

博士論文

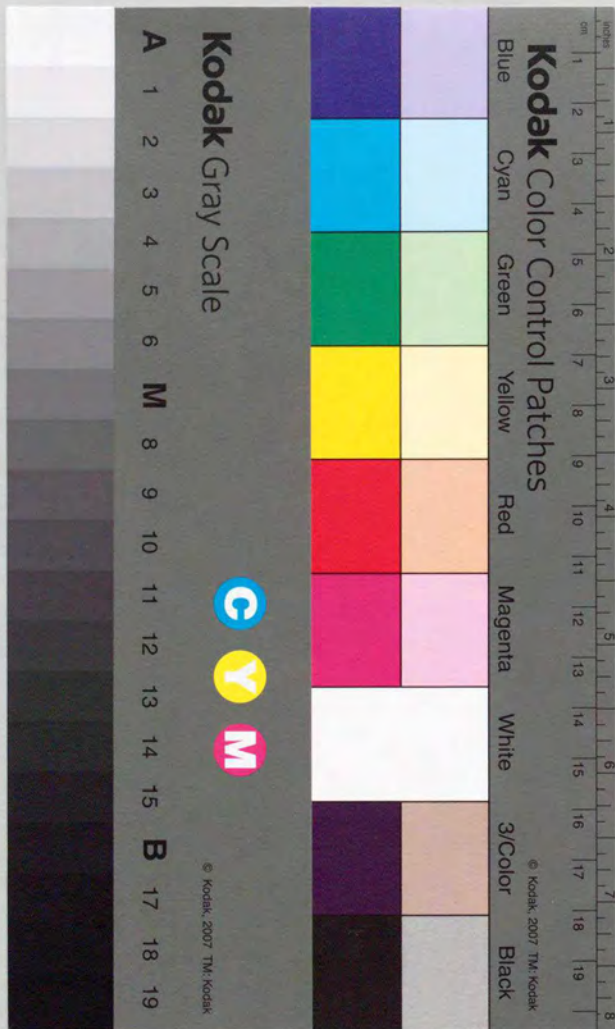
分子の回転緩和過程における
共鳴関数の効果

1991, 2,

東京大学理学部物理学教室 清水研究室

小田島 仁司

DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE
UNIVERSITY OF TOKYO, BUNKYO-KU, TOKYO



論文の内容の要旨

論文題目 分子の回転緩和過程における共鳴関数の効果

氏名 小田島 仁司

本論文は、マイクロ波分光及びレーザー分光の手法を用いて分子の回転緩和過程における共鳴関数の効果について研究した結果を述べたものである。

分子の回転緩和は分子間の相互作用により、分子の回転状態の変化を伴う非弾性衝突が素過程となって起こる。非弾性衝突の断面積は相互作用の大きさ、衝突粒子の相対速度、衝突の際に衝突粒子の内部自由度と相対運動の間でやり取りされるエネルギー ΔE の大きさ等により決定される。一般に ΔE が大きい衝突過程の断面積は小さいということが知られており、 ΔE は断面積の大きさを決める重要なパラメータである。このことは衝突粒子がともに内部自由度を持つ場合には、互いの内部自由度の間でエネルギーを共鳴的に交換し、相対運動との間にエネルギーのやり取りがない場合に衝突断面積が大きくなるということを意味する。そのため、これは一種の共鳴現象として捉えることができ、本論文では以後

この現象を共鳴と呼ぶ。これまでに、原子どうしの衝突における励起エネルギーの移乗の問題、分子どうしの衝突における振動エネルギー交換過程の問題などにおいて、共鳴現象の重要性が理論的、実験的に示されてきた。また、分子の回転緩和の問題においては、衝突係数法を用いた Anderson - Tsao - Curnutte (ATC) 理論、Born 近似を用いたことに相当する Quantum Fourier Transform (QFT) 理論などにより、共鳴現象が回転緩和断面積に与える影響が論じられている。これらの理論においては、共鳴関数と呼ばれる関数によって共鳴現象を数学的に表現している。これまでの研究により、回転緩和過程においても他の非弾性衝突過程と同様に共鳴現象が重要な役割を果たしていることは指摘されてきた。しかし、研究の中心は断面積の単位依存性を理解することにあり、単位依存性を生じさせている本質的な原因である共鳴現象自体についての研究はほとんど行われていない。

共鳴関数の断面積への影響を調べる方法として衝突相手分子を系統的に変える方法が提案された。ATC、QFT 理論において共鳴関数の効果を見無視すると、双極子モーメント、分極率等の分子の物性定数から定まる相互作用の大きさと、衝突分子の相対速度とから決まるパラメータに回転緩和断面積が比例することが導かれる。衝突相互作用の種類を変えない範囲で衝突相手を変えて断面積を測定し、このパラメータの関数として断面積を整理すると、比例関係からはずれによって共鳴関数の影響を知ることができる。この方法をいくつかの衝突相互作用によって起こる回転緩和過程に適用した結果、相互作用が双極子-双極子相互作用よりも高次の相互作用になるにつれ、共鳴関数が回転緩和断面積に与える影響が小さくなる傾向があることが報告されている。しかし、この方法は ΔE の大きさの断面積への影響を直接見ていないという点で、共鳴関数の効果を間接的に見ているに留まっている。

このような状況を踏まえて本研究では、

1. 比例関係によって共鳴関数の効果を調べる方法を再検討した。
2. 共鳴現象を直接観測することを試みた。
3. 相互作用が高次になるにつれ、共鳴現象が回転緩和過程に与える影響がどのように変化するかを研究した。

以下に、それぞれについて述べる。

1. 比例関係によって共鳴関数の効果を調べる方法

次の組合せについて回転緩和断面積を測定した。いずれも、左側がブロープ分子、右側が衝突相手分子である。

- (1) OCS - 希ガス(He, Ne, Ar, Xe)、球形分子(CH_4 , SF_6 , CCl_4)
- (2) NH_3 - 希ガス(He, Ne, Ar, Kr, Xe)、球形分子(CH_4 , SF_6 , CCl_4)

以下に、各々の結果を述べる。

(1) 測定された断面積は $[(I_2/(I_1+I_2)\alpha_2)^2 M]^{1/5}$ に比例した。ここで、 I_1 、 I_2 はそれぞれブロープ分子、衝突相手分子のイオン化エネルギー、 α_2 は衝突相手分子の分極率、 M は衝突分子の換算質量を表す。これは、衝突相互作用としてロンドンの分散力を仮定した ATC、QFT 理論において、選択則で許される全ての衝突過程に対して共鳴関数の値を 1 とおき、共鳴関数の効果を見無視した計算結果の傾向と一致する。この場合には、計算で考慮している全ての衝突過程が実際にほぼ共鳴にあり、比例関係の成立により共鳴関数の効果を見無視できるかどうか判断する方法が有効であることがわかった。

(2) 測定された断面積は $(\alpha_2^2 M)^{1/6}$ に比例した。これは、衝突相互作用として四重極子-誘起双極子相互作用を仮定した ATC、QFT 理論において、反転二重項間の遷移をともなう衝突過程に対しては共鳴関数を 1 とおき、回転量子数が変化する衝突過程に対しては 0 とおいた計算

結果の傾向と一致する。この実験結果から、比例関係の成立が必ずしも共鳴関数の効果を無視できることを意味しないことがわかった。

2. 共鳴現象の直接観測

一般に回転緩和過程では、プローブ分子のプローブ準位を指定しても、色々な回転準位に分布している衝突相手分子がプローブ分子の緩和に関与する。そのため、スペクトル線の圧力幅や緩和時間の測定から求められる回転緩和断面積は、 ΔE の異なる多くの非弾性衝突に対しての平均的な断面積となり、共鳴現象が測定された断面積に直接現れにくい。しかし、衝突相手分子をうまく選べば、 ΔE を特定できなくても、プローブ準位を指定することにより定まる ΔE の平均値 ΔE_{eff} を中心とした一定の範囲に限定することができる。プローブ準位を変えることによって、 ΔE_{eff} の関数として回転緩和断面積を測定すれば、共鳴現象が直接観測されることが期待される。回転定数が大きい対称こま分子である NH_3 分子、および回転状態を持たない希ガス原子を衝突相手にすることで共鳴現象の直接観測を試みた。衝突相互作用が双極子-双極子相互作用よりも高次になった場合の共鳴現象についても議論するため、相互作用の異なる次の組合せについて実験を行った。いずれも、左がプローブ分子で右が衝突相手分子である。また、主要な相互作用と、その分子間距離 r に対する依存性を併記した。

(3) $OCS - NH_3$ (双極子-双極子相互作用 $\sim r^{-3}$)

(4) $CO_2 - NH_3$ (四重極子-双極子相互作用 $\sim r^{-4}$)

(5) $CO - He, Ar, Xe$ (ロンドンの分散力による相互作用 $\sim r^{-6}$)

以下に各々の結果を述べる。

(3)測定した断面積に共鳴現象が観測された。測定した断面積の ΔE に対する減衰の速さは衝突相互作用として双極子-双極子相互作用を仮定

した ATC 理論と QFT 理論の中間程度であった。両理論の違いは共鳴関数だけであり、この場合には、共鳴関数として ATC 理論と QFT 理論の中間程度の減衰の速さのものをとるべきであることを意味する。

(4)測定した断面積に共鳴現象が観測された。測定した断面積の ΔE に対する減衰の速さは衝突相互作用として四重極子-双極子相互作用を仮定した ATC 理論よりも速く、QFT 理論と非常に近かった。このことは、この場合には共鳴関数として QFT 理論のものをとるべきであることを意味する。このように、共鳴関数の減衰の速さにまで立ち入った議論をできたのは本研究の大きな成果の一つである。

(5)衝突相手が He, Ar, Xe の実験結果を比較すると、 Xe, Ar, He の順に共鳴現象が現れにくくなるのが観測された。 He の場合にはほとんど共鳴は見られなかった。これは、相対速度が速く相互作用の有効範囲が小さいときほど、断面積は共鳴関数の影響を受けにくくなるという ATC、QFT 理論の予測を実験的に検証したものと言える。

3. 相互作用の次数と共鳴現象の現れ易さ

$OCS - NH_3$ 、 $CO_2 - NH_3$ 、 $CO - Xe$ の衝突において測定された断面積を、衝突の際に回転の自由度と相対運動の間でやり取りされる平均的なエネルギー ΔE_{eff} の関数として共通の横軸に対してプロットし、衝突相互作用の違いによる共鳴現象の現れ易さを比較した。その結果、高次の相互作用によって起こる回転緩和ほど共鳴現象が現れにくくなることを実験的に明らかにした。ATC、QFT 理論に基づいて考えると、高次の相互作用のときほど共鳴関数自体の ΔE に対する依存性が小さくなることと、相互作用の有効範囲が小さくなるために共鳴関数の衝突確率への影響が小さくなるという、二つの理由で共鳴現象が断面積に現れにくくなることが明らかになった。特に、1 次摂動から得られる相互作用については ATC、

QFT 理論を一般的な形で計算した結果、ATC 理論の共鳴関数は衝突相互作用を時間の関数と見た場合のフーリエ変換に相当するものであることが示された。また、QFT 理論において共鳴関数の減衰の速さを決めているパラメータに、衝突の際に変化する回転の角運動量の平均的な値という物理的意味を与えた。そして、どちらの理論の場合にも共鳴関数の減衰の速さは衝突の際に変化し得る回転の角運動量の最大値というただ一つの物理量によって支配されていることを明らかにした。このように共鳴関数に新しい解釈を与え、また、その減衰の速さを決定している物理量を明らかにしたことは、衝突相互作用を多重極展開によって考えることができなくなるような、複雑な緩和過程における共鳴現象の断面積への影響を知る上で大きな助けとなると考えられる。

回転緩和断面積のプロープ単位依存性を決定する断面積の ΔE 依存性は、これまで理論においてのみ示されてきたが本研究により実験的にその依存性が示された。双極子-双極子相互作用、四重極子-双極子相互作用、ロンドンの分散力による相互作用によって起こる回転緩和過程に対し、 ΔE の増大に対する断面積の減衰の速さを実験的に決定したことは、これらの相互作用によって起こる他の分子衝突による回転緩和断面積のプロープ単位依存性を考える上で重要なデータ提供となると考えられる。

博士論文

分子の回転緩和過程における 共鳴関数の効果

指導教官 清水 忠雄 教授

理学部 物理学教室 清水研究室

8 7 0 4 2

小田島 仁司

1 9 9 1. 2.

目次

	ページ
I 序論	1
II 実験	
II-1 回転緩和断面積の測定	7
II-2 実験装置	
II-2-1 マイクロ波過渡分光計	10
II-2-2 ミリ波分光計	12
II-2-3 近赤外半導体レーザー分光計	13
II-3 測定、結果	
II-3-1 OCS - 希ガスおよび球形分子の衝突	15
II-3-2 NH ₃ - 希ガスおよび球形分子の衝突	16
II-3-3 OCS - NH ₃ の衝突	17
II-3-4 CO ₂ - NH ₃ の衝突	18
II-3-5 CO - 希ガス原子の衝突	21
II-4 測定誤差	
II-4-1 マイクロ波領域の測定誤差	22
II-4-2 ミリ波領域の測定誤差	24
II-4-3 近赤外領域の測定誤差	26

III 理論

III-1 分子間の相互作用

III-1-1 遠距離での分子間の相互作用 29

III-1-2 近距離での分子間の相互作用 34

III-2 衝突緩和断面積の理論計算

III-2-1 衝突緩和断面積の理論計算の概略 35

III-2-2 ATC 理論 38

III-2-3 QFT 理論 46

IV 考察

IV-1 比例関係により共鳴関数の効果を調べる方法

IV-1-1 理論式による考察 54

IV-1-2 実験結果との比較 56

(1) OCS - 希ガスおよび球形分子の衝突 56

(2) NH₃ - 希ガスおよび球形分子の衝突 60

IV-2 共鳴現象の直接観測

IV-2-1 理論式による考察 66

IV-2-2 実験結果との比較 67

(1) OCS - NH₃ の衝突 67(2) CO₂ - NH₃ の衝突 70

(3) CO - 希ガス原子の衝突 72

IV-3 相互作用の次数と共鳴現象の関係

IV-3-1 理論式による考察 75

IV-3-2 実験結果との比較 81

V 結果

V-1 比例関係により共鳴関数の効果を調べる方法 83

V-2 共鳴現象の直接観測 84

V-3 相互作用の次数と共鳴現象の関係 85

今後の課題 87

表 88

図の説明 113

図 119

付録

付録 A Legendre の陪関数を含む定積分 151

付録 B 二項係数に関連した級数 154

付録 C 衝突相互作用のフーリエ変換

C-1 1次摂動から得られる衝突相互作用の

フーリエ変換 155

C-2 双極子-誘起双極子相互作用、ロンドンの

分散力による相互作用のフーリエ変換 157

C-3 四重極子-誘起双極子相互作用の

フーリエ変換	159
付録 D QFT 理論における α の性質	
D - 1 α の単調増加の証明	160
D - 2 α の 1 が大きい所での振舞い	162
参考文献	164
謝 辞	167

I 序 論

マイクロ波、レーザー光などのコヒーレントな光を気体原子や分子からなる系（以後、分子で代表する）に作用した場合、個々の分子は光とコヒーレントな相互作用をすると同時に、他の分子からランダムな摂動を受けコヒーレントな相互作用を断ち切られる。このため光によって励起された分子系が平衡状態に戻ろうとする緩和現象が起こり、光と分子系の相互作用を考える上で重要な問題となる。また、気体レーザーにおいては、レーザー媒質中でこの緩和現象が起こり、レーザーの動作自体においても緩和現象は本質的な役割を果たしている（ref.1-3）。そのため、レーザーの発展と緩和過程の研究はともに密接な関係を持ちながら発展してきた。分子の緩和は分子間の相互作用により、分子の量子状態が変化することにより起こる。このことは衝突論の立場からいうと、非弾性衝突が素過程となって緩和が起こるといえる。レーザー光等のコヒーレントな光源は、分子の量子状態をプローブしたり、特定の単位を選択的に励起することができるので、非弾性衝突の研究にとって非常に重要な実験手段となっている。緩和過程を特徴づける物理量である断面積は、時間分解分光法による緩和時間の測定や、吸収分光法によるスペクトル線の圧力幅の測定から求めることができる。

一般に非弾性衝突においては、衝突の際に衝突粒子の内部自由度と相対運動の間でやり取りされるエネルギー ΔE が大きい衝突過程の断面積は小さいとい

うことが、Massey の判別条件 (ref. 4) として知られている。これは弾性衝突にはない非弾性衝突の大きな特徴であり、 ΔE は非弾性衝突過程において本質的な役割を果たしている。この条件は衝突粒子が共に内部自由度を持つ場合には、互いの内部自由度の間でエネルギーを共鳴的に交換し、相対運動との間にエネルギーのやり取りがない場合に衝突断面積が大きくなるということを意味する。そのため、これは一種の共鳴現象として捉えることができる (本論文では、以後この現象を共鳴と呼ぶ)。

分子の量子状態は、電子状態、振動状態、回転状態に分離されるため、どの量子状態が関与するかに応じて色々な緩和過程が存在する。これまでに、電子状態の変化をとまなう原子どうしの衝突における励起エネルギーの移乗の問題 (ref. 5)、振動状態の変化を伴う分子どうしの衝突における振動エネルギー交換過程の問題 (ref. 6) などにおいて、共鳴現象の重要性が理論的、実験的に示されてきた。

また、回転状態の変化によって起こる分子の回転緩和の問題においては、Anderson - Tsao - Curnutte (ATC) 理論 (ref. 7, 8)、Quantum Fourier Transform (QFT) 理論 (ref. 9, 10) などにより共鳴現象が回転緩和断面積に与える影響が論じられている。衝突相互作用を摂動と見なして、摂動論により衝突問題を捉える方法としては、衝突粒子の相対運動を古典的に扱う衝突係数法と、相対運動も量子論的に扱う Born 近似が最も代表的なアプローチである。ATC 理論は、衝突係数法を分子衝突の問題に適用したものであり、QFT

理論は、Born 近似を適用したことに相当する。これらの理論においては、共鳴関数と呼ばれる関数によって共鳴現象を数学的に表現している。

分子間距離 r が十分大きい場合には、分子間の相互作用は多重極展開によって考えることができ、 r の次数に関して最低次の相互作用は双極子-双極子相互作用である。これまでに、おもにこの相互作用が働く場合を中心にして回転緩和の研究が行われてきた (ref. 11-14)。その結果、双極子-双極子相互作用がおもに働く場合には、回転緩和断面積に強いプローブ単位依存性が生じ、理論との比較によって共鳴関数が回転緩和断面積に大きな影響を与えていることが確かめられてきた。しかし、研究の中心は断面積の単位依存性を理解することにあり、それを生じさせている本質的な原因である共鳴現象自体に立ち入った研究はほとんどなされていない。回転緩和過程においては、衝突相手が分子で、しかも衝突に際してその回転状態が変わる場合には、たとえプローブ分子のプローブ単位を指定しても、色々な回転単位に分布している衝突相手分子がプローブ分子の緩和に関与する。そのため、緩和時間やスペクトル線の圧力幅の測定から求められる回転緩和断面積は、 ΔE の異なる多くの非弾性衝突に対しての平均的な断面積となり、共鳴現象が測定された断面積に直接現れにくい。これが、これまで回転緩和過程において共鳴現象の研究があまり行われてこなかった理由である。

共鳴現象が回転緩和においても重要な役割を持つことを受けて、共鳴関数の断面積への影響を調べる方法として、衝突相手分子を系統的に変える方法が提

案された (ref.15,16)。ATC、QFT 理論において共鳴関数の効果を見捨てる
と、双極子モーメント、四重極モーメント、分極率等の分子の物性定数から決
まる相互作用の大きさと、衝突分子の相対速度とから決まるパラメータに回転
緩和断面積が比例することが導かれる。したがって、衝突相互作用の種類を変
えない範囲で衝突相手を変えて断面積を測定し、このパラメータと断面積の間
に比例関係が成り立つかどうかを調べれば、緩和過程に共鳴関数の影響がある
かどうかを判断できる。この方法をいくつかの衝突相互作用によって起こる緩
和過程に適用した結果、衝突相互作用が双極子-双極子相互作用よりも高次の
相互作用になるにつれ、共鳴関数が回転緩和断面積に与える影響が小さくなる
傾向があることが報告されている。しかし、この方法も共鳴現象を間接的に見
ているに留まっている。

回転緩和過程についてのこれまでの研究では、回転緩和過程においても他の
非弾性衝突過程と同様に、共鳴現象が重要な役割を果たしていることは指摘さ
れてきた。しかし、研究の中心は断面積の単位依存性を理解することにあり、
その依存性を生じさせている本質的な原因である共鳴現象自体についての研究
はほとんど行われていない。このような状況を踏まえて本研究では、まず、比
例関係によって共鳴関数の効果を調べる方法を再検討した。次いで、共鳴現象
を直接観測することを試みた。そして、相互作用が高次になるにつれ、共鳴現
象が回転緩和過程に与える影響がどのように変化するかを中心に研究を行った。

比例関係により共鳴関数の効果を調べる方法に関連して、次の組合せについ

て回転緩和断面積を測定した。いずれも、左側がプローブ分子、右側が衝突相
手分子である。

(1) OCS - 希ガス (He, Ne, Ar, Xe)、球形分子 (CH₄, SF₆, CCl₄)

(2) NH₃ - 希ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe)、球形分子 (CH₄, SF₆, CCl₄)

(1)、(2) の実験は、マイクロ波領域で時間分解分光を行い、横緩和定数の測定
から回転緩和断面積を求めた。これらの実験結果を双極子モーメント、分極率、
分子量等の分子の物性定数により決定されるパラメータの関数として整理し、
比例関係を調べる方法の有効性と限界について議論する。

また、共鳴現象の直接観測については次の点に着目して実験を行った。一般
には、回転緩和断面積は ΔE の異なる多くの非弾性衝突に対しての平均的な断
面積となるので、共鳴現象が測定された断面積に直接現れにくい。しかし、衝
突相手分子をうまく選べば、 ΔE を特定できなくとも、プローブ準位を指定す
ることにより定まる ΔE の平均値 ΔE_{eff} を中心とした一定の範囲に限定するこ
とができる。プローブ準位を変えることによって、 ΔE_{eff} の関数として回転緩
和断面積を測定すれば、共鳴現象を直接観測できることが期待される。回転定
数が大きい対称こま分子である NH₃ 分子、および回転状態を持たない希ガス原
子を衝突相手にすることで共鳴現象の直接観測を試みた。相互作用が双極子-
双極子相互作用よりも高次になった場合の共鳴現象についても議論するため、
相互作用の異なる次の組合せについて実験を行った。いずれも、左がプローブ
分子で右が衝突相手分子である。また、主要な相互作用と、その分子間距離 r

に対する依存性を併記した。

(3) $\text{OCS} - \text{NH}_3$ (双極子-双極子相互作用 $\sim r^{-2}$)

(4) $\text{CO}_2 - \text{NH}_3$ (四重極子-双極子相互作用 $\sim r^{-4}$)

(5) $\text{CO} - \text{希ガス} (\text{He, Ar, Xe})$ (ロンドンの分散力による相互作用 $\sim r^{-6}$)

(3) の実験は、マイクロ波領域 (10 ~ 50 GHz) では時間分解分光により横緩和定数を測定し、ミリ波領域 (50 ~ 400 GHz) では周波数軸上の分光を行って、スペクトル線の幅の測定から回転緩和断面積を求めた。また、(4)、(5) では、近赤外領域 (1.5 μm) において半導体レーザーを用いてスペクトル線の圧力幅を測定し回転緩和断面積を求めた。この領域でのレーザー分光は、近年の GaAs 系半導体レーザーの急速な発展により、これが分光用の光源として利用できる用になったため可能になった。

以下の章では、II 章で回転緩和断面積の測定、III 章で分子間相互作用および回転緩和断面積の理論計算について述べ、IV 章で実験結果と理論計算の比較、V 章で本論文の結論を述べる。

II 実験

II-1 回転緩和断面積の測定

回転緩和を起こすプローブ分子の他に衝突相手として他の分子を加えた場合には、プローブ分子どうしの衝突と、プローブ分子と衝突相手分子の衝突、の双方によりプローブ分子の回転緩和が起こる。 σ_0 、 σ_f を、それぞれプローブ分子どうしの衝突、プローブ分子と衝突相手分子との衝突による回転緩和断面積とすると、 σ_0 、 σ_f は、プローブする単位の前緩和定数 T_2 と関連して次式で定義される。

$$\frac{1}{T_2} = n_0 v_0 \sigma_0 + n_f v_f \sigma_f \quad (2-1)$$

ここに、 n_0 、 n_f はそれぞれプローブ分子、衝突相手分子の数密度であり、 v_0 、 v_f はそれぞれプローブ分子どうし、プローブ分子と衝突相手分子の相対速度である。この混合気体が理想気体で近似できるとすると、理想気体の状態方程式から、 n_0 、 n_f について、それぞれ

$$n_{0,f} = \frac{P_{0,f}}{k_B T} \quad (2-2)$$

という関係がある。ここで、 P_0 、 P_f は、それぞれ、プローブ分子、衝突相手分

子の分圧を表わし、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度を表わす。さらに、この気体の速度分布が Maxwell 分布であるとすれば、

$$v_{0,f} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M_{0,f}}} \quad (2-3)$$

という関係がある。ここで、 M_0 、 M_f は、それぞれ、プローブ分子どうし、及びプローブ分子と衝突相手分子との換算質量を表わす。Eq. (2-2), Eq. (2-3)を Eq. (2-1)に代入し両辺を 2π で割ると、

$$\frac{1}{2\pi T_2} = \left(\frac{\Delta\nu}{P_0} \right) P_0 + \left(\frac{\Delta\nu}{P_f} \right) P_f \quad (2-4)$$

が得られる。ただし、

$$\left(\frac{\Delta\nu}{P_0} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi^3 k_B T M_0}} \sigma_0 \quad (2-5)$$

$$\left(\frac{\Delta\nu}{P_f} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi^3 k_B T M_f}} \sigma_f \quad (2-6)$$

であり、 $(\Delta\nu/P_0)$ 、 $(\Delta\nu/P_f)$ は、それぞれ、プローブ分子どうしの衝突、及びプローブ分子と衝突相手分子との衝突に関する圧力幅パラメータと呼ばれる定数である。Eq. (2-4)によればプローブ分子の分圧 P_0 を一定にして、衝突相手分子の分圧 P_f を変えて T_2 を測定すれば、 $P_f - 1/(2\pi T_2)$ のグラフの直線の傾きから、プローブ分子と衝突相手分子の衝突に関する圧力幅パラメ

ータ $(\Delta\nu/P_f)$ が求められることがわかる。そして、Eq. (2-6) の関係を用いることにより、プローブ分子と衝突相手分子の衝突による回転緩和断面積 σ_f を求めることができる。また、プローブしている回転遷移の周波数軸上でのスペクトル線の圧力幅 $\Delta\nu$ と緩和定数の間には、

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_2} \quad (2-7)$$

という関係があるので (ref.17)、Eq. (2-4) は、

$$\Delta\nu = \left(\frac{\Delta\nu}{P_0} \right) P_0 + \left(\frac{\Delta\nu}{P_f} \right) P_f \quad (2-8)$$

とも書ける。Eq. (2-8)によれば、衝突相手分子の分圧 P_f を変えて $\Delta\nu$ を測定しても、プローブ分子と衝突相手分子の衝突による回転緩和断面積 σ_f を求めることができるのがわかる。

本研究では、プローブ単位の遷移周波数がマイクロ波領域 (10 ~ 50 GHz) の場合には横緩和定数の測定から、ミリ波領域 (50 ~ 400 GHz)、および近赤外領域 (1.5 μm) の場合には、スペクトル線幅の測定から回転緩和断面積を求めた。

以下に、これらの各領域での測定法について説明する。

II-2 実験装置

II-2-1 マイクロ波過渡分光計

マイクロ波領域においては、横緩和定数 T_2 を周波数スイッチ法 (ref.18) により測定した。この方法は、プローブ分子の回転遷移に共鳴するマイクロ波を分子系に加えて双極子モーメントを誘起した後、マイクロ波の周波数を急激にスイッチして非共鳴にし、その後の分子の出す信号を調べるというものである。個々の分子に誘起された双極子モーメントは、非共鳴になった後も共鳴周波数で振動し、その位相がそろっているために巨視的な分極を作り、共鳴周波数のマイクロ波を放出する。そして、このマイクロ波が周波数をスイッチされた入射マイクロ波との間にうなりを作る。しかし、分子系の作る巨視的分極は分子どうしの衝突により持続しないため、このうなりは指数関数的に減衰する。この信号は自由誘導減衰 (Free Induction Decay 以下 FID と略す。) ビートと呼ばれる。横緩和定数は、FID ビート信号の減衰時定数としてを求めることができる (ref.19)。

FID ビートは、Fig. 1 に示したマイクロ波過渡分光計を用いて観測した。マイクロ波の光源としては、クライストロンを用いた。また、必要に応じて周波数通倍器を用いて二倍波を利用した。クライストロンの反射電極には矩形波

(約10V, 50kHz)を印加して、出力マイクロ波の周波数を $20\mu\text{s}$ の周期で 10 MHz 程度スイッチした (繰り返しの周期は分子系の緩和時間に比べて十分長く定常的吸収の条件が満たされている。また、スイッチする周波数も吸収線の幅に比べて十分大きい。)。これにより繰り返し FID ビートを発生させることができる。出力マイクロ波の一部と、周波数を安定化した NEC 10V13 クライストロンの高調波とのうなりをミキサダイオード (1N26) で発生させた。これを基にして誤差信号を作り、クライストロンの反射電極にフィードバックをかけることにより、スイッチされている出力マイクロ波の平均周波数を安定化した。この安定化は、周波数安定化装置 (ref.20) を用いて行った。出力マイクロ波は両端を雲母製の窓で封じた長さ 4 m の導波管セルに導いた。セルは真空系と結合しており、試料気体が入れられるようになっている。気体の圧力は、気体の種類に依存せず圧力を測ることのできるキャパシタンス・マノメータ (MKS バラトロン TYPE 170、315 BHS - 10) を用いてモニターした。

セルを透過したマイクロ波は、点接触型 Si ダイオード (1N23、1N26、1N53) で電場の自乗に比例した電流として検出し、広帯域増幅器 (1 kHz - 50 MHz, 400 倍) で増幅した後、10 ns の時間分解能を持つデジタルメモリー (岩通 DM 901) で 8 bit のデジタル信号に変換した。このデジタルメモリーには、クライストロンの周波数スイッチに同期したトリガーがかけられており、これにより繰り返し FID ビート信号をサンプルすることができる。繰り返し取り込まれる信号をシグナルアナライザー (岩通 SM 2100A) に送り、信号に含

まれているランダムなノイズを除去するため、信号の S/N 比に応じて 100 回から 1000 回程度の積算を行なった。積算された信号は、インターフェースユニットを介して、マイクロコンピュータ (NEC PC - 9801) に転送した。

得られた信号にはマイクロ波立体回路による応答信号のために、バックグラウンドノイズが乗っている。これを除去するために、各信号から、セルを真空にした状態でのバックグラウンド信号を差し引いた後、A, B, α , ω , T_2 をパラメータとする関数、

$$S(t) = A \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right] \cos(\omega t + \alpha) + B \quad (2-9)$$

にフィットし、最小自乗法によってパラメータの値を決定した。これにより、横緩和定数 T_2 を求めた。

II-2-2 ミリ波分光計 (本実験は分子科学研究所において行われた)

ミリ波領域においては、周波数軸上のスペクトル線幅の測定を行った。その実験装置は Fig. 2 に示した (詳細は ref. 21 を参照)。50 ~ 100 GHz のミリ波の光源としてはクライストロン (沖電気) を用いた。また、100 ~ 400 GHz のミリ波としては周波数逡倍器 (ミリテック) により発生させた高調波 (二倍波、三倍波、四倍波) を用いた。クライストロンの反射電極には 50

kHz の繰り返し周波数で変調を加えて周波数変調をかけ、それと合わせて繰り返し周波数が 2.5 Hz の鋸波を加えて周波数を掃引した。周波数のマーカを発生させるため、出力したミリ波の一部をミキサダイオード (1N26, 1N53) に送り、10 GHz 程度のマイクロ波を発振する Gunn ダイオードの高調波とのうなりを発生させ、これを 0.1 ~ 30 MHz を受信する受信機 (JRC NRD - 10) によって検出した。これにより、Gunn ダイオードの高調波の周波数を ν 、受信機の高調波周波数を f とすると $\nu \pm f$ の位置に周波数のマーカを発生させることができる。出力ミリ波は自由空間に放出して 3.5m の吸収セルに導き、液体ヘリウム温度に冷却した InSb 半導体検出器によって検出した。気体の圧力は、気体の種類に依存せず圧力を測ることのできるキャパシタンス・マンメータ (MKS バラトロネ TYPE 170, 315 BHS - 10) を用いてモニターした。検出した信号はロックインアンプ (PAR 124A) で変調周波数の二倍の周波数で検波し、スペクトル線の二次微分型を取り出した。さらに、A/D コンバータを介してマイクロコンピュータ (NEC PC - 9801) におくり、S/N 比向上のために数 10 回程度の積算を行った。得られたスペクトルは Voigt 型の二次微分形にフィットし、最小自乗法により圧力幅を求めた。

II-2-3 近赤外半導体レーザー分光計

近赤外領域においては、周波数軸上のスペクトル線幅の測定を行った。その

実験装置を Fig. 3 に示した (詳細は ref. 22 を参照)。近赤外光の光源としては、近年発達した InGaAsP DFB 型半導体レーザー (東芝 TOLD 350S) を用いた。半導体レーザーの発振周波数は、注入電流と温度を制御することにより容易に変えることができる。特に、DFB 型半導体レーザーは広い範囲 ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) で単一モード発振するため、分光用光源として非常に優れている。また、注入電流に変調を加えることにより周波数変調をかけることができ、容易に高感度な変調分光が行えるのも大きな利点である。

本実験では、温度を $\pm 1 \text{ m}^\circ\text{C}$ の精度で一定に保ち、注入電流を変化させ波長掃引を行った。この際、注入電流に繰り返し周波数が 30 kHz 程度の変調を加え周波数変調を行った。出力光は、コリメートレンズによりコリメートした後、ビームスプリッターにより、一部を波長計および 1 GHz のエタロンに導いた。エタロンを透過した光は Ge フォトダイオードで検出した。これを利用して、スペクトル線幅の値を決定した。この際、戻り光の影響を防ぐため光アイソレータ (60 dB) を使用した。戻り光はレーザーの発振を不安定にし、得られるスペクトルを歪めるため特に注意を払った。出力光は吸収セル (80 cm) に導き、やはり Ge フォトダイオードにより透過光を検出した。弱い吸収線の場合には、適宜多重反射セル (80 cm) を使い、光を数往復程度させて光路長をかせいだ。試料ガスの圧力は、気体の種類に依存せず圧力測定が行えるキャパシタンス・マノメータ (SETRA 204) によりモニターした。フォトダイオードで得られた電流信号は電圧信号に変換した後、ロックインアンプ (SRS SR530)

で変調周波数またはその二倍の周波数で検波し、スペクトル線の微分形または二次微分形として取り出した。出力信号、エタロンからの信号、波長計の出力は A/D 変換器を介してマイクロコンピュータ (NEC PC - 9801) に送り、解析を行った。得られたスペクトルは Voigt 型の微分形または二次微分形にフィットし、最小自乗法により圧力幅を求めた。

II - 3 測定、結果

II - 3 - 1 OCS - 希ガスおよび球形分子の衝突

OCS 分子の振動基底状態の $J = 2 \leftarrow 1$ 遷移について、He, Ne, Ar, Xe の 4 種類の希ガス原子と CH_4 , SF_6 , CCl_4 の 3 種類の球形分子を衝突相手分子とした場合に回転緩和断面積を求めた。これらの衝突相手分子はいずれも双極子、及び四重極モーメントを持たない。測定は II - 2 - 1 に述べたマイクロ波過渡分光計によって行った。OCS 分子の分圧を 10 mTorr として、これに各衝突相手を、それぞれ約 50 mTorr まで加えて FID ビートを観測した (代表的な信号を Fig. 4 に示した)。S/N 比向上のため約 600 回の積算を行った。衝突相手分子が Ar の場合に、Ar の分圧に対し、 $1/(2\pi T_2)$ をプロットしたものが Fig. 5 である。ただし、この直線の傾きを最小自乗法で求めることにより、OCS 分子と Ar との衝突に関する圧力幅パラメータが求められる。さらに圧力幅パラ

メータは Eq. (2-6) により回転緩和断面積に換算される。他の衝突相手の時も全く同様である。このようにして求められた回転緩和断面積、圧力幅パラメータの値は、ATC、QFT 理論による計算結果と共に、それぞれ、Table 1、Table 2 にまとめられている。また、回転緩和断面積 σ は、理論計算との比較を行なうために、衝突分子の分子定数で決まる $[I_2^2/(I_1+I_2)^2 \alpha_2^2 M]^{1/5}$ という量に対する関数として Fig. 6 にプロットされている。ここで、 I_1 、 I_2 はそれぞれ、プローブ分子、及び衝突相手分子のイオン化エネルギーであり、 α_2 は衝突相手分子の分極率である。また、 M はプローブ分子と衝突相手分子との換算質量である。これらの分子定数は、OCS 分子については Table 3 に、衝突相手分子については Table 4 にまとめられている。

II-3-2 NH_3 - 希ガスおよび球形分子の衝突

NH_3 分子の振動基底状態の $(J, K) = (3, 3)$ における反転二重項間の遷移について、He, Ne, Ar, Kr, Xe の 5 種類の希ガス原子と CH_4 , SF_6 , CCl_4 の 3 種類の球形分子を衝突相手分子とした場合に回転緩和断面積を求めた。これらの衝突相手分子はいずれも双極子、及び四重極モーメントを持たない。測定は II-2-1 に述べたマイクロ波過渡分光計によって行った。 NH_3 分子の分圧を 5 mTorr として、これに各衝突相手分子を、それぞれ約 50 mTorr まで加えて FID ビートを観測した。S/N 比向上のため約 100 回の積算を行った。各衝

突相手分子に対して求められた回転緩和断面積、圧力幅パラメータは、それぞれ、Table 5、Table 6 にまとめられている。また、理論計算との比較を行なうために、Fig. 7 に衝突相手分子の分子定数で決まる $(\alpha_2^2 M)^{1/5}$ という量に対する関数として断面積 σ をプロットした。ここで、 α_2 は衝突相手分子の分極率である。また、 M はプローブ分子と衝突相手分子との換算質量である。 NH_3 分子についての分子定数は Table 7 に、衝突相手分子については Table 4 にまとめられている。

また、衝突相手が Ar の場合には $(J, K) = (3, 2)$ 、 $(3, 1)$ における反転二重項間の遷移に対しても断面積を測定した。この結果は、 $(J, K) = (3, 3)$ における反転二重項間の遷移についての結果とともに、Table 8 に示した。

II-3-3 OCS - NH_3 の衝突

OCS 分子の振動基底状態の純回転遷移について、 NH_3 分子を衝突相手分子とした場合に回転緩和断面積を求めた。 $J = 1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, $3 \leftarrow 2$, $4 \leftarrow 3$ については、II-2-1 に述べたマイクロ波過渡分光計によって、横緩和定数を測定した。OCS 分子の分圧を約 10 mTorr にし、 NH_3 分子を 30 mTorr 程度まで加えて測定を行った。それ以外の回転遷移については、II-2-2 に述べたミリ波分光計によってスペクトル線の幅を測定した (代表的な信号を Fig. 8 に

示した)。OCS 分子の分圧を約 1 ~ 30 mTorr にし、NH₃ 分子を 50 ~ 150 mTorr 程度まで加えて測定を行った。また、測定方法の違いによる断面積の測定値への影響を調べるために、 $J = 4 \leftarrow 3$ 線については、スペクトル線の幅の測定からも断面積を求めた。 $J = 28 \leftarrow 27$ 線について、NH₃ 分子の分圧に対しスペクトル線の圧力幅をプロットした図を Fig. 9 に示した。求められた回転緩和断面積、圧力幅パラメータを、それぞれ、Table 9、Table 10 にまとめた。また、Fig. 10 にプローブ準位の下準位の回転量子数 J_1 の関数として断面積 σ をプロットした。これらの図、表には、ATC、QFT 理論による計算結果も合わせてのせてある。

II-3-4 CO₂ - NH₃ の衝突

CO₂ 分子の振動回転遷移 (30012) (ref.23) について、NH₃ 分子を衝突相手分子とした場合に回転緩和断面積を求めた。II-2-3 に述べた近赤外半導体レーザー分光計によってスペクトル線幅を測定した。CO₂ 分子の分圧を約 15 Torr にし、NH₃ 分子を 50 Torr 程度まで加えて測定を行った。検出は変調周波数の二倍の周波数でロックイン検出した (代表的な信号を Fig. 11 に示した)。また、R(6) について、NH₃ 分子の分圧の関数として圧力幅をプロットした結果を Fig. 12 に示した。求められた回転緩和断面積、圧力幅パラメータをそれぞれ Table 11、Table 12 にまとめた。また、Fig. 13 に、衝突の際に

回転の自由度と相対運動との間でやり取りされる平均的なエネルギーが大きくなる順にプローブ準位を並べ、この関数として断面積 σ をプロットした。これらの図、表には、ATC、QFT 理論による計算結果も合わせてのせてある。

この実験では、ロックインアンプにより、変調周波数の二倍の周波数で検波を行い、スペクトル線の二次微分形を観測した。二次微分形を得るには、一次微分形を得る時よりも深い変調をかける必要がある。周波数変調を加えると変調によるスペクトル線幅の広がりが生じるため、スペクトル線幅を測定する時には深い変調をかけることは好ましくない。しかし、半導体レーザーの注入電流を掃引すると出力光のパワーが変化するため、一次微分形を観測したのでは直線的なバックグラウンドが生じる。観測している CO₂ 分子のスペクトルの周波数に他のスペクトルが存在しなければ、計算によってバックグラウンドを差し引くことも可能であるが、今の場合には、衝突相手として加えた NH₃ 分子がこの領域に多くの吸収線を持ち、この計算を不可能にしている。そこで、バックグラウンドから逃れるために、やむを得ず二次微分形を観測した。

二次微分形を得るためにドブラー幅程度の周波数変調を加えたので、周波数変調によるスペクトル線幅の広がりを見積るために計算機シミュレーションを行った。半導体レーザーは、注入電流を変えると出力が変化するので、実測したデータを基にこの影響も取り入れて、CO₂ 分子 15Torr の直接吸収に相当する Voigt 型の吸収線 (ビデオ信号) の形を計算した。周波数軸上の一点において周波数変調を加えると、透過光の出力は、直接吸収の吸収線上で、その周

波数の時の出力のまわりで振動する。それをロックイン検出することは、その信号に \sin 、あるいは \cos をかけて、時間積分することに相当する。これと同じ過程を計算機で行うことにより、周波数軸上の一点のデータを計算することができる。この計算を中心の周波数を変えて行えば、実験的に得られるスペクトルをシミュレートすることができる。この方法により、 CO_2 分子の圧力幅パラメータを 4 MHz/Torr (ref. 24)、変調の振幅を CO_2 分子の (30012) 振動バンド、R(6) におけるドップラー幅 177.3 MHz にとったとき得られるスペクトルをシミュレートした。さらに、衝突相手分子との衝突により、圧力幅が 100 MHz ずつ増加した場合に得られるスペクトルの形をシミュレートした。

次に、このようにしてシミュレートされたスペクトルを、Voigt 型の二次微分形にフィットし、最小自乗法により圧力幅パラメータを求めた。この結果は、真の圧力幅の値とともに Table 13 にまとめられている。また、真の圧力幅とフィットによって求められた圧力幅の関係を Fig. 14 に示した。真の圧力幅とフィットにより求めた圧力幅はほぼ直線関係にあり、変調によりほぼ一定の 50 MHz 程度の余分の広がりが生じていることがわかる。最小自乗法により Fig. 14 の直線の傾きを求めると 0.98 となり、フィットにより求めた圧力幅から得られる圧力幅パラメータは 2% 程度過小評価していることがわかる。しかし、今の場合には実験誤差の方が大きく、この程度の誤差は無視できる。

II-3-5 CO - 希ガス原子の衝突

CO 分子の振動回転遷移 ($v=3$) (ref. 25) について、He, Ar, Xe の三種類の希ガス原子を衝突相手とした場合に回転緩和断面積を求めた。II-2-3 に述べた近赤外半導体レーザー分光計に、P(1) ~ P(5) をプローブ準位としてスペクトル線の幅を測定した。 CO 分子の分圧を約 3 Torr にし、 NH_3 分子を 70 Torr 程度まで加えて測定を行った。この場合には、 NH_3 分子を衝突相手に用いた時と異なり、 CO のスペクトルの周辺には十分広い範囲にわたって他のスペクトルが存在しないので、一次微分形を観測したときに生じるバックグラウンドを計算により差し引くことができる。そこで、変調周波数と同じ周波数でロックイン検出した (代表的な信号を Fig. 15 に示した)。また、プローブ準位が P(1) で衝突相手分子が Ar の場合に、Ar の分圧に対して圧力幅をプロットした図を Fig. 16 に示した。求められた回転緩和断面積、圧力幅パラメータを、それぞれ、He, Ar, Xe について、Table 14 ~ 19 にまとめた。これらの表には、ATC、QFT 理論による計算結果も合わせてのせてある。また、Fig. 17 に衝突相手が He, Ar, Xe の各場合の断面積 σ をプローブ準位の関数としてプロットした。また、衝突相手が He, Ar, Xe の各場合の実験結果を ATC、QFT 理論による計算結果と共に Fig. 18 ~ 20 にプロットした。

回転緩和断面積の測定値は、測定を複数回繰り返し、衝突相手の分圧に対し $1/(2\pi T_2)$ をプロットした図 (Fig. 5)、圧力幅をプロットした図 (Fig. 9, 12, 16) において、最小自乗フィットを行った際の標準偏差をもとに重みをつけて各測定値を平均して決定した。また、誤差としては、繰り返し測定における各測定値のばらつきの最大値をとった。以下に、マイクロ波、ミリ波、近赤外、各領域の測定誤差の原因を考えることにする。

II-4-1 マイクロ波領域の測定誤差

おもな誤差の原因としては、(1)FID ビート信号を Eq. (2-9) の関数にフィットする時の誤差、(2)圧力測定の誤差、(3)吸収セルの壁との衝突による緩和の影響、(4)ドップラー効果の影響、が考えられる。以下に、それぞれについて述べる。

(1)得られた FID 信号にはマイクロ波立体回路による応答信号のために、バックグラウンドノイズが乗っている。これを除去するために各信号からセルを真空にした状態でのバックグラウンド信号を差し引いたが、FID 信号とバックグ

ラウンドを同時に測定できないため最小自乗フィットを行う信号に歪みが残る。

これを Eq. (2-9) の関数形にフィットするため、回転緩和断面積に誤差が生じる。

(2)圧力測定に用いたキャパシタンス・マノメーター (MKS バラトロン TYPE 170, 315 BHS-10) の精度は 0.08% である。したがって、回転緩和断面積にもこれと同程度の誤差が見込まれる。

(3)プローブ分子が吸収セルの壁と衝突することにより緩和が起こり、実効的に緩和時間が短くなる。その影響をスペクトル線の幅 $\Delta\nu$ にして見積ると、

$$\Delta\nu = 1.0 \times 10 (A/V) M^{-1/2} \quad [\text{kHz}] \quad (2-10)$$

となる (ref. 26)。ここで、 A 、 V は吸収セルの表面積 (単位は cm^2)、および、体積 (単位は cm^3) である。また、 M はプローブ分子の分子量である。吸収セルを 4 m の K バンドの導波管セル、プローブ分子を OCS 分子とすると、 $\Delta\nu \sim 3 \text{ kHz}$ となる。OCS - NH_3 の衝突の実験では、OCS 分子 10 mTorr 程度に衝突相手である NH_3 分子を加えていった。OCS 分子の圧力幅パラメータは 6 MHz/Torr 程度である (ref. 27) ので、スペクトル線の圧力幅は最低でも 60 kHz 程度あり、 $\Delta\nu$ はその 5% にすぎない。そして、 NH_3 分子を加えるにしたがい、その割合はさらに小さくなる。したがって、 NH_3 分子の分圧に対して $1/(2\pi T_2)$ をプロットした図 (Fig. 5) におけるデータ点のばらつきに

対して無視できる。

(4) 気体分子は熱運動を行っているため、ドップラー効果により各分子の出す FID ビート信号は、異なる周波数の信号が重ね合わされるため、ドップラー効果がない場合よりも信号の減衰が速くなる。角周波数軸上でのドップラー幅を $\Delta\omega_D$ とすると、その減衰の速さは $\exp[-(\Delta\omega_D t/2)^2]$ で与えられる (ref. 17)。OCS 分子の場合に中心周波数を 40 GHz とすると、 $\Delta\omega_D \sim 250$ kHz となる。 t を緩和時間程度の $1 \mu s$ とすると $\exp[-(\Delta\omega_D t/2)^2] \sim 0.98$ となる。したがって、回転緩和断面積を 2% 程度過大評価している可能性がある。

(2)～(4) までの誤差は、測定を繰り返したときの断面積のばらつきに比べ無視できる。したがって、最も大きな誤差の原因は (1) であると考えられる。

II-4-2 ミリ波領域の測定誤差

おもな誤差の原因としては、(1) 得られたスペクトルを Voigt 型の二次微分形にフィットする時の誤差、(2) 圧力測定の誤差、(3) 吸収セルの壁との衝突による緩和の影響、などが考えられる。以下に、それぞれについて述べる。

(1) クライストロンの周波数を掃印した際に、出力ミリ波のパワーの変化によりバックグラウンドが生じる。スペクトル線の二次微分を観測しているためにそ

の多くは除去されているが、それが完全ではないために最小自乗フィットを行う信号に歪みが残る。そのため、回転緩和断面積に誤差を与える。

(2) 圧力測定に用いたキャパシタンス・マノメーター (MKS バラトロン TYPE 170、315 BHS - 10) の精度は 0.08% である。したがって、回転緩和断面積にもこれと同程度の誤差が見込まれる。

(3) Eq. (2-10) により、壁との衝突によるスペクトル線の広がり、は、0.5 kHz となる。OCS - NH₃ の衝突の実験では、OCS 分子 1 ～ 30 mTorr 程度に衝突相手である NH₃ 分子を加えていった。OCS 分子の圧力幅パラメータは 6 MHz/Torr 程度である (ref. 27) ので、スペクトル線の圧力幅は最低でも 6 kHz 程度あり、 $\Delta\nu_{\text{coll}}$ はその 8% にすぎない。そして、NH₃ 分子を加えるにしたい、その割合はさらに小さくなる。したがって、NH₃ 分子の分圧に対して圧力幅をプロットした図 (Fig. 9) におけるデータ点のばらつきに対して無視し得る。

(2)、(3) の誤差は、測定を繰り返したときの断面積のばらつきに比べ無視できる。したがって、最も大きな誤差の原因は (1) であると考えられる。

II-4-3 近赤外領域の測定誤差

おもな誤差の原因としては、(1)得られたスペクトルを Voigt 型の一次、または、二次微分形にフィットする時の誤差、(2)圧力測定の誤差、(3)吸収セルの壁との衝突による緩和、(4)レーザーの周波数掃印が非線形であることによる誤差、が考えられる。以下に、各々について述べる。

(1)半導体レーザーの周波数を掃印した際に、出力光のパワーの変化によりバックグラウンドが生じる。CO 分子をプローブ分子とした時はスペクトル線の一次微分形を観測したが、Fig. 15 のようにバックグラウンドが生じる。このバックグラウンドを二次関数にフィットして、計算によりバックグラウンドを差し引いた。この際、どの範囲でバックグラウンドを決定するかで、系統的な誤差が生じることが考えられる。CO₂ 分子をプローブ分子にした場合には、NH₃ 分子の吸収線がプローブしている吸収線の近傍にある。そのため、計算でバックグラウンドを決定することが困難であり、スペクトル線の二次微分形を観測した。そのため、Fig. 11 を見てわかるようにバックグラウンドはかなり除去されているが完全ではない。また、近傍にある NH₃ 分子の吸収線の影響も受けている。さらに、一次微分形、二次微分形の何れを観測する場合にも、検出器、エタロン等の端面から半導体レーザーへの戻り光のために、レーザーの発振が

不安定になりスペクトル線の形が歪んでしまう。このようなスペクトルを Voigt 型の吸収線にフィットするため、回転緩和断面積に誤差が生じる。

(2)キャパシタンス・マノメーター (SETRA 204) の精度は 0.11% である。したがって、回転緩和断面積にもこれと同程度の誤差が見込まれる。

(3) Eq. (2 - 10) により、壁との衝突によるスペクトル線の広がり $\Delta \nu_{\text{coll}}$ は、CO がプローブ分子のとき 4 kHz となる。CO - 希ガスの衝突の実験では、CO 分子 3 Torr 程度に衝突相手である希ガスを加えていった。CO 分子の圧力幅パラメータは 3 MHz/Torr 程度である (ref. 28) ので、スペクトル線の幅は 9 MHz 程度あり $\Delta \nu_{\text{coll}}$ は無視できる。CO₂ 分子がプローブ分子のとき $\Delta \nu_{\text{coll}}$ は 3 kHz となる。CO₂ - NH₃ の衝突の実験では、CO₂ 分子 15 Torr 程度に衝突相手である NH₃ を加えていった。CO₂ 分子の圧力幅パラメータは 4 MHz/Torr 程度である (ref. 24) ので、スペクトル線の圧力幅は 60 MHz 程度あり $\Delta \nu_{\text{coll}}$ は無視できる。

(4)レーザーの周波数掃印は注入電流を変化させることによって行った。この時、実験で使った半導体レーザー (東芝 TOLD 350S) では、レーザーの発振条件にもよるが、1 GHz 掃印するとエタロンのフリンジの間隔が 4 % 程度変化するのが観測された。これはレーザーの掃印が線形ではないため、観測されるスペクトル線に歪みを与える。このようなスペクトルを Voigt 型の一次微分形、

二次微分形にフィットするため、最終的に求められる回転緩和断面積に誤差を生じる。

(2)、(3)の誤差は、測定を繰り返したときの断面積のばらつきに比べ無視できる。したがって、最も大きな誤差の原因は(1)、(4)であると考えられる。

III 理論

III-1 分子間の相互作用

本論文において問題となる衝突相互作用について、以下に説明する。

III-1-1 遠距離での分子間相互作用

分子の大きさに比べて十分大きい距離での分子間の相互作用については、多重展開を用いて量子力学的な計算が行なわれ、そのハミルトニアンが求められている。二つの分子がある場合、この系のハミルトニアンは、

$$H = H_1 + H_2 + V \quad (3-1)$$

となる。ここで、 H_1 、 H_2 は、それぞれ、二つの分子が独立して存在する場合のそれぞれの分子のハミルトニアンであり、 V は二つの分子の間の相互作用のハミルトニアンである。ここで、二つの分子の間の距離 r が分子の大きさに比べて十分大きければ、 V を多重展開することができ、

$$V = V_{D-D}/r^3 + V_{Q-D}/r^4 + \dots \quad (3-2)$$

と書くことができる。ここに、 V_{D-D} は、それぞれの分子の双極子どうしの相

相互作用であり、 V_{Q-D} は片方の分子の電気四重極子ともう一方の分子の双極子との相互作用である。二つの分子が独立して存在する時の波動関数を非摂動状態での波動関数とし、 V を摂動とみなして摂動計算を行なうことにより、分子間の相互作用エネルギーを求めることができる。

一次のエネルギー補正は、

$$\langle V \rangle_1 = \langle V_{D-D} \rangle / r^2 + \langle V_{Q-D} \rangle / r^4 + \dots \quad (3-3)$$

で与えられる。ここで、 $\langle \rangle$ は、非摂動状態における分子の波動関数のうち電子状態と振動状態の波動関数についての平均を表わす。したがって、分子の方向を表わす物理量は演算子として残されており、これが分子の回転準位間に遷移を起こす。二つの分子が対称こま分子（直線分子、球対称こま分子を含めて）である場合には、二つの分子の向きを表す角を、それぞれ Ω_1 、 Ω_2 （方位角、極角をまとめて Ω で表す）、また、二つの分子の重心を結ぶベクトルの向きを表す角を Ω とすると、Eq. (3-3) は CGS 単位系で、

$$\langle V \rangle_1 = \sum_{l_1, l_2} \sum_m E_{l_1, l_2}(r) \quad (3-4)$$

$$E_{l_1, l_2}(r) = 4\pi A_{l_1, l_2} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_m \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l m \rangle \\ \times Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2) Y_{l m}^*(\Omega) / r^{l+1} \quad (3-5)$$

と書ける (ref. 32)。ここで、 $\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l m \rangle$ は Clebsch - Gordan 係数で

あり、 l は l_1 、 l_2 の和である。また、

$$A_{l_1, l_2} = \frac{(-1)^{l_2}}{2l+1} \left\{ \frac{4\pi (2l+1)!}{(2l_1+1)! (2l_2+1)!} \right\}^{1/2} Q_{l_1} Q_{l_2} \quad (3-6)$$

である。ここに Q_l は電荷の 2^l 重極モーメント

$$Q_l = \sum e r^l P_l(\cos \theta) \quad (3-7)$$

であり、和は分子内の全ての電荷分布についてとる。球面調和関数を用いて分子間相互作用を表した Eq. (3-5) は、一般的な形で衝突緩和断面積を計算するうえで非常に有利である (ref. 33)。Eq. (3-5) において、 $l_1 = l_2 = 1$ のときが双極子-双極子相互作用で、 r^{-3} の依存性を持つ。これが、 r の次数について最も低次の相互作用である。 $l_1 = 2$ 、 $l_2 = 1$ のときが r^{-4} という依存性を持つ四重極子-双極子相互作用である。

ところで、もし二つの分子の一方が双極子モーメントも四重極モーメントも持たないとすれば、これらの 1 次摂動のエネルギーは 0 になってしまう。このような場合には最低次が r^{-6} の依存性を持つ 2 次のエネルギー補正が重要となってくる。2 次のエネルギー補正は、 $|n\rangle$ によって電子状態、振動状態の励起状態、 $|0\rangle$ によって基底状態を表し、そのときのエネルギーを、それぞれ E_n 、 E_0 とすると、

$$\langle V \rangle_2 = -\sum_n \frac{|\langle n | V | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (3-8)$$

で与えられる。Eq. (3-8) に Eq. (3-2) を代入すれば、

$$\langle V \rangle_2 = -\sum_n \frac{|\langle n | V_{D-D} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0} \frac{1}{r^6} \quad (3-9)$$

$$-2 \sum_n \frac{\langle 0 | V_{D-D} | n \rangle \langle n | V_{Q-D} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \frac{1}{r^7} \quad (3-10)$$

+

となる。プローブ分子が対称こま分子で、衝突相手分子が原子または球対称こま分子である場合を考える。Eq. (3-9) からは、プローブ分子の持つ双極子が、衝突相手分子に双極子を誘起し、この誘起双極子が双極子と相互作用するために生じる双極子-誘起双極子相互作用 (E_{D-ID}) と、両方の分子が双極子モーメントを持っていないでも存在するロンドンの分散力による相互作用 (E_{Dis}) が導かれる。これらの相互作用の具体的な表式は CGS 単位系で次のようになる (ref.31)。

$$E_{D-ID} = -\frac{1}{2r^6} \mu_1^2 \alpha_2 \{1 + 3(n_1 \cdot n)^2\} \quad (3-11)$$

$$E_{Dis} = -\frac{3}{2r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \left[1 + \frac{1}{2} \gamma \{ (n_1 \cdot n)^2 - \frac{1}{3} \} \right] \quad (3-12)$$

ただし、

$$\alpha_1 = \frac{\alpha'' + 2\alpha'}{3} \quad (3-13)$$

$$\gamma = \frac{\alpha'' - \alpha'}{\alpha_1} \quad (3-14)$$

である。ここで μ_1 , α_1 は、それぞれプローブ分子の永久双極子モーメント及び Eq. (3-13) で定義される平均的な分極率である。 α'' , α' は、それぞれプローブ分子の分極率の分子軸に平行な成分、垂直な成分を表わす。また、 γ は Eq. (3-14) で定義される分極率の異方性を表わすパラメータである。 n_1 は対称こま分子の分子軸方向の単位ベクトルであり、 n は二つの分子の重心を結ぶ方向の単位ベクトルである。

また、Eq. (3-10) からは、プローブ分子の四重極子と衝突相手分子の誘起双極子が相互作用して生ずる四重極子-誘起双極子相互作用 (E_{Q-ID}) が導かれる。この相互作用エネルギーの具体的な表式は CGS 単位系で次のようになる (ref.31)。

$$E_{Q-ID} = -\frac{12\mu_1 Q_1 \alpha_2}{r^7} (n_1 \cdot n)^3 \quad (3-15)$$

ここで、 Q_i はプローブ分子の四重極モーメントで、Eq. (3-7) で定義される。

III-1-2 近距離での分子間の相互作用

分子どうしが分子の大きさ程度の近距離まで近づいた場合には、お互いの分子の電子雲が重なり合うために二つの分子のどちらにも電子を局在させることができなくなり、交換相互作用が生じる。この相互作用は電子の運動領域が重なり合うことを妨げるパウリの排他原理に基づく強い斥力で、分子どうしが一定の距離以下に近づくことを妨げる。しかし、この効果の詳細な量子力学的計算は、He 原子間のものについて (ref. 32) 行われている程度で、経験的なハミルトニアンで代用されているのが現状である。束縛状態にある電子の波動関数の漸近形が指数関数的に減衰するため、交換効果は分子間の距離の増大とともに指数関数的に減衰する。このことを考慮して r の増大とともに指数関数的に減少する形をもった経験式がよく用いられる (ref. 33)。実際、He 原子間について計算された結果もこの形を持っている。また、Lennard-Jones ポテンシャルでは、指数関数の代わりに r^{-12} という形を採用しているが、いずれも r の増大に対し急速に減少し、逆に、 r の減少に対し急速に増大する。

III-2 衝突緩和断面積の理論計算

III-2-1 衝突緩和断面積の理論計算の概略

衝突緩和断面積は横緩和定数に関連して定義され、横緩和定数とスペクトル線の圧力幅は互いに逆数の関係にあることを II-1 で述べた。したがって、理論的に衝突緩和断面積を求めるには、横緩和定数、または、スペクトル線の圧力幅を計算すればよい。この計算をするには何れの場合にも、プローブ分子および衝突相手分子が電磁場に置かれている系を考察しなければならない。その系のハミルトニアンは、

$$H = H_1 + H_2 + H_R + V_{1R} + V_{12} \quad (3-16)$$

で与えられる。ここに、 H_1 、 H_2 、 H_R は、それぞれプローブ分子、衝突相手分子、電磁場のハミルトニアンを表し、 V_{1R} 、 V_{12} は、それぞれプローブ分子と電磁場、プローブ分子と衝突相手分子の相互作用を表す。これまでにこの系の挙動を調べるために様々なアプローチが試みられている。スペクトル線の圧力幅を求めるという観点からは、Anderson により定式化され (ref. 7) 後に Tsao と Curnutte によって改良された Anderson - Tsao - Curnutte (ATC) 理論 (ref. 8)、Davis によって定式化された Quantum Fourier Transform (QFT)

理論 (ref. 9, 10) などがある。また、横緩和定数を求めるという観点からは、光と相互作用する分子系の密度行列の時間変化を求めることによって、緩和時間と衝突相互作用の関係が求められている (ref. 34, 35)。何れの方法によっても最終的に得られる結果は共通の形を持ち、プローブ分子の内部エネルギーの変化を伴う非断熱緩和過程と、プローブ分子の内部エネルギーの変化を伴わない断熱緩和過程という二つの緩和過程に分離できる。 ref. 34 によれば l, u という二単位についての横緩和定数は、

$$\frac{1}{T_{lu}} = \frac{1}{2} (W_l + W_u) + \Gamma \quad (3-17)$$

で与えられる。ただし W_l は、

$$W_l = \sum_{k \neq l} \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} V_{lk}(t) V_{kl}(t-\tau) \exp(-i\omega_{kl}\tau) d\tau \quad (3-18)$$

で、 W_u も単位 u について同様に与えられる ($-$ は時間平均を表す)。 V_{lk} は、 Eq. (3-16) における衝突相互作用 V_{12} の行列要素である。 W_l, W_u はそれぞれ l, u の各単位から、衝突相互作用 V_{12} によって他の単位へ遷移する遷移確率を求めることにより得られ、 l, u 各単位の平均寿命を表す。これらの項が非断熱緩和過程に対応する。また、 Γ は断熱緩和過程を表し、

$$\Gamma = \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} (V_{ll}(t) - V_{uu}(t)) (V_{ll}(t-\tau) - V_{uu}(t-\tau)) d\tau \quad (3-19)$$

で与えられる。本論文では、プローブ単位として純回転遷移、振動回転遷移の

みを考えている。振動状態が変わっても、特に高励起状態でなければ、衝突相互作用 V_{12} の大きさを決める多重極モーメントの変化は小さく、この変化は無視できる。回転単位の違いによる衝突相互作用 V_{12} の違いは小さいので、 Eq. (3-19) おいて、 $(V_{ll}(t) - V_{uu}(t))$ 等は小さい。したがって、本論文の以下の解析においては、断熱緩和過程を無視する (ref. 36, 37)。衝突緩和断面積は緩和定数と Eq. (2-1) の関係にあるので、衝突緩和断面積を求めることは衝突相互作用によって回転状態の遷移が起こる遷移確率を求めることに帰着する。結局重心系で、

$$H = \frac{p^2}{2M} + H_0(x_1, x_2) + V(r, x_1, x_2) \quad (3-20)$$

というハミルトニアンによって記述される系を考えればよい。ここで、 p, r は衝突する分子の相対運動を記述する運動量と座標、 M は換算質量である。また、 H_0 は二つの分子の内部状態を記述するハミルトニアンで、 x_1, x_2 はその内部状態についてのそれぞれの分子のすべての座標を表す。 V は分子間の衝突相互作用であり、気体の圧力が低いところでは二体力で近似できる。

Eq. (3-20) において、衝突相互作用 V を摂動と見なし、 V による内部状態間の遷移に対する遷移確率を求める摂動法は、衝突緩和断面積を求める方法として有力な手段である。このような摂動計算の代表的な方法として、相対運動も量子論的に取り扱う Born 近似と、相対運動を古典的に取り扱う衝突

係数法がある (ref.4)。ATC 理論は分子衝突の問題に衝突係数法を適用したものであり、QFT 理論は、Born 近似を適用したものである (ref.10)。本論文では ATC、QFT 理論に基づいて衝突緩和断面積の計算を行う。計算においては衝突する分子は対称こま分子であるとする (対称こま分子について計算を行っておけば、直線分子、球対称こま分子、あるいは、反転二重項を持つ NH_3 分子の場合でも、僅かな修正を施すだけで計算結果が適用できる)。また、衝突に際し電子状態、振動状態は変化しないと仮定し、内部状態としては回転状態のみを考え、回転緩和過程のみを考える。この時、回転緩和断面積 σ は衝突相手分子の回転状態 $|J_2, K_2\rangle$ を指定した時の断面積を σ_{J_2, K_2} とすると、

$$\sigma = \sum_{J_2, K_2} \rho_{J_2, K_2} \sigma_{J_2, K_2} \quad (3-21)$$

によって与えられる。ここに、 ρ_{J_2, K_2} は、 $|J_2, K_2\rangle$ の状態密度で、

Boltzmann 分布を仮定する。

以下で、ATC 理論、QFT 理論に基づく回転緩和断面積の計算を行う。

III-2-2 ATC 理論

ATC 理論では衝突する分子の相対運動を古典的な等速直線運動に従うものと仮定しているので、二つの分子が最も接近した場合の距離として衝突パラメータを定義することができる。このような場合、 σ_{J_2, K_2} は一般的に次の積分で与

えられる。

$$\sigma_{J_2, K_2} = \int_0^\infty 2\pi b S_{J_2, K_2}(b) db \quad (3-22)$$

ここに、 b は衝突パラメータであり、 $S_{J_2, K_2}(b)$ は衝突相手分子の回転状態が $|J_2, K_2\rangle$ であるとき、衝突パラメータが b のところで衝突が起こる確率である。衝突相互作用 V によって、プローブする二単位および衝突相手分子の回転状態が、

$$\begin{aligned} |i_{1,u}\rangle &= |J_{1,u}, K_{1,u}, M_{1,u}\rangle \rightarrow |J_2, K_2, M_2\rangle \\ |f_{1,u}\rangle &= |J_{1,u'}, K_{1,u'}, M_{1,u'}\rangle \rightarrow |J_2', K_2, M_2'\rangle \end{aligned} \quad (3-23)$$

と遷移するときの全回転エネルギーの変化の絶対値を、下単位に関し ΔE_l 、上単位に関し ΔE_u とする。また、これに対応する角周波数を下単位と上単位についてそれぞれ ω_l 、 ω_u とする。そのときの遷移確率 $W_{1,u}$ は、

$$W_{1,u} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle f_{1,u} | V(t) | i_{1,u} \rangle \exp(i\omega_{1,u}t) dt \right|^2 \quad (3-24)$$

で与えられる。これを始状態の分子の向きについて平均し、さらに終状態の分子の向きについて和をとった、

$$\langle W_{1,u} \rangle = \frac{1}{(2J_{1,u} + 1)(2J_{1,u'} + 1)} \sum_{M_{1,u}} \sum_{M_{1,u'}} W_{1,u} \quad (3-25)$$

を用いて $S_{J_2, K_2}(b)$ は、

$$S_{J_2, K_2}(b) = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{J_1'} \sum_{J_2'} \langle W_1 \rangle + \sum_{J_u'} \sum_{J_2'} \langle W_u \rangle \right\} \quad (3-26)$$

で与えられる。ここで、 Σ' は $J_1 \neq J_1'$ または $J_u \neq J_u'$ についての和を表す。

衝突相互作用 V が 1 次摂動から得られる Eq. (3-5) で与えられる時には、

$$\begin{aligned} \langle W_{1,u} \rangle &= \frac{A_{11,12}^2}{16\pi^2} F_1(0) \langle J_{1,u} | K_{1,u} | J_{1,u} \rangle \langle K_{1,u} | J_{1,u} \rangle^2 \\ &\quad \times \langle J_{2,12} K_{2,0} | J_{2'} K_{2'} \rangle^2 f(k_{1,u}) \end{aligned} \quad (3-27)$$

となる。ここで、

$$F_1(\omega) = \sum_m |I_{1m}(\omega)|^2 \quad (3-28)$$

$$I_{1m}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Y_{1m}^*(\Omega(t))}{r^{1+1}} \exp(i\omega t) dt \quad (3-29)$$

$$f(k_{1,u}) = \frac{F_1(\omega_{1,u})}{F_1(0)} \quad (3-30)$$

$$k_{1,u} = \frac{b}{v} \omega_{1,u} \quad (3-31)$$

である。また、 v は分子の平均相対速度であり、Eq. (3-30) で定義される

$f(k)$ が ATC 理論における共鳴関数である。

$F_1(0)$ を求めるために Eq. (3-29) において $\omega = 0$ の場合を考える。分

子の相対運動は古典的な等速直線運動であると仮定しているので、

$Y_{1m}^*(\Omega(t))$ は、Fig. 21 に示した極角 θ のみの関数となり、方位角は 0 と

おける。したがって、Eq. (3-29) は Legendre の陪関数を用いて、

$$I_{1m}(0) = \frac{(-1)^m}{\hbar} \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{1/2} J(l, m) \quad (3-32)$$

ただし、

$$J(l, m) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{P_{1m}(\cos \theta)}{r^{1+1}} dt \quad (3-33)$$

と変形できる。 m が奇数のときは被積分関数が奇関数となるので、積分は 0

になる。 m が偶数のときは被積分関数は偶関数になる。以下では m は偶数とし、

m についての和は偶数についてのみとるものとする。相対運動を等速直線運動

と仮定しているので、 r は衝突パラメータ b と平均相対速度 v を用いて

$$r^2 = b^2 + v^2 t^2 \quad (3-34)$$

と書け、

$$\cos \theta = b/r \quad (3-35)$$

という関係にある (cf. Fig. 21)。Eq. (3-33) において積分変数を t から

$z = \cos \theta$ に変換すると、

$$J(l, m) = \frac{2}{vb^l} \int_0^1 \frac{z^{l-1}}{(1-z^2)^{1/2}} P_{lm}(z) dz \quad (3-36)$$

となる。この積分は、付録の Eq. (A-1) により、

$$J(l, m) = \frac{2}{vb^l} \frac{(l-1)!}{(l-m)!} \quad (3-37)$$

となる。Eq. (3-28)、Eq. (3-32)、Eq. (3-37) から、

$$F_l(0) = \frac{(2l+1) \{(l-1)!\}^2}{\pi (Fv)^2 b^{2l}} \sum_m \frac{1}{(l-m)!(l+m)!} \quad (3-38)$$

と計算される。Eq. (3-38) における偶数の m についての和は付録の Eq.

(B-1) を用いて、

$$F_l(0) = \frac{(2l+1) \{(l-1)!\}^2 2^{2l-1}}{\pi (2l)!} \frac{1}{(Fv)^2 b^{2l}} \quad (3-39)$$

となる。以上から、

$$\begin{aligned} S_{J_2, K_2}(b) &= \frac{C_{ATC}(l_1, l_2)}{b^{2l}} \{ \sum_{J_1, J_2} \langle J_1 l_1 K_1 0 | J_1' K_1 \rangle^2 \\ &\quad \times \langle J_2 l_2 K_2 0 | J_2' K_2 \rangle^2 f(k_1) \\ &\quad + \sum_{J_u, J_v} \langle J_u l_1 K_u 0 | J_u' K_u \rangle^2 \langle J_2 l_2 K_2 0 | J_2' K_2 \rangle^2 f(k_u) \} \end{aligned} \quad (3-40)$$

となる。ただし、

$$C_{ATC}(l_1, l_2) = \frac{Q_{l_1}^2 Q_{l_2}^2}{(Fv)^2} \frac{2^{2l} (l!)^2}{(2l_1+1)! (2l_2+1)!} \frac{1}{l^2} \quad (3-41)$$

である。

次に、衝突相互作用が 2 次摂動から導かれる Eq. (3-12)、Eq. (3-15) によって与えられる場合を考える。この場合には衝突相手分子の内部状態は変化しないので、衝突相手分子の内部状態を考える必要がない。この点を除けば 1 次摂動の衝突相互作用の場合とほとんど同じように $S(b)$ が計算される。Eq. (3-12) で与えられる分散力による相互作用に対し、

$$\begin{aligned} S(b) &= \frac{C_{ATC}(\text{Dis})}{b^{10}} \{ \sum_{J_1} \langle J_1 2 K_1 0 | J_1' K_1 \rangle^2 f(k_1) \\ &\quad + \sum_{J_u} \langle J_u 2 K_u 0 | J_u' K_u \rangle^2 f(k_u) \} \end{aligned} \quad (3-42)$$

と計算される (ref. 38)。ここで、

$$C_{ATC}(Dis) = \frac{21\pi^2}{10240 (Fv)^2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \gamma \alpha_1 \alpha_2 \right)^2 \quad (3-43)$$

$$f(k) = \frac{1}{63} e^{-2k} (2k^6 + 12k^5 + 39k^4 + 84k^3 + 126k^2 + 126k + 63) \quad (3-44)$$

である。また、Eq. (3-15) で与えられる四重極子-誘起双極子相互作用に
対しては、

$$S(b) = \frac{C_{ATC}(Q-ID)}{b^{12}} \left\{ \sum_{J_1'} \langle J_1' K_1 0 | J_1' K_1 \rangle^2 f(k_1) \right. \\ \left. + \sum_{J_u'} \langle J_u' K_u 0 | J_u' K_u \rangle^2 f(k_u) \right\} \quad (3-45)$$

となる (ref. 39)。ここで、

$$C_{ATC}(Q-ID) = \frac{27\pi^2}{32 (Fv)^2} (Q_1 \mu_1 \alpha_2)^2 \quad (3-46)$$

$$f(k) = \frac{1}{225} e^{-2k} (2k^6 + 18k^5 + 81k^4 + 228k^3 + 414k^2 + 450k + 225) \quad (3-47)$$

である。

ところで、ATC 理論により計算されたこれらの $S_{J_2, K_2}(b)$ の値は、 b が小

さくなると 1 より大きくなり、 $b \rightarrow 0$ の極限で発散してしまい衝突確率としての
意味を失ってしまう。これは、ATC 理論による $S_{J_2, K_2}(b)$ の計算が摂動法に
基づいているためである。 b の小さいところでは摂動が大きくなり、もはや摂
動法を使うことはできない。さらに、衝突相互作用として分子間距離が十分大
きいときのみ有効である多重極展開を近距離に接近している分子にまで適用
していることも原因である。そこで、通常次のような仮定が取り入れられる
(ref. 11)。

$$b_a > d \text{ の時、} \quad S_{J_2, K_2}(b) = 1 \quad (b < b_a) \quad (3-48)$$

$$b_a < d \text{ の時、} \quad S_{J_2, K_2}(b) = S_{J_2, K_2}(d) \quad (b < d) \quad (3-49)$$

ここで b_a は、

$$S_{J_2, K_2}(b_a) = 1 \quad (3-50)$$

で定義される量で、衝突確率が 1 に等しくなる時の衝突パラメータである。ま
た、 d は分子どうしが近づき得る最小の距離である。 d の値は、衝突分子の分
子間ポテンシャルとして、Lennard - Jones ポテンシャルを仮定したときの分
子の最近接距離として見積ることができる (ref. 40)。その際、分子間ポテ
ンシャルとしては、グローブ分子と衝突相手分子の間のポテンシャルを考えな
ければならないが、このような場合の Lennard - Jones ポテンシャルのパラメ
ータは求められていない。しかし、同種分子間のポテンシャルについては実験的

に求められているので、これをもとに ref. 31 に従って見積りをおこなった。

$b_0 > d$ の場合には、分子どうしがまだ近づき得る距離で $S_{J2, K2}(b)$ が 1 を越えてしまい、確率としての意味を失ってしまう。そこで、 $b < b_0$ のもとでは $S_{J2, K2}(b)$ を 1 とおき常に衝突が起こるものとする。これが、Eq. (3-48) である。また、 $b_0 < d$ の場合には、分子が最も近づいた場合でも $S_{J2, K2}(b)$ は 1 を越えず確率としての意味を失わないが、 $b_0 < d$ のところは実際には分子はこの領域に入ることはできないので、 $S_{J2, K2}(b) = S_{J2, K2}(d)$ と仮定する。これが Eq. (3-49) である。この仮定のもとで Eq. (3-22) は、

$b_0 > d$ の時、

$$\sigma_{J2, K2} = \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{\infty} 2\pi b S_{J2, K2}(b) db \quad (3-51)$$

$b_0 < d$ の時、

$$\sigma_{J2, K2} = \pi d^2 S(d) + \int_d^{\infty} 2\pi b S_{J2, K2}(b) db \quad (3-52)$$

となる。

III-2-3 QFT 理論

QFT 理論では、衝突前後での相対運動の運動量変化 $\hbar q$ を用いて $\sigma_{J2, K2}$ は次のように与えられる (ref. 10)。

$$\sigma_{J2, K2} = \frac{1}{2\pi^2 (\hbar v)^2} \int_0^{\infty} q T_{J2, K2}(q) dq \quad (3-53)$$

ここで、

$$T_{J2, K2}(q) = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{J1} \sum_{J2'} \langle W1 \rangle + \sum_{Ju} \sum_{J2'} \langle W_u \rangle \right\} \quad (3-54)$$

$$W_{1,u} = g(\omega_{1,u}, q) \int |\langle f_{1,u} | \tilde{V}(q) | i_{1,u} \rangle|^2 d\Omega_q \quad (3-55)$$

であり、 $\langle \rangle$ の意味は、ATC 理論の時と同じであり Eq. (3-54) は Eq. (3-26) と対応した関係を示している。 Ω_q は q の方向を表す角である。 Eq. (3-55) において、 $g(\omega_{1,u}, q)$ は、ATC 理論における $f(k)$ に対応する関数で、QFT 理論における共鳴関数である。その具体的な形は、

$$g(\omega_{1,u}, q) = \exp \left[-\frac{4}{\pi} \left(\frac{\omega_{1,u}}{\hbar q v} \right)^2 \right] \quad (3-56)$$

である。また、 $\tilde{V}(q)$ は衝突相互作用 V のフーリエ変換であり、

$$\tilde{V}(q) = \int V(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (3-57)$$

である。

衝突相互作用が 1 次摂動により得られる Eq. (3-5) で与えられる時には、付録の Eq. (C-7) より、

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{11,12}(q) &= \frac{16\pi^2(-i)^1}{(21-1)!} A_{11,12} q^{1-2} \sum_{m_1 m_2} \sum_m \langle 1112 m_1 m_2 | 1m \rangle \\ &\times Y_{11m_1}(\Omega_1) Y_{12m_2}(\Omega_2) Y_{1m}^*(\Omega_q) \quad (3-58) \end{aligned}$$

と表される。Eq. (3-58) と Eq. (3-55) から、

$$\begin{aligned} \langle W_{1,u} \rangle &= \frac{21+1}{[(21-1)!]^2} A_{11,12}^2 \langle J_{1,u1} K_{1,u0} | J_{1,u}^* K_{1,u} \rangle^2 \\ &\times \langle J_{212} K_{20} | J_{2'}^* K_{2'} \rangle^2 g(\omega_{1,u}, q) \quad (3-59) \end{aligned}$$

となる。以上から、

$$\begin{aligned} \sigma_{J2,K2} &= 2\pi C_{QFT}(11,12) \int_0^\infty q^{21-2} \left\{ \sum_{J_1'} \sum_{J_2'} \langle J_{111} K_{10} | J_{1'}^* K_{1'} \rangle^2 \right. \\ &\times \langle J_{212} K_{20} | J_{2'}^* K_{2'} \rangle^2 g(\omega_1, q) \\ &\left. + \sum_{J_u'} \sum_{J_{2'}} \langle J_{u11} K_{u0} | J_u^* K_u \rangle^2 \langle J_{212} K_{20} | J_{2'}^* K_{2'} \rangle^2 g(\omega_u, q) \right\} dq \quad (3-60) \end{aligned}$$

$$C_{QFT}(11,12) = \frac{Q_{11}^2 Q_{12}^2}{(F_v)^2} \frac{2^{21}(1!)^2}{(21+1)!(21+1)!} \frac{8}{\pi(21)!} \quad (3-61)$$

と計算される。ATC 理論が小さい b で $S_{J2,K2}(b)$ が発散することに対応して、QFT 理論では大きい q で $T_{J2,K2}(q)$ が発散してしまう。この困難を ATC 理論

と同じ方法で取り除くためにパラメータ α を導入して、

$$q = \alpha/b \quad (3-62)$$

という変換により Eq. (3-60) において積分変数を q から b へ変換すると、

$$\sigma_{J2,K2} = \int_0^\infty 2\pi b S_{J2,K2}(b) db \quad (3-63)$$

となり、Eq. (3-22) と同じ形式に書くことができる。ただし、

$$\begin{aligned} S_{J2,K2}(b) &= \frac{C_{QFT}(11,12) \alpha^{2(1-1)}}{b^{21}} \left\{ \sum_{J_1'} \sum_{J_2'} \langle J_{111} K_{10} | J_{1'}^* K_{1'} \rangle^2 \right. \\ &\times \langle J_{212} K_{20} | J_{2'}^* K_{2'} \rangle^2 g(k_1) \\ &\left. + \sum_{J_u'} \sum_{J_{2'}} \langle J_{u11} K_{u0} | J_u^* K_u \rangle^2 \langle J_{212} K_{20} | J_{2'}^* K_{2'} \rangle^2 g(k_u) \right\} \quad (3-64) \end{aligned}$$

$$g(k_{1,u}) = \exp\left[-\frac{4}{\pi} \left(\frac{k_{1,u}}{\alpha}\right)^2\right] \quad (3-65)$$

である。Born 近似と衝突径数法は、 v が十分大きいとき一致する (ref.41)。

$v \rightarrow \infty$ のとき、 $k \rightarrow 0$ であるから、このとき ATC 理論による $S_{J2,K2}(b)$ と

QFT 理論による $S_{J2,K2}(b)$ が一致するという要請をすると、

$$\alpha = \left\{ \frac{C_{ATC}(11,12)}{C_{QFT}(11,12)} \right\}^{1/2(1-1)} \quad (3-66)$$

$$= \left\{ \frac{\pi}{8} \frac{(21)!}{1^2} \right\}^{1/2(1-1)} \quad (3-67)$$

と、 α は 1 のみの関数として決まる。

Eq. (3-63) において、小さな b における $S_{J_2, K_2}(b)$ の発散を ATC 理論のときと同様にして避けることができ、 σ_{J_2, K_2} は、ATC 理論と全く同じように Eq. (3-51)、Eq. (3-52) で与えられる。そして、この時 ATC 理論と QFT 理論の違いは共鳴関数の違いだけになる。

衝突相互作用が 2 次摂動から得られる Eq. (3-12) で与えられるときもほとんど同様にして断面積が計算される。今は、非断熱緩和のみを考えているので Eq. (3-12) のうち、プローブ分子の回転の角運動量を変化させる、

$$V_{Dis}(r) = -A_{Dis} \frac{(n \cdot r)^2}{r^6} \quad (3-68)$$

のみを考えればよい。ただし、

$$A_{Dis} = \frac{3}{4} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \gamma \alpha_1 \alpha_2 \quad (3-69)$$

である。このとき付録の Eq. (C-13) より、

$$\tilde{V}(q) = \frac{8\pi^3}{45} A_{Dis} q^2 \sum_{m=-2}^{m=2} Y_{2m}(\Omega_1) Y_{2m}^*(\Omega_q) \quad (3-70)$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} \langle W_{1,u} \rangle &= \frac{\pi^5}{1620} A_{Dis}^2 q^6 \\ &\times \langle J_{1,u} 2K_{1,u} 0 | J_{1,u}^* K_{1,u} \rangle^2 g(\omega_{1,u}, q) \end{aligned} \quad (3-71)$$

と計算される。よって、

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\pi C_{QFT}(Dis) \int_0^\infty q^7 \left\{ \sum_{J_1'} \langle J_1 2K_1 0 | J_1' K_1 \rangle^2 g(\omega_{1,u}, q) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{J_u'} \langle J_u 2K_u 0 | J_u' K_u \rangle^2 g(\omega_{u,q}) \right\} dq \end{aligned} \quad (3-72)$$

$$C_{QFT}(Dis) = \frac{\pi}{23040 (F_V)^2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \gamma \alpha_1 \alpha_2 \right)^2 \quad (3-73)$$

となる。Eq. (3-62) によって積分変数の変換を行うと、

$$\begin{aligned} S(b) &= \frac{C_{QFT}(Dis) \alpha^8}{b^{10}} \left\{ \sum_{J_1'} \langle J_1 2K_1 0 | J_1' K_1 \rangle^2 g(k_1) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{J_u'} \langle J_u 2K_u 0 | J_u' K_u \rangle^2 g(k_u) \right\} \end{aligned} \quad (3-74)$$

となる。ただし、

$$\alpha = \left(\frac{189}{4} \pi \right)^{1/8} \quad (3-75)$$

である。

また、衝突相互作用が Eq. (3-15) で与えられる四重極子-誘起双極子相互作用のときにも同様にして計算される。付録の Eq. (C-16) により、

$$\tilde{V}(q) = i \frac{2\pi^2}{15} \mu_1 Q_1 \alpha_2 q^4 \sum_{n=-1}^{n=1} Y_{1n}(\Omega_1) Y_{1n}^*(\Omega_q) \quad (3-76)$$

である。したがって、

$$\langle W_{1,u} \rangle = \frac{\pi^5}{150} (\mu_1 Q_1 \alpha_2)^2 q^8 \times \langle J_{1,u} 1 K_{1,u} 0 | J_{1,u}^* 1 K_{1,u}^* \rangle^2 g(\omega_{1,u}, q) \quad (3-77)$$

と計算される。よって、

$$\sigma = 2\pi \text{CoFT}(Q-ID) \int_0^\infty q^9 \left\{ \sum_{J_1} \langle J_{1,1} K_{1,1} 0 | J_{1,1}^* K_{1,1}^* \rangle^2 g(\omega_{1,1}, q) + \sum_{J_u} \langle J_{u,1} K_{u,1} 0 | J_{u,1}^* K_{u,1}^* \rangle^2 g(\omega_{u,1}, q) \right\} dq \quad (3-78)$$

$$\text{CoFT}(Q-ID) = \frac{\pi}{600} \frac{(\mu_1 Q_1 \alpha_2)^2}{(\hbar v)^2} \quad (3-79)$$

となる。Eq. (3-62) によって積分変数の変換を行うと、

$$S(b) = \frac{\text{CoFT}(Q-ID) \alpha^{10}}{b^{12}} \left\{ \sum_{J_1} \langle J_{1,1} K_{1,1} 0 | J_{1,1}^* K_{1,1}^* \rangle^2 g(k_1) + \sum_{J_u} \langle J_{u,1} K_{u,1} 0 | J_{u,1}^* K_{u,1}^* \rangle^2 g(k_u) \right\} \quad (3-80)$$

となる。ただし、

$$\alpha = \left(\frac{2025}{4} \pi \right)^{1/10} \quad (3-81)$$

である。

既に述べたように、ATC、QFT 理論の違いは共鳴関数の違いだけである。そこで、これ以後は ATC、QFT 理論について共通の議論を行う場合には、共鳴関数を $R(k)$ で代表することにし、ATC 理論についてのみの議論のときには、共鳴関数を $f(k)$ と書き、QFT 理論についてのみの議論のときは、共鳴関数を $g(k)$ と書くことにする。

IV 考察

IV-1 比例関係により共鳴関数の効果を調べる方法

IV-1-1 理論式による考察

ATC、QFT 理論において共鳴関数 $R(k)$ は、 $k = b\omega/v$ の関数であるから Eq. (3-51)、Eq. (3-52) において積分変数 b の関数である。しかし、断面積の理論計算にあたり仮定した衝突相互作用の選択則で許される、全ての衝突過程について衝突が共鳴的であり、共鳴関数が b にらず $R(k) \sim 1$ と近似できる場合を考える。ATC、QFT 理論の違いは共鳴関数の違いだけなので、この近似のもとでは両理論は同じ結果を与える。Clebsch - Gordan 係数の直交規格化関係から、

$$\sum_{J_2'} \langle J_2 1_2 K_2 0 | J_2' K_2 \rangle^2 = 1 \quad (4-1)$$

$$\sum_{J_1, u'} \langle J_1, u 1_1 K_1, u 0 | J_1, u' K_1, u \rangle^2 = 1 - \langle J_1, u 1_1 K_1, u 0 | J_1, u K_1, u \rangle^2 \quad (4-2)$$

を得る。これを Eq. (3-40) Eq. (3-64) に代入すれば、

$$S(b) = \frac{C_{ATC}}{b^{2l}} (2 - \langle J_1 1_1 K_1 0 | J_1 K_1 \rangle^2 - \langle J_u 1_1 K_u 0 | J_u K_u \rangle^2) \quad (4-3)$$

となる。今の場合、衝突確率 $S_{J_2, K_2}(b)$ は Eq. (4-1) により、衝突相手分子の内部状態によらなくなるので、衝突相手分子の内部状態を考える必要がなくなる。また、2 次摂動から得られる相互作用の場合にも、 C_{ATC} 、 l_1 をそれぞれの相互作用についてのものに変えるだけで全く同様の式が得られる。

この時、Eq. (3-51) において積分が実行でき、回転緩和断面積は $b\omega > d$ の条件のもとで、

$$\sigma = \pi \left(1 + \frac{1}{1-l} \right) C(l_1, J_1, u, K_1, u)^{1/2} C_{ATC}^{1/2} \quad (4-4)$$

と計算される。ただし、

$$C(l_1, J_1, u, K_1, u) = 2 - \langle J_1 1_1 K_1 0 | J_1 K_1 \rangle^2 - \langle J_u 1_1 K_u 0 | J_u K_u \rangle^2 \quad (4-5)$$

である。 C_{ATC} は相互作用を決めれば、衝突分子の相対速度と多重極モーメント、分極率、イオン化エネルギー等の衝突相互作用の大きさを決める分子定数によって決まる。 $C(l_1, J_1, u, K_1, u)$ は、プローブ単位を決めると Eq. (4-5) により衝突相手分子を変えても一定であるから、Eq. (4-4) より、 $R(k) \sim 1$ と近似できる場合には、プローブ単位を決めると断面積は $C_{ATC}^{1/2}$ に比例する。したがって、衝突相互作用を変えない範囲で衝突相手分子を系統的に変え、断面積が $C_{ATC}^{1/2}$ に比例するかどうかを調べればその衝突過程において共鳴関数の効果を見捨てるかどうか判定できる。

ところで、 $ba < d$ の場合には、Eq. (3-52) より、 $R(k) \sim 1$ の近似のもとで断面積は、

$$\sigma = \left(1 + \frac{1}{1-l}\right) \pi d^2 S(d) \quad (4-6)$$

と計算される。この場合には、断面積は $C_{4TC}^{1/2}$ に比例しない。

IV-1-2 実験結果との比較

(1) OCS - 希ガスおよび球形分子の衝突

プローブ分子が永久双極子モーメントを持ち、衝突相手が原子である場合には、主要な衝突相互作用は、双極子-誘起双極子相互作用、及びロンドンの分散力による相互作用であると考えられる。これらの相互作用は r^{-6} の依存性を持ち、2次摂動から導かれる最低次の相互作用である。球形分子は、双極子モーメント、四重極モーメントは持たないが、 CH_4 、 CCl_4 は八重極モーメントを持ち、 SF_6 は十六重極モーメントを持つ。そのため、衝突相手分子が球形分子である場合には、1次摂動から導かれる双極子-八重極子相互作用 ($\sim r^{-6}$)、双極子-十六重極子相互作用 ($\sim r^{-6}$) が最低次の相互作用となる。しかし、さしあたりこれらの相互作用を考えずに、球形分子の場合にも双極子-誘起双極

子相互作用、及びロンドンの分散力のみを考えることにする。実験で用いた全ての衝突相手に対し、実際に Eq. (3-11)、Eq. (3-12) を用いて OCS 分子についてこの両者の回転遷移に關与する部分の相互作用の大きさを比較した。必要な分子定数は、OCS 分子については Table 3 に、衝突相手分子については Table 4 にまとめている。比較の結果、OCS 分子は永久双極子モーメントが (0.71 D) と小さく、一方で分極率の異方性 γ が大きい (0.764) ので、いずれの衝突相手分子についても双極子-誘起双極子相互作用の大きさは分散力による相互作用の 1/10 程度になる。したがって、以下の解析では、衝突相互作用として分散力のみを考える。

衝突相互作用がロンドンの分散力の場合には、Eq. (4-4)、Eq. (4-5) において、 $l_1 = 2$ 、 $l = 5$ とおけば良い。プローブ単位が $J = 2 \leftarrow 1$ の場合には、Eq. (4-5) は、

$$C(l_1, J_1, u, K_1, u) = \frac{152}{105} \quad (4-7)$$

となる。さらに、 $C_{4TC}(Dis)$ を与える Eq. (3-43) において、Eq. (2-3) を用いて相対速度を絶対温度 T 、換算質量 M で表すと、Eq. (4-4) は最終的に、

$$\sigma = C \left\{ \left(\frac{I_2}{I_1 + I_2} \alpha_2 \right)^2 M \right\}^{1/5} \quad (4-8)$$

となる。ここで、 C は衝突相手分子によらない定数で、

$$C = \frac{5}{4} \pi \left\{ \frac{152}{105} - \frac{21 \pi^2}{81920 \hbar^2 \text{keT}} (1 + \gamma \alpha_1)^2 \right\}^{1/5} \quad (4-9)$$

である。T を室温 (25°C) として具体的に C の値を計算すると、Eq. (4-8) は、

$$\sigma = 45.3 \left\{ \left(\frac{l_2}{l_1 + l_2} \alpha_2 \right)^2 M \right\}^{1/5} \quad (4-10)$$

となる。Eq. (4-10) においては、 α_2 の単位は \AA^3 であり、 M の単位は分子量である。今の場合に Eq. (4-3) により計算された b_0 の値を Table 20 に示した。この表には、ref. 40 にしたがって計算された d の値ものせてある。 d の計算に必要な、OCS 分子、衝突相手分子の Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータは、それぞれ、Table 3、Table 21 に示した。Table 20 より、衝突相手が He のときは、 $b_0 < d$ となってしまうので、断面積を Eq. (4-6) により計算した。また、それ以外のときは、 $b_0 > d$ が成立するので、Eq. (4-10) により断面積を計算した。計算した断面積は、Table 1 に実験結果と共にまとめた。また、 $[(l_2/(l_1+l_2)\alpha_2)^2 M]^{1/5}$ の関数として Fig. 6 にプロットした。Fig. 6 によって、Eq. (4-10) から期待される比例関係が実験的にも成立しているのが確かめられた。しかし、断面積の絶対値については実験値の方が 1.3 倍程度大きい。

今の場合に $R(k) \sim 1$ とする近似の妥当性を考える。このことを調べるため、 k の最大値 k_{max} を求める。 k の値は、 $k = b\omega/v$ で与えられる。 b の大きさとしては、実験的に求めた断面積から、 $\sigma = \pi b_{\text{eff}}^2$ の関係によって決まる b_{eff} を用いた。これは衝突相手が CCl_4 の時に最大で、 $b_{\text{eff}} \sim 9.13 \text{\AA}$ である。また、相対速度 v は、やはり衝突相手が CCl_4 の時に最小で、 $v \sim 382 \text{ m/s}$ である。ロンドンの分散力による相互作用では、OCS 分子の回転量子数 J の最大変化は 2 であるので、 $J = 2 \leftarrow 1$ 線をプローブした場合には J が $2 \rightarrow 3$ と変化した場合に回転エネルギーの変化が最大である。このとき、 $\omega \sim 534 \text{ GHz}$ である。これらの値を用いて、 $k_{\text{max}} \sim 1.3$ となる。このとき、共鳴関数の値を計算すると、ATC 理論において Eq. (3-44) から $f(k_{\text{max}}) \sim 0.93$ であることがわかる。また、QFT 理論においては Eq. (3-65)、Eq. (3-75) から $g(k_{\text{max}}) \sim 0.55$ である。衝突相互作用が分散力の場合の ATC、QFT 理論による共鳴関数を Fig. 22 に示した。Fig. 22 によれば ATC、QFT 何れの理論においても大局的には共鳴関数を $R(k) \sim 1$ とする近似が妥当であることがわかる。このことから、比例関係の成立によって共鳴関数の影響を確かめる方法が有効であることが示された。

Fig. 6 によれば、衝突相手が He の場合にも、実験結果は、 $b_0 > d$ としたときの計算と同じ傾向を示す。Table 20 によれば、 b_0 と d の差は 0.3\AA しかない。 d の値は Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータから決められるが、このパラメータは実験的に決定される。しかし、これまでに求められて

いる値は、10 % 程度の誤差を含んでいる (ref. 31)。そのため d の値は厳密に定まっている値ではなく、今の場合 $b_0 < d$ の条件を用いたことが必ずしも正しいとはいえない。このことを考慮すれば、衝突相手が He の場合にも $b_0 > d$ の条件で計算した結果が実験結果の傾向と一致することを理解できる。

また、衝突相手分子が球形分子の場合にも比例関係が成立している。既に述べたように、衝突相手が CH_4 , CCl_4 の時には双極子-八重極子相互作用が、 SF_6 の時には双極子-十六重極子相互作用が分散力による相互作用とともに働く。分子間距離 r の次数のみを考えると、双極子-八重極子相互作用は分散力による相互作用より一つ低次、双極子-十六重極子相互作用は同じ次数である。しかし、実験結果では衝突相手分子が球形分子の場合にも比例関係が成立している。このことから、この場合にはこれらの相互作用が緩和に寄与していないことがわかる。これは、 OCS 分子の双極子モーメントが小さい (0.71D) ため、高々一つ低次の双極子-八重極子相互作用や、同じ次数の双極子-十六重極子相互作用が分散力による相互作用に比べて無視できるためと考えられる。比例関係を調べる方法は、共鳴関数の効果の有無を判断できるとともに、主要な相互作用を判断する手がかりにもなる。

(2) NH_3 - 希ガスおよび球形分子の衝突

この場合にも、プローブ分子が OCS 分子の場合と同様、最も低次の衝突相互

作用は、双極子-誘起双極子相互作用、及びロンドンの分散力である。しかし、これらの相互作用は、選択則から NH_3 分子の回転量子数が変化する遷移のみを起こし、反転二重項間に遷移を起こさない。 NH_3 分子の回転定数は大きい (9.94 cm^{-1})、回転量子数が変化する衝突過程は大きなエネルギー変化をとらない、共鳴関数の効果によりこの衝突過程はほとんど緩和に寄与しないとえられる。緩和に寄与するのは反転二重項間の遷移をとまなう衝突過程であると考えられる。このことから、 NH_3 - 希ガスの緩和過程において主要な相互作用は、 r についての次数は一つ高次になるが、反転二重項間の遷移を起こす、四重極子-誘起双極子相互作用であると考えられる (ref. 42)。

IV-1-2-(1) と同様にしてこのことを定量的に考えることにする。プローブ単位は $(J, K) = (3, 3)$ の反転二重項であるとする。まず、 NH_3 分子の回転量子数が変化する衝突過程を考える。共鳴関数が最大になるときを考えるため、 k が最小になるときを調べる。回転エネルギーの変化が最小であるのは、衝突相互作用が双極子-誘起双極子相互作用及び分散力である場合にも、四重極子-双極子相互作用である場合にも、 J が $3 \rightarrow 4$ と変化する場合である (ただし、双極子-誘起双極子相互作用及び分散力の場合には、 $s \rightarrow s$ または、 $a \rightarrow a$ 、四重極子-誘起双極子相互作用のときは、 $s \rightarrow a$ または、 $a \rightarrow s$ と遷移する)。このとき、 $\omega \sim 1.5 \times 10^4\text{ GHz}$ である。このもとで、 k が最小になるのは衝突相手が He のときである。この時の k の値を k_{He} とすると、 $k_{\text{He}} \sim 2.3$ となる。また、次に k の値が小さくなるのは衝突相手が

Ne のときであり、この時の k の値を k_{Ne} とすれば、 $k_{Ne} \sim 4.8$ となる。

衝突相互作用が双極子-誘起双極子及び分散力の場合には、Eq. (3-44) より ATC 理論においては $f(k_{He}) \sim 0.67$ 、 $f(k_{Ne}) \sim 0.10$ である。また、Eq. (3-65)、Eq. (3-75) より QFT 理論においては $g(k_{He}) \sim 0.15$ 、 $g(k_{Ne}) \sim 0$ である (cf. Fig. 22)。

衝突相互作用が四重極子-誘起双極子相互作用の場合には、Eq. (3-47) より ATC 理論においては $f(k_{He}) \sim 0.44$ 、 $f(k_{Ne}) \sim 0.05$ となり、Eq. (3-65)、Eq. (3-81) より QFT 理論の場合には、 $g(k_{He}) \sim 0.21$ 、 $g(k_{Ne}) \sim 0$ である (cf. Fig. 23)。

次に、反転二重項間の遷移をともなう衝突過程の場合を考える (既に述べたように、この遷移は衝突相互作用が四重極子-誘起双極子相互作用の場合にのみ起こる)。共鳴関数が最小になる場合を考えるために、 k の最大値を調べる。

衝突相手が Xe のとき k が最大となり、 $k_{max} \sim 0.1$ である。したがって、Eq. (3-47)、および Eq. (3-65)、Eq. (3-81) により、ATC、QFT いずれの理論においても、共鳴関数が最も小さくなる場合でも $R(k) \sim 1$ である (cf. Fig. 23)。

以上から、ATC、QFT 何れの理論においても、衝突相手が He の場合を除いて NH_3 分子の回転量子数が変化する衝突過程は無視できることがわかる。したがって、 NH_3 -希ガスの緩和過程において主要な相互作用は、 r についての次数は一つ高次になるが、反転二重項間の遷移を起こす、四重極子-誘起双極子相互作用であると考えられる。さらに、この場合には、IV-1-1で行った全ての

衝突過程に対し $R(k) \sim 1$ とする近似は当てはまらず、反転二重項間の遷移をともなう衝突過程に対しては、 $R(k) \sim 1$ 、回転量子数が変化する過程については、 $R(k) \sim 0$ とする近似が妥当であることがわかる。したがって、この場合には共鳴関数の効果を見捨てることはできない。

ATC 理論に基づく Eq. (3-45)、QFT 理論に基づく Eq. (3-80) においてこの近似を行うと、 (J, K) の反転二重項をブローブするとすると、どちらの場合にも、

$$S(b) = \frac{2 C_{ATC}(Q-ID)}{b^{1/2}} \frac{K^2}{J(J+1)} \quad (4-11)$$

となる。Eq. (4-11) を導くに当たり、反転二重項を持つ NH_3 分子について Eq. (3-45)、Eq. (3-80) を用いる際には、ブローブ分子の終状態についての和は $J_{1,0} = J_{1,0}$ の場合も取らなければならないことに注意する必要がある (ref. 11)。さらに、 $b_0 > d$ のもとで b についての積分を実行すれば、

$$\sigma = C \left\{ \frac{K^2}{J(J+1)} \right\}^{1/6} (\alpha_2^2 M)^{1/6} \quad (4-12)$$

が得られる。ただし、

$$C = \frac{6}{5} \pi^{1/6} \left\{ \frac{27 \pi^3}{256 F^2 k_B T} (\mu_1 Q_1)^2 \right\}^{1/6} \quad (4-13)$$

である。Eq. (4-12) によれば、プローブする反転準位を決めると、断面積は $(\alpha_2^2 M)^{1/6}$ に比例するのが分かる。今の場合に具体的に C を計算し、プローブ準位を $(J, K) = (3, 3)$ の反転二重項とすると、Eq. (4-12) は、

$$\sigma = 32.2 (\alpha_2^2 M)^{1/6} \quad (4-14)$$

となる。ただし、Eq. (4-14) においては、 α_2 の単位は \AA^2 であり、M の単位は分子量である。今の場合に Eq. (4-11) によって計算した b_a の値を、ref. 40 にしたがって計算された d の値とともに Table 22 に示した。 d の計算に必要な、 NH_3 分子の Stock - Mayer ポテンシャル、衝突相手分子の Lennard - Jones ポテンシャルのパラメータは、それぞれ、Table 7、Table 21 に示した。Table 22 によれば、すべての衝突相手に対し $b_a > d$ の条件が満たされているのがわかる。Eq. (4-14) を用いて断面積を計算した結果を実験結果とともに、Table 5 に示し、Fig. 7 に $(\alpha_2^2 M)^{1/6}$ の関数としてプロットした。Fig. 7 によれば、Eq. (4-14) から期待される比例関係が、実験結果にも見られるのがわかる。しかし、断面積の絶対値については計算値の方が 1.3 倍程度大きい。この実験結果から、比例関係の成立が必ずしも共鳴関数の効果が無視できることを意味しないことが分かる。

また、衝突相手分子が球形分子の場合には、プローブ分子が OCS 分子の場合と異なり比例関係が成立していない。これは、 CH_4 、 CCl_4 は八重極子を持っており、 NH_3 分子の双極子と r^{-5} の依存性を持つ双極子-八重極子相互作用をし、

また、 SF_6 分子は、十六重極子を持っているため、 r^{-6} の依存性を持つ双極子-十六重極子相互作用をするためと考えられる。プローブ分子が OCS 分子の場合には無視できたこれらの相互作用が無視できなくなったのは、 NH_3 - 希ガスの緩和過程において主要な相互作用である、四重極子-誘起双極子相互作用が r^{-7} の依存性を持ち、分散力による相互作用よりも r についての次数が一つ高次になっているためと考えられる。

四重極子-誘起双極子相互作用がおもに働く場合には、Eq. (4-12) よりプローブする反転準位を変えると断面積に $\{K^2/J(J+1)\}^{1/6}$ という依存性が生じることが分かる。そこで、この相互作用が主な衝突相互作用であることを確かめるため、プローブ準位を $(J, K) = (3, 1)$ 、 $(3, 2)$ とした場合について、Ar を衝突相手にして回転緩和断面積を測定した。プローブ準位が $(J, K) = (3, 3)$ の場合の結果と共に Table 8 に測定結果をまとめた。また、この表には理論から導かれる相対的な断面積の大きさも合わせてのせた ($(J, K) = (3, 3)$ の断面積に規格化した)。本実験の結果では、 $(J, K) = (3, 2)$ 、 $(3, 3)$ では理論から期待される傾向が見られたが、 $(3, 1)$ においては理論の予測と異なる結果が得られた。 $(J, K) = (3, 1)$ の反転二重項は、遷移双極子モーメントが小さくなるため FID ビート信号が弱くなる。そのため、大きな系統的な誤差が含まれていることが考えられる。理論との不一致が、測定誤差によるものか他の原因に基づくものかは今の実験結果からは判断できない。

IV-2 共鳴現象の直接観測

IV-2-1 理論式による考察

まず、衝突相手分子に NH_3 分子を用いた場合の ATC、QFT 理論の計算を考
える。 NH_3 分子は反転二重項を持つため、その量子状態は $|J_2, K_2, M_2, t\rangle$ に
より指定される。ここに、 t は反転二重項の s, a を表す。 J_2, K_2 について和を
とるときには、 t についての和もとらなければならないことに注意する必要が
ある。 NH_3 分子は回転定数が大きい (9.94 cm^{-1}) ため各回転単位が離れてい
る。 $J=0, 1$ の単位には、室温では全 NH_3 分子の 3% 程度が分布しているだけ
なのでこれを無視すると、最もエネルギー変化の小さい J が $2 \rightarrow 3$ と変化し
た場合でも 60 cm^{-1} 程度のエネルギー変化が生じる。そこで、 NH_3 分子の回転
量子数が変化する衝突過程においては、ATC、QFT 何れの理論においても $R(k)$
 ~ 0 と近似する。このとき、Eq. (3-40)、Eq. (3-64) は、

$$S_{J_2, K_2, t}(b) = \frac{K_2^2}{J_2(J_2+1)} \frac{C_{ATC}(l_1, l_2)}{b^{2l_1}} \times \left\{ \sum_{J_1} \langle J_1 l_1 K_1 0 | J_1' K_1 \rangle^2 R(k_1) \right. \\ \left. + \sum_{J_u} \langle J_u l_1 K_u 0 | J_u' K_u \rangle^2 R(k_u) \right\} \quad (4-15)$$

となる。さらに、 NH_3 分子の反転二重項の間隔は、どの回転単位についてもほ
ぼ 0.8 cm^{-1} 程度で一定である。したがって、Eq. (4-15) において、どの
 J_2, K_2 で指定される単位についても、 ΔE の最大値と最小値の差、 $\delta E =$
 $(\Delta E_{\text{MAX}} - \Delta E_{\text{MIN}})$ は、ブローブ単位によらず一定となる。その結果 ΔE は
 ΔE の平均値 ΔE_{eff} を中心とした幅 δE の一定範囲の値をとる。ブローブ単
位の回転量子数を大きくしてゆくに連れ、 ΔE_{eff} も大きくなってゆくの、ブ
ローブ単位の回転量子数を大きくしながら断面積を測定すれば、共鳴現象が直
接的に断面積に現れることが期待される。

また、衝突相手が希ガス原子の場合には、衝突相手が回転状態を持たないので、 ΔE はブローブ単位だけに依存する。この場合にも δE はブローブ単位に
よらず一定であるので、 ΔE は ΔE_{eff} を中心とした一定範囲の値をとる。し
たがって、衝突相手が希ガス原子を用いた場合にも、共鳴現象が直接的に断面
積に現れることが期待される。

IV-2-2 実験結果との比較

(1) OCS - NH_3 の衝突

OCS - NH_3 の衝突では、双極子-双極子相互作用がおもに働く。この相互作
用は OCS 分子の回転量子数を 1 変えるので、IV-2-1 で述べた近似のもとで、

$\Delta E_{\text{eff}} = 2B(J_1+1)$ 、 $\delta E = 4B+1.6$ [cm^{-1}] となる。ここに、 J_1 はプローブ準位のうち小さい方の回転量子数を表す。また、 B は OCS 分子の回転定数で、 $B = 0.202$ cm^{-1} である。したがって、 $\Delta E_{\text{eff}} \sim 0.4(J_1+1)$ [cm^{-1}]、 $\delta E \sim 2.4$ [cm^{-1}] となる。Fig. 10 によれば、OCS - NH_3 の衝突断面積は、 J_1 の増加と共に減少している。 J_1 が大きくなることは ΔE_{eff} が大きくなることを意味するので、これは共鳴現象が観測されたことになる。 $J = 4 \leftarrow 3$ 線については横緩和定数を測定する方法とスペクトル線の圧力幅を測定する方法の、二通りの方法で回転緩和断面積を求めた。Table 9 によれば、圧力幅から求めた断面積の方が横緩和定数から求めた断面積よりも 10 % 程度大きい。圧力幅から求めた断面積の方が横緩和定数から求めた断面積よりも大きくなる傾向は、ref. 27 でも指摘されている。しかし、今の場合には、Fig. 10 を見てわかるように測定法の違いによる断面積の変化よりも大きな変化を問題にしている。

実験結果の傾向は、衝突相互作用として、双極子-双極子相互作用を仮定した ATC、QFT 理論のいずれによっても示すことができた。断面積の絶対値については、QFT 理論の共鳴関数の方が ATC 理論の共鳴関数よりも減衰が早いことに対応して (cf. Fig. 24, 25)、QFT 理論の方が小さくなっている。実験結果は QFT 理論の計算値に近い値を示している。参考のためにプローブ分子と衝突相手分子を逆にして、 NH_3 の $(J, K) = (3, 3)$ の反転二重項をプローブし、 NH_3 - OCS の組合せについて ATC、QFT 理論の計算を行い、測定されている断面積 (ref. 26) と比較した (cf. Table 23)。その結果、この場合について

も QFT 理論の方が実験結果と良い一致を見た。OCS 分子と NH_3 分子の衝突に関しては、QFT 理論の方がよい絶対値を与えるが、どの分子の組み合わせについても QFT 理論の方が優れているかどうかを言うには、さらに多くの実験データとの比較が必要である。そこで、ここでは断面積の絶対値よりも断面積の ΔE に対する減衰の傾向に着目し、測定した断面積の相対的な値について考えてみる。

そのために、ATC、QFT 理論の計算値に一定の定数をかけて測定した断面積に最小自乗フィットすることを考えた。ATC、QFT 理論各場合のフィットの結果を Fig. 26、27 にそれぞれ示した。フィットの結果定まった定数因子は、ATC、QFT 理論でそれぞれ、0.70、0.88 である。また、平均自乗誤差は、それぞれ、5、12 である。Fig. 26、27 を比較すると実験結果は ATC 理論の傾向に近いことがわかる。しかし、すでに述べたように、本実験ではマイクロ波領域とミリ波領域では異なる方法で回転緩和断面積を求めている。横緩和定数より求めた回転緩和断面積はスペクトル線の圧力幅から求めた回転緩和断面積に比べ、系統的に小さくなる傾向がある (ref. 27)。そこで、このことを考慮して、 $J = 4 \leftarrow 3$ 線でのスペクトル線の圧力幅から求めた断面積と横緩和定数から求めた断面積の比を、スペクトル線の圧力幅から求めた全ての断面積に乗じて、圧力幅から求めた断面積に補正を行った。このようにして補正された断面積に対して前と同様のフィットを行った結果を ATC、QFT 理論それぞれの場合について Fig. 28、29 に示した。定数因子は ATC、QFT 理論について、それぞれ、0.70、0.83 である。また、平均自乗誤差は、それぞれ、6、8 である。Fig. 28、29

を比較すると、実験的に求められた断面積の ΔE に対する減衰は ATC 理論と QFT 理論の中間の傾向を示しているのがわかる。ATC 理論と QFT 理論の違いは共鳴関数だけである。したがって、共鳴関数の減衰の速さは ATC 理論と QFT 理論の中間程度のものがこの場合には適当であると考えられる。ATC 理論がこれまで回転緩和断面積のプロープ単位を変えた場合の断面積の相対的な変化をよく説明してきた (ref. 14) のも、ATC理論の共鳴関数がかなり現実とよく一致しているためと考えられる。

(2) $\text{CO}_2 - \text{NH}_3$ の衝突

$\text{CO}_2 - \text{NH}_3$ の衝突では、四重極子-双極子相互作用がおもに働く。この相互作用は CO_2 分子の回転量子数を 2 変えるので、IV-2-1 で述べた近似のもとで $\Delta E_{\text{eff}} = 4B(J_1+1)$ 、 $\delta E = 12B+1.6$ [cm^{-1}] となる。ここに、 J_1 はプロープ単位のうち小さい方の回転量子数を表す。また、 B は CO_2 分子の回転定数で、 $B = 0.39 \text{ cm}^{-1}$ である。したがって、 $\Delta E_{\text{eff}} \sim 1.6(J_1+1)$ [cm^{-1}]、 $\delta E \sim 6.3$ [cm^{-1}] となる。Fig. 13 には、 $\text{CO}_2 - \text{NH}_3$ の衝突断面積がプロープ単位の関数としてプロットされてるが、プロープ単位は J_1 が大きくなる順に並べられている。Fig. 13 によれば J_1 の増加と共に断面積が減少しているのがわかる。 J_1 が大きくなることは ΔE_{eff} が大きくなることを意味するので、これは共鳴現象が観測されたことになる。実験結果の傾向は、衝突相互作用として、

四重極子-双極子相互作用を仮定した ATC、QFT理論のいずれによっても示すことができた。断面積の絶対値については、QFT 理論の共鳴関数の方が ATC 理論の共鳴関数よりも減衰が速いことに対応して (cf. Fig. 24, 25)、QFT 理論の方が小さくなっている。この場合にも QFT 理論の方が定量的に満足のいく結果が得られた。参考のためにプロープ分子と衝突相手分子を逆にして、 NH_3 の $(J, K) = (3, 3)$ の反転二重項をプロープし、 $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ の組合せについて ATC、QFT 理論の計算を行い、測定されている断面積 (ref. 26) と比較した (cf. Table 23)。その結果、この場合についても QFT 理論の方が実験結果と良い一致を見た。 CO_2 分子と NH_3 分子の衝突に関しては、QFT 理論の方がよい絶対値を与える。

この場合にも前と同様に、断面積の ΔE に対する減衰の傾向について考えてみる。ATC、QFT 理論の計算値に一定の定数をかけて測定した断面積に最小自乗フィットを行った結果を Fig. 30、31 に示した。定数因子は ATC、QFT 理論の場合にそれぞれ 0.67、0.87 である。また、平均自乗誤差は、それぞれ、11、5 である。Fig. 30、31 を比較すると、実験結果は ATC 理論の計算よりも断面積の ΔE に対する減衰が速く、QFT 理論に近い傾向を示しているのがわかる。したがって、QFT 理論の共鳴関数の方がこの場合には適当である。

ATC、QFT 理論にただ一つの定数因子を乗じるという操作により ΔE が $0 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ 程度の広範囲にわたって実験結果を再現できたことは、この操作が全く根拠のないものではなく、この背景にはなんらかの物理的な機構が存在する

ことを示唆する。双極子-双極子相互作用、四重極子-双極子相互作用における ATC、QFT 理論の定数因子の値が非常に近いが、このことは定数因子の補正が必要である根拠を考える上での手がかりを与えるものである。

(3) CO - 希ガス原子の衝突

CO - 希ガス原子の衝突では、主要な衝突相互作用は双極子-誘起双極子相互作用および分散力による相互作用であると考えられる。Eq. (3-11)、Eq. (3-12) によりこれらの相互作用の大きさを比較すると、衝突相手が He、Ar、Xe、何れの場合にも、双極子-誘起双極子相互作用は分散力による相互作用に比べ無視できることがわかる。この見積りに必要な CO 分子、衝突相手分子の分子定数は、それぞれ Table 24、Table 4 にまとめている。以下の解析では、衝突相互作用として分散力による相互作用のみを考える。この相互作用が CO 分子の回転量子数を 2 変えることを考慮すると、衝突相手が回転状態を持たないので、 $\Delta E_{eff} = 4B(J_i+1)$ 、 $\delta E = 12B$ [cm⁻¹] となる。ここに、 J_i はプローブ準位のうち小さい方の回転量子数を表す。また、 B は CO 分子の回転定数で、 $B = 1.92$ cm⁻¹ である。したがって、 $\Delta E_{eff} \sim 7.7(J_i+1)$ [cm⁻¹]、 $\delta E \sim 23$ [cm⁻¹] となる。Fig. 17 には、 ΔE_{eff} が大きくなる順にプローブ準位をとって断面積がプロットされている。Fig. 17 から、CO - 希ガスの衝突においても、共鳴現象が観測されたことがわかる。また、衝突相手が Xe、

Ar、He の順に共鳴現象が現れにくくなっていることもわかる。CO 分子と希ガスの衝突においても、ATC、QFT 理論による断面積の計算を試みたが、計算値は ATC、QFT 理論のどちらも実験値を大きく下まわり、実験結果を再現することができなかった (cf. Fig. 18 ~ 20)。共鳴関数の減衰の速い QFT 理論の方がこの傾向が著しい。これは、どちらの理論の場合にも、相互作用の大きさを過小評価しており、 $b \ll d$ の条件が成立しているためである。この場合に主要な相互作用である分散力による相互作用は、分子の向きについて平均しても消えない。そのため、衝突相互作用が分子の相対運動に及ぼす影響が無視できなくなってくると考えられる。分散力は引力であるので、ATC 理論に基づき相対運動を古典的に考えると、分子は直線軌道を仮定した場合よりも実際には接近しているはずである。実際に、CO - Ar の組み合わせについて、実験的に求められた Lennard - Jones ポテンシャルを仮定して軌道の変化を求めてみた。衝突パラメータを実験的に求めた断面積を半径に換算した 5 Å とすると、最も CO と Ar が接近した場合には、10 % 程度入射したときの衝突パラメータよりも接近している。また、引力が働いているために衝突分子の相対速度が平均相対速度 v よりも大きくなっていると考えられる。実際、Lennard - Jones ポテンシャルを仮定して CO - Ar の組み合わせについて計算を行うと、10 % 程度大きくなっている。衝突相互作用が分散力による相互作用の場合には、Eq. (3-42) で与えられる衝突確率は、衝突パラメータに対し b^{-10} 、相対速度に対し v^{-2} という依存性を持つ。したがって、直線軌道を仮定した場合よりも

$0.9 \cdot 10^{-10} \times 1.1 \cdot 10^{-2} \sim 3$ 倍程度衝突確率は大きいと考えられる。分子間距離 r に対する次数の高い高次の相互作用のときほど b の次数が高くなるので、さらに軌道変化が衝突確率に与える影響が大きくなると考えられる。(以上のことは、QFT 理論に基づき相対運動を量子論的に考えた場合には、衝突相互作用のために相対運動の波動関数が平面波から歪んでいることを考慮したことになる。) また一方で、 $k = b\omega/v$ において、 b が 10 % 小さくなり、 v が 10 % 大きくなることになると、実効的に k が 0.8 倍小さくなったことに相当し、共鳴関数の影響を受けにくくなる。そのため、なおさら直線軌道を仮定した場合よりも衝突確率は大きくなる。実際、衝突相手が Ar の場合の実験値は ATC 理論による計算値の 2.5 倍程度であり、計算値と実験値の食い違いをよく説明する。

Fig. 17 に見られる、衝突相手が He、Ar、Xe での共鳴の現れ方の傾向を ATC、QFT 理論によって与えられる衝突確率 $S(b)$ をもと考えてみる。CO と希ガスの衝突では、主要な相互作用は分散力による相互作用である。分散力の大きさはおもに分極率の大きさで決まるので、Xe、Ar、He の順に相互作用の大きさが小さくなる。その結果 $S(b)$ の値が意味を持つ最大の b の値を b_{\max} とすると、 b_{\max} の値はこの順に小さくなる。一方、相対速度は換算質量の逆数で決まるので、この順に大きくなる。この二つの効果により、 b_{\max} のときの k の値を k_{\max} とすると、Xe、Ar、He の順に k_{\max} の値が小さくなる。He、Ar、Xe の各場合の k_{\max} の値を k_{He} 、 k_{Ar} 、 k_{Xe} とすると、これらの比は b_{\max}/v で決まる。 v は衝突分子の平均相対速度である。 b_{\max} を実験的に求めた断面積

を衝突半径に換算したものにとると、 $k_{\text{He}}:k_{\text{Ar}}:k_{\text{Xe}} = 1:4:5$ となる。共鳴関数は k が 0 に近いほど $R(k) \sim 1$ の近似がよくなるため (cf. Fig. 22)、Xe、Ar、He の順に共鳴現象が現れにくくなっているものと考えられる。

ATC、QFT 理論の何れも分子間距離を r とすると r^{-6} 程度の高次の相互作用になると実験的に得られた断面積の絶対値を再現するには限界がある。しかし、断面積の定性的な傾向は十分に説明できるので、さらに詳細な理論計算を行う上でのよい指標になると考えられる。

IV-3 相互作用の次数と共鳴現象の関係

IV-3-1 理論式による考察

ATC 理論、QFT 理論における衝突確率について考える。1 次摂動から導かれる相互作用に対する $S_{J_2, K_2}(b)$ を与える Eq. (3-40)、Eq. (3-64)、2 次摂動から導かれる相互作用に対する $S(b)$ を与える、Eq. (3-42)、Eq. (3-45)、Eq. (3-74)、Eq. (3-80) は何れも、

$$S_{J_2, K_2}(b) = A(b)B(b) \quad (4-16)$$

という二つの部分に分けて考えることができる (2 次摂動の相互作用の場合には $S_{J_2, K_2}(b)$ は $S(b)$ の意味)。ただし、

$$A(b) = \frac{C_{ATC}}{b^{2n-2}} \quad (4-17)$$

である。ここで、 n は衝突相互作用の r の次数を表す（以後 n を相互作用の次数と呼ぶことにする）。1 次摂動、2 次摂動何れから導かれる相互作用の場合にも、 b の次数は相互作用の次数 n のみで決まる。また、 $B(b)$ は、

$$B(b) = \left\{ \sum_{j_1, j_2} \langle j_1 l_1 K_1 0 | j_1' K_1 \rangle^2 \langle j_2 l_2 K_2 0 | j_2' K_2 \rangle^2 R(k_1) \right. \\ \left. + \sum_{j_u, j_v} \langle j_u l_u K_u 0 | j_u' K_u \rangle^2 \langle j_v l_v K_v 0 | j_v' K_v \rangle^2 R(k_u) \right\} \quad (4-18)$$

である（2 次摂動の場合には、添え字 2 のついた量は必要なくなる）。

$A(b)$ の部分は共鳴関数を含まないで ATC、QFT 理論に共通である。 $A(b)$ は b の増加とともに減少する関数で、ある値 b_{\max} より b が大きくなると、この因子のために $S(b)$ は 0 と見なせるようになる。したがって、 $A(b)$ は衝突相互作用の有効範囲を決める。この因子は衝突分子の回転状態に依存しない。 C_{ATC} は l_1, l_2, n に依存すると共に分子の多重極モーメント、分極率、相対速度等に依存しているために、各々の衝突分子の組合せごとに考えなければならないので単純ではない。しかし、 n が大きいほど $A(b)$ の減衰は速いので、相互作用が高次になるほど有効範囲は小さくなる傾向にある。つまり、 b_{\max} は相互作用が高次の時ほど小さくなる。共鳴関数は、 $k = b \Delta E / (\hbar v)$ の関数であるから、 b_{\max} のときの k を k_{\max} とおくと、相互作用が高次の時ほど

k_{\max} は小さくなる。共鳴関数は、Fig. 22 ~ 25 からわかるように、 k が小さくなるほど $R(k) \sim 1$ という近似が良くなり、共鳴関数の効果が $S_{j_2, j_2}(b)$ に現れにくくなる。したがって、衝突相互作用が 1 次摂動から導かれる場合も 2 次摂動から導かれる場合も、 n の大きい高次の相互作用の時ほど共鳴関数の効果が $S_{j_2, j_2}(b)$ に現れにくくなることが期待される。

次に、 $B(b)$ の部分について考えることにする。 $B(b)$ は共鳴関数を含み、この部分が断面積に準位依存性を与える。まず、Eq. (3-5) で与えられる 1 次摂動から導かれる相互作用の場合の共鳴関数について考えることにする。ATC、QFT 理論では共鳴関数が異なるので別々に考える必要がある。

ATC 理論では共鳴関数は Eq. (3-30) により与えられる。Eq. (3-30) において r の次数が最も大きくなるのは $\cos \theta$ の最高次、 $\cos^l \theta$ を含む項である。定性的な傾向を見るためこの項のみを考えることにする。後で規格化を行うので定数係数については省略すると Eq. (3-28) は、

$$F_l(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos^l \theta}{r^{l+1}(t)} \exp(i\omega t) dt \right|^2 \quad (4-19)$$

となる。また、規格化のための $F_l(0)$ もこれに合わせて、

$$F_l(0) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos^l \theta}{r^{l+1}(t)} dt \right|^2 \quad (4-20)$$

とする。Eq. (3-35) により、 $\cos \theta$ を r, b で書き、積分変数を t から

$x = (v/b)t$ に変換すると $f(k)$ は、

$$f(k) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_1(x) e^{ikx} dx \right|^2 \quad (4-21)$$

となる。ただし、

$$V_1(x) = \frac{1}{N(1)(1+x^2)^{1+1/2}} \quad (4-22)$$

$$N(1) = \frac{2(2l-2)!!}{(2l-1)!!} \quad (4-23)$$

である。Eq. (4-21) によれば、 $f(k)$ は $V_1(x)$ のフーリエ変換である。フーリエ変換の性質から $V_1(x)^2$ が Δx 程度の幅を持つなら、 $f(k)$ の幅 Δk はその逆数程度となるから、 $\Delta k \sim 1/\Delta x$ となる。Eq. (4-22) によれば、 Δx は l のみで決まり、 l の大きい相互作用になるほど Δx が小さくなる。したがって、 Δk は逆に大きくなる。このことは、 l の大きい相互作用のときほど $f(k)$ の減衰が遅くなることを意味する。 $l = 2, 3, 4$ について $f(k)$ のグラフを Fig. 24 示した。Fig. 24 の $f(k)$ は、Eq. (3-30) を近似なしに計算してある (ref. 8)。

次に QFT 理論に基づき 1 次摂動により導かれる相互作用と共鳴関数の関係を考えることにする。QFT 理論では共鳴関数は Eq. (3-65) により与えられる。 $g(k)$ の減衰の速さは、 α の大きさに決まる。 α は Eq. (3-67) により与えられるが、付録 D-1 により、 α は l に関し単調増加である。したがっ

て、 l の大きい相互作用の時ほど $g(k)$ の減衰は遅くなる。 $l = 2, 3, 4$ について $g(k)$ のグラフを Fig. 25 示した。ここで、 α の物理的意味を考える。

Eq. (3-62) を変形すると、 $\alpha = qb$ となる。 q は相対運動の運動量変化、 b は衝突パラメータに対応する量であるから、 α は相対運動の角運動量変化に対応した量であることがわかる。衝突に際して全系の角運動量は保存されるから、 α は回転運動の角運動量変化に等しい。 l が大きいときには付録 D-2 により、 $\alpha \sim (2/e)l$ となる。 l は衝突により変化し得る最大の回転運動の角運動量変化であるから、いま述べたことと対応している。 l が 2 から 15 までについて α を計算した結果を l の値と共に Table 25 に示した。Table 25 によれば、実際に l と α が対応しているのがわかる。これは、ATC 理論において、共鳴関数の減衰の速さが l のみで決まっていたこととも対応している。また、何れの l についても α は最大角運動量変化 l よりも小さい値となっているが、これは α が平均的な角運動量変化を意味しているためと考えられる。

以上により、ATC、QFT 何れの理論によっても、1 次摂動による相互作用の場合には、 l が大きい相互作用ほど共鳴関数の k に対しての減衰が遅くなることが示された。その結果、共鳴関数自体の ΔE に対する依存性が小さくなる。また、共鳴関数の減衰の速さを支配しているのは、衝突の際変化し得る最大の角運動量 l であることが示された。そして、Eq. (3-5) からわかるように、 $n = l + 1$ という関係があるため、このことは高次の相互作用の時ほど共鳴関数の減衰が遅いことを意味する。

次に、衝突相互作用が 2 次摂動から導かれる相互作用である場合を考える。

1 次摂動で与えられる相互作用の場合には、 $n = 1 + 1$ という関係があるために共鳴関数の減衰の速さが 1 のみで決まった。しかし、2 次摂動から導かれる相互作用では、付録の Eq. (C-9)、Eq. (C-15) からわかるように、 r の次数 n が最大の角運動量変化 1 と一定の関係を持たなくなる。したがって、共鳴関数の減衰の速さは 1 のみでは決まらなくなり n にも依存するので、1 次摂動により導かれる相互作用についての共鳴関数の議論をそのまま適用することはできなくなる。しかし、1 次摂動の相互作用についての議論の過程から、やはり n 、1 が大きくなると共鳴関数の減衰が遅くなる傾向にあると考えられる。

以上より、ATC、QFT 何れの理論によっても、1 次摂動から導かれる相互作用のときには、高次の相互作用のときほど共鳴関数自体の ΔE に対する依存性が小さくなること、相互作用の有効範囲が小さくなるために共鳴関数の効果が $S_{J_2, K_2}(b)$ に現れにくくなるという二つの理由で、共鳴現象が断面積に現れにくくなることが期待される。

衝突相互作用が 2 次摂動から導かれるときには、共鳴関数の減衰の速さを 1 次摂動から導かれる相互作用の場合と統一的に議論することはできない。しかし、この時も衝突確率は Eq. (4-16) の形に書けるので、共鳴現象の現れ易さは、やはり共鳴関数自体の ΔE に対する依存性、相互作用の有効範囲の二つの観点から考えることができる。そして、相互作用の有効範囲については、

相互作用の次数 n のみに依存しており、1 次摂動、2 次摂動の相互作用とも共通に考えることができる。

IV-3-2 実験結果との比較

OCS - NH₃、CO₂ - NH₃、CO - Xe の各組合せについて測定した回転緩和断面積を、Fig. 32 に共通の横軸 ΔE_{eff} の関数としてプロットした。 ΔE_{eff} の定義は IV-2-2 に各々の場合について既に述べた。Fig. 32 によれば、相互作用の次数が大きくなる OCS - NH₃、CO₂ - NH₃、CO - Xe の衝突の順に共鳴現象が現れにくくなっているのがわかる。OCS - NH₃、CO₂ - NH₃ の衝突を比較すると約二倍断面積の減少の割合が小さくなっているのがわかる。これは、理論により期待される予測と一致する (cf. Fig. 10, 13)。既に述べたように、CO - Xe の衝突では 2 次摂動により導かれる分散力がおもに働くので、1 次摂動の相互作用がおもに働く OCS - NH₃、CO₂ - NH₃ の衝突の場合と統一的に定量的な議論をすることができない。しかし、共鳴現象の現れ易さは、やはり相互作用の有効範囲と共鳴関数の減衰の速さで決まる。相互作用の有効範囲は r についての次数が高くなっているため四重極子-双極子相互作用のときより小さくなっている。共鳴関数の減衰の速さは Fig. 22 と Fig. 24、Fig. 25 を比較すると、必ずしも四重極子-双極子相互作用の時ほど遅くない。しかし、既に指摘したように、この場合には分散力が分子の向きについて平均しても消

えない引力であるため、相対速度が速くなっていることに加え、衝突パラメータよりも分子どうしが接近していると考えられる。したがって、直線軌道を仮定した場合よりも v が大きく、 b が小さくなったことに相当する。これは実効的に k が小さくなっていることを意味し、共鳴関数の減衰は Fig. 22 に示されているよりも遅くなっていることが考えられる。その結果、 $\text{CO}_2 - \text{NH}_3$ の衝突の場合よりも共鳴現象が現れにくくなっているものと考えられる。この実験結果から、相互作用の次数 n は共鳴現象の現れ易さを判断する良い指標になっているといえる。

V 結 論

本論文で得られた主要な結果を以下にまとめる。

V-1 比例関係により共鳴関数の効果を調べる方法

(1) OCS 分子の希ガス原子及び球形分子との衝突による回転緩和断面積を測定した結果、断面積は $[(I_2/(I_1+I_2)\alpha_2)^2 M]^{1/5}$ に比例した。これは、衝突相互作用としてロンドンの分散力を仮定した ATC、QFT 理論において、選択則で許される全ての衝突過程に対して共鳴関数を 1 とおいた計算結果の傾向と一致する。この場合には、計算で考慮している全ての衝突過程が実際にほぼ共鳴にあり、比例関係の成立により共鳴関数の効果を見捨てるかどうか判断する方法が有効であることがわかった。

(2) NH_3 分子の希ガス原子との衝突による回転緩和断面積を測定した結果、断面積は $(\alpha_2^2 M)^{1/6}$ に比例した。これは、衝突相互作用として四重極子-誘起双極子相互作用を仮定した ATC、QFT 理論において、反転二重項間の遷移をともなう衝突過程に対しては共鳴関数を 1 とおき、回転量子数が変化する衝突過程に対しては 0 とおいた計算結果の傾向と一致する。この実験結果から、比例関係の成立が必ずしも共鳴関数の効果を見捨てることを意味しないことがわかった。

V-2 共鳴現象の直接観測

(3) 測定した断面積に共鳴現象が観測された。測定した断面積の ΔE に対する減衰の速さは衝突相互作用として双極子-双極子相互作用を仮定した ATC 理論と QFT 理論の中間程度であった。両理論の違いは共鳴関数であり、この場合には、共鳴関数として ATC 理論と QFT 理論の中間程度の減衰の速さのものをとるべきであることを意味する。

(4) 測定した断面積に共鳴現象が観測された。測定した断面積の ΔE に対する減衰の速さは衝突相互作用として四重極子-双極子相互作用を仮定した ATC 理論よりも速く、QFT 理論と非常に近かった。このことは、この場合には共鳴関数として QFT 理論のものをとるべきであることを意味する。このように、共鳴関数の減衰の速さにまで立ち入った議論をできたのは本研究の大きな成果の一つである。

(5) 衝突相手が He、Ar、Xe の実験結果を比較すると、Xe、Ar、He の順に共鳴現象が現れにくくなるのが観測された。He の場合にはほとんど共鳴は見られなかった。これは、相対速度が速く相互作用の有効範囲が小さいときほど、断面積は共鳴関数の影響を受けにくくなるという ATC、QFT 理論の予測を実験的に検証したものと言える。断面積の絶対値については、ATC、QFT 何れの理論とも実験値よりも小さい値を与えた。計算値と理論値の食い違いは、ATC 理論

に基づいて衝突分子の軌道変化を考慮することにより説明できた。

V-3 相互作用の次数と共鳴現象の現れ易さ

(6) $\text{OCS} - \text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2 - \text{NH}_3$ 、 $\text{CO} - \text{Xe}$ の衝突において測定された断面積を、衝突の際に回転の自由度と相対運動の間でやり取りされる平均的なエネルギー ΔE_{eff} の関数として共通の横軸に対してプロットし、衝突相互作用の違いによる共鳴現象の現れ易さを比較した。その結果、高次の相互作用によって起こる回転緩和ほど共鳴現象が現れにくくなることが実験的に明らかになった。ATC、QFT 理論に基づいて考えると、高次の相互作用のときほど共鳴関数自体の ΔE に対する依存性が小さくなることと、相互作用の有効範囲が小さくなるために共鳴関数の衝突確率への影響が小さくなるという、二つの理由で共鳴現象が断面積に現れにくくなることが明らかになった。特に、1 次摂動から得られる相互作用については ATC、QFT 理論を一般的な形で計算した結果、ATC 理論の共鳴関数は衝突相互作用を時間の関数と見た場合のフーリエ変換に相当するものであることが示された。また、QFT 理論において共鳴関数の減衰の速さを決めているパラメータに、衝突の際に変化する回転の角運動量の平均的な値という物理的意味を与えた。そして、どちらの理論の場合にも共鳴関数の減衰の速さは衝突の際に変化し得る回転の角運動量の最大値というただ一つの物理量によって支配されていることを明らかにした。このように共鳴関数に新しい解釈を与

え、また、その減衰の速さを決定している物理量を明らかにしたことは、衝突相互作用を多重極展開によって考えることができなくなるような、複雑な緩和過程における共鳴現象の断面積への影響を知る上で大きな助けとなると考えられる。

回転緩和断面積のプロープ単位依存性を決定する断面積の ΔE 依存性は、これまで理論においてのみ示されてきたが本研究により実験的にその依存性が示された。双極子-双極子相互作用、四重極子-双極子相互作用、ロンドンの分散力による相互作用によって起こる回転緩和過程に対し、 ΔE の増大に対する断面積の減衰の速さを実験的に決定したことは、これらの相互作用によって起こる他の分子衝突による回転緩和断面積のプロープ単位依存性を考える上で重要なデータ提供となると考えられる。

今後の課題

本研究では、衝突相手として NH_3 分子および希ガス原子を用いることにより、衝突の際に回転の自由度と相対運動の間でやり取りされるエネルギー ΔE を一定の範囲に限定した。そのために共鳴現象を観測することができたが、この方法ではプロープ分子の量子状態については制限を行っていない。二重共鳴分光法を併用すればプロープ分子の量子状態を選択できるので、 ΔE の範囲をより限定することができる。このような方法をとれば、より直接的に共鳴現象を観測できると考えられる。また、本研究で用いた DFB 型近赤外半導体レーザーは、広い範囲で単一モード発振し分光用光源として優れた特性を備えている。しかし、スペクトル線の形を問題にする場合には、電流掃印により生じるパワー変動が問題となる。パワー変動はバックグラウンドを発生させるため、この処理を適切に行う必要がある。本研究では、計算により差し引ける場合には計算によりバックグラウンドを取り除いたが、吸収線が密集している場合にはこの方法は適用できない。その場合には、吸収線の二次微分形を観測することによりバックグラウンドから逃れた。しかし、それには深い変調をかけることが必要で、スペクトル線の形を歪めてしまうため本来は好ましくない。これを防ぐには、常にパワーをモニターして規格化を行えばよい。ただし、波長掃印を行う際に生じる僅かな光軸のずれにより、実際に吸収セルを透過している光とモニターしている光の強度の関係が、波長掃印の間に変化しないように十分注意する必要がある。今後は、このような点を考慮した分光計の開発が望まれる。

衝突相手分子	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) 計算値
He	41 ± 3	8.4
Ne	75 ± 6	45.6
Ar	123 ± 6	84.2
Xe	164 ± 9	128.0
CH ₄	120 ± 12	85.8
SF ₆	182 ± 10	140.7
CCl ₄	230 ± 29	185.5

Table 1 OCS 分子の希ガス原子及び球形分子との衝突による回転緩和断面積の実験値と理論値 (単位 \AA^2)
理論値は、衝突相互作用としてロンドンの分散力を仮定した ATC、QFT 理論において、共鳴関数の値を 1 とおいて計算した結果。

衝突相手分子	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr) 実験値	$\Delta\nu/P$ (MHz/Torr) 計算値
He	2.72 ± 0.15	0.56
Ne	2.50 ± 0.20	1.52
Ar	3.20 ± 0.16	2.23
Xe	3.31 ± 0.18	2.58
CH ₄	4.38 ± 0.42	3.13
SF ₆	3.60 ± 0.19	2.79
CCl ₄	4.53 ± 0.57	3.66

Table 2 OCS 分子の希ガス原子及び球形分子との衝突による圧力幅パラメータの実験値と理論値
(単位 MHz/Torr)
理論値は、衝突相互作用としてロンドンの分散力を仮定した ATC、QFT 理論において、共鳴関数の値を 1 とおいて計算した結果。

双極子モーメント	μ_1 (D)	0. 7 1
平均分極率	α_1 (\AA^3)	5. 0 9
分子軸方向の分極率	α^{\parallel} (\AA^3)	7. 6 8
分子軸に垂直方向の分極率	α^{\perp} (\AA^3)	3. 7 9
分極率の異方性	γ	0. 7 6 4
イオン化エネルギー	I_1 (eV)	11. 1 8
Lennard - Jones ポテンシャルの パラメータ	ϵ_1 (K)	3 3 5
Lennard - Jones ポテンシャルの パラメータ	χ_1 (\AA)	4. 1 3
回転定数 (B 定数)	B (cm^{-1})	0. 2 0 2 9

Table 3 OCS 分子の分子定数

衝突相手	分極率 α_2 (\AA^3)	イオン化エネルギー I_2 (eV)
He	0. 2	24. 5 8
Ne	0. 4	21. 5 6
Ar	1. 6 5	15. 7 6
Kr	2. 4 8	13. 9 9
Xe	4. 0 4	12. 1 3
CH ₄	2. 6 0	12. 9 9
SF ₆	4. 4 8	15. 6 9
CCl ₄	10. 2 4	12. 1 3

Table 4 衝突相手分子の分子定数

衝突相手分子	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) 計算値
He	13.9 ± 0.8	23.2
Ne	22.5 ± 3.5	34.8
Ar	42.4 ± 5.3	58.2
Kr	55.6 ± 5.8	68.6
Xe	67.3 ± 4.2	81.6
CH ₄	68.0 ± 4.7	63.7
SF ₆	94.6 ± 7.8	84.6
CCl ₄	175.1 ± 11.8	111.7

Table 5 NH₃ 分子の希ガス原子及び球形分子との衝突による回転緩和断面積の実験値と理論値 (単位 \AA^2)

理論値は、衝突相互作用として四重極子-誘起双極子相互作用を仮定した ATC、QFT 理論において、反転二重項間の遷移を伴う衝突過程に対しては共鳴関数の値を 1 とおき、回転量子数が増加する衝突過程に対しては 0 とおいて計算した結果。

衝突相手分子	$\Delta \nu / P$ (MHz/Torr) 実験値	$\Delta \nu / P$ (MHz/Torr) 計算値
He	1.00 ± 0.06	1.67
Ne	0.96 ± 0.15	1.48
Ar	1.59 ± 0.20	2.18
Kr	1.92 ± 0.20	2.36
Xe	2.25 ± 0.14	2.73
CH ₄	3.06 ± 0.21	2.87
SF ₆	3.14 ± 0.26	2.81
CCl ₄	5.80 ± 0.39	3.70

Table 6 NH₃ 分子の希ガス原子及び球形分子との衝突による圧力幅パラメータの実験値と理論値 (単位 MHz/Torr)

理論値は、衝突相互作用として四重極子-誘起双極子相互作用を仮定した ATC、QFT 理論において、反転二重項間の遷移を伴う衝突過程に対しては共鳴関数の値を 1 とおき、回転量子数が増加する衝突過程に対しては 0 とおいて計算した結果。

双極子モーメント	μ_1 (D)	1. 4 7
四重極モーメント	Q_1 (DÅ)	- 3. 3 (4)
Stock - Mayer ポテンシャルの パラメータ	ϵ_1 (K)	3 2 0
Stock - Mayer ポテンシャルの パラメータ	χ_1 (Å)	2. 6 0
回転定数 (B 定数)	B (cm^{-1})	9. 9 4 4

Table 7 NH₃ 分子の分子定数

プローブ準位 (J, K)	σ (Å ²) 実験値	σ (Å ²) 計算値*
(3, 1)	4 3. 7 \pm 2. 2	2 9. 5
(3, 2)	4 0. 8 \pm 1. 1	3 7. 1
(3, 3)	4 2. 4 \pm 5. 3	4 2. 4

Table 8 NH₃ 分子の Ar との衝突による

回転緩和断面積 (単位 Å²)

*計算値は (J, K)=(3, 3) に規格化してある。

プローブ準位 (transition)	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) ATC 計算値	σ (\AA^2) QFT 計算値
J = 1 ← 0 [*]	362 ± 44	510.3	467.6
2 ← 1 [*]	352 ± 31	509.6	459.6
3 ← 2 [*]	370 ± 25	509.5	445.6
4 ← 3 [*]	339 ± 30	509.1	426.4
4 ← 3	378 ± 20	509.1	426.4
6 ← 5	372 ± 20	499.4	382.8
8 ← 7	352 ± 14	478.5	340.3
14 ← 13	233 ± 18	393.8	242.9
21 ← 20	211 ± 20	306.0	172.4
22 ← 21	186 ± 10	296.8	165.6
28 ← 27	170 ± 15	244.4	129.7
30 ← 29	153 ± 20	230.3	120.7

Table 9 OCS 分子の NH₃ 分子との衝突による回転緩和断面積の実験値と理論値 (単位 \AA^2)

* 緩和定数の測定により求めた断面積。他はスペクトル線幅の測定による。

プローブ準位 (transition)	$\Delta \nu / P$ 実験値	$\Delta \nu / P$ ATC 計算値	$\Delta \nu / P$ QFT 計算
J = 1 ← 0 [*]	12.9 ± 1.6	18.2	16.4
2 ← 1 [*]	12.5 ± 1.1	18.1	16.4
3 ← 2 [*]	13.2 ± 0.9	18.1	15.9
4 ← 3 [*]	12.0 ± 1.1	18.1	15.2
4 ← 3	13.4 ± 0.7	18.1	15.2
6 ← 5	13.2 ± 0.7	17.8	13.6
8 ← 7	12.5 ± 0.5	17.0	12.1
14 ← 13	8.3 ± 0.6	14.0	8.6
21 ← 20	7.5 ± 0.7	10.9	6.1
22 ← 21	6.6 ± 0.4	10.6	5.9
28 ← 27	6.1 ± 0.2	8.7	4.6
30 ← 29	5.4 ± 0.7	8.2	4.3

Table 10 OCS 分子の NH₃ 分子との衝突による圧力幅パラメータの実験値と理論値 (単位 MHz/Torr)

* 緩和定数の測定により求めた断面積。他はスペクトル線幅の測定による。

ブローブ準位 (transition)	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) ATC 計算値	σ (\AA^2) QFT 計算値
R (0)	2 0 3 \pm 1 6	2 4 1. 1	2 2 0. 9
R (2)	1 7 4 \pm 1 8	2 3 8. 1	1 9 8. 1
R (4)	1 5 9 \pm 1 6	2 3 6. 3	1 7 8. 3
R (6)	1 4 1 \pm 6	2 2 2. 4	1 5 6. 3
P (1 0)	8 6 \pm 3 0	1 9 3. 1	1 2 7. 4
P (1 2)	9 8 \pm 1 1	1 7 4. 2	1 1 2. 1

Table 11 CO_2 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和
断面積の実験値と理論値 (単位 \AA^2)

ブローブ準位 (transition)	$\Delta \nu / P$ 実験値	$\Delta \nu / P$ ATC 計算値	$\Delta \nu / P$ QFT 計算値
R (0)	7. 5 \pm 0. 6	8. 9 2	8. 1 7
R (2)	6. 4 \pm 0. 7	8. 8 1	7. 3 3
R (4)	5. 9 \pm 0. 6	8. 7 4	6. 6 0
R (6)	5. 2 \pm 0. 2	8. 2 3	5. 7 8
P (1 0)	3. 2 \pm 1. 1	7. 1 4	4. 7 1
P (1 2)	3. 6 \pm 0. 4	6. 4 4	4. 1 4

Table 12 CO_2 分子の NH_3 分子との衝突による圧力幅
パラメータの実験値と理論値 (単位 MHz/Torr)

真の圧力幅 (MHz)	フィットにより求めた圧力幅 (MHz)
60	111.0
160	204.0
260	300.0
360	399.0
460	504.0

Table 13 周波数変調による圧力幅変化のシミュレーション

ブローブ準位 (transition)	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) ATC 計算値	σ (\AA^2) QFT 計算値
P (1)	25 \pm 1	0.65	0.44
P (2)	25 \pm 1	0.52	0.29
P (3)	27 \pm 1	0.50	0.26
P (4)	23 \pm 1	0.50	0.19
P (5)	25 \pm 1	0.49	0.13

Table 14 CO 分子の He との衝突による回転緩和断面積
の実験値と理論値 (単位 \AA^2)

プローブ準位 (transition)	$\Delta \nu / P$ 実験値	$\Delta \nu / P$ ATC 計算値	$\Delta \nu / P$ QFT 計算値
P (1)	1.74 ± 0.05	0.045	0.030
P (2)	1.75 ± 0.05	0.036	0.020
P (3)	1.84 ± 0.05	0.035	0.018
P (4)	1.58 ± 0.03	0.035	0.013
P (5)	1.71 ± 0.04	0.003	0.009

Table 15 CO 分子の He との衝突による圧力幅
パラメータの実験値と理論値 (単位 MHz/Torr)

プローブ準位 (transition)	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) ATC 計算値	σ (\AA^2) QFT 計算値
P (1)	72 ± 4	28.8	6.69
P (2)	70 ± 4	23.0	2.17
P (3)	63 ± 4	22.2	1.66
P (4)	54 ± 6	21.9	0.46
P (5)	48 ± 5	21.8	0.06

Table 16 CO 分子の Ar との衝突による回転緩和断面積
の実験値と理論値 (単位 \AA^2)

ブローブ準位 (transition)	$\Delta \nu / P$ 実験値	$\Delta \nu / P$ ATC 計算値	$\Delta \nu / P$ QFT 計算値
P (1)	2.31 ± 0.13	0.920	0.214
P (2)	2.23 ± 0.11	0.736	0.069
P (3)	2.01 ± 0.11	0.710	0.053
P (4)	1.71 ± 0.19	0.701	0.015
P (5)	1.55 ± 0.15	0.696	0.002

Table 17 CO 分子の Ar との衝突による圧力幅
パラメータの実験値と理論値 (単位 MHz/Torr)

ブローブ準位 (transition)	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) ATC 計算値	σ (\AA^2) QFT 計算値
P (1)	103 ± 5	51.39	11.27
P (2)	72 ± 2	29.77	2.78
P (3)	77 ± 10	23.45	2.35
P (4)	71 ± 3	13.57	2.42
P (5)	73 ± 3	6.31	0.02

Table 18 CO 分子の Xe との衝突による回転緩和断面積
の実験値と理論値 (単位 \AA^2)

プローブ準位 (transition)	$\Delta \nu / P$ 実験値	$\Delta \nu / P$ ATC 計算値	$\Delta \nu / P$ QFT 計算値
P (1)	2.78 ± 0.13	1.386	0.304
P (2)	1.94 ± 0.16	0.803	0.074
P (3)	2.08 ± 0.25	0.633	0.063
P (4)	1.92 ± 0.08	0.366	0.065
P (5)	1.96 ± 0.21	0.170	0.001

Table 19 CO 分子の Xe との衝突による圧力幅
パラメータの実験値と理論値 (単位 MHz/Torr)

衝突相手分子	b_0 (Å)	d (Å)
He	2.69	3.01
Ne	3.52	3.18
Ar	4.79	3.61
Xe	5.90	3.94
CH ₄	4.83	3.78
SF ₆	6.19	4.62
CCl ₄	7.10	4.83

Table 20 OCS 分子と希ガスおよび球形分子の衝突における b_0 、 d の値

b_0 は $S(b_0) = 1$ で定義される。

d は分子どうしが近づき得る最小の距離で、

ref. 37 にしたがって定義される。

衝突相手分子	ϵ_2 (K)	χ_2 (Å)
He	10.2	2.56
Ne	35.4	2.72
Ar	116	3.47
Kr	190	3.61
Xe	229	4.06
CH ₄	144	3.80
SF ₆	201	5.51
CCl ₄	327	5.88

Table 21 衝突相手分子の Lennard - Jones ポテンシャルの
パラメータの値

Lennard - Jones ポテンシャル $V(r)$ は、

$$V(r) = 4\epsilon \{ (\chi/r)^{12} - (\chi/r)^6 \}$$

で定義される。

衝突相手分子	b_0 (Å)	d (Å)
He	2.48	2.32
Ne	3.04	2.46
Ar	3.93	2.87
Kr	4.27	2.96
Xe	4.65	3.18
CH ₄	4.11	3.04
SF ₆	4.74	3.88
CCl ₄	5.44	4.22

Table 22 NH₃分子と希ガスおよび球形分子の衝突における
 b_0 、 d の値

b_0 は $S(b_0) = 1$ で定義される。

d 分子どうしが近づき得る最小の距離で、
ref. 37 にしたがって定義される。

衝突相手分子	σ (\AA^2) 実験値	σ (\AA^2) ATC 計算値	σ (\AA^2) QFT 計算値
OCS	183.8	369.7	213.8
CO ₂	183.8	243.4	223.4

Table 23 NH₃ 分子の OCS、CO₂ 分子との衝突による

回転緩和断面積の実験値と理論値 (単位 \AA^2)

*実験値は ref.40 による。

プローブ単位は (J, K)=(3, 3) の反転二重項

双極子モーメント	μ_1 (D)	0.112
平均分極率	α_1 (\AA^3)	1.977
分子軸方向の分極率	α^* (\AA^3)	2.332
分子軸に垂直方向の分極率	α^\perp (\AA^3)	1.799
分極率の異方性	γ	0.270
イオン化エネルギー	I_1 (eV)	14.03
Lennard - Jones ポテンシャルの パラメータ	ϵ_1 (K)	99.0
Lennard - Jones ポテンシャルの パラメータ	χ_1 (\AA)	3.648
回転定数 (B 定数)	B (cm^{-1})	1.9225

Table 24 CO 分子の分子定数

l	α
2	1. 5 3
3	2. 3 7
4	3. 1 6
5	3. 9 3
6	4. 7 0
7	5. 4 6
8	6. 2 2
9	6. 9 7
1 0	7. 7 2
1 1	8. 4 7
1 2	9. 2 2
1 3	9. 9 7
1 4	1 0. 7 2
1 5	1 1. 4 7

Table 25 QFT 理論における α の値

図の説明

Fig. 1 マイクロ波過渡分光計のブロック図

Fig. 2 ミリ波分光計のブロック図

Fig. 3 近赤外半導体レーザー分光計のブロック図

Fig. 4 マイクロ波過渡分光計によって観測された OCS 分子の FID ビート信号。プローブ準位は $J = 2 \leftarrow 1$ 線。OCS 分子の分圧は 10.0 mTorr。衝突相手は Ar で、分圧は 11.8 mTorr。

Fig. 5 プローブ分子が OCS 分子、衝突相手が Ar の場合の圧力幅。プローブ準位は $J = 2 \leftarrow 1$ 線

Fig. 6 実験から求めた OCS 分子の希ガス原子および球形分子との衝突による回転緩和断面積を $[(l_1/(l_1+l_2)\alpha_2)^2M]^{1/5}$ に対してプロットした図。ロンドンの分散力を仮定した ATC、QFT 理論において、共鳴関数を 1 とおいた計算結果も示されている。

Fig. 7 NH_3 分子の希ガス原子および球形分子との衝突による回転緩和断面積を $(\alpha_2^2M)^{1/6}$ に対してプロットした図。四重極子-誘起双極子相互作用を仮定した ATC、QFT 理論において、反転二重項間の遷移を伴う衝突過程に対しては共鳴関数を 1 とおき、回転量子数が増加する過程に対して、0 とおいた計算結果も示されている。

Fig. 8 ミリ波分光計により観測されたスペクトル。プローブ分子は OCS 分子で、プローブ準位は $J = 28 \leftarrow 27$ 線。OCS 分子の分圧は 0.7

mTorr。衝突相手分子は NH_3 分子で分圧は 62.5 mTorr。

Fig. 9 プローブ分子が OCS 分子、衝突相手分子が NH_3 の場合の圧力幅。

プローブ準位は $J = 28 \leftarrow 27$ 線

Fig. 10 実験で求めた OCS 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、

プローブ準位の下準位の回転量子数 J_1 に対してプロットした図。

ATC、QFT 理論による計算結果も示してある。

Fig. 11 近赤外半導体レーザー分光計により観測されたスペクトル。プローブ

分子は CO_2 分子で、プローブ準位は 30012 振動バンドの $R(6)$ 。

CO_2 分子の分圧は 20.2 Torr。衝突相手分子は NH_3 分子で、分圧は

20.3 Torr。変調周波数の二倍の周波数でロックイン検出しているた

め、吸収線の二次微分形が観測されている。

Fig. 12 プローブ分子が CO_2 分子、衝突相手分子が NH_3 の場合の圧力幅。

プローブ準位は 30012 振動バンドの $R(6)$ 。

Fig. 13 実験で求めた CO_2 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、

プローブ準位に対してプロットした図。プローブ準位は、衝突の際

に回転運動と相対運動の間でやり取りされるエネルギーの平均値

ΔE_{eff} が大きくなる順に並べられている。ATC、QFT 理論による計算

結果も示してある。

Fig. 14 計算機シミュレーションにより得られたスペクトルの真の圧力幅とフ

ィットにより求めた圧力幅の関係

Fig. 15 近赤外半導体レーザー分光計により観測されたスペクトル。プローブ

分子は CO 分子で、プローブ準位は $v = 3$ 振動バンドの $P(1)$ 。 CO

分子の分圧は 4.0 Torr。衝突相手分子は Ar で、分圧は 45.2 Torr。

変調周波数と同じ周波数でロックイン検出しているため、吸収線の微

分形が観測されている。

Fig. 16 プローブ分子が CO 分子、衝突相手分子が Ar の場合の圧力幅。

プローブ準位は $v = 3$ 振動バンドの $P(1)$ 。

Fig. 17 CO 分子の He 、 Ar 、 Xe との衝突による回転緩和断面積を、プローブ

準位に対してプロットした図。プローブ準位は、衝突の際に回転運

動と相対運動の間でやり取りされるエネルギーの平均値 ΔE_{eff} が

が大きくなる順に並べられている。

Fig. 18 CO 分子の He との衝突による回転緩和断面積を、プローブ準位に対

してプロットした図。プローブ準位は、全て $v = 3$ 振動バンドで、

衝突の際に回転運動と相対運動の間でやり取りされるエネルギーの

平均値 ΔE_{eff} が大きくなる順に並べられている。また、ATC、QFT

理論による計算結果も示されている。

Fig. 19 CO 分子の Ar との衝突による回転緩和断面積を、プローブ準位に対

してプロットした図。プローブ準位は、全て $v = 3$ 振動バンドで、

衝突の際に回転運動と相対運動の間でやり取りされるエネルギーの

平均値 ΔE_{eff} が大きくなる順に並べられている。また、ATC、QFT

理論による計算結果も示されている。

Fig. 20 CO 分子の Xe との衝突による回転緩和断面積を、ブローブ単位に対してプロットした図。ブローブ単位は、全て $v = 3$ 振動バンドで、衝突の際に回転運動と相対運動の間でやり取りされるエネルギーの平均値 ΔE_{eff} が大きくなる順に並べられている。また、ATC、QFT 理論による計算結果も示されている。

Fig. 21 ATC 理論における衝突分子の直線軌道の図。

Fig. 22 衝突相互作用が双極子-誘起双極子相互作用、ロンドンの分散力による相互作用の場合の ATC、QFT 理論による共鳴関数

Fig. 23 衝突相互作用が四重極子-誘起双極子相互作用の場合の ATC、QFT 理論による共鳴関数

Fig. 24 $l = 2, 3, 4$ の場合の 1 次摂動から得られる衝突相互作用に対する ATC 理論の共鳴関数

Fig. 25 $l = 2, 3, 4$ の場合の 1 次摂動から得られる衝突相互作用に対する QFT 理論の共鳴関数

Fig. 26 実験で求めた OCS 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、ブローブ単位の下準位の回転量子数 J_l に対してプロットした図。ATC 理論による計算値を 0.70 倍した結果も示してある。

Fig. 27 実験で求めた OCS 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、ブローブ単位の下準位の回転量子数 J_l に対してプロットした図。

QFT 理論による計算値を 0.88 倍した結果も示してある。

Fig. 28 実験で求めた OCS 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、ブローブ単位の下準位の回転量子数 J_l に対してプロットした図。圧力幅の測定から求められた回転緩和断面積は、 $J = 4 \leftarrow 3$ 線の横緩和定数の測定から求められた回転緩和断面積の値に規格化されている。ATC 理論による計算値を 0.70 倍した結果も示してある。

Fig. 29 実験で求めた OCS 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、ブローブ単位の下準位の回転量子数 J_l に対してプロットした図。圧力幅の測定から求められた回転緩和断面積は、 $J = 4 \leftarrow 3$ 線の横緩和定数の測定から求められた回転緩和断面積の値に規格化されている。QFT 理論による計算値を 0.83 倍した結果も示してある。

Fig. 30 実験で求めた CO_2 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、ブローブ単位に対してプロットした図。ブローブ単位は、衝突の際に回転運動と相対運動の間でやり取りされるエネルギーの平均値 ΔE_{eff} が大きくなる順に並べられている。ATC 理論による計算を 0.67 倍した結果も示してある。

Fig. 31 実験で求めた CO_2 分子の NH_3 分子との衝突による回転緩和断面積を、ブローブ単位に対してプロットした図。ブローブ単位は、衝突の際に回転運動と相対運動の間でやり取りされるエネルギーの平均値 ΔE_{eff} が大きくなる順に並べられている。QFT 理論による計算を

0.87 倍した結果も示してある。

Fig. 32 実験で求められた NH_3 分子との衝突による OCS 分子の回転緩和断面
積、 NH_3 分子との衝突による CO_2 の回転緩和断面積、 Xe との衝突に
よる CO 分子の回転緩和断面積を、共通の横軸 ΔE_{eff} に対してプロ
ットした図。ただし、 ΔE_{eff} は、衝突の際に回転運動と相対運動の
間でやり取りされるエネルギーの平均値である。

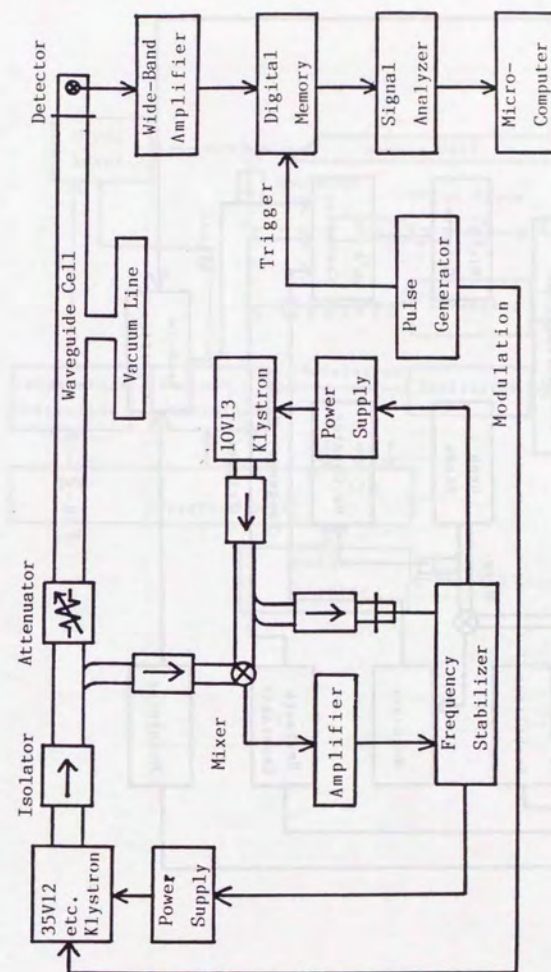


Fig. 1

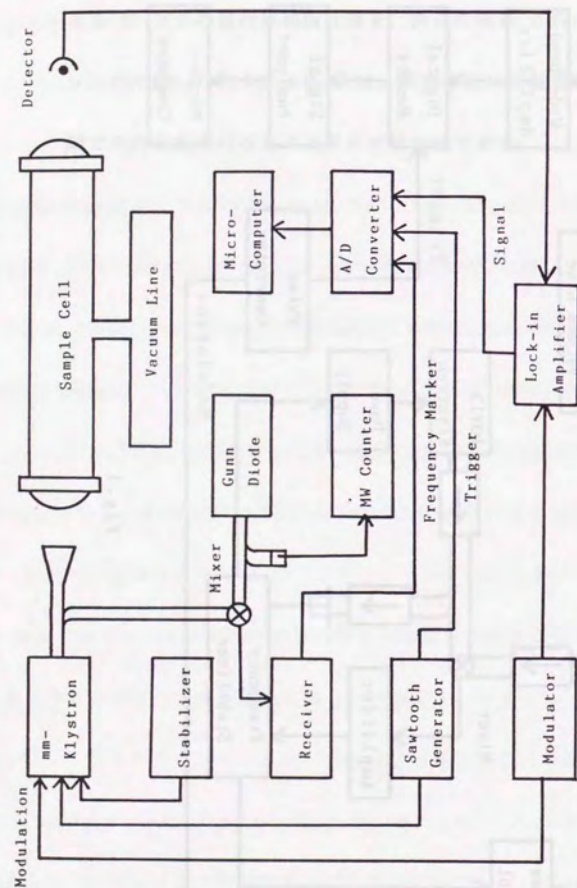


Fig. 2

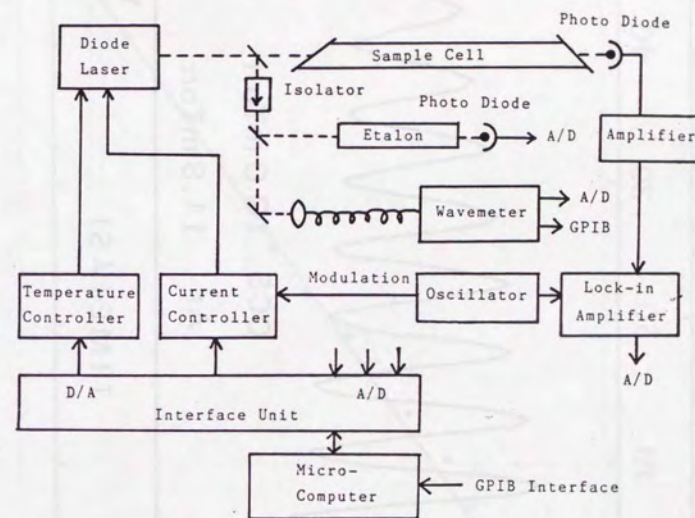


Fig. 3

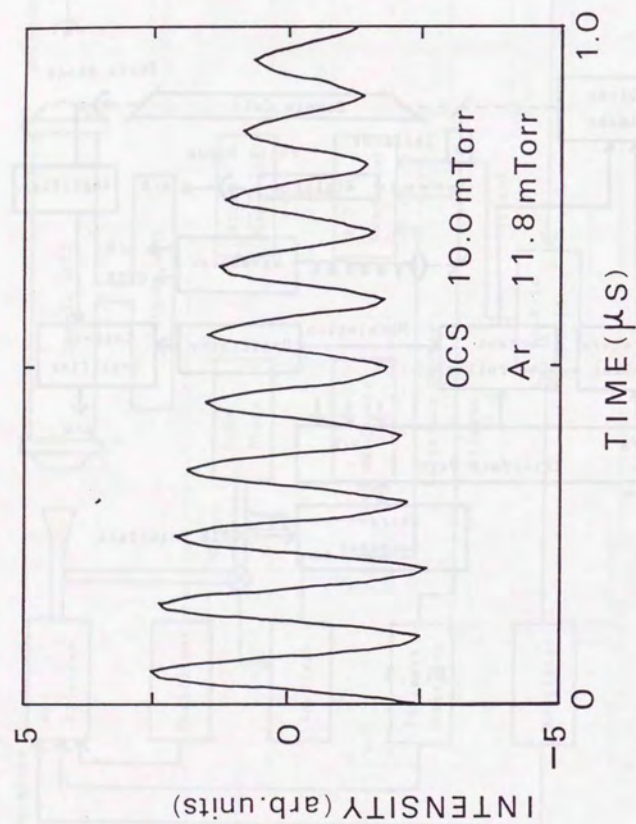


Fig. 4

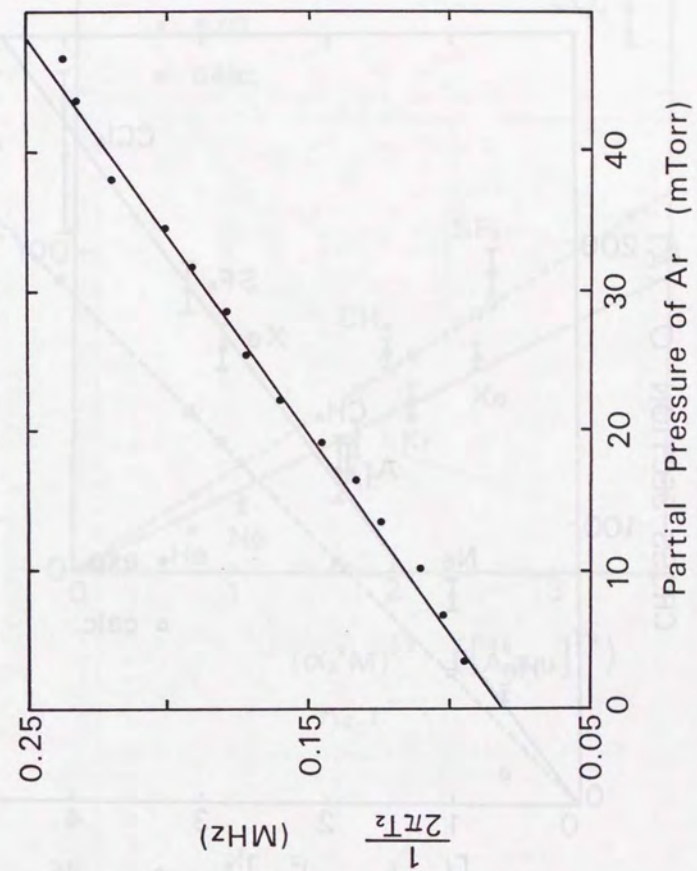


Fig. 5

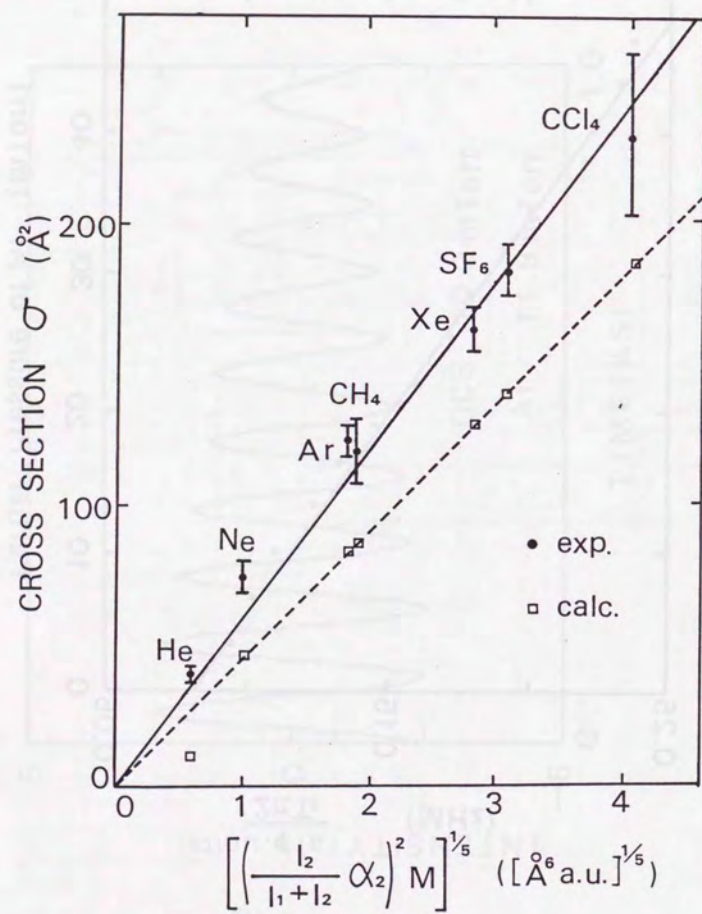


Fig. 6

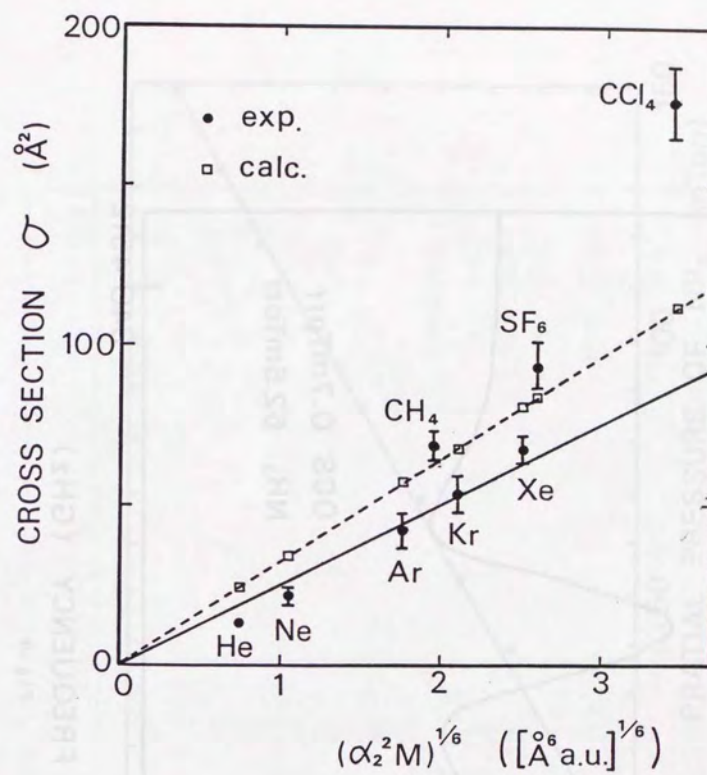


Fig. 7

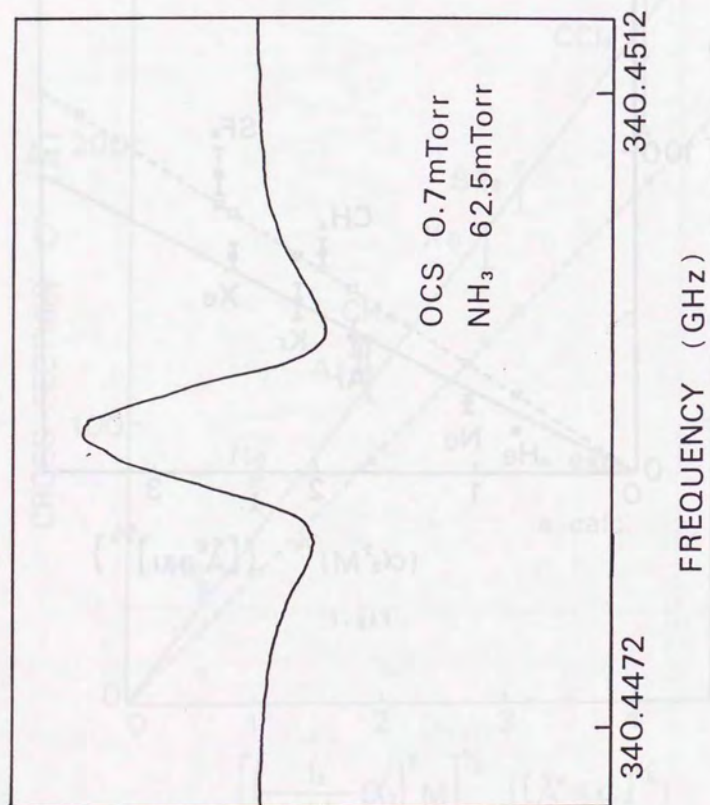


Fig. 8

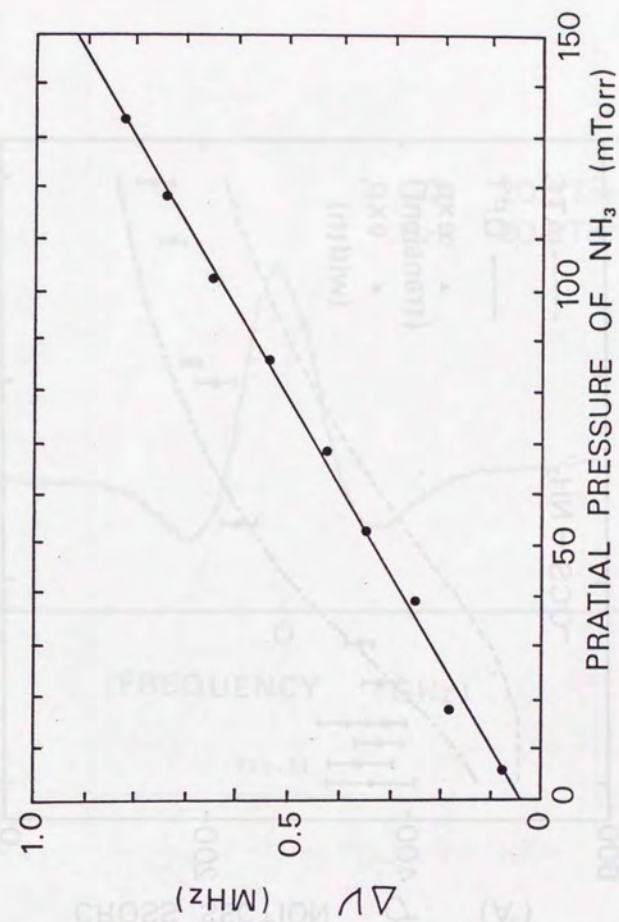


Fig. 9

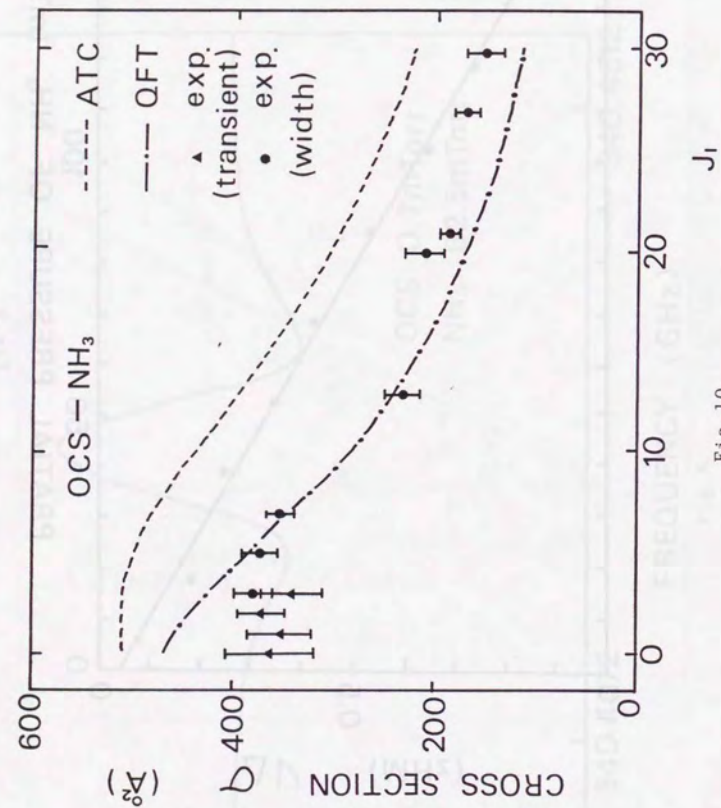


Fig.10

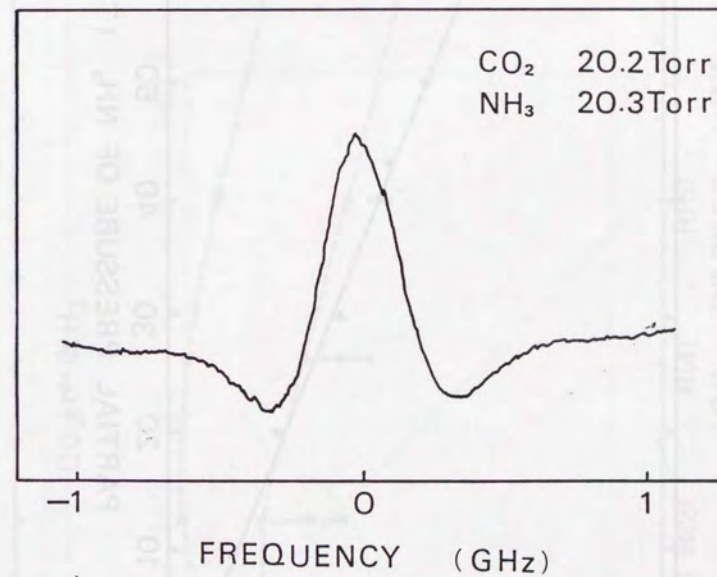


Fig.11

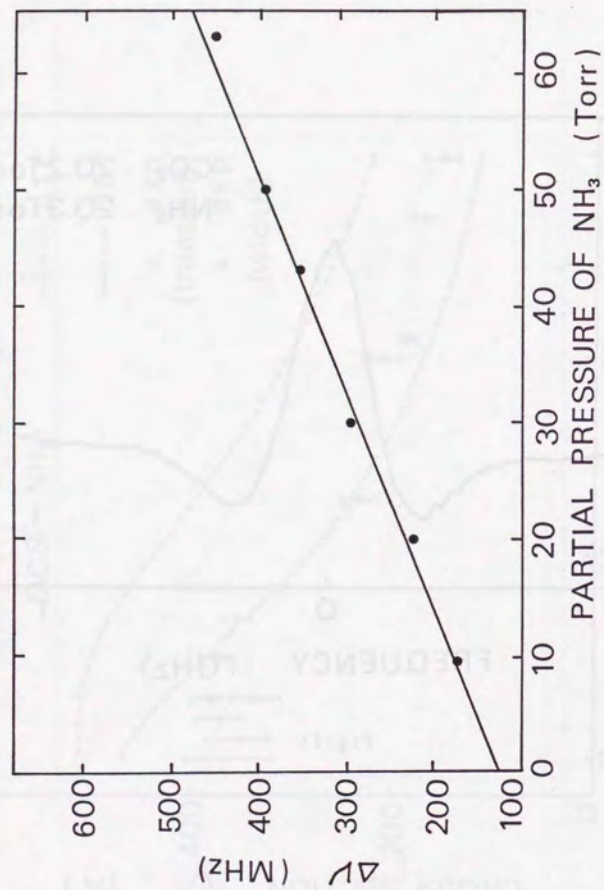


Fig. 12

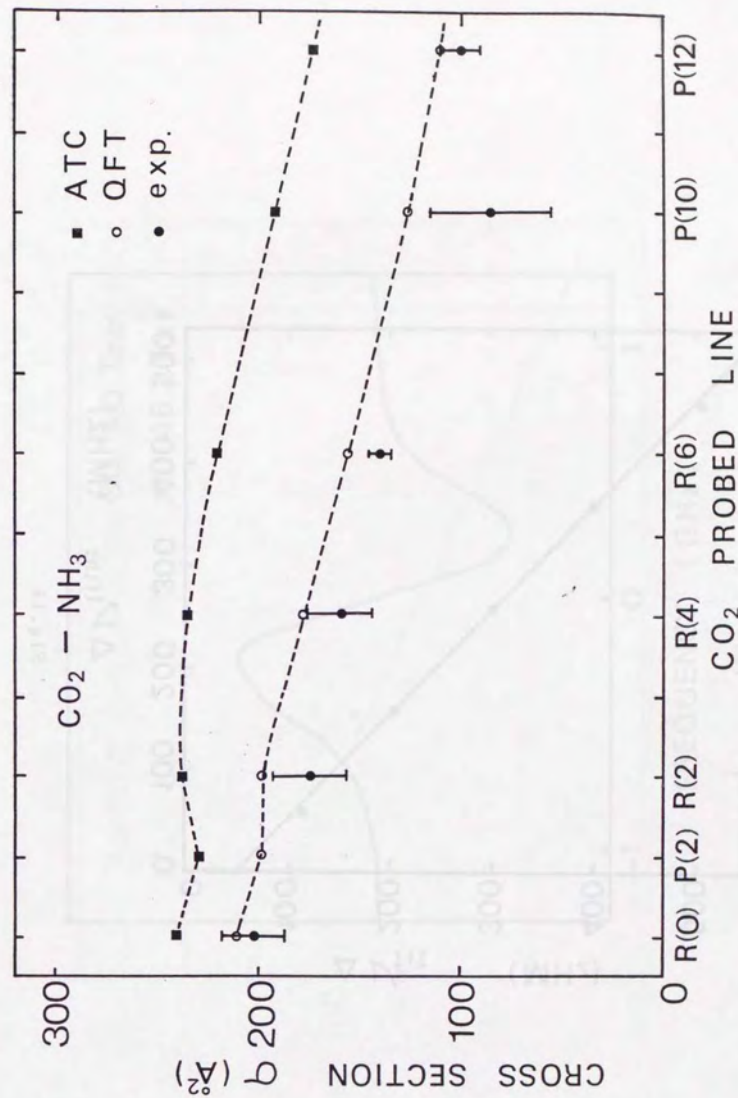


Fig. 13

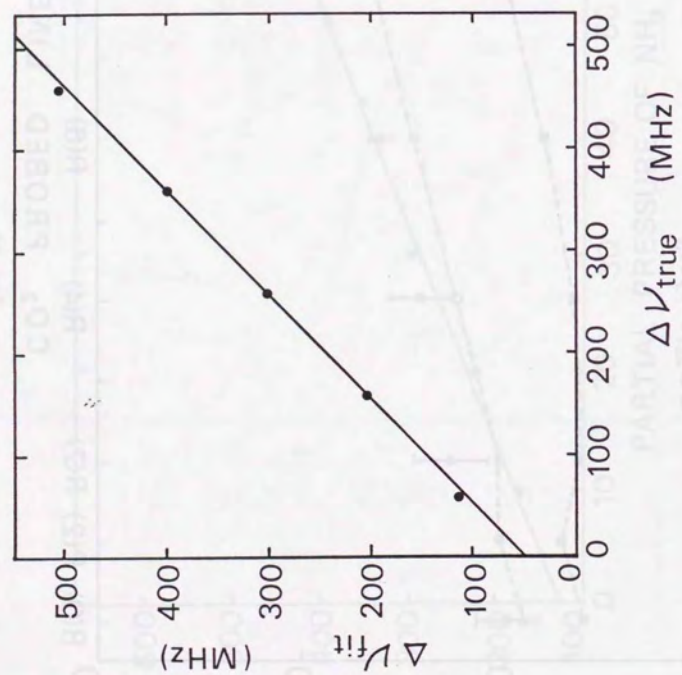


Fig.14

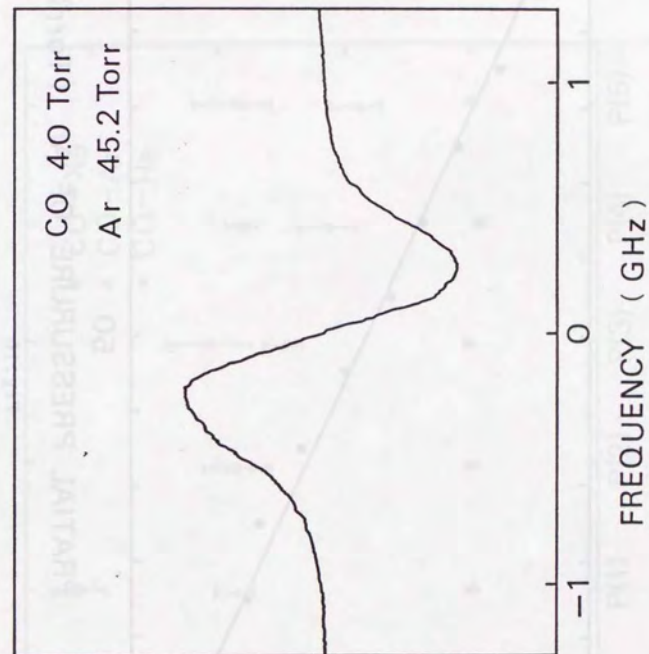


Fig.15

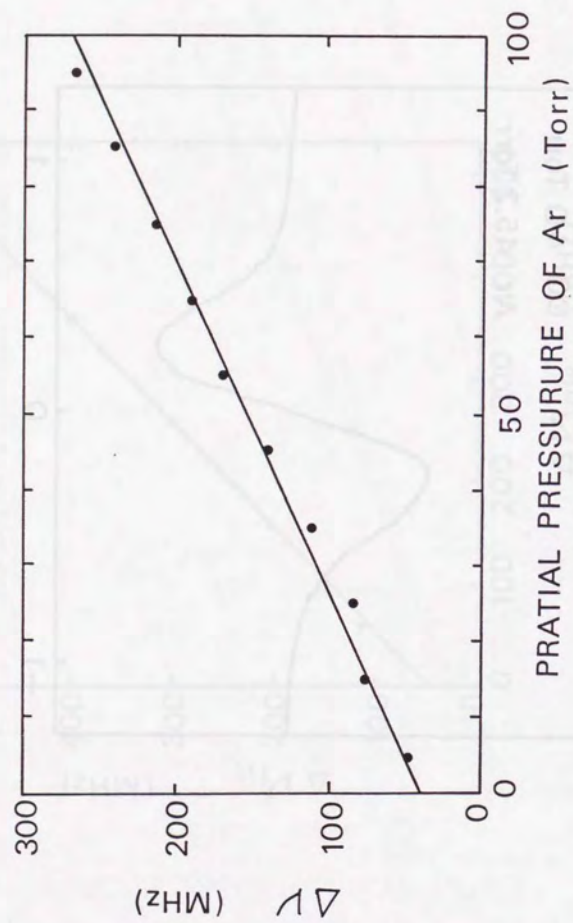


Fig.16

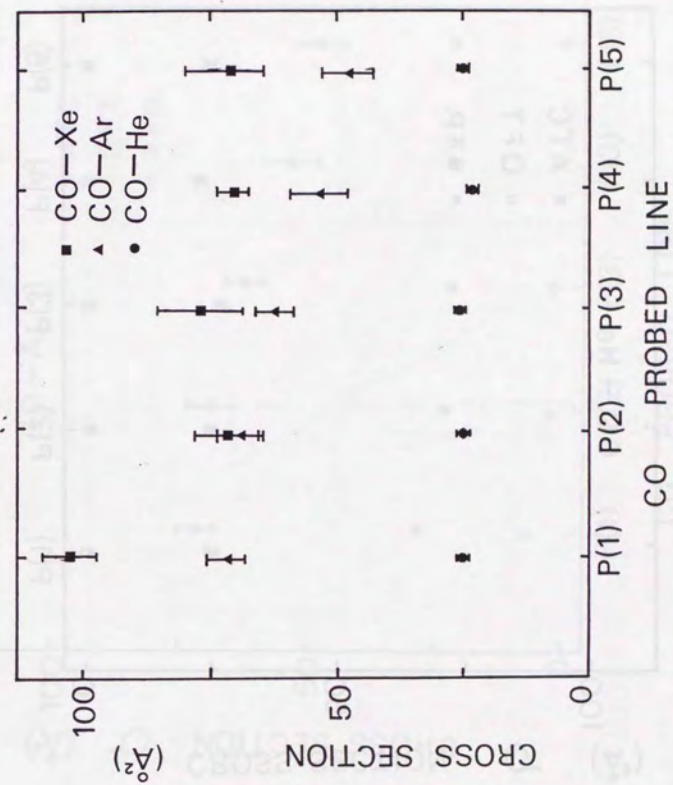


Fig.17

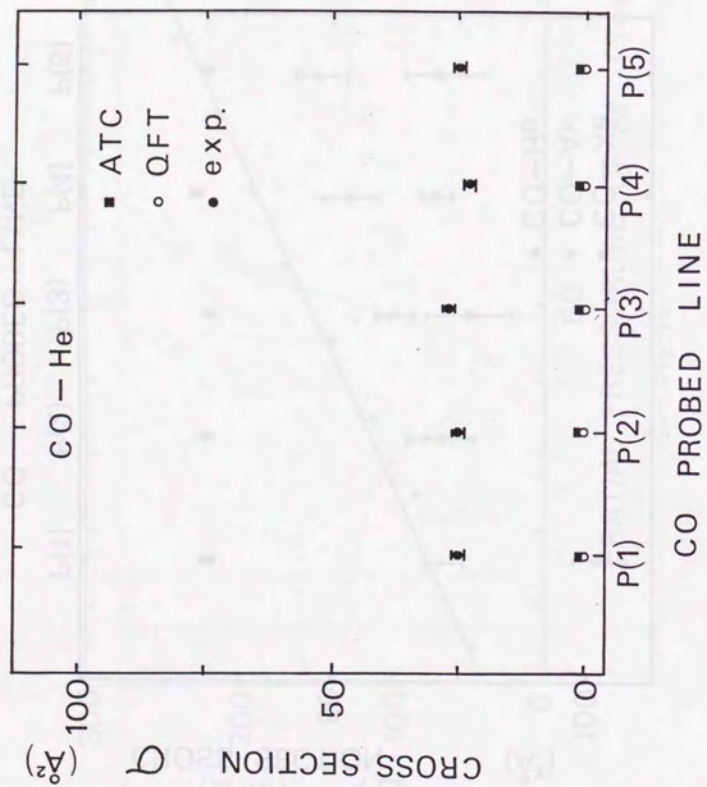


Fig.18

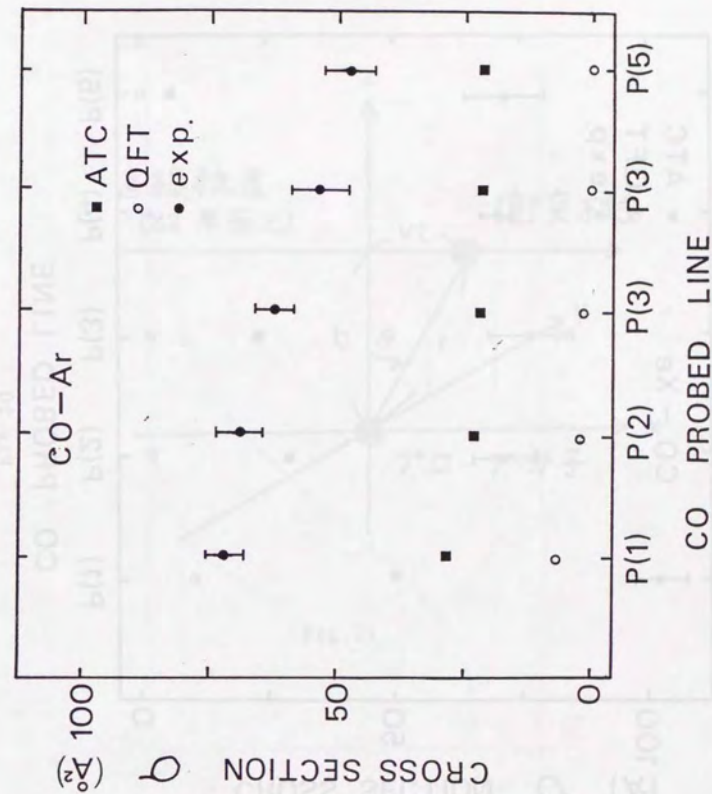


Fig.19

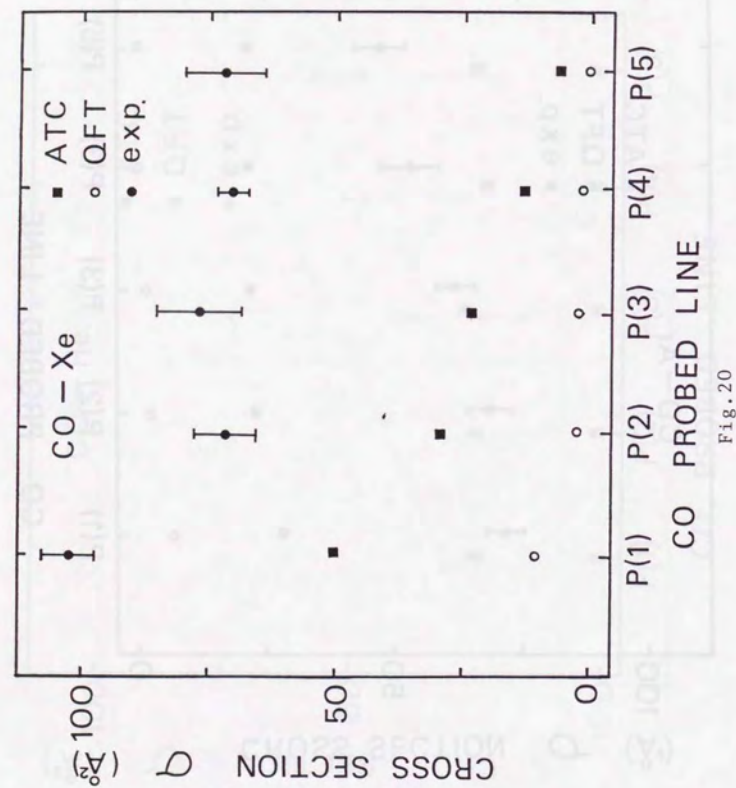


Fig. 20

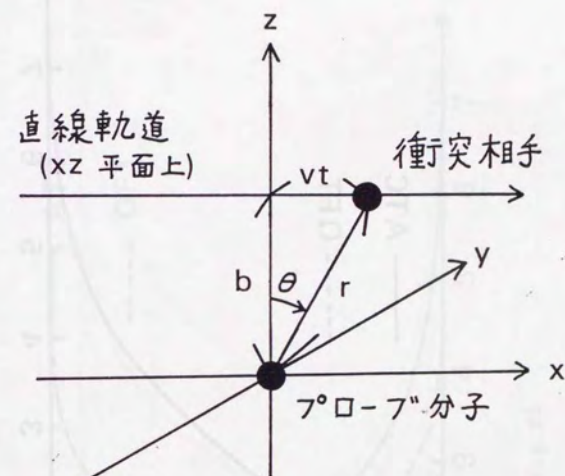


Fig. 21

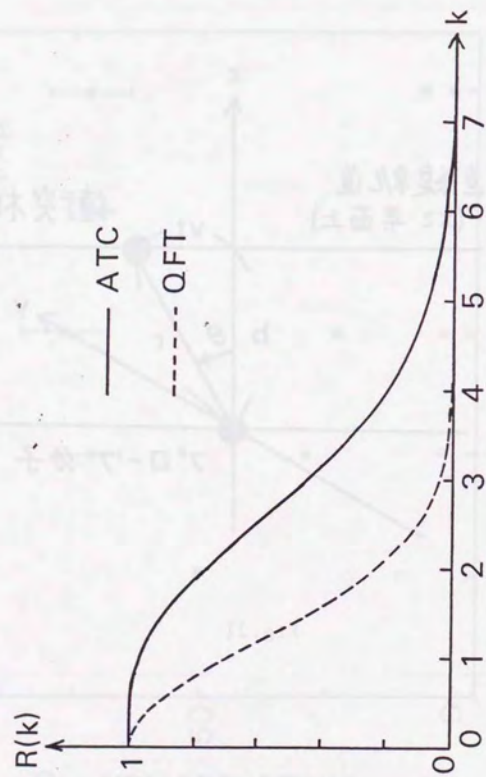


Fig. 22

0.3

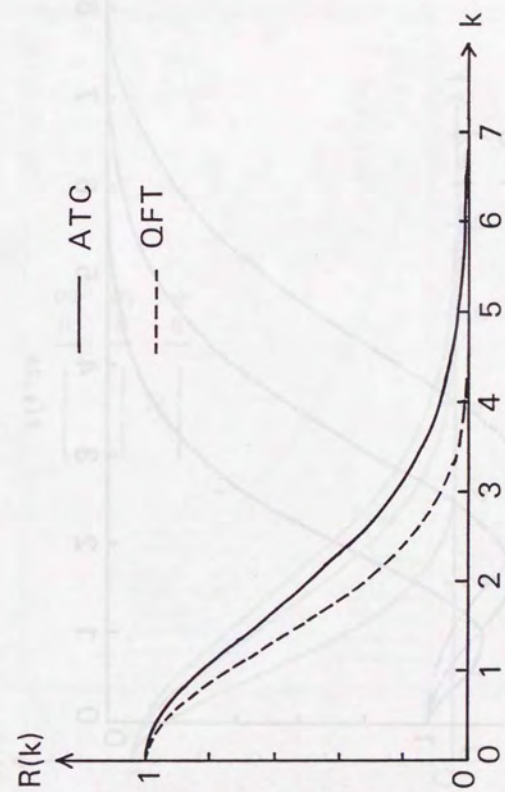


Fig. 23

0.4

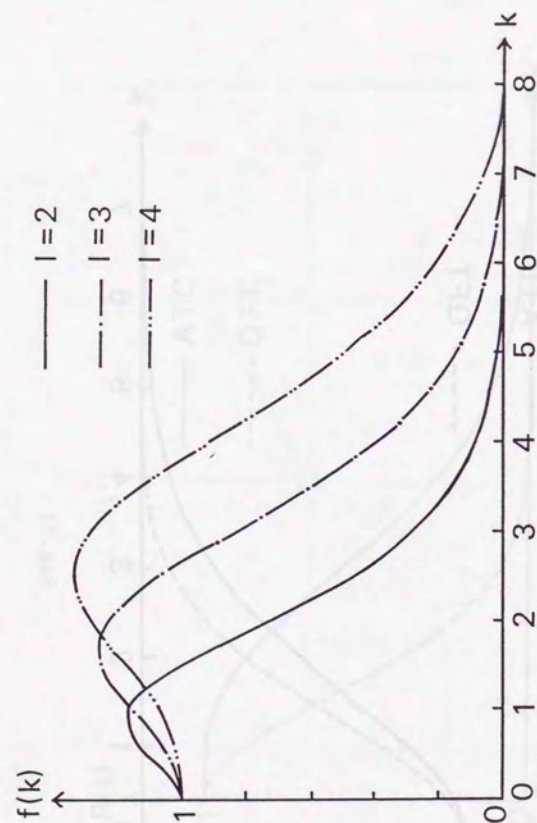


Fig. 24



Fig. 25

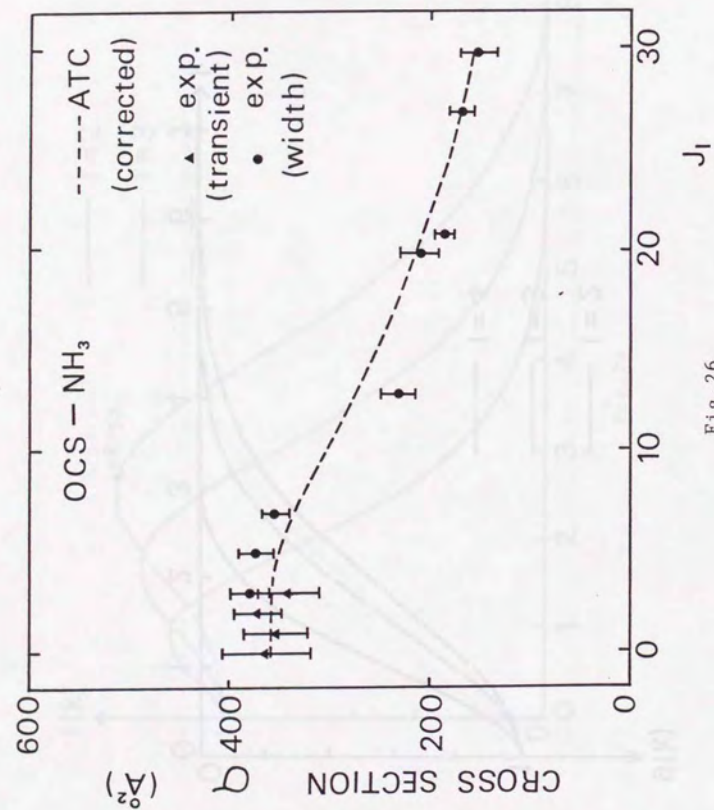


Fig. 26

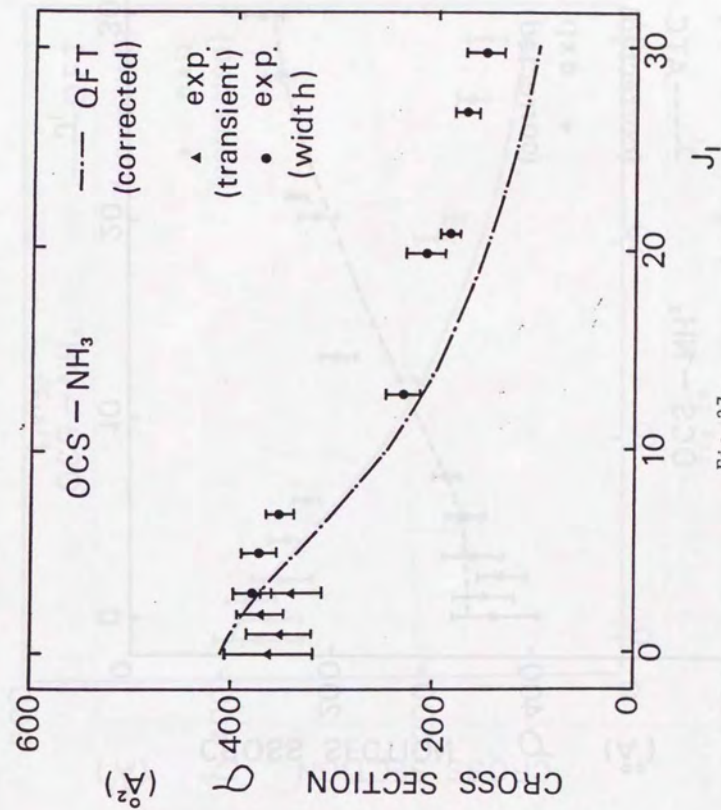


Fig. 27

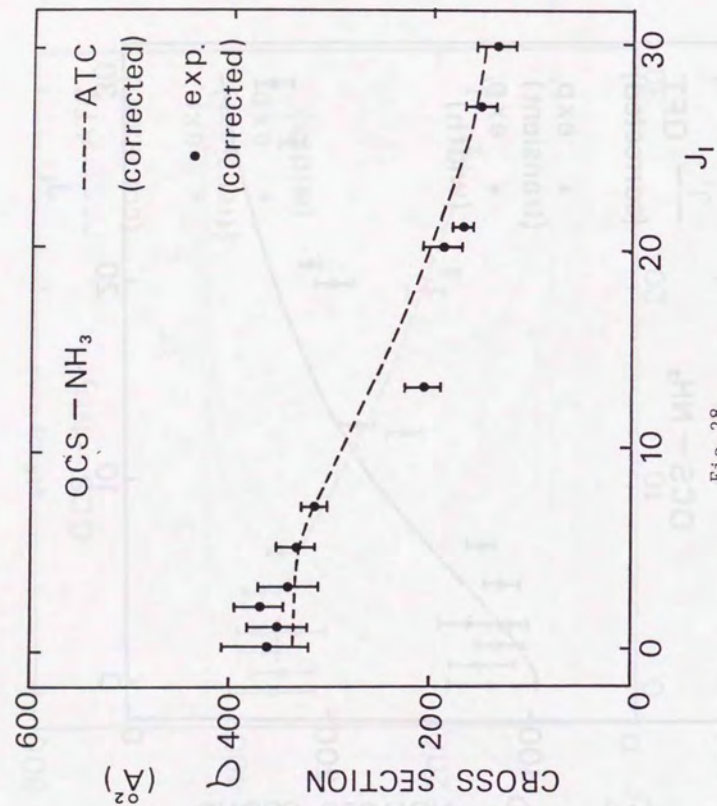


Fig. 28

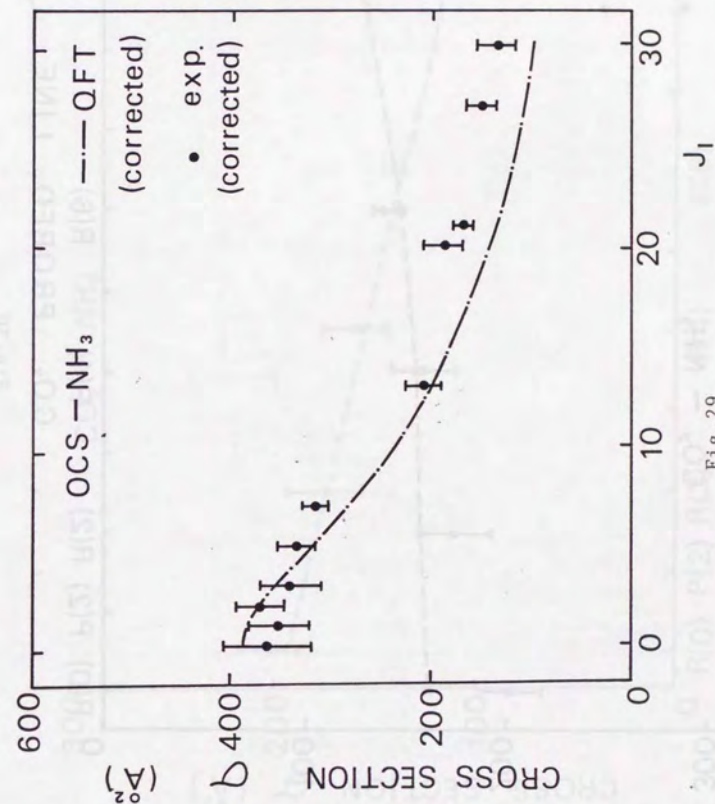


Fig. 29

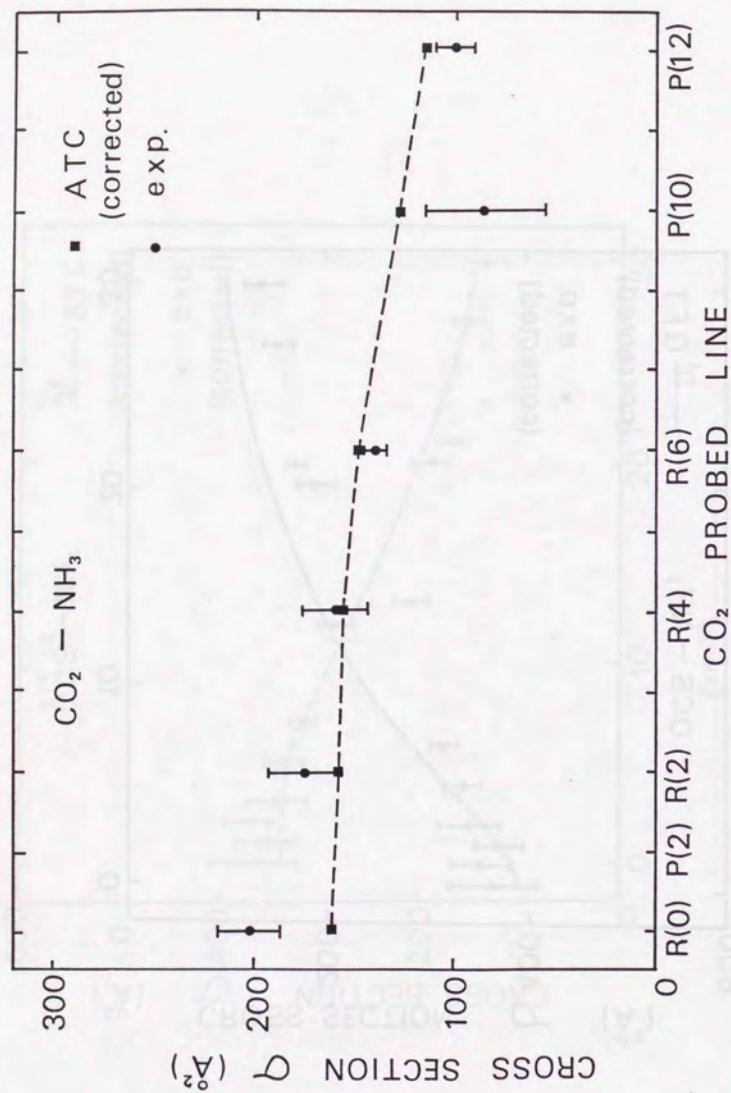


Fig. 30

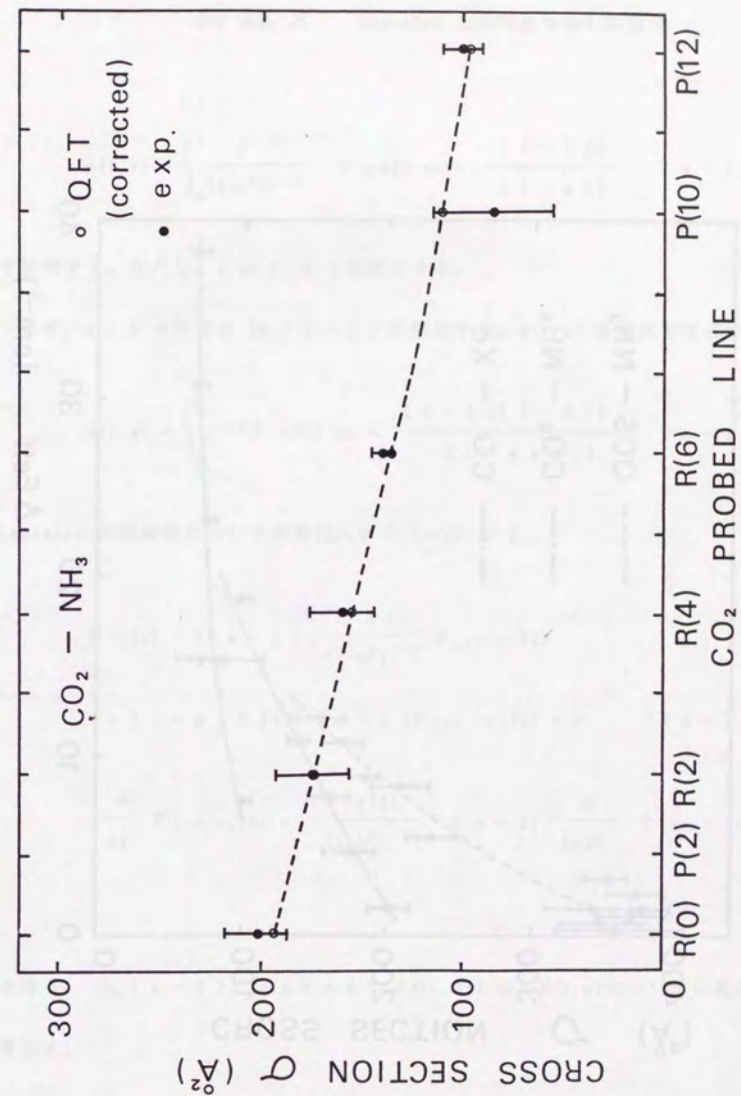


Fig. 31

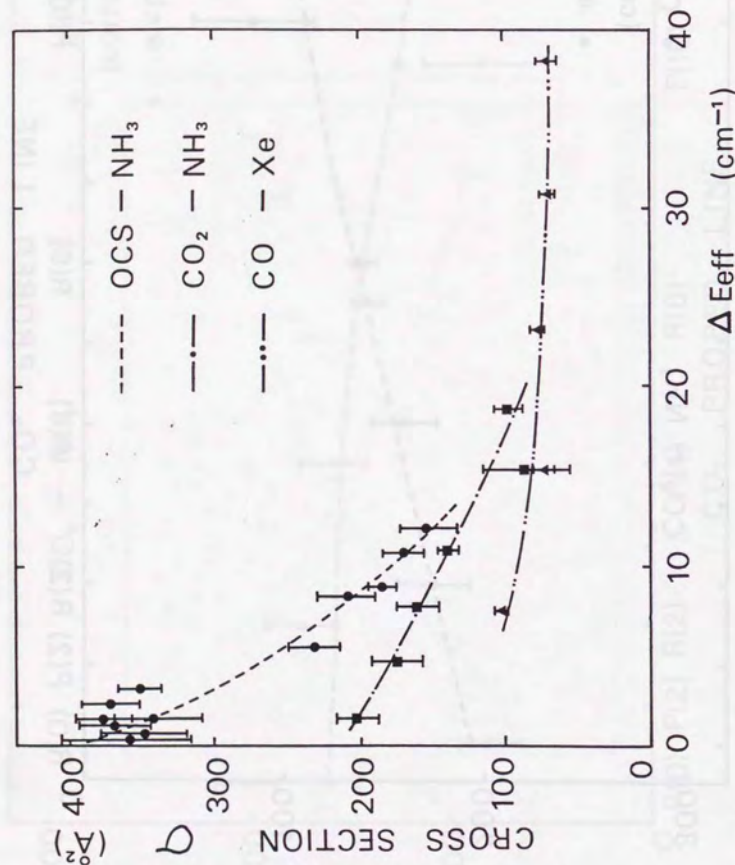


Fig. 32

付録 A Legendre の陪関数を含む定積分

$$A(l, m) = \int_0^1 \frac{z^{l-1}}{(1-z^2)^{1/2}} P_{lm}(z) dz = \frac{(l-1)!}{(l-m)!} \quad (A-1)$$

を証明する。ただし、 $l \geq 2$ 、 m は偶数とする。

まず、 $m > 0$ の場合に Eq. (A-1) を証明する。 $B(l, m)$ を次式で定義する。

$$B(l, m) = \int_0^1 z^{l-2} P_{lm}(z) dz = \frac{(m-1)(l-2)!}{(l-m+1)!} \quad (A-2)$$

Legendre の陪関数についての漸化式から (ref. 43)、

$$P_{lm}(z) - 2(m-1) \frac{z}{(1-z^2)^{1/2}} P_{l(m-1)}(z) + (1-m+2)(1+m-1) P_{l(m-2)}(z) = 0 \quad (A-3)$$

$$\frac{d}{dz} P_{l(m-1)}(z) = \frac{P_{lm}(z)}{(1-z^2)^{1/2}} - (m-1) \frac{z}{1-z^2} P_{l(m-1)}(z) \quad (A-4)$$

を得る。Eq. (A-3) Eq. (A-4) より、 $A(l, m)$ 、 $B(l, m)$ についての連立漸化式、

$$A(1, m) + 2(1-1)B(1, m) - (1-m+2)(1+m-1)A(1, m-2) = 0$$

$$m = 2, 4, \dots, 1-2, 1 \quad (1 \text{ が偶数})$$

$$m = 2, 4, \dots, 1-3, 1-1 \quad (1 \text{ が奇数}) \quad (A-5)$$

$$B(1, m) - 2(m-2)A(1, m-2) + (1-m+3)(1+m-2)B(1, m-2) = 0$$

$$m = 4, 6, \dots, 1-2, 1 \quad (1 \text{ が偶数})$$

$$m = 4, 6, \dots, 1-3, 1+1 \quad (1 \text{ が奇数}) \quad (A-6)$$

を得る。

$$P_{11}(z) = (21-1)!! (1-z^2)^{1/2} \quad (A-7)$$

$$P_{1(1-1)}(z) = (21-1)!! z(1-z^2)^{(1-1)/2} \quad (A-8)$$

であるから、 $A(1, 1)$ 、 $A(1, 1-1)$ 、 $B(1, 1)$ 、 $B(1, 1+1)$ の積分はベータ関数に帰着し、

$$A(1, 1) = (1-1)! \quad (A-9)$$

$$A(1, 1-1) = (1-1)! \quad (A-10)$$

$$B(1, 1) = (1-1)! \quad (A-11)$$

$$B(1, 1+1) = 1(1-2)! \quad (A-12)$$

と計算される。これにより $\text{Eq.}(A-1)$ が $m = 1, 1-1$ のときに、 $\text{Eq.}(A$

$-2)$ が $m = 1, 1+1$ のときに成立していることが確かめられた。したがって、

$\text{Eq.}(A-5)$ 、 $\text{Eq.}(A-6)$ を用いれば、 1 が偶数でも、奇数の場合でも、

数学的帰納法により $\text{Eq.}(A-1)$ 、 $\text{Eq.}(A-2)$ が証明される。

また、

$$P_{1(-m)}(z) = (-1)^m \frac{(1-m)!}{(1+m)!} P_{1m}(z) \quad (A-13)$$

であるから、

$$A(1, -m) = (-1)^m \frac{(1-m)!}{(1+m)!} A(1, m) \quad (A-14)$$

となる。ここで、 m が偶数であることから、 $(-1)^m = 1$ である。また、 $\text{Eq.}(A$

$-1)$ を用いれば、

$$A(1, -m) = \frac{(1-1)!}{(1-(-m))!} \quad (A-15)$$

を得る。したがって、 $m < 0$ の場合にも $\text{Eq.}(A-1)$ が成立していることが

証明される。

付録 B 二項係数に関連した級数

$$\sum_m^* \frac{1}{(1-m)!(1+m)!} = \frac{2^{2l-1}}{(2l)!} \quad (B-1)$$

(\sum_m^* は $-1 \leq m \leq l$ の偶数の m について和をとることを意味する)

を証明する。Eq. (B-1) において l が偶数の場合、 $n = (l-m)/2$ とおくと、

$$\sum_m^* \frac{1}{(1-m)!(1+m)!} = \frac{1}{(2l)!} \sum_{n=0}^l {}_{2l}C_{2n} \quad (B-2)$$

となる。また、 l が奇数の場合、 $n = (l-1-m)/2$ とおくと、

$$\sum_m^* \frac{1}{(1-m)!(1+m)!} = \frac{1}{(2l)!} \sum_{n=0}^{l-1} {}_{2l}C_{2n+1} \quad (B-3)$$

となる。ここで、二項係数についての和の公式から (ref. 46)、

$$\sum_{n=0}^l {}_{2l}C_{2n} = \sum_{n=0}^{l-1} {}_{2l}C_{2n+1} = 2^{2l-1} \quad (B-4)$$

である。したがって、Eq. (B-1) は証明された。

付録 C 衝突相互作用のフーリエ変換

付録 C-1 1 次摂動から得られる衝突相互作用のフーリエ変換

QFT 理論の計算には衝突相互作用のフーリエ変換が必要になる。Eq. (3-5) に与えられる 1 次摂動から得られる相互作用の場合には、

$$f(r) = \frac{Y_{lm}^*(\Omega)}{r^{l+1}} \quad (C-1)$$

のフーリエ変換、

$$\tilde{f}(q) = \int \frac{Y_{lm}^*(\Omega)}{r^{l+1}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (C-2)$$

が必要である。平面波の展開公式 (ref. 44)、

$$\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l j_l(qr) Y_{lm}^*(\Omega_q) Y_{lm}(\Omega) \quad (C-3)$$

を用い、極座標で積分を行うと、

$$\begin{aligned} \tilde{f}(q) &= 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^{l'} Y_{l'm'}(\Omega_q) \\ &\times \int_0^{\infty} dr \frac{j_{l'}(qr)}{r^{l'+1}} \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) \end{aligned} \quad (C-4)$$

となる。角度についての積分を球面調和関数の直交規格化関係を用いて行くと、

$$\tilde{f}(q) = 4\pi (-i)^l Y_{lm}^*(\Omega_q) \int_0^{\infty} \frac{j_l(qr)}{r^{l+1}} dr \quad (C-5)$$

と計算される。r についての積分は、球ベッセル関数の積分公式 (ref. 43)

$$\int_0^{\infty} \frac{j_l(qr)}{r^{l+1}} dr = \frac{q^{l-2}}{(2l-1)!!} \quad (C-6)$$

を用いて行うことができ、

$$\tilde{f}(q) = \frac{4\pi (-i)^l}{(2l-1)!!} q^{l-2} Y_{lm}^*(\Omega_q) \quad (C-7)$$

を得る。

付録 C-2 双極子-誘起双極子相互作用、ロンドンの分散力によ

る相互作用のフーリエ変換

双極子-誘起双極子相互作用を与える Eq. (3-11)、ロンドンの分散力による相互作用を与える Eq. (3-12) において、 $(n_1 \cdot n)^2$ は Legendre 関数の加法定理 (ref. 43) を用いることにより、

$$(n_1 \cdot n)^2 = \frac{8\pi}{15} \sum_{m=-2}^2 Y_{2m}(\Omega_1) Y_{2m}^*(\Omega) + \frac{1}{3} \quad (C-8)$$

と書くことができる。Eq. (C-8) において、非断熱緩和に寄与しない定数項を以下では省略する。したがって、Eq. (3-11)、Eq. (3-12) のフーリエ変換を求めるには、

$$f(r) = \frac{Y_{2m}^*(\Omega)}{r^6} \quad (C-9)$$

のフーリエ変換、

$$\tilde{f}(q) = \int \frac{Y_{2m}^*(\Omega)}{r^6} \exp(-iq \cdot r) dr \quad (C-10)$$

を求めなければならない。1 次摂動のときと同様にして、

$$\tilde{f}(q) = 4\pi (-i)^2 Y_{2m}^*(\Omega_q) \int_0^\infty \frac{j_2(qr)}{r^4} dr \quad (C-11)$$

を得る。r についての積分は、1 次摂動のときと違い、r ~ 0 での発散が原因となり収束しない。r が小さいときには大きな相互作用が働き q が大きくなる。そして、これは小さい b に対応する。実際の断面積の計算では、b が小さいところでは、S(b) = 1 あるいは S(b) = S(d) として計算するので、r ~ 0 での発散を取り除いた、発散積分の有限部分 (ref.45) を用いることができる。これを pf という記号で表すと、

$$pf \int_0^\infty \frac{j_2(qr)}{r^4} dr = -\frac{\pi}{3! 2^4} q^3 \quad (C-12)$$

と計算される。以上から、

$$\tilde{f}(q) = \frac{\pi^2}{45} q^3 \sum_{m=-2}^2 Y_{2m}(\Omega_1) Y_{2m}^*(\Omega_q) \quad (C-13)$$

となる。

付録 C-3 四重極子-誘起双極子相互作用のフーリエ変換

Eq.(3-15) で与えられる四重極子-誘起双極子相互作用のときにも付録 C-2 と同様にしてフーリエ変換を求めることができる。加法定理を用いることにより、Eq.(3-15) において、 $(n_1 \cdot n)^2$ は、

$$\begin{aligned} (n_1 \cdot n)^2 &= \frac{4\pi}{5} \sum_{m=-1}^1 Y_{1m}(\Omega_1) Y_{1m}^*(\Omega) \\ &+ \frac{8\pi}{35} \sum_{m=-3}^3 Y_{3m}(\Omega_1) Y_{3m}^*(\Omega) \end{aligned} \quad (C-14)$$

と書ける。Eq.(C-14) において、第二項は回転緩和への寄与が小さいことが ATC 理論に基づく計算により示されている (ref.35) ので、以下では省略する。したがって、

$$f(r) = \frac{Y_{1m}^*(\Omega)}{r^6} \quad (C-15)$$

のフーリエ変換が必要になる。付録 C-2 と同様にして、

$$\tilde{f}(q) = -\frac{i\pi^3}{90} q^4 \sum_{m=-3}^3 Y_{3m}(\Omega_1) Y_{3m}^*(\Omega_q) \quad (C-16)$$

と計算される。

付録 D QFT 理論における α の性質

付録 D-1 α の単調増加の証明

Eq. (3-66) で与えられる α が単調増加であることを示す。 α が 1 の関数であることを明示するため α_1 と書くことにする。 α_1 ($1 \geq 2$) の単調増加性を示すには、

$$\log \frac{\alpha_{1+1}}{\alpha_1} > 0 \quad (D-1)$$

を示せばよい (自然対数)。Eq. (D-1) を具体的に 1 で表すと、

$$\log \frac{\alpha_{1+1}}{\alpha_1} = \frac{1}{21(1-1)} (A + 2B) \quad (D-2)$$

ただし、

$$A = (1-1) \log(21+2)! - 1 \log(21)! + \log(8/\pi) \quad (D-3)$$

$$B = 1 \log 1 - (1-1) \log(1+1) \quad (D-4)$$

である。まず、 $A > 0$ を示す。 A を変形すると、

$$A = (1-1) \{ \log(21+2) + \log(21+1) + \log(21)! \}$$

$$- 1 \log(21)! + \log(8/\pi)$$

$$\begin{aligned} &= \log \frac{21+2}{21} + \log \frac{21+2}{21-1} + \dots + \log \frac{21+2}{21-2} \\ &+ \log \frac{21+1}{1+1} + \log \frac{21+1}{1} + \dots + \log \frac{21+1}{3} \\ &+ \log \frac{8/\pi}{2} \quad (D-5) \end{aligned}$$

となる。ここで、各項の \log の中身は全て 1 より大きいので $A > 0$ である。

次に、 $B > 0$ を示す。そのために、

$$f(x) = x \log x - (x-1) \log(x+1) \quad (x \geq 2) \quad (D-6)$$

を考える。 $f(x)$ の微分および二次微分は、

$$f'(x) = \log \frac{x}{x+1} + \frac{2}{x+1} \quad (D-7)$$

$$f''(x) = \frac{1-x}{x(x+1)^2} < 0 \quad (\because x \geq 2) \quad (D-8)$$

と計算される。Eq. (D-8) より、 $f'(x)$ は単調減少関数である。また、

$$f'(2) = \log \frac{2}{3} + \frac{2}{3} \sim 0.26 > 0 \quad (D-9)$$

$$f'(x) \rightarrow 0 \quad (x \rightarrow \infty) \quad (D-10)$$

であるから、 $f'(x) > 0 \quad (x \geq 2)$ である。したがって、 $f(x)$ は単調増加関数である。また、

$$f(2) = 2 \log 2 - \log 3 \sim 0.287 > 0 \quad (D-11)$$

であるから、 $f(x) > 0 \quad (x \geq 2)$ であり、 $B > 0$ が示された。

以上より、Eq. (D-1) が証明され、 $\alpha_1 \quad (1 \geq 2)$ の単調増加性が証明された。

付録 D-2 α の 1 が大きい所での振舞い。

Eq. (3-66) に与えられる α_1 の 1 が大きい所での振舞いは、スターリングの公式、

$$n! \sim (2\pi n)^{1/2} n^n e^{-n} \quad (D-12)$$

を用いることにより評価できる。Eq. (D-12) を用いると、

$$\alpha_1 \sim \frac{2}{e} \quad (D-13)$$

となる。Eq. (D-13) により、 α_1 が回転運動の最大の角運動量変化に対応

していることがわかる。

参考文献

1. M.Tachikawa, K.Tanii, and T.Shimizu, J. Opt. Soc. Am. B5 1077 (1988).
2. F.Hong, M.Tachikawa, B.Li, and T.Shimizu,
J. Opt. Soc. Am. B5 2315 (1988).
3. C.Dang, J.Reid, and B.K.Garside, Appl. Phys. B27, 145 (1982).
4. N.F.Mott and H.S.W.Massey, " The Theory of Atomic Collisions ",
Clarendon Press , Oxford (1965).
5. H.S.W.Massey and E.H.S.Burhop, " Electronic and Ionic Impact Phenomena ",
Clarendon Press , Oxford (1952).
6. 高柳和夫, " 電子・原子・分子の衝突 " 培風館 (1972).
7. P.W.Anderson, Phys. Rev. 76, 647 (1949).
8. C.J.Tsao and B.Curnutte,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2, 41 (1962).
9. R.W.Davies, Phys. Rev. A 12, 927 (1975).
10. R.W.Davies and B.A.Oli,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 20, 95 (1978).
11. G.Birnbaum, Adv. Chem. Phys. 12, 487 (1967), and references therein.
12. H.Rabits, Annu. Rev. Phys. Chem. 25, 155 (1974), and references therein.
13. R.H.Schwendeman, Annu. Rev. Phys. Chem. 29, 537 (1978),
and references therein.
14. 松尾由賀利, 博士論文, " 振動励起分子の衝突過程 " (1987).
15. M.Kajita, M.Tachikawa, and T.Shimizu, J. Chem. Phys. 87, 1620 (1987).
16. 梶田雅稔, 博士論文,
" 大きな双極子モーメントを持つ分子の衝突相互作用 " (1986).
17. 小田島仁司, 修士論文,
" 極性分子と希ガス原子及び球形分子との衝突相互作用 " (1987).
18. T.Minowa, Y.Matsuo, H.Kuze, and T.Shimizu,
J. Chem. Phys. 78, 1861 (1983).
19. J.I.Steinfeid, " Laser and Coherence Spectroscopy ",
Plenum Press, New York (1978).
20. T.Minowa, Y.Matsuo, T.Kasuga, T.Shimizu,
Jpn. J. Appl. Phys. 22, 869 (1983).
21. Y.Endo, S.Saito, and E.Hirota, J. Chem. Phys. 75, 4379 (1981).
22. 中川賢一, 博士論文, " NH₃ 分子の倍音振動にける振動局在化 " (1989).
23. L.S.Rothman, Appl. Opt. 25, 1795 (1986).
24. R.W.Bose, J.H.Miller, E.C.Y. Inn, and L.P.Giver,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 8, 1001 (1968).
25. J.P.Maillard and M.Cuisenier, Can. J. Phys. 58, 1560 (1980).
26. C.H.Towns and A.L.Schawlow, " Microwave Spectroscopy ",
Dover Publications, Inc., New York (1975).
27. Y.Matsuo, T.Minowa, H.Komatsu, and T.Shimizu,
J. Chem. Phys. 82, 3127 (1985).
28. J.J.BelBruno, J.Gelfand, W.Radigan, and K.Verges,
J. Mol. Spectrosc. 94, 336 (1982).
29. C.G.Gray, Can. J. Phys. 46, 135 (1968).
30. G.D.T.Tejewani and P.Varanasi, J. Chem. Phys. 55, 1075 (1971).
31. J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, and R.B.Bird,
" Molecular Theory of Gases and Liquids ",
John Wiley & Sons, Inc. (1954).
32. J.C.Slater, Phys. Rev. 32, 349 (1928).
33. Krishnaji and Shyam Lal Srivastava, J. Chem. Phys. 43, 1345 (1965).
34. 霜田光一, 矢島達夫 " 量子エレクトロニクス (上)"、裳華房 (1972).
35. N.Bloembergen, " Nonlinear Optics ", Benjamin Inc. (1965).
36. G.Birnbaum, J. Chem. Phys. 46, 2455 (1967).
37. Y.Matsuwo, K.Nakagawa, T.Kuga, and T.Shimizu,
J. Chem. Phys. 86 1878 (1987)
38. Krishnaji and Shyam Lal Srivastava, J. Chem. Phys. 41, 2266 (1964).
39. Krishnaji and Shyam Lal Srivastava, J. Chem. Phys. 42, 1546 (1965).

40. A. Ben Reuven, S. Kimel, Hirshfeld, and J. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **35**, 955 (1961).
41. B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc. **87**, 885 (1966).
42. P. W. Anderson, Phys. Rev. **80**, 511 (1950).
43. 森口繁一他、"数学公式 Ⅲ"、岩波全書 244 (1981).
44. 小出昭一郎、田村二郎訳、"メシア量子力学 Ⅱ"、東京図書 (1982).
45. 今井功、"応用超関数論 Ⅰ"、サイエンス社 (1981).
46. 森口繁一他、"数学公式 Ⅱ"、岩波全書 229 (1981).

謝 辞

本研究全般にわたり御指導いただきました清水忠雄教授に心から感謝致します。また、半導体レーザ分光に関する共同研究をさせていただきました、日本無線(株)の東陽二氏、実験の指導をしていただきました富山大学・松島房和助教授、東邦大学・箕輪達哉博士、東京工業大学・中川賢一博士に心から感謝致します。本研究の先駆的な研究をされました通信総合研究所・梶田雅稔博士、理化学研究所・松尾由賀利博士、助手の立川真樹博士には多くの有益な議論をしていただきました。実験に際しては、修士課程および学部の植松芳彦氏、池田裕彦氏、小川大八氏、東邦大学の大槻昌義氏、北島昇氏に御協力をいただきました。心から感謝致します。分子科学研究所における実験では、山田千樫博士、広田栄治教授のお世話になりました。ガラス細工においては、平野光康氏に全面的にお世話になりました。さらに、藤平威尚氏に多くの有益な議論をしていただきましたのをはじめ、清水研究室の皆様には研究の全般にわたって常に良き相談相手になっていただきました。改めてお礼を申し上げます。最後に、本研究の遂行および論文作成における、3F秘書室の佐々木陽子さん、当山千鶴子さん、磯和子さんのご好意に深く感謝致します。

