

## 2. 分子分光の基礎

菱川 明栄

(分子科学研究所)

### Introduction to Molecular Spectroscopy

HISHIKAWA Akiyoshi

*Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, Okazaki 444-8585, Japan*

(Received 13 July 2004)

The structures of rotational and vibrational energy levels and the term symbols to classify different electronic states are described for diatomic molecules. Different classes of parity, (+/-), (e/f) and (s/a), associated with each rovibronic level are discussed. The transition probability, the Franck-Condon factors, the Hönl-London factors and the transition moments of electronic transitions and their selection rules are described.

#### Keywords:

molecular spectroscopy, diatomic molecule, symmetry, parity, selection rule, Franck-Condon factor, Hönl-London factor, transition moment

### 2.1 はじめに一分子の運動とボルンオッペンハイマー近似

分子がどのような状態にあるかを理解するためには、電子と原子核（振動、回転）の運動を考える必要がある。このうち電子運動に対応したスペクトルは可視から真空紫外領域（1–10 eV）に、振動運動と回転運動に対応したスペクトルはそれぞれ主に赤外領域（~0.1 eV）およびマイクロ波領域（~0.001 eV）に観測される。スペクトルが観測される波長域の違いはそれぞれの運動に必要な時間スケールの違いを反映しており、回転および振動運動が1–10 ps および10–100 fs でおこるのに対して、電子の運動は0.1–1 fs 程度の時間スケールでおこる。原子核は電子に比べて数千倍も重いいため分子振動・回転は電子の運動に比べて十分遅くなり、このため電子は核の位置の変化に対して瞬時に追従することができる。このことを利用すれば、分子を構成するすべての粒子に対する Schrödinger 方程式を直接解く代わりに、まず核の位置を固定して電子の量子状態を求め、これによって決定したポテンシャルにおける核の運動を考えればよいことになる。このような近似は断熱近似あるいは Born-Oppenheimer (BO) 近似と呼ばれる。この解説では2原子分子を例にとってスペクトルが分子のどのような運動を反映しているか、あるいはスペクトルから分子がおかれた状態についての情報をどのように読み出すかについて解説する。ここで取り扱わなかった多原子分子のエネルギー準位およびスペクトルについての解説は文献[1-5]を参照されたい。

### 2.2 2原子分子の振動回転状態

BO 近似のもとでは2原子分子の全波動関数は電子状態 (el), 振動 (vib) および回転状態 (rot) に対応する波動関数の積  $\Psi = \psi_{\text{el}}(\psi_{\text{vib}}/r)\psi_{\text{rot}}$  として表すことができる（後のために核間距離  $r$  で除した形にした）。回転波動関数  $\psi_{\text{rot}}$  は Schrödinger 方程式、

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_{\text{rot}} = E_{\text{rot}} \psi_{\text{rot}} \quad (1)$$

を満たす。ここで  $(r, \theta, \varphi)$  は2つの核の相対位置を表す極座標、 $\mu$  は換算質量である。左辺かっこ内は角運動量演算子  $J$  を用いて  $-J^2/\hbar^2$  とかけることから、その固有値および固有関数は、

$$E_{\text{rot}} = \hbar^2 J(J+1)/2\mu r^2, \quad (2)$$

$$\psi_{\text{rot}} = |JM\rangle = Y_{JM}(\theta, \varphi), \quad (3)$$

となるのがわかる。ここで、 $Y_{JM}(\theta, \varphi)$  は球面調和関数、 $J = 0, 1, 2, \dots$ ,  $M = -J, -J+1, \dots, J$  である。一方、振動波動関数  $\psi_{\text{vib}}$  の満たすべき Schrödinger 方程式は、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d}{dr} \right)^2 + V(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \right] \psi_{\text{vib}} = E \psi_{\text{vib}} \quad (4)$$

となる。ここで左辺第3項は分子回転による遠心力ポテンシャルを表す。また、ポテンシャル  $V(r)$  は核間距離  $r$  を固定して解いた電子の Schrödinger 方程式の固有値であり、電子の運動を分離して得られることから断熱ポテンシャル

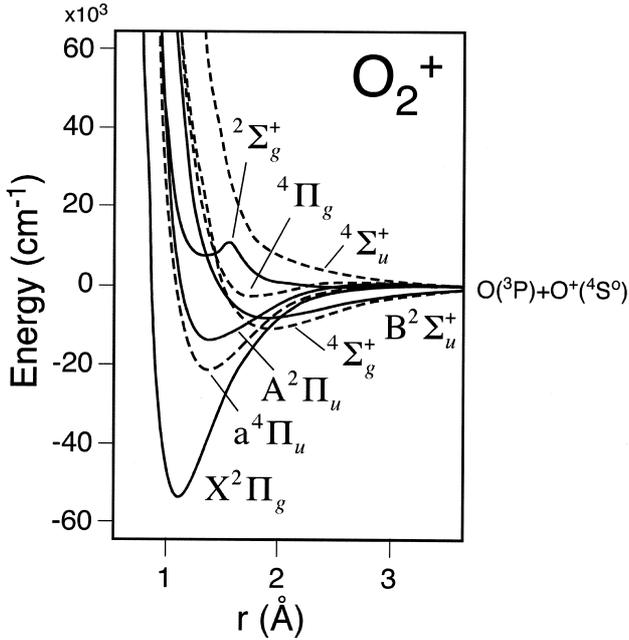


Fig. 1 Potential energy curves of  $O_2^+$  correlated to the  $O(^3P) + O(^4S^0)$  asymptote taken from Ref.[6]. The doublet and quartet states are shown with solid and dashed lines, respectively. The sextet states,  ${}^6\Sigma_g^+$ ,  ${}^6\Sigma_u^+$ ,  ${}^6\Pi_g$ ,  ${}^6\Pi_u$ , are not shown.

と呼ばれる。一例として  $O_2^+$  の断熱ポテンシャル [6] を Fig. 1 に示す。

### 2.2.1 回転準位構造と純回転スペクトル

慣習として分光学ではエネルギーを表す単位として波数単位  $cm^{-1}$  がよく用いられる<sup>1</sup>。この場合回転準位のエネルギーは式 (2) の代わりに、

$$F(J) = BJ(J+1), \quad (5)$$

と表現される。 $B$  は回転定数と呼ばれ慣性モーメント  $I = \mu r^2$  と次のような関係がある

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}. \quad (6)$$

ただし  $c$  は光速 ( $c = 2.99792458 \times 10^{10} cm/s$ ) である。原子質量単位 (amu) およびオングストローム単位 (Å) を用いて慣性モーメントを表したとき、回転定数は  $B[cm^{-1}] = 16.8576314/I[amu\text{Å}^2]$  となり、これを用いて実験で決定した回転定数から分子の構造を決定することができる [1]。2つの回転準位 ( $J', M'$ ) と ( $J'', M''$ ) 間<sup>2</sup>の遷移強度は、遷移双極子モーメント  $\langle J'M' | \mu_e | J''M'' \rangle$  の2乗に比例し、これが零でない値を持つための条件から純回転遷移の選択則、

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1 \quad (7)$$

が得られる。ここで  $\mu_e$  は電気双極子モーメントである。この選択則  $\Delta J = \pm 1$  から回転遷移の周波数を以下のように導くことができる。

$$\nu_{J+1 \leftarrow J} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1). \quad (8)$$

例えば回転定数  $B = 1.92252 cm^{-1}$  をもつ一酸化炭素  $^{12}C^{16}O$  に対しては、マイクロ波領域の周波数  $\nu = 115271 MHz$  ( $3.84504 cm^{-1}$ ) に  $J = 1 \leftarrow J = 0$  の遷移が観測される。ただし  $N_2$  や  $H_2$  のように対称な分子の場合、永久双極子モーメントを持たない ( $\mu_e = 0$ ) ため遷移モーメントが零となり、電気双極子による純回転遷移は観測されない。一方、 $O_2$  などのスピンを持つ分子においては磁気双極子遷移による弱い回転遷移が観測される。また HD のような分子においては、重心と電荷分布中心のずれによって生じた弱い電気双極子による遷移が見られる。

現実の分子は剛体ではないため、回転準位のエネルギーには回転による遠心力ひずみが生じる。非剛体回転子の回転準位エネルギーは、

$$F(J) \cong BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2, \quad (9)$$

と近似的に表すことができる。ここで  $D$  は遠心力ひずみ定数である。

### 2.2.2 振動準位構造と振動スペクトル

振動の Schrödinger 方程式 (式 (4)) において遠心力ポテンシャルを無視し ( $J = 0$ )、平衡核間距離  $r = r_e$  まわりの調和振動子ポテンシャル  $V(r) = k(r - r_e)^2/2$  を考えた場合、その固有エネルギーは  $cm^{-1}$  単位で以下のように与えられる。

$$G(v) = \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$

ここで、 $\omega = (k/\mu)^{1/2}/(2\pi c)$ 、である。

一般に分子の核間ポテンシャルを近似する関数として Morse ポテンシャル

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (11)$$

が用いられる。この関数は調和振動子ポテンシャルとは異なり、核間距離  $r$  が大きくなるにつれて解離極限  $V(r) = D_e$  に漸近するという性質を持つ (Fig. 1 参照)。Morse ポテンシャルに対しては遠心力ポテンシャルを考慮したうえで、Schrödinger 方程式を解析的に解くことができる [7]。この場合振動回転エネルギーは以下のように与えられる。

$$E = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e [J(J+1)] - D_e [J(J+1)]^2 - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) [J(J+1)] \quad (12)$$

より一般的な核間ポテンシャル  $V(r)$  に対する振動回転子のエネルギー準位  $E_{vj}$  は、Dunham の展開式

$$E_{vj} = \sum_{jk} Y_{jk} \left( v + \frac{1}{2} \right)^j [J(J+1)]^k, \quad (13)$$

1 同じエネルギーをもつ電磁波が真空中で示す単位長さ (1 cm) あたりの波の数に相当。  $1 cm^{-1} = 1.239841 \times 10^{-4} eV$ 。

2 分光学の慣習で、上準位はプライム ('), 下準位はダブルプライム (") をつけて表す。

あるいは

$$E_{vj} = G(v) + F_v(J), \quad (14)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + \dots, \quad (15)$$

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots, \quad (16)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots, \quad (17)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots, \quad (18)$$

を用いて表すのが一般的である。ただし、 $Y_{jk}$  は Dunham の展開係数である。

同じ電子状態における振動準位間の遷移強度は、純回転遷移の場合と同様に電気双極子遷移モーメント  $R = \langle v' | \mu_e | v'' \rangle$  の2乗に比例し、これが零でない値を持つための条件から選択則が導かれる。ここで、 $|v\rangle$  は振動準位  $v$  の振動波動関数を表す。N<sub>2</sub> のような同核2原子分子においては双極子モーメント  $\mu_e$  は零となるため、電気双極子振動遷移は観測されない。調和振動子ポテンシャルをもつ異核2原子分子に対しては振動遷移の選択則として

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1, \quad (19)$$

が得られ<sup>2</sup>、式(10)から振動遷移の周波数として

$$\nu_{v+1 \leftarrow v} = G(v+1) - G(v) = \omega, \quad (20)$$

が導かれる。2原子分子における振動遷移は通常同時に選択則  $\Delta J = \pm 1$  を満たす回転遷移を伴う ( $\Lambda \neq 0$  である電子状態 (次節参照) においては  $\Delta J = 0$  を満たす弱い遷移が観測される)。

## 2.3 2原子分子の電子状態

### 2.3.1 電子状態の分類—角運動量と項記号

原子における電子の運動は高い対称性 ( $K_h$ ) をもつ球対称静電場において起こり、その結果電子スピンの無視できる場合にはそれぞれの電子の持つ軌道角運動量  $L$  はよい保存量となる。一方で2原子分子では対称性が軸対称 ( $C_{\infty v}, D_{\infty h}$ ) に低下するため軌道角運動量の軸方向への射影成分  $M_L$  だけがよい運動の定数となる。このことは分子軸方向への静電場によって軸周りの角運動量  $L$  の歳差運動が起こることに対応しており (Fig. 2(a)), 静電場内のシュタルク効果の類推からわかるように、そのエネルギーはその量子数  $M_L (= -L, -L+1, \dots, L)$  の大きさ  $\Lambda = |M_L|$  にのみ依存し符号によらない。分子内の静電場は極めて大きいので、異なる  $\Lambda (= 0, 1, 2, \dots, L)$  に対応する状態はそれぞれエネルギー的に独立した電子状態となり、 $\Lambda (= 0, 1, 2, 3, \dots)$  に対してギリシャ文字  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  を用いて状態を記述する。 $M_L$  がその向きに応じて2つの値  $M_L = +\Lambda, -\Lambda$  をとることから、(回転していない分子においては)  $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  状態は2重に縮退していることが分かる。 $\Sigma$  状態は  $\Lambda = 0$  なので縮退していない。

原子の場合と同様、それぞれの電子が持つスピン角運動

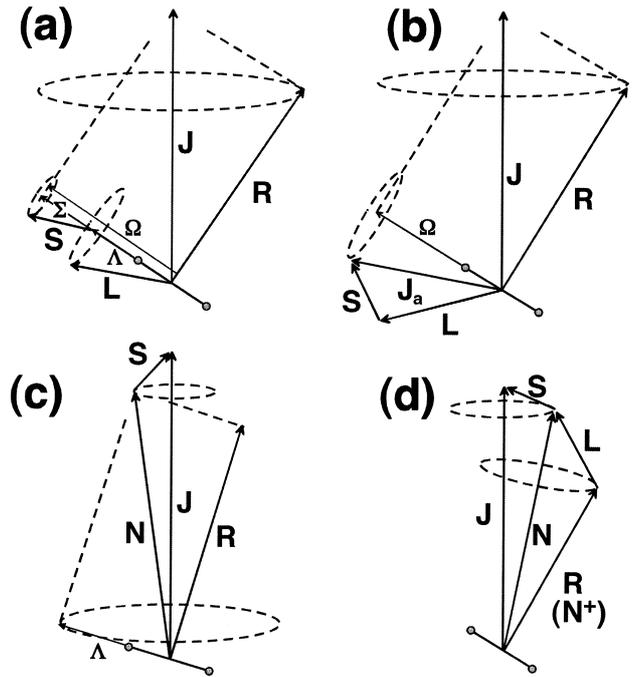


Fig. 2 Hund's coupling cases (a), (b), (c), (d) (see text). Note that angular momentum  $N^+$  representing the total angular momentum of the ion core is often used instead of  $R$ , for Rydberg states.

量は合成スピン角運動量  $S$  をつくり、対応する量子数  $S$  は電子の数が奇数か偶数かによって半整数または整数となる。 $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  電子状態 ( $\Lambda \neq 0$ ) においては、電子の軌道運動に伴って分子軸方向に磁場が発生するため、合成スピン角運動量は軸周りに歳差運動をする (Fig. 2(a)). 分子軸方向への射影成分の大きさは量子数  $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S$  を用いて表される。電子スピンの電場の影響を受けないため、分子回転がない場合 (状態) においては合成スピン角運動量の分子軸方向への結合は起こらない。

Fig. 2(a)に示されているように全角運動量  $J$  の分子軸への射影成分  $\Omega$  の大きさは2つの量子数の代数和  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  となり  $\Sigma$  がとりうる値の数から状態が  $2S+1$  重に縮退していることが分かる。原子の場合 ( $^{2S+1}L_J$ ) にならって2原子分子の電子状態はスピン多重度  $2S+1$  を左上に、 $\Omega$  を右下に書いた項記号  $^{2S+1}\Lambda_\Omega$  を用いて表される。たとえば、 $\Lambda = 1, S = 1$  の場合には、 $^3\Pi_0, ^3\Pi_1, ^3\Pi_2$  の3つの状態が存在する。

### 2.3.2 分子対称性と電子状態

非縮重  $\Sigma$  状態 ( $\Lambda = 0$ ) の場合は、分子軸を含む平面についての鏡映反転操作 ( $\sigma_v$ ) による電子波動関数の符号変化の有無に応じて、 $\Sigma^+$  状態または  $\Sigma^-$  状態が現れる。縮重した電子状態 ( $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$ ) においては、この  $\sigma_v$  反転操作に対して常にこの2つの対称性を持つ状態が存在するため、通常+及び-の記号は省略される。さらに  $O_h$  などの同核2原子分子においては、分子中心についての反転操作 (i) に対する電子波動関数の符号変化の有無に応じて、それぞれ gerade および ungerade 対称性を持つ状態が現れ、それぞれ分光記号の右下に g あるいは u をつけて、 $\Pi_g, \Pi_u$  のように表記する。

また、最も低いエネルギーを持つ電子基底状態は分光記号に  $X$  をつけて他の準位と区別する。基底状態と同じスピン多重度を持つ電子励起状態は原則として<sup>3</sup>、エネルギーの低い順に  $A, B, C, \dots$  を、異なるスピン多重度を持つ電子励起状態は  $a, b, c, \dots$  を付して表す。上であげた  $O_2^+$  の場合、基底状態は  $X^2\Pi_g$ 、励起状態は  $A^2\Pi_u$ ,  $B^3\Sigma_u^+$ ,  $a^4\Pi_u$ , などとなる (Fig. 1)。

### 2.3.3 回転微細構造

#### (1) 角運動量の結合—Hundの結合形式

上で示したように2原子分子においては、分子回転角運動量 ( $R$ ) と電子軌道角運動量 ( $L$ )、電子スピン ( $S$ ) の3つの角運動量が存在し (簡単のため核スピン ( $I$ ) を無視する)、これらがどのように結合するかによって回転準位の構造が決まる。この結合の仕方はHundの結合形式と呼ばれる4つの形式に分類することができ、これによって回転準位構造を直感的に理解できるようになる。すでに Fig. 2(a) で示した結合の仕方は case (a) と呼ばれる形式で、 $J, S, \Omega, \Lambda, \Sigma$  がよい量子数である。この場合、すべてのスピン軌道状態 (たとえば  $^2\Pi_{1/2}$ ,  $^2\Pi_{3/2}$ ) の回転準位エネルギーは同じ回転定数を用いて、 $E = BJ(J+1)$  となる。スピン-軌道結合が小さい場合には、分子軸には  $L$  だけが結合し、その射影成分  $\Lambda$  と  $R$  との結合によって生成した角運動量  $N$  に対して  $S$  が結合する (case (b))。この場合  $J, S, N, \Lambda$  がよい量子数となり、回転準位  $E = BN(N+1)$  が  $2S+1$  準位に分裂した構造となる。一方でスピン-軌道結合が極めて大きい場合、 $J_a = L + S$  が分子軸に結合し、その射影成分  $\Omega$  と  $R$  との結合によって全角運動量  $J$  が与えられる (case (c))。この場合よい量子数は  $J$  と  $\Omega$  だけである。Rydberg 状態などのように分子軸への  $L$  の結合が極めて弱い場合は case (d) に分類される。

#### (2) 角運動量の分離 (uncoupling)

Hundの結合形式はあくまでもある極限でのみ成立する近似的な描像なので、現実の分子はこれらの結合形式のどれかに厳密に当てはまるわけではない。たとえば case (a) の例としてあげた  $^2\Pi$  状態の回転構造は  $J$  が大きくなるにつれて、case (b) に移行することが知られている。この現象は、分子回転の増大に伴って  $S$  と分子軸との結合が解けること ( $S$ -uncoupling とよばれる) に由来している。また、この  $^2\Pi$  状態のように  $\Lambda \neq 0$  である電子状態においては  $\pm\Lambda$  に対応する2つの状態が縮重して存在しているが、分子回転によってこの縮重がとけて  $\Lambda$  型2重項とよばれる微細な準位分裂がそれぞれの  $J$  について観測される。これは分子回転が速くなるに従って電子が核の運動に追従できなくなり、これによって  $L$  と分子軸との結合が解け ( $L$ -uncoupling)、異なる  $\Lambda$  を持つ電子状態間の混合が起きる

ためと理解することができる。

#### (3) パリティ

ある電子状態における振動回転準位の波動関数  $\Psi$  は空間固定座標系における反転操作 ( $X, Y, Z$ )  $\rightarrow$  ( $-X, -Y, -Z$ ) の演算子  $E^*$  に対して  $E^*\Psi = \pm\Psi$  をみたす。この反転操作に対する対称性は (全) パリティとよばれ、記号  $+$  または  $-$  で表される。このパリティは回転波動関数  $\psi_r = Y_{JM}(\theta, \varphi)$  の対称性を反映して回転量子数  $J$  ごとに符号が反転するので、この因子を除いた  $e/f$  パリティ<sup>4</sup> が代わりによく用いられる<sup>5</sup>。例えば  $^1\Sigma^+$  状態ではすべての回転準位は  $e$  パリティを、 $^1\Sigma^-$  状態ではすべて  $f$  パリティを持つ。2重に縮退した  $^1\Pi$  状態ではそれぞれの  $J$  に対して  $e$  および  $f$  パリティを持った2つの準位が存在 (Fig. 3 参照) する。摂動に対する選択則は  $e \leftrightarrow e$ ,  $f \leftrightarrow f$  なので [8, 9],  $^1\Sigma^+$  状態と相互作用 ( $L$ -uncoupling) している場合  $e$  パリティを持つ準位だけがエネルギーシフトを受ける。これが  $\Lambda$  型2重項の原因である。シフトの方向は摂動を与える  $^1\Sigma^+$  状態の振動回転準位とのエネルギー関係で決定される [10]。

より高い対称性を持つ同核2原子分子では上記のパリティに加えて  $s/a$  パリティが用いられ、 $+$  パリティを持つ回転準位は  $g$  対称性電子状態では  $s$  パリティを、 $u$  対称性電子状態では  $a$  パリティを持つ。逆に  $-$  パリティを持つ回転準位は  $g$  対称性電子状態では  $a$  パリティ、 $u$  対称性電子状態では  $s$  パリティとなる。一方で、核スピン波動関数は2つの核の交換に対して対称なもの ( $\psi_{\text{nuc}}^s$ ) と反対称なもの ( $\psi_{\text{nuc}}^a$ ) に分類され、その統計重率の比は  $g_{\text{nuc}}^s : g_{\text{nuc}}^a = (I+1) : I$  となることが知られている。ここで  $I$  は核スピン量子数である。原子核がフェルミオンの場合 ( $I = 1/2, 3/2, \dots$ ) 全波動関数  $\Psi\psi_{\text{nuc}}$  が2つの核の交換に対して反対称でなければならない ( $\Psi^s\psi_{\text{nuc}}^a$  または  $\Psi^a\psi_{\text{nuc}}^s$ ) ので、 $s$  パリティおよび  $a$  パリティ回転準位の統計重率の比は  $g^s : g^a = I : (I+1)$  となる。一方ボゾンの場合 ( $I = 0, 1, 2, \dots$ ) 全波動関数は対称なので ( $\Psi^s\psi_{\text{nuc}}^s$  または  $\Psi^a\psi_{\text{nuc}}^a$ )、統計重率の比は  $g^s : g^a = (I+1) : I$  となる。例えば  $^{16}O_2$  分子のように核スピン  $I = 0$  の場合、 $g^s : g^a = 1 : 0$  となるので、 $s$  パリティ回転準位だけがポピュレーションを持ち、 $a$  パリティ回転準位からの遷移は観測されない。

## 2.4 電子遷移

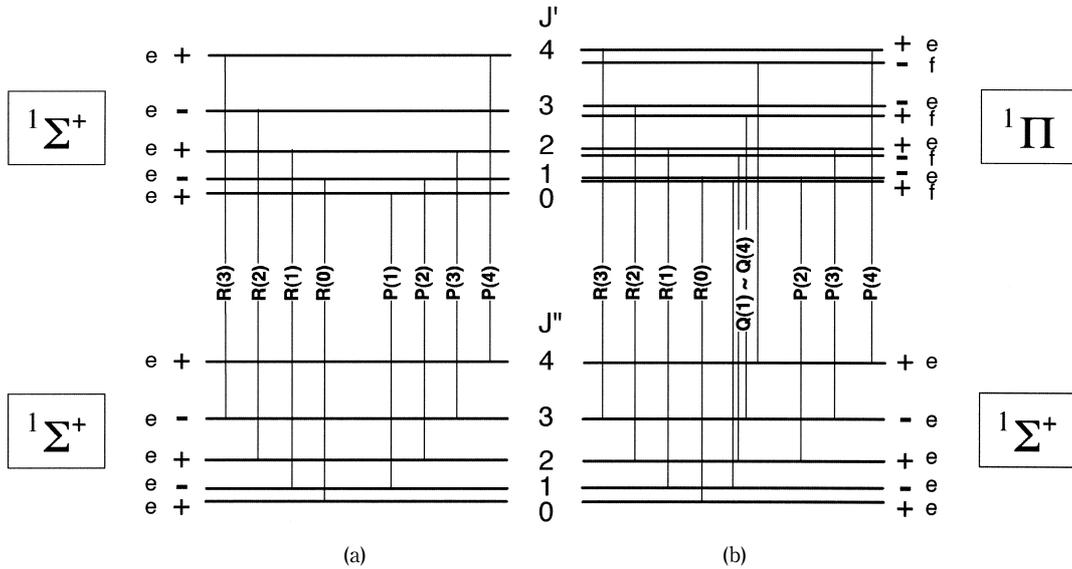
### 2.4.1 選択則

電子状態間の遷移 ( $n' \leftrightarrow n''$ ) は一般に振動回転状態の変化 ( $v', J' \leftrightarrow v'', J''$ ) を伴う<sup>2</sup>。電気双極子遷移の選択則は、原子の場合と同様に遷移モーメントが零でない条件から導く

3 励起状態観測の歴史的な経緯によるので、この規則は必ずしも厳密ではない。ラベルが付けられていない状態も存在する。また文献によってラベルが異なることもあるので注意。

4  $J$  が整数の場合、全パリティが  $+(-1)^J$  のものを  $e$  パリティ、 $-(-1)^J$  のものを  $f$  パリティとする。 $J$  が半整数の場合、全パリティが  $+(-1)^{J-1/2}$ ,  $-(-1)^{J-1/2}$  のものをそれぞれ  $e$ ,  $f$  パリティとする。

5 古い文献では Mulliken や Herzberg によって導入された  $c/d$  パリティが用いられているが、ルールが複雑であったり、適応範囲を拡張させた場合の定義が研究者によって統一されていないなどの理由で用いられなくなった。詳しくは文献 [8] を参照のこと。Herzberg の  $c/d$  パリティは1重項状態の場合、 $e/f$  パリティに対応する。


 Fig. 3 Rotational structures for (a)  $1\Sigma^+ - 1\Sigma^+$ , (b)  $1\Pi - 1\Sigma^+$  electronic transitions.

ことができる [11-13].

- (1) 回転:  $\Delta J = J' - J'' = -1, 0, +1$ . 対応する遷移をそれぞれ P 枝 (branch), Q 枝, R 枝とよぶ. ただし  $J = 0 \leftrightarrow J = 0$  は禁制.
- (2) パリティ:  $+ \leftrightarrow -$ , Q 枝の場合  $e \leftrightarrow f$ , P, R 枝の場合  $e \leftrightarrow e$ ,  $f \leftrightarrow f$ , 同核 2 原子分子の場合はさらに  $a \leftrightarrow a$ ,  $s \leftrightarrow s$
- (3) 電子状態:  $g \leftrightarrow u$ .
  - case (a) :  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ ,  $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ ,  $\Delta \Sigma = 0$ ,  $\Delta \Omega = 0, \pm 1$  (ただし  $\Delta J = 0$  に対して  $\Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0$  は禁制)
  - case (b) :  $\Delta N = 0, \pm 1$ , (ただし  $\Delta N = 0$  に対して  $\Lambda = 0 \leftrightarrow \Lambda = 0$  は禁制),  $\Delta S = 0, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Delta \Sigma = 0$ ,
  - case (c) :  $\Delta \Omega = 0, \pm 1$  (ただし  $\Delta J = 0$  に対して  $\Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0$  は禁制),  $\Omega = 0^+ \leftrightarrow \Omega = 0^+, \Omega = 0^- \leftrightarrow \Omega = 0^-$
  - case (d) :  $\Delta L = 0, \pm 1$ ,  $\Delta R = 0$

#### 2.4.2 遷移確率とスペクトル強度

電子遷移に伴う線強度 (line strength) は BO 近似のもとでは以下のように書くことができる.

$$s_{J',J''} = |\langle v' | R_e(r) | v'' \rangle|^2 S_{J',J''}. \quad (21)$$

ここで,  $R_e = \langle n | \mu_e | n \rangle$  は電子遷移モーメント,  $r$  は核間距離,  $|v'\rangle, |v''\rangle$  はそれぞれ上準位, 下準位における振動波動関数,  $S_{J',J''}$  は回転準位に依存する因子で Hönl-London 因子と呼ばれる. 式(21)における積分は,  $R_e$  の核間距離に対する変化が十分緩やかな場合には,

$$|\langle v' | R_e(r) | v'' \rangle|^2 = q_{v',v''} R_e^2(\bar{r}_{v',v''}), \quad (22)$$

$$q_{v',v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2, \quad (23)$$

$$\bar{r}_{v',v''} = \langle v' | r | v'' \rangle / q_{v',v''}^{1/2}, \quad (24)$$

と書くことができる. ここで,  $q_{v',v''}$  は上準位と下準位における振動波動関数の重なりを表す Franck-Condon 因子であり総和則  $\sum_{v''} q_{v',v''} = \sum_{v'} q_{v',v''} = 1$  をみたす. 振動波動関数  $|v'\rangle, |v''\rangle$  は非経験的分子軌道計算あるいは Rydberg-Klein-Rees (RKR) 法 [14] などによって実験データから得られた核間ポテンシャル  $V(r)$  に対して式(4)を解くことによって得られる. 例として,  $\text{NO}^+ A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  遷移の  $v' = 0, 1, 2$  に対する Franck-Condon 因子 [15] を Fig. 4 に示す. 上準位振動波動関数の節構造を反映して, 分布にそれぞれ 0, 1, 2 個の極小が観測されることがわかる. 式(24)の  $\bar{r}_{v',v''}$  は r-centroid と呼ばれる量である.

これらを用いて上準位 ( $n', v', J'$ ) から下準位 ( $n'', v'', J''$ ) への遷移確率 ( $A$  係数) は以下のように与えられる [16, 17].

$$A_{n'v'J',n''v''J''} = 2.026 \times 10^{-6} \nu_{n'v'J',n''v''J''}^3 \frac{q_{v',v''} R_e^2(\bar{r}_{v',v''}) S_{J',J''}}{2J'+1}. \quad (25)$$

ここで  $\nu_{n'v'J',n''v''J''}$  は  $\text{cm}^{-1}$  単位で表した遷移エネルギー,  $R_e$  は原子単位系で表した遷移モーメントである. 発光線の強度は上準位の分子数  $N_{n'v'J',n''v''J''}$  をもちいて

$$I_{n'v'J',n''v''J''} = h\nu_{n'v'J',n''v''J''} A_{n'v'J',n''v''J''} N_{n'v'J',n''v''J''}, \quad (26)$$

とかけるので, 分子の振動回転状態における数分布を観測された発光線強度から評価することができる.

#### 2.4.3 1重項-1重項遷移

多重項状態の回転構造は電子の軌道とスピン角運動量の寄与があるために, 1重項の場合に比べて一般に複雑である. この場合回転構造は, スピン軌道相互作用ハミルトニアン  $H_{\text{SO}} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  と回転ハミルトニアン  $H_{\text{rot}} = \mathbf{B} \mathbf{R}^2 = B(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2$  を適当な基底(case(a))を用いて対角化することによって得られる. 詳細はこの解説で取り扱う範囲を超えているので, 参考文献 [4, 17] を参照いただきたい. ここでは電子遷移の例として, 単純な 1重項-1重項遷移を

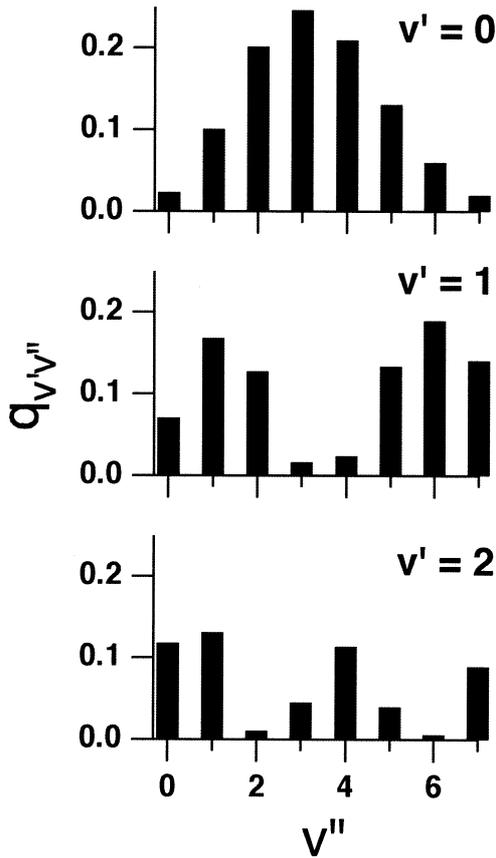


Fig. 4 Franck-Condon factors  $q_{v',v''}$  for the  $\text{NO}^+ A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  transition [15].

とりあげる。この場合Hönl-London因子は $3J$ 記号を用いて以下のように書くことができる[17]。

$$S_{J',J''} = (2J'+1)(2J''+1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & \Lambda' - \Lambda'' & \Lambda'' \end{pmatrix}^2. \quad (27)$$

Fig. 3(a)に示すように $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ 遷移の場合( $\Delta\Lambda = 0$ ,  $\Lambda' = \Lambda'' = 0$ )は、 $\Delta J = 0$ に対して、 $S_{J',J''} = 0$ となるので、 $\Delta J = \pm 1$ に対応するP枝とR枝だけが観測されることがわかる。 $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ はいわゆる平行遷移であり、遷移モーメントは分子軸に平行である。また一般に $\Delta\Lambda = 0$ ,  $\Lambda' = \Lambda'' \neq 0$ の場合、Q枝の強度はP枝、R枝に比べて弱い。一方で、Fig. 3(b)の $^1\Pi - ^1\Sigma^+$ 遷移のように $\Delta\Lambda = \pm 1$ の場合は、P枝、R枝と主にQ枝が強く観測される。遷移モーメントは分子軸に対して垂直であるため、 $\Delta\Lambda = \pm 1$ の遷移は垂直遷移と呼ばれる。

回転線の周波数は式(5)を用いると(より正確に求めるには式(15)を使えばよい)。

$$\nu_P = \nu_0 - (B'_v + B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2, \quad (28)$$

$$\nu_Q = \nu_0 + (B'_v - B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2, \quad (29)$$

$$\nu_R = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J'' + (B'_v - B''_v)J''^2, \quad (30)$$

と求まる。ここで $\nu_0 = T_e + G(v') - G(v'')$ であり、 $T_e$ はそれぞれの電子状態の平衡核間距離におけるエネルギー差を表す<sup>6</sup>。Fig. 1の $\text{O}_2^+$ の例に示されているように電子状態に

6  $T_e$ は電子温度を表す記号として用いられることもあるので注意。

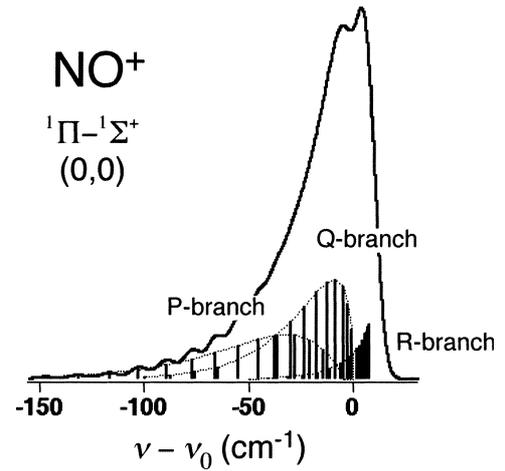


Fig. 5 Simulated rotational band structures for the (0,0) band of the  $\text{NO}^+ A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  transition. The rotational constants for the upper and lower states are  $B' = 1.57375 \text{ cm}^{-1}$  and  $B'' = 1.988225 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. The higher order correction term,  $DJ^2(J+1)^2$  in Eq.(9) is neglected for simplicity. The rotational temperature of  $T_{\text{rot}} = 100 \text{ K}$  is assumed. The band contour is obtained by the convolution of the line spectrum with a Gaussian function (a full-width-at-half-maximum =  $10 \text{ cm}^{-1}$ ).

よって核間距離が異なるため、電子遷移によって回転定数 $B'$ と $B''$ は大きく異なることがある。 $B' < B''$ の場合、 $J''$ が大きくなるにつれてP枝の間隔は広がるのに対してR枝の間隔は狭くなり、あるところで重なりあってバンドヘッドをつくる。 $B' > B''$ の場合、バンドヘッドはP枝に現れる。例として、 $\text{NO}^+ A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ 遷移の $(v',v'') = (0,0)$ バンドスペクトルをFig. 5に示す。 $A^1\Pi$ 状態は $X^1\Sigma^+$ 状態に比べて大きい平衡核間距離をもつため、 $B' < B''$ となる。このためバンドヘッドはR枝に観測され、回転包絡線は低エネルギー側に裾を引いた形状になる。

## 2.5 終わりに

本解説では、2原子分子の回転、振動、電子状態におけるエネルギー準位構造とパリティ、さらに準位間遷移に対する選択則およびスペクトルの特徴について解説した。分子の回転振動状態は一般にその分子がいかにかに生成されたか、あるいはどのような環境下におかれているかについての情報を豊富に含む。例えば光解離反応などの化学反応において生成した分子の回転振動状態は、反応を決定づける「遷移状態」の情報を鋭敏に反映するため、光解離反応を理解するために重要な役割を果たしている[18]。本解説がプラズマ・核融合研究の発展に少しでも寄与できれば幸いである。紙面の都合上、分子軌道や点群などいくつかの重要な事柄について記述することができなかった。興味のある方は参考文献[5]などを参照いただきたい。本解説で用いた図の作成にあたっては、高橋栄治氏(分子科学研究所)のご助力をいただいた。

## 参考文献

- [ 1 ] 山内 薫：分子構造の決定（岩波書店 2001）.
- [ 2 ] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1950).
- [ 3 ] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1966).
- [ 4 ] F.P. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [ 5 ] P.R. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (NRC Research Press, Ottawa, 1998).
- [ 6 ] J.R. Stallcop, H. Partridge and E. Levin, *J. Chem. Phys.* **95**, 6429 (1991).
- [ 7 ] C.H. Townes and A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1975).
- [ 8 ] J.M. Brown, J.T. Hougen, K.-P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas and R.N. Zare, *J. Mol. Spec.* **55**, 500 (1975).
- [ 9 ] H. Lefebvre-Brion and R. Field, *Perturbations in the spectra of diatomic molecules* (Academic Press, Orlando, 1986).
- [ 10 ] A. Hishikawa, H. Sato and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **108**, 9202 (1998).
- [ 11 ] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1950).
- [ 12 ] G.W. King, *Spectroscopy and Molecular Structure* (Holt, Rinehart and Wilson, Inc., New York, 1964).
- [ 13 ] 島内みどり：分光研究 **27**, 43 (1978).
- [ 14 ] M.S. Child, *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [ 15 ] P. Eрман and A. Hishikawa, *Phys. Scr.* **47**, 179 (1993).
- [ 16 ] M. Larsson, *Astron. Astrophys.* **128**, 291 (1983).
- [ 17 ] R.N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1988).
- [ 18 ] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).