \cdot (-1)^1 = (-1)^7$  の奇パリティ (odd parity) となる。一方、 $f^2d$  の場合は、 $(-1)^3 \cdot (-1)^3 \cdot (-1)^2 = (-1)^8$  の偶パリティ(even parity)となる。各 1 電子軌道の  $l$  の値と、その電子配置で決まる軌道の個数、の両方によって(44)のパリティは決まることに注意。

従って、一つの電子配置から生じる項は、各電子の  $l$  の和 ( $\sum l_i$ ) が偶数か奇数かにより、“偶の項(even term)”と“奇の項(odd term)”に二分される。原子分光學では、表記上の慣習として、“奇の項(odd term)”の場合、S, P, D, F 等の term 記号の右肩に“°”を付け、“偶の項(even term)”にはこれを付けないと約束している(Cowan, 1981)。“偶の項”と“奇の項”とは、スピン変数部分を除いた波動関数が、それぞれ、偶関数と奇関数となる状態である。だから、§ 19-1, 2, 3 に述べたように、電気双極モーメントは奇関数だから、0 とはならない遷移行列要素は、“偶の項(even term)” ↔ “奇の項(odd term)”の場合に限られる。Laporte の規則は、波動関数の偶奇性(parity)に基づき電気双極近似における選択則から説明される。

波動関数の偶奇性(parity)は、中心力場の粒子に対する Hamiltonian,  $\hat{H} = \mathbf{p}^2/2m + U(\mathbf{r})$  が空間反転で不変に保たれることから議論すれば、その重要性がさらに明確になる。ここでは言及しないので、メシア, 量子力学 1 (1971), § 3-14, § 5-20 を参照されたい。

§ 11 では、1 中心多電子系の LS 項と J レベルのエネルギーについて述べた。そこでは、Russell-Saunders 結合(LS 結合)と jj 結合にも言及した。§ 12 では、簡単な電子配置から生じる LS 項エネルギーについて議論した。§ 11 で述べたように、Russell-Saunders 結合(LS 結合)で考える多電子系のエネルギー状態は、

- 1) 全軌道角運動量の量子数  $L$ ,
- 2) 全スピン角運動量の量子数  $S$ ,
- 3) 全角運動量の量子数  $J$ ,

で指定できる。 $L$  は全軌道角運動量の 2 乗演算子  $\hat{L}^2$  の固有値  $L(L+1)\hbar$  により、 $S$  は全スピン角運動量の 2 乗演算子  $\hat{S}^2$  の固有値  $S(S+1)\hbar$  による。また、全角運動量の量子数  $J$  は全角運動量  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$  の 2 乗演算子  $\hat{J}^2$  の固有値  $J(J+1)\hbar$  による。

多電子系の電気双極遷移に関する選択則は、Laporte の規則に加えて、量子数  $L, S, J$  の変化として与えられる。結果だけ示すと以下のようなになる。

$$\Delta S = 0 \quad (45-1)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (45-2)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \rightarrow 0 \text{ excluded}) \quad (45-3)$$

となる。Russell-Saunders 結合(LS 結合)が成立しない場合でも、(45-3)は一般的に成立する。この種の選択則の一般的導出は、回転群の表現と角運動量の関係から可能である(宮原, 1970; Cowan, 1981; Sobelman, 1991)が、ここでは深入りしない。

### 19-7) “Laporte 禁制” の $d \rightarrow d$ 遷移と $f \rightarrow f$ 遷移

真空中の自由原子・イオンではなく、金属錯体・化合物を扱う分野では、Laporte の規則は次のように記述されることが多い：

「対称心を持つ系において、許容される光学電子遷移は、偶奇性(parity) の変化を伴う遷移に限られる。」

「対称心を持つ系」とは、中心原子・イオンを座標原点として反転操作を行えば、操作前と区別できない幾何学的配置となる分子や錯体のことである。遷移金属錯体や化合物では、中心原子・イオンを取り囲む配位子の多面体が、正六面体 (8 配位)、正八面体 (6 配位)、正四面体 (4 配位)、及び、これらの歪んだ多面体、などとなっている。正六面体や正八面体は対称心を持つが、正四面体は対称心が無い。また、歪んだ多面体でも対称心が無い場合がある。このような状況がある為に、「系が対称心を持つことを前提にする」との言明がまず初めに現れる。(43)と内容が異なる訳ではない。

遷移金属や希土類元素の錯体や化合物では、原子分光学の Laporte の規則からすると許容されない  $d \rightarrow d$  遷移と  $f \rightarrow f$  遷移に対応するスペクトル線が、実際に観測される。“Laporte 禁制”と引用符付きで記したのはその為である。この問題について偶奇性の視点から以下簡単に議論する。

鉄族イオンや三価希土類元素イオンの錯体・化合物を扱う場合、中心陽イオンについて  $[Ar]d^n$ ,  $[Xe]f^n$  の電子配置を考える。この偶奇性は、原子分光学の一般的定義(44)からすると、閉殻部分を無視しても (44)の値は変化しないので、電子配置は  $d^n$ ,  $f^n$  として偶奇性を考える。 $d^n$  の場合、 $d$  軌道は  $l=2$  だから、(44)の偶奇性は  $(-1)^{2n} = +1$  で偶である。始状態と終状態が共に電子配置が  $d^n$  であるような遷移が  $d \rightarrow d$  遷移だから、これは偶→偶の遷移で Laporte 禁制となる。しかし、鉄族イオンの錯体水溶液や結晶は、様々な色に着色しており、この着色の原因は  $d \rightarrow d$  遷移による可視光の吸収と考えざるを得ない。1 中心多電子系を扱う原子分光学の結論を、多原子系にそのまま持ち込むとこの矛盾が生じる。以下の注意を要する。

複数の原子・イオンから成る分子、錯体、結晶では、原子分光学における 1 中心多電子系の原子・イオンとは異なり、原子核—電子距離以外に原子核—原子核距離も運動の変数となる。従って、多原子系である遷移金属錯体や化合物には、原子間距離 (原子核間距離) が時間と共に微小変動する振動運動の自由度がある。その為、中心遷移金属イオンと配位子間の相対変位により、正八面



体の対称心を満足しない状態も動的には生じる。電子状態は偶であっても、その終電子状態と反転に対して反対称的な振動モードが結合すれば、波動関数の振動部分と電子部分が結びつき、スピン部分を除く全波動関数は奇状態となり、その遷移は許容となる(Harris and Bertolucci, 1989)。このような電子状態と振動状態が結合することは、振電相互作用(vibronic interaction)と呼ばれる。  $l=2$  の  $d$  軌道の偶奇性だけでは、多原子系での光学遷移の許容・禁止は決まらない。原子分光学での選択則である Laporte の規則を、振動の自由度を持つ多原子系に当てはめる場合には、振電相互作用に注意が必要である。分子における振電相互作用については、Harris and Bertolucci (1989)の § 5.3~5.4 に具体的説明があるので、参照されたい。

$f \rightarrow f$  遷移とは、始状態と終状態の電子配置が共に  $f^n$  である光学遷移である。 $f$  軌道は  $l=3$  だから、 $f^n$  電子配置からすると、 $(4f)^n = (-1)^{3n}$  である。 $n$  が偶数の場合は偶状態、 $n$  が奇数の場合は奇状態であるが、 $f \rightarrow f$  遷移では電子配置は同じと考えるから、遷移によって偶奇性は変化しないので、やはり Laporte 禁制となる。しかし、実際には、 $f \rightarrow f$  遷移に相当する多数のスペクトル線が測定されるので、Laporte 禁制ではない。この矛盾はどのように理解されるのか？

$f \rightarrow f$  遷移と考えているものの、実際は、終状態の  $f^n$  に  $4f^{n-1}5d$  の電子配置が少し混合しているとするなら、部分的には Laporte 許容となる。 $4f^{n-1}5d$  配置の偶奇性は  $(-1)^{3(n-1)}(-1)^2 = (-1)^{3n-1}$  だから、 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  の状態変化で、偶奇性は  $(-1)^{3n} \rightarrow (-1)^{3n-1}$  と変化し、 $n$  が偶数の場合は偶  $\rightarrow$  奇、 $n$  が奇数の場合は奇  $\rightarrow$  偶の変化となる。これは Laporte 許容である。 $d \rightarrow d$  遷移においても、始状態又は終状態の  $d^n$  配置に  $p$  軌道が少し混合していれば同様な効果が期待でき、部分的に Laporte 許容となる状況が生じる。

しかし、以上の配置混成の議論には問題がある。電子配置の偶奇性は配置間相互作用での配置混合においても重要な意味を持ち、異なるパリティをもつ配置の結合は許されないからである(Sobelman, 1991)。 $4f^n$  と  $4f^{n-1}5d$  の配置の偶奇性の違いは、この意味からも注意すべきである。従って、対称心の対称性が厳格な意味で成立していない状況を考えない限り、 $4f^n$  と  $4f^{n-1}5d$  の配置混合も実現しないと考えねばならない。希土類元素(III)錯体や化合物では、明らかに対称心を持たない配位多面体となっているケースがある。例えば、重希土類元素(III)の水和イオンは square-antiprism 構造の歪んだ八配位多面体をなすと考えられおり、他にも、この構造を取る希土類元素(III)化合物・錯体は多数あり、この

歪んだ八配位多面体には対称心がない。対称心を欠いた状態では、電子状態を表現する波動関数を偶・奇の状態に二分できないので、異なるパリティをもつ  $4f^n$  と  $4f^{n-1}5d$  の配置混合も可能である。測定される電気双極遷移(E1)の大きさは、磁気双極遷移(M1)を上回る例が知られている。結局、三価希土類元素イオンの錯体や化合物での  $f \rightarrow f$  遷移は対称心の欠如が結びついているので、Laporte の規則を適用できないとの結論になる。遷移金属や希土類元素の錯体・化合物の分光学的議論では、「対称心」の存在を明確にした上で Laporte の規則に言及する理由である。

また、 $f \rightarrow f$  遷移においても、 $d \rightarrow d$  遷移の場合のように、振電相互作用による部分的な Laporte 許容遷移が生じていても良い。ただし、3 価希土類元素イオンの  $4f$  軌道は、Xe 殻の  $5s, 5p$  軌道の内部に分布するので、配位子との直接的な相互作用は考えにくく、 $f \rightarrow f$  遷移における振電相互作用は  $d \rightarrow d$  遷移ほど重要ではないとする見解が多数意見である。ただし、筆者は、Xe 殻の  $5s, 5p$  軌道による遮蔽効果を必ずしもそのようには考えない。その理由は、 $f \rightarrow f$  遷移のスペクトルデータからは  $4f^n$  での電子雲拡大系列が認められることである。この問題は別途議論したい。

以上のように、Laporte の規則からは“禁制”となるべき  $d \rightarrow d$  遷移と  $f \rightarrow f$  遷移のスペクトル線が実際には観測される事実は、1) 振電相互作用、2) 対称心の欠如に起因した異パリティ電子配置の混成、から理解されている。電子配置の混合(configuration interaction)については、Condon and Shortley(1953)の XV 章、Wybourne(1965)の § 2-17, Cowan(1981)の § 13, Sobelman (1991)の § 5-3-2にある。遷移金属や希土類元素の錯体や化合物における  $d \rightarrow d$  遷移や  $f \rightarrow f$  遷移の更に詳しい議論は、上村・菅野・田辺(1969), サットン(伊藤・広田 訳, 1971), 高木(2010)の 1~5 章, 山内・野崎(2010)の 1~4 章, などを参照されたい。

$\Delta S = 0$  が許容で  $\Delta S \neq 0$  は禁制とのスピンのに関する原子分光学的選択則も、スピン・軌道相互作用が大きくなる重元素イオンでは成立しにくくなる。このように、分光学的選択則は“緩和”された形でしか実現しないこと(Harris and Bertolucci, 1989)にも注意しなければならない。

「量子力学の基礎事項」は、とりあえず、これで強制終了としよう。筆者の本当の気持ちからすると、二原子分子、分子、錯体、結晶についても記述が出来ればとの思いは残るが、分子、錯体、結晶を扱うためには、分子軌道法、振動

分光学, 対称性に関する数理 (群論) の知識をさらに必要とする. 異核二原子分子(CO, HCl など)は赤外線領域にその分子振動の吸収スペクトルを示すが, 等核二原子分子(H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> など)は同様な分子振動の吸収スペクトルを示さない. 等核二原子分子の分子振動に関するパラメーターは, ラマン散乱スペクトルから得られる. この違いは, 等核二原子分子と異核二原子分子の対称性の違いに依る. 対称性に関する数理 (群論) について学ぶ必要がある. これに必要な文献は G. に掲げてある. 実は, § 4 と § 10 では, 既にその関連事項を議論している. 各自挑戦してみてください.