

回転スペクトルに現れるトンネル分裂の群論的考察：  
 硝酸型分子の場合  
 (産総研)山田耕一

Group theoretical consideration on the tunnelling splitting observed in rotational spectra: case of  $HXY_3$   
 (AIST) Koichi M T Yamada

【序】硝酸型分子  $HXY_3$  はしばしば水素原子の大振幅振動を伴い、エネルギー的に等価な配置間のトンネル効果により振動回転準位の分裂が見られる。硝酸( $HNO_3$ )ではトンネル障壁がかなり高く、振動基底状態では、マイクロ波分光の分解能をもってしても分裂は観測にかからず、OH の内部回転の励起状態( $v_9=1$ )ではじめて分裂が観測されている。トンネル分裂が観測される場合、振動回転準位の対称性は置換反転(PI)群を用いて議論するのが有効である。ここでは議論を単純化するため、重原子で構成される部分( $XY_3$ )は硬く結合した平面形で、水素原子のみが大振幅運動をすると仮定し、PI 群を用いてそのトンネル・回転準位の対称性と選択律を考察する。この際、Hougen の高障壁トンネルモデル(High Barrier Tunnelling Model)[1]を援用する。

議論は、硝酸のように H 原子がひとつの Y 原子に強く結びつき、そこで内部回転あるいは反転の大振幅振動をしている古典的な場合と、H 原子が結合する相手の Y 原子を変えながら運動する非古典的な場合(Fluxional Model)に大別される。前者はさらに、エネルギー最小の構造が硝酸のように平面  $C_s$  の場合(ここでは  $C_s$ -I と表記)、水素原子が  $XY_3$  平面に垂直の面外にある場合(ここでは  $C_s$ -II と表記)、及び非平面で点群の対称性を持たない場合(ここでは  $C_1$  と表記)に分けて議論するのが便利である。

【古典的な場合】この場合の分子の構造と、大振幅振動に関わる内部座標(NYH 角: $\sigma$ 、内部回転角: $\rho$ )の定義を図 1 に示す。H 原子が結合している Y 原子を  $Y_1$  とし、残りの Y 原子を  $Y_2, Y_3$  とする。分子固定座標軸は、 $z$  軸を  $Y_1$  から X の向きに、 $x$  軸を  $Y_2$  から  $Y_3$  の向きにとり、 $y$  軸は  $(xyz)$  が右手系になるようにとる。この場合の分子の対称性は置換反転群  $G_4=\{E, (23), E^*, (23)^*\}$  で表される。この群は点群  $C_{2v}$  と同型で  $C_{2v}^{(M)}$  と呼ばれる。ここで E は恒等変換、(23)は等価な原子  $Y_2$  と  $Y_3$  の交換、 $E^*$ は全座標の符号の反転、 $(23)^*$ は(23)と  $E^*$ の積である。この群の規約表現は、交換 (23) に対する対称性 ( $s, a$ ) と  $E^*$  に対する対称性(パリティ、 $\pm$ )の組み合わせで表される 4 種類である。分子固定座標軸の方向を示すオイラーの角と大振幅振動座標 $\sigma$ 及び $\rho$ は対称操作により表 1 のように変化する。電気双極子遷移は、遷移の上下の準位の対称性 $\Gamma'$  と  $\Gamma''$  の直積が電気双極子の対称性  $s-$ の要素を含めば許容である。

表 1: オイラーの角と大振幅内部座標の変換

操作	E	(23)	E*	(23)*
オイラーの角	$\theta$	$\theta$	$\pi-\theta$	$\pi-\theta$
	$\phi$	$\phi$	$\phi+\pi$	$\phi+\pi$
	$\chi$	$\chi+\pi$	$-\chi$	$-(\chi+\pi)$
大振幅内部座標	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
	$\rho$	$\rho+\pi$	$-\rho$	$-(\rho+\pi)$

図 1: 分子固定座標系と大振幅内部座標

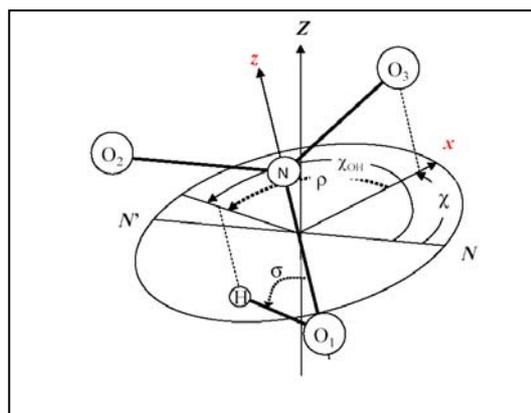


表 2: 等価回転と点群操作

操作	E	(23)	E*	(23)*
等価回転	E	$R_z^{(\pi)}$	$R_y^{(\pi)}$	$R_x^{(\pi)}$
点群操作	E	$C_2^{(x)}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$

- (1) **Cs-I 構造:** 位置エネルギー最小の水素原子の位置は ( $\sigma=\sigma_e, \rho=0$ ) で、対称性から ( $\sigma=\sigma_e, \rho=\pi$ ) の位置もまた同等である。この 2 つの配置を L と R と名づける。L と R の間のエネルギー障壁が十分高いときは、L と R の分子は、まったく同じエネルギー構造を持つものの、それぞれ別個のものと考えなければならない。また交換 (23) は “feasible” ではなく、対称性は点群  $C_s$  と同型の  $C_i=\{E, E^*\}$  となる。L と R の間のエネルギー障壁が低くければ、トンネルが許され、さきに述べた  $G_4$  の対称性をもち、トンネル分裂準位は高障壁トンネルモデルの考察から対称性  $s+$  と  $a+$  の 2 つに分裂する。
- (2) **Cs-II 構造:** 位置エネルギー最小の水素原子の位置は ( $\sigma=\sigma_e, \rho=\pi/2$ ) で、対称性から ( $\sigma=\sigma_e, \rho=-\pi/2$ ) の位置もまた同等である。この場合も(1)の場合と同様の議論ができ、エネルギー障壁が十分高ければ対称性は点群  $C_s$  と同型の  $G_2=\{E, (23)^*\}$  となる。また、トンネルが許されれば、エネルギー準位は対称性  $s+$  と  $a-$  の 2 つに分裂する。
- (3)  **$C_1$  構造:** 位置エネルギー最小の水素原子の位置は ( $\sigma=\sigma_e, \rho=\rho_e$ )、ただし  $\rho_e \neq 0, \pi, \pm\pi/2$  である。この場合は 4 つの同等な配置がある: ( $\sigma=\sigma_e, \rho=\rho_e$ ), ( $\sigma=\sigma_e, \rho=\pi-\rho_e$ ), ( $\sigma=\sigma_e, \rho=-\rho_e$ ), ( $\sigma=\sigma_e, \rho=\rho_e-\pi$ )。トンネルが許されれば、エネルギー準位は対称性  $s\pm$  と  $a\pm$  の 4 つに分裂する。

【非古典的な場合】 この場合 H 原子が結合する相手の Y 原子を変えることができるので、H 原子の位置を重原子系  $XY_3$  の重心を原点とする極座標 ( $r_H, \theta_H, \chi_H$ ) で表すのが好都合である。また置換反転群は  $S_3=\{E, (12), (23), (13), (123), (132)\}$  と  $C_i=\{E, E^*\}$  の直積群  $D_{3h}^{(M)}$  で表現される。この場合もエネルギー最小の構造の間のトンネル相互作用により分裂する準位の対称性は高障壁トンネルモデルの考察から得られる。

【参考文献】

[1] J.T. Hougen, *Can. J. Phys.* **62**, 1392–402 (1984)