

11. 発光スペクトル強度と 励起分子数の関係

発光スペクトル強度と励起分子数の関係

電子遷移スペクトルに含まれる1本の振動回転遷移($v', J' \rightarrow v'', J''$)の発光強度(単位時間あたりの光子数: photons s^{-1})は, Einstein の A 係数 $A_{v''J''}^{v'J'}$ (s^{-1})と発光準位にある分子数 $N_{v', J'}$ (無次元)の積で与えられる¹。

$$A_{v''J''}^{v'J'} N_{v', J'} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{v'J', v''J''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |R_{v''J''}^{v'J'}|^2 N_{v', J'} \quad (1)$$

ここで, $\tilde{\nu}_{v'J', v''J''}$ は回転線の遷移波数, $g_{J'}$ は発光回転準位の縮重度($=2J'+1$), $R_{v''J''}^{v'J'}$ は回転線の遷移双極子モーメントである²(正確には, $|R_{v''J''}^{v'J'}|^2$ に電子状態まで含めて $|R_{e'v''J''}^{e'v'J'}|^2$ と記すべきであるが, 以下では, 表記が煩雑になるのを避けるために, e' を略して $|R_{v''J''}^{v'J'}|^2$ と記す)。 $|R_{v''J''}^{v'J'}|^2$ は, 電子, 振動, 回転の固有関数を独立に(全波動関数がそれらの積で)扱える近似のもとでは, 次式のように3つの因子に分離して表すことができる³。

$$|R_{v''J''}^{v'J'}|^2 = |R_e|^2 q_{v'v''} S_{JJ''} \quad (2)$$

R_e は電子遷移双極子モーメント, $q_{v'v''}$ は Franck–Condon 因子, $S_{JJ''}$ は Hönl–London 因子であり, それぞれ(順に), 発光にかかわる上下準位の電子, 振動, 回転の固有関数によって決まる量である⁴(Hönl–London 因子(Hönl–London factor)は Rotational line intensity factor あるいは Rotational line strength factor と呼ばれる。式(2)全体を Rotational line strength と呼ぶことが多いので, factor を付ける方がよい)。以下では, 1つの(i 番目の)振動バンド $v' - v''$ だけに注目した議論を行うので, 振動バンドを区別して示す必要があるときは, 添字 i だけを記すことにする。回転準位の情報だけを残して式(1)の単一回転線強度を略記すると,

$$A_{JJ''} N_{J'} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |R_{JJ''}|^2 N_{J'} \quad (3-1)$$

$$= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |R_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} \quad (3-2)$$

となる⁵。通常, 1つの振動バンドの中に複数の回転線が含まれているから, 1つの振動バン

¹ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1950, 1章2節参照。

² ここでは, (遷移)双極子モーメントが静電単位(cgs esu)で書かれている。したがって, 単位は $esu \text{ cm} = g^{1/2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である。詳細は, 拙書「電磁気学における単位系」を参照。URL は http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref01_unit43W.pdf

³ W. A. Bingel, *Theorie der Molekülspektren*; Verlag Chemie: Weinheim/Bergstr., 1967 (訳本: 佐藤博保 訳「分子の構造とスペクトル」培風館 (1973)), 第6章に素晴らしい解説があるが, 回転遷移, 振動遷移, 電子遷移を統一的に理解するための解説を本書の付録3に記した。

⁴ Hönl–London 因子は遷移にかかわる電子状態にも依存する。

⁵ 正確には, 電子遷移双極子モーメント R_e は核間距離に(あまり強くはないが)依存し, 結果として v', v'' に依存

ドの波数($\tilde{\nu}$)の関数としてのスペクトルは、選択則で結ばれる J' と J'' のすべての組み合わせを考慮した以下の式で表されることになる。

$$\sum_{J'} \sum_{J''} \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} \delta_{\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_{JJ''}} \quad (4)$$

ここで、 $\delta_{\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_{JJ''}}$ は、 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{JJ''}$ のとき1、それ以外ときは0となる関数(Kronecker のデルタ)である。横軸に波数 $\tilde{\nu}$ をとって式(4)を図に描くと、 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{JJ''}$ を満たす(J', J'' の組み合わせに対応する)波数に、

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} \quad (5)$$

の高さのスペクトル(線)が現れた図となる(図1(a))。式(5)は単一回転線の発光強度を表しているから、1つの振動バンドの発光強度は J', J'' に関する総和により、次式

$$\sum_{J'} \sum_{J''} \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} \quad (6)$$

で与えられる。

式(4)では、すべての回転線に広がり(幅)がないものとしているが、実際には、均一幅や不均一幅など様々な要因により広がりが生じるから¹(図1(b))、この広がりを表す関数²を $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$ で表すことにする。関数 $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$ は、波数空間での積分値が1に規格化されている分布関数であり、いかなる J', J'' に対しても

$$\int_0^{\infty} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1 \quad (7)$$

が成立する(式(7)の場合、 $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$ の単位は $(\text{cm}^{-1})^{-1} = \text{cm}$ である)。式(5)で表される1本の回転線($J' - J''$)の広がりを考慮した形状は

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (8)$$

で与えられ、これらの集合体である1つの振動バンドの形は、

$$\sum_{J'} \sum_{J''} \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{JJ''}^3}{3h} \frac{1}{g_{J'}} |\mathbf{R}_e|^2 q_i S_{JJ''} N_{J'} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (9)-1$$

する。このことを電子遷移双極子モーメントの r -centroid 依存性と呼ぶ。 r -centroid については付録3に説明を記すが、本文の議論では、 \mathbf{R}_e の r -centroid 依存性は無視する。

¹ 均一幅としては、有限の寿命があることによる広がり(natural broadening)、分子衝突による広がり(collision (または pressure) broadening)などがあり、不均一幅としては、ドップラー広がり(Doppler broadening)が典型例である。

² 波形関数(lineshape function)と呼ぶ。

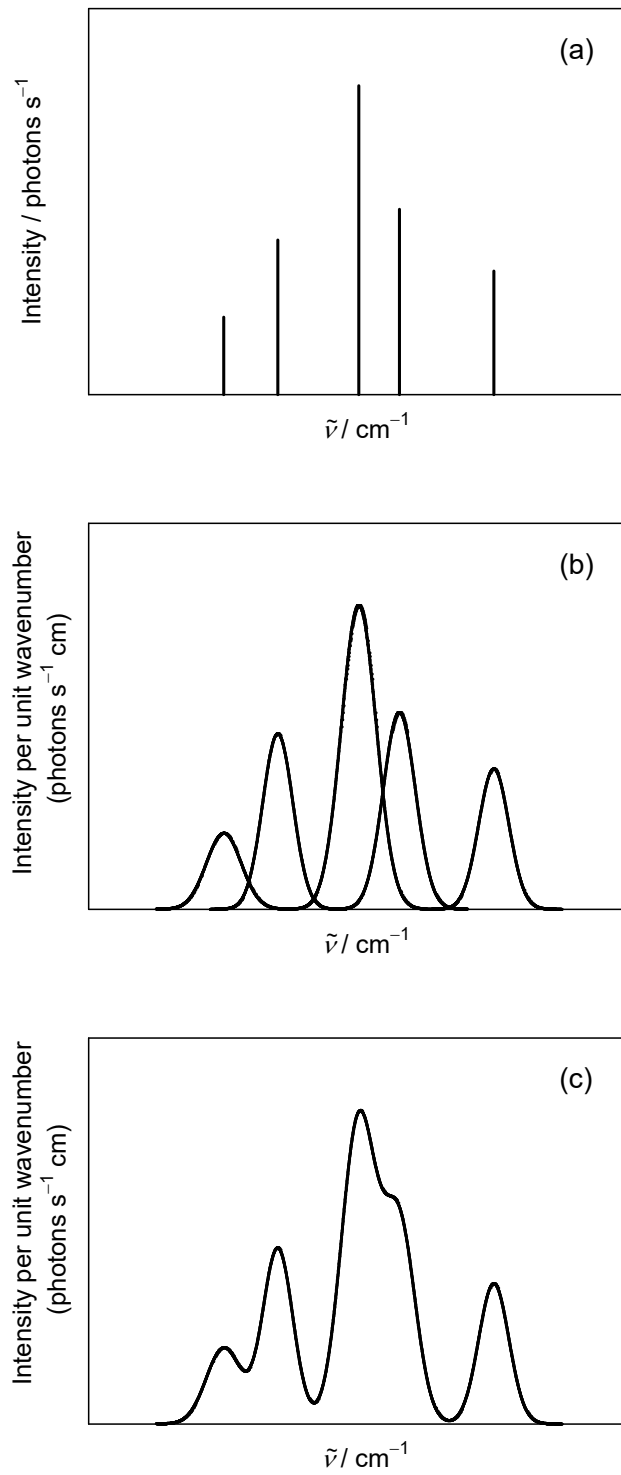


図1. 回転線の幅と重なりの影響

$$= \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \sum_{J''} \frac{\tilde{\nu}_{JJ''}^3}{g_{J''}} S_{JJ''} N_{J'} a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (9-2)$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J''}} \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} \right) a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (9-3)$$

で与えられる(図1(c))。 $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$ の単位が $(\text{cm}^{-1})^{-1} = \text{cm}$ であるから、式(8) ~ (9)は単位波数あたりの発光強度($\text{photons s}^{-1} (\text{cm}^{-1})^{-1} = \text{photons s}^{-1} \text{cm}$)を意味している。

式(9)-3より、1つの振動バンドスペクトルの形状は、個々の回転線の遷移波数や、対応する遷移にかかわる $N_{J'}$ および Hönl-London 因子、さらには1つ1つの回転線の形を表す $a_{JJ''}(\tilde{\nu})$ に依存することがわかる。ここで、式(9)-3で表される波形全体(つまり、図1(c))を $\varphi(\tilde{\nu})$ で表し¹,

$$\varphi(\tilde{\nu}) = \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J''}} \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} \right) a_{JJ''}(\tilde{\nu}) \quad (10)$$

とする。

次に、1つの振動バンドの発光強度(photons s^{-1})を考える。式(10)に $d\tilde{\nu}$ をかけたもの

$$\varphi(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J''}} \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} \right) a_{JJ''}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \quad (11)$$

は $\tilde{\nu} \sim \tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ の波数幅の発光強度(単位時間あたりの発光光子数, photons s^{-1})となるから、注目している1つの振動バンド(i)について式(11)を積分すれば、振動バンド i の発光強度(photons s^{-1})が得られる。式(11)を積分すると、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_i \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J''}} \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} \right) a_{JJ''}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \quad (12-1)$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J''}} \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} \right) \int_i a_{JJ''}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} \quad (12-2)$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J''}} \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} \right) \quad (\because \text{式(7)}) \quad (12-3)$$

となるから、1つの振動バンドの発光強度(図1(c)のスペクトルの面積)を与える式として次式が得られる。

¹ 当然ながら、 $\varphi(\tilde{\nu})$ の単位は $\text{photons s}^{-1} \text{cm}$ である。

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{64\pi^4}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J'}} \sum_{J''} \tilde{\nu}_{JJ''}^3 S_{JJ''} \right) \quad (13)$$

回転線をすべて線スペクトルとして扱った式(4)と、回転線の広がり を考慮した式(10)が与える振動バンドの形はまったく異なるが、式(4)で表される幅のない回転線からなる振動バンドの全発光強度(式(6))の値は、線幅を考慮した式(10)を積分して得られる式(13)の値と等しい。

式(13)の J'' についての和は、Hönl-London 因子に遷移波数の3乗($\tilde{\nu}_{JJ''}^3$)の重みを付けたものになっているのでこれ以上の変形は困難である¹。しかし、振動バンドのピーク波数²に比べて、1つの振動バンド内の回転線同士の波数差が無視できるほど小さいとすれば、 $\tilde{\nu}_{JJ''}$ を振動バンドのピーク波数 $\tilde{\nu}_i$ で置き換えることができ($\tilde{\nu}_{JJ''} \cong \tilde{\nu}_i$)、式(13)の右辺を次のように変形することができる。

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J'}} \sum_{J''} S_{JJ''} \right) \quad (14)$$

ここで、線形分子(典型例は2原子分子)の許容電子遷移に対する Hönl-London 因子の sum rule³

$$\sum_{J''} S_{JJ''} = (2 - \delta_{0, A'+A''})(2S+1)(2J'+1) \quad (15-1)$$

$$= (2 - \delta_{0, A'+A''})(2S+1)g_{J'} \quad (15-2)$$

を式(14)に代入すると⁴,

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i \sum_{J'} \left(\frac{N_{J'}}{g_{J'}} \sum_{J''} S_{JJ''} \right) \quad (16-1)$$

$$= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i (2 - \delta_{0, A'+A''})(2S+1) \sum_{J'} N_{J'} \quad (16-2)$$

$$= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i (2 - \delta_{0, A'+A''})(2S+1)N \quad (16-3)$$

¹ 現在の目標は、1つの発光振動準位にある分子数(つまり $N_{J'}$ の和)を与える式を得ることであるから、このままでは扱いにくい。

² ピークでなくても、バンドヘッドの波数あるいは中心波数(少し曖昧)でもよい。

³ • R. N. Zare, *Angular Momentum*; John-Wiley: New York, 1988.

• E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen, R. W. Nicholls, *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 249-256 (1980)

• J. T. Hougen, *Nat. Bur. Stand. Monog.*, **115** (June 1970)など参照。

⁴ ここで、 A は電子の軌道角運動量の分子軸に沿う成分を表す量子数、 S はスピン量子数である。これらは、特定の電子遷移を考える限り、振動バンドによらず一定値である。

が得られる。 N は1つの振動バンドの上位振動準位にある総分子数である。以上のことから、注目している振動バンドの発光強度(photons s^{-1})は、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cong \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_i^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_i (2 - \delta_{0, A'+A''}) (2S+1) N \quad (17)$$

で与えられることになる(近似等号は、 $\tilde{\nu}_{J'J''} \cong \tilde{\nu}_i$ という近似が含まれていることを意味する)。振動バンド(つまり i) に依存しないパラメータを定数 C_0 としてまとめると、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cong C_0 \tilde{\nu}_i^3 q_i N \quad (18)$$

を得る。これより、上位振動準位分子数 N を、

$$N \cong \frac{1}{C_0} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (19)$$

により算出することができる。つまり、1つの振動バンドの面積をその遷移波数の3乗と Franck–Condon 因子で補正した(除した)ものが、発光振動準位間の相対分子数を与えることになる。

以上は、波数空間での議論であるが、現実の発光スペクトルは、波数空間よりも波長空間で観測されることが多い(回折格子を用いる場合、スペクトルは波長の関数として得られることが多い)。そこで、波数と波長の関係

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (20)$$

から得られる、

$$d\tilde{\nu} = -\frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (21)$$

を利用して、式(19)の右辺の積分を波長を変数とする表記に書き換えると、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_i \varphi(1/\lambda) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (22)$$

となる(式(20)の $\tilde{\nu}$ と λ の逆数関係により右辺の積分の方向が左辺と逆になるが、式(21)の負号によりその逆転は解消される)。ここで注意すべきことは、右辺の $\varphi(1/\lambda)$ は、波長空間におけるスペクトルの形を与えるものではなく、単に $\varphi(\tilde{\nu})$ の中の波数($\tilde{\nu}$)の文字を波長($1/\lambda$)に置き換えただけのものであるという点である¹。1つの振動バンドスペクトルを波数の関数として観測しても波長の関数として観測しても、そのバンドの強度(photons s^{-1})は同じであるか

¹ 縦軸方向の大きさはそのままにしておいて、横軸だけを逆数に変換したものであり、プロットソフトにおいて、 x 軸の値を逆数 ($1/x$) に置き直して描いただけものに相当する。

ら¹、波長空間での(正しい)スペクトルの形を表す関数を $\phi(\lambda)$ と書く²、

$$\int_i \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_i \varphi(1/\lambda) \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \equiv \int_i \phi(\lambda) d\lambda \quad (23)$$

が成立し、

$$\phi(\lambda) = \varphi(1/\lambda) \frac{1}{\lambda^2} \quad (24)$$

となる。式(24)は、波数空間で観測したスペクトル $\varphi(\tilde{\nu})$ を波長空間で観測したとき、もとの $\varphi(\tilde{\nu})$ の横軸を波長に変えて描いたもの $\varphi(1/\lambda)$ にはならず³、 $\varphi(1/\lambda)$ の図に $1/\lambda^2$ の重みを付けたものになることを意味している。くどいようであるが、波数空間から波長空間に変換することは、 $\varphi(\tilde{\nu})$ から $\varphi(1/\lambda)$ を作るのではなく、 $\varphi(\tilde{\nu})$ から $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$ を作ることなのである。以下ではこの点の理解を助けるために具体例を2つ挙げる。

【具体例1】

図2に示したように、波数空間において出現波数が2倍異なる ($\tilde{\nu}_b = 2\tilde{\nu}_a$) 同じ形(広がり)をした同じ高さの2つの振動バンド a と b があるとする[図2(A)]。これらのバンドを波長空間で観測した図を描こうとして横軸を逆数に変えると $\varphi(1/\lambda)$ となり、バンド b の広がり a の広がり $1/4$ になるが[図2(B)]、これでは、波長空間における2つのバンドの強度比が異なってしまふ(バンド b の強度(面積)が a の $1/4$ になってしまう)。波長空間での正しいスペクトルを得るためには、式(24)に従って $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$ の形にする必要があり、バンド b の高さがバンド a の高さの4倍になることで[図2(C)]⁴、両者の強度(=面積つまり光子数)が等しくなるから、波数空間での強度比が波長空間でも維持されることになる。

もう1点、(図では変化が小さくてよくわからないが)図2(A)の $\varphi(\tilde{\nu})$ のピークに対応する波数を $\tilde{\nu}_0$ とするとき、 $\tilde{\nu}_0$ に対応する波長(= $1/\tilde{\nu}_0$)は、図2(C)の $\phi(\lambda)$ のピークには対応していないことに注意する必要がある。 $\phi(\lambda)$ 、つまり $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$ のピークは波長による微分が0になるところであり、

$$\frac{d\phi(\lambda)}{d\lambda} = \left[\frac{d\varphi(1/\lambda)}{d(1/\lambda)} \frac{d(1/\lambda)}{d\lambda} \right] \frac{1}{\lambda^2} + \varphi(1/\lambda) \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (25)-1$$

$$= \frac{d\varphi(1/\lambda)}{d(1/\lambda)} \left(-\frac{1}{\lambda^2} \right) \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) + \varphi(1/\lambda) \left(-\frac{2}{\lambda^3} \right) \quad (25)-2$$

¹ 1つの振動バンドとして発せられた光子の総数が、観測者が描くスペクトル図の横軸によって変わらないのは当然である。

² 通常は、この関数を $\phi(\lambda)$ と書くが、ここでは混乱を避けるためにあえて $\phi(\lambda)$ と書いた。

³ これだけで座標の変換を行ったように感じられるかもしれないが、正しい変換にはなっていないのである。

$\varphi(1/\lambda)$ という関数は(例えば、プロットソフトによって)人為的に作られる関数であり、実体のない観測不可能な関数である。自然界は波長空間においては $\varphi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$ として挙動している。

⁴ あるいは、a の高さを b の高さの $1/4$ にする。

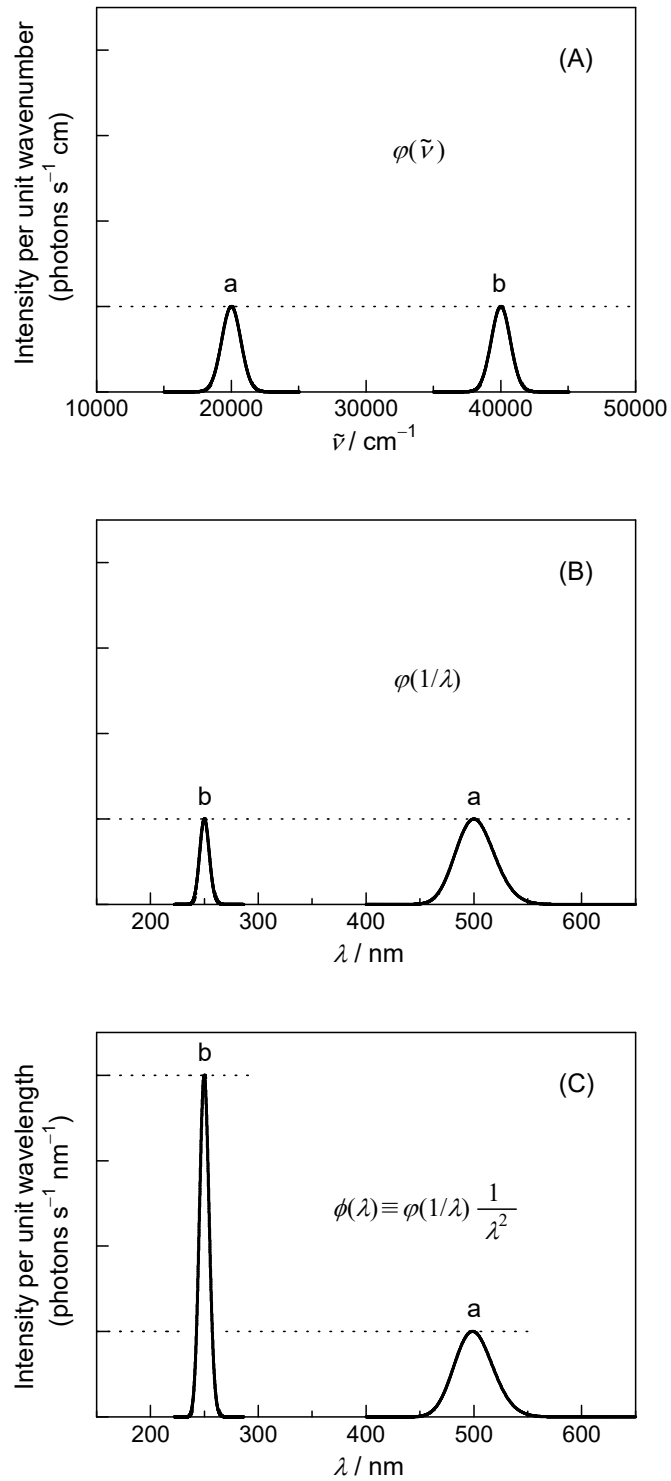


図2. 波数スペクトルから波長スペクトルへの変換

$$= -\frac{1}{\lambda^4} \frac{d\phi(\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} - \frac{2}{\lambda^3} \phi(\tilde{\nu}) = 0 \quad (25-3)$$

したがって、

$$\frac{d\phi(\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} + 2\lambda\phi(\tilde{\nu}) = 0 \quad (26)$$

を満たす λ である。左辺第1項は、波数空間でのピーク($\tilde{\nu}_0$)に対応する波長 $\lambda_0 (= 1/\tilde{\nu}_0)$ では0

であるが、その波長で左辺第2項は0ではないので、 $\lambda_0 = 1/\tilde{\nu}_0$ は式(26)を満足しない。したがって、波数空間で描かれたスペクトルのピーク波数 $\tilde{\nu}_0$ に対応する波長 λ_0 は波長空間でのピーク波長とは一致しない¹。式(26)の左辺第2項は常に正であるから、式(26)が成立するためには第1項が負でなければならない。 $\phi(\tilde{\nu})$ の微分[図2(A)のスペクトルの勾配]が負になるのは、ピーク波数($\tilde{\nu}_0$)よりも高波数(=短波長)側であるから、 $\phi(\lambda)$ 、つまり、 $\phi(1/\lambda) \cdot (1/\lambda^2)$ のピークは $\lambda_0 = 1/\tilde{\nu}_0$ よりも(ほんの少しではあるが)短波長にシフトすることになる。したがって、対象分子のエネルギー準位に関する情報を正確に得ようとするときは、波数空間でのピークを用いなければならない。

【具体例2】

Planck の黒体放射のエネルギー密度分布式はほとんどの教科書に振動数を用いて以下のようになっている。

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (27)$$

この式の単位は、 $\text{J m}^{-3} \text{s}$ つまり $\text{J m}^{-3} (\text{s}^{-1})^{-1}$ であり、単位振動数、単位体積あたりの光のエネルギーを表している。「単位振動数あたり」という表現が理解しにくければ、両辺に $d\nu$ を掛けた量 $\rho(\nu)d\nu$ が $\nu \sim \nu + d\nu$ の振動数幅をもつ単位体積あたりのエネルギー(J m^{-3})になると考えればわかりやすい。式(27)の変数を振動数から波長に書き換えるとどうなるか考えてみる。振動数と波長の関係は

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (28)$$

であるから、式(27)に式(28)を代入すると

$$\rho(c/\lambda) = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (29)$$

が得られる。式(29)の右辺の変数がすべて波長になっているので、式(29)が波長で表したエネルギー密度であると考えてしまいがちであるが、それは誤りである。つまり、式(29)は波長で表現した正しい Planck の放射公式にはなっていない。式(29)が正しくないことは単位を

¹ このことは、スペクトルが幅広いときほど顕著になる。

見ても明らかであり、波長を変数として書かれるエネルギー密度分布式は単位波長、単位体積あたりのエネルギー $\text{J m}^{-3} \text{ m}^{-1}$ つまり J m^{-4} という単位をもつはずであるが、式(29)の単位は J s m^{-3} になっている。変数を変えても記述される対象の物理的状態は同じであるから、波長で表現したエネルギー密度分布式を $h(\lambda)$ と書くと¹、式(23)と同様に

$$\int \rho(\nu) d\nu = \int \rho(c/\lambda) \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) d\lambda \equiv \int h(\lambda) d\lambda \quad (30)$$

となる²。これより

$$h(\lambda) = \rho(c/\lambda) \frac{c}{\lambda^2} \quad (31)$$

が成立し、波長で表現した正しい Planck の輻射公式として

$$h(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (32)$$

が得られる。式(32)は J m^{-4} の単位をもっており、確かに、単位波長、単位体積あたりのエネルギーを表している。

話を元に戻して、式(18), (23)より

$$\int_i \phi(\lambda) d\lambda \equiv C_0 \frac{q_i}{\lambda_i^3} N \quad (33)$$

が得られるから、 N は、

$$N \equiv \frac{1}{C_0} \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i \phi(\lambda) d\lambda \propto \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i \phi(\lambda) d\lambda \quad (34)$$

で与えられる。

現実のスペクトルは有限の波長分解能を有する検出系で観測される。したがって、実測スペクトルは、いかなる場合でも、波長空間での一種のスリット関数による変形を受けたものになっている。検出系のスリット関数を $g(\lambda)$ と書くことにすると、実際に観測されるスペクトル波形 $f(\lambda)$ は、 $\phi(\lambda)$ の $g(\lambda)$ によるたたみ込み(convolution)積分で与えられる。

$$f(\lambda) = \int_i \phi(x) g(\lambda - x) dx \quad (35)$$

分解能が極めて高く、スリット関数が δ 関数で置き換えられるような場合には、

$$f(\lambda) \equiv \int_i \phi(x) \delta(\lambda - x) dx = \phi(\lambda) \quad (36)$$

¹ 通常、この分布式を $\rho(\lambda)$ と書くが、ここでは混乱を避けて $h(\lambda)$ と書いた。

² ここでも、 ν と λ が逆数関係にあることから中辺の積分において積分の上限下限が逆転するように思われるかもしれないが、 $d\nu = -(c/\lambda^2) d\lambda$ の負号により逆転は解消される。

となるから、 $\phi(\lambda)$ そのもの(と見なせるもの)がスペクトルとして観測できる。実測されるスペクトル $f(\lambda)$ は、(真の、ただし厳密には絶対に観測することができない) $\phi(\lambda)$ とは異なる形をしているが、分解能が極端に低くない限り、面積強度には近似的に比例関係が成立する。つまり、

$$\int_i f(\lambda) d\lambda \cong C_1 \int_i \phi(\lambda) d\lambda \quad (37)$$

ここで、 C_1 は装置定数であり、振動バンドには依存しない。したがって、異なる振動バンド (i と j) の面積に対して

$$\frac{\int_i f(\lambda) d\lambda}{\int_j f(\lambda) d\lambda} \cong \frac{C_1 \int_i \phi(\lambda) d\lambda}{C_1 \int_j \phi(\lambda) d\lambda} = \frac{\int_i \phi(\lambda) d\lambda}{\int_j \phi(\lambda) d\lambda} \quad (38)$$

が成立するから、 C_1 が未知であっても、実測スペクトル上の面積比(左辺)は、振動バンド間の強度比(右辺)に対応することになる。そこで、式(37)を式(34)に代入すると、

$$N \cong \frac{1}{C_0 C_1} \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i f(\lambda) d\lambda \propto \frac{\lambda_i^3}{q_i} \int_i f(\lambda) d\lambda \quad (39)$$

が得られ、 N に比例する量が波長空間で(有限の分解能をもつ)装置を用いて観測したスペクトルの面積から得られることになる。

付録1. 波数スペクトル → 波長スペクトル

波長空間での実測スペクトル $f(\lambda)$ を波数空間に変換すると¹, 式(22)の逆パターンとして,

$$\int_i f(\lambda) d\lambda = \int_i f(1/\tilde{\nu}) \frac{1}{\tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu} \quad (40)$$

の関係が成立する。式(22)について強調したように, 正しい変数変換 ($\lambda \rightarrow \tilde{\nu}$) は, $f(\lambda)$ の図の横軸を逆数に置き換えてから ($f(\lambda) \rightarrow f(1/\tilde{\nu})$), 新しい横軸 ($\tilde{\nu}$) の逆数の2乗に比例する重み ($1/\tilde{\nu}^2$) を付けて描くことに対応する。このように正しく変数変換されたスペクトル図は波数空間での実測スペクトル強度関数 $k(\tilde{\nu})$ を与え, 式(23)同様に,

$$\int_i f(\lambda) d\lambda = \int_i f(1/\tilde{\nu}) \frac{1}{\tilde{\nu}^2} d\tilde{\nu} = \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (41)$$

が成立する。したがって, 正しく波数空間に描き直されたスペクトル図を使えば, 式(39), (41)より, 次式で励起状態分子数 N が計算できることになる(原理的には式(19)と同じ)。

$$N \cong \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (42)$$

(以下はオマケ)

波長空間から波数空間への変換を $f(\lambda) \rightarrow f(1/\tilde{\nu})$ だけで完了したと勘違いしてしまった場合には, 式(42)を計算しているつもりが,

$$N \cong \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i f(1/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^2 d\tilde{\nu} \quad (43)$$

となり, 1つの振動バンド内での $\tilde{\nu}^2$ の変化が小さい ($\tilde{\nu}^2$ が定数とみなせる) として,

$$N \cong \frac{1}{C_0 C_1} \frac{1}{\tilde{\nu}_i q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i q_i} \int_i k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (44)$$

という式で N を評価してしまうことになる。つまり, 式(42)を計算しているつもりで, うっかり

$$N \propto \frac{1}{\tilde{\nu}_i^3 q_i} \int_i f(1/\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (45)$$

とやってしまうと, 波数による補正因子の部分に2乗分の違いが生じるので注意を要する。

¹ これまでの議論で, 強度分布を表現する空間(座標)にかかわらず, 実測スペクトルから N が計算できることがわかったので, このような変換は必須ではない。しかし, 遷移エネルギーを評価するためには波数空間でなくてはならないということを根拠に, 波長空間での実測スペクトルを波数空間に置き換えて評価しようとするところがあるので, 付録として記しておく。

付録2. ν' -プログレッションの観測

式(17)が1つの振動バンド($\nu' - \nu''$)を表していることを明示するための添字を書き加えると,

$$\int_{\nu' \nu''} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cong \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{\nu' \nu''}^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_{\nu' \nu''} (2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}) (2S + 1) N_{\nu'} \quad (46)$$

となる。ここで、右辺の

$$\frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{\nu' \nu''}^3}{3h} |\mathbf{R}_e|^2 q_{\nu' \nu''} (2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}) (2S + 1) \quad (47)$$

の部分は、1つの振動バンド $\nu' - \nu''$ に対する Einstein A 係数 $A_{\nu' \nu''}$ と定義することができるから(式(1), (2)), 式(46)は

$$\int_{\nu' \nu''} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cong A_{\nu' \nu''} N_{\nu'} \quad (48)$$

と書ける。さらに下位振動準位 ν'' について両辺の和をとると,

$$(\text{左辺}) \rightarrow \sum_{\nu''} \int_{\nu' \nu''} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cong \int_{\nu'} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (49)$$

$$(\text{右辺}) \rightarrow \sum_{\nu''} A_{\nu' \nu''} N_{\nu'} = A_{\nu'} N_{\nu'} \quad (50)$$

となり,

$$\int_{\nu'} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cong A_{\nu'} N_{\nu'} \quad (51)$$

が成立する。この式の左辺は、単一振動準位 ν' からの発光分光スペクトル(ν' -プログレッション)の全面積強度に対応している。また、右辺の $A_{\nu'}$ は振動準位 ν' の Einstein A 係数、つまり輻射減衰過程の速度定数(s^{-1})であり、輻射寿命の逆数に等しい¹。式(51)より得られる

$$N_{\nu'} \cong \frac{1}{A_{\nu'}} \int_{\nu'} \varphi(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (52)$$

から、発光スペクトルの面積強度を輻射減衰速度定数で割ることで、励起振動準位の占有数(の相対値)を得ることができる。式(46)の右辺は波数スペクトルとしての面積強度で書かれているが、式(23)に示したように、波長スペクトルでも面積強度は同じであるから、

$$N_{\nu'} \cong \frac{1}{A_{\nu'}} \int_{\nu'} \phi(\lambda) d\lambda \quad (53)$$

と書くこともできる。

¹ 1つの振動バンド $\nu' - \nu''$ を分光器やバンドパスフィルターで選択的に検出して、励起状態の寿命を計測しても、得られた寿命の逆数は、観測した1つのバンドの Einstein A 係数 $A_{\nu' \nu''}$ ではなく、励起状態の Einstein A 係数 $A_{\nu'}$ である(したがって、実験的には、 $A_{\nu'}$ を決定する方が $A_{\nu' \nu''}$ を決定するよりも容易である)。

付録3. 回転, 振動, 電子遷移の遷移双極子モーメント

分子による光吸収と発光の効率は, 分子の遷移双極子モーメント(ベクトル) \mathbf{R} の大きさの2乗 $|\mathbf{R}|^2$ に比例する(式(1))。遷移双極子モーメントは, 遷移にかかわる2つの量子状態(ψ' および ψ'') で双極子モーメント演算子 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ をはさんで積分した量であり, 次式で表される¹。

$$\mathbf{R} = \int \psi'^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi'' d\tau \quad (54)$$

双極子モーメント演算子は分子内の特定の方向を向くベクトルであり, 分子固定座標 (x, y, z) で次のように表される。

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\mu}_x \mathbf{e}_x + \hat{\mu}_y \mathbf{e}_y + \hat{\mu}_z \mathbf{e}_z = \sum_i \hat{\mu}_i \mathbf{e}_i \quad (55)$$

ここで, $\hat{\mu}_i$ は双極子モーメント演算子の分子固定 i 軸方向の成分, \mathbf{e}_i は分子固定 i 軸方向の単位ベクトルである。 \mathbf{R} は x, y, z 軸方向の成分 R_x, R_y, R_z を用いて

$$\mathbf{R} = R_x \mathbf{e}_x + R_y \mathbf{e}_y + R_z \mathbf{e}_z = \sum_i R_i \mathbf{e}_i \quad (56)$$

と表すことができ, 成分 R_i は

$$R_i = \int \psi'^* \hat{\mu}_i \psi'' d\tau \quad (i = x, y, z) \quad (57)$$

で与えられる。光吸収も発光も観測は空間固定座標² (X, Y, Z) で行われるから, 観測される遷移双極子モーメントは

$$\mathbf{R} = R_X \mathbf{e}_X + R_Y \mathbf{e}_Y + R_Z \mathbf{e}_Z = \sum_j R_j \mathbf{e}_j \quad (58)$$

となり(どの座標系で見ても, 遷移双極子モーメント \mathbf{R} 自体は同じである), 各成分は

$$R_j = \int \psi'^* \hat{\mu}_j \psi'' d\tau \quad (j = X, Y, Z) \quad (59)$$

で表される。ここで, $\hat{\mu}_j$ は双極子モーメント演算子の空間固定 j 軸方向の成分である。分子固定座標 (x, y, z) と空間固定座標 (X, Y, Z) の x 軸と X 軸, y 軸と Y 軸, z 軸と Z 軸がすべてピッタリ重なっているとは限らないから, 座標軸相互の配向(なす角)を考慮する必要がある³。空間固定 j 軸と分子固定 i 軸の方向余弦⁴ を α_{ji} とすると,

$$\mathbf{e}_i = \alpha_{Xi} \mathbf{e}_X + \alpha_{Yi} \mathbf{e}_Y + \alpha_{Zi} \mathbf{e}_Z = \sum_j \alpha_{ji} \mathbf{e}_j \quad (60)$$

¹ 正確には, 双極子近似のもとでこのように表される, というべきである。詳細は, 長倉三郎 編, 岩波講座 現代化学「12. 光と分子(上)」岩波書店 (1979)を参照。

² 実験室座標とも呼ばれる。

³ たとえば, 光吸収の場合, 照射する光の電場ベクトルを \mathbf{E} とすると遷移確率は $(-\mathbf{E} \cdot \mathbf{R})^2 = (E_X R_X + E_Y R_Y + E_Z R_Z)^2$ に比例する($(-\mathbf{E} \cdot \mathbf{R})^2 = (E_X R_x + E_Y R_y + E_Z R_z)^2$ ではない)。

⁴ 方向余弦(direction cosine)とは, 2つの軸(ベクトル, 方向)のなす角度の余弦(cos)である。つまり, \mathbf{e}_j と \mathbf{e}_i のなす角度を θ とすると, $(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_i) = |\mathbf{e}_j| |\mathbf{e}_i| \cos \theta = \cos \theta = \alpha_{ji}$ である。

と表されるから、式(60)を式(56)に代入し、式(56)が式(58)に等しいことを利用すると、

$$\sum_i R_i \mathbf{e}_i = \sum_j \sum_i R_i \alpha_{ji} \mathbf{e}_j = \sum_j R_j \mathbf{e}_j \quad (61)$$

となるから、

$$R_j = \sum_i R_i \alpha_{ji} \quad (62)$$

が成り立つ。 R_j は式(57)で与えられるから、空間固定座標系(実験室)で観測される遷移双極子モーメントを分子固定座標系の双極子モーメント演算子を用いて表す式として次式を得る。

$$R_j = \sum_i \int \psi'^* \hat{\mu}_i \alpha_{ji} \psi'' d\tau \quad (j = X, Y, Z) \quad (63)$$

以下の議論では、分子の全固有関数 ψ が次式のように電子 ($\psi_e(\mathbf{r}; Q)$)、振動 ($\psi_v(Q)$)、回転 ($\psi_{JM}(\theta, \phi, \chi)$) の固有関数の積で表されるとする¹(つまり、各運動自由度間の相互作用を無視する²)。

$$\psi = \psi_e(\mathbf{r}; Q) \cdot \psi_v(Q) \cdot \psi_{JM}(\theta, \phi, \chi) \quad (64)$$

ここで、 \mathbf{r} は電子の座標 ($x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$) を表し、 Q は核座標(核配置)³、 θ, ϕ, χ は分子固定座標系と空間固定座標系相互の配向を表す Euler(オイラー)角である⁴。電子波動関数の表記にある ($\mathbf{r}; Q$) は、 Q をパラメータであること(つまり、 ψ_e が Q を特定の Q に固定した状態で \mathbf{r} を変数として扱う関数であること)を意味する⁵。したがって、遷移双極子モーメントの空間固定軸 j 方向の成分 R_j は、

$$R_j = \sum_i \left[\int \psi_e'^*(\mathbf{r}; Q) \psi_v'^*(Q) \psi_{JM}'(\theta, \phi, \chi) \hat{\mu}_i \alpha_{ji} \psi_e''(\mathbf{r}; Q) \psi_v''(Q) \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\mathbf{r} dQ d\Omega \right] \quad (65)$$

で表される($d\Omega$ は角度 θ, ϕ, χ に関する体積要素である)。方向余弦 α_{ji} は Euler 角 (θ, ϕ, χ) のみの関数であるから、式(65)の積分は次のように、2つの積分に分離することができる。

$$R_j = \sum_i \left[\int \psi_e'^*(\mathbf{r}; Q) \psi_v'^*(Q) \hat{\mu}_i \psi_e''(\mathbf{r}; Q) \psi_v''(Q) d\mathbf{r} dQ \int \psi_{JM}'(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (66)$$

これをさらに変形して

¹ v は振動量子数、 J は全角運動量子数、 M は磁気量子数(全角運動量の空間固定 Z 軸成分の量子数)である。固有関数 ψ_v' の振動量子数は v' であり、固有関数 ψ_v'' の振動量子数は v'' である。同様に、固有関数 ψ_{JM}' の回転量子数は J', M' であり、固有関数 ψ_{JM}'' の回転量子数は J'', M'' である。

² 運動自由度間の速度差が十分大きければ、近似的に相互作用を無視することができる。通常、運動の速度は回転 \ll 振動 \ll 電子である。

³ 核座標(核配置)は振動の基準座標と考えてもよい。

⁴ 直線分子(典型例は2原子分子)は軸状であるから、配向を2つの Euler 角で記述できる。

⁵ 通常、核の運動に比べて電子の運動はきわめて速く、両者の運動を分離して(核が静止していると)考えることができる(Born–Oppenheimer 近似)。

$$R_j = \sum_i \left\{ \int \psi'_v{}^*(Q) \left[\int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \right] \psi''_v(Q) dQ \int \psi'_{JM}{}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right\} \quad (67)$$

を得る。この計算を行う際、遷移の種類によって固有関数の間に次のような関係があることに注意する必要がある。

$$\text{回転遷移} : \psi'_e = \psi''_e, \quad \psi'_v = \psi''_v$$

$$\text{振動遷移} : \psi'_e = \psi''_e, \quad \psi'_v \neq \psi''_v$$

$$\text{電子遷移} : \psi'_e \neq \psi''_e, \quad \psi'_v \neq \psi''_v$$

まず、式(67)の中の電子座標(\mathbf{r})に関する積分

$$\int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (i = x, y, z) \quad (68)$$

について考える。双極子モーメント演算子 $\hat{\mu}$ は、電子と核の寄与からなり、

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e(\mathbf{r}; Q) + \hat{\mu}_n(Q) \quad (69)$$

と書くことができる($\hat{\mu}_e(\mathbf{r}; Q)$ および $\hat{\mu}_n(Q)$ はそれぞれ電子および核の寄与)。分子固定 i 軸方向の成分は

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) + \hat{\mu}_{ni}(Q) \quad (70)$$

であるから、式(70)を式(68)に代入して、

$$\int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) [\hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) + \hat{\mu}_{ni}(Q)] \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (71-1)$$

$$= \int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} + \hat{\mu}_{ni}(Q) \int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \psi''_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (71-2)$$

を得る¹。式(71)-2の扱いは回転遷移、振動遷移、電子遷移ごとに異なるから、以下で個別に議論する。

回転遷移² ($\psi'_e = \psi''_e, \psi'_v = \psi''_v$)

$\psi'_e = \psi''_e$ であるから、式(71)-2の第2項のアンダーライン部は電子固有関数の規格化条件により1となる。したがって、式(71)-2は

$$\int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) \psi_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} + \hat{\mu}_{ni}(Q) \quad (72)$$

となる(ここで、 $\psi'_e = \psi''_e = \psi_e$ と表記した)。式(72)の第1項は電子状態 ψ_e の電子(分布)にもとづく双極子モーメント演算子の分子固定 i 軸方向成分、第2項は核にもとづく双極子モーメント演算子の分子固定 i 軸方向成分であり、その和は核配置 Q での電子状態 ψ_e の双極子

¹ Born–Oppenheimer 近似のもとでは、電子座標による積分を行う際、 Q を定数として扱う。

² 1つの振電状態の中での回転遷移は純回転遷移とも呼ばれる。

モーメント演算子の分子固定 i 軸方向成分 $\hat{\mu}_i(Q)$ であるから、

$$\hat{\mu}_i(Q) = \int \psi_e^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) \psi_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} + \hat{\mu}_{ni}(Q) \quad (73)$$

と書ける。

次に、式(67)の中の核座標(Q)に関する積分

$$\int \psi_v^*(Q) \left[\int \psi_e^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i \psi_e(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \right] \psi_v(Q) dQ \quad (74)$$

について考える(ここで、 $\psi'_v = \psi''_v = \psi_v$ と表記した)。式(74)の中の [] はすでに $\hat{\mu}_i(Q)$ (式(73))と得られており、式(73)を式(74)に代入すると、

$$\int \psi_v^*(Q) \hat{\mu}_i(Q) \psi_v(Q) dQ \quad (75)$$

となるが、これは、分子の電子状態が ψ_e で振動状態が ψ_v にあるときの永久双極子モーメントの分子固定 i 軸方向成分 μ_{0i} に等しいから、

$$\mu_{0i} = \int \psi_v^*(Q) \hat{\mu}_i(Q) \psi_v(Q) dQ \quad (i = x, y, z) \quad (76)$$

と書ける(言い換えると、式(76)により μ_{0i} が0ではない方向 i が決まる)。式(76)で表される式(74)を式(67)に代入して、

$$R_j = \sum_i \mu_{0i} \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \quad (77)$$

を得る。式(58)より、

$$|\mathbf{R}|^2 = R_X^2 + R_Y^2 + R_Z^2 = \sum_j R_j^2 \quad (78)$$

であるから、

$$|\mathbf{R}|^2 = \sum_j \left[\sum_i \mu_{0i} \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (79)$$

となる。磁場や電場などの外場がない状況では、量子数 J をもつ1つの回転準位は $2J+1$ 重に縮重しており ($M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$)、特定の M' と M'' の間の遷移だけを選択的に観測することがないので、 M' と M'' について選択則で許される組み合わせについて和をとる必要がある ($j = X, Y$ のとき、許容遷移は $\Delta M \equiv M' - M'' = \pm 1$ であり、 $j = Z$ のときは $\Delta M = 0$ が許容遷移である)。したがって、式(79)について M' と M'' を考慮した式として書くと、

$$|\mathbf{R}|^2 = \sum_j \left\{ \sum_{M', M''} \left[\sum_i \mu_{0i} \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (80)$$

となる¹。

(参考)

対称こまの回転固有関数は量子数 J と M に加えて全角運動量 J の分子軸²(分子固定 z 軸)方向の成分の量子数 K により表現されるから³, 上述の式中の ψ_{JM} を ψ_{JKM} に置き換える。式(77)の積分が0にならない条件から, 各量子数に関する選択則が導かれる⁴。 J に対する選択則としては(あまりにも有名な),

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (81)$$

が得られる⁵。また, 量子数 K については,

$$\Delta K = 0 \quad (i \parallel \text{top axis}) \quad (82)$$

または

$$\Delta K = \pm 1 \quad (i \perp \text{top axis}) \quad (83)$$

となる(i は μ_{0i} (式(76))の i である)。式(82)と式(83)に記した top axis (figure axis と呼ばれる)は, prolate top (偏長こま)の場合は慣性主軸⁶の a 軸であり, oblate top (偏平こま)の場合は c 軸である。式(76)により決まる方向 i が top axis と平行な場合を parallel transition (平行遷移(式(82))), 方向 i が top axis と垂直な場合を perpendicular transition (垂直遷移(式(83)))と呼ぶ。なお, 式(81)のうち $\Delta J = 0$ は, $K' = K'' = 0$ で $\Delta K = 0$ となる場合には式(80)の積分が0となるため禁制となる。

対称こまの回転遷移の具体例として C_{3v} 点群分子(たとえば, CH_3Cl (偏長こま)や CHCl_3 (偏平こま))について考えてみよう。式(76)が0にならない条件を群論の既約表現を用いて表現すると,

$$\Gamma(\psi_v) \otimes \Gamma(\hat{\mu}_i) \otimes \Gamma(\psi_v) \supset \Gamma(\text{全対称}) = A_1 \quad (84)$$

となる。記号「 \otimes 」は直積を, 「 $M \supset N$ 」は M に N が含まれることを意味する。同じ既約表現の直積 $\Gamma(\psi_v) \otimes \Gamma(\psi_v)$ は必ず全対称表現を含むので(振動基底状態であれば $\Gamma(\psi_v)$ 自身が全対称既約表現に属する), 式(84)から

$$\Gamma(\hat{\mu}_i) = \Gamma(\text{全対称}) = A_1 \quad (85)$$

が得られる。 C_{nv} 点群に属する分子の既約表現 A_1 は z 軸に対応するから $i = z$ 軸となり, 対称こま分子の z 軸は top axis であるから, 式(82)の選択則(parallel transition)に従う遷移が観測される。

非対称こま⁷の場合の選択則は次のようになる。

$$\Delta K_a = \text{even} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad \Delta K_c = \text{odd} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad (i = a \text{ 軸}) \quad (86)$$

¹ M' と M'' は選択則によって結ばれる(関係をもつ)ので, M' と M'' の両方について $2J'+1$ 個と $2J''+1$ 個の和をとるわけではない。

² 対称軸(symmetry axis)と呼ばれることもある。

³ 量子数 M は全角運動量 J の空間固定 Z 軸方向の成分の量子数である。成分の大きさは, 空間固定 Z 軸方向には $M\hbar$ であり, 分子固定 z 軸方向には $K\hbar$ である。

⁴ 方向余弦の回転固有関数による積分(行列要素)を表す式は, 広田栄治, 斎藤修二 著「『分光学の基礎』第3講 分子の回転・振動スペクトル」分光研究, 第33巻, 第3号, pp. 199–214 (1984)の Table 1に示されている。URL は https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunkou1951/33/3/33_3_199/_pdf

⁵ $\Delta J = J'$ (上位準位) $- J''$ (下位準位) と定義する($\Delta J = J'$ (遷移後) $- J''$ (遷移前) ではないことに注意)。また, $\Delta J = -1, 0, +1$ に対応する回転線の集まりをそれぞれ P branch, Q branch, R branch と呼ぶ。2原子分子の純回転スペクトルでの許容遷移は $\Delta J = +1$ のみである。

⁶ 3つの慣性モーメント I の小さい方から a 軸, b 軸, c 軸と呼び(つまり, $I_A < I_B < I_C$), 全角運動量の各慣性主軸方向の成分の量子数をそれぞれ K_a, K_b, K_c で表す。

⁷ 非対称こま ($I_A \neq I_B \neq I_C$) は, 偏長 ($I_A < I_B \approx I_C$) か偏平 ($I_A \approx I_B < I_C$) のいずれか近い方で分類する。

$$\Delta K_a = \text{odd} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_c = \text{odd} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad (i = b \text{ 軸}) \quad (87)$$

$$\Delta K_a = \text{odd} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_c = \text{even} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad (i = c \text{ 軸}) \quad (88)$$

スペクトル線の強度は、 ΔK_a 、 ΔK_c の最初の数値に対応する遷移が最も強いが、2番目以降の数値に対応する遷移の強度は、非対称こまがどの程度対称こまに近いかに依存する(非対称性が高いほど、2番目以降の数値に対応する遷移が強く観測される)。

非対称こまの具体例として H_2O (C_{2v} 点群)の回転遷移を考えてみよう。この場合も、式(84)および式(85)が成り立ち、既約表現 A_1 は z 軸に対応するから $i = z$ 軸となる。 H_2O 分子の場合、 $x = c$ 軸、 $y = a$ 軸、 $z = b$ 軸なので $i = b$ 軸、つまり、式(87)の選択則(b -type transition (b -type 遷移))に従う遷移が観測される¹。

非対称こまがどの程度対称こまに近いかは、asymmetry parameter (非対称パラメータ)により評価される。非対称パラメータには次の2種類がある。

$$b = \frac{C - B}{2A - (B + C)} \quad (89)$$

$$\kappa = \frac{2B - (A + C)}{A - C} = -\frac{1 + 3b}{1 - b} \quad (90)$$

b はprolate極限で0, oblate極限で-1となり、 κ はprolate極限で-1, oblate極限で+1となる。なお、 A, B, C は a 軸、 b 軸、 c 軸に関する回転定数であり、それぞれ次式で定義される²。

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \quad (91)$$

非対称性が最大になるのは、 B の値が A と C の中間の大きさのときで、 $b = -1/3$ と $\kappa = 0$ に対応する。 b と κ の具体例としては、 $\text{CF}_2(\tilde{X}^2A_1)$: $b = -0.010$, $\kappa = -0.960$, $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$: $b = -0.138$, $\kappa = -0.514$, $\text{H}_2\text{O}(\tilde{X}^1A_1)$: $b = -0.164$, $\kappa = -0.438$ であり、 CF_2 はほぼprolateであるが、 NH_2 と H_2O は、あえて言うならprolateであるが、いずれも非対称性が高い³。

方向余弦の回転固有関数による積分は、後述する振動遷移および電子遷移の遷移双極子モーメントにも現れるので、対称こまに関する選択則(式(81) ~ (83))と非対称こまに関する選択則((86) ~ (88))は回転遷移だけでなく振動遷移および電子遷移にも適用することができる⁴。

気体のように分子が空間にランダム(等方的)に配向している状況であれば、空間固定座標の各軸方向の遷移双極子モーメントの大きさは等しいから、

$$R_X^2 = R_Y^2 = R_Z^2 \quad (92)$$

より、

¹ C_n および C_{nv} 点群に属する分子は z 軸(分子軸)が全対称表現に対応するので、分子軸方向に永久双極子モーメントをもつ。 C_s 点群に属する分子も永久双極子モーメントをもつが、分子軸はなく、永久双極子モーメントは対称面 $\sigma(xy)$ 内に含まれる。 D_n 、 C_{nh} 、 D_{nd} 、 D_{nh} 点群は z 軸が全対称表現に対応しないので、永久双極子モーメントをもたない。ただし、回転運動による遠心力歪みで分子が変形することにより(属する点群が変わること)永久双極子モーメントをもつことがある。

² 回転定数の大きさは振動準位にも依存する。

³ Herzbergは文献4の中で“strongly asymmetric”と表現している。

⁴ 振動遷移でも電子遷移でも J に関する選択則は $\Delta J = 0, \pm 1$ である。2原子分子の振動遷移の場合、 Σ 電子状態($K = A = 0$)ではP branch($\Delta J = -1$)とR branch($\Delta J = +1$)が現れ、Q branch($\Delta J = 0$)が現れないが、 Π, Δ, Φ, \dots 電子状態($K = A = 1, 2, 3, \dots$)ではQ branchが現れることも、ここで示した選択則に従っている。

$$|\mathbf{R}|^2 = R_X^2 + R_Y^2 + R_Z^2 = 3R_j^2 \quad (j = X, Y, \text{ or } Z) \quad (93)$$

と書ける。したがって、式(80)は

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 \sum_{M', M''} \left[\sum_i \mu_{0i} \int \psi'_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (94)$$

の形になる。永久双極子モーメントが分子固定 i 軸方向を向いている場合は、 i 軸1つだけからの寄与となるので(i による和が不要)、 $\mu_{0i} = \mu_0$ と書くと、

$$|\mathbf{R}|^2 = 3\mu_0^2 \sum_{M', M''} \left[\int \psi'_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (95)$$

となる。 $|\mathbf{R}|^2 \neq 0$ である(遷移が起こる)ためには $\mu_0 \neq 0$ でなければならない、つまり、回転遷移が起こるためには分子が永久双極子モーメントをもつことが必要であることがわかる。なお、方向余弦の回転固有関数による積分で与えられる因子

$$3 \sum_{M', M''} \left[\int \psi'_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi''_{JM}(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (96)$$

は「Hönl-London 因子」と呼ばれ、回転線($J' \leftrightarrow J''$)ごとの遷移確率を与える。Hönl-London 因子を $S_{J'J''}$ で表し、回転遷移($J' \leftrightarrow J''$)の $|\mathbf{R}|^2$ を $|\mathbf{R}_{J''}^{J'}|^2$ と書くと、

$$|\mathbf{R}_{J''}^{J'}|^2 = \mu_0^2 S_{J'J''} \quad (97)$$

となる。Hönl-London 因子は無次元であるから、式(97)は双極子モーメントの2乗の次元をもっている。

振動遷移 ($\psi'_e = \psi''_e$, $\psi'_v \neq \psi''_v$)

振動遷移の場合も $\psi'_e = \psi''_e$ であるから、回転遷移と同様に、式(67)の中の電子座標に関する積分(式(68))が式(73)の形になる。しかし、 $\psi'_v \neq \psi''_v$ であるから、振動座標に関する積分は式(76)の形(永久双極子モーメント)にはならず、

$$\int \psi'_{v_i}^*(Q) \hat{\mu}_i(Q) \psi''_{v_i}(Q) dQ \quad (i = x, y, z) \quad (98)$$

となる。これは振動遷移双極子モーメント(R_{vi})と呼ばれる。 R_{vi} の中身を詳しく見るために、 $\hat{\mu}_i(Q)$ を平衡核配置(平衡核間距離) Q_0 近傍で Taylor 展開すると、

$$\hat{\mu}_i(Q) = \mu_i(Q_0) + \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q} (Q - Q_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_i(Q_0)}{\partial Q^2} (Q - Q_0)^2 + \dots \quad (99)$$

となる。分子が多原子分子で N 個の基準振動をもっている場合には ($k = 1, 2, \dots, N$),

$$\hat{\mu}_i(Q) = \mu_i(Q_0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k} (Q_k - Q_0) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\partial^2 \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k \partial Q_l} (Q_k - Q_0)(Q_l - Q_0) + \dots \quad (100)$$

と書ける¹。右辺第1項は、平衡核配置 Q_0 での分子の永久双極子モーメントの分子固定 i 軸方向成分である。右辺第2項までを採用して式(98)に代入すると、

$$R_{vi} = \int \psi_v'^*(Q) \left[\mu_i(Q_0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k} (Q_k - Q_0) \right] \psi_v''(Q) dQ \quad (101)-1$$

$$= \mu_i(Q_0) \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ + \sum_{k=1}^N \frac{\partial \mu_i(Q_0)}{\partial Q_k} \int \psi_v'^*(Q) Q_k \psi_v''(Q) dQ \quad (101)-2$$

が得られる。振動遷移の場合、 $\psi_v' \neq \psi_v''$ であるから、式(101)-2の第1項の積分は、振動固有関数の直交性から0となる。一方、第2項の積分は、振動固有関数が基準座標ごとの固有関数の積で表されること

$$\psi_v(Q) = \psi_v(Q_1) \psi_v(Q_2) \cdots \psi_v(Q_N) \quad (102)$$

を考慮し²、 N 個の基準振動のうち n 番目のみが遷移する場合を考えると、

$$\begin{cases} \psi_v'(Q_k) = \psi_v''(Q_k) = \psi_v(Q_k) & (k \neq n) \\ \psi_v'(Q_n) \neq \psi_v''(Q_n) & (k = n) \end{cases} \quad (103)$$

であるから、式(101)-2末尾の積分は、

$$\int \psi_v'^*(Q) Q_k \psi_v''(Q) dQ \quad (104)-1$$

$$= \int \psi_v'^*(Q_1) \psi_v'^*(Q_2) \cdots \psi_v'^*(Q_N) Q_k \psi_v''(Q_1) \psi_v''(Q_2) \cdots \psi_v''(Q_N) dQ \quad (104)-2$$

$$= \int \psi_v^*(Q_1) \psi_v(Q_1) dQ_1 \int \psi_v^*(Q_2) \psi_v(Q_2) dQ_2 \cdots \quad (104)-3$$

$$\cdots \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \cdots \int \psi_v^*(Q_N) \psi_v(Q_N) dQ_N$$

$$= \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \quad (104)-4$$

となる(Q_n 以外の積分は振動固有関数の規格化条件により1である)。したがって、振動遷移に関する式(67)は

$$R_j = \sum_i \left[\frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (105)-1$$

¹ Q に Q_0 を代入した物理量は定数であり演算子ではないので、ハット(^)は不要である。

² $dQ = dQ_1 dQ_2 \cdots dQ_N$ である。

$$= \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \left[\sum_i \frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (105)-2$$

の形になる。回転遷移のときと同様に量子数 M と M' の組み合わせ、および空間での分子配向の等方性を考慮すると、

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 \left[\int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \right]^2 \left\{ \sum_{M', M''} \left[\sum_i \frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (106)$$

が得られる(1つの振動モード Q_n のみが遷移する場合の式である)。

$|\mathbf{R}|^2 \neq 0$ であるためには、式(106)の前半部の積分(基準振動 Q_n の $v_n' \leftrightarrow v_n''$ 遷移の振動遷移双極子モーメント($R_v(Q_n)$ と記す))が0ではないこと、

$$R_v(Q_n) = \int \psi_v'^*(Q_n) Q_n \psi_v''(Q_n) dQ_n \neq 0 \quad (107)$$

が満たされる必要がある。調和振動子という近似のもとで式(107)が成り立つ条件は、 $v_n' = v_n'' + 1$ 、つまり、 $\Delta v_n = +1$ であり¹、これが、よく知られた調和振動子の遷移選択則 $\Delta v = +1$ の根拠である。 $|\mathbf{R}|^2 \neq 0$ であるためのもう1つの条件は、式(106)の後半部の積分の前の微係数が

$$\frac{d\mu_i(Q_0)}{dQ_n} \neq 0 \quad (108)$$

を満たすことである($\mu_i(Q_0) \neq 0$ ではない)。以上のことをまとめると、振動運動によって双極子モーメントが変化する振動モードだけが光吸収・発光による遷移を起こすことができ、そのモードの振動量子数が(調和振動子近似では)遷移の際に1だけ変化する、ということになる。振動による双極子モーメントの変化の方向が分子固定 i 軸方向に一致する場合は i による和が不要になるので $(d\mu_i(Q_0)/dQ_n) = (d\mu(Q_0)/dQ_n)$ と記してよい。また、振動遷移双極子モーメントおよび Hönl-London 因子を用いて、振動回転遷移 $(v', J') \leftrightarrow (v'', J'')$ に対応する $|\mathbf{R}|^2$ (式(106))を $|\mathbf{R}_{v''J''}^{v'J'}|^2$ と書くと、

$$|\mathbf{R}_{v''J''}^{v'J'}|^2 = \left[\frac{d\mu(Q_0)}{dQ_n} \right]^2 R_v^2(Q_n) S_{JJ''} \quad (109)$$

となる。振動遷移双極子モーメント $R_v(Q_n)$ と Q_n の次元は同じであるから(式(107))、式(109)は双極子モーメントの2乗の次元をもっている²。なお、調和振動子でない場合(非調和振動子)には、 $\Delta v_n = +2, +3, \dots$ の遷移が可能になるが³、その要因には、固有関数 ψ_v が非調和振動

¹ $\Delta v = v'(上位準位) - v''(下位準位)$ と定義するので、振動遷移では必ず $0 < \Delta v$ である。

² Hönl-London 因子は無次元である。

³ $\Delta v_n = +1$ の遷移を基音(fundamental)、 $\Delta v_n \geq +2$ を倍音(overtone)と呼ぶ。 $\Delta v_n = +2$ は第1倍音(first overtone)、

子の固有関数となる効果(mechanical anharmonicity)と、式(99)あるいは式(100)の右辺第3以降の効果(electric anharmonicity)の2つがある。

電子遷移 ($\psi'_e \neq \psi_e$, $\psi'_v \neq \psi_v$)

$\psi'_e \neq \psi_e$ であるから、式(71)-2の第2項のアンダーラインを付けた積分は電子固有関数の直交性から0になる¹。式(71)-2の第1項の積分は電子遷移双極子モーメント演算子と呼ばれ(正確には、電子遷移双極子モーメント演算子の分子固定 $i (= x, y, z)$ 軸方向成分) $\hat{R}_{ei}(Q)$ と表す。

$$\hat{R}_{ei}(Q) = \int \psi'_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_{ei}(\mathbf{r}; Q) \psi_e''(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \quad (110)$$

したがって、式(67)の中の核座標(Q)に関する積分

$$\int \psi'_v{}^*(Q) \left[\int \psi_e{}^*(\mathbf{r}; Q) \hat{\mu}_i \psi_e''(\mathbf{r}; Q) d\mathbf{r} \right] \psi_v''(Q) dQ \quad (111)$$

は、電子遷移の場合、

$$\int \psi'_v{}^*(Q) \hat{R}_{ei}(Q) \psi_v''(Q) dQ \quad (i = x, y, z) \quad (112)$$

となる。ここで、 $\hat{R}_{ei}(Q)$ を核の平衡位置(Q_0)近傍で Taylor 展開すると、

$$\hat{R}_{ei}(Q) = R_{ei}(Q_0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial R_{ei}(Q_0)}{\partial Q_k} (Q_k - Q_0) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R_{ei}(Q_0)}{\partial Q_k \partial Q_l} (Q_k - Q_0)(Q_l - Q_0) + \dots \quad (113)$$

となる。多くの場合、電子遷移双極子モーメントの核配置(2原子分子の場合は核間距離)依存性は小さいので、右辺第2項以降を無視すると、式(112)は

$$\int \psi'_v{}^*(Q) R_{ei}(Q_0) \psi_v''(Q) dQ = R_{ei}(Q_0) \int \psi'_v{}^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \quad (114)$$

と書ける。式(114)で表される式(111)を式(67)に代入して

$$R_j = \sum_i \left[R_{ei}(Q_0) \int \psi'_v{}^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (115)-1$$

$$= \int \psi'_v{}^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \left[\sum_i R_{ei}(Q_0) \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right] \quad (115)-2$$

を得る。式(115)-2を2乗すると

$$R_j^2 = \left[\int \psi'_v{}^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \left[\sum_i R_{ei}(Q_0) \int \psi_{JM}^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \quad (116)$$

となり、回転、振動遷移のときと同様に量子数 M' と M'' の組み合わせ、および空間での分

$\Delta v_n = +3$ は第2倍音(second overtone), ..., と呼ばれる。

¹ Born–Oppenheimer 近似のもとでは、異なる電子状態固有関数は直交する。

子配向の等方性を考慮すると,

$$|\mathbf{R}|^2 = 3 \left[\int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \left\{ \sum_{M', M''} \left[\sum_i R_{ei}(Q_0) \int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (117)$$

が得られる。多くの電子遷移において、遷移双極子モーメントは1つの慣性主軸と平行になり、 x, y, z 軸のうち1つの慣性主軸方向(i)の寄与だけになる¹。電子遷移双極子モーメントの方向と慣性主軸の方向によって決まる選択則については、式(82), (83)および式(86)~(88)の議論がそのまま適用できる。方向 i が1つに決まれば、 i に関する和が不要になるから $R_{ei}(Q_0) = R_e(Q_0)$ と記すと、式(117)は

$$|\mathbf{R}|^2 = 3R_e^2(Q_0) \left[\int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \left\{ \sum_{M', M''} \left[\int \psi_{JM}'^*(\theta, \phi, \chi) \alpha_{ji} \psi_{JM}''(\theta, \phi, \chi) d\Omega \right]^2 \right\} \quad (118)$$

となる。

$|\mathbf{R}|^2 \neq 0$ であるためには、まず、 $R_e(Q_0) \neq 0$ である必要があり、 $R_e(Q_0) \neq 0$ の場合を許容遷移(allowed transition)、 $R_e(Q_0) = 0$ の場合を禁制遷移(forbidden transition)と呼ぶ。また、 $|\mathbf{R}|^2 \neq 0$ であるためには、式(118)の前半部の振動固有関数に関する積分からなる

$$\left[\int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \right]^2 \quad (119)$$

が0でないことも必要である。式(119)は「Franck-Condon 因子²」と呼ばれるものであり、遷移にかかわる上・下振動準位の固有関数の重ね合わせ積分によって大きさが決まり、特定の振動バンドの遷移確率を与える。Franck-Condon 因子を $q_{v', v''}$ と表し、振電動回転遷移 ($e', v', J' \leftrightarrow e'', v'', J''$) に対応する $|\mathbf{R}|^2$ (式(118)) を $|\mathbf{R}_{e''v''J''}^{e'v'J'}|^2$ と書くと、

$$|\mathbf{R}_{e''v''J''}^{e'v'J'}|^2 = R_e^2(Q_0) q_{v', v''} S_{JJ''} \quad (120)$$

となる。式(120)は式(2)と同じものである(なお、 $R_e = |\mathbf{R}_e|^2$ である)。また、Franck-Condon 因子も Hönl-London 因子も無次元であるから、式(120)は双極子モーメントの2乗の次元をもっている。

式(113)で電子遷移双極子モーメントを平衡核配置 Q_0 近傍で展開し、初項のみを採用して話を進めたが、近似を高めるために、式(113)の右辺第2項以降を無視せず式(112)に代入した場合を考えてみる。2原子分子の場合を考えると、式(113)は1つの基準座標 (Q_k) での展開となり、 Q_k は核間距離にあたるから、 Q_k を R で表すと³、 Q_0 は平衡核間距離 R_0 となり、

¹ 複数の軸からの寄与がある場合は、hybrid band と呼ばれる。

² Franck-Condon 因子(Franck-Condon factor)という名称は1952年に Bates が付けたものである。(論文: R. D. Bates, *Proc. Phys. Soc.*, **112**, 614 (1952))

³ 核間距離の R を遷移双極子モーメントと混同しないように注意(r は電子座標として用いたので、ここでは、や

$$\hat{R}_{ei}(R) = R_{ei}(R_0) + \frac{\partial R_{ei}(R_0)}{\partial R}(R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R_{ei}(R_0)}{\partial R^2}(R - R_0)^2 + \dots \quad (121)-1$$

$$\equiv R_{ei}(R_0) + a_{1i}(R - R_0) + a_{2i}(R - R_0)^2 + \dots \quad (121)-2$$

となるので、これを式(112)に代入すると、

$$\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR \quad (122)-1$$

$$\begin{aligned} &= R_{ei}(R_0) \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR + a_{1i} \int \psi_v'^*(R) (R - R_0) \psi_v''(R) dR \\ &\quad + a_{2i} \int \psi_v'^*(R) (R - R_0)^2 \psi_v''(R) dR + \dots \end{aligned} \quad (122)-2$$

$$\begin{aligned} &= R_{ei}(R_0) \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR + a_{1i} \left[\int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR - R_0 \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR \right] \\ &\quad + a_{2i} \left[\int \psi_v'^*(R) R^2 \psi_v''(R) dR - 2R_0 \int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR + R_0^2 \int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR \right] + \dots \end{aligned} \quad (122)-3$$

が得られる。式(122)-1と(122)-3を $\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR$ で割ると、

$$\frac{\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} \quad (123)-1$$

$$\begin{aligned} &= R_{ei}(R_0) + a_{1i} \left[\frac{\int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} - R_0 \right] \\ &\quad + a_{2i} \left[\frac{\int \psi_v'^*(R) R^2 \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} - 2R_0 \frac{\int \psi_v'^*(R) R \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} + R_0^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (123)-2$$

となる。ここで、

$$\overline{R_{v'v}^n} \equiv \frac{\int \psi_v'^*(R) R^n \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} \quad (124)$$

を定義すると $\overline{R_{v'v}^n}$ は R^n -centroid あるいは第 n R -centroid と呼ばれる¹。なお、 $n=1$ の場合は単に、 R -centroid と呼ばれ、 $\overline{R_{v'v}}$ と書かれる(異なる電子状態の振動状態同士は直交しないので、式(124)の分母は0にならない)。式(124)を用いると、式(123)は

むをえず、核間距離を R で表す)。

¹ centroid は質量中心、重心、図心という意味である。小文字の r を用いて r -centroid と書かれることが多いが、ここでは核間距離を R で表しているのので R -centroid と記す。

$$\frac{\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} = R_{ei}(R_0) + a_{1i}(\overline{R_{v'v''}} - R_0) + a_{2i} \left(\overline{R_{v'v''}^2} - 2R_0 \overline{R_{v'v''}} + R_0^2 \right) + \dots \quad (125)$$

と書ける。多くの場合、

$$\overline{R_{v'v''}^n} \approx (\overline{R_{v'v''}})^n \quad (126)$$

と近似され¹、式(126)を式(125)に適用すると、

$$\frac{\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} = R_{ei}(R_0) + a_{1i}(\overline{R_{v'v''}} - R_0) + a_{2i}(\overline{R_{v'v''}} - R_0)^2 + \dots \quad (127)$$

となる。式(127)は式(121)の R を $\overline{R_{v'v''}}$ で置き換えた形であるから $R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$ と表すことができる²。式(114)では(Q を R に置き換えて表現すると)、 $\hat{R}_{ei}(R)$ の展開項(式(113))のうち第1項の $R_{ei}(R_0)$ しか使わなかったが、 $\hat{R}_{ei}(R)$ の R に $\overline{R_{v'v''}}$ を代入した $R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$ を用いれば、 $R_{ei}(R_0)$ だけ使うよりも高い精度で電子遷移モーメントを近似することができる³。したがって、式(114)に代わる式として、

$$\int \psi_v'^*(Q) R_{ei}(\overline{R_{v'v''}}) \psi_v''(Q) dQ = R_{ei}(\overline{R_{v'v''}}) \int \psi_v'^*(Q) \psi_v''(Q) dQ \quad (128)$$

が得られる。式(127)左辺の式の形から、式(127)は振動バンド $v' - v''$ の電子遷移モーメントの、核間距離全域にわたる一種の期待値(平均値)と解釈できるから、式(113)の第2項以降の効果、つまり、電子遷移双極子モーメントの振動バンド依存性を含んでおり、全振動バンドに平衡核間距離での電子遷移モーメント $R_{ei}(R_0)$ を適用する式(114)よりも精度が高いことが理解できよう。式(120)の $R_{ei}(R_0)$ を $R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$ で置き換えれば、より精度の高い表現として

$$|\mathbf{R}_{e''v''}^{e'v'J'}|^2 = R_{ei}(\overline{R_{v'v''}}) q_{v'v''} S_{J'J''} \quad (129)$$

が得られる。 $R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$ は式(127)自身であるから、

$$R_{ei}(\overline{R_{v'v''}}) = \frac{\int \psi_v'^*(R) \hat{R}_{ei}(R) \psi_v''(R) dR}{\int \psi_v'^*(R) \psi_v''(R) dR} \quad (130)$$

である。

¹ R -centroid 近似と呼ばれる

² 厳密に記すと、変数に定数が代入された演算子は演算子ではなくなるから、 $\hat{R}_{ei}(R_0) = R_{ei}(R_0)$ および $\hat{R}_{ei}(\overline{R_{v'v''}}) = R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$ である。

³ $\hat{R}_{ei}(R)$ の R の代わりに R_0 を使って $R_{ei}(R_0)$ とするよりも、 $\hat{R}_{ei}(R)$ の R の代わりに $\overline{R_{v'v''}}$ を使って $R_{ei}(\overline{R_{v'v''}})$ とする方が精度が高い、という意味であり、 $R_{ei}(R_0)$ の R_0 の代わりに $R_{v'v''}$ を使うのではない。

発光スペクトル強度と励起分子数の関係

2002年 9月 12日	初版第1刷
2004年 12月 5日	第2版第1刷
2014年 9月 23日	第3版第5刷
2017年 11月 25日	第4版第4刷
2020年 4月 5日	第5版第3刷
2023年 1月 1日	第6版第9刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
