講座

「分光学の基礎」

第3講 分子の回転・振動スペクトル

広田 栄治・斎藤 修二

分子科学研究所 岡崎市明大寺町 (〒444)

(1984年1月31日受理)

Introduction to Spectroscopy

III. Rotation Vibration Spectrum of Molecules

Eizi HIROTA and Shuji SAITO

The Institute for Molecular Science, Okazaki 444

(Received January 31, 1984)

1. 分子の運動

原子が2個以上集って分子を形成すると、原子の時にはみられなかった新しいタイプの運動が生ずる。すなわち回転と振動である。分子を1つの系とみれば、並進運動の自由度は原子1個の場合と同じく3であるから、残りの自由度 $3N-3$ は回転と振動に割当てられる。ここに N は分子を構成する原子の数を表わす。分子全体の回転の自由度は、非直線分子では3個であるから、振動には $3N-6$ 個の自由度が与えられる。直線形分子は分子軸のまわりの回転をもっていないので、回転の自由度は2、振動の自由度は $3N-5$ となる。

分子の回転、振動のエネルギーはどの程度の大きさであろうか。これらを分子内電子のエネルギーと比べてみよう。分子の大きさ(直径)を a とすると、分子内電子はこの程度の大きさの空間に閉じ込められていると見做せるので、電子エネルギー E_e は $\hbar^2/m_e a^2$ の程度になる。ここに $\hbar$ はプランクの定数 h を 2π で割ったもの、 m_e は電子の質量である。分子内振動は、いくつかの例外を除くと、独立な $3N-6$ ($3N-5$) 個の調和振動子の集合としてよく表わすことができる。(このような独立

な振動を基準振動という。) これらの振動の力の定数を F_0 で表わすと、振動のエネルギー E_v は $\hbar(F_0/M)^{1/2}$ で与えられる。ここに M は振動に対する有効質量で、原子の質量程度の大きさである。ところでこれらの振動の振幅は分子の大きさ a よりもはるかに小さい。微少振動と呼ばれるゆえんである。振動の振幅が a の程度まで大きくなると、すなわち原子間結合が解離の極限近くまでひきのばされると、“振動”のエネルギーは電子エネルギーと同程度になる。すなわち $E_v \sim F_0 a^2$ である。したがって $E_v \sim (m_e/M)^{1/2} E_e$ と書くことができる。回転のエネルギーは、分子の慣性モーメントが Ma^2 、回転の角運動量が $\hbar$ の大きさであることから、 $E_r \sim \hbar^2/Ma^2$ 、すなわち $\sim (m_e/M) E_e$ と評価できる。

以上の事実をはじめて系統的に論じたのは Born と Oppenheimer で、このうち電子と振動の運動の分離を Born-Oppenheimer 分離²⁾、あるいは近似と呼んでいる。彼等は m_e/M の代りに $\kappa \equiv (m_e/M)^{1/4}$ をパラメーターに用いた。 $E_r \sim \kappa^2 E_v \sim \kappa^4 E_e$ である。 κ^2 は $\sim 10^{-8}$ であるから、電子運動に対応したスペクトル(電子スペクトル)が可視部より短波長の領域に現われるのに対し、振動スペクトルは主として赤外部、回転スペクトルは遠赤外部

より長波長, 主としてマイクロ波 (極超短波) 領域に観測される [(I), Fig. 1 参照]^{3a)}. 典型的なエネルギーの大きさは, 回転の場合 1 cm^{-1} (波長 1 cm), 振動では 1000 cm^{-1} (波長 $10\text{ }\mu\text{m}$) である. 以下 2 で回転, 3 で振動の詳細を論じ, 4 では回転および振動スペクトルを測定する分光法を紹介する. 最後に 5 では最近の話題に触れる. なお電子スペクトル, あるいは電子と振動, 電子と回転の間の相互作用については (IV) で論ずる⁴⁾.

2. 分子の回転, 回転スペクトル

2.1 角運動量

分子の回転運動を理解するには, 角運動量の復習から始めるのが有効である⁵⁾. 空間に固定された座標系を $F = X, Y, Z$, 分子に固定された座標系を $g = x, y, z$, これらの間の方向余弦を Φ_{Fg} としよう. $F = \sum_g \Phi_{Fg} g$, $g = \sum_{F'} \Phi_{F'g} F'$ である. 角運動量 J の成分の間にも

$$J_F = \sum_g \Phi_{Fg} J_g, \quad J_g = \sum_F \Phi_{Fg} J_F \quad (1)$$

の関係がある. J_F の交換関係は

$$[J_X, J_Y] = iJ_Z \quad (X, Y, Z \text{ 循環}) \quad (2)$$

$$[J^2, J_F] = 0 \quad (3)$$

である⁶⁾. 本稿では角運動量を $\hbar$ を単位として, すなわち無次元で表わすことにする. $\Phi_{Xg}, \Phi_{Yg}, \Phi_{Zg}$ は g 方向の単位ベクトルの X, Y, Z 成分であるから

$$\begin{aligned} [J_X, \Phi_{Yg}] &= i\Phi_{Zg} \\ [J_X, \Phi_{Zg}] &= -i\Phi_{Yg} \\ [J_Y, \Phi_{Xg}] &= -i\Phi_{Zg} \\ [J_Y, \Phi_{Zg}] &= i\Phi_{Xg} \\ [J_Z, \Phi_{Xg}] &= i\Phi_{Yg} \\ [J_Z, \Phi_{Yg}] &= -i\Phi_{Xg} \end{aligned} \quad (X, Y, Z \text{ 循環}) \quad (4)$$

が成立つ. (1), (4) 式と Φ がユニタリ行列であることを用いると, 分子固定座標成分 J_g について (2)~(4) 式に対応した式

$$[J_x, J_y] = -iJ_z \quad (x, y, z \text{ 循環}) \quad (5)$$

$$[J^2, J_g] = 0 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [J_x, \Phi_{Fy}] &= -i\Phi_{Fz} \\ [\Phi_{Fx}, J_y] &= -i\Phi_{Fz} \\ [\Phi_{Fg}, J_g] &= 0 \end{aligned} \quad (x, y, z \text{ 循環}) \quad (7)$$

が導かれる. (5), (7) 式において右辺の i が $-i$ になっていることに注意したい. この符号は異常符号と呼ばれている. ある座標系が今問題にしている角運動量で回転しているとしよう. その時この角運動量の座標軸方向の成分を考えると, それらの充す交換関係は異常符号をとるのである.

(2), (3), (5), (6) 式から J^2, J_x, J_z の 3 個の演算子を同時に対角化することができる. すなわち以下の関係を

充す固有関数 $|J, k, M_J\rangle$ ⁷⁾ を考えることができる.

$$\langle J, k, M_J | J^2 | J, k, M_J \rangle = J(J+1), \quad (8)$$

$$\langle J, k, M_J | J_z | J, k, M_J \rangle = k, \quad |k| \leq J, \quad (9)$$

$$\langle J, k, M_J | J_{\pm} | J, k, M_J \rangle = M_J, \quad |M_J| \leq J, \quad (10)$$

ここに固有値 J, k, M_J は整数または半整数である. 一度このように $J_z, J_{\pm}$ を対角にとると, (2), (5) 式から $J_x, J_y; J_X, J_Y$ はもはや対角にすることはできない. これらの演算子の代りに

$$J_{g\pm} = J_{\pm} \pm iJ_y, \quad J_{F\pm} = J_{\pm} \pm iJ_Y \quad (11)$$

で定義される昇降演算子⁸⁾を用いると便利である. これらのゼロでない行列要素は

$$\begin{aligned} \langle J, k \mp 1, M_J | J_{g\pm} | J, k, M_J \rangle \\ = [J(J+1) - k(k \mp 1)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \langle J, k, M_J \pm 1 | J_{F\pm} | J, k, M_J \rangle \\ = [J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (13)$$

である*. また (4), (7) の交換関係を用いて, この基底関数系での方向余弦の行列要素をもとめることができる. 結果を Table I に示す. そこに示されているように, Φ の行列要素は J' が J または $J \pm 1$ に等しい時のみゼロではない. このことは, 後にも見るように, 双極子遷移に対するきわめて一般的な選択則を与える. また $g=z$ のとき $\Delta k=0$, $g=x, y$ のとき $\Delta k=\pm 1$, $F=Z$ のとき $\Delta M_J=0$, $F=X, Y$ のとき $\Delta M_J=\pm 1$ であることに注意したい.

2.2 分子の回転**

簡単のため分子を質点 (原子) の集合と考える. 質量 m_i の質点が $\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$ にあるとする. 重心の座標は

$$\mathbf{R} = \sum_i m_i \mathbf{R}_i / M, \quad M = \sum_i m_i \quad (14)$$

で与えられる. ここに M は分子全体の質量を表わす. 各質点の座標 $\mathbf{R}_i$ を重心から測ることにする. すなわち

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \quad \sum_i m_i \mathbf{r}_i = 0. \quad (15)$$

(15) 式を時間で微分して質点 i の速度 $\mathbf{V}_i$ をもとめ, 古典運動エネルギーを計算しよう.

$$\mathbf{V}_i = \dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i, \quad (16)$$

* $J_x, J_y; J_X, J_Y$ の行列要素の位相は任意にとることができる. 本稿では J_x, J_X を実数, J_y, J_Y を虚数とした.

* 本稿では主として多原子分子の回転を取扱った. より基本的な 2 原子分子のスペクトル全般については文献 18), p. 39 参照.

Table I 方向余弦 Φ_{Fg} の行列要素

$$\langle J', k', M_J' | \Phi_{Fg} | J, k, M_J \rangle = \langle J' | \Phi_{Fg} | J \rangle \langle J', k' | \Phi_{Fg} | J, k \rangle \langle J', M_J' | \Phi_{Fg} | J, M_J \rangle$$

	$J'=J+1$	$J'=J$	$J'=J-1$
$\langle J' \Phi_{Fg} J \rangle$	$[4(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}]^{-1}$	$[4J(J+1)]^{-1}$	$[4J\sqrt{4J^2-1}]^{-1}$
$\langle J', k \Phi_{Fz} J, k \rangle$	$-2[(J+1)^2 - k^2]^{1/2}$	$2k$	$2[J^2 - k^2]^{1/2}$
$\langle J', k \pm 1 \Phi_{Fx} J, k \rangle$ $= \mp i \langle J', k \pm 1 \Phi_{Fy} J, k \rangle$	$\pm [(J \pm k + 1)(J \pm k + 2)]^{1/2}$	$[(J \mp k)(J \pm k + 1)]^{1/2}$	$\mp [(J \mp k)(J \mp k - 1)]^{1/2}$
$\langle J', M_J \Phi_{Zg} J, M_J \rangle$	$-2[(J+1)^2 - M_J^2]^{1/2}$	$2M_J$	$2[J^2 - M_J^2]^{1/2}$
$\langle J', M_J \pm 1 \Phi_{Xg} J, M_J \rangle$ $= \pm i \langle J', M_J \pm 1 \Phi_{Yg} J, M_J \rangle$	$\pm [(J \pm M_J + 1)(J \pm M_J + 2)]^{1/2}$	$[(J \mp M_J)(J \pm M_J + 1)]^{1/2}$	$\mp [(J \mp M_J)(J \mp M_J - 1)]^{1/2}$

ここに点は時間微分， ω は分子の回転角速度を表わす．(16)式の最後の項は質点 i の分子固定座標系に対する相対速度を表わす．分子が完全に固い剛体である（すなわち原子間結合距離や結合の間の角が全く変化しない）とすると， $v_i = 0$ である．これを剛体モデルといい，これにより振動と回転の間の相互作用が完全に無視される．この近似の破れについては後に言及する．また質量 m_i の意味，とくに電子の寄与については厳密な考慮がなされていないが，この点についても後にふれる．

剛体モデルを仮定して運動エネルギーを計算すると

$$T = (1/2) \sum_i m_i \mathbf{V}_i^2 \\ = (1/2) M \dot{\mathbf{R}}^2 + (1/2) \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (17)$$

となる．第1項は分子全体の並進運動のエネルギー，第2項は回転のエネルギーである．ここでは回転のエネルギーに注目する．

$$T_R = (1/2) \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 \\ = (1/2) I_{xx} \omega_x^2 + (1/2) I_{yy} \omega_y^2 + (1/2) I_{zz} \omega_z^2 \\ - I_{xy} \omega_x \omega_y - I_{yz} \omega_y \omega_z - I_{zx} \omega_z \omega_x, \quad (18)$$

ここに $I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)$ ， $\dots$ ， $I_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i$ ， $\dots$ である．

これまでの分子固定座標系 x, y, z がどのように分子に固定されているかを指定しなかった．これを慣性主軸系にとるのが便利である．すなわち (18) 式の I_{xx} ， $\dots$ ， I_{xy} ， $\dots$ は 3×3 のテンソル

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ & I_{yy} & -I_{yz} \\ \text{対称} & & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (19)$$

の成分とみることができる（ $\mathbf{I}$ を慣性テンソルという）ので，このテンソル $\mathbf{I}$ を対角化するように x, y, z を決

めてやればよい．その時の対角項を主慣性モーメントという．慣性主軸は x, y, z の代りに $I_{aa} \leq I_{bb} \leq I_{cc}$ になるように a, b, c で表わす．慣性主軸系を用いると (18) 式は

$$T_R = (1/2) [I_{aa} \omega_a^2 + I_{bb} \omega_b^2 + I_{cc} \omega_c^2] \quad (20)$$

と非常に簡単な形になる．これが分子（剛体）の回転エネルギーの古典的表現である．角速度の代りに角運動量 $\mathbf{J}$ で表わすと

$$H_R = (\hbar^2/2I_{aa}) J_a^2 + (\hbar^2/2I_{bb}) J_b^2 + (\hbar^2/2I_{cc}) J_c^2 \quad (21)$$

となり，ここで J_a, J_b, J_c を量子力学的演算子とみなせば， H_R は回転エネルギーに対する量子力学的ハミルトニアンになる⁹⁾．慣性モーメントの代りに

$$A = h^2/8\pi^2 I_{aa}, \quad B = h^2/8\pi^2 I_{bb}, \quad C = h^2/8\pi^2 I_{cc} \quad (22)$$

で定義される回転定数を用いるのが便利である． H_R は

$$H_R/h = A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2 \quad (23)$$

と書きかえられる．

2.3 対称コマの回転

3個の主慣性モーメントのうちの2個が等しい分子を対称コマという．対称コマは分子の回転の理論でもっとも中心的な役割を演ずる． $I_{bb} = I_{cc}$ の場合を prolate (偏長) 対称コマ， $I_{aa} = I_{bb}$ の場合を oblate (偏平) 対称コマと呼ぶ．prolate は細長い分子で，代表例をあげれば CH_3Cl ， $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ などである．一方 oblate は平べったい分子で， CHCl_3 ， C_6H_6 などがその代表である．(23) 式はそれぞれの場合

$$H_R/h = A J_a^2 + B (J_b^2 + J_c^2) = B \mathbf{J}^2 + (A - B) J_a^2 \quad (24)$$

$$= B (J_a^2 + J_b^2) + C J_c^2 = B \mathbf{J}^2 + (C - B) J_c^2 \quad (25)$$

となる．前者で $a \rightarrow z$ ，後者で $c \rightarrow z$ と対応させると， H_R は $\mathbf{J}^2$ ， J_z ， J_z と可換であることがわかる．(H_R が

J_F をあらわに含まないのは、分子からみた空間が等方的であるからである。) したがって (8)-(10) 式の $|J, k, M_J\rangle$ は対称コマの回転の固有関数になっている。実際 (24), (25) 式の H_R はこの関数に対して対角で、

$$E_R/h = \langle J, k, M_J | H_R/h | J, k, M_J \rangle \\ = BJ(J+1) + (A-B)k^2 \quad (26)$$

$$= BJ(J+1) + (C-B)k^2 \quad (27)$$

である。これが対称コマの回転エネルギー準位を表わす基本式である。

2つの点に注目しておこう。(i) prolate では $A-B > 0$ であるから、 $|k|$ の大きい準位程エネルギーが大きい。反対に oblate では $C-B < 0$ であるので $|k|$ の値にしたがってエネルギーは低くなる (Fig. 1 参照)。(ii) k と $-k$ の準位は縮退している。これを K -縮退という。 k は z 軸、すなわち対称軸のまわりの回転を表わす量子数で、 $k, -k$ はこの軸のまわりの右まわり、左まわりの回転にそれぞれ対応しており、この回転のエネルギーは k の絶対値 (K で表わす、 $K=|k|$) にのみ依存し、符号によらないのである。対称コマでは全角運動量 $\mathbf{J}$ の向きと対称軸 (k の方向) との間の角度は、外部からの摂動がなければ一定に保たれ、その余弦は $k/[J(J+1)]^{1/2}$ で与えられる¹⁰⁾。

Z 方向にかけられた電場の影響を考えてみよう。静電場の場合には永久双極子モーメントを通じて相互作用がおこる。対称コマの永久双極子モーメントは通常対称軸 (z) 上にあるので、相互作用ハミルトニアンは

$$H_S = -\mu\Phi_{Zz} \quad (28)$$

となす。ここに μ は永久双極子モーメント、 ε は電場を表わす。1次のシュタルクエネルギーは、Table 1 の結果を用いて

$$E_S^{(1)} = \langle J, k, M_J | H_S | J, k, M_J \rangle \\ = -\mu\varepsilon \langle J, k, M_J | \Phi_{Zz} | J, k, M_J \rangle \\ = -\mu\varepsilon k M_J / [J(J+1)] \quad (29)$$

となる。この結果はベクトル模型でも導くことができる¹⁰⁾。 k と $\mathbf{J}$ の間の角度の余弦は $k/[J(J+1)]^{1/2}$ 、 $\mathbf{J}$ は空間固定 Z 軸方向に M_J の成分をもっているから $\mathbf{J}$ と Z の間の角度の余弦は $M_J/[J(J+1)]^{1/2}$ で与えられる。したがって μ (または k) と Z の間の角度の余弦は $kM_J/[J(J+1)]$ となる。これ以外の μ の成分は分子の回転運動について平均するとゼロになる。

回転遷移の選択律も同様に計算できる。この場合は ε はマイクロ波など回転遷移をひきおこす電波や光の振動

電場である。やはり z 軸方向にある永久双極子モーメントによって回転遷移がおこるとすると

$$\langle J', k', M_{J'} | \Phi_{Zz} | J, k, M_J \rangle$$

の有無によって $J', k', M_{J'} \leftrightarrow J, k, M_J$ の選択律が決められる。Table 1 から $J'=J, J\pm 1, k'=k (J\neq 0), M_{J'}=M_J$ がえられる。したがって吸収スペクトルは $J+1, k \leftarrow J, k$ の遷移に対応し、(26), (27) 式から遷移周波数は

$$\nu(J+1 \leftarrow J) = 2B(J+1) \quad (30)$$

となる。双極子モーメントの垂直成分 μ_x, μ_y がゼロでない時は $\Phi_{Zx} \pm i\Phi_{Zy}$ の行列要素で選択律が与えられ、やはり Table 1 を用いて $J'=J, J\pm 1, k'=k\pm 1, M_{J'}=M_J$ がえられる。

遷移モーメントの2乗 (すなわち遷移確率に比例する因子) は、Table 1 から μ_z に対して

$$\left. \begin{aligned} J+1 \leftarrow J, k \leftarrow k: & [(J+1)^2 - k^2] / [(J+1)(2J+1)] \\ J \leftarrow J, k \leftarrow k: & k^2 / [J(J+1)] \\ J-1 \leftarrow J, k \leftarrow k: & [J^2 - k^2] / [J(2J+1)] \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

μ_x, μ_y については

$$\left. \begin{aligned} J+1 \leftarrow J, k\pm 1 \leftarrow k: & (J+2\pm k)(J+1\pm k) / [(J+1)(2J+1)] \\ J \leftarrow J, k\pm 1 \leftarrow k: & (J+1\pm k)(J\mp k) / [J(J+1)] \\ J-1 \leftarrow J, k\pm 1 \leftarrow k: & (J-1\mp k)(J\mp k) / [J(2J+1)] \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

となる。これらは Hönl-London の式と呼ばれている。

上記の議論から明らかなように、 $k=0$ の状態では対称軸のまわりの回転はなく、全角運動量 $\mathbf{J}$ の向きは分子軸に垂直である。直線形分子の回転は正にこの場合に対応する。よく知られているように2原子分子などの回転の波動関数は球調和関数 $Y_{JM_J}(\theta, \phi)$ で表わされる。ここに θ, ϕ は分子軸の方向を指定する極座標である。したがって

$$|J, 0, M_J\rangle = Y_{JM_J}(\theta, \phi)$$

である。昇降演算子を用いると (12), (13) 式から

$$|J, \pm|k|, \pm|M_J\rangle = N J_{\mp}^{|k|} J_F^{|M_J|} |J, 0, 0\rangle \quad (33)$$

と書くことができる。 N は規格化定数である。(33)式は対称コマの回転波動関数の対称性を論ずるのに有用であ

る。

x, y, z 軸のまわりの 2 回回転 (180° 回転) C_2 操作に対する変換特性をもとめてみよう。これらの操作は分子の回転ハミルトニアン的一般式 (23) 式を不変に保つので、以下非対称コマの回転を論ずるのに重要な役割を演ずるのである。まず直線形分子の回転波動関数 $|J, 0, M_J\rangle$ は C_2^x, C_2^y に対し $|J, 0, M_J\rangle, (-1)^J|J, 0, M_J\rangle, (-1)^J|J, 0, M_J\rangle$ のように変換することに注意しよう。昇降演算子 $J_{g\pm}$ は $-J_{g\pm}, J_{g\pm}, -J_{g\pm}$ に変換されるので、(33) 式から

$$C_2^x|J, k, M_J\rangle = (-1)^k|J, k, M_J\rangle \quad (34)$$

$$C_2^x|J, k, M_J\rangle = (-1)^J|J, -k, M_J\rangle \quad (35)$$

$$C_2^y|J, k, M_J\rangle = (-1)^{J+k}|J, -k, M_J\rangle \quad (36)$$

となる。 $|J, k, M_J\rangle$ の代りに

$$\begin{aligned} S(J, k, M_J, \gamma) &= (1/\sqrt{2})(-1)^\delta[|J, k, M_J\rangle \\ &\quad + (-1)^J|J, -k, M_J\rangle] \quad (37) \\ \beta &= (1/2)[|k+M_J| + |k-M_J|] \\ \gamma &= 0 \text{ または } 1 \end{aligned}$$

を定義すると

$$C_2^x S(J, k, M_J, \gamma) = (-1)^k S(J, k, M_J, \gamma) \quad (38)$$

$$C_2^x S(J, k, M_J, \gamma) = (-1)^{J+\gamma} S(J, k, M_J, \gamma) \quad (39)$$

$$C_2^y S(J, k, M_J, \gamma) = (-1)^{J+k+\gamma} S(J, k, M_J, \gamma) \quad (40)$$

がえられる。

2.4 非対称コマの回転

最後にもっとも一般的な非対称コマ分子の回転を論じよう。回転のハミルトニアンは (23) 式で与えられる。その固有値は、対称コマの場合と異って、もはや解析的な形で書くことはできない。(23) 式を変形して

$$\begin{aligned} H_R/h &= [(B+C)/2]J^2 + [A-(B+C)/2]J_a^2 \\ &\quad + [(B-C)/2](J_b^2 - J_c^2) \quad (41) \end{aligned}$$

と書いてみよう。(41)式の右辺の最初の 2 項は対称コマのハミルトニアン (24) 式と同じ形をしているが、最後の項がゼロにならないためにエネルギー準位を解析的に表現できないのである。この項は昇降演算子を用いて $[(B-C)/4](J_{g+}^2 + J_{g-}^2)$ ($b \rightarrow x, c \rightarrow y$ と対応させた) と書きなおせるので、対称コマの回転波動関数を基底にして考えると、 $\Delta k = \pm 2$ の要素を与えることがわかる。

(41)式の固有値をもとめるには対称コマの波動関数を基底にとって行列を作り、対角化すればよい。2.3 の対称コマのところですで見たと同じように $\langle k|H_R/h|k\rangle$ と $\langle -k|H_R/h|-k\rangle$ は等しい (K 縮退)。さらに非対角要素は k の 2 おきの間でのみゼロでなく、また

$$\begin{aligned} \langle k|H_R/h|k+2\rangle &= \langle k+2|H_R/h|k\rangle \\ &= \langle -k|H_R/h|-k-2\rangle \\ &= \langle -k-2|H_R/h|-k\rangle \end{aligned}$$

であるので、 $|J, k, M_J\rangle$ の代りに $S(J, k, M_J, \gamma)$ [(37) 式] を基底にとると、 $\gamma=0, 1; k=\text{偶}, \text{奇}$ の 4 通りの組合せによってエネルギー行列が 4 つの部分に分れることがわかる。実際 $S(J, k, M_J, \gamma)$ は (38)–(40) に示されているように k, γ によって 4 つのグループに分けられている。

実際には prolate あるいは oblate の対称コマどちらか一方の極限の固有関数の組だけで考えるのではなく、両方の極限と対応させる方が便利である。それは次のような事情による。ハミルトニアン (23) 式は C_2^a, C_2^b, C_2^c 、すなわち 3 本の慣性主軸のまわりの 180° 回転に対して不変であるから、その固有状態は、この 3 個の対称操作に恒等操作を加えたものを要素とする群に属することがわかる¹¹⁾。この群の指標を Table II に示す。この群の 4 つの対称種 A, B_a, B_b, B_c は C_2^a と C_2^c に対する変換特性をみてやれば区別することができる。すなわち $A: +1, +1, B_a: +1, -1, B_b: -1, -1, B_c: -1, +1$ である。ところで C_2^a は prolate 対称コマの極限では対称軸のまわりの 2 回回転に、 C_2^c は oblate の極限での 2 回回転に対応し、これらの操作に対する偶奇性はそれぞれの極限での k の偶奇によって決められる [(34) 式または (38) 式参照]。この対応は分子の非対称度 (どれくらい対称コマから隔っているかを示す尺度、以下参照) によらず不変である。すなわち特定の非対称コマの単位が $k=\text{偶}$ の prolate 対称コマの波動関数の和で表わされ、また $k=\text{奇}$ の oblate 対称コマの波動関数の重ねあわせでも表現できるとすれば、それは非対称度の大きさによらず常に B_a に属する。

Table II 群 $\{E, C_2^a, C_2^b, C_2^c\}$ の指標

	E	C_2^a	C_2^b	C_2^c	K_{-1}	K_{+1}
A	1	1	1	1	e	e
B_a	1	1	-1	-1	e	o
B_b	1	-1	1	-1	o	o
B_c	1	-1	-1	1	o	e

具体的に $J=5$ の場合 $A=3, C=1$ として B を 1 から 3 まで動かしたときの回転エネルギー準位を Fig. 1 に示した。左端は prolate の対称コマ、右端は oblate の対称コマとなる。左端では下から $k=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 5$ 、右端では上から $k=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 5$ のそれぞれ 6 個の準位がある。このうち $k \neq 0$ は K 縮退によ

Fig. 1 非対称コマ $J=5$ の回転エネルギー準位の非対称度による変化 ($A=3, C=1$ として B を 1 から 3 まで変化させた時の回転エネルギー準位の変化を示した.)

て 2 重に縮退している。両端から離れると、非対称項 [(41) 式の最後の項] によって K 縮退がとれて行く。 $k=\pm 1$ は 1 次, $k=\pm 2$ は 2 次, ……の摂動で縮退が除かれる様子が見られるであろう。同じ対称種に属する準位の間には交差がないので¹²⁾, Fig. 1 に示されているように両極限の $|k|$ の値を添字として用い下から $5_{05}, 5_{15}, 5_{14}, \dots, 5_{41}, 5_{51}, 5_{50}$ のように準位を一義的に表わすことができる。最初の添字は K_{-1} または K_a , 2 番目の添字は K_{+1} または K_c と呼ばれ、非対称コマの回転準位は $J_{K_{-1}, K_{+1}}$ または J_{K_a, K_c} と書かれる。(あるいは J_τ と書くこともある。ここに $\tau=K_{-1}-K_{+1}$ または K_a-K_c で, $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ の値をとる。) K の添字の $-1, +1$ は非対称度を表わす Ray のパラメータ $\kappa=(2B-A-C)/(A-C)$ が prolate 対称コマの極限で -1 , oblate 対称コマの極限で $+1$ の値をとることに基いている。Table II に示されているように、4 個の対称種と K_{-1}, K_{+1} の偶奇性の対応は容易にえられる。

各準位の対称性は、選択律やスピン重率の計算に有用である。対称コマの場合にみたように選択律は方向余弦 Φ_{Zg} の行列要素の有無で決められる。したがって

$$\left. \begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 \\ g=a: K_{-1}, K_{+1} &= ee \leftrightarrow eo, oo \leftrightarrow oe \\ g=b: K_{-1}, K_{+1} &= ee \leftrightarrow oo, eo \leftrightarrow oe \\ g=c: K_{-1}, K_{+1} &= ee \leftrightarrow oe, eo \leftrightarrow oo \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

である。

分子内にゼロでない核スピンをもつ等価な原子核の組があると、核スピンの関係したエネルギーは一般にきわめて小さいので、その縮退度が統計的重率となる。非対称コマでは慣性主軸のまわりの 2 回転を考えれば充分である。簡単のため核スピン量子数 I をもつ 1 対の等価な原子核が C_{2v} で交換する場合を考えよう。核スピン関数は $(2I+1)^2$ 個あるが、このうち $2I+1$ 個は C_{2v} に対して対称、残った $(2I+1)^2-(2I+1)$ 個のうち半分が対称、半分が逆対称である。したがって対称な関数は $(I+1)(2I+1)$ 個、逆対称な関数は $I(2I+1)$ 個となる。振動電子状態が対称であるとし、注目している原子核が Bose 粒子であるとする、対称な核スピン関数と組合わされる回転波動関数は ee または eo , 逆対称なスピン関数と組合わされるものは oo または oe となる。したがって ee, eo の回転状態は $(I+1)(2I+1)$, oo, oe は $I(2I+1)$ の統計的重率をもつことになる¹³⁾。

2.5 シュタルク効果と双極子モーメント¹⁴⁾

すでに述べたように、1 次のシュタルク効果、すなわちシュタルクエネルギーの回転状態における期待値は対称コマに対してのみ ($kM_J \neq 0$ に限る) ゼロでない。その他の場合には乱雑な回転運動のためシュタルク効果は 2 次以上となる。非対称コマの 2 次のシュタルクエネルギーは

$$E_S^{(2)} = \varepsilon^2 \sum_g \mu_g^2 \sum_{J'\tau'} | \langle J\tau | \Phi_{Zg} | J'\tau' \rangle |^2 / [E_{J\tau} - E_{J'\tau'}] \quad (43)$$

で与えられる。ここで回転の固有関数、固有値を $|J, \tau\rangle, E_{J\tau}$ でそれぞれ表わした。(43) 式に $\mu_g \mu_{g'} (g \neq g')$ の項がないことに注意したい。すなわち $|J\tau\rangle$ と結びつく $|J'\tau'\rangle$ は (42) 式の実験律によって制限されているのである。このように選択律とシュタルク効果の間には常に密接な関係が存在する。 $|J\tau\rangle$ を対称コマの波動関数で展開し、Table I を用いれば Φ_{Zg} の行列要素を計算することができる。その結果 (43) 式は

$$E_S^{(2)} = \varepsilon^2 [A_S + B_S M_J^2] \quad (44)$$

の形にまとめることができる。ここに A_S, B_S は μ_g^2 や回転定数の関数である。

シュタルク効果をスペクトルの上で観測する場合、遷移をおこす電波や光の電場とシュタルク電場が並行であれば $\Delta M_J = 0$, 直角であれば $\Delta M_J = \pm 1$ の選択律が適用される (Table I)。それぞれの場合シュタルク効果によるスペクトル線の分裂パターンは次のようになる。

$\Delta M_J = 0$

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Q 枝} & I_M \propto M_J^2 \\ \text{P, R 枝} & I_M \propto (J'^2 - M_J^2) \end{array} \right\} \quad (45)$$

 $\Delta M_J = \pm 1$

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Q 枝} & I_M \propto (J + M_J')(J - M_J' + 1) \\ \text{P, R 枝} & I_M \propto (J' \pm M_J')(J' \pm M_J' \mp 1) \end{array} \right\} \quad (46)$$

ここに J' , M_J' は遷移がおこる 2 つの準位の J , M_J のうち大きい方を指す. Fig. 2 に $\Delta M_J = 0$, $J = 5 \leftarrow 5$ (Q 枝) および $J = 6 \leftarrow 5$ (R 枝) のシュタルクパターンを示した. このようにシュタルク効果は双極子モーメントの決定だけでなく, スペクトルの帰属にも有用である. また後に述べるように吸収線の変調にも用いられている.

今考えている分子が反磁性分子, すなわち不対電子による軌道角運動量やスピン角運動量をもたない場合には, ゼーマン効果は小さい. (常磁性分子のゼーマン効果については (IV) で取扱う.) しかし分子は正の電荷をもつ原子核と負の電荷をもつ電子の複合系であり, 両者の重心は一般的には一致しない (有限の電気的雙極子モーメントを生ずる) ので, 分子が回転すると磁気モーメントをもつことが予想される. 事実その通りで, 回転量子数に比例した核磁子程度の大きさの磁気モーメントが誘起され, 1 次のゼーマン効果を示す. この現象は量子力学的には, 分子の回転によって常磁性の電子励起状態がわずかながら基底状態に混入すると説明される. 誘起磁気モーメントを, 回転角運動量および核磁子で割った係数を回転 g 因子¹⁵⁾と呼んでいる. 上記の古典的説明

Fig. 2 Q 枝 ($J=5 \leftarrow 5$), R 枝 ($J=6 \leftarrow 5$) のシュタルクパターン. ($\Delta M_J = 0$, すなわちマイクロ波の電場とシュタルク電場が平行の場合.)

から予想されるように, 回転 g 因子は電気的雙極子モーメントの絶対符号を決めるのに用いられている. また回転 g 因子は電子の慣性モーメントへの寄与を推定するのにも用いられる. すなわち観測された回転定数を A_{obs} , 原子の質量を用いて計算された回転定数を A とすると, 両者は

$$A_{\text{obs}} = A[1 + (m_e/M_p)g_{aa}] \quad (47)$$

で関係づけられる¹⁵⁾. ここに m_e , M_p はそれぞれ電子と陽子の質量を表わす. また回転 g 因子 g_{aa} (g テンソルの aa 成分) は核磁子の単位^{3b)}で測られている.

3. 分子の振動, 振動回転スペクトル*

3.1 振動回転ハミルトニアン

分子内振動を取扱うためには剛体モデルの制限を外さなければならない. 実際の分子では原子核は一定のポテンシャル関数の制限の下にお互いに運動しているのである. そこで (15) 式に戻って, i 番目の質点 (原子核) の分子内座標を

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^e + \delta \mathbf{r}_i \quad (48)$$

のように平衡配置の座標 $\mathbf{r}_i^e$ とそれからのズレ $\delta \mathbf{r}_i$ の和で表わそう. ただし前にも述べたように, 平衡配置からのズレが小さいいわゆる微小振動にのみ議論を限定することにする**.

重心の条件は

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i^e = 0, \quad \sum_i m_i \delta \mathbf{r}_i = 0 \quad (49)$$

となる. これを時間で微分すると

$$\begin{aligned} \sum_i m_i (\boldsymbol{\omega} \times \delta \mathbf{r}_i) + \sum_i m_i \mathbf{v}_i &= \boldsymbol{\omega} \times \left(\sum_i m_i \delta \mathbf{r}_i \right) + \sum_i m_i \mathbf{v}_i \\ &= \sum_i m_i \mathbf{v}_i = 0 \end{aligned} \quad (50)$$

がえられる. 平衡配置での分子固定座標系は, 剛体モデルの場合と同様, 慣性主軸に一致するようとりが, 微小振動を許す場合には

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \mathbf{r}_i = 0 \quad \text{すなわち} \quad \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \delta \mathbf{r}_i = 0 \quad (51)$$

が充たされるようにとる. この条件を時間で微分すれば

* 分子の振動を研究する方法に赤外分光法と並んでラマン効果がある. 紙数の関係上本稿では前者のみを取扱った. 後者については文献 22), 第 5 章を参照されたい.

** この条件を充たさないいわゆる大振幅の運動は個別にとり扱われているが, 本稿ではとりあげない.

$$\sum_i m_i(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i^e) \times \delta \mathbf{r}_i + \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times (\boldsymbol{\omega} \times \delta \mathbf{r}_i) + \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \mathbf{v}_i \\ = \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \mathbf{v}_i = 0 \quad (52)$$

がえられる。これを Eckart の条件という。(52)式は分子内運動によって誘起される角運動量の大部分 ($\mathbf{r}_i^e$ が $\mathbf{r}_i$ であれば全部) をゼロにするように“分子固定”軸をとることを意味している。

(49)–(52) 式を考慮し、(16) 式を用いて全運動エネルギーを計算すると

$$T = (1/2) M \dot{\mathbf{R}}^2 + (1/2) \sum_i m_i(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)^2 + (1/2) \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 \\ + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_i m_i(\delta \mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i) \quad (53)$$

がえられる。第 1 項、第 2 項は (17) 式と同じである。ただし第 2 項で $\mathbf{r}_i$ は $\mathbf{r}_i^e + \delta \mathbf{r}_i$ であることに注意。第 3 項が振動の運動エネルギーである。最後の項は回転 ($\boldsymbol{\omega}$) と振動 ($\delta \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$) の両方に関係しており、振動と回転の間の分離を不可能にする 1 つの原因となっている。この項はコリオリ項と呼ばれている。

3N–6 (3N–5) 個の振動の自由度は 3N–6 (3N–5) 個の基準振動で表わすのが便利である。基準振動の座標は基準座標 Q_r と呼ばれ、[質量]^{1/2}[長さ] の次元をもっている。平衡配置からのズレ $\delta \mathbf{r}_i$ は

$$\sqrt{m_i} \delta \mathbf{r}_i = \sum_r \mathbf{l}_{ir} Q_r \quad (54)$$

と表わすことができる。 $\mathbf{l}_{ir}$ は無次元の変換係数である。 $(\mathbf{l}_{ir})$ の要素をかき並べると 3N×(3N–6) または 3N×(3N–5) の行列がえられる。これに重心の条件 (49) 式、Eckart の条件 (52) 式を適当な形で追加すれば、3N×3N のユニタリー行列 $\mathbf{l}$ となる。詳細は文献 16), 17) を見よ。) (53) 式の第 3 項は

$$T_v = (1/2) \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 = (1/2) \sum_i \dot{Q}_r^2 \quad (55)$$

またコリオリ項は

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_i m_i(\delta \mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i) = \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_r \sum_s \boldsymbol{\zeta}_{rs} Q_r \dot{Q}_s \quad (56)$$

と表わされる。ここに $\dot{Q}_r$ は Q_r の時間微分、 $\boldsymbol{\zeta}_{rs}$ は

$$\boldsymbol{\zeta}_{rs} = \sum_i \mathbf{l}_{ir} \times \mathbf{l}_{is} = -\boldsymbol{\zeta}_{sr} \quad (57)$$

で定義され、コリオリ結合定数と呼ばれている。

Q_r に共役な運動量を $\hbar p_r$ とすれば、振動回転のハミルトニアンは

$$\mathbf{H}_v + \mathbf{H}_R = (\hbar^2/2) \sum_r p_r^2 + V \\ + (\hbar^2/2) (\mathbf{J} - \mathbf{p})^+ \boldsymbol{\mu} (\mathbf{J} - \mathbf{p}) \quad (58)$$

で与えられる。ここで

$$\mathbf{p} = \sum_r \sum_s \boldsymbol{\zeta}_{sr} Q_s p_r \quad (59)$$

は振動によって誘起された角運動量とみることができ。実際、回転エネルギーを表わす (58) 式の右辺の最後の項では、全角運動量 $\mathbf{J}$ から $\mathbf{p}$ をさし引いたものが用いられている。また $\boldsymbol{\mu}$ は次の慣性テンソルの逆テンソルである。

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}^{-1} \\ \mathbf{I} = \mathbf{I}^e + \sum_r \mathbf{a}_r Q_r + \sum_r \sum_s [\mathbf{A}_{rs} - \sum_t \boldsymbol{\zeta}_{rt} \boldsymbol{\zeta}_{st}] Q_r Q_s. \quad (60)$$

ここに $\mathbf{I}^e$ は平衡配置での主慣性モーメントを要素とする対角テンソル、 $\mathbf{a}_r$, $\mathbf{A}_{rs}$ は慣性モーメントの 1 次および 2 次の振動座標依存性を示す。また $(\mathbf{J} - \mathbf{p})$ は $(\mathbf{J} - \mathbf{p})_q$ を成分とする列ベクトル、 $(\mathbf{J} - \mathbf{p})^+$ はその転置、すなわち行ベクトルを表わす。

3.2 分子内振動

(58) 式の第 1 項、第 2 項が振動のハミルトニアン $\mathbf{H}_v$ である。ポテンシャル関数 V は、無次元の基準座標 $q_r = (2\pi c \omega_r / \hbar)^{1/2} Q_r$ によって

$$V/\hbar c = (1/2) \sum_r \omega_r q_r^2 + (1/3!) \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} q_r q_s q_t \\ + (1/4!) \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \cdots \quad (61)$$

と展開される。 ω_r は調和振動数を cm^{-1} 単位で表わしたもので、(61) 式右辺の第 2 項 (3 次の非調和項)、第 3 項 (4 次の非調和項) 以下が省略できるとき、振動の固有値は

$$E_v^{(0)}/\hbar c = \sum_r \omega_r (v_r + d_r/2)$$

で与えられる。 v_r, d_r は r 番目の基準振動の量子数、縮重度を表わす。固有関数はよく知られた調和振動の波動関数 $|v_r^0\rangle$ の積である。直線形分子、対称コマ分子、球対称コマ分子では 2 重縮重振動 ($d_r=2$) が、球対称コマ分子では 3 重縮重振動 ($d_r=3$) があり、これらの場合にはそれぞれ 2 次元および 3 次元の調和振動となる。

(61) 式の第 2 項以下は、全部まとめて非調和ポテンシャル項と呼ばれ、現実の振動の調和振動からのズレを表わす。第 2 項 (3 次の非調和項) は q_r の奇数次をふくむので、調和振動子の基底関数系では対角行列要素をもたない。したがって 1 次の摂動での寄与はなく、2 次摂動で取扱われる。これに対し第 3 項 (4 次の非調和項) は 1 次摂動で有限であり、振動エネルギーに対して 3 次の非調和項と同じオーダーの寄与をする。これらの補正をふくめると、振動エネルギー準位は

$$E_V/hc = \sum_r \omega_r(v_r + d_r/2) + \sum_r \sum_s x_{rs}(v_r + d_r/2)(v_s + d_s/2) + \sum_{l,u} g_{tulu} l u \quad (62)$$

となる。ここで l_r は非縮重振動に対してはゼロ、2重縮重振動に対しては $l_r = v_r, v_r - 2, v_r - 4, \dots, 1$ または 0 の値をとる。 x_{rs}, g_{tulu} は一般に 3 次の非調和定数の 2 乗 ϕ_{rst}^2 と 4 次の非調和定数の一次結合で表わされる。固有関数も非調和ポテンシャルのために $|v_r^0\rangle$ と異なってくる。(62) 式のエネルギーに対応した 2 次摂動の近似では固有関数 $|v_r\rangle$ は $|v_r^0\rangle$ に 3 次の非調和定数 ϕ_{rst} に比例した補正項を加えたものである。

$$|v_r\rangle = |v_r^0\rangle + \sum_s C_{rs}|v_s^0\rangle \quad (63)$$

ここに v_s は v_r' ($\neq v_r$) をもふくむ。

振動遷移の選択律、遷移確率の計算には、ポテンシャル関数 (61) 式の時と同様、双極子モーメントを基準座標で展開する。すなわち q 軸成分に対し

$$\mu_q = \mu_q^0 + \sum_r (\partial\mu_q/\partial q_r) q_r + (1/2) \sum_r \sum_s (\partial^2\mu_q/\partial q_r \partial q_s) q_r q_s + \dots \quad (64)$$

である。ここに μ_q^0 は平衡配置での双極子モーメントで、高次項を省略すればほぼ 2.5 で論じた永久双極子モーメントに等しい。(64) 式で、右辺の第 2 項の q_r 、第 3 項の $q_r q_s$ はいうまでもなく μ_q と同じ表現に属さなければならない。この条件を充さない場合は $(\partial\mu_q/\partial q_r), (\partial^2\mu_q/\partial q_r \partial q_s), \dots = 0$ であり、これら双極子モーメントの微分による振動遷移は禁制となる。

簡単のため 1 個のモードについて振動遷移確率を計算してみよう。回転の時と同様選択律、遷移確率は $\langle v' | \mu_q | v \rangle$ によって与えられる。

$$\langle v_r' | \mu_q | v_r \rangle = (\partial\mu_q/\partial q_r) \langle v_r' | q_r | v_r \rangle + (1/2) (\partial^2\mu_q/\partial q_r^2) \langle v_r' | q_r^2 | v_r \rangle + \dots \quad (65)$$

となる。[(64) 式の第 1 項 μ_q^0 は $|v_r\rangle$ と $|v_r\rangle$ が直交しているのでゼロになる。] 先ず第 1 項をしらべてみよう。(63) 式で $s \rightarrow r \pm 1, r \pm 3$ [ϕ_{rrr} を考慮して] であるから

$$\begin{aligned} \langle v_r' | q_r | v_r \rangle &= [\langle v_r^0 | + C_{r,r',\pm 1} \langle v_r^0 \pm 1 | + C_{r,r',\pm 3} \langle v_r^0 \pm 3 |] \\ &\quad \times q_r [|v_r^0\rangle + C_{rr,\pm 1} |v_r^0 \pm 1\rangle + C_{rr,\pm 3} |v_r^0 \pm 3\rangle] \\ &\equiv \langle v_r^0 | q_r | v_r^0 \rangle + C_{rr,\pm 1} \langle v_r^0 | q_r | v_r^0 \pm 1 \rangle \\ &\quad + C_{rr,\pm 3} \langle v_r^0 | q_r | v_r^0 \pm 3 \rangle \\ &\quad + C_{r,r',\pm 1} \langle v_r^0 \pm 1 | q_r | v_r^0 \rangle \\ &\quad + C_{r,r',\pm 3} \langle v_r^0 \pm 3 | q_r | v_r^0 \rangle. \end{aligned}$$

よく知られているように調和振動子の場合には q_r の行

列要素は $v_r^0 = v_r^0 \pm 1$ の時のみ零でないで、

$$\begin{array}{ll} \text{第 1 項:} & v_r' = v_r \pm 1 \quad \text{大きさ } 1 \\ \text{第 2 項, 第 4 項:} & v_r' = v_r \pm 2 \quad \text{大きさ } C_{r,r \pm 1} \\ \text{第 3 項, 第 5 項:} & v_r' = v_r \pm 2, v_r \pm 4 \quad \text{大きさ } C_{r,r \pm 3} \end{array}$$

[$v_r^0 \neq v_r^0$ に注意] がえられる。最初の行列要素はいわゆる基本音を与えるもので、もっとも重要であり、また基本音は大抵の場合もっとも強く観測される。その他の項は通称倍音と呼ばれる吸収を与える。しかし 2 倍音では双極子モーメント展開 (64) 式の第 3 項、あるいは (65) 式の第 2 項が重要である。(65) 式の第 2 項は

$$(1/2) (\partial^2\mu_q/\partial q_r^2) \langle v_r^0 | q_r^2 | v_r^0 \rangle$$

と簡略化され、 $v_r^0 = v_r^0 \pm 2$ の時のみゼロでない値をもつ。この 2 次の微分の項は、固有関数 (63) 式の第 2 項によって基本音 $v_r' = v_r \pm 1$ へも僅かな寄与をする。

このように振動および振動回転遷移は (64) 式の第 2 項以下の項によってひきおこされる。これに反し回転遷移は (64) 式の第 1 項、すなわち永久双極子モーメントによっておこる。前者の遷移モーメントは 0.01~0.1 D 程度*で、後者に比べて 1~2 桁小さい。

以上みたように、振動遷移においては、双極子モーメントの展開の高次項 [(64) 式の第 3 項以下。これを電気的非調和性と呼ぶことがある] と固有関数の (ポテンシャル非調和性に対する) 補正項 [(63) 式の第 2 項。これを力学的非調和性と呼ぶことがある] のために、選択律はゆるめられ、高次の倍音、結合音がかなりの強度をもって現われることが予測される。事実 5. でふれるように、最近 C-H 伸縮振動の高次倍音が近赤外部から可視部に多数観測されている。

非調和ポテンシャルによって生ずる一つの現象にふれておこう。それは非調和ポテンシャルによってひきおこされる 2 個の振動状態の間の混合で、フェルミ共鳴¹⁸⁾と呼ばれている。もっとも頻繁にみられるのは、伸縮振動第一励起状態 ($v_s=1$) と変角振動第 2 励起状態 ($v_b=2$) が 3 次の調和項 $(1/2) \phi_{sbb} q_s q_b^2$ で混合する場合である。変角振動の倍音はしばしば強度が小さく、観測できないことが多いが、このようなフェルミ共鳴があると、伸縮振動の基本音の強度を借りて強く現われる。

Fig. 3 はフェルミ共鳴の 1 例で、OF₂ 分子の純回転スペクトル ($1_{11} \leftarrow 0_{00}$) を示したものである¹⁹⁾。振動基底状態の回転遷移がもっとも強く現われ、それに次いで変角振動 (v_2) の第 1 励起状態の回転スペクトルが δ_2 だけ高振動数側に観測されている。フェルミ共鳴がなければ、

* 1D=1デバイ = 10^{-18} esu cm = 3.336×10^{-30} Cm.

Fig. 3 OF₂ 分子の純回転遷移 ($1_{11} \leftarrow 0_{00}$) にあらわれたフェルミ共鳴の効果. $v_s=n$ の下の線は、 $v_s=n$ 振動励起状態にある分子の純回転スペクトルである. F はフェルミ共鳴による吸収線のシフト, δ_2 は変角振動 1 量子あたりの回転線のシフトを表わす. 破線はフェルミ共鳴がないとしたときの $v_1=1, v_2=2$ 状態のスペクトルを示す. フェルミ共鳴によって両状態は混合し、お互いに相手の性格をとり込むため、回転スペクトルも互に接近して現われる.

さらに δ_2 だけ高振動数へずれたところに $v_2=2$ (Fig. 3 では破線で示されている) の吸収線が現われる筈であるが、実際には F だけ低振動数側に観測されている。これは対称伸縮振動 ν_1 の第 1 励起状態 $v_1=1$ との共鳴によるもので、 $v_1=1$ のスペクトルはフェルミ共鳴がなければ基底状態の吸収線のすぐ下に現われる筈であるが、F だけ高振動数側にシフトしたのである。これらのスペクトルの解析から混合の度合は 32.5% と計算されている。

他の有名な 1 例は H₂O のような 2 等辺 3 角形型の 2 個の伸縮振動 ν_1, ν_3 の励起状態である。 ν_1 と ν_3 は対称性が異なるために、 $v_1=1$ と $v_3=1$ の状態間には相互作用はない (以下でふれるコリオリ相互作用を除いて) が、 $v_1=2$ と $v_3=2$ の状態は何れも全対称に属するので、4 次の非調和ポテンシャル項 $(1/4)\phi_{1133}q_1^2q_3^2$ によって混合する。この場合をとくに Darling-Dennison¹⁸⁾ 共鳴と呼ぶことがある。

3.3 振動回転相互作用¹⁶⁾

分子内振動が許されると、2. で剛体モデルの下に考察した回転も様々な影響を受ける。すでに (53) 式でコリオリ項が振動と回転の間の相互作用をひきおこす 1 つの原因であることを指摘した。この項は (58) 式のハミルトニアン最後の項の中に $-(\hbar^2/2)(\mathbf{p}^+ \boldsymbol{\mu} \mathbf{J} + \mathbf{J}^+ \boldsymbol{\mu} \mathbf{p})$ の形で現われている。この項がもっとも重要な役割を果すのは縮重振動の励起状態である。例えば対称コマは 2 重縮重振動をもっており、これらの振動 t の 2 個の成分に対応する基準座標を Q_{t1}, Q_{t2} としたとき、一般に $\zeta_{t1,t2}^{(2)} \neq 0$ であるので、(59) 式から p_z の中に $\zeta_{t1,t2}^{(2)}(Q_{t1}p_{t2}$

$-Q_{t2}p_{t1})$ の項が現われる。この項は調和振動 (2 重縮重) の波動関数を基底としたとき対角要素 $\zeta_{t1,t2}^{(2)}l_t$ をもつ。したがってコリオリ項は、prolate 対称コマのとき

$$-2A\zeta_{t1,t2}l_t k$$

の形になる。ここで $\zeta_{t1,t2}^{(2)}$ を簡単のため ζ_t とおいた。この項を 1 次のコリオリ項という。

先に 2 個の振動状態がポテンシャルの非調和項を通じて混合することをみた (フェルミ共鳴)。(59) 式のコリオリ演算子は $|v_r=1\rangle$ と $|v_s=1\rangle$ の間で有限な行列要素をもつので、この 2 個の振動状態が偶然近接していると、両者の間の相互作用が大きくなる。これをコリオリ共鳴¹⁸⁾という。相互作用項の中には回転演算子 $\mathbf{J}$ が $\mathbf{p}$ と掛けあわされて現われるので、 $\mathbf{J}$ の表現と $|v_r=1\rangle, |v_s=1\rangle$ の表現の直積が全対称になる振動状態間でのみ共鳴がおこる。したがって両振動状態は一般に異なる対称種に属する^{16,18)}。

有名な 1 例はホルムアルデヒドの ν_4 (CH₂ 縦ゆれ振動, B_1 対称性) と ν_6 (CH₂ 横ゆれ振動, B_2 対称性) のそれぞれ第 1 励起状態間の相互作用である²⁰⁾。分子が a 軸のまわりに回転 (J_a は A_2 に属する) すると、この 2 つの振動状態はコリオリ相互作用によって強く混合する。

コリオリ項は、また (60) 式の最後の項に示されているように、変形されて慣性モーメントにも寄与する。

(58) 式の $\boldsymbol{\mu}$ は (60) 式の慣性テンソルの逆テンソルであるので、(60) 式のように Q_r について展開することができる。この展開式を振動の固有関数 (63) 式で平均をとることによって、各振動状態における有効回転定数 B_v が計算される。その結果は

$$A_v = A_e - \sum_r \alpha_r A^r (v_r + d_r/2) + \dots \quad (66)$$

$$B_v = B_e - \sum_r \alpha_r B^r (v_r + d_r/2) + \dots \quad (67)$$

$$C_v = C_e - \sum_r \alpha_r C^r (v_r + d_r/2) + \dots \quad (68)$$

のように $(v_r + d_r/2)$ の幂で展開できる。ここに α_r は振動回転定数と呼ばれており、2 種類の項から成立っている。その 1 つは $\boldsymbol{\mu}$ の展開のうち Q_r について 2 次の項を (63) 式の最初の関数 (調和振動の固有関数) で平均をとる (1 次摂動) ことから生ずる。他の 1 つは $\boldsymbol{\mu}$ の展開のうちの Q_r の 1 次の項を (63) 式の第 2 の項 (3 次の非調和項をふくむ項) を考慮して (すなわち 2 次摂動によって) えられる。したがってこの項は (60) 式の第 2 項 $\mathbf{a}_r$ と 3 次の非調和定数 ϕ_{rst} の積の形をしている。

(66)–(68) 式から回転定数は各振動状態で少しずつ異

った値をとることがわかる。また振動基底状態でもその回転定数 A_0, B_0, C_0 は平衡配置について計算される回転定数 A_e, B_e, C_e とゼロ点振動の寄与 $-\sum_r \alpha_r^A d_r/2, -\sum_r \alpha_r^B d_r/2, -\sum_r \alpha_r^C d_r/2$ だけ異なることに注目すべきである。このことから、平面分子ではすべての c_i 座標がゼロであるから、 $I_{cc}^{(e)} - I_{aa}^{(e)} - I_{bb}^{(e)} = 0$ であるが、 A_0, B_0, C_0 から計算された $I_{aa}^{(0)}, I_{bb}^{(0)}, I_{cc}^{(0)}$ を用いると

$$A_0 = I_{cc}^{(0)} - I_{bb}^{(0)} - I_{aa}^{(0)} \quad (69)$$

はわずかに小さな正の値をとる。 A_0 は慣性欠損と呼ばれる、その主要な原因は分子内振動に帰着される。

もう1つ一般的に見られる振動回転相互作用は遠心力歪効果である。この項はやはり μ テンソルの Q_r 依存性から生ずるが、この場合は Q_r の1次の項を調和振動子の波動関数〔(63)式の第1項〕を用いて2次摂動でとり扱ってえられる。したがって回転演算子は J の4乗に比例する。結果のみをあげておこう。

$$\text{直線形分子} \quad -DJJ^2(J+1)^2 \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \text{対称コマ分子} \quad & -DJJ^2(J+1)^2 - D_{JK}J(J+1)k^2 \\ & -D_Kk^4 \end{aligned} \quad (71)$$

$$(2 \text{ 重縮重振動励起状態のコリオリ項に対する遠心力補正項は } -\eta_J J(J+1)k_l - \eta_K k^3 l) \quad (72)$$

非対称コマ分子 5個の定数(大抵の場合 $A_J, A_{JK}, A_K, \delta_J, \delta_K$ で表わされる)で記述される。

これ以外に対称コマの縮重振動励起状態では、 l 型2重項($\Delta l = \pm 2, \Delta k = \pm 2$ の行列要素に基く)などの特異な現象が見られるが、詳細は省略する。

振動回転スペクトルの選択律、遷移確率は、固有関数が振動〔(63)式〕と回転〔 $|J, k, M_J\rangle$ または $|J, t\rangle$ 〕の積で表わされる限り、それぞれの運動についてえられた双極子モーメントの行列要素の積をとれば算出できる。すなわち振動と回転の固有関数を簡単のため $|V\rangle|R\rangle$ と書くと、必要な行列要素は

$$\langle V' | \langle R' | \mu_g \Phi_{Zg} | R \rangle | V \rangle = \langle V' | \mu_g | V \rangle \langle R' | \Phi_{Zg} | R \rangle \quad (73)$$

となり、 $\langle V' | \mu_g | V \rangle$ は (65) 式で与えられ、 $\langle R' | \Phi_{Zg} | R \rangle$ は Table I および 2.3, 2.4 の結果から計算される。

4. 分子分光法

この節では分子スペクトルの測定法と観測されたスペクトルの特徴をあげよう。

4.1 マイクロ波分光法²¹⁾

分子の回転スペクトルは、水素化物など非常に軽い分子の場合を除いて、大部分はマイクロ波分光法によって

測定されている。

マイクロ波の発生源としてはクライストロンと呼ばれる電子速度変調管が主流である。現在数 GHz から 200 GHz (1 GHz = 10^9 Hz) にわたる周波数領域で市販品を入手することができる。空洞共振器の大きさを変化させるかまたは反射電極にかかる電圧を変えて周波数を掃引する。前者は周波数を大きく変化させる時、後者は数10ないし 100 MHz の発振モード幅の中で周波数をくりかえし掃引したり変調したりする時用いる。出力は低周波領域で数W、ミリ波領域で mW 程度で、1本の管で数 GHz ないし 10 GHz 程度をカバーする。逆行波管(BWO*)も同様頻繁に用いられている。周波数はビーム電圧を変化させるだけで掃引でき、しかも発振域がクライストロンより広いので、コンピュータ制御分光器の光源として有用である。しかしクライストロンと比べると高価で寿命も一般に短く、またノイズレベルが高い。最高 600 GHz までの管が製造されている**。出力はクライストロンより大きく、ミリ波領域でも 2W 程度に達する。これらの電子管に対し、ガン発振器、インパットダイオード、YIG 発振器などの固体半導体素子が次第に広く用いられるようになってきた。このうちでもガン発振器は高圧電源を必要としないこともあってよく用いられている。現在 100 GHz くらいまでの素子が入手できる。出力はクライストロンよりやや低いが、分光には充分である。クライストロンなどの発振領域を拡大するために、Si 結晶と W 針(ホイスカー)の点接触を用いた非直線素子で倍周することが行われている。現在最高 1.1 THz に到達している。

光源にこれら発振器が使用できるのがマイクロ波分光法の最大の利点で、発振源のスペクトル純度はきわめて高く分散系は一切不要で、容易に高い分解能がえられる。欠点は広い波長領域を短時間に掃引するのが困難なことである。

検出器は Si 結晶と W 針の点接触を用いたもの、GaAs ショットキーバリア・ダイオード、またより短波長では遠赤外線用の InSb 光伝導検出器(液体 He 冷却)が用いられている。ジョセフソン素子は未だ研究段階にあるといってよいであろう。前出のソビエト製 BWO を用いたサブミリ波分光では、音響(opto-acoustic)検出²²⁾が用いられている。

マイクロ波の光子のエネルギーは小さいので、高い感度をえるには有効な変調法が不可欠である。上にも述べ

* BWO: backward wave oscillator

** ソビエトでは 1 THz (1 THz = 10^{12} Hz) を越す BWO が用いられている。

Fig. 4 シュタルク変調マイクロ波分光器のブロック図

たように、クライストロンなどのマイクロ波源は容易に周波数変調できるので、電源変調法が先ず用いられた。しかしマイクロ波は吸収セルの両端などインピーダンスの不斉合があると反射され、またその反射量がマイクロ波周波数とともに大きく変化するため、この変調法ではスペクトルのベースラインが著しく歪み、微弱な吸収を検出するのが困難である。最近ミニコンピュータの導入によってベースラインの歪の補正、信号積算などが手軽に行えるようになったこと、またミリ波など短波長域では以下に述べるシュタルク変調法より有利であることなどの理由で見なおされるようになってきた。

しかし大部分のマイクロ波分光器はシュタルク効果を利用した方式である。その典型的なブロック図をFig. 4に示す。吸収セルには断面が矩形の導波管が主に用いられ、シュタルク電場をかけるためにFig. 4に示されているように、テフロンなどの絶縁物で支持された電極が挿入されている。2.3, 2.4で述べたように大部分の回転遷移は2次のシュタルク効果を示すので、もし矩形波（半周期はゼロ電圧）状の電場をかけてやるとFig. 5に示されているように吸収は時間とともに変化する。そこでこの電場と周波数だけでなく位相も考慮した検出（位相検波 PSD）を行えば、Fig. 5のような吸収信号がえられる。変調周波数は数 kHz～100 kHz で、信号源の出力スペクトル、検出器の雑音特性などを考慮して選ぶ。この信号は検出器に入るマイクロ波のうちシュタルク電場に対して変化する部分だけを選択的にとり出すので、

Fig. 5 シュタルク効果とシュタルク変調

マイクロ波の反射などによるベースラインの歪を除去し、信号対雑音比 S/N を向上することができる。

シュタルク変調分光器の欠点は、シュタルクセルが温度変化によって破損しやすいこと（テフロンの熱膨脹係数が大きいことによる）、またすでに述べたようにミリ波の伝播特性が悪いことなどである。

4.2 赤外分光法

プリズムや回折格子を用いる分光器はすでに多数市販され、手軽な分析手段として広く使用されている。最近フーリエ分光器の性能が、ミニコンピュータの発達によって著しく向上した。この方法の詳細については玉懸²⁸⁾の解説にゆずるが、可動反射鏡の配置を He-Ne レーザ

Fig. 6 CD_3F ν_2 バンド R(7)~R(12) のフーリエ赤外スペクトル. (K' の帰属は R(11) に対してのみ示した.) (カナダ NRC, A.R.W. McKellar 博士により測定されたもの, ただし帰属は筆者が行った.) 吸収セルの長さ 15 cm, 試料圧 1 Torr.

ービームを基準としてマイクロコンピュータを用いて微調整することにより分解能 0.002 cm^{-1} に到達した市販品すらえられるようになっている。Fig. 6 はその分光器で測定されたフッ化メチル- d_3 (CD_3F) の振動回転スペクトルの一部である。線幅は大部分ドップラー効果に帰着される。

フーリエ分光法²⁸⁾の進歩によって分解能だけでなく、感度も向上された。とくに試料の条件を変えた時のスペクトルの変化が精密に測られるようになった点は特筆に値する。しかしより高い感度が必要な場合はレーザー分光法^{24, 25)}が用いられる。

赤外領域では、早くから CO ($5\sim 7\text{ }\mu\text{m}$), CO_2 ($9\sim 10\text{ }\mu\text{m}$), He-Ne レーザー ($3.39\text{ }\mu\text{m}$) 等の気体レーザーが開発され、分子分光に応用されてきた。しかしこれらの気体レーザーは発振線の波長が固定されているため、実際に分子のスペクトルを観測するには特別な工夫が必要である。(赤外レーザー分光法の最近の進歩については拙稿²⁵⁾を参照されたい)。

(a) レーザー・シュタルク分光法^{24, 25)}

シュタルク効果を利用して、分子の遷移周波数をレーザー周波数と一致させて共鳴吸収をえようという方法である。光源には CO_2 レーザーの他 N_2O レーザー ($10\sim 11\text{ }\mu\text{m}$) や CO レーザーが用いられている。シュタルクセルは平行平板型が多く、試料中の放電を防止するため電極の角は丸められている。試料によって異なるが、数 mTorr の試料圧で数十 kV/cm の電場までかけることができる。レーザー共振器内に吸収セルをおけば、感度をより一層向上したり、吸収の飽和から生ずるラムのくぼみ (ラムディップ) を観測することができる。これに反し共振器外におくときは多重反射セル (White 型, Fig. 7 参照) が用いられる。この方法は、振動基底状態のみでなく、励起状態における精密な電気的雙極子モーメントを与える。とくにマイクロ波やラジオ波との二重

共鳴法を用いれば 10^5 に達する精度がえられる。

(b) レーザー磁気共鳴 (LMR) 分光法²⁵⁾

電場の代りに磁場によってスペクトルを掃引する方法である。当然常磁性分子にのみ適用される。常磁性分子は反磁性分子よりはるかに少いが、化学反応の中間体として生成する遊離基 (フリーラジカル) などは常磁性のものが多い。事実 LMR は化学反応機構の追跡に用いられている。

$9\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ (CO_2 , N_2O レーザー), $5\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ (CO レーザー) の他に遠赤外領域でも測定が行われている。光源は初期においては H_2O , D_2O , HCN , DCN レーザーが用いられたが、最近では高出力 CO_2 レーザーで励起された分子 (CH_3OH , HCOOH , CH_2F_2 など) を発振媒質としたレーザーで置きかえられている。遠赤外領域では主として水素化物などの比較的軽い分子の純回転遷移が観測される。振動回転遷移より遷移モーメントが 1 桁大きいので、感度は 2 桁程大きい。

LMR 分光器の吸収セルはガラス管でよいので、化学的に活性な分子種の観測に有利である。磁場は電磁石によって発生する。最高 $10\sim 20\text{ kG}$ のものが用いられている。感度を向上するため数 kHz $\sim 100\text{ kHz}$ の磁場変調を行っている。

以上の波長固定レーザーを光源とした分光法に対し、最近ではようやく波長可変の光源が赤外領域でも開発され、分子分光に用いられるようになってきた。ここではそのうち代表的な 3 つの例をあげよう。

(c) 赤外半導体レーザー分光法²⁵⁾

Pb をふくむ 3 成分 (PbSnSe , PbSnTe , PbSSe , PbGeTe , PbCdS , PbGeS など) から成る p 型, n 型半導体を接合し、その界面を通して電流を流してやると、バンドギャップに対応した赤外光が界面に沿って放出される。レーザー素子 (1 辺の長さ $0.2\sim 0.3\text{ mm}$) の端面が反射鏡となり、素子自身がレーザー共振器を形成する。

Fig. 7 赤外半導体レーザー分光システムのブロック図。吸収セルは White 型の多重反射セルで、ゼーマン変調が用いられている。吸収セル内で 60 Hz AC 放電をおこし、短寿命分子が観測できるように工夫してある。

屈折率の温度変化が大きいことを利用して温度によって波長を変化させる。発振のしきい値は高く、15~70 K の範囲で使用する。電流によっても狭い波長範囲を掃引することができるので、スペクトルのくりかえし観測や周波数変調に用いられている。出力は 0.1 mW 程度である。一般に多モード発振するので、分光器により 1 本の発振線をえらび出す。偏光は不定で、モードによりまた発振波長により異なる。スペクトルの純度は 1 MHz 程度であるが、冷却用の冷凍機の機械的振動によるジッターが大きく、20~30 MHz に達することがある。安定化のため分子の吸収線にロックすることも行われている。

波長可変レーザーを光源とする分光法の問題点の 1 つは発振波長の精密測定である。赤外領域の屈折率は十分な精度で測定されていないので、 10^5 以上の精度での波長測定は真空中で行う必要がある。マイケルソン型の干渉計を用い、He-Ne レーザー 633 nm の波長を比較すれば $10^7 \sim 10^8$ の精度をえることができる。ただし赤外光と He-Ne 光の光路の調整は注意深く行わなければならない。より簡便な方法は、すでにフーリエ分光によってそのスペクトルの波長が精密に決定されている試料気体を標準として用いることである。Fig. 6 のスペクトルはその 1 例である。標準線の間の波長の補間にはエタロ

ンを使用する。Ge のブロックがしばしば使われるが、屈折率の温度変化が大きいので、石英など熱膨張係数の小さい材料の管の両端に Ge の凹面鏡をとりつけ、内部を真空にした共焦点形のエタロンの方が優れている。波長より周波数を測定する方がはるかに好ましいが、 CO_2 レーザー領域以外では実行はむづかしい。

マイクロ波分光器の場合と同様、光源周波数変調やシュタルクあるいはゼーマン変調が実際にとり入れられている。ゼーマン変調分光器のブロック図の 1 例を Fig. 7 に示す。

(d) カラーセンターレーザー分光法^{24, 25)}

アルカリハライドなどのイオン結晶中に作られた色中心は可視部に幅広い吸収をもつので、色素レーザーの色素と同じ様に結晶を共振器中におき、Ar や Kr イオンレーザーで励起することにより赤外光を発生させることができる。2~4 μm の赤外から近赤外部にわたって発振がえられており、出力は 30 mW 程度である。

このレーザーのもっとも大きな欠点はポンプ用レーザーの出力変動が赤外出力光の振幅、周波数変動に変換されることである。そのためこのレーザーを吸収分光法の光源として用いるとノイズが大きく高い S/N はえられない。幸い出力光は偏光しているので、偏光子を吸収セ

ルと検出器の間において、吸収のない時は検出器に赤外光が入らないよう偏光子を回転しておき、吸収に伴う偏光面の回転から吸収線を検出するという方法（偏光分光 polarisation spectroscopy）²⁶⁾ が用いられている。

(e) 差周波レーザー分光法²⁵⁾

色素レーザーと Ar イオンレーザーの出力を LiNbO₃ などの非直線素子で混合し、その差周波をとり出して光源とする分光法である。出力は数ないし 10 μ W 程度で低い、2~4 μ m を連続して掃引できる。カラーセンターより雑音レベルは低く、出力の低さを補ってほぼ同程度の感度がえられている。

4.3 スペクトル線の形状と強度^{27, 28)}

この節の終にスペクトル線の形と強さについて考察しておこう。マイクロ波および赤外領域においては自然放出の確率は小さく完全に無視することができる（マイクロ波では 10⁻⁵ Hz, 赤外部では 0.1~1 kHz 程度）。重要なのは衝突幅とドップラー幅である。

衝突幅は分子同志の衝突（より正確には分子間相互作用）によって回転準位間の遷移が誘起されることから生ずる。回転のエネルギーは小さいので回転遷移は衝突の度毎におけると考えて差支えない。このことを量子力学的不確定性原理に照らして考えると、各回転準位はほぼ衝突回数の逆数に等しい幅（不確定性）をもつことになる。これが衝突幅または圧力幅である。その大きさはほぼ試料の圧力に比例する。当然有極性分子など衝突断面積の大きい分子は大きい衝突幅をもつ。典型的な値は 10 MHz/Torr である。Van Vleck と Weisskopf²⁹⁾ によって示されているように、衝突幅が支配的であるときは吸収線の形状 $f(\nu-\nu_0)$ は Lorentz 型となる。

$$f(\nu-\nu_0) = (\Delta\nu_c/\pi) \{ [(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu_c)^2]^{-1} + [(\nu+\nu_0)^2 + (\Delta\nu_c)^2]^{-1} \}. \quad (74)$$

大抵の場合衝突幅 $\Delta\nu_c$ （半値半幅）は遷移周波数 ν_0 よりずっと小さいので、(74) 式の { } の中の第 2 項は省略できる。すなわち

$$f(\nu-\nu_0) = (\Delta\nu_c/\pi) / [(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu_c)^2] \quad (75)$$

である。衝突は試料中の分子すべてについて同様におこるので、衝突幅は均一幅の一種でありその代表例にあげられている。なお容器の壁との衝突による幅も本質的には衝突幅と同じである。

もう一つの重要な幅はドップラー効果によるもので、ドップラー幅と呼ばれている。Maxwell-Boltzmann の気体運動論から容易に想像されるように、ドップラー効果が支配的である時は吸収線の形状はガウス型となる。

すなわち

$$f(\nu-\nu_0) = (\ln 2/\pi \Delta\nu_D)^{1/2} \exp \{ -(\ln 2)[(\nu-\nu_0)/\Delta\nu_D]^2 \} \quad (76)$$

である。ここに $\Delta\nu_D$ はドップラー幅（半値半幅）である。ドップラー効果は光（電波）に対する分子の速度の大きさによって決められるので、試料中の分子について一様ではなく、したがってスペクトルに幅が出てくるのである。このことからドップラー幅は不均一幅と呼ばれ、その代表例にあげられている。 $\Delta\nu_D$ は

$$\Delta\nu_D = 3.581 \times 10^{-7} (T/M)^{1/2} \nu_0 \quad (77)$$

で与えられる^{3a)}。ここに T は絶対温度、 M は分子量である。 $T=300$ K, $M=30$ の場合、マイクロ波領域 ($\nu_0=1$ cm⁻¹) では $\Delta\nu_D=19$ kHz, 赤外領域 (1000 cm⁻¹) では 19 MHz となる。試料圧 10 mTorr では衝突幅は約 0.1 MHz であるので、ドップラー幅は遠赤外領域で衝突幅と同程度になる。ドップラー幅はラムデュープなどの非線型効果、二重共鳴、あるいは分子線の手法などを用いることによって取除くことができる。

吸収係数 $\alpha(\nu)$ は

$$I(\nu) = I_0 \exp [-\alpha(\nu)l] \quad (78)$$

で定義される。ここに I_0 , $I(\nu)$ は入射前および試料中を l だけ進んだ後の光の強度を表わす。 $\alpha(\nu)$ は

$$\alpha(\nu) = Sf(\nu-\nu_0) \quad (79)$$

$$S = [8\pi^3 Nf/3hc] \langle i|\mu|f \rangle^2 \nu [1 - e^{-h\nu_0/kT}] \quad (80)$$

で与えられる。ここに N は単位体積中の分子の数、 f はそのうち遷移の下の状態 i にいる割合、 $\langle i|\mu|f \rangle$ は $i \rightarrow f$ の遷移モーメントを表わす。最後の因子 $[1 - e^{-h\nu_0/kT}]$ は遷移の下 (i) と上 (f) の分子数の差に比例することからわかるように、誘導放出の効果を表わしている。マイクロ波領域では $h\nu_0 \ll kT$ であるから

$$S = [8\pi^3 Nf/3ckT] \langle i|\mu|f \rangle^2 \nu^2 \quad (81)$$

と書くことができる。マイクロ波分光ではピーク強度

$$\alpha(\nu_0) = [8\pi^3 Nf/3ckT] \langle i|\mu|f \rangle^2 \nu_0^2 / \Delta\nu_c \quad (82)$$

赤外領域では積分強度

$$\int \alpha(\nu) d\nu \cong [8\pi^3 Nf/3hc] \langle i|\mu|f \rangle^2 \nu_0 [1 - e^{-h\nu_0/kT}] \quad (83)$$

を測定することが多い。

5. 分子分光法の最近の進歩と将来の発展

本稿は分子分光学の中でも質の高い高分解能分光法

(マイクロ波および赤外領域)を念頭におきながらその基礎を論じた。長い歴史をもつ分野ではあるが、レーザーの導入など多くの技術的改良の上に着実な進歩が積重ねられている。最近も (a) 電波天文学, 赤外天文学による星間分子の検出, 同定, (b) 不安定分子, 遊離基, 分子イオンの検出, 同定, 精密分子構造, (c) 高励起振動状態の観測, (d) 無極性分子の回転スペクトルの検出などの問題について画期的ともいえる寄与をし, またしつつある。本稿では紙数の都合で論ずることができなかったが、レーザーを用いた非線型現象の観測, レーザーとマイクロ波, ラジオ波, またレーザー同志の二重共鳴分光法の開発と応用²⁵⁾, 非直線素子を用いたサイドバンドの発生と応用など, 本稿でとり扱った単純な1光子吸収分光法ではえられない新しいまた詳細な情報も数多くえられている。

将来の発展を予測することはどのような問題についてもきわめて困難であるが, 高分解能分光法の今後について期待されるのは (1) 遠赤外部における波長可変光源の開発, (2) 赤外レーザーの性能向上, (3) 近赤外波長可変光源の開発, (4) 時間依存現象に対する高分解能分光法の応用, (5) 高感度分光法の開発などであろう。

(1) についての最近の新しい試みの1つは, 2台の CO₂ レーザーの差周波 (遠赤外光) を金属-絶縁物-金属 (MIM) 素子によって発生させることである。現在数分の 1 μ W の出力がえられている。(2) については半導体レーザーの改良が着実に進められている。(3) ではカラーセンターレーザーが有望で, 色素レーザーと赤外半導体レーザーの間の波長ギャップはほとんど埋められようとしている。(4) は今後注目を集める動向で, (5) に対する努力とともに分子分光学の進むべき1つの重要な方向であろう。

文 献

- 1) L. I. Schiff (井上健次): 量子力学上・下, 吉岡, 1955年, 第XI章40 (p. 341) 参照.
- 2) 日本化学会編: 化学の原典 2, 東大出版, 1975年, p. 1 参照.
- 3) 尾中龍猛: 分光研究 33, 41(1a)および(1b) (1984).
- 4) 齋藤修二, 広田栄治: 分光研究 33, No. 4 (1984).
- 5) 角運動量の詳細については, やや専門的になるが,

- D. M. Brink and G. R. Satchler: *Angular Momentum*, Clarendon Press, Oxford, 1968年; A. R. Edmonds: *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, Princeton, 1974年など参照.
- 6) 交換関係については, 例えば文献 1) p. 157 参照.
 - 7) 波動関数は通常 ψ_{J,k,M_J} のように表わすが, 行列要素を表わす都合上 $|J, k, M_J\rangle$ の記号が用いられることが多い.
 - 8) 例えば文献 1) p. 167 の L, L^* は昇降演算子の1例で, 量子数を1だけ上下する演算子である. (英語名は ladder operator)
 - 9) 文献 1) p. 150 以下参照.
 - 10) 例えば文献 3) Brink and Sachler, p. 29 参照.
 - 11) 量子力学における群論については, 例えば, 小谷正雄編: 分子科学と量子力学, 共立, 1966年, 第6章参照.
 - 12) エネルギー準位の間の非交叉則(non-crossing rule)についてはランダウ・リフシッツ (好村滋洋, 井上健男訳): 量子力学 2, 東京図書, 1970 年, p. 334 参照.
 - 13) E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys. 3, 276 (1935); 6, 740 (1938).
 - 14) W. Gordy and R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, 1969年, Chap. 10 など参照.
 - 15) 文献 14) Chap. 11 参照.
 - 16) 森野米三編: 分子の構造, 共立, 1967年, 第2章.
 - 17) 長倉三郎他編: 現代化学, 1. 化学と量子論, 岩波, 1979年, 第5章.
 - 18) 日本化学会編: 新実験化学講座, 17. 物質の構造と物性, 丸善, 1975年, p. 36, 73 参照.
 - 19) Y. Morino and S. Saito: J. Mol. Spectrosc. 19, 435 (1966).
 - 20) H. H. Blau, Jr., and H. H. Nielsen: J. Mol. Spectrosc. 1, 124 (1951).
 - 21) 文献 14) 参照.
 - 22) 霜田光一編: レーザー分光, 学会出版センター, 1982年, p. 15.
 - 23) 玉懸敬悦: 分光研究 27, 405 (1978).
 - 24) 文献 22) p. 1 および p. 38.
 - 25) 広田栄治: 分光研究 28, 187 (1979).
 - 26) 文献 22) p. 27.
 - 27) 文献 14) Chap. 3.
 - 28) K. N. Rao 編: *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Vol. II. Academic Press, 1976年, Chap. 4.
 - 29) J. H. Van Vleck and V. F. Weisskopf: Revs. Mod. Phys. 17, 227 (1945).