

気相化学反応の動力学研究

藤村 陽

はじめに

化学反応は、多様な元素の無限とも言える組み合わせから作られる化合物が演じる「はてしない物語」の世界である。化学反応についての基礎ならびに応用研究は、化学反応を有効に使う「役に立つもの」を人為的に作ることに寄与し、今日の工業に基盤を置く社会を支えてきた。さらに進んで、生命活動もその担い手は巨大で複雑とはいえやはり分子であり、現代科学の先端は、生物の遺伝子や人間の脳の解明にまで手を伸ばし、そうした研究の成果の積極的な利用にまで突き進んでいる。しかし、一見「役に立つ」ということを錦の御旗にして「科学」や「技術」の先端が無原則に膨張していくことが、本当に人間の幸福につながるのかどうかは、今日、私たちに突きつけられている問題であろう。こうした問題をどう考えるかは一人一人の科学観にとどまらず根源的な価値観や世界観を問われる問題である。科学者は、「科学」の利益者集団として振舞うのではなく、「科学」に携わりながら涵養された深い見識と洞察によってこうした問題を真摯に考える存在であるべきだろう。

話を化学反応に戻すと、研究の成果が「役に立つ」かどうかはおくこととして、化学反応そのものの理解を目指す研究は、どんな物質が反応してどんな物質ができるのかといった反応物と生成物の同定から始まって、どれだけの速さで反応が起きるのかを調べる速度論に進み、さらにはそうした反応速度を支配している動的な要因を探る反応動力学研究^[1, 2, 3]へとそのすそ野を広げてきた。

化学という学問の一つの特徴が元素や物質の多様性にあるとはいえ、その多様さを統括する何らかの原理を探りたいと思うのは化学者にとっても自然な欲求である。現在では112番（厳密にはそれに加えて114、116、118番）まで発見が報告されている元素にしても、周期表として知られているように、陽子の数の順に元素を並べることで電子配置の特徴が見事に浮き彫りになり、ごく僅かの言葉で元素の性質や化学反応を定性的に理解することが可能になった。

化学反応の多様性は原子や分子によって決まるポテンシャル曲面にある。こうした多様性、すなわち原子や分子ごとに特徴が異なるポテンシャル曲面そのものを決めることは、化学反応研究の一つの大きな方向で

あり続けている。一方で、気相化学反応の動力学研究は、こうしたポテンシャル曲面は所与のものとして、その上で展開される動力学について一般的な理解を得ることを目的としている。

化学反応の特徴を支配する分子レベルでの因子を探るために、気相化学反応の動力学研究では、反応生成物がどれだけ生成したかを散乱角度や振動回転準位などの状態を選別して求めたり、そういった反応の結果が反応物の振動回転状態や衝突条件などといった反応前の状態によってどう影響を受けるかを調べてきた。また、二つの原子や分子が衝突する反応だけでなく、光解離の研究も良く規定された遷移状態近傍からの半反応として重要な地位を占めている。さらに近年では、反応生成物の回転状態の回転面の向きの情報を得ることも一般的になり、こうした状態選別が多重になされた測定が中心的なものになってきた。このような測定を通して、ポテンシャル曲面上を系がどのように動いて反応が進んでいったのかが明らかにされようとしている。

本講座の題名は「気相化学反応の動力学的研究」としたが、この分野については分子科学夏の学校でも、昨年の「化学動力学実験の諸問題」、一昨年の「単分子反応の基礎」をはじめとして、気相化学反応の体系的な部分についての講義・ゼミが行われている。こうした流れを受けて、担当校から実験手法に関連した話題にも重きを置いて欲しいとの希望があった。そこで本稿では、気相化学反応の動力学的研究のうちでも、立体的な動力学の解明に使われる分光学的手法の原理について多くの時間をあてる。ここで中心となるのは、反応生成物の散乱方向や回転角運動量といった角度分布の空間における異方性をいかに測定するかということであり、角運動量はそれ自体の異方性が測定の対象となるだけでなく、空間における異方性を一般的に取り扱うための道具としても使われる。反応動力学研究を専門としない人でも、こうした立体的な動力学研究の道具である角運動量や密度行列などの基本を勉強することで、何かしら得るところがあるようにしたい。その上で、こうした空間における異方性を検出する様々な測定法の特徴を比較することなどを通して、各自の研究において必要な分光法や測定法を工夫するための考え方の姿勢に通じるものが得られるようであれば幸

いである。

しかし、こうした技巧を凝らした測定も、測定のための測定に終わったのではつまらない。気相化学反応の動力学について、芸術的なレベルに近い詳細な実験と精密な理論計算との数値的な一致を追いかけるだけでは得るものは豊かではない。それでは所詮、シュレーディンガー方程式の正しさと、化学反応のエネルギー領域ではクーロン相互作用が大事であるということの確認に終りかねない。そうした意味から、化学反応についてわかっていないことは何なのか、何を明らかにするためにそうした詳細な測定を行なうのかという哲学が問われよう。そうした点についての筆者なりの考えも述べていきたい。ここで誤解のないように書いておくと、実験と理論の高い次元での比較は、三原子系のように自由度が少ない系に限られており、今日的な意味で化学反応を理解し直すために必要な域には達していない。それ自体は、まだまだやらなければならないことがたくさん残っている基本的な課題である。

角運動量を使いこなそうとすると、球面既約テンソル演算子などといった舌を噛みそうな名前のものを相手にせねばならず、敷居が高いオタクな話のように感じられるのも無理はない。本稿では筆者の能力が及ぶ範囲で、そういったことに特別なバックグラウンドがなくても理解できる具体的なイメージと、そうした抽象的な式の間を何とか結ぶように努力してみた。ここで誰でも理解しやすい具体的なイメージに対応するのは古典的な運動ということになるが、これをいい加減なやり方で量子力学的な表現と結びつけると大ウソになりかねない。そうした点には十分に注意を払ったつもりである。予備知識のあまりない読者を想定し、自己完結的なテキストにしてしまったため、ややくどくて、かえって読みづらい箇所も多いかと思われるが、そのあたりは意図を汲んでご容赦いただけると有難い。

第1章 角運動量の基礎

気相化学反応の動力学研究では、反応で生成した分子の角度分布や回転運動の異方性から、動力学的情報を取り出すことが大きな比重を占めている。本稿の「はじめに」でも述べたように、角運動量はそれ自体が回転状態の固有関数として異方性の研究対象となるだけでなく、空間における異方性を一般的に取り扱うための道具としても使われる。したがって角運動量の基本的な事項は、こうした手法の基礎を理解するために重要である。

ここでは、そうした意味で化学反応動力学研究に係る部分を中心に、角運動量の基本的な事項を概説する。限られた紙幅で全てを網羅することは不可能であり、多くの重要な公式などは量子力学[4, 5, 6]や角運動

量[7, 8, 9, 10, 11]の成書に書かれているので、それらを参照して欲しい。ここでは、むしろそういった成書には必ずしも書かれていない理解の仕方のポイントを中心に述べるように心がけた。

本章の流れは文献[11, 12]のZareの角運動量のテキストと問題解答集を踏襲しているので、手に入る場合はそれらを参考にされたい。

1.1 角運動量演算子とその固有状態

ここでは量子力学的な角運動量演算子を定義し、その固有状態を求める。量子力学における角運動量が、古典力学における角運動量ベクトルと異なる特徴を持っていることが示される。角運動量の固有状態は分子の回転状態ならびに空間における対称性の基底となるので、その性質の理解は重要である。

1.1.1 角運動量演算子の定義

質点が、ある点から \mathbf{r} の位置を運動量 \mathbf{p} で動くとき、この点に対して軌道角運動量 \mathbf{l} が生じる。質点の質量を m とすると、古典的な軌道角運動量 \mathbf{l} は、

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \quad (1.1)$$

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.2)$$

のように、位置 \mathbf{r} と運動量 \mathbf{p} の二つのベクトルの外積で定義されるベクトルである。ベクトルの外積であるから、 \mathbf{l} は \mathbf{r} と \mathbf{p} が作る平面に垂直なベクトルであり、各成分は

$$l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z, \quad l_z = xp_y - yp_x \quad (1.3)$$

となる。

古典力学と量子力学の大きな違いは不確定性原理として知られるように、ある物理量について確定した値を持つ状態が、別な物理量についても確定した値を持つとは限らないことにある。たとえば x と p_x といった組み合わせのように、質点の位置と運動量の同じ方向の成分は同時に確定できない。このことは、その物理量に対応した演算子同士が可換かどうかで決まる。量子力学では運動量の演算子は

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{\mathbf{z}}\right) \quad (1.4)$$

となるので、交換子 $[A, B] = AB - BA$ として、 $[x, p_x] = i\hbar \neq 0$ のように位置と運動量の同じ方向の成分は可換ではなく、双方を同時に確定できる固有状態は世の中に存在しない。

それでは位置と運動量の不確定関係は、その二つのベクトルの外積で定義される角運動量にどのように現れるであろうか。式(1.3)の古典的な角運動量ベクトル

の各成分に式(1.4)の置き換えを行なうことで、角運動量は量子力学的な演算子に移行する。位置や運動量の異なる方向の成分は可換なので、軌道角運動量演算子の交換関係として

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z, [l_y, l_z] = i\hbar l_x, [l_z, l_x] = i\hbar l_y \quad (1.5)$$

が得られる。すなわち軌道角運動量は、どの二つの成分同士も同時には確定できない。いかに量子力学といえども、位置も運動量も異なる成分については可換であり、その三成分 (x, y, z) すなわち位置ベクトル、または (p_x, p_y, p_z) すなわち運動量ベクトルは、位置と運動量の両方を同時に確定するのではなく一方だけに限るならば、三成分とも決められた。量子力学的な軌道角運動量は三成分を同時に確定できないので、古典力学の軌道角運動量のような意味でのベクトルとは言えない。式(1.5)は書き換えると

$$l \times l = i\hbar l \quad (1.6)$$

となる。古典的なベクトルは自分自身との外積はゼロになるが、角運動量の量子力学的な振る舞いはそれとは異なったものになっている。

量子力学的な角運動量演算子の交換関係の式(1.5)は質点の古典的な軌道運動を表す式(1.3)から量子力学的演算子に移行して導いたが、以後、軌道運動に限定することなく、一般に量子力学的なベクトル J が交換関係

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, [J_y, J_z] = i\hbar J_x, [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad (1.7)$$

を満たすことをもって、 J を角運動量演算子として定義することにする。これは、軌道運動や回転運動に由来する角運動量の量子数が \hbar を単位として整数値しか取らないのに対して、電子スピンなど軌道運動由来でなく量子数が半整数の場合にも角運動量演算子の定義を拡張したことになる。角運動量 J の大きさの二乗 J^2 は古典的なベクトルと同様に

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (1.8)$$

で表され、 J^2 と J の各成分との交換関係

$$[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0 \quad (1.9)$$

から、 J^2 と J の各成分はどれも可換である。しかし、式(1.7)の交換関係から、角運動量の大きさの二乗と同時に確定できるのはただ一方向の成分だけに限られることになる。

1.1.2 角運動量演算子の固有値と行列要素

量子力学的な角運動量演算子は一般的に式(1.7)で定義されることになった。それでは式(1.7)で定義される

量子力学的な角運動量演算子の固有状態と固有値がどういったものになるかを見てみよう。この状態は J^2 の固有状態であるから、その固有値を取りあえず λ_J とおき、その(大きさの二乗に関係しているはずの)固有値を特徴づける記号として J を用いる。また、 λ_J と同時に、この状態の角運動量の成分についてただ一方向だけ確定できる成分を z 成分に取り、その固有値を M とする。このとき z 軸を量子化軸と呼ぶ。したがって、このような固有関数は $|JM\rangle$ と書くことができる。すなわち J^2 と J_z について

$$J^2|JM\rangle = \lambda_J|JM\rangle, \quad J_z|JM\rangle = M|JM\rangle \quad (1.10)$$

という固有値関係にあることになる。なお式(1.10)では $\hbar=1$ とおいて、角運動量の大きさを \hbar 単位で表している。以降、この後に求める結果をまとめた式(1.17)–(1.19)を例外として、この簡略化表現を使う。式(1.8)と(1.10)から $J_x^2 + J_y^2 = \lambda_J - M^2$ であり、 $|JM\rangle$ について対角化されていることがわかる。 J_x と J_y はエルミート演算子なので、 $J_x^2 + J_y^2$ の固有値は正の実数となる。これによって $\lambda_J \geq M^2$ が得られ、 M に最大値と最小値があることが示される。続いて昇降演算子

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (1.11)$$

を導入し、 J_{\pm} と J^2 や J_z の交換関係を式(1.7)から得ることで、昇降演算子 J_{\pm} が $|JM\rangle$ に作用すると、 $|JM\rangle$ の z 軸への射影成分の大きさが

$$J_{\pm}|JM\rangle = C_{\pm}|JM \pm 1\rangle \quad (1.12)$$

のように M から $M \pm 1$ に変化することが示される。ここで C_{\pm} は J_{\pm} を作用させたことによる比例定数である。式(1.12)と M に最大値と最小値があることから、

$$J_+|JM_{\max}\rangle = 0 \quad (1.13)$$

$$J_-|JM_{\min}\rangle = 0 \quad (1.14)$$

である。さらに

$$J_{\mp}J_{\pm} = J^2 - J_z(J_z \pm 1) \quad (1.15)$$

の関係と式(1.13)と(1.14)から、 M の最大値と最小値は絶対値が同じで符号が異なることが示され、その絶対値を J とおくと、 $\lambda_J = J(J+1)$ となる。式(1.12)から M の値は1ずつ変わるので、大きさの二乗の固有値が $J(J+1)$ の角運動量状態は、 M について $-J$ から J までの $2J+1$ の多重度を持つことになる。最後に C_{\pm} は

$$\begin{aligned} |C_{\pm}|^2 &= \langle JM|J_{\mp}J_{\pm}|JM\rangle \\ &= J(J+1) - M(M \pm 1) \end{aligned} \quad (1.16)$$

より求められる。 C_{\pm} の位相は任意であるが、実数になるように決める(コンドン=ショートレーの定義)。以

上をまとめると、各角運動量演算子の行列要素は次のようになる。

$$\langle J' M' | \mathbf{J}^2 | J M \rangle = J(J+1) \hbar^2 \delta_{J' J} \delta_{M' M} \quad (1.17)$$

$$\langle J' M' | J_z | J M \rangle = M \hbar \delta_{J' J} \delta_{M' M} \quad (1.18)$$

$$\langle J' M' | J_{\pm} | J M \rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \hbar \delta_{J' J} \delta_{M' M \pm 1} \quad (1.19)$$

なお、 J_x と J_y の行列要素は式(1.11)と(1.19)から求められる。

ここで確認しておくべきことは、古典的な軌道運動に由来する角運動量で量子数が整数の場合でも、古典的な運動に由来しない角運動量で電子スピンのように量子数が半整数の場合でも、式(1.7)の交換関係さえ満たせば、これらの行列要素の表式が共通に得られるということである。

1.1.3 角運動量の波動関数：球面調和関数

角運動量の量子数が整数の場合には

$$l^2 |lm\rangle = l(l+1) |lm\rangle \quad (1.20)$$

$$l_z |lm\rangle = m |lm\rangle \quad (1.21)$$

の固有値関係を満たす波動関数が球面調和関数

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = |lm\rangle \quad (1.22)$$

になる。厳密には $Y_{lm}(\theta, \phi) = \langle \theta\phi | lm \rangle$ と書くむきもあるが、ここではそういうことにはこだわらないことにする。球面調和関数はカルテシアン座標の角運動量演算子 l_x, l_y, l_z を

$$0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (1.23)$$

で定義される極座標表示

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (1.24)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (1.25)$$

$$z = r \cos \theta \quad (1.26)$$

によって、 l^2 と l_z を

$$l^2 = - \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad (1.27)$$

$$l_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.28)$$

のように書き直したものを使って、式(1.20)と(1.21)の二つの微分方程式を解いて得られる解である。球面調和関数は、 $\cos \theta$ の関数であるルジャンドル陪関数 $P_l^m(\cos \theta)$ と、 ϕ の指数関数で表される位相因子の積となっていて、

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \times P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (1.29)$$

と書ける。ここでルジャンドル陪関数 $P_l^m(\cos \theta)$ は $m \geq 0$ の場合に

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \left[\frac{d}{d(\cos \theta)} \right]^{l+m} (\cos^2 \theta - 1)^l \quad (1.30)$$

で定義される。式(1.30)をじっくり見ればわかるように、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は $\cos^{l-m} \theta, \cos^{l-m-2} \theta, \cos^{l-m-4} \theta, \dots$ からなる多項式部分と $\sin^m \theta$ の積になる。したがって $m=0$ の場合以外は、 $\theta=0$ と π で $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の値は0となる。

球面調和関数のあらわな形を $l=0$ と1について書くと

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (1.31)$$

$$Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (1.32)$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r} \quad (1.33)$$

となっている。 $l=0$ が空間的に等方的なスカラーの性質に対応し、 $l=1$ が三成分を持つベクトルの性質に対応している。このことは、原子の電子軌道を表す p 軌道について、式(1.33)の $m=\pm 1$ の二つの成分の線形結合ならびに式(1.32)が p_x, p_y, p_z の三つの成分となることから類推できるであろう。一方、関数形を見ればわかることではあるが、このように類推できるからといって、たとえば $\sin \theta$ に比例する $Y_{1\pm 1}$ が $\cos \theta$ に比例する Y_{10} を90度横に倒したものではない。 Y_{10} と $Y_{1\pm 1}$ とは規格化因子も $\sqrt{2}$ 倍違う。

ここで式(1.30)の後に述べたように、球面調和関数 Y_{lm} は $|m|$ が小さいほど $\cos \theta$ の高次のべき乗の性質が強いので、その絶対値 $|Y_{lm}|^2$ は z 方向に大きな値を持つ。逆に $|m|$ が大きいほど $\sin \theta$ のべき乗の性質が強くなり、 $|Y_{lm}|^2$ は xy 面内に大きな値を持つ。角運動量の固有状態の波動関数としての球面調和関数 Y_{lm} は、指定された量子数 lm に対応した軌道または回転運動をする物体の空間分布の確率振幅を表しているのであるから、 $|m|$ の大小と $|Y_{lm}|^2$ の大小がこのように対応することは当然である。このことは式(1.32)と(1.33)からもわかる。球面調和関数 Y_{lm} が量子数 lm に対応する角運動量ベクトルの方向の角度分布を表しているように誤解してはいけない。このような念押しをするのは、第2章以降では、球面調和関数を回転角運動量の固有状態の関数としてだけでなく、回転角運動量ベクトルの角度分布を表すためにも使うので、混同する恐れがあるからである。その場合に角度分布を表す球面調和関数 Y_{kq} の添字 kq は、複数の $|JM\rangle$ の和から作られる角運動量の角

度分布を特徴づけるのであって、特定の角運動量の固有状態の量子数を表すのではない。

球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ が規格直交系であることは

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (1.34)$$

で与えられ、極角 θ と方位角 ϕ で指定される空間について完全系をなす。したがって球面調和関数は角運動量の固有状態の波動関数としてだけでなく、三次元の角度分布を記述する基底関数として重要である。すなわち、着目している任意の角度分布 $f(\theta, \phi)$ は

$$f(\theta, \phi) = \sum_{k,q} c_{kq} Y_{kq}(\theta, \phi) \quad (1.35)$$

のように球面調和関数の線型結合で表すことができる。展開係数 c_{kq} は式 (1.34) より

$$c_{kq} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{kq}^*(\theta, \phi) f(\theta, \phi) \quad (1.36)$$

で得られるので、何らかの方法で、空間的な対称性が $Y_{kq}^*(\theta, \phi)$ に相当するような測定を角度分布 $f(\theta, \phi)$ に対して行えば、 c_{kq} の情報が取り出すことができ、もとの角度分布 $f(\theta, \phi)$ を知ることができる。本稿ではこれから、種々の角度分布の実験的な決定について述べることになるが、つまるところ、それはそうした角度分布が適当な直交関数系によってどのように表されるかということと、その展開の係数がどのような測定によって決定可能であるかという話である。

1.1.4 ルジャンドル多項式

反応動力学研究では様々な角度分布を問題にするが、そういった角度分布は測定手法に応じて特徴づけられる何らかの方向に対して軸対称であることが多い。この場合、その対称軸を z 軸に取れば、角度分布は z 軸回りの方位角 ϕ に依存しないので、 z 軸から測った極角 θ のみの関数となる。こうした軸対称な角度分布を表すには、球面調和関数の特殊な場合であるルジャンドル多項式が使われる。前項で球面調和関数について角度分布を表す基底関数としての直交関数系ということ述べたが、本稿ではこのルジャンドル多項式の方を、飽きがるくらい目にするようになるであろう。

球面調和関数は z 軸回りの方位角 ϕ に対して $\exp(im\phi)$ の依存性を持つので、 $m=0$ だけが軸対称な状態を記述する。この $m=0$ の場合に、球面調和関数はルジャンドル多項式と

$$Y_{l0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \quad (1.37)$$

の関係にある。 $x^0, x^1, x^2, x^3, \dots$ といった x^n の関数列は完全系をなすが、この関数列はそのままでは直交

していない上に、定義区間を $-\infty$ から ∞ に取った積分は発散してしまう。ルジャンドル多項式は、これら x^n からなる関数列について、 $-1 \leq x \leq 1$ の区間でシュミットの直交化を行なって得られる x の多項式で、完全直交系をなす。ただし規格化はされておらず、式 (1.34) と (1.37) から、直交条件は

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_l(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll} \quad (1.38)$$

であることがわかる。角度分布を表す場合には $x = \cos\theta$ とおき、積分変数を $d(\cos\theta)$ と考えるか、 $\sin\theta d\theta$ を $\theta=0$ から π まで積分するとおけばよい。

ルジャンドル多項式の低い次数のものはよく使うため大変重要である。その形をあらわに書くと

$$P_0(x) = 1 \quad (1.39)$$

$$P_1(x) = x \quad (1.40)$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad (1.41)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \quad (1.42)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \quad (1.43)$$

である。これらの関数の形からわかるように、

$$P_n(x) = (-1)^n P_n(-x) \quad (1.44)$$

$$P_n(1) = 1, P_n(-1) = (-1)^n \quad (1.45)$$

の関係があり、偶数次のルジャンドル多項式は偶関数、奇数次のルジャンドル多項式は奇関数になっている。

ルジャンドル多項式を使って表した軸対称な角度分布を式 (1.35) に対応した形で書くと、

$$f(\cos\theta) = \frac{1}{4\pi} \sum_l c_l P_l(\cos\theta) \quad (1.46)$$

となる。ここで $d\phi$ の積分は因子 2π を乗じるだけだが、それに対応した規格化因子 $1/4\pi$ を与えてある。式 (1.38) のルジャンドル多項式の直交関係から、この角度分布 $f(\cos\theta)$ にルジャンドル多項式 $P_l(\cos\theta)$ を作用させた場合、

$$c_l = (2l+1) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta P_l(\cos\theta) f(\cos\theta) \quad (1.47)$$

のように、展開係数 c_l を得るにはオツリの因子がかかる。式 (1.38) と (1.39) からわかるように、 $l \neq 0$ について

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta P_l(\cos\theta) = 0 \quad (1.48)$$

であるので、ルジャンドル多項式を使って式 (1.46) で表した角度分布 $f(\cos\theta)$ において、 c_0 が総分布数を表していて、残りの $l > 0$ の項は総分布数に影響を与えない

ことがわかる。つまり、ルジャンドル多項式で角度分布を表すということは、原点からの距離が一定の球面を考えたときに、その球面上に様に分布する粒子数を零次のルジャンドル多項式で表し、一次以上の多項式で粒子数を一定に保ったまま球面上の分布の濃淡を表すことになる。南北方向を z に取ったたとえで言うと、式(1.39)–(1.43) からわかるように、一次のルジャンドル多項式は南北の違い、二次は極地方と赤道付近の違いを表すことになる。軸対称な角度分布を表すときに、実際にはこの二次までの項で大まかな特徴は表されることが多い。これよりも次数の高い三次や四次の項は、両極と赤道方向の中間領域の強弱といったさらに細かい構造を表すようになってくる。

1.1.5 古典的な回転運動との対応

回転状態を表す量子数 JM で指定される球面調和関数 $Y_{JM}(\theta, \phi)$ は $J(J+1)$ に比例する回転エネルギーを持つ定常状態である。空間の等方性を破る摂動がない限り、ハミルトニアンは不変であり、エネルギーも一定に保たれる。また波動関数の絶対値の二乗は複素共役との積を取るので全く時間に依存しない。つまり動かない。それでは古典的な回転と量子力学の回転とはどうつながっているのだろうか。

よくプランク定数 $h \rightarrow 0$ の極限で量子力学は古典力学に対応するといったことが量子力学の教科書に書かれているが、量子力学の結果と古典的な運動の対応づけをするには、 $h \rightarrow 0$ にしただけでは不十分である。量子力学では時間に対して変化する確率分布は、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r}, t) e^{-iE_i t/\hbar} \quad (1.49)$$

のように、エネルギーが異なる複数の固有状態 ϕ_i を c_i を係数として重ね合わせた状態を作ることによって初めて可能になる。式(1.49)の $\Psi(\mathbf{r}, t)$ の確率分布は

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \sum_i |c_i|^2 |\phi_i(\mathbf{r})|^2 + 2 \sum_{i < j} \text{Re}[c_i^* c_j \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r})] \cos \omega_{ij} t \quad (1.50)$$

となる。ここで、 $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ で、 $\text{Re}[\dots]$ は $[\dots]$ 内の実数部分を表す。式(1.50)からわかるように、重ね合わせ状態の確率分布は、重ね合わされた固有状態間のエネルギー差 ω_{ij} の周期的な振動の和で表される時間変化の項を持つ。それでは $h \rightarrow 0$ で古典力学に対応するという記述は何を意味するのだろうか。例えばコマや野球のボールのように古典力学が適用できるマクロな物体の運動でも、実際には量子力学が成り立っていてエネルギー準位はとびとびであり、エネルギーの固有状態は定常状態である。すなわち、そのようなマク

ロな物体でも固有状態一つ一つの確率分布は時間に対して変化しない。しかし、我々がマクロな世界で実現できるエネルギー分解能では、単一のエネルギー固有状態だけを生じさせることは不可能であり、いやがおうでも式(1.49)で表されるような無数のエネルギー固有状態が重ね合わされた状態を作り出してしまふ。したがって式(1.50)に示したように、マクロな物体はめでたく時間変化することになる。

量子の世界の離散的なエネルギー準位の間隔は、質量 m の粒子が長さ r の領域に閉じ込められているとすれば、 $\hbar^2/2mr^2$ ほどになる。したがって原子や分子のように、マクロな物体の 10^{20} 倍ほども軽い粒子が 10^{10} 倍ほども狭い領域に閉じ込められているミクロの世界では、マクロな物体に比べてエネルギー準位間隔はとてつもなく大きくなる。そのため、電子・振動・回転などの状態について単一のエネルギー固有状態を生じさせることが、我々人間が手にする実験装置でも可能となる。と言っても、レーザーなどそうした目的に合った高いエネルギー分解能自体が、原子分子のミクロな世界の大きなエネルギー間隔を利用しているのだが。そこで、原子や分子が対象であっても、仮想的に $h \rightarrow 0$ の極限を考えれば、複数の固有状態が取り込まれた重ね合わせ状態が作られる可能性が高くなり、古典的な運動に対応した状況になりやすい。 $h \rightarrow 0$ の極限で古典力学に近づくとはそういう意味である。

回転運動に話を戻すと、式(1.49)のように複数の回転準位を一定の位相関係を持って、すなわちコヒーレントに励起すると、式(1.50)に示したように、これら複数の回転準位の重ね合わせ状態の空間分布は、回転準位間のエネルギー間隔に応じた周期で時間変化する。重ね合わせ状態の空間分布の時間変化の様子は、偏光分光法の原理を組合せることで、ケイ光強度の時間変化や二重共鳴信号強度の時間変化によって検出することができる。これらの回転準位間のエネルギー間隔は、古典的な回転周期と対応関係にあるとともに、慣性モーメントを通して分子構造の情報を含んだ回転定数に比例している。したがって分子構造の決定を超高分解能分光のような周波数領域ではなく、時間領域で行なうことが可能である。この分光法は回転コヒーレンス分光法と呼ばれ[13]、時間分解能が高い代わりに不確定性原理と同様な理屈に従って広いエネルギー幅を持つコヒーレントな短パルスレーザーを使って、このレーザー光のエネルギー幅の範囲内にある遷移をコヒーレントに励起する。

1.1.6 角運動量のベクトルモデル

このあと1.2節以降で取り扱う角運動量の合成や回転

$$= J(J+1) - M^2 \quad (1.53)$$

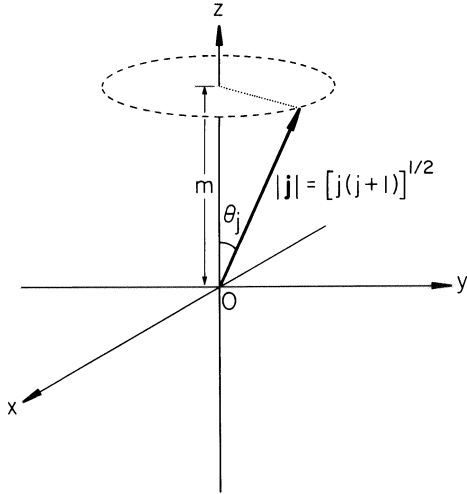


図 1: 角運動量のベクトルモデル。状態 $|JM\rangle$ は、 z 軸の回りを等角速度で歳差運動するベクトル \mathbf{J} で表される。 \mathbf{J} の歳差運動は z 軸となす角 θ_J を一定に保つので、 \mathbf{J} の z 軸への射影 M も一定に保たれる。文献 [11] より改変。

による変換に現れる数式の意味を定性的に理解する上で、量子力学的な角運動量の特徴を視覚的に表したベクトルモデルは非常に有効なので、ここで紹介しておく。

量子力学的な角運動量は、その大きさの二乗の固有値を $J(J+1)$ とするとき、任意の方向への射影成分 M が J から $-J$ の値を取る。これ以外に角運動量状態 $|JM\rangle$ を規定する要件はないので、図 1 に示したように、 z 軸への射影 M を保ちながら z 軸の回りを等角速度で歳差運動する長さ $\sqrt{J(J+1)}$ の角運動量ベクトルとして描くことができる。ここで \mathbf{J} と z 軸のなす角を θ_J とすると

$$\cos \theta_J = \frac{M}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (1.51)$$

である。なおベクトルモデルでは角運動量を長さ $\sqrt{J(J+1)}$ のベクトルで表すが、量子力学的には角運動量の量子数 J が角運動量の大きさである。

量子化軸を z 軸に取って J_z に対して固有値 M を取るとすれば、式 (1.11) と (1.19) からわかるように、 J_x ならびに J_y は $|JM\rangle$ を $|JM+1\rangle$ と $|JM-1\rangle$ の和に変えてしまうので、 $|JM\rangle$ は J_x や J_y に対して固有値関係にない。すなわち

$$\langle JM|J_x|JM\rangle = \langle JM|J_y|JM\rangle = 0 \quad (1.52)$$

である。ベクトルモデルでは角運動量ベクトルの歳差運動のため、角運動量 \mathbf{J} の x 軸と y 軸への射影成分の期待値はどちらもゼロであり、式 (1.52) の量子力学の結果に対応したものになっている。また 1.1.2 項でも見たように、 $J_x^2 + J_y^2$ の量子力学的な期待値は

$$\langle JM|J_x^2 + J_y^2|JM\rangle = \langle JM|\mathbf{J}^2 - J_z^2|JM\rangle$$

であり、三平方の定理を使えばわかるように、ベクトルモデルでも $J_x^2 + J_y^2$ の期待値は $J(J+1) - M^2$ となつてやはり量子力学の結果に対応している。

ここで注意したいのは、単一の $|JM\rangle$ 状態について歳差運動の速さは全く意味を持たないということである。ベクトルモデルは、量子力学的な角運動量ベクトルが時間とともに実際に周期的な歳差運動をしているということまで言いたいのではない。このモデルからそういった動的な情報を引き出そうとすると間違いを起こしてしまう。先ほど 1.1.5 項で述べたように、そもそも状態 $|JM\rangle$ は定常状態、すなわち時間的に変化しない状態なのであるから、時間的に変化する描像に対応していないのは当然である。つまり平均的挙動として z 軸回りにまんべんなく分布していることを表すために、等角速度で歳差運動しているように便宜的に表しているだけである。

こう書くと、磁気共鳴を古典的に説明するベクトルモデルは何なのかという疑問が出るかも知れない。磁気共鳴の説明に出てくるのは、磁化ベクトル \mathbf{M} やプロットベクトルが歳差運動するベクトルモデルであるが、これらのベクトルは単一のスピン状態そのものを表しているのではなく、磁場の下でエネルギー分裂した M 副準位の重ね合わせによって実現された状態を表している。この重ね合わせ状態は、式 (1.49) に対応するものであるから、その空間分布は式 (1.50) で表したように、それらの角運動量状態間のエネルギー差に対応した振動数で変化していく。本項で導入した角運動量のベクトルモデルは、単一の角運動量状態 $|JM\rangle$ を表すものであるから、これらの重ね合わせ状態のベクトルモデルと結ぶことはできない。回転角運動量についても、磁場の下でのハル効果やゼーマン量子ビートなどの説明に回転角運動量ベクトルが歳差運動するモデルが使われるが、この歳差運動する回転角運動量ベクトルは、やはり磁場によって M 副準位が等間隔にエネルギー分裂し、それらのエネルギーの異なる準位がコヒーレントに重ね合わせられて生じたものであるから、単一の $|JM\rangle$ 状態が周期的に歳差運動すると早トチリしてはいけない。

角運動量状態 $|JM\rangle$ についてのベクトルモデルは、いま注意した時間変化に意味を持たせないこと他に、量子力学的な波動関数の空間分布のうねりやそれに由来する干渉効果を表せないといった適用の限界に注意すれば非常に有効である。この二点目は、回転子の空間分布が滑らかな関数となるためであるが、そのかわり全空間で積分した量子力学的な期待値に対応する平均的な情報については、かなり良い一致を示す。特に J が大きくなるほどこうした一致は良くなる。

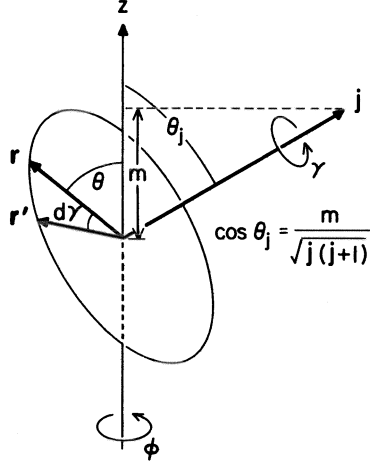


図 2: ベクトルモデルで表した $Y_{JM}(\theta, \phi)$ に対応する古典的な回転運動。回転運動をする質点の位置ベクトル r と回転角運動量ベクトル J とは直交する。文献[11]より抜粋および改変。

ベクトルモデルで表した角運動量状態 $|JM\rangle$ と球面調和関数 $Y_{JM}(\theta, \phi)$ の対応は次のようにして調べることができる。図2に示したように、ベクトルモデルでは角運動量を生じさせる回転面を角運動量ベクトルに対して垂直な円板で表す。回転子の位置を表すベクトル r と z 軸のなす角 θ は球面調和関数の引数である。回転面上での回転子の回転を表す方位角を γ とする。回転子はこの円板の外周上に一様分布していると考えてよい。このような回転子の分布確率の (θ, ϕ) 依存性を考える。分布確率は波動関数の絶対値の二乗に対応するので、

$$|Y_{JM}(\theta, \phi)|^2 = \left(\frac{d\gamma}{d\theta} \right) \frac{1}{2\pi^2 \sin \theta} \quad (1.54)$$

となる。式(1.29)からわかるように、球面調和関数の絶対値の二乗は ϕ 依存性がないので、ベクトルモデルの J の歳差運動にともなって回転面を表す円板が z 軸回りに回転することは、あえて考慮する必要はない。ここで二面角の公式を使うことにより

$$\cos \theta = \sin \theta_J \cos \gamma \quad (1.55)$$

の関係があるので、

$$|Y_{JM}(\theta, \phi)|^2 = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \theta_J - \cos^2 \theta}} \quad (1.56)$$

が得られる。ここで回転子の運動は円板内に制限されるので、 θ が取り得る値の範囲は $\sin^2 \theta_J - \cos^2 \theta > 0$ によって決まる。

図3に実際の $|Y_{JM}(\theta, \phi)|^2$ と式(1.56)で近似したものとを比較した。ベクトルモデルには量子力学的な振動

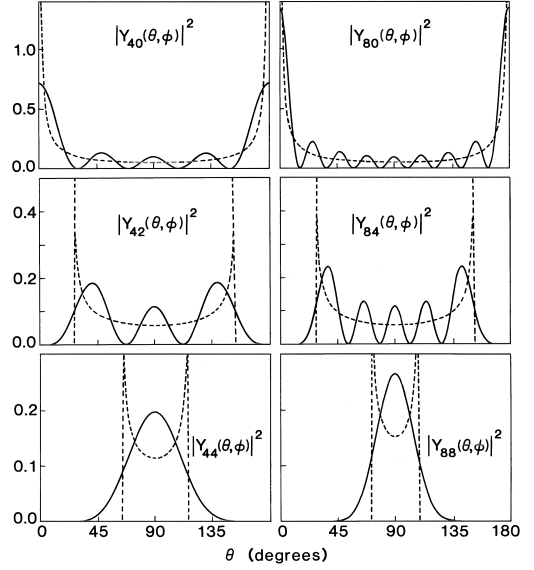


図 3: $|Y_{JM}(\theta, \phi)|^2$ の θ 依存性。式(1.54)のベクトルモデルと実際の球面調和関数の比較。文献[11]より。

は現れないが概形はかなり近い。すなわち球面調和関数の θ 依存性は図2で表した回転面の挙動に対応している。しかし M を決めたとときに、回転面は一つに定まらず J の歳差運動によって z 軸回りに軸対称に存在することになる。 $|M| \approx J$ では古典的な回転のイメージに近いものの、 $|M| \approx 0$ では古典的なイメージからのズレは大きい。このことについては後で第3章でふたたび取り上げる。

1.2 二つの角運動量の合成

この節では、前節で導いた角運動量の固有状態を量子力学的に合成すると、どのような角運動量状態ができるのかを見る。クレブシュ=ゴルダン係数またはそれに比例する $3j$ -記号が、角運動量合成における量子力学的な角運動量保存則を表す。

ある量子数の角運動量状態が、別の量子数の角運動量状態と何らかの相互作用をするとき、その相互作用は、それ自体が角運動量でなくても、その相互作用が持つ空間的な対称性と同一対称性の角運動量状態に比例するものとして扱うことができる。したがって相互作用によってある角運動量状態がどのように変化するかということも、その角運動量状態とそれに働く相互作用の空間対称性を代表する角運動量状態の合成の問題と等価になる。このことにより、光の電気双極子遷移による回転遷移の対称性について重要な関係が導かれる。

1.2.1 角運動量の合成の例 — 二電子系のスピン

角運動量の合成やクレプシュ=ゴルダン係数の抽象的な話に進む前に、角運動量の合成について非常に簡単な具体例として、二電子系のスピンの問題を見てみよう。なおここでは、具体例を先に見ることを主眼としたので、次の1.2.2項で述べる内容を前倒して使っているところもあるのをご承知おき頂きたい。

電子のスピンは $s = 1/2$ 、 $m_s = \pm 1/2$ であり、以下、便法にならって $|1/2 \ 1/2\rangle$ を α 、 $|1/2 \ -1/2\rangle$ を β と略記する。二つのスピン状態の組み合わせは、二個の電子各々について α または β の二通りあるので合計四通りであり、電子1を左側に電子2を右側に書くと、 $\alpha\alpha$ 、 $\alpha\beta$ 、 $\beta\alpha$ 、 $\beta\beta$ となる。

合成された状態の全スピン角運動量演算子は $S = s_1 + s_2$ と書けるので、全スピン角運動量の z 成分は $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ となり、上記の四通りについて各々1、0、0、-1となることは一目瞭然である。一方、全スピン角運動量の大きさの二乗 $S^2 = (s_1 + s_2)^2$ については、

$$S^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2s_{1z}s_{2z} + s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+} \quad (1.57)$$

であり、式(1.13)と(1.14)より、 s_+ が α に作用した場合と s_- が β に作用した場合にはゼロとなることに留意すれば、 $\alpha\alpha$ と $\beta\beta$ は S^2 の固有関数になっていて $S=1$ を与えるが、 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ はともに $\alpha\beta + \beta\alpha$ に変換されてしまい、 S^2 の固有関数になっていないことがわかる。しかし容易にわかるように、 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ は適当な線形結合をとることで S^2 の固有関数になり、 $S=0$ と1が得られる。

結果として、 $S=0$ すなわち一重項では $M_S=0$ のみが生じ

$$|0 \ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (1.58)$$

となり、 $S=1$ すなわち三重項では $M_S=0, \pm 1$ について

$$|1 \ 1\rangle = \alpha\alpha \quad (1.59)$$

$$|1 \ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (1.60)$$

$$|1 \ -1\rangle = \beta\beta \quad (1.61)$$

となる。すなわち合成前の四通りの角運動量状態が、多重度が1(一重項)の $S=0$ と多重度が3(三重項)の $S=1$ の合計四通りの合成角運動量状態に変換されたと見ることができる。ここに現れた1や $1/\sqrt{2}$ といった線形結合の係数が角運動量の結合の係数であり、次節で扱うクレプシュ=ゴルダン係数に他ならない。式(1.58)–(1.61)とは逆に、合成前の状態を合成後の状態書き表すと

$$\alpha\alpha = |1 \ 1\rangle \quad (1.62)$$

$$\alpha\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 \ 0\rangle + |0 \ 0\rangle) \quad (1.63)$$

$$\beta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 \ 0\rangle - |0 \ 0\rangle) \quad (1.64)$$

$$\beta\beta = |1 \ -1\rangle \quad (1.65)$$

となる。合成前の $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ が合成後の $S=0$ と1からなっており、 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ が S^2 の固有関数ではなかったことの意味がよくわかるであろう。

この他にも、化学でよく出てくる例として、炭素原子や酸素原子のような p^2 または p^4 の価電子の配置から生まれる電子状態の問題が挙げられる。この場合、いま取り上げた電子スピンの加えて $l_i = 1$ で $m_{l_i} = 0, \pm 1$ の p 電子の軌道角運動量を合成して、 ${}^3P_{2,1,0}$ 、 1D_2 、 1S_0 といった電子状態が作られる。これも角運動量の合成の問題であり、クレプシュ=ゴルダン係数によってその合成のされ方が決められる。等価な電子の交換に対するクレプシュ=ゴルダン係数の対称性から、三重項が $L=1$ の P 状態で、一重項が $L=0$ の S 状態と $L=2$ の D 状態となることが導かれる(文献[11]の111–116頁)。

1.2.2 角運動量の合成とクレプシュ=ゴルダン係数

前項では例を使って角運動量の合成について具体的に見てみたが、本項では一般的な定式を示す。二つの角運動量 J_1 と J_2 の和で表される全角運動量 J は古典的な場合と同様にベクトル和

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (1.66)$$

で表される。合成された J もまた角運動量を定義する交換関係である式(1.7)を

$$[J_x, J_y] = [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] = i\hbar J_z \quad (1.67)$$

のように満たしているので、量子力学的な角運動量演算子になっている。

この J_1 と J_2 から J への合成にかかわるのは、 J_1^2 と J_{1z} 、 J_2^2 と J_{2z} 、 J^2 と J_z の全部で6個の演算子である。もし角運動量が古典的なベクトルであれば、 J_1 と J_2 は xyz の三成分が確定するので、そのベクトル和も xyz 三成分が確定する。しかし量子力学的には、 J^2 は J_{1z} と J_{2z} の双方と可換でないので、可換な演算子の組み合わせは $\{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\}$ と $\{J^2, J_z\}$ の二通りで、各々4個の演算子しか含んでいない。すなわち、合成前と合成後の角運動量の大きさの二乗と z 成分の6個全てを同時には確定できない。

ここで前者の組み合わせ $\{J_1^2, J_{1z}, J_2^2, J_{2z}\}$ は、 J_1 と J_2 の双方の大きさの二乗とその z 成分という合成前の量が確定しているが、合成後の角運動量状態については何も確定していない。まさに合成前の状態 $|J_1 M_1, J_2 M_2\rangle$ を表している。逆に後者の組み合わせ $\{J^2, J_z\}$ は、合成前の J_1 と J_2 の双方の大きさの二乗に加えて合成後の角運動量状態 J の大きさとその z 成分が確定して

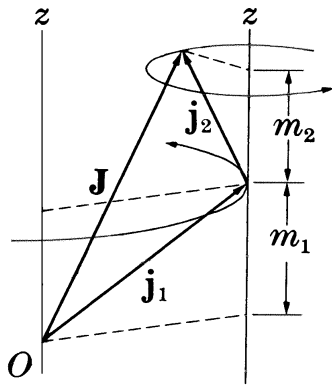


図 4: ベクトルモデルを使った角運動量合成の模式図。合成前の状態 $|J_1 M_1, J_2 M_2\rangle$ が確定しているとき、 J の長さが一通りには決まらない。 J_1 の矢先と J_2 の矢尻がつながるように書いたため、ベクトルモデルの歳差運動の z 軸を二本書き入れてある。文献 [9] より抜粋および改変。

るので、合成後の状態を表して $|J_1 J_2 J M\rangle$ と書ける（以後は $|J M\rangle$ と簡略化して書く）。合成後の状態が確定したかわりに、合成前の角運動量 J_1 と J_2 双方の z 成分の情報が失われている。

まず $|J_1 M_1, J_2 M_2\rangle$ について見てみると、合成前の二つの角運動量を z 成分まで特定すると、必然的に何通りか大きさの違う合成角運動量が同時に生まれ、そのどれか特定の値だけを取るようになることはできないということである。この状況は図 4 に示したように、 z 軸への射影 M_1 を保ちながら z 軸の回りを歳差運動する J_1 に、同じく z 軸への射影 M_2 を保ちながら z 軸の回りを歳差運動する J_2 を加えたことに対応する。ここで、 J_1 と J_2 のベクトル和 J は、 z 軸への射影 $M = M_1 + M_2$ を保ちながら z 軸の回りを歳差運動するが、その長さが一通りに決まらないことを図 4 は示している。

角運動量の合成は実は座標変換と同じで、合成前と合成後で状態の数は変わらない。合成前の $|J_1 M_1, J_2 M_2\rangle$ と合成後の $|J M\rangle$ はどちらも規格直交した完全系になっているから、合成前の状態は合成後の状態の線形結合で必ず書ける。規格直交した完全系 $|i\rangle$ を使えば、任意の関数 $|a\rangle$ が

$$|a\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|a\rangle = \sum_i a_i |i\rangle$$

と表せて、 $a_i = \langle i|a\rangle$ が展開係数となるから

$$|J_1 M_1, J_2 M_2\rangle = \sum_{J, M} \langle J M | J_1 M_1, J_2 M_2 \rangle |J M\rangle \quad (1.68)$$

と書ける。二つ以上の J の状態の線形結合という意味では、前項の式 (1.63) と (1.64) に対応している。前項や

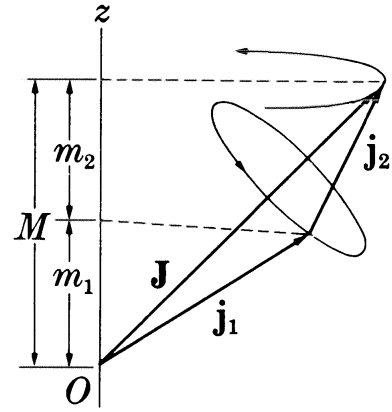


図 5: ベクトルモデルを使った角運動量合成の模式図。合成後の状態 $|J M\rangle$ が確定しているとき、 M を与える M_1 と M_2 の組み合わせが一通りには決まらない。文献 [9] より抜粋。

図 4 で既成事実として使ってしまったが、式 (1.77) に示すように $M = M_1 + M_2$ なので、式 (1.68) の M についての和は実質的には意味を持たない。

一方、これとは逆に合成角運動量状態を特定した $|J M\rangle$ では、それを構成する二つの角運動量 J_1 と J_2 について、個々の大きさとその z 成分の和は特定できても、その z 成分の和を与える M_1 と M_2 の組み合わせが必然的に複数寄与することになっている。図 5 に示したように、これは、 z 軸への射影 M を保ちながら z 軸のまわりを歳差運動する J に対して、さらにその J の回りを長さ $\sqrt{J_1(J_1+1)}$ と $\sqrt{J_2(J_2+1)}$ のベクトルが歳差運動していることに相当する。このとき J_1 と J_2 の z 軸への射影の和は M であるが、個々の射影の値は一定しない。こんどは合成後の状態を合成前の状態で書くと

$$|J M\rangle = \sum_{M_1, M_2} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J M \rangle |J_1 M_1, J_2 M_2\rangle \quad (1.69)$$

となり、前項の式 (1.58)–(1.61) に対応している。

式 (1.68) と (1.69) で出てきた展開係数はクレブシュ＝ゴルダン係数と呼ばれる。この他にベクトル結合係数、ウィグナー係数とも呼ばれる。表記法は様々あるので注意されたい。後で示すが、クレブシュ＝ゴルダン係数は実数となるので、

$$\langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J M \rangle \equiv \langle J M | J_1 M_1, J_2 M_2 \rangle \quad (1.70)$$

である。さらに $|J M\rangle$ と $|J_1 M_1, J_2 M_2\rangle$ の規格直交性から

$$\begin{aligned} \sum_{M_1, M_2} \langle J' M' | J_1 M_1, J_2 M_2 \rangle \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J M \rangle \\ = \delta_{J' J} \delta_{M' M} \end{aligned} \quad (1.71)$$

$$\sum_{J,M} \langle J_1 M_1', J_2 M_2' | JM \rangle \langle JM | J_1 M_1, J_2 M_2 \rangle = \delta_{M_1' M_1} \delta_{M_2' M_2} \quad (1.72)$$

となるので、クレプシュ=ゴルダン係数の行列はユニタリ行列である。

クレプシュ=ゴルダン係数がどういう役割をしているかを別な見方をしてみよう。式(1.57)と同様に

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+} \quad (1.73)$$

であるから、合成した角運動量の大きさの二乗を合成前の角運動量状態に作用すると

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |J_1 M_1, J_2 M_2\rangle &= \\ & [J_1(J_1+1) + J_2(J_2+1) + 2M_1 M_2] |J_1 M_1, J_2 M_2\rangle \\ & + \sqrt{[J_1(J_1+1) - M_1(M_1+1)][J_2(J_2+1) - M_2(M_2-1)]} \\ & \times |J_1 M_1+1, J_2 M_2-1\rangle \\ & + \sqrt{[J_1(J_1+1) - M_1(M_1-1)][J_2(J_2+1) - M_2(M_2+1)]} \\ & \times |J_1 M_1-1, J_2 M_2+1\rangle \end{aligned} \quad (1.74)$$

のように、 $J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+}$ の作用によって $M = M_1 + M_2$ を一定に保って M_1 と M_2 の値が1ずつ上下にずれた状態が現れる。二電子系のスピンの例でも見たように、これをうまく線形結合をとって

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |JM\rangle &= \\ J(J+1) \sum_{M_1, M_2} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | JM \rangle |J_1 M_1, J_2 M_2\rangle \end{aligned} \quad (1.75)$$

の形にするのがクレプシュ=ゴルダン係数の役割である。つまり、角運動量の合成に当って量子力学的な角運動量保存則を満たす条件を与えている。

二つの角運動量 J_1 と J_2 を合成して得られる全角運動量 J の大きさと z 成分には制限があり、

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2 \quad (1.76)$$

$$M = M_1 + M_2 \quad (1.77)$$

である。式(1.76)は、合成前の $(2J_1+1)(2J_2+1)$ 通りの状態が合成後に保存するように $2J+1$ の多重度を取り得る範囲を決めることで求められる。式(1.77)は、これまでに前項のスピンの角運動量の合成や図4ならびに図5で当然のように使ったが、式(1.69)に $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ を作用させればすぐに得られる。

式(1.69)に $J_{\pm} = J_{1\pm} + J_{2\pm}$ を作用させ、両辺の対応する $|J_1 M_1, J_2 M_2\rangle$ の係数が等しくなることに着目すると、クレプシュ=ゴルダン係数間の漸化式が実数を係数とした形で得られる。この関係と、 $\langle J_1 J_1, J_2 J - J_1 | JJ \rangle$ を正の実数に取るという約束から、クレプシュ=ゴルダン係数が全て実数となるように決められることがわ

かる。ラカーによってクレプシュ=ゴルダン係数の一般式が次のように与えられている。

$$\begin{aligned} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle &= \\ \delta_{M_1+M_2, M_3} & \left[\frac{(2J_3+1)(s-2J_3)!(s-2J_2)!(s-2J_1)!}{(s+1)!} \right. \\ & \times (J_1+M_1)!(J_1-M_1)!(J_2+M_2)!(J_2-M_2)! \\ & \times (J_3+M_3)!(J_3-M_3)! \left. \right]^{1/2} \\ & \times \sum_{\nu} \left[\frac{(-1)^{\nu}}{(J_1+J_2-J_3-\nu)!(J_1-M_1-\nu)!(J_2+M_2-\nu)!} \right. \\ & \times \left. \frac{1}{(J_3-J_2+M_1+\nu)!(J_3-J_1-M_2+\nu)!\nu!} \right] \end{aligned} \quad (1.78)$$

ここで $s = J_1 + J_2 + J_3$ であり、 ν はどの階乗の引数も負にならない範囲で全ての整数値を取る。 $|J_1 J_1, J_2 J_2\rangle$ から作られる $|JM\rangle$ は $|J_1+J_2, J_1+J_2\rangle$ の一通りしかないので

$$\langle J_1 J_1, J_2 J_2 | J_1+J_2, J_1+J_2 \rangle = 1 \quad (1.79)$$

のようにクレプシュ=ゴルダン係数はすぐに決まる。ここで上に述べた約束に従い符号は正に取る。

クレプシュ=ゴルダン係数の引数の交換や符号の反転に関する対称性は式(1.78)から

$$\langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle = (-1)^{J_1+J_2-J_3} \langle J_1 - M_1, J_2 - M_2 | J_3 - M_3 \rangle \quad (1.80)$$

$$= (-1)^{J_1+J_2-J_3} \langle J_2 M_2, J_1 M_1 | J_3 M_3 \rangle \quad (1.81)$$

$$= (-1)^{J_1-M_1} \sqrt{\frac{2J_3+1}{2J_2+1}} \langle J_1 M_1, J_3 - M_3 | J_2 - M_2 \rangle \quad (1.82)$$

のように導かれる。ここで常に $M_3 = M_1 + M_2$ である。式(1.80)–(1.82)を組み合わせればクレプシュ=ゴルダン係数の引数の位置や符号の変更に対して、正しい符号と係数が決められる。式(1.80)–(1.82)から、クレプシュ=ゴルダン係数の引数が特別な組み合わせの場合に正確にゼロになることが導かれる。 $2J+J'$ が奇数の場合に

$$\langle JM, JM | J' 2M \rangle = 0 \quad (1.83)$$

となり、 $J_1 + J_2 + J_3$ が奇数の場合に

$$\langle J_1 0, J_2 0 | J_3 0 \rangle = 0 \quad (1.84)$$

である。これらは非常に重宝する関係で、たとえば $\langle 10, 10 | k0 \rangle$ が $k=0$ と 2 の場合にゼロでなく、 $k=1$ の場合にゼロであるということは、直線偏光の双極子遷移で生み出される異方性がどのようなものになるかに関係している。

1.2.3 回転準位間の遷移とクレプシュ=ゴルダン係数

角運動量の復習の話が続いたが、回転準位間の光遷移についてクレプシュ=ゴルダン係数から得られる立体的な情報について述べる。光遷移では、光の振動電場と始状態が相互作用して作られる摂動状態に終状態の成分がどれだけ含まれるかで遷移強度が決まる。ここでは純回転遷移ならびに振動遷移または電子遷移に伴う回転遷移について、光の電場による双極子遷移を考える。

回転状態は (θ, ϕ) の極座標の角度で表される空間における配向の関数であるから、双極子遷移を起こす光の振動電場についても、これの空間における配向の性質に対応する角運動量状態として扱うことができる。電気双極子遷移の振動電場はスカラーでもテンソルでもなく、 xyz の三成分で表されるベクトルである。1.1.3項でも見たように、光子の角運動量を1とすれば、そのベクトルとしての空間での変換の性質が満たされる。

さらに電場の振動面が単一平面内に限られる直線偏光（または平面偏光とも言う）の場合、その振動方向を z 軸にとると都合が良い。そうすると、式(1.32)より $|1\ 0\rangle \propto z$ であることから、この直線偏光の電場の空間対称性は、角運動量状態 $|1\ 0\rangle$ と等価になる。すなわち電気双極子遷移の電場の振動方向と角運動量状態 $|1\ 0\rangle$ の確率分布が一致する形になっている。光と分子の相互作用において、分子は光がどちらの方向から来たかということは関知せず、直線偏光の電場の振動方向と分子の遷移モーメントがなす角度で相互作用の強さが決まる。このとき電場の振動方向の軸回りについて相互作用は等方的であり、 z 軸回りに円筒対称な $|1\ 0\rangle$ はこの軸対称性に対応している。

双極子遷移に関係する回転角運動量の状態についても、量子化の z 軸をこの直線偏光の電場の振動方向と共通に取って始状態を $|JM\rangle$ 、終状態を $|J'M'\rangle$ と表す。以上より、 $|JM\rangle$ から $|J'M'\rangle$ への双極子遷移の強度 $S_{JM,J'M'}$ は、 $|JM, 10\rangle$ から合成される $|J'M'\rangle$ の確率の大きさに比例する。クレプシュ=ゴルダン係数を用いると、この遷移強度は

$$S_{JM,J'M'} \propto |\langle JM, 10 | J'M' \rangle|^2 \quad (1.85)$$

と書ける。光子の角運動量が1であることから、式(1.76)より一光子の双極子遷移において $\Delta J = J' - J = 0$ または ± 1 であることがわかる。また式(1.77)より、 $M' = M$ である。

ここで、回転準位間の双極子遷移強度に関わるクレプシュ=ゴルダン係数 $\langle JM, 10 | J'M' \rangle$ を具体的に書

表 1: 回転遷移の遷移モーメントと角運動量ベクトルの関係

回転遷移	遷移モーメントと角運動量
P, R 枝	$\mu \perp \mathbf{J}$
Q 枝	$\mu \parallel \mathbf{J}$

くと

$$\langle JM, 10 | J-1\ M \rangle = -\sqrt{\frac{J^2 - M^2}{J(2J+1)}} \quad (1.86)$$

$$\langle JM, 10 | JM \rangle = \sqrt{\frac{M^2}{J(J+1)}} \quad (1.87)$$

$$\langle JM, 10 | J+1\ M \rangle = \sqrt{\frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)(2J+1)}} \quad (1.88)$$

となっている。 M 依存性に注目すると、式(1.86)の P 枝 ($\Delta J = -1$) と式(1.88)の R 枝 ($\Delta J = +1$) は $|M|$ が小さいほど遷移強度が強く、式(1.87)の Q 枝 ($\Delta J = 0$) は逆に $|M|$ が大きいほど遷移強度が強いことがわかる。

球面調和関数について1.1.3項で見たように、量子化軸への回転角運動量の射影である $|M|$ が大きい状態とは、回転角運動量のベクトルが量子化軸に平行で、回転面が量子化軸に垂直な場合に相当する。逆に $|M|$ が小さい状態は角運動量ベクトルが量子化軸に垂直で、回転面が量子化軸を含む場合に相当する。

遷移強度の大きさは、古典的に考えれば、電場の振動方向 ϵ と遷移モーメント μ の内積の二乗に比例する。量子化軸が ϵ と一致していることから、表1に示したように、 $|M|$ が大きい方が遷移しやすい Q 枝は遷移モーメントと回転角運動量 \mathbf{J} が平行、 $|M|$ が小さいほど遷移しやすい P 枝と R 枝は遷移モーメントと \mathbf{J} が垂直になっていると考えることができる。このことは、光の偏光方向である z 軸と角運動量ベクトルのなす角を θ_J とすれば、1.1.6項のベクトルモデルにおける式(1.51)の $\cos \theta_J = M/\sqrt{J(J+1)}$ より、式(1.87)の二乗に比例する Q 枝の遷移確率が $\cos^2 \theta_J$ となり、式(1.86)と式(1.88)の二乗におのおの比例する P 枝と R 枝の遷移確率は J が大きければ $(1 - \cos^2 \theta_J)/2 = (\sin^2 \theta_J)/2$ とみなせることからもわかるであろう。

ここで示したように、回転遷移の遷移確率が光の偏光方向と分子の回転面の角度に依存しているということは、化学反応の立体的な動力学を研究する戦略において二つの重要な示唆を与える。

一つには、回転遷移を選択して分子を直線偏光した光で励起することで、実験室系においてこの分子の回転角運動量ベクトルの方向を規定できる。したがって、この分子と反応する原子または分子が、回転の面内と

面外から衝突する際の反応性の違いを調べることが可能となる。

もう一つは、反応で生成した分子の回転面が、何らかの理由で実験室系において等方的でない場合に、その異方性が検出できることである。例えば、回転面が地面と平行な分子が、地面と垂直な回転面の分子よりも多く生成したとする。これは $|M|$ が大きい状態、すなわち回転角運動量 J が天地方向を向いている分子の分布が多い場合である。このような異方性を持つ分子を検出するレーザー光の直線偏光がやはり天地方向にある場合、表1からわかるように、回転角運動量の分布が等方的な場合とくらべて、 Q 枝の遷移が強くなるのに対して P 枝や R 枝の遷移は弱くなる。これとは逆に検出光の直線偏光が水平方向ならば、等分布にくらべて Q 枝は弱くなり P 枝と R 枝は強くなる。すなわち同じ直線偏光で異なる回転遷移の強度を比べるか、同じ回転遷移で直線偏光の方向を変えた強度を比べると、こうした回転角運動量の分布の異方性を検出できるのである。このことを定量的に扱う方法が本稿の大きな部分を占めている。また、どうするとそうした異方的な分布が生じるかについても後で述べる。

ここで一つ注意をしておく、式(1.86)–(1.88)だけでは回転遷移の遷移強度を完全には表していない。例えば角運動量の空間分布が等方的であれば、式(1.86)–(1.88)は M 副準位について和を取ると、

$$\sum_{M=-J}^J |\langle JM, 10 | J'M \rangle|^2 = \frac{1}{3} (2J' + 1) \quad (1.89)$$

となり、 P 、 Q 、 R 枝の強度比は $2J-1$ 、 $2J+1$ 、 $2J+3$ となるが、これは実際の強度比を表してはいない。さらに分子座標で見た遷移強度の因子を掛けねばならない。これは、ある回転状態から別な回転状態へ遷移しやすいかどうかは、分子自身の問題であり、分子が空間のどちらを向いているかということには本来は依存しないからである。しかし、光励起に直線偏光を使うと空間は等方的でなくなるため、この偏光方向に対して特定の配向にある分子の遷移が有利になるので、空間のどちらを向いて回転しているか、すなわち M にも遷移強度が依存してくる。式(1.86)–(1.88)は、この後者の M 依存性の部分だけを表しているのである。このことについては後で2.5節の回転線の遷移強度で取り上げる。

1.2.4 $3j$ -記号

クレブシュ=ゴルダン係数は角運動量の合成の確率振幅という意味ではわかりやすいのだが、式(1.82)にあるように引数の交換の対称性があまりよくない。クレブシュ=ゴルダン係数に比例し、この点を改良した

のがウィグナーの $3j$ -記号である。クレブシュ=ゴルダン係数と $3j$ -記号は

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \\ & \equiv \frac{(-1)^{J_1-J_2-M_3}}{\sqrt{2J_3+1}} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 - M_3 \rangle \quad (1.90) \\ & \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle \\ & \equiv (-1)^{J_1-J_2+M_3} \sqrt{2J_3+1} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & -M_3 \end{pmatrix} \quad (1.91) \end{aligned}$$

の関係で結ばれる。式(1.90)の左辺のように $3j$ -記号を書いた場合、 $M_1+M_2+M_3=0$ であり、クレブシュ=ゴルダン係数とは M_3 の符号が異なるので注意が必要である。 $3j$ -記号の列の交換は偶置換では値を変えず、奇置換では $(-1)^{J_1+J_2+J_3}$ 倍される。また M の符号を全て反転させた場合も $(-1)^{J_1+J_2+J_3}$ 倍される。クレブシュ=ゴルダン係数の規格直交性を表す式(1.71)と(1.72)から、 $3j$ -記号の直交関係が $(2J_3+1)^{-1}$ を与えることは式(1.90)より明らかであろう。

この時点では、 $3j$ -記号を導入することの利点はあまり感じられないと思うが、二つと言わず、三つや四つの角運動量を合成する場合、またはこれと等価な問題として複数のクレブシュ=ゴルダン係数ないし $3j$ -記号の積を取り扱う場合には、 $3j$ -記号を用いる方が便利になってくる。これは、こうした三つ以上の角運動量の合成を表す際には、計算の都合で引数の位置の交換を頻繁に行なうので、引数の交換の対称性が良い $3j$ -記号、さらにその親玉である $6j$ -記号や $9j$ -記号を使う方が圧倒的に便利になる。

1.3 回転による角運動量の変換

空間的に異方性を持つ角度分布の測定について定式化するためには、物理量の回転に対する変換法則の理解が重要である。ここでは回転操作によって角運動量状態がどのように変換されるかを回転行列を導入して定式化する。

1.3.1 オイラー角

三次元空間における角度を指定するには、極角 θ と方位角 ϕ の二つの角度があれば任意の方向を向いたベクトルが表せる。しかし物体の回転を表すには、これにもう一つの方位角 χ を加える必要がある。ここまで空間固定の座標軸を表すのに xyz という表記を使ったきたが、ここからは、空間固定座標は XYZ 、分子固定座標は xyz で表すことにする。空間固定座標は文字通り空間に固定して動かない座標軸であり、分子固定座標は分子や回転体に貼り付いて分子の回転に合わせて空間の固定座標の中での配向を変える座標系である。

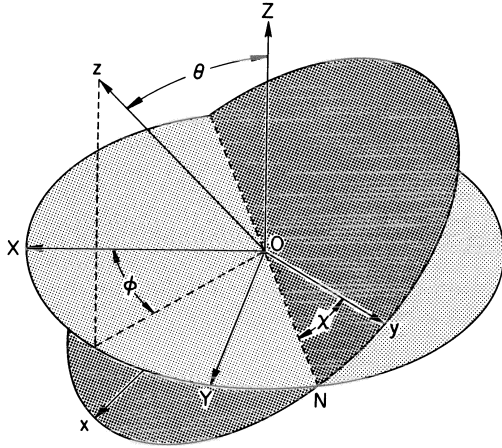


図 6: オイラー角 (ϕ, θ, χ) による物体の回転の記述。空間固定座標系 XYZ に対して分子に固定した座標系 xyz の能動的な回転を表す。文献[11]より。

まず最初に空間固定の XYZ 座標に回転体の xyz 座標を一致させよう。この回転体が空間固定座標 XYZ 系に対して取る配向として、回転体に固定した座標 xyz 系の z 軸の配向は、いま述べたように通常の極座標表示と同様に極角 θ と方位角 ϕ を使って表す。さらにこの z 軸回りの x 軸と y 軸の配向の自由度がある。これを決めるために空間固定座標に対して (ϕ, θ) で指定される z 軸を動かさずに、 z 軸回りに回転体が回転する角度をもう一つの方位角 χ を使って表す。これら三つの角度 (ϕ, θ, χ) を合わせてオイラー角と呼ぶ。

通常の極座標表示では Z 軸となす角 θ の役割が重要であり、球面調和関数の引数も $Y_{lm}(\theta, \phi)$ のように θ を先に書くが、オイラー角で表される回転操作は $R(\phi, \theta, \chi)$ のように ϕ を先に書く。これはオイラー角によって回転を記述する際の、回転操作を施す順番が次のように決まっているからである。

1. Z 軸回りの ϕ 回転
2. N 軸回りの θ 回転
3. z 軸回りの χ 回転

この三つの回転操作を図 6 に示した。 N 軸とは、最初の Z 軸回りの ϕ 回転によって y 軸が移った新たな y 軸のことである。なおオイラー角 (ϕ, θ, χ) は、少し前の流儀では (α, β, γ) と書くことが多い。

オイラー角 (ϕ, θ, χ) の回転を演算子として扱ってみよう。1.1.3 項の式 (1.28) で示したように $J_Z = -i\partial/\partial\phi$ であったが、これを一般化して n 軸回りの角度 a の回転操作に対応する演算子は

$$R_n(a) = e^{-iaJ_n} \quad (1.92)$$

と書ける。これは回転操作による状態の変化を

$$\begin{aligned} R_n(a)|\psi_0\rangle &= |\psi'\rangle \\ &= |\psi_0\rangle + (-a)\frac{\partial}{\partial a}|\psi_0\rangle + \frac{(-a)^2}{2!}\frac{\partial^2}{\partial a^2}|\psi_0\rangle + \dots \quad (1.93) \end{aligned}$$

のようにテーラー展開できることから理解できるであろう。したがってオイラー角の回転による引き続く三つの回転操作に対応する演算子は

$$R(\phi, \theta, \chi) = e^{-i\chi J_z} e^{-i\theta J_N} e^{-i\phi J_Z} \quad (1.94)$$

となる。これは空間固定系の Z 軸回りの回転操作と分子固定系の z 軸回りの回転操作という異なる座標系の回転操作を含んでいるので非常に扱いにくい。ここで N 軸回りの θ 回転は、

$$e^{-i\theta J_N} = e^{-i\phi J_Z} e^{-i\theta J_Y} e^{i\phi J_Z} \quad (1.95)$$

のように、 Z 軸回りの $-\phi$ 回転で N 軸を Y 軸に戻して、そこで θ 回転してから Z 軸回りの ϕ 回転をした操作と同じ結果をもたらす。このことを繰り返し使うと、式 (1.94) は最終的に

$$R(\phi, \theta, \chi) = e^{-i\phi J_Z} e^{-i\theta J_Y} e^{-i\chi J_Z} \quad (1.96)$$

のように書換えられる。つまり、オイラー角の三つの回転操作は

1. Z 軸回りの χ 回転
2. Y 軸回りの θ 回転
3. Z 軸回りの ϕ 回転

という一連の操作と等価になる。これは、回転操作が全て空間固定座標系 XYZ 軸回りの回転操作だけに書換えられたという点で、式 (1.94) とは比べものにならないほど便利な表現である。ただし、このとき Z 軸回りに ϕ 回転と χ 回転させる順が先ほどとは逆になって (χ, θ, ϕ) となっていることに注意が必要である。

1.3.2 回転行列

量子力学的な回転子が面調和関数 $Y_{JM}(\theta, \phi)$ で表される固有状態にあるとする。ここでこの回転子に (ϕ, θ, χ) の回転操作を施す。回転操作に対して不動の空間固定座標 XYZ 系から見て、この回転操作が施された波動関数を記述しようとしたとき、任意の回転操作に対して単一の球面調和関数で記述される保証は全くない。例えば、 $Y_{11}(\theta, \phi)$ にオイラー角 $(\phi, \theta, \chi) = (0, \pi/2, 0)$ の回転を施したときに、 $\theta = \pi/2$ だから単純に $M = 1$ が 90 度倒れて $M = 0$ になって、 $Y_{10}(\theta, \phi)$ に変換されるわけではない。これは式 (1.32) と (1.33) をよく検討すれば明らか

である。この場合、正確には Y_{11} は、 $Y_{11}/2 + Y_{10}/\sqrt{2} + Y_{1-1}/2$ に変換される。それでは角運動量の固有状態となっている物体をオイラー角で記述されるように回転させると、その状態は一般的にどのように記述されるのであろうか。

角運動量の大きさの二乗は空間の配向によらないので、角運動量の固有状態にオイラー角の回転操作 $\mathbf{R}(\phi, \theta, \chi)$ を施した結果は次のように、もとの固有状態と同じ J を持つ固有状態の線形結合で表される。

$$\mathbf{R}(\phi, \theta, \chi)|JM\rangle = \sum_{M'} D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)|JM'\rangle \quad (1.97)$$

この $D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)$ は、オイラー角 (ϕ, θ, χ) の回転操作によって、 $|JM\rangle$ が $|JM'\rangle$ の線形結合で表される係数を表し、回転行列またはウイグナーの D 関数と呼ぶ。

式 (1.96) の回転操作 $\mathbf{R}(\phi, \theta, \chi)$ の演算子の表現から

$$D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi) = \langle JM'|\mathbf{R}(\phi, \theta, \chi)|JM\rangle = e^{-i\phi M'} d_{M'M}^J(\theta) e^{-i\chi M} \quad (1.98)$$

$$d_{M'M}^J(\theta) = \langle JM'|e^{-i\theta J_y}|JM\rangle \quad (1.99)$$

のように回転行列の表式が得られる。

ここでは、オイラー角 (ϕ, θ, χ) の回転で物体が動き、その結果を不動の空間固定座標で記述し直すという説明をしたが、これは能動的な回転の方式である。これとは逆に、物体は不動のまま、座標がオイラー角 (ϕ, θ, χ) の回転で動くと考えても、式 (1.97) と同様の関係が得られる。つまりある座標系で見て $|JM\rangle$ であった関数を、オイラー角 (ϕ, θ, χ) 動いた別の座標系から見てどう記述されるかという問題になる。これは受動的な回転の方式であるが、回転の角度の符号が能動的な場合と反対になる。これは物体を Z 軸回りに θ 回転させることは、座標軸を Z 軸回りに $-\theta$ 回転させることと等価なためである。この能動回転と受動回転の定義の混乱や誤りのある成書も世の中にはあるので注意を要する。能動回転の方式を取っているのは Messiah[6]、Rose[8]、Brink と Sachler[9]、Varshalovich、Moskalev と Khersonskii[10]、Zare[11] で、受動回転の方式を取っているのは Landau と Lifschitz[5]、Edmonds[7] である。両方の定義を比較して書いてある成書はないが、Bouten が双方の方式の混乱の問題について、その時点での成書に見られる間違いと、どう考えるべきかを正しく指摘している [14]。

受動回転の場合、オイラー角による三つの回転操作は

1. z 軸回りの ϕ 回転
2. y 軸回りの θ 回転
3. z 軸回りの χ 回転

となる。回転は全て分子固定系座標 xyz について定義されており、各回転毎に xyz 軸の空間固定系での配向

は変わっていく。これに対応する演算子は

$$\mathbf{R}(\phi, \theta, \chi) = e^{i\chi J_z} e^{i\theta J_y} e^{i\phi J_z} \quad (1.100)$$

である。受動回転では、上で述べたように、式 (1.96) の能動回転とは回転の角度の符号が逆になっている。式 (1.100) から得られる回転行列は

$$D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi) = \langle JM'|\mathbf{R}(\phi, \theta, \chi)|JM\rangle = e^{i\chi M'} d_{M'M}^J(\theta) e^{i\phi M} \quad (1.101)$$

$$d_{M'M}^J(\theta) = \langle JM'|e^{i\theta J_y}|JM\rangle \quad (1.102)$$

となる。 $D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)$ や $d_{M'M}^J(\theta)$ は、能動回転か受動回転かを区別せずにかくので、見た目だけではどちらの定義かわからない。能動回転か受動回転かによって、次項で述べる回転行列の性質のうちいくつかのものに位相因子の分だけ違いが出るので、注意が必要である。どちらの流儀を使っても正しい答えは得られるが、そのためには、一貫してその流儀を通し、使っている流儀に応じてオイラー角の符号を正しく扱わなければならない。実際には受動回転の定義の方が便利なが多いように感じるが、最近の関連分野の論文では能動回転を使っている例が多いので、本稿でも取りあえずそれに合わせて能動回転の定義の回転行列を使う。

なお、能動回転と受動回転の問題で典型的な誤りは、能動回転の場合に三つオイラー角 (ϕ, θ, χ) の回転操作の順番を (χ, θ, ϕ) に変えることで全ての回転操作が空間固定座標のものになったのと同様に、受動回転の場合にも分子固定座標で (χ, θ, ϕ) の逆順で回せるものと解釈してしまうことである。この誤りを犯すと $D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)$ の行列要素の位相が狂う。有名な本では Lefebvre-Brion と Field は、大勢に影響ないようだが、この誤った解釈の式を載せている [15]。

能動回転 (A) と受動回転 (P) の場合の回転行列は次の関係にある。

$${}^A D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi) = {}^P D_{M'M}^J(-\chi, -\theta, -\phi) = {}^P D_{MM'}^{J*}(\phi, \theta, \chi) \quad (1.103)$$

$${}^A d_{M'M}^J(\theta) = (-1)^{M'-M} {}^P d_{M'M}^J(\theta) \quad (1.104)$$

ここで能動回転、受動回転を問わず、

$$D_{M'M}^{J*}(\phi, \theta, \chi) = (-1)^{M'-M} D_{-M'-M}^J(\phi, \theta, \chi) \quad (1.105)$$

であることを使った。式 (1.105) を導くには $d_{M'M}^J(\theta)$ のあらわな式が必要だがここでは省略する。

1.3.3 回転行列の性質

回転行列の対称性などの性質に関しては多くの式が導かれるが、ここでは全てを網羅はしない。まず回転

行列はユニタリ行列である。

$$\sum_{M'} [D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)]^* D_{M'N}^J(\phi, \theta, \chi) = \delta_{MN} \quad (1.106)$$

$$\sum_M [D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)]^* D_{N'M}^J(\phi, \theta, \chi) = \delta_{M'N'} \quad (1.107)$$

ここでは、以降に参照することになる重要な式を掲げておく。回転行列は整数の角運動量の特別な場合に、球面調和関数やルジャンドル多項式と結び付けられる。

$$D_{M0}^L(\phi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} Y_{LM}^*(\theta, \phi) \quad (1.108)$$

$$D_{0M}^L(\phi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} Y_{L,-M}(\theta, \chi) \quad (1.109)$$

$$D_{00}^L(\phi, \theta, \chi) = P_L(\cos \theta) \quad (1.110)$$

ここで式(1.108)と(1.109)は能動回転の場合のものであり、受動回転の場合は ϕ と χ 、 M と $-M$ が双方の式で交換するので要注意である。余談だが文献[7]の初版は能動回転と受動回転の混乱がひどく、版を重ねて訂正が行われているが、式(1.108)と(1.109)については未だに間違っただけである。

この他に重要な関係としてクレブシュ=ゴルダン級数

$$\begin{aligned} & D_{M_1 M_1}^{J_1}(R) D_{M_2 M_2}^{J_2}(R) \\ &= \sum_{J_3} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle \langle J_1 M_1', J_2 M_2' | J_3 M_3' \rangle \\ & \quad \times D_{M_3 M_3}^{J_3}(R) \end{aligned} \quad (1.111)$$

がある。これは式(1.68)の両辺に回転操作 $\mathbf{R} = (\phi, \theta, \chi)$ を施し、式(1.97)を $|J_1 M_1\rangle$ 、 $|J_2 M_2\rangle$ 、 $|J_3 M_3\rangle$ の全てに適用し、両辺に $\langle J_1 M_1 | \langle J_2 M_2 |$ を作用させれば得られる。また式(1.69)から出発すれば同様に逆クレブシュ=ゴルダン級数

$$\begin{aligned} & D_{M_3 M_3}^{J_3}(R) \\ &= \sum_{J_3} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle \langle J_1 M_1', J_2 M_2' | J_3 M_3' \rangle \\ & \quad \times D_{M_1 M_1}^{J_1}(R) D_{M_2 M_2}^{J_2}(R) \end{aligned} \quad (1.112)$$

が得られる。式(1.111)を使うことで、二つの回転行列の積の立体角 $d\Omega = d\phi \sin \theta d\theta d\chi$ による全空間積分が求められる。

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\chi D_{M_1 M_1}^{J_1*}(\phi, \theta, \chi) D_{M_2 M_2}^{J_2}(\phi, \theta, \chi) \\ &= \frac{8\pi^2}{2J_1+1} \delta_{J_1 J_2} \delta_{M_1 M_2} \delta_{M_1 M_2} \end{aligned} \quad (1.113)$$

のように回転行列の直交性が得られる。式(1.111)と(1.113)を使って、三つの回転行列の積の積分が次のように求められる。

$$\int D_{M_3 M_3}^{J_3*}(R) D_{M_2 M_2}^{J_2}(R) D_{M_1 M_1}^{J_1}(R) d\Omega$$

$$= \frac{8\pi^2}{2J_3+1} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle \langle J_1 M_1', J_2 M_2' | J_3 M_3' \rangle \quad (1.114)$$

この結果は後の2.5節で使う。

第2章 光分解生成物の散乱角度分布と回転角運動量分布の異方性

ビームの衝突や偏光励起のように空間の等方性を破る条件の下で起こした反応では、反応後の分子の散乱方向やその角運動量の角度分布は何らかの異方性を示す。分子レベルでのこうした問題は、光分解で生成した電子励起状態原子からの発光のドップラー線形への影響を指摘したZareとHerschbach[16]の先駆的な論文を皮切りに、散乱方向と回転角運動量の双方についてまとめたBersohnとLin[17]による「古典」とも言える総説など1960年代から取り上げられている。最近では、その後の研究の進展も含めて、Orr-EwingとZare[18]やGordonとHall[19]によって総説が書かれている。

本章では、化学反応の立体的な動力学研究の基本として、まず双極子遷移で光励起された分子の解離生成物の飛散方向の角度分布について説明する。この場合に角度分布の異方性がルジャンドルの二次の多項式のみで表されることが示される。この結果は、双極子遷移に由来して作り出される空間的な異方性について一般的に適用できるので、角運動量の異方性や双極子遷移による光解離を利用した二分子反応を取り扱う際の重要な出発点となる。ついで角運動量分布の異方性について、ルジャンドル多項式型の展開による基本的な事項を説明し、その異方性が直線偏光を使った光遷移によってどのようにして検出可能となるのかを古典的なモデルも交えて多少ていねいに説明する。

2.1 光分解生成物の角度分布の定式

光励起によって分子が解離して生じた分解片の飛散方向の角度分布について考えよう。直線偏光による光励起では、遷移モーメントがこの偏光方向に平行な分子ほどよく光を吸収して解離する。したがって励起光の偏光方向が実験室系で規定される場合は、光励起された分子が解離しはじめるまでに全く等方的な配向を取らない限り、解離生成物の飛散方向の空間分布には何らかの異方性が残る。本節ではこの角度分布を定式化し、異方性パラメータ β を使って書かれるよく知られた角度分布の式を導出する。ここでの取り扱いとは文献[11]の120–122頁および文献[12]の56–59頁に従い、一般的な場合について導出を行なう。以下、空間固定系の座標を大文字の XYZ で表し、分子固定系の座標を小文字の xyz で表す。

まず光励起の過程について考える。光吸収の確率は古典的に取り扱って、直線偏光の電場の振動方向 ϵ と遷移モーメント μ との内積の二乗 $|\epsilon \cdot \mu|^2$ に比例するものとする。ここで、光の電場ベクトル ϵ の方向を空間固定系の Z 軸に取り、解離する分子の遷移モーメント μ を分子固定系の z 軸に取って、この分子固定系座標の空間固定系から見た配向を 1.3.1 項で導入したオイラー角 (ϕ, θ, χ) を使って表すと、 Z と z のなす角は θ となるので、吸収確率は $\cos^2 \theta$ に比例する。角度の変数として θ だけでなく、分子の配向を表すオイラー角の ϕ と χ を残した形で、この $\cos^2 \theta$ に比例する吸収確率を表すと、

$$\begin{aligned} P_{\text{abs}}(\phi, \theta, \chi) &= \frac{3}{8\pi^2} \cos^2 \theta = \frac{1}{8\pi^2} [1 + 2P_2(\cos \theta)] \\ &= \frac{1}{8\pi^2} [D_{00}^0(\phi, \theta, \chi) + 2D_{00}^2(\phi, \theta, \chi)] \quad (2.1) \end{aligned}$$

と書ける。このように ϕ と χ を残して、後の計算のため、ルジャンドルの二次の多項式 $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ と式 (1.110) を用いて回転行列の表示に書き換えた。因子 $3/8\pi^2$ は、 $P_{\text{abs}}(\phi, \theta, \chi)$ の規格化の積分を

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\chi P_{\text{abs}}(\phi, \theta, \chi) = 1 \quad (2.2)$$

のように三つのオイラー角 (ϕ, θ, χ) に対して行なうことで出てくる。

つぎに光吸収後に解離した生成物の角度分布を考える。光解離する分子は式 (2.1) の確率で分布していることになるが、解離光の電場は解離する分子のエネルギー準位に影響を与えるほど強くなく空間は等方的と見なせるので、分子固定系での生成物の角度分布は、オイラー角 (ϕ, θ, χ) で指定される空間固定系での分子の配向によらず一定であると考えてよい。このように、分子固定系での生成物の角度分布を、空間固定座標での分子の配向には依存せず共通に表す関数を $f(\theta_m, \phi_m)$ とおく。

この生成物の角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ は、分子固定座標の遷移モーメント μ すなわち z 軸を基準に測ったものであるが、その定義には少し注意を要する。あとで詳しく触れるが、光解離生成物の角度分布の異方性を決める要素は大きく別けて二つあり、一つは分子固定系での遷移モーメント方向と解離片の飛散方向の角度関係で、もう一つは解離までの間の親分子の回転の影響である。通常、分子固定系の z 軸と言う場合には、 z 軸は分子の回転とともに空間固定座標系での位置を変えていく。分子の回転とともに動いていくこの z 軸を基準にして分子固定系での生成物の角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ を定義してしまうと、異方性を決める上記二つの要因のうち分子固定系での遷移モーメントに対する飛散方向だけが角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ に含まれ、分子回転の寄与は

含まれない。そのため分子回転による異方性の低下を表すパラメータを別に導入する必要が生じる。しかし、空間固定系での角度分布自体からは、分子固定系での飛散方向と分子固定系自体の回転のどちらの要因がどれだけ利いて異方性が決まっているのかはわからないので、そのようなパラメータの導入は意味がない。したがって分子固定系での生成物の角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ には、親分子の回転の効果も含まれている方が都合が良い。そのため、 $f(\theta_m, \phi_m)$ を測る基準となる分子固定系 xyz は、光を吸収した時刻 $t=0$ での分子の配向 xyz_0 を仮想的に空間固定系に貼り付けて固定してしまったものを使う。この点が通常の意味で分子固定系と言う場合との違いである。以下、このことへの注意を喚起するために、この空間に貼り付いた分子固定系を xyz_0 と表すことにする。

分子固定系での生成物の角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ は任意の関数形を取れるが、1.1.3 項で述べたように、球面調和関数 $Y_{kq}(\theta_m, \phi_m)$ が (θ_m, ϕ_m) で指定される角度分布の完全系となるので、 $f(\theta_m, \phi_m)$ は式 (1.35) のように球面調和関数の線形結合で表される。これも式 (1.36) と同じことだが、その展開係数を b_{kq} とすると

$$f(\theta_m, \phi_m) = \sum_{k,q} b_{kq} Y_{kq}(\theta_m, \phi_m) \quad (2.3)$$

$$b_{kq} = \int_0^{2\pi} d\phi_m \int_0^\pi \sin \theta_m d\theta_m Y_{kq}^*(\theta_m, \phi_m) f(\theta_m, \phi_m) \quad (2.4)$$

と書ける。

一方、解離生成物の角度分布は空間固定の Z 軸に取った偏光ベクトル ϵ を基準にして測定する。これを $I(\theta_s, \phi_s)$ とおく。空間固定系の (θ_s, ϕ_s) の位置に検出器を置いて、ここに飛び込む解離生成物の量を測定しよう。この空間固定系の (θ_s, ϕ_s) 方向に飛び込む角度を、空間に貼り付いた分子固定系 xyz_0 から見た角度である (θ_m, ϕ_m) が、光吸収時の分子の配向 (ϕ, θ, χ) 毎に一意に決まる。したがって、 $I(\theta_s, \phi_s)$ は、配向 (ϕ, θ, χ) 毎の光吸収の確率とその配向から (θ_s, ϕ_s) に飛び込む生成物に対応する角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ の積を $d\phi \sin \theta d\theta d\chi$ について積分すれば得られる。すなわち

$$\begin{aligned} I(\theta_s, \phi_s) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\chi P_{\text{abs}}(\phi, \theta, \chi) f(\theta_m, \phi_m) \quad (2.5) \end{aligned}$$

となる。

ここに $f(\theta_m, \phi_m)$ を球面調和関数で展開した式 (2.3) を代入するのだが、そこに現れる $Y_{kq}(\theta_m, \phi_m)$ は、光吸収時の分子の配向 z_0 を表すオイラー角 (ϕ, θ, χ) を引数とする回転行列を使って

$$Y_{kq}(\theta_m, \phi_m) = \sum_p D_{pq}^k(\phi, \theta, \chi) Y_{kp}(\theta_s, \phi_s) \quad (2.6)$$

と書ける。なぜこう書けるかを理解しやすくするために、回転行列を定義した式(1.97)を球面調和関数を使って書き直すと

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\phi, \theta, \chi) Y_{lm}(\theta, \phi) &= \sum_{m'} D_{m'm}^l(\phi, \theta, \chi) Y_{lm'}(\theta, \phi) \\ &= Y_{lm}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。ここで (θ', ϕ') は、 (ϕ, θ, χ) の能動回転によって (θ, ϕ) に重なる点である。光解離する分子固定座標を空間固定座標と一致させたときの (θ_m, ϕ_m) が、分子を (ϕ, θ, χ) の能動回転させることで (θ_s, ϕ_s) に重なることから、式(2.6)に示した書き換えが可能なが理解できるであろう。

本題に戻って、式(2.5)の $P_{\text{abs}}(\phi, \theta, \chi)$ に式(2.1)を代入し、 $f(\theta_m, \phi_m)$ を式(2.3)により $Y_{kq}(\theta_m, \phi_m)$ で展開し、さらに $Y_{kq}(\theta_m, \phi_m)$ を式(2.6)によって変換して、三つのオイラー角について $d\phi \sin \theta d\theta d\chi$ の積分を実行する。このとき式(1.113)の回転行列の直交条件を使うと

$$\begin{aligned} I(\theta_s, \phi_s) &= b_{00} Y_{00}(\theta_s, \phi_s) + \frac{2}{5} b_{20} Y_{20}(\theta_s, \phi_s) \\ &= \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta_s)] \end{aligned} \quad (2.8)$$

となって、よく知られた角度分布の式が得られる。球面調和関数からルジャンドル多項式への書き換えには

$$Y_{l0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (2.9)$$

の関係を用了。

式(2.8)の最終形に現れる σ は、全空間を積分した解離の断面積に対応し

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{4\pi} b_{00} \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi_m \int_0^\pi \sin \theta_m d\theta_m f(\theta_m, \phi_m) \end{aligned} \quad (2.10)$$

である。この式からもわかるように、 σ は分子固定系の解離の角度分布関数 $f(\theta_m, \phi_m)$ の規格条件に依存している。もう一方の β は異方性パラメータなどと呼ばれ

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{2b_{20}}{\sqrt{5} b_{00}} \\ &= \frac{2 \int_0^{2\pi} d\phi_m \int_0^\pi \sin \theta_m d\theta_m P_2(\cos \theta_m) f(\theta_m, \phi_m)}{\sigma} \\ &= 2 \langle P_2(\cos \theta_m) \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

である。すなわち β は、分子固定系での角度分布の $P_2(\cos \theta_m)$ の平均値の2倍を示す。

式(2.8)は分子固定系での任意の角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ に対して、実験室系での角度分布は常に式(2.8)の $1 + \beta P_2(\cos \theta_s)$ の形を取ることを示している。これは、も

ともとの光吸収確率が $\cos^2 \theta$ に比例するので、分子固定系の配向も $\cos^2 \theta$ 分布するため、分子固定系での任意の角度分布が $\cos^2 \theta$ 分布でたまたみ込まれて、実験室系での角度分布に引き継がれていることを表している。

光励起された分子が回転する間もなく解離する場合、本節でさきほど述べたような xyz_0 系と xyz 系の区別はことさらしなくてもよい。このとき z 軸すなわち遷移モーメントと解離する結合が平行ならば $\beta=2$ となって $I(\theta_s, \phi_s) \propto \cos^2 \theta_s$ の分布になり、逆に遷移モーメントと解離する結合が垂直ならば $\beta=-1$ となって $I(\theta_s, \phi_s) \propto \sin^2 \theta_s$ の分布となる。通常、分子のいちばん対称性が高い軸と遷移モーメントの角度関係に応じて、平行遷移または垂直遷移と呼ぶ。したがって二原子分子の場合には、平行遷移の β の極限值は2で、垂直遷移の β の極限值は-1であると言う。こうした短寿命での解離とは逆に解離までの寿命が長く、分子固定系での角度分布が等方的なものに近づくほど β も0に近づく。

ややくどいかもしれないが、勘違いしないように念を押すと、 $\beta=2$ すなわち $\cos^2 \theta$ 分布や $\beta=-1$ すなわち $\sin^2 \theta$ 分布となるのは空間固定系での分布であって、分子固定系では $\cos^2 \theta$ 分布でも $\sin^2 \theta$ 分布でもなく、 $\beta=2$ は0度または180度のみ、 $\beta=-1$ は90度のみでのデルタ関数的な角度分布を表している。ちなみに空間固定系での $\cos^2 \theta$ 分布そのものの $P_2(\cos \theta)$ の期待値は2/5であり、 $\sin^2 \theta$ 分布そのものの $P_2(\cos \theta)$ の期待値は-1/5である。

ここでは光分解生成物が跳んで行く方向の角度分布を取り上げたが、ここで得られた結果は、遷移確率が $\cos^2 \theta$ に比例する一光子の双極子遷移を起こしたあとの分子系に生じる何らかの量の角度分布について一般的に適用できる。あとで2.4節でも取り扱うが、光分解生成物の回転角運動量をベクトルのように見たときの角度分布についても、ここでの議論と全く同様に、分子系での角運動量の角度分布の形によらず実験室系での角度分布は、式(2.8)の $1 + \beta P_2(\cos \theta)$ の形を取るようになる。

なお、ここでは xyz_0 系での角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ を式(2.3)のように球面調和関数で展開したが、 z_0 軸である遷移モーメントと解離する結合が光励起された分子の幾何学的な構造で決まる一定の角度をなす場合、この結合は z_0 軸の回りに軸対称に分布すると考えられる。また解離までの間に分子が回転して空間固定系で見て z 軸と z_0 軸とが一致しなくなる場合でも、空間は等方的なので、回転した z 軸は z_0 軸のまわりに軸対称に分布すると考えてよい。したがって球面調和関数を使わずに、 $f(\theta_m, \phi_m)$ から ϕ 依存性を落としてルジャンドル多項式で展開すれば十分であった。しかし、ここでは任意の角度分布であっても、空間固定系での角度分布は式(2.8)の形を取ることを強調するために、球面調和関

数で展開した。

2.2 異方性パラメータと回転寿命

前節でも述べたように、異方性パラメータ β は、分子の遷移モーメントと解離する結合がなす角度の情報と、分子が解離するまでの間の回転の双方の効果を含んでいる。一般に解離までの寿命が長ければ長いほど空間固定系での異方性は失われていき、 β の絶対値は小さくなる。

解離寿命の間の分子回転による異方性パラメータの低下は簡単なモデルで見積もることができる。解離寿命を τ とすれば、時刻 $t=0$ に分子が光励起されたとして時刻 t において解離する分子の数は

$$P_{\text{diss}}(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (2.12)$$

に比例する。回転は円板状に考え、結合軸方向に解離するものとすれば、回転の角速度 ω としたときに、 $t=0$ に z_0 軸方向にあった結合が ωt だけ動いた方向に解離する確率としてこの $P_{\text{diss}}(t)$ を重みとして掛けて時間積分をすれば、分子回転がある場合の異方性パラメータが計算できる。回転が全くない場合の異方性パラメータを β_0 とすれば、解離までの分子回転による β の絶対値の低下は

$$\beta = \frac{1 + (\omega\tau)^2}{1 + 4(\omega\tau)^2} \beta_0 \quad (2.13)$$

のようになることが導かれる [20]。すなわち、寿命が無限大の極限での、異方性パラメータの絶対値の低下の因子は $1/4$ で、寿命が無限大の極限でも異方性パラメータはゼロまで低下しない。これは、異方性パラメータがルジャンドルの二次の項の期待値であることに由来する。たとえば、解離寿命が無限大に長く解離するまでに何周期も回転をしている場合を考えると、結合軸が二次元の円板状の回転面に均一に分布することになり、このとき解離時の結合軸の方向と光吸収時の結合軸の方向のなす角 θ_m について、 $\cos^2 \theta_m$ の平均値は $\langle \cos^2 \theta_m \rangle = 1/2$ であり、これを使うと $\langle P_2(\cos \theta_m) \rangle = 1/4$ となり、異方性の低下の極限の因子 $1/4$ と一致する。また、式 (2.12) を見ればわかるように、励起された分子は解離することで時間に対して指数減衰的に減少するので、初期の z_0 軸方向の記憶が失われていない時点でも解離は起きていることにも注意すべきである。

ところで、ここまで特に疑うことなく時間とともに分子が回転すれば異方性が小さくなるはずと考えてきたが、1.1.5項でも触れたように、これは量子力学が古典力学的描像を満たす場合の話であって、いつでも成り立つ話ではないことに注意しなければならない。光吸収によって親分子を励起した状態の角運動量状態の量子数 J が一つに限られる場合には、この状態は定常状

態すなわち時間的に変化しない。このような場合には、異方性パラメータは解離寿命によらず一定の値を取る。後の2.5節と同様の取り扱いをした結果を述べると、核間軸に沿って結合が切れる二原子分子の場合に β は平行遷移か垂直遷移かによらず、 P 枝と R 枝励起では常に $1/2$ 、 Q 枝では常に -1 となる (文献 [11] の 117–119 頁および文献 [12] の 49–55 頁参照)。こうした定常状態は寿命が無限大の場合に相当すると見て古典的に扱うことも可能ではある。しかし、これも後に2.5節で触れることだが、 P 枝と R 枝は $\beta_0 = 2$ に対応する平行遷移と $\beta_0 = -1$ に対応する垂直遷移の両方があるため、ここで導いたように単純に因子 $1/4$ の低下とは言えない。 Q 枝については μ が常に回転面に垂直であり、解離生成物の飛散方向もこの回転面内になるので、必ず垂直遷移の極限值を取ると考えることができる。

ここで扱ったように分子が時間とともに回転する、すなわち空間分布が時間とともに変化するためには、回転エネルギーが異なる回転状態、すなわち回転量子数 J が異なる複数の状態を式 (1.49) のように重ね合わせねばならないので、複数の回転準位が解離光で励起されねばならない。それだけでなく、これら複数の回転準位は一定の位相関係になければならないから、一つの回転準位からの遷移であることと、励起光源の無数の光子もある位相関係を持っていて、なおかつその一つの回転準位から遷移可能な複数の回転準位をその光源のエネルギー幅の中に含んでいる必要がある。通常、速い解離を起こすような解離性のポテンシャルに励起された場合は、これら複数の回転準位は連続状態の中に埋もれ、寿命幅の広がりの中で準連続的に存在していると考えられており、あまり難しいことを考えなくても古典的な回転運動の描像が通用するとしてたぶん大丈夫だろうと考えられている。

2.3 光解離生成物の角度分布の測定

第2.1節では直線偏光による光解離の生成物の角度分布の異方性を定式化した。この節では光解離生成物の角度分布の測定について述べる。

光解離生成物の角度分布の異方性は、分子の遷移モーメントと解離する結合の角度関係から励起状態の対称性についての情報を与える。また解離の寿命の程度から解離過程そのものの動力的情報も与える。しかし、異方性因子 β はこれら二つの情報が掛け合わさったものであるため、下手をするとあまり有意義な情報が得られないこともあり得る。

2.3.1 角度分布の直接測定

直線偏光を用いた光解離の角度分布の異方性の測定は、1970年台初めに Busch と Wilson によって先駆的な

実験が行なわれた [21]。この実験では分子線と解離レーザー光を直交させ、その分子線とレーザーが交差した点の真上の方向に検出器を固定し、解離光の偏光を回転させて、検出器に飛び込む解離生成物の信号強度の変化を測定した。まさに空間に異方的に分布している解離生成物の角度分布を直接測定した実験である。

2.3.2 ドップラー分光法

まず角運動量を持たない原子または分子が、単一の速さ v で飛んでいる場合を考える。この原子または分子の共鳴周波数 ν_0 の光を照射する。この光の進行方向を Z 軸に取り、 v と Z 軸のなす角を θ とすると、 v の Z 軸への射影成分 $v_Z = v \cos \theta$ の原子または分子は、周波数 ν_0 の光をドップラー効果によって

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{v_Z}{c}\right) \quad (2.14)$$

で与えられる周波数 ν の光と感ずる。ここで c は光速である。式 (2.14) より、この分子が共鳴して吸収する周波数は $\nu_0 [1 + (v_Z/c)]$ になる。したがってドップラー広がりによる吸収スペクトルは光の進行方向である Z 軸に射影した一次元の速度分布 $f(v_Z)$ を吸収周波数 $\nu_0 [1 + (v_Z/c)]$ に対してプロットしたものになる。

いま注目している原子または分子が単一の速さ v で等方的に飛んでいる場合を考える。このときの角度分布は式 (2.8) より、

$$f(\cos \theta) = \frac{1}{4\pi} \quad (2.15)$$

となる。この原子または分子を検出する光の進行方向から測った (θ, ϕ) 座標の立体角 $d\Omega = d\phi \sin \theta d\theta$ で、この角度分布を積分することになるが、これに $\delta(v_Z - v \cos \theta)$ を掛けて、ドップラー効果に有効な成分を取り出すと、

$$D(v_Z) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \delta(v_Z - v \cos \theta) = \frac{1}{2v} \quad (2.16)$$

となり、周波数 $\nu_0 [1 - (v/c)]$ から周波数 $\nu_0 [1 + (v/c)]$ まで高さ $1/2v$ の箱型のスペクトルになる。ここで $\int \delta(ax) dx = 1/a$ を使った。これは球面上の均等な分布をある軸上に射影すると、その軸上の単位長さ当りに射影された密度は均等になっていることによる。球面を射影軸が貫いている点を極に見立てれば、極地方は球面の中心から見込む微小角度で球面上に描かれる円環は赤道地方に比べて小さいけれども、単位微小角度当りの軸への射影の密度は逆に大きい。双方の効果は $1/\sin \theta$ と $\sin \theta$ であるため打ち消しあって、結局、軸上の射影は等密度になる。

つぎに 2.1 節で求めたように直線偏光を用いた光分解に対応して、式 (2.8) で表されるように角度分布が等方的でない場合を考えよう。この場合、角度分布が等方的な場合と違って、どの方向に速度を射影するかで答

は違ってくる。分解光の電場方向を Z 軸とし、 (θ_s, ϕ_s) 方向に生成物が跳んでくるものとする。いま Z 軸から (θ_a, ϕ_a) の方向から検出光を入射したとすると、回転行列を使って式 (2.8) は

$$f(\theta_v, \phi_v) = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{4\pi}{5} \beta \sum_{m=-2}^2 Y_{2m}^*(\theta_a, \phi_a) Y_{2m}(\theta_v, \phi_v) \right] \quad (2.17)$$

と書ける。ここで式 (1.37) により式 (2.8) の $P_2(\theta_s, \phi_s)$ を書き換えた。新たに登場した角度 (θ_v, ϕ_v) は検出光の進行方向 (θ_a, ϕ_a) から見た (θ_s, ϕ_s) 方向である。ここで先ほどと同様に、この $f(\theta_v, \phi_v)$ に δ 関数を掛けてドップラー効果に有効な速度の射影成分を取り出すのだが、今度の積分の立体角は (θ_v, ϕ_v) にとることになる。ここで、検出される原子または分子の速度 v の検出光の進行方向への射影成分を w とする。すなわち

$$w = v \cos \theta_v \quad (2.18)$$

であり、この w を取り出すために $\delta(w - v \cos \theta_v)$ を掛けて積分すると $\cos \theta_v = w/v$ の代入をすることになり、少し拍子抜けするような感じだが、 $d\phi$ の積分で生き残るのは $m=0$ だけであり、

$$\begin{aligned} D(w) &= \frac{1}{2v} [1 + \beta P_2(\cos \theta_a) P_2(w/v)] \\ &= \frac{1}{2v} [1 + \beta_{\text{eff}} P_2(w/v)] \end{aligned} \quad (2.19)$$

という結果が得られる。結局のところ

$$\beta_{\text{eff}} = \beta P_2(\cos \theta_a) \quad (2.20)$$

という単純な形で、ドップラー線形の形は決まる。この β_{eff} が正のときにドップラー広がり線形は真中がへこんで両端に角が生えたような形になり、負のときには真中が最大で両端が弱い形になる。角度分布が等方的な場合は式 (2.16) のように真っ平だったのが、どれだけ真中がへこんだり出たりするかは、この β_{eff} の絶対値の大きさで決まる。

式 (2.20) から、解離光の直線偏光方向と同じ方向から検出光を入れた場合、すなわち $\theta_a = 0$ のときに $\beta_{\text{eff}} = \beta$ となって絶対値が最大となり、光解離過程に固有の異方性 β がそのままドップラー線形に反映される。解離光の偏光方向と検出光の進行方向のなす角 θ_a が 0 よりも大きくなると β_{eff} の絶対値は減少していき、魔法角 $\theta_a = 54.7356 \dots^\circ$ では、 $P_2(\cos \theta_a) = 0$ となるので $\beta_{\text{eff}} = 0$ となって、異方性がない場合と同様に真っ平な線形になる。 θ_a が魔法角より大きくなると β_{eff} の符号は反転し、解離光の偏光方向と検出光の進行方向が直交する $\theta_a = \pi/2$ では、 $\beta_{\text{eff}} = -\beta/2$ となって、角度分布の異方性によるドップラー線形の扁平型からの変形の大きさ

は $\theta_a = 0$ の場合の半分になるものの、逆の符号で絶対値が最大になる。

このように、ある異方性について θ_a に対する線形の差は、 $\theta_a = 0$ と $\pi/2$ の二つの場合が最も大きくなるので、角度分布の異方性を測定するためには、解離光と検出光の進行方向を直交させた配置で、解離光の偏光方向を 90 度回転させた二つのドップラー線形を比べることになる。解離光と検出光が同軸上にある場合には、解離光の偏光方向によらず常に $\theta_a = \pi/2$ なので、ドップラー線形は解離光の偏光方向によらない。

先ほど式 (2.19) を導いたところで、 $P_2(\cos\theta_s)$ 分布を (θ_a, ϕ_a) 方向から眺めるように座標を回転させたものの、結局はこの (θ_a, ϕ_a) 回りの $d\phi$ の積分を実行することで、この (θ_a, ϕ_a) 方向に軸対称な成分だけが生き残った。ドップラー分光法では角度分布を検出光の進行方向への射影で測定するが、一般に、何らかの角度分布を何らかの軸への射影で測定する場合、ここで見たのと同じように、結局はその軸回りに軸対称な成分を観測することになる。

ここまでは単一の速さ v で考えてきたが、これは二原子分子の光分解で生成した原子などごく限られた場合の話であり、一般には光解離なら光吸収前の親分子が持っていたエネルギーや解離で同時に生成した相手の生成物の内部エネルギー分布に応じて、生成物はいろいろな速さに分布しており、それを $f(v)$ と書くと

$$D(w) = \frac{1}{2} \int_{|w|}^{\infty} [1 + \beta_{\text{eff}} P_2(w/v)] f(v) v dv \quad (2.21)$$

のようになる。積分範囲の意味は一次元の射影速度 w と与えるのは $v \geq |w|$ の v に限られることを表現している。

このことは、エネルギー保存則を使えば、ドップラー線形の解析から直接観測していないもう一方の生成物の内部エネルギー分布を知ることができることを意味する。式 (2.21) において $\beta_{\text{eff}} = 0$ ならば、解析的には

$$f(v) = -\frac{2}{v} \left. \frac{\partial D(w)}{\partial w} \right|_{|w|=v} \quad (2.22)$$

のようにして、ドップラー線形の微分から速度分布を即座に求めることができそうであるが、実測のスペクトルはノイズがあって滑らかな線形ではないので、そのままでは微分はできない。この難点を解決するために、まず、微分が数値計算しやすい関数系などで実測のドップラー線形を最小二乗フィットしておき、それから速度分布を求めるのが常である [22, 23]。

2.4 角運動量の角度分布の異方性

第 1.2.3 項で導いたように、回転遷移の遷移確率は分子を励起する光の偏光方向と分子の回転面の角度関係に依存する。このことを用いて角運動量の空間分布の

異方性が検出できるが、その話に進む前に角運動量の空間分布の異方性の表現について触れる。ここまで来れば、少なくとも直線偏光の光解離の生成物の角運動量分布には異方性が生じるということはわかるであろう。

まず、ある角運動量 J にある状態が等方的に分布しているとする。そのことの意味は後で詳しく触れるが、こうした等方的な角運動量分布は、 $M = -J$ から $M = J$ の全部で $2J+1$ 個の各 M 副準位に等確率で分子が分布し、各 M 副準位間の位相は乱雑であることに対応する。各 M 副準位の分布 $f(M)$ が M 副準位について和を取ったときに 1 になるように規格化して、等方分布を

$$f(M) = \frac{1}{2J+1} \quad (2.23)$$

と表す。

次に回転角運動量分布が異方的な場合を考える。つまり各 M 副準位の分布が等しくない場合である。本稿で主に取り扱う直線偏光による双極子遷移では遷移確率が M^2 に比例するので、これに起因する異方性では $|M|$ が同じ状態は分布に差が出ない。そのため $f(M)$ は M の偶数次の項の関数になる。ここではそうした場合を考え、さらにまずは簡単のため、 M の二次までで $f(M) = a + bM^2$ のように表せるものとする。規格化条件を式 (2.23) の等方的な場合と同様に

$$\sum_{M=-J}^J f(M) = \sum_{M=-J}^J a + bM^2 = 1 \quad (2.24)$$

と取る。ここで

$$\sum_{M=-J}^J 1 = 2J+1 \quad (2.25)$$

$$\sum_{M=-J}^J M^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) \quad (2.26)$$

であることを使って式 (2.24) の a を消去して

$$f(M) = \frac{1}{2J+1} + \frac{b}{3} [3M^2 - J(J+1)] \quad (2.27)$$

を得る。ここで第二項の $3M^2 - J(J+1)$ は、 M についての和を取るとゼロになる。すなわち全体の分布は第一項の和によって決まっていて、第二項は M の二次関数の依存性の M の分布の異方性のみを表す。さらにここで実験室系での角運動量の角度分布を表すパラメータとして、次のように定義される $A_0^{(2)}$

$$\begin{aligned} A_0^{(2)} &= \frac{\langle (J|3J_z^2 - J^2|J) \rangle}{J(J+1)} \\ &= \sum_{M=-J}^J \frac{f(M) [3M^2 - J(J+1)]}{J(J+1)} \end{aligned} \quad (2.28)$$

を導入する。ここで一行目の $\langle \dots \rangle$ は通常なら $\langle \dots \rangle$ と書かれる積分を表し、 $\langle \dots \rangle$ は M 副準位について和を取

た期待値を表す。それだけのことならこんなややこしい書き方をせずに、二行目のように $f(M)$ が M 副準位の和について1に規格化されていることを前提として M 副準位として書いたのでも良いのだが、角運動量分布の異方性は密度行列を用いた表現と密接に関連しているので、密度行列の集団平均の記法に合わせてこのように書かれる。 $A_0^{(2)}$ は訳語を充てずにそのまま rotational alignment と呼んでいるが、原子核物理の用語にならえば回転整列と呼ぶべきかも知れない。式(2.28)を見れば、これまでにたびたび出てきた $\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{Z}} = M/\sqrt{J(J+1)}$ の関係から

$$A_0^{(2)} = 2 \langle P_2(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{Z}}) \rangle \quad (2.29)$$

の対応があり、 $A_0^{(2)}$ は実験室系での角運動量の空間分布のルジャンドルの二次の期待値(の二倍)を量子力学的に表したものであることがわかるであろう。式(2.27)で表される角運動量分布に式(2.28)を適用して、 $A_0^{(2)}$ の期待値を求めると

$$A_0^{(2)} = \frac{b}{3} \frac{(2J-1)(2J+1)(2J+3)}{5} \quad (2.30)$$

が得られる。ここで式(2.26)と

$$\sum_{M=-J}^J M^4 = \frac{1}{15} J(J+1)(2J+1)(3J^2+3J-1) \quad (2.31)$$

により

$$\sum_{M=-J}^J [3M^2 - J(J+1)]^2 = \frac{J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)}{5} \quad (2.32)$$

であることを使った。式(2.27)と(2.30)より、 b を消去して代わりに $A_0^{(2)}$ を使って、 M の二次までで表した角運動量分布の一般式を書き直すと

$$f(M) = \frac{1}{2J+1} \left\{ 1 + A_0^{(2)} \frac{5[3M^2 - J(J+1)]}{(2J-1)(2J+3)} \right\} \quad (2.33)$$

となる。ここで5などという数字が出てきて美しくないものを感じる人もいるかも知れないが、これは式(1.38)のルジャンドル多項式の直交条件に現れる $2l+1$ の $l=2$ に対応している。式(2.33)は、 $\cos \theta_J = \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{Z}}$ の対応を使って J が大きい極限の古典的な角度分布として考えると

$$f(\cos \theta_J) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{5}{2} A_0^{(2)} P_2(\cos \theta_J) \right] \quad (2.34)$$

と書ける。式(1.38)のルジャンドル多項式の直交条件から、 $\sin \theta_J d\theta_J d\phi_J$ について積分して得られる

$2P_2(\cos \theta_J)$ の期待値が $A_0^{(2)}$ になっていることがわかるであろう。

ここで、2.1節での直線偏光励起による光分解生成物の角度分布についての議論を思い出ししてみよう。2.1節では、生成物が跳んで行く方向を取り扱い、その分子座標系での角度分布 $f(\theta_m, \phi_m)$ を式(2.3)のように球面調和関数で展開した。実験室系における分子座標系の絶対的な配向によらず、分子座標系での角度分布が共通の関数 $f(\theta_m, \phi_m)$ で記述されるなら、2.1節での議論は、生成物が跳んで行く方向に限らず、角度分布と名のつくものならありとあらゆる場合に一般的に適用できる。すなわち光分解の解離生成物の回転角運動量の角度分布も式(2.8)と同様に

$$f(\cos \theta) \propto [1 + aP_2(\cos \theta)] \quad (2.35)$$

で表される。ここで

$$a = 2 \langle P_2(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{z}}_0) \rangle \quad (2.36)$$

は光吸収時の分子固定系の z 軸方向である $\hat{\mathbf{z}}_0$ 方向に対する角運動量分布のルジャンドルの二次の期待値の2倍である。式(2.33)と(2.35)の対応から

$$A_0^{(2)} = \frac{(2J-1)(2J+3)}{5J(J+1)} \langle P_2(\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{z}}_0) \rangle \quad (2.37)$$

の関係がある。ルジャンドルの二次の多項式 $P_2(\cos \theta) = (3\cos^2 \theta - 1)/2$ は最大値が1で最小値が $-1/2$ であるから、 J が大きい極限では

$$-\frac{2}{5} \leq A_0^{(2)} \leq \frac{4}{5} \quad (2.38)$$

である。式(2.37)の因子 $(2J-1)(2J+3)/5J(J+1)$ は J が小さい場合には極限值 $4/5$ よりも小さい値となる。そのため特に $J \leq 2$ では実験室系で実質的に観測にかかる異方性はかなり小さくなるので注意を要する。

それでは角運動量分布に四次の異方性がある場合はどうなるだろうか。この場合、式(2.34)に相当するのは

$$f(\cos \theta_J) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{5}{2} A_0^{(2)} P_2(\cos \theta_J) + 9A_0^{(4)} P_4(\cos \theta_J) \right] \quad (2.39)$$

である。ここで $A_0^{(4)}$ は

$$A_0^{(4)} = \langle P_4(\cos \theta_J) \rangle \quad (2.40)$$

のように角運動量分布のルジャンドルの四次の多項式であり、 $P_4(x) = (35x^4 - 30x^2 + 3)/8$ である。

四次の異方性を含んだ量子力学的な角度分布は、 $f(M) = a + bM^2 + cM^4$ において、本節で示した二次の場合と同様に

$$\sum_{M=-J}^J f(M) = \sum_{M=-J}^J a + bM^2 + cM^4 = 1 \quad (2.41)$$

よって a を消去し、式(2.28)によって $A_0^{(2)}$ を導入すると、

$$f(M) = \frac{1}{2J+1} \left\{ 1 + A_0^{(2)} \frac{5 [3M^2 - J(J+1)]}{(2J-1)(2J+3)} \right\} + \frac{c}{35} [3J^2(J+1)^2 - 30J(J+1)M^2 + 35M^4 - 6J(J+1) + 25M^2] \quad (2.42)$$

が得られる。ここで式(2.40)に対応して

$$A_0^{(4)} = \frac{\langle (J|35J_z^4 - 30J_z^2J^2 + 3J^4 - 6J^2 + 25J_z^2|J) \rangle}{8J^2(J+1)^2} \quad (2.43)$$

とおく。ここで $\langle \dots \rangle$ と (\dots) の意味は、式(2.28)と同じである。式(2.43)の分子の演算子は、式(2.42)の $c/35$ を係数とする最後の項の [...] に対応した形になっている。これは、式(2.28)で定義される $A_0^{(2)}$ を式(2.27)に導入したときにも同様であった。式(2.43)を使えば、式(2.42)から c も消去されて、

$$\frac{c}{35} = \frac{18J(J+1)A_0^{(4)}}{(J-1)(J+2)(2J-3)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \quad (2.44)$$

となって、式(2.39)の量子力学版が得られる。 $J \rightarrow \infty$ の極限で式(2.39)と係数も一致する。なお、ここで示した手順はシュミットの直交化そのものであり、式(2.41)と(2.28)は、 $f(M) = a + bM^2 + cM^4$ から、ルジャンドル多項式に対応する零次と二次の互いに直交する基底への射影成分を抜き出している。ここで直交というのは、その積が M 副準位の和を取ったときに零となる関係をいう。したがって、式(2.42)の c を係数とする残りの項はルジャンドル多項式の四次に対応し、 1 や $3M^2 - J(J+1)$ と直交する。

二次の異方性については、 $\cos \theta_J = M/\sqrt{J(J+1)}$ と書き換えを使うと、2.4節の式(2.28)で天下り的に定義した $A_0^{(2)}$ が $P_2(\cos \theta_J)$ と良く対応した関数形になっていた。しかし、式(2.43)から明らかなように、四次の場合にはそう単純ではない。式(2.43)は、 $\cos \theta_J = M/\sqrt{J(J+1)}$ と書き換えても、 $P_4(x) = (35x^4 - 30x^2 + 3)/8$ と良い対応を示すのは $J \rightarrow \infty$ の極限であり、そうでないとオツリの項があるため $P_4(x)$ と完全には一致しない。これは連続的な変数を取るルジャンドル多項式と、量子力学的に M について量子化された演算子の規格化条件が若干違うためである。

さらに付け加えると、式(2.43)の演算子部分はクレプシュ=ゴルダン係数 $\langle JM, 40 | JM \rangle$ に比例している。角運動量分布の異方性を表すパラメータとして、 $A_0^{(k)}$ は $k=0$ から $2J$ まで定義できるが、一般に $A_0^{(k)}$ の演算

子部分はクレプシュ=ゴルダン係数 $\langle JM, k0 | JM \rangle$ に比例する。

2.5 回転遷移の線強度

次節以降で、前節で表式を求めた回転角運動量の空間分布の異方性が、回転遷移の強度とどのような関係にあるかを見るが、そのための準備として、本節では回転遷移の線強度の表式を求めておく。

第1.2.3項の式(1.86)–(1.88)は、 P 、 Q 、 R 枝の遷移強度に対する偏光方向と角運動量の空間分布の関係を表しているが、式(1.86)–(1.88)は空間固定系の量子化軸である Z 軸への回転角運動量 J の射影 M のみしか考慮しておらず、それだけでは空間固定系における分子固定系の配向を完全には特定できないため、遷移強度の表式としては不十分である。遷移強度は偏光方向 ϵ と遷移モーメント μ の内積の二乗に比例する形になるが、遷移モーメント μ は分子とともに回転しているので、空間固定系における分子固定系の配向が完全に記述できなければ遷移強度も求められない。

空間固定系における分子固定系の配向を完全に記述するには、分子固定系における量子化軸である z 軸への回転角運動量 J の射影 K を指定しなければならない。たとえばヨウ化メチル CH_3I の回転を考えてみよう。この場合 C-I 方向を z 軸に取る。 $K = \pm J$ は C-I 軸を回転軸として H_3 が右回りまたは左回りに回転している状態に対応する。この場合に $M = \pm J$ ならば C-I 軸は Z 軸とも平行になる。 $KM > 0$ のとき I 原子が $+Z$ 側になると定義すれば、 $KM < 0$ では I 原子は $-Z$ 側になる。 $K = \pm J$ で $M = 0$ ならば C-I 軸は XY 面内にあることになる。一方 $K = 0$ の場合には C-I 軸に垂直な方向に J が向いているのであるから、 C-I 軸に垂直な方向を軸として回転していることになる。この場合は $M = \pm J$ で C-I 軸は XY 面内にあり、 $M = 0$ で Z 軸を回転面に含んでいることになる。

このように空間固定系における分子の配向を完全に記述するには、回転角運動量 J の空間固定系と分子固定系おのこの量子化軸への射影である M と K の両方を指定しなければならない。角運動量 J の二つの軸への射影を同時に指定した際の、空間固定系における波動関数すなわち確率振幅は、実は1.3.2項で取り扱った回転行列 $D_{KM}^J(\phi, \theta, \chi)$ に他ならない。このように分子固定系における角運動量 J の射影 K が良い量子数としてキチンと決まるような分子は対称コマ分子と呼ばれ、三回以上の対称軸がある分子がこれに相当する。最も対称性が高い軸を分子固定系の z 軸に取る。すなわち直線分子では核間軸が z 軸であり、先の CH_3I の例では C-I 軸が z 軸になる。反応動力学研究で回転角運動量の異方性の測定の対象となるのは、実際には二原子分子に限

られており、その場合には核間軸回りの回転は考えないのだが、その電子状態を特徴づける電子の軌道角運動量の核間軸への射影成分である Λ が K に対応するので、やはり $D_{\Lambda M}^J(\phi, \theta, \chi)$ を用いなければならない。二原子分子の場合にもう少し一般的には、 Λ に電子スピンの核間軸への射影成分 Σ を加えた Ω を用いて $D_{\Omega M}^J(\phi, \theta, \chi)$ が基本的な波動関数となる。

回転遷移 $JK \rightarrow J'K'$ の遷移強度 I は、回転量子数 J の始状態の M 副準位の分布の和を取った総分子数 $N(J)$ と、回転遷移の種類に応じた遷移確率 $S_{JK, J'K'}$ の積をとって

$$I = \frac{S_{JK, J'K'} N(J)}{2J+1} \quad (2.45)$$

と書ける。ここでは他の煩雑な比例因子は省略した。 $S_{JK, J'K'}$ はHönl-London因子と呼ばれ、 M 副準位の多重度について和を取ったものなので、多重度 $2J+1$ で割った形になっている。回転準位 JK にある分子が回転準位 $J'K'$ に自然放出で遷移するとすれば、その遷移強度は空間固定系の XYZ 三方向への偏光を均等に出す。空間は等方的なので、 Z 軸方向の偏光のみを考えたものの3倍が全遷移強度となる。誘導吸収や誘導放出の遷移強度は自然放出の遷移強度に比例するので、この場合を考慮すれば一般的にも十分である。したがって遷移強度 $S_{JK, J'K'}$ は

$$S_{JK, J'K'} = 3 \sum_{M, M'} |\langle J'K'M' | \mu_Z | JKM \rangle|^2 \quad (2.46)$$

で表される。

ここで空間固定系での遷移モーメントを μ_F (F は X 、 Y または Z)で表す。この演算子はベクトルの性質を持つので、 $l=1$ の球面調和関数と XYZ 成分との関係から、 Y_{1p} と同じ空間対称性を持つ球面調和基底 μ_{1p} が定義でき、

$$\mu_{11} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_X + i\mu_Y) \quad (2.47)$$

$$\mu_{10} = \mu_Z \quad (2.48)$$

$$\mu_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_X - i\mu_Y) \quad (2.49)$$

となる。空間固定系での双極子遷移の演算子 μ_{1p} を (θ, ϕ, χ) の配向にある分子固定系で見た μ_{1q} に変換するには、回転行列を使えばよい。いま μ_Z だけを考えるので

$$\mu_{10} = \sum_q D_{0q}^{1*}(\phi, \theta, \chi) \mu_{1q} \quad (2.50)$$

となる。ここで添え字 p と q は、空間固定系はspaceの p 、分子固定系はmoleculeの q にあてることが多い。対称コマの波動関数は能動回転の定義の回転行列を使って

$$|JKM\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{MK}^{J*}(\phi, \theta, \chi) \quad (2.51)$$

表 2: Hönl-London 因子

回転遷移	$S_{JK, J'K'}^a$	$J \rightarrow \infty^b$
	$\Delta K = 0$	
$P(J)$	$\frac{(J+K)(J-K)}{J}$	1/2
$Q(J)$	$\frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)}$	0
$R(J)$	$\frac{(J+K+1)(J-K+1)}{(J+1)}$	1/2
	$\Delta K = \pm 1$	
$P(J)$	$\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)}{2J}$	1/4
$Q(J)$	$\frac{(J \pm K + 1)(J \mp K)(2J + 1)}{2J(J + 1)}$	1/2
$R(J)$	$\frac{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{2(J + 1)}$	1/4

^a始状態の量子数を JK とする。

^b $S_{JK, J'K'}/(2J+1)$ の形に規格化した。

であるから、式(2.46)に式(2.48)、式(2.50)と(2.51)を代入するとHönl-London因子 $S_{JK, J'K'}$ は

$$\begin{aligned} S_{JK, J'K'} &= 3 \sum_{M, M'} \left| \langle J'K'M' | \sum_q D_{0q}^{1*}(\phi, \theta, \chi) | JKM \rangle \right|^2 \\ &= 3 \frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{2J'+1}{8\pi^2} \sum_{M, M'} \left| \int D_{M'K'}^{J'} D_{0q}^{1*} D_{MK}^{J*} d\Omega \right|^2 \\ &= 3 \frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{2J'+1}{8\pi^2} \\ &\quad \times \sum_{M, M'} \left| \frac{8\pi^2}{2J'+1} \langle JK, 1q | J'K' \rangle \langle JM, 10 | J'M' \rangle \right|^2 \\ &= (2J+1) \langle JK, 1q | J'K' \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.52)$$

となる。ここで前に1.3.3項で導いた式(1.114)ならびに式(1.89)の関係を用いた。式(2.52)で得られたHönl-London因子を表2にまとめて示した。ここで形式的に見れば $\Delta K=0$ については、式(1.86)–(1.88)の M を K に書き換え、二乗して $2J+1$ を掛けたものになっている。

二原子分子では先ほども述べたように、 K を Λ に読みかえればよく、 $\Lambda=0, 1, 2, \dots$ に応じて電子状態の対称性は $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ で表される。表2より、 $\Sigma-\Sigma$ 遷移では始状態が $\Lambda=0$ で $\Delta\Lambda=0$ なので、 Q 枝の強度はゼロとなる。 $\Delta\Lambda=0$ の遷移では P 枝と R 枝の強度は $J \rightarrow \infty$ で同じとみなせるが、 Q 枝の強度は $\Pi-\Pi$ 遷移にしる $\Delta-\Delta$ 遷移にしる、 $1/J$ におよそ比例しているので $J \rightarrow \infty$ で強度はゼロとなる。逆に $\Sigma-\Pi$ 遷移など

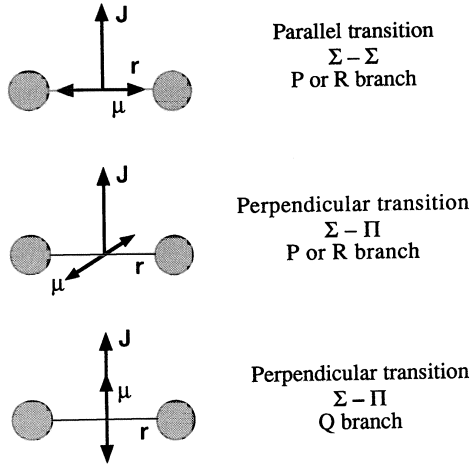


図7: 二原子分子の回転遷移の種類と遷移モーメントの関係。文献[18]より。

$\Delta A = \pm 1$ の遷移では、 $J \rightarrow \infty$ でP枝、Q枝、R枝の強度は1:2:1となる。こうした $J \rightarrow \infty$ での遷移強度比も表2に並べた。

これまでの議論や式(2.48)の空間固定系での球面調和基底の定義からもわかるように、直線分子の場合に $\Delta A = 0$ の遷移を引き起こすのは、遷移モーメントが分子固定系のz軸すなわち核間軸に平行な遷移であるので、 $\Delta A = 0$ の遷移を平行遷移と呼ぶ。一方、 $\Delta A = \pm 1$ の遷移では、電子状態の波動関数の核間軸に垂直な方向の節の数が増えるか減るかの変化を起こす。つまり遷移モーメントは核間軸に垂直であり、 $\Delta A = \pm 1$ の遷移は垂直遷移と呼ばれる。回転遷移の種類と遷移モーメントの関係は表1にも示したが、もう少し細かく言うと、図7に示したように、 $A \ll J$ なので式(1.86)と(1.88)より、P枝とR枝は平行遷移では遷移モーメントは核間軸に平行で常に回転面内にあり、垂直遷移では核間軸に垂直で回転面内にある。逆にQ枝は平行遷移では無視するとして、式(1.87)より、垂直遷移の遷移モーメントは核間軸に垂直で回転面にも垂直、すなわちJと平行となる。

2.6 角運動量の角度分布の異方性の検出：一光子遷移

ここでは、回転角運動量の空間分布の異方性が、回転遷移の強度とどのような関係にあるかを見る。そのために、先に2.4節で求めた角運動量の空間分布を表す式(2.33)と、前節で求めた回転遷移の線強度の表式を使う。ここで角運動量の異方性 $A_0^{(2)}$ の基準となる実験室系のZ軸と直線偏光の電気ベクトルの振動方向を共通に取るものとする。そうすると各回転線の遷移強度

は、前節の結果から

$$I = S_{JK,J'K'} N(J) \frac{3}{2J'+1} \times \sum_{M,M'} |\langle JM, 10 | J'M' \rangle|^2 f(M) \quad (2.53)$$

で表される。すなわち前節の式(2.52)の導出では、Mについての和を先にとってしまったが、ここに角運動量の空間分布の重み $f(M)$ を掛けたものになる。式(2.45)と比べると因子 $1/(2J+1)$ が落ちたように見えるが、前節でも述べたように、Hönl-London因子 $S_{JK,J'K'}$ が多重度について和を取った形になっているので、前節のような等方分布の場合も

$$\begin{aligned} N(J) &= \sum_{M=-J}^J N(J, M) = \sum_{M=-J}^J \frac{N(J)}{2J+1} \\ &= N(J) \sum_{M=-J}^J f(M) \end{aligned} \quad (2.54)$$

のように解釈すべきなのであった。すなわち因子 $1/(2J+1)$ は式(2.33)の $f(M)$ の中に含まれている。式(2.53)に現れる $\langle JM, 10 | J'M' \rangle$ は式(1.86)–(1.88)で与えられており、式(2.25)ならびに式(2.26)と(2.31)を使うと、 $J \rightarrow J'$ の遷移において $\Delta J = J' - J = -1, 0, +1$ 毎の遷移強度 I^P, I^Q, I^R は

$$I^P = \frac{N(J) S^P}{2J+1} \left[1 - \frac{J+1}{2J-1} A_0^{(2)} \right] \quad (2.55)$$

$$I^Q = \frac{N(J) S^Q}{2J+1} \left[1 + A_0^{(2)} \right] \quad (2.56)$$

$$I^R = \frac{N(J) S^R}{2J+1} \left[1 - \frac{J}{2J+3} A_0^{(2)} \right] \quad (2.57)$$

となり、非常にすっきりした形で求まる。ここで S^P, S^Q, S^R は $\Delta J = -1, 0, +1$ の遷移に対応するHönl-London因子である。当然のことだが、角運動量分布に異方性がないとき、すなわち $A_0^{(2)} = 0$ のときは $I = NS/(2J+1)$ となって、式(2.45)のようにHönl-London因子と分布の単純な積で遷移強度が決まる。式(2.55)–(2.57)において $A_0^{(2)}$ の前に掛かっている係数が、角運動量の空間分布の二次の異方性に対する感度を表す。回転量子数Jが大きい極限ではP枝もR枝もこの係数は $-1/2$ になるが、Jが小さい場合はP枝の方が若干感度が良い。Q枝は角運動量の異方性に対して、P枝やR枝と符号が逆で約2倍の感度を持つ。式(2.38)に示したように、 $-2/5 \leq A_0^{(2)} \leq 4/5$ であるから、極限值近くの異方性を持つ場合で、遷移強度は $A_0^{(2)} = 0$ の等方的な場合に比べて数割増または数割減となる。

回転線の種類と $A_0^{(2)}$ にかかる係数の関係は、次のようにして理解できるであろう。第1.2.3項でも見たように、回転の角運動量状態を古典的なベクトルとして考えると、直線偏光の偏光方向をZ軸に取ったときに、

Z 軸と角運動量ベクトルのなす角を θ_J として、 Q 枝の遷移確率は $\cos^2 \theta_J$ に比例し、 P 枝と R 枝の遷移確率は $(1 - \cos^2 \theta_J)/2 = (\sin^2 \theta)/2$ に比例すると見なせる。遷移確率の大きい方向が90度違うので、 $A_0^{(2)}$ の係数としては符号が逆になる。また Q 枝の遷移では角運動量ベクトル J は空間において偏光方向に対して指向性をもって規定されるのに対して、 P 枝と R 枝では角運動量ベクトル J は J が存在する面として規定されるだけで指向性をもって規定されない。そのため係数の絶対値は2倍違うことになる。

ここでは一光子遷移の遷移強度と回転角運動量分布の異方性の関係を求めたが、これは吸収強度を測定する場合や電子励起状態に生成した分子の発光強度を測定する場合に適用できる。また、最初の光子で電子励起状態に共鳴遷移させ、もう一光子でイオン化させてイオン強度を測定する場合にも、このイオン化過程が等方的であると見なせるならば有効である。

2.7 角運動量の角度分布の異方性の検出：一光子遷移 — 見方を変えて

前節の式(2.55)–(2.57)の導出をおさらいすると、空間的な異方性として二次のものまでを考えた角運動量分布を式(2.33)で表し、この分布の線強度を M 副準位の和を取って求め、角運動量の空間分布の異方性に依存する遷移強度が得られた。

ややくどくなるが、前節の取扱いをもう少し見方を変えて理解するために、古典的なモデルを使ってこの過程を定性的に書き直してみよう。前節の終わりでも触れたように、 Z 軸と角運動量ベクトルのなす角を θ_J として、 Q 枝の遷移確率は $\cos^2 \theta_J$ に比例し、 P 枝と R 枝の遷移確率は $(1 - \cos^2 \theta_J)/2 = (\sin^2 \theta_J)/2$ に比例すると見なせる。規格化因子を式(2.53)に対応するように決める必要があるが、式(1.89)で示したように $|\langle JM, 10 | J' M' \rangle|^2$ を M について和を取ると $(2J'+1)/3$ となる。ここで因子 $2J'+1$ は $M=-J$ から J の和によって生じ、 $1/3$ の方は可能な三つの直線偏光成分のうち Z 方向のみを考えていることによる。遷移確率が $\cos^2 \theta_J$ の Q 枝の場合、式(2.53)の M 副準位の和に対応して $\sin \theta d\theta$ の積分

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \cos^2 \theta = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos^2 \theta = \frac{2}{3} \quad (2.58)$$

を行なって得られた右辺の $2/3$ が、量子力学的な $(2J'+1)/3$ に対応している。遷移強度が $(1 - \cos^2 \theta_J)/2$ の P 枝と R 枝についても同じ結果が得られ、古典的なモデルでの規格化因子は $3/2$ に取ればよいことがわかる。式(2.58)では $\sin \theta d\theta$ の積分のみを行なったが、式(2.34)で与えられる古典的な角度分布 $f(\cos \theta_J)$ は、 $d\phi$ についても積分を行なう形になっている。しかし、ここでは軸対称な問題を扱っているため結局のところ、この積分

は単に因子 2π を掛けるだけに過ぎない。このような規格化のもとで遷移強度は式(2.45)に対応して

$$I = \frac{S^Q N}{2} \quad (2.59)$$

となる。 $P_2(x) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ であることから、2.1節で $\cos^2 \theta$ 分布が $\beta = 2$ 、 $\sin^2 \theta$ 分布が $\beta = -1$ に対応すると述べたように、

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{3} [1 + 2P_2(\cos \theta)] \quad (2.60)$$

$$\frac{1}{2}(1 - \cos^2 \theta) = \frac{1}{3} [1 - P_2(\cos \theta)] \quad (2.61)$$

であることに留意すると、式(2.53)はこれらの古典モデルを使って

$$\begin{aligned} I^Q &= S^Q N \frac{3}{2} \int d\Omega \cos^2 \theta_J f(\cos \theta_J) \\ &= S^Q N \frac{1}{8\pi} \int d\Omega \left\{ [1 + 2P_2(\cos \theta_J)] \right. \\ &\quad \left. \times \left[1 + \frac{5}{2} A_0^{(2)} P_2(\cos \theta_J) \right] \right\} \\ &= \frac{S^Q N}{2} \left[1 + A_0^{(2)} \right] \quad (2.62) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I^{PR} &= S^{PR} N \frac{3}{2} \int d\Omega \frac{1}{2} (1 - \cos^2 \theta_J) f(\cos \theta_J) \\ &= S^{PR} N \frac{1}{8\pi} \int d\Omega \left\{ [1 - P_2(\cos \theta_J)] \right. \\ &\quad \left. \times \left[1 + \frac{5}{2} A_0^{(2)} P_2(\cos \theta_J) \right] \right\} \\ &= \frac{S^{PR} N}{2} \left[1 - \frac{1}{2} A_0^{(2)} \right] \quad (2.63) \end{aligned}$$

と書くことができる。ここで式(1.38)のルジャンドル多項式の直交性を用いた。式(2.62)と(2.63)のような見方をすれば、一光子の双極子遷移の強度を測定することは、このルジャンドル多項式の直交性を利用して、角運動量分布関数 $f(\cos \theta_J)$ をルジャンドル多項式で展開したゼロ次の等方的な成分と二次の異方的な成分を取り出す作業と見ることができる。式(2.60)のように $1 + 2P_2(\cos \theta_J)$ の依存性を持つ Q 枝は $f(\cos \theta_J)$ から $1 + A_0^{(2)}$ を取り出し、式(2.61)のように $1 - P_2(\cos \theta_J)$ の依存性を持つ P 枝と R 枝は $f(\cos \theta_J)$ から $1 - A_0^{(2)}/2$ を取り出すことになる。式(2.29)に示したように、 $A_0^{(2)}$ は $\langle 2P_2(\cos \theta_J) \rangle$ で定義されているので、検出過程をルジャンドル多項式で展開したときの $P_2(\cos \theta_J)$ の係数の $1/2$ が、信号強度の $A_0^{(2)}$ の係数となる。ここで得られた $A_0^{(2)}$ の検出感度の係数は、前節で量子力学的に求めた式(2.55)–(2.57)の結果の $J \rightarrow \infty$ の極限に対応している。

いま見たように、 $|\langle JM, 10 | J' M' \rangle|^2$ の古典的な表現が式(2.60)と(2.61)のように $1 + aP_2(\cos \theta_J)$ で表されたことと、前節の式(2.55)–(2.57)の結果を考え合わせれば、量子力学的な $|\langle JM, 10 | J' M' \rangle|^2$ 自体が、式(2.60)

や式(2.61)と同様に、分布を表す定数項と角運動量の二次の異方性を表す $3M^2 - J(J+1)$ に比例する項の和に書き直せるはずである。実際のところ、式(1.86)–(1.88)の二乗は簡単な式変形で

$$\frac{J^2 - M^2}{J(2J+1)} = \frac{1}{3} \frac{2J-1}{2J+1} \times \left[1 - \frac{J+1}{2J-1} \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)} \right] \quad (2.64)$$

$$\frac{M^2}{J(J+1)} = \frac{1}{3} \left[1 + \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)} \right] \quad (2.65)$$

$$\frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)(2J+1)} = \frac{1}{3} \frac{2J+3}{2J+1} \times \left[1 - \frac{J}{2J+3} \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)} \right] \quad (2.66)$$

となり、式(2.32)と(2.33)から、式(2.55)–(2.57)において $(J+1)/(2J-1)$ 、 1 、 $J/(2J+3)$ といった因子が出てくるのは当然の結果だったことがわかる。

それでは角運動量分布に四次の異方性がある場合はどうなるだろうか。古典モデルによる表式は、式(2.39)である。このような角度分布に式(2.60)と(2.61)を作用させたとしても、 $A_0^{(4)}$ は遷移強度に全く影響を与えず、 P 、 Q 、 R 枝どの遷移でも観測にかからないことはルジャンドル多項式の直交性から理解できるであろう。すなわち一光子遷移の遷移強度は、角運動量の空間分布の二次の異方性までの成分を射影して抽出したものであると言える。

2.8 角運動量の角度分布の異方性の検出：一光子 + 一光子遷移 — 古典モデル

ここまで一光子遷移による角運動量の角度分布の異方性の検出を扱ったが、この他に広く使われている分光法は、レーザー光を用いて、分子をある電子励起状態の特定の回転状態に一光子で共鳴遷移させ、それから別な電子状態への一光子遷移の自然放出発光の強度を測定するレーザー誘起ケイ光(Laser-induced Fluorescence, LIF)法である。この場合は回転遷移が持つ $\cos^2 \theta_J$ 的または $\sin^2 \theta_J$ 的な異方性の効果を吸収過程と発光過程の両方で掛け合わせたものになる。したがって吸収と発光の両過程を通じて、 $\cos \theta_J$ の零次と二次と四次の項までが一光子 + 一光子遷移の演算子に含まれる。したがって前節までを参考にすれば、四次の異方性まで検出が可能になることが予想できるであろう。

このいわゆる $1+1'$ LIF強度の偏光と回転準位依存性については、「実験家にも使える式」と称してGreeneとZareによってまとめられている[24]。確かにそこに並べられている結果を使えばこと足りると言えば足りるのだが、それだけでは何をしているのか実感なく計算をしているということにもなりかねない。ここでは、

まず例によって古典的なモデルを使って定性的な理解を試みよう。

一光子遷移と違って、一光子 + 一光子の遷移では吸収と発光の両方の過程で回転遷移の種類を指定する必要がある。回転準位が $J_i M_i \rightarrow J_e M_e \rightarrow J_f M_f$ のように遷移するとおくことにする。まずは Q 枝で励起されて Q 枝で発光する場合、すなわち $J_i = J_e = J_f$ の場合を取り扱ってみよう。以下このような場合を $Q \uparrow Q \downarrow$ と書くことにする。二つの過程とも Q 枝なので、前節までと同様に考えれば、この検出過程は $\cos^2 \theta_J \times \cos^2 \theta_J$ で $\cos^4 \theta_J$ の角度依存性を示すことになりそうである。しかし、ここで発光の偏光方向について考慮する必要がある。 $\cos^2 \theta_J$ 分布は、最初の励起光の偏光方向を空間固定系の Z 軸にした場合の角度依存性であるから、発光についても $\cos^2 \theta_J$ の依存性を考えるということは、空間固定系でやはり Z 軸、すなわち励起光と同じ方向の偏光で発光する場合を考えていることになる。しかし分子固定系は空間固定系に対して自由な配向を取れるので、励起光の偏光方向と同じ方向の偏光ばかりでなく、励起光の偏光方向と垂直な方向に偏光した発光も生じる。したがって、励起光と同じ偏光方向を持つ発光 I_{\parallel} に加えて、励起光と垂直な方向の偏光の発光 I_{\perp} についてもその角度依存性を知らなければならない。

空間固定座標 XYZ の定義から I_{\parallel} は I_Z であり、 I_{\perp} は I_X または I_Y である。これまで使ってきた式(1.86)–(1.88)はこの I_Z のみに対応している。式(2.47)と(2.49)から I_X は

$$\begin{aligned} I_X &= \sum_{M_f} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \langle J_f M_f | \mu_{1-1} - \mu_{11} | J_e M_e \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left[|\langle J_f M_e - 1 | \mu_{1-1} | J_e M_e \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. + |\langle J_f M_e + 1 | \mu_{11} | J_e M_e \rangle|^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[|\langle J_e M_e, 1 - 1 | J_f M_e - 1 \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. + |\langle J_e M_e, 1 + 1 | J_f M_e + 1 \rangle|^2 \right] \quad (2.67) \end{aligned}$$

となる。ここで終状態 M_f の和を $|\dots|^2$ の中ではなく外で取らねばならない。 $|\dots|^2$ の中で M_f の和を取ってしまうと、 M_f への遷移の確率振幅と M_f' への遷移の確率振幅の積になってしまう。これは、 $J_e M_e \rightarrow J_f M_f$ 遷移のように実際の観測にかかる遷移の終状態 $J_f M_f$ については、実際の分布の移動に対応するものだけが許されるので、複素共役側についても M_f は共通でなければならないからである。一方、中間状態のコヒーレンスについては $|\dots|^2$ の中で和を取って、全ての可能な経路の確率振幅を足し合わせるようにしなければならない。この場合には $J_e M_e$ がそのような中間状態にあたるのだが、 Z 軸方向の直線偏光を考えているので、結局は $M_e = M_e'$ となる。このことに留意すれば I_Y についても

I_X と同様の結果が得られる。

式(2.67) から明らかなように、 I_X や I_Y など I_\perp の角度依存性を取り扱うには次のクレブシュ=ゴールドン係数が必要である。

$$\begin{aligned} \langle JM, 1 \pm 1 | J-1 M \pm 1 \rangle \\ = \sqrt{\frac{(J \mp M)(J \mp M - 1)}{2J(2J + 1)}} \end{aligned} \quad (2.68)$$

$$\begin{aligned} \langle JM, 1 \pm 1 | J M \pm 1 \rangle \\ = \mp \sqrt{\frac{(J \mp M)(J \pm M + 1)}{2J(J + 1)}} \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$\begin{aligned} \langle JM, 1 \pm 1 | J+1 M \pm 1 \rangle \\ = \sqrt{\frac{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)}{2(J + 1)(2J + 1)}} \end{aligned} \quad (2.70)$$

これらは基本的に表2のHönl-London 因子の $\Delta K = \pm 1$ のものと形式的には同じである。式(2.68)–(2.70) より、

$$I_\perp^P = \frac{J(J-1) + M^2}{2J(2J+1)} \quad (2.71)$$

$$I_\perp^Q = \frac{J(J+1) - M^2}{2J(J+1)} \quad (2.72)$$

$$I_\perp^R = \frac{(J+1)(J+2) + M^2}{2(J+1)(2J+1)} \quad (2.73)$$

$$I_\perp^{PR} = I_\perp^P + I_\perp^R = \frac{J(J+1) + M^2}{2J(J+1)} \quad (2.74)$$

となる。したがって、例によって $J \rightarrow \infty$ の古典モデルを適用すると、 P 枝と R 枝では $(1 + \cos^2 \theta)/4$ 、 Q 枝では $(1 - \cos^2 \theta)/2$ の依存性を持つと見なせる。また I_\perp^{PR} のように I_\perp^P と I_\perp^R の和を取れば、 $(1 + \cos^2 \theta)/2$ となる。

第2.7節において式(2.58)の前後で述べたように $|\langle JM, 1p | J' M' \rangle|^2$ に現れる $M^2/J(J+1)$ を $\cos^2 \theta_J$ で置き換えた表式の規格化因子には $3/2$ を使えばよかった。 $Q \uparrow Q \downarrow$ の遷移に話を戻すと、 $I_\parallel^{Q \uparrow Q \downarrow}$ の角度依存性は先に見たように $\cos^4 \theta_J$ 、 $I_\perp^{Q \uparrow Q \downarrow}$ の角度依存性は式(2.72)から $\cos^2 \theta_J(1 - \cos^2 \theta_J)/2$ と表されるので、式(2.62)–(2.63)と同様の規格化をして

$$\begin{aligned} I_\parallel^{Q \uparrow Q \downarrow} &= (S^Q)^2 N \left(\frac{3}{2}\right)^2 \\ &\times \int d\Omega \cos^4 \theta_J f(\cos \theta_J) \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$\begin{aligned} I_\perp^{Q \uparrow Q \downarrow} &= (S^Q)^2 N \left(\frac{3}{2}\right)^2 \\ &\times \int d\Omega \frac{1}{2} (\cos^2 \theta_J - \cos^4 \theta_J) f(\cos \theta_J) \end{aligned} \quad (2.76)$$

と書ける。以下、必要に応じて $x = \cos \theta_J$ とおき、 $d\Omega$ の積分のうち 2π の因子を与えるだけの $d\phi$ についての積分とそれに関わる規格化因子は省略した簡略表現を使う。ここで式(1.39)、(1.41)、(1.43)から

$$c_0 P_0(x) + c_2 P_2(x) + c_4 P_4(x) =$$

$$\left(c_0 - \frac{1}{2}c_2 + \frac{3}{8}c_4\right) + \left(\frac{3}{2}c_2 - \frac{15}{4}c_4\right)x^2 + \frac{35}{8}c_4x^4 \quad (2.77)$$

であり、これを逆に解いて

$$\begin{aligned} b_0 + b_2x^2 + b_4x^4 &= \left(b_0 + \frac{1}{3}b_2 + \frac{1}{5}b_4\right) P_0(x) \\ &+ \left(\frac{2}{3}b_2 + \frac{4}{7}b_4\right) P_2(x) + \frac{8}{35}b_4 P_4(x) \end{aligned} \quad (2.78)$$

となることを使って、 $I_\parallel^{Q \uparrow Q \downarrow}$ の検出過程をルジャンドル多項式で展開すると

$$x^4 = \frac{1}{5} \left[1 + \frac{20}{7} P_2(x) + \frac{8}{7} P_4(x) \right] \quad (2.79)$$

となる。同様にして $I_\perp^{Q \uparrow Q \downarrow}$ については

$$\frac{1}{2}(x^2 - x^4) = \frac{1}{15} \left[1 + \frac{5}{7} P_2(x) - \frac{12}{7} P_4(x) \right] \quad (2.80)$$

と書き直すことができ、 $I_\parallel^{Q \uparrow Q \downarrow}$ の $1+1'$ LIF 強度が角運動量分布の異方性をどのように取り出すのかがわかる。

式(2.79)より、 $Q \uparrow Q \downarrow$ では励起光と同じ偏光の発光を観測する I_\parallel は、 $P_0(x)$ の係数に対する $P_2(x)$ の係数が $20/7$ となっていて、式(2.60)の一光子遷移の Q 枝における $P_2(x)$ の係数 2 の1.5倍近くも大きく、角運動量の二次の異方性の検出の感度が高いことがわかる。この傾向は、一光子遷移の Q 枝の検出過程の角度依存性が $\cos^2 \theta_J$ なのに対して、 $1+1'$ の二光子過程における $Q \uparrow Q \downarrow$ の I_\parallel では、角度依存性が $\cos^4 \theta_J$ となって指向性がより強くなっていることから容易に理解できるであろう。逆に、励起光と直交する偏光の発光を観測する I_\perp では検出過程の指向性が弱まるため、 $P_0(x)$ の係数に対する $P_2(x)$ の係数は $5/7$ で、 I_\parallel の場合の $1/4$ に過ぎない。また観測されるケイ光強度自体が $I_\parallel : I_\perp = 3 : 1$ であり、 I_\parallel の方が3倍も強いことがわかる。これは $Q \uparrow Q \downarrow$ の場合、吸収と発光の遷移モーメントがどちらも回転角運動量ベクトル J に平行であり、しかも $\cos^2 \theta_J$ の角度依存性を持つ Q 枝は $|M|$ の大きい状態の寄与が大きいため J の Z 軸に対するブレが少なく、したがって I_\parallel の方が I_\perp よりも圧倒的に強くなるからである。また本項の最初にも触れたように、二光子過程になったことで $P_4(\cos \theta_J)$ の項が現れて、四次の異方性に対しても感度を持つことがわかる。

ここで現実的な実験の条件に合わせて考えてみよう。一光子目の吸収過程は、あまり重くない二原子分子の場合、レーザーを使えば実験者が励起波長を選んで、特定の回転準位間の遷移 $J_i \rightarrow J_e$ のみを起こすことが可能である。しかし励起された準位 J_e からの発光は遷移可能な全ての準位に対して起きる。第2.5節でも述べたように Q 枝は垂直遷移において観測されるので、吸収過程と同じ電子状態間の発光を観測するならば、 P 、 Q 、

R 枝全ての発光がある。これらの遷移は水素原子のように軽い原子を含んで回転定数が大きい二原子分子の場合は数 nm ほどの間隔で分離するが、その間隔がずっと狭いことも多く、分光器などによって特定の回転遷移への発光過程のみを観測するというのはかなり難しい。したがって $Q\uparrow P/R\downarrow$ についても角度依存性を求めておかなければならない。

式(1.86)–(1.88)や式(2.71)–(2.73)から、 $Q\uparrow P/R\downarrow$ については

$$I_{\parallel}^{Q\uparrow P/R\downarrow} = S^Q S^{P/R} N \left(\frac{3}{2}\right)^2 \times \int d\Omega \frac{1}{2} (\cos^2 \theta_J - \cos^4 \theta_J) f(\cos \theta_J) \quad (2.81)$$

$$I_{\perp}^{Q\uparrow P/R\downarrow} = S^Q S^{P/R} N \left(\frac{3}{2}\right)^2 \times \int d\Omega \frac{1}{4} (\cos^2 \theta_J + \cos^4 \theta_J) f(\cos \theta_J) \quad (2.82)$$

と求められる。ここで P/R の記法で P 枝または R 枝を表している。 $I_{\parallel}^{Q\uparrow P/R\downarrow}$ は $I_{\perp}^{Q\uparrow Q\downarrow}$ と形式的に同じであり、そのルジャンドル多項式による展開も式(2.80)と同じになる。一方、 $I_{\perp}^{Q\uparrow P/R\downarrow}$ は

$$\frac{1}{4} (x^2 + x^4) = \frac{2}{15} \left[1 + \frac{65}{28} P_2(x) + \frac{3}{7} P_4(x) \right] \quad (2.83)$$

となる。この場合、 $P_0(x)$ の係数に対する $P_2(x)$ の係数は2を超えており、一光子遷移の Q 枝励起よりも二次の異方性の感度は高くなっている。これは Q 枝励起では $|M|$ の大きい状態が遷移に有利であり、この状態は XY 面が回転面になる。 P 枝または R 枝の遷移モーメントは回転面内にあるので、 $Q\uparrow P/R\downarrow$ では I_{\perp} を観測すると、この $|M|$ の大きい状態からの発光を強く観測することになる。したがって $|M|$ の大きい状態が多いか少ないかという角運動量の二次の異方性の検出の感度が高くなる。

Q 枝励起の場合の検出過程の一般的な角度依存性は、これら P 、 Q 、 R 枝全ての発光の角度依存性を正しい重みで足し合わせることで得られる。その重みがまさに2.5節で求めた Hönl-London 因子である。 Q 枝励起が可能な垂直遷移では $J \rightarrow \infty$ の極限で P 、 Q 、 R 枝の強度は $2J+1$ で規格化して $1/4$ 、 $1/2$ 、 $1/4$ であった。この $2J+1$ で規格化された強度比は、ここで扱っている古典モデルでは積分の外に書いた因子 $S/2$ に該当する。早い話が $S^P = S^R = 1/2$ 、 $S^Q = 1$ とおいてここまで得られた式を足し合わせれば良い。その結果、垂直遷移の場合に P 、 Q 、 R 枝の発光を足し合わせると、 $I_{\parallel}^{Q\uparrow PQR\downarrow}$ と $I_{\perp}^{Q\uparrow PQR\downarrow}$ について

$$I_{\parallel}^{Q\uparrow PQR\downarrow} = \frac{S^Q N}{2} \frac{6}{5} \int d\Omega \left[1 + \frac{65}{28} P_2(x) + \frac{3}{7} P_4(x) \right] f(x)$$

$$= \frac{S^Q N}{2} \frac{6}{5} \left[1 + \frac{65}{56} A_0^{(2)} + \frac{3}{7} A_0^{(4)} \right] \quad (2.84)$$

$$I_{\perp}^{Q\uparrow PQR\downarrow} = \frac{S^Q N}{2} \frac{9}{10} \int d\Omega \left[1 + \frac{25}{14} P_2(x) - \frac{2}{7} P_4(x) \right] f(x) = \frac{S^Q N}{2} \frac{9}{10} \left[1 + \frac{25}{28} A_0^{(2)} - \frac{2}{7} A_0^{(4)} \right] \quad (2.85)$$

という結果が得られる。ここで検出過程をルジャンドル多項式展開した $P_2(x)$ の係数の $1/2$ が信号強度の $A_0^{(2)}$ の係数になっているのは、式(2.29)の $A_0^{(2)}$ の定義のためであるのは、2.7節でも触れた通りである。結局 P 、 Q 、 R 枝の発光を足し合わせると、角運動量の二次の異方性の検出の感度は、式(2.62)で与えられる一光子遷移の Q 枝励起とくらべて、 I_{\parallel} で1割強の増、 I_{\perp} で数%減となっている。これは実際に $A_0^{(2)}$ を正しく決める際には大きな差であるが、一光子遷移から一光子+一光子遷移になっても定性的にはそう大きくは変わらないと理解しておいてよいだろう。

また、式(2.84)と(2.85)から、もともとの光を吸収する前の角運動量の角度分布に二次や四次の異方性がない場合でも、 I_{\parallel} は発光過程が等方的な場合よりも二割強くケイ光を観測し、逆に I_{\perp} は一割弱く観測して、 $I_{\parallel} : I_{\perp} = 4 : 3$ となる。すなわち、 I_{\parallel} と I_{\perp} は異方性がない場合でも同じ強度にはならない(正確には異方性がないからこそ同じ強度にはならないと言うべきであろう)。

P 枝または R 枝励起の場合も全く同様にして、 $1+1'$ LIF 検出過程が角運動量分布の異方性にどのような感度を持っているかが求められる。表3に結果をまとめた。 P 枝または R 枝励起の場合も、 $A_0^{(2)}$ の検出感度は式(2.63)と定性的には近いが、増減の幅は少し大きくなっている。なお、この表の結果は角運動量分布の異方性の対称軸と検出光の偏光方向が平行である場合に限る。

ここでは、式(2.62)–(2.63)と同様の規格化を光の吸収過程と放出過程において行ない、 $S^2(3/2)^2$ を規格化因子とした。この規格化の意味について少し触れておこう。直線偏光で励起された分子の回転角運動量が異方的であるにせよ等方的であるにせよ、この励起分子からの発光は 4π の全立体角に向けて発せられる。ただし、 I_{\parallel} と I_{\perp} が同じ強度になるとは限らないということは、本節で見たとおりである。仮に全立体角へ発せられた発光を全て検出した場合を考えると、その強度は $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$ に比例する。ここで表3の三通りの遷移について $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$ を求めると、式(2.62)–(2.63)の結果の3倍が得られる。これは、角運動量分布に異方性がないとして、全発光の $1/3$ 、すなわちある直線偏光の発光のみを観測したときに、 $1+1'$ LIF 強度が吸収強度の式(2.59)のように $I = S^Q N/2$ となるように規格化してあること

表 3: 古典モデルで計算した $1+1'$ LIF 強度：角運動量分布の対称軸と検出光の偏光が平行な場合

回転遷移	偏光 ^a	I_0^b	q_2^b	q_4^b
$P/R \uparrow PR \downarrow$	\parallel	6/5	-5/7	3/7
$P/R \uparrow PR \downarrow$	\perp	9/10	-5/14	-2/7
$P/R \uparrow PQR \downarrow^c$	\parallel	9/10	-5/14	-2/7
$P/R \uparrow PQR \downarrow^c$	\perp	21/20	-55/98	6/49
$Q \uparrow PQR \downarrow^c$	\parallel	6/5	65/56	3/7
$Q \uparrow PQR \downarrow^c$	\perp	9/10	25/28	-2/7

^a 励起光の偏光方向と検出光の偏光方向の関係を表す。

^b LIF 強度 $I = (S^\dagger N/2)I_0[1 + q_2 A_0^{(2)} + q_4 A_0^{(4)}]$ とする。

^c P 、 Q 、 R 枝の発光強度は $1:2:1$ とした。

を意味する。この因子の取り方に意味はないので、全発光強度で規格化するならば、さらに $1/3$ を掛ければよい。励起過程も直線偏光を使っているので、自然光励起に対してさらに $1/3$ で都合 $1/9$ を掛けることもある。

上で見たように、 $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$ が吸収過程の一光子遷移に比例するのは、全発光を観測した場合には、発光の過程が等方的になり、実質的には一光子遷移と同じことになっているためである。そのため、励起の過程だけが異方性の検出に関わることになり、四次の異方性も検出されないことになる。

以上、 I_{\parallel} と I_{\perp} について計算してきたが、実際の実験では発光の偏光を選別して測定しないことが多い。発光の偏光方向は偏光子を検出器の前に置けば選別できるのだが、これによって信号強度は数分の一に低下する。非常に信号が強い場合はそれでも良いが、気相反応の動力学実験のように信号強度が弱い実験ではこうした信号強度の低下は痛手である。ここまでの例でもわかるように偏光を選別した方が、角運動量の異方性の検出の感度は高くなるのだが、シグナルノイズ比がもともと十分に高くない場合は、そうした異方性の検出の感度の向上はシグナルノイズ比の低下によって打ち消されてしまう。そのため実際の測定では偏光を選別しないことが多い。その場合、観測している発光の偏光は、その発光の進行方向に垂直な面内において互いに直交する二つの偏光の和で表すことができる。すなわち I_{\parallel} と I_{\perp} がある比率で混ざったものを観測することになる。通常の実験装置では、レーザー光の進行方向や装置の中心から検出器までの方向などは直交しているのが典型的な配置である。この場合、ここまでの取

り扱いのように励起光の偏光方向を空間固定系の Z 軸に取れば、この励起光の進行方向を X 軸に取ったとき、励起された分子の発光を観測する検出器は励起光がそのまま進行してくる X 方向には置けないので、 Y 方向か Z 方向に進行する発光を観測することになる。その場合に $I_Y = I_{\parallel} + I_{\perp}$ 、 $I_Z = 2I_{\perp}$ となる。

ここまでは角運動量分布の異方性は Z 軸に対称であるとし、それを検出する光も Z 軸方向に偏光しているとした。これは、角運動量分布の異方性が直線偏光による光解離で作りに出される場合に当てはめると、解離光の直線偏光と生成物の検出光の偏光方向を同じにすることにに対応する。解離光と検出光の偏光方向が角度 χ_a をなす場合は、やや複雑になる。それは、ここまでの取り扱いでは検出光の偏光方向に垂直な偏光の発光すなわち I_{\perp} は、自動的に解離光の偏光方向にも垂直であった。それに対して、たとえば解離光と検出光の偏光方向が直角をなす場合、 I_{\perp} の偏光方向は解離光の偏光方向と任意の角度を取る。そのため、これを $I_{\perp}(\parallel)$ と $I_{\perp}(\perp)$ のように二つに別けて扱わねばならない。ここで解離光の偏光方向と発光の偏光方向の角度関係をカッコ内の記号で示した。そのため、検出光による遷移を扱う際に、 X または Y 方向の偏光として、 μ_{1-1} と μ_{11} の線形結合としなければならない。このとき $I_{\perp}(\parallel)$ では $J_i M_i \rightarrow J_e M_i \pm 1 \rightarrow J_f M_i \pm 1$ となるが、 $I_{\perp}(\perp)$ では $J_i M_i \rightarrow J_e M_i \pm 1 \rightarrow J_f M_i \pm 2$ に加えて、 $J_i M_i \rightarrow J_e M_i + 1 \rightarrow J_f M_i$ と $J_i M_i \rightarrow J_e M_i - 1 \rightarrow J_f M_i$ の干渉がある。

なお結果的には、検出光の偏光方向に垂直な偏光の発光の和を観測する場合には、2.3.2節の式(2.20)と同様に、因子 $P_n(\cos \chi_a)$ を掛ける取り扱いが可能になる。このとき、解離光と検出光の偏光方向が平行ならば $2I_{\perp}(\perp)$ 、垂直ならば $I_{\perp}(\parallel) + I_{\perp}(\perp)$ を観測することになる。

2.9 角運動量の角度分布の異方性の検出：一光子 + 一光子遷移 — もう少し系統的に

前節では角運動量分布の異方性が $1+1'$ LIF 強度どのように反映されるかを、古典モデルを使って表した。ここでは、角運動量分布の異方性を検出する因子を $\cos \theta_J$ を使って一光子吸収と一光子発光の過程について表し、それを掛け合わせたものをルジャンドル多項式で展開して、角運動量の異方性に対する応答がどうなるかを見たわけだが、どうもシラミつぶしの感が強く、あまり系統的なやり方ではなかった。

本節では、吸収過程と発光過程の掛け合わせについて、もう少し見通しのよい系統的な方法を示し、球面既約テンソル演算子を使う一般的な方法がいかい見えるようにしたい。

いまも述べたように前節では、吸収過程と発光過程

の遷移強度の M 依存性を回転遷移の種類や偏光の組合せに応じて、 $\cos^2 \theta_J$ 、 $(1 - \cos^2 \theta_J)/2$ 、 $(1 + \cos^2 \theta_J)/4$ で表し、これらを掛け合わせて全体の一光子 + 一光子遷移を表した。ここで、式(2.60)–(2.61)でも見たように、これらは、おのおの $[1 + 2P_2(\cos \theta_J)]/3$ 、 $[1 - P_2(\cos \theta_J)]/3$ 、 $[1 + P_2(\cos \theta_J)/2]/3$ 、と表される。つまり、吸収過程と発光過程の角運動量の異方性への依存性は、 $[1 + \alpha P_2(\cos \theta_J)]/3$ といった形で統一的に表すことができる。この $[1 + \alpha P_2(\cos \theta_J)]/3$ という表式に現れる $1 = P_0(\cos \theta_J)$ であることから、さらに進めて考えると、これは $\sum_{k=0,2} \alpha_k P_k(\cos \theta)$ のように表すことができる。すなわち、 $1 + 1'$ LIF 強度の M 依存性が

$$\begin{aligned} & |\langle J_f M_f | \mu_{1q_d} | J_e M_e \rangle|^2 |\langle J_e M_e | \mu_{1q_a} | J_i M_i \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{9} \left[\sum_{k_d=0,2} \alpha_{k_d} P_{k_d}(\cos \theta_J) \right] \left[\sum_{k_a=0,2} \alpha_{k_a} P_{k_a}(\cos \theta_J) \right] \\ &= \sum_{k_d, k_a, k} \alpha_{k_d k_a k} P_k(\cos \theta_J) \end{aligned} \quad (2.86)$$

のように表すことができる。 k の添字 d は検出過程、 a は吸収過程を表し、ただの k は k_d と k_a から合成される全過程の表式のルジャンドル多項式の次数を表す。ルジャンドル多項式の積は

$$P_0(\cos \theta) P_0(\cos \theta) = P_0(\cos \theta) \quad (2.87)$$

$$P_0(\cos \theta) P_2(\cos \theta) = P_2(\cos \theta) \quad (2.88)$$

$$\begin{aligned} & P_2(\cos \theta) P_2(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{5} P_0(\cos \theta) + \frac{2}{7} P_2(\cos \theta) + \frac{18}{35} P_4(\cos \theta) \end{aligned} \quad (2.89)$$

なので、 $k=0, 2, 4$ に限られることがわかる。もう少し具体的には、 $k_d = k_a = 0$ 、 2 が $k=0$ に寄与し、 $(k_d, k_a) = (0, 2)$ 、 $(2, 0)$ 、 $(2, 2)$ が $k=2$ に寄与し、 $k_d = k_a = 2$ のみが $k=4$ に寄与することになる。なお、式(2.89)の右辺に現れる各係数は、式(1.38)のルジャンドル多項式の直交性と式(1.39)–(1.43)のルジャンドル多項式のあらわな式から求められるが、実は、式(1.111)のクレプシュ=ゴルダン級数を使っても求められる。このとき $|\langle 20, 20 | k0 \rangle|^2$ が式(2.89)の右辺の展開係数になる。この方式を使うと、式(2.79)、(2.80)や(2.83)のような表式が多少は系統的に得ることができる。

第3章 密度行列と球面既約テンソル演算子

第1章で回転角運動量 J の状態は $M = -J$ から J までの $2J+1$ 個の副準位を持つことを学んだ。外部から磁場をかけるなど空間の等方性を破る条件がなければ、どちら向きに回転しようと条件は同じであるから、これら $2J+1$ 個の副準位は同じエネルギーを持ち縮重して

いる。したがって分子の回転角運動量ベクトルに異方性がない場合、これら $2J+1$ 個の副準位に等分布しているものとして、遷移強度を計算する。

それでは、実際に分子は回転の向きに応じて、これら $2J+1$ 個の副準位のどれかに行儀良く属しているであろうか。ここで思い起こしたいのは、1.1.6項のベクトル模型でも見たように、 $|M| \approx J$ でなければ、 J は Z 軸の回りを大きく歳差運動し、 J に垂直であるとされる回転面もそれに応じて Z 軸の回りを歳差運動している。つまり $|M| \approx J$ でない状態は古典的な回転のイメージに対応していない。しかし、 $|M| \approx J$ ならば古典的な回転のイメージに対応していて、 $|M| \approx 0$ では古典的な回転のイメージに対応しない回転運動をしているというのは、どこかがおかしい。空間の等方性を仮定していることと矛盾している。これは「量子力学の不思議なところ」と済ます問題ではない。

この問題についてごく簡単に述べると、一個一個の分子は、壁や周りの分子との衝突のたびに非弾性散乱を起こし、複数のエネルギーの違う回転の固有状態の線形結合で表されるコヒーレントな重ね合わせ状態にあり、その空間における確率分布は古典的な回転運動に対応する時間変化をしているはずである。しかし、多数の分子を全体として見ると、それら異なる準位間のコヒーレンスの大きさと位相は全くデタラメであり、その和を取ると、集団としてはコヒーレンスが無い状態を扱うのと同じように扱える。コヒーレンスがないということは、各 M 副準位にバラバラに分布しているものの相関のない和として扱えることを意味する。これが異なる M 副準位の寄与をバラバラに足し合わせて済んだ理由である。

こうしたコヒーレンスの有無も含めて多粒子系の状態を表すのに密度行列は有効である[25]。密度行列は球面調和関数と同じ空間の対称性を有する基底関数の和で表すことができる。このために球面既約テンソル演算子というものが使われる。前章で角度分布の異方性を表すのにルジャンドル多項式による展開を繰り返して使ったが、このルジャンドル多項式自体が球面調和関数に比例したものであるから、球面既約テンソル演算子の一つであることは理解できるであろう。

第4章 速度と角運動量の相関した角度分布

ここまでは光分解生成物の飛散方向の角度分布と回転角運動量の各々の異方性について、バラバラに取り扱ってきた。実際には、たとえばドップラー分光法のように速度分布に何らかの選別をかけて観測した場合には、そのドップラー広がりをしたスペクトルの線形

に速度と関連した回転角運動量の位方性が影響を与える。この問題は1970年代終りにはCase、McClellandとHerschbachによって指摘されていたが[26]、スペクトルのそうした微妙な差異を観測する測定が行なうことが難しかったため、実際に確かめられてはいなかった。1980年代半ばを過ぎて、光分解生成物のドップラー広がり
の線形を観測するLIFの解析が、単純に角度分布を考慮しただけでは再現できなかったため、改めて認識されDixonによって定式化された[27]。これは生成物の並進運動空間 ω_t と回転角運動量ベクトル空間 ω_r の両方の空間を同時に相関させた空間を考え、その合成空間で生成物の確率分布 P を

$$P(\omega_t, \omega_r) = \frac{1}{16\pi^2} \left[\sum_k (2k+1) b_0^0(kk) B_{00}(kk; \omega_t \omega_r) + \frac{2}{5} \sum_{k_1} \sum_{k_2} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \times b_0^2(k_1 k_2) B_{20}(k_1 k_2; \omega_t \omega_r) \right] \quad (4.1)$$

のように表したもので、 $d\omega_t$ と $d\omega_r$ で多重微分した散乱断面積に比例する。ここで式(4.1)に現れた $B_{KQ}(k_1 k_2; \omega_t \omega_r)$ はバイポーラ調和関数と呼ばれる[9, 11]。

$$B_{KQ}(k_1 k_2; \omega_t \omega_r) = \sum_{q_1} \sum_{q_2} (-1)^{K-Q} \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} k_1 & K & k_2 \\ q_1 & -Q & q_2 \end{pmatrix} \times C_{k_1 q_1}(\omega_t) C_{k_2 q_2}(\omega_r) \quad (4.2)$$

式(4.1)の $B_{KQ}(k_1 k_2; \omega_t \omega_r)$ による展開係数 $b_Q^K(k_1 k_2)$ が、速度と回転角運動量の相関を表す。

Dixonの定式などの結果をごくごく簡単に述べると、解離光の直線偏光方向を Z 軸として、実験室系における角運動量の異方性が Z 軸と検出光の直線偏光の方向のなす角のルジャンドルの二次で、実験室系における角度分布の異方性が Z 軸と速度を射影する方向(ドップラーなら検出光の進行方向)のなす角のルジャンドルの二次で、検出されるのはこれまでに見てきた通りである。それに加えてさらに、生成物の飛行方向に対する角運動量の角度分布の異方性が、その速度を射影する方向と検出光の直線偏光のなす角のルジャンドルの二次で検出される。この感度が P 、 R 枝と Q 枝で符号が逆で感度が2倍違うのも今まで見てきた通りである[28, 29]。

第5章 いくつかの分光法

この章では第4章で扱った速度と角運動量が関連した角度分布の測定に関連する分光法についてその特徴

を整理する。

5.1 ドップラー分光法

まずドップラー分光法は非常に手軽な分光法として広く使われている。この方法では2.3.2項でも述べたように、生成物の速度分布を検出光の進行方向への一次元の射影として観測する。ドップラーシフトの絶対値は検出光の進行方向に平行に飛んでいるものについて最大となり、それ以外の方向に飛んでいるものはその中間のドップラーシフトを与える。速さが単一でなく分布がある場合には、それぞれの速さごとのドップラー広がり成分がウェディングケーキのように積み重なるため、ピークのドップラーシフトが小さい部分は、検出光の進行方向への速度の射影が同じで速さ自体は違うものの寄与が積み重なってしまう。したがって速さごとの動力学的の違いを検出するには精度が落ちるのがやや難点である。

この問題については、2.3.2項の式(2.22)にも示したように、速度分布 $f(v)$ の変化は、ドップラー線形の傾きの変化に対応する。つまり、 $f(v)$ についての定量的な情報は、スペクトルの立ち上がり部分に詰め込まれている。したがってドップラー線形の微分形が直接観測できるに越したことはない。近年、NorthとHallらが周波数変調分光法によってドップラー線形の微分形を直接測定し、シグナルノイズ比が格段によくなることを示している[30]。

また検出光の進行方向と検出光の偏光方向は常に直角となるため、速度と関連した角運動量の異方性を測定するのに速度の射影軸への角運動量の異方性の測定を一通りしか測定できないという弱点がある。通常はこれを克服するために、生成物の回転角運動量 J と μ が平行な Q 枝と、 J と μ が垂直な P 枝または R 枝の測定を行なう。しかし、 $\Delta A=0$ の遷移の Q 枝は、 $\Sigma-\Sigma$ 遷移では強度がゼロであり、 $\Pi-\Pi$ でも J が大きくなるにつれ遷移強度が J^{-1} で弱くなるので観測が難しい。このため $\Sigma-\Pi$ 遷移であることが好ましい。しかし、厳密なことを言うと、 $^2\Sigma \leftarrow ^2\Pi$ 遷移では強度の強い P 、 R 枝と Q 枝は $^2\Pi$ 電子状態の A 型二重項の異なる成分からの遷移となる。そのためこれら二つの A 型二重項の間で角運動量の異方性が異なる場合には、これらの回転遷移の測定から角運動量の異方性を正しく引出すことはできない。気相の反応動力学研究で対象とするような分子では、光分解にしる二分子反応にしる結合が切れてできる生成物は、ラジカルすなわち二重項であることが多いのでこの困難をさけるのは簡単ではない。厳密な方法としては、同じ A 型二重項からの P 、 R 枝と Q 枝の測定を行なうことだが、これは一方が遷移強度が大きいのに比べて他方は J^{-1} で弱くなるので測定可能な

回転準位は限られる。またこれら同じA型二重項からのP、R枝とQ枝の分裂は必ずしも大きくないので、測定できる分子にも制限がある。

具体的にはOH($X^2\Pi$)はA型二重項からのP、R枝とQ枝の分裂がいくつかの回転線では十分に大きく、通常はOH($A^2\Sigma^+$)状態に励起したあとに発するケイ光を観測するので、Q枝の強度も十分にある。またOH($X^2\Pi$)はイオン化することが難しいので、ケイ光観測に適している。同じく基底状態が $^2\Pi$ である基本的な分子としてNOがあり、これも $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 遷移によって観測するが、NOではA型二重項からのP、R枝とQ枝の分裂が小さく、これらを同時に励起したものとして取り扱わねばならない。

なお厳密にはドップラー分光法以外の分光法でも、回転角運動量の角度分布の測定には、ここに述べたP、R枝とQ枝の測定は必要であり、実際の困難はある程度似たりよったりといったところである。

5.2 速度を揃えたドップラー分光法

通常のドップラー分光法の大きな欠点はあらゆる速度のものが全て一次元射影としてドップラーシフトに寄与してしまうことであった。そのためドップラー分光法で得られる一次元の速度分布は $f(v_z)$ であるが、本来求めたいのは速さについての一次元分布 $f(v)$ である。

この欠点を克服するために、速度を揃えたドップラー分光法が考案された[31]。これは分解光を導入した後、検出光を導入するのに通常は遅くとも数10 nsの遅延時間であるところを、1 μ sもの大きな遅延時間を取ることによって検出光の進行方向以外の方向に飛んでいる生成物が検出にかからないようにするものである。

大きな遅延時間を取るということは衝突などの緩和の影響が避けにくくなること、速さによって検出にかかる立体角の大きさが異なるため注意深い補正が必要となる。

5.3 多光子イオン化飛行時間法

分解光と検出光を電場プレートの間で交差させ、多光子イオン化によってイオン化した生成物をその電場によってイオン検出器の方向へ飛ばし、到着までの飛行時間を測定する方法である。ドップラー分光法では生成物の速度を検出光の進行方向に射影したのに対して、イオン化領域から検出器を結ぶ軸上に生成物の速度を射影することになる。この場合ドップラー広がりした回転線の線形を全て均等に掃引しなければならない。

ドップラー分光法との大きな違いは、検出光の偏光方向と生成物の速度の射影軸が独立になったことである[32, 33]。このためある仮定のもとでは、単一の回転線の測定のみで全ての情報を取り出せるのだが、それ

はあくまでも近似的なものであり、厳密に解析をするならばやはり異なる回転線の測定を行なわねばならず、ドップラー分光法とくらべて画期的に改善されたと言えるかどうかは微妙である。

ドップラー分光法に対して明らかに向上が期待できる点としては、速度分解能の向上がある。

5.4 画像観測法

この方法も基本的にイオン化分光法であるが、飛行時間法が速度分布をドップラー分光法と同じ次元への射影として観測するのに対して、位置敏感型の検出器を使うことで速度分布を二次元平面への射影として観測するのが画期的な点である。飛行時間法では検出器が待つ飛行管方向に垂直な平面で分子が広がることはあまり好ましいことではないが、この方法では、検出のためのイオン化後に飛行管方向と垂直な平面に運動する生成物も、その平面に広がった分布のまま検出器方向へ飛ばして観測する。検出器は直径数cm程度の円盤領域にある程度の空間分解能を持っているためこうした二次元分布をそのまま観測できる[34, 35]。

日本の絹川と蟻川によって1980年代半ば頃から先駆的な測定がなされていたが、動力学研究に積極的に導入されていなかった。しかし1990年代前半あたりから多くのグループによって採用され、現在では分解能も格段の向上を見せており、同時に生成する相手分子の回転状態の分離をした測定もあり、生成物の対相関の測定も夢ではない。

イオン化法であるため、動力学研究で代表的な生成分子であるOH分子の検出が難しく、H原子またはO原子の検出をした研究が多く、それによって相手分子の振動分布や回転分布を一度に求めることを中心に使われてきたが、レーザーの偏光に対する角運動量の相関の定式化も進みつつある。

5.5 レーザー誘起過渡回折格子分光法

解離光のレーザーを二つに別け非常に小さい角度で交差させて干渉効果により数 μ m程度の間隔で電場強度の強弱を作る。これによって解離生成物の空間分布も三角関数的に変化したものとなる。解離生成物の共鳴遷移波長のレーザー光を四光波混合の位相整合条件または同じことだがブラッグの反射条件を満たす角度で最初の解離レーザー光の交差点に照射することで、この検出レーザー光と同じ波長の光が検出レーザー光の反射方向だけに指向性を持って散乱される。解離光と検出光の遅延時間を変えていくと、周期的に変化する初期の空間分布の濃淡の差が小さくなり、その後ある程度回復し、また小さくなり、少し回復し、...といった変化を繰り返す。散乱光の強度はこの分布の濃淡の

差の二乗に比例するので、この濃淡の変化に応じて散乱光強度も時間変化する。

Butenhoff と Rohlfiing により、この方法によって、非常に速度が遅い解離生成物の速度と異方性パラメータが決定できることが NO₂ の解離のしきい値近傍の光解離について報告された [36]。この解析では回転角運動量の異方性が全く無視されているが、高い感度で測定可能ならずである [37]。

解離生成物の速度が速いと、信号の時間変化が速くなる。ナノ秒レーザーの分解能を考えれば速度が 100m/s 程度以下の非常に遅い解離生成物に対してのみ有効である。この点では他の分光法と相補的な役割を果たし得る。しかし親分子のもともとの運動によって信号の減衰が加速されるので、並進温度を数 K 程度に冷やす必要があり、超音速ジェットでなければ現実的には測定は難しい。

第 6 章 二分子反応への応用

光分解は半反応とも呼ばれるように、反応の中間体に相当する状態に直接励起してそこからのあとの過程について調べた。二分子反応ではこれに加えて反応の前半部分がつけ加わり、この反応前と後の量の相関が問題となる。

歴史的にはまず交差分子線実験によって行われたように、反応生成物の散乱角度分布すなわち微分散乱断面積の測定である。これは衝突前の反応物の相対速度ベクトルに対して衝突後の生成物が跳び去る角度の分布で、たとえば $A + BC \rightarrow AB + C$ という反応について、AB が A の来た方向に逆戻りする場合は後方散乱と呼ばれ、逆に AB が A の進もうとした方向にそのまま跳んでいく場合が前方散乱と呼ばれる（当然 BC と C についても同じ関係が成り立つ）。前方散乱の場合に散乱角度は 0 度で後方散乱で散乱角度は 180 度と定義する。こうした結果からどのような知見が得られるかは後で述べることにして、ここでは実験そのものについて述べる。

6.1 実験室系-重心系変換

こうした散乱実験においては実験室系と重心系の変換がつかまとう。また $A + BC \rightarrow AB + C$ を例にとれば、衝突前の A と BC の実験室系での速度をそれぞれ v_A と v_{BC} とし、系全体の重心は

$$v_{CM} = \frac{m_A}{m} v_A + \frac{m_{BC}}{m} v_{BC} \quad (6.1)$$

で表される速度 v_{CM} で A と BC の動きに合わせて移動する。ここで系全体の質量 $m = m_A + m_{BC}$ である。この重心に対する A と BC の相対速度をそれぞれ w_A と w_{BC}

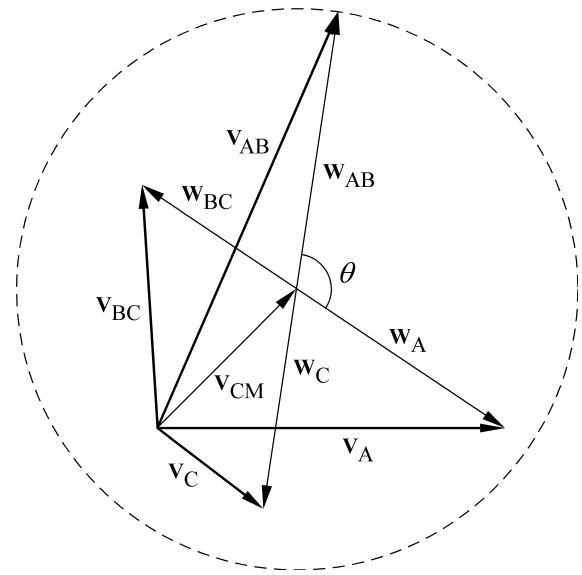


図 8: ニュートン=ダイアグラム。

とすれば、

$$m_A w_A + m_{BC} w_{BC} = 0 \quad (6.2)$$

となって当然、重心系のなかでは運動量はゼロである。ここで相対速度ベクトル w は A と BC の速度ベクトルの差であり、

$$w = w_A - w_{BC} = v_A - v_{BC} \quad (6.3)$$

のように、実験室系または重心系のどちらのベクトルの差をとっても同じである。前方散乱や後方散乱といった角度分布はこの相対速度ベクトルに対して定義されるので、実験室系での測定結果を重心系での散乱の情報に焼き直すにはやや面倒な手続きを必要とする。また衝突エネルギー E_{coll} は反応系の換算質量 μ を用いて

$$E_{coll} = \frac{1}{2} \mu w^2 \quad (6.4)$$

$$\mu = \frac{m_A m_{BC}}{m} \quad (6.5)$$

と書け、A と BC が持つ実験室系での運動エネルギーの和は

$$\frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_{BC} v_{BC}^2 = \frac{1}{2} \mu v_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu w^2 \quad (6.6)$$

のように、重心全体の運動エネルギーと衝突エネルギーの和に等しい。

図 8 はこうした関係を表すニュートン=ダイアグラムである。ニュートン=ダイアグラムは初学者にはかなり混乱を与えるのだが、図の v_{CM} の先端から出ている w_A と w_{BC} は、衝突によって結合の組み替えが起きず、衝突エネルギーがそのまま重心系の散乱の並進エネル

ギーになる弾性散乱の前方散乱の衝突後の重心系の速度ベクトルに相当している。そのことは図において

$$\mathbf{v}_A = \mathbf{v}_{CM} + \mathbf{w}_A \quad (6.7)$$

$$\mathbf{v}_{BC} = \mathbf{v}_{CM} + \mathbf{w}_{BC} \quad (6.8)$$

となっていることから理解できるであろう。つまり、いま着目している結合が組み替わる化学反応が起きた場合には、意味のない補助線である。衝突前の状態を表すように考えるならば、図に描かれている \mathbf{w}_A と \mathbf{w}_{BC} の矢印の先端が \mathbf{v}_{CM} の先端に当たるようにそれぞれを平行移動すればよい。

反応が起きるか、結合が組み替わらなくてもエネルギーの移動がおきる非弾性散乱では、反応で利用可能なエネルギーから生成物の内部エネルギーを引いた残りが、生成物の反跳に使われる。反応で利用可能なエネルギー E_{avl} はその反応の温度 0K でのエンタルピー変化 $\Delta H^\circ(0)$ (発熱反応では負) と反応物の内部エネルギーの和 E_{int} を用いて

$$E_{avl} = -\Delta H^\circ(0) + E_{coll} + E_{int} \quad (6.9)$$

と書け、生成物の反跳エネルギー E_{recoil} は生成物の内部エネルギーの和を E'_{int} として

$$E_{recoil} = E_{avl} - E'_{int} \quad (6.10)$$

と書ける。 E_{recoil} は生成物についての重心系の運動量保存

$$m_{AB}\mathbf{w}_{AB} + m_C\mathbf{w}_C = 0 \quad (6.11)$$

を満たすように分配されるので、生成物 AB と C について

$$\frac{1}{2} m_{AB} w_{AB}^2 = \frac{m_C}{m} E_{recoil} \quad (6.12)$$

$$\frac{1}{2} m_C w_C^2 = \frac{m_{AB}}{m} E_{recoil} \quad (6.13)$$

のように質量の逆比で分配される。反応後の相対速度ベクトル \mathbf{w}' は

$$\mathbf{w}' = \mathbf{w}_{AB} - \mathbf{w}_C \quad (6.14)$$

であり、その大きさ w' は生成系の換算質量 μ' を用いて

$$w' = \sqrt{\frac{2E_{recoil}}{\mu'}} \quad (6.15)$$

$$\mu' = \frac{m_{AB}m_C}{m} \quad (6.16)$$

と書ける。

図8には生成物 AB のある反跳速度の大きさ w_{AB} に対応した円を描いた。生成物の実験室系で観測される速度は

$$\mathbf{v}_{AB} = \mathbf{v}_{CM} + \mathbf{w}_{AB} \quad (6.17)$$

$$\mathbf{v}_C = \mathbf{v}_{CM} + \mathbf{w}_C \quad (6.18)$$

となるので、同じ w_{AB} でも散乱角度によって実験室系の速度 \mathbf{v}_{AB} は方向だけでなく大きさも異なる。また散乱は衝突前の相対速度ベクトル \mathbf{w} に対して軸対称なので、同じ散乱角度 θ の散乱が、 θ を固定して w_{AB} を w まわりに回転させてできる円錐の底縁に均等に起きる。したがって、かりに単一の w_{AB} で単一の θ のみしかない場合でも、実験室系での速度には分布が生じる。ここで最大と最小の実験室系速度を与えるのは、反応系の実験室速度 \mathbf{v}_A と \mathbf{v}_{BC} で規定される面内つまりこの紙面内の散乱である。

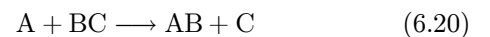
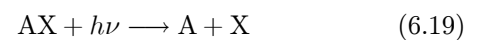
6.2 交差分子線法

交差分子線の実験装置では、多くの場合、二つの分子線源は直交に固定されている。分子線の担体になる気体の種類や、分子線を発生するノズルの温度を変えて、反応系の実験室系での速さ v_A と v_{BC} を変えて、 E_{coll} を変える。反応系の実験室速度 \mathbf{v}_A と \mathbf{v}_{BC} で規定される面内にある検出器を、交差領域から等距離のところへ回転させて生成物の実験室系での角度分布を測定する。生成物が検出器に到着するまでの飛行時間を同時に測定することで、実験室系での速度分布が得られる。角度可変型は文献 [38] などがある。

通常交差分子線法のように、交差領域から離れたところで図8の紙面内に置いた検出器に飛び込んでくる生成物を検出する場合には、図8の紙面外への散乱は観測にかからないので、この紙面内の散乱だけが観測される。その分、前節の終わりで述べた実験室系の速度分布の広がりには単純になるが、流束の補正などを行う必要がある。

6.3 レーザーの偏光を用いた方法

我々が測定できるのは実験室系での量なので、何らかの方法で反応系の速度を実験室系で規定しておかなければ散乱の基準になる情報がないので、反応生成物の散乱角度分布は測定できない。交差分子線法は、非常にわかりやすい形で衝突の速度を実験室系において規定した方法でまさに王道である。ところで反応生成物の初期の振動回転分布を測定するためには、反応性の衝突で生成物が生成してから非常に短い時間の中に生成物を検出しないと、衝突による緩和の影響によって初期分布が測定できなくなる。このため



のように、反応が起きる A と BC ではなく、反応が起きない AX と BC を混ぜておき、反応性の原子 A を AX の光解離で生成する実験が主流を占めている。これなら

ば、通常のナノ秒レーザーの光解離とナノ秒レーザーによる生成物の検出が、衝突の影響が無視できる短い時間の間に行なえる。

ここで光分解を利用しているということは、2.1節で見たように、反応性の原子Aの空間分布は $\cos^2 \theta$ 分布に関係づけられた異方性を持っているため、実験室系における衝突速度の規定が可能になる。第2.1節で導出したように、原子Aの角度分布はAXの光分解の異方性パラメータ β_{photo} によって

$$f_A(\cos \theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_{\text{photo}} P_2(\cos \theta)] \quad (6.21)$$

と書ける。この原子AがBCと反応して生成するABの角度分布は、2.1節の式(2.3)のように角度分布として表すことができるので、結局、これもまた式(2.8)のような角度分布になるはずである。

光分解では式(2.3)の角度分布の詳細は知ることができず、ルジャンドル多項式の二次の期待値として異方性パラメータ β が得られるだけであった。これでは二分子反応の散乱角度分布を求めるには一見心もとなさそうだが、6.1節でも述べたように、散乱角度によって実験室系の速度が変わる。したがって、Aの角度分布と速度分布から、ABの角度分布と速度分布がどのように変わったかを調べることで、重心系での任意の形の散乱角度分布を知ることができる。

光分解の研究では、始状態が比較的良好に規定されるため、観測している生成物自身の空間分布の異方性や角運動量分布の異方性を調べることに重きを置いた研究が多く、観測されない生成物の内部状態に応じてこうした異方性は一定の値を取るものと扱われることが多かった。二分子反応の場合には、散乱角度分布という非常に重要度の高い情報を得るために、速度分布を明らかにする必要があるため、近年その解析のために様々な方法が提案されている[39, 40, 41, 42, 43]。

第7章 動力学的研究による化学反応の理解

ここまで気相化学反応の動力学的研究のうちでも立体的な動力学的測定に関連する事項について述べてきた。本節ではそうした道具立てをもとに明らかにされるべき化学反応そのものについて述べる。本稿ではここまで全く触れなかった反応生成物の振動回転分布といった状態分布から示唆されることについても大きく扱う。

研究手法がこみいっている割には、反応の特徴についてそう多くの語彙はない。一般的な理解としては、気相の素反応は大きく分けて二つの類型に分類されるであろう。

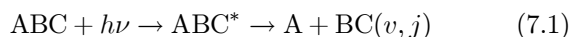
一つは直接反応と呼ばれるもので、光分解の親分子や二分子反応の中間体の寿命が短い反応である。この場合には結合が切れるまでに余剰エネルギーは親分子や中間体のいろいろな振動の自由度にまんべんなく分配されるのではなく、ポテンシャル曲面の特徴に応じて特定の振動や回転が励起される。光分解ならば光吸収後に分子が回転する間もほとんどなく解離する場合であり、寿命は100 fs程度以下である。二分子反応でも寿命は似たような時間オーダーであろう。

もう一つの類型は間接反応と呼ばれ、二分子反応では長寿命錯合体機構や長寿命中間体機構または省略して錯合体機構や中間体機構などとも呼ばれる。直接反応とは対照的に、光分解の親分子や二分子反応の錯合体なり中間体の寿命が長い場合であり、結合が切れるまでに余剰エネルギーは親分子や中間体の振動の自由度にまんべんなく分配されると想定される。そのためポテンシャル曲面の詳細な情報がなくても、統計的な取り扱いで反応速度や反応生成物の状態分布を予想するモデルが立てられ、これと実測値の比較から、統計的であるとかないとかいった議論がなされる。

7.1 直接反応

直接反応であるかどうかは、生成物の振動回転分布が特異的か統計的かが一つの目安となる。そもそも生成物の振動回転はどのように決まるのであろうか。まず光分解については、励起時のフランク=コンドン重なりと解離時の相互作用の二つの因子に別けられる。

励起時のフランク=コンドン重なりとは、始状態から励起された分子の状態が解離生成物を基底に取った関数でどのように表されるかということである。例えば三原子分子ABCの光解離



を考えよう。ここで励起分子 ABC^* は二つの伸縮振動と一つの変角振動の自由度を持つが、これをそれぞれAとBCの重心間の並進とBCの振動、AとBCの重心を結んだ軸を基準にしたBCの回転運動で書換える。こう書くと何やら難しげだが、要するに解離生成物のBCの核間距離や振動子のバネの強さが ABC^* のBC結合とさほど変わらないならば、 ABC^* の励起時のBC結合の振動の状態に近い状態で記述されるし、逆に解離生成物と親分子で違うならば解離生成物のいろいろな振動の和で表されることになる。

解離時の相互作用とは、 ABC^* が解離していくにつれて励起時の展開係数からどのようにずれていくかを表す。A-BC間の距離が伸びていくにつれて、ABCの角度依存性が変化するようにあれば回転が励起する。こういった関係が単純な場合にはreflection principleで表

される。

7.2 間接反応

間接的な反応では生成物の振動回転分布を統計的なモデルで予測することが行われる。これは親分子の振動が生成物の振動と回転に相関しているため、親分子でのエネルギー分配が統計重率に応じて平等に分配しているのであれば、生成物の振動回転状態で保存則を満たすものの数を足し上げれば良いという考えである。

まず単純なモデルとして、エネルギー保存を満たす生成物の振動回転状態毎に、三次元の並進運動の準位密度 $\sqrt{E_t}$ と回転の多重度 $(2j+1)$ を重みとして足し合わせるプライア分布というものがある。これは並進の準位密度を使うと正反応と逆反応の詳細釣り合いの原理を満たさないため、角運動量保存を考慮したものが位相空間理論と呼ばれている。位相空間理論などという物々しいが、実はエネルギー保存と角運動量保存を満たす角運動量状態の数を数え上げるだけである。これはもともとは準位密度を考慮して提出した理論に名付けられたもので、その後、詳細釣り合いを満たすように変更されたあとも同じ名前が引き継がれてしまったのである。

こうした統計理論が使えるための条件として、中間体の寿命が統計的なエネルギー分配が十分に起きるほど寿命が長いことが挙げられる。そのためには中間体が安定であるほど寿命が長いと考えられ、深い井戸がある方が反応が統計的に進むと考えられてきた。事実、生成物の振動回転分布について統計理論との良い一致で知られる系であるNCNOの光分解では、そのようになっている。

もちろんエネルギーが統計的に分配されるということは単に寿命が長いだけでは起きない。つまり、異なる振動モード間のカップリングがなければ全くエネルギー移動は起きないはずである。しかし、教科書的には中間体に深い井戸があるかどうかということが統計的になるかどうかを判断する基準として強調されてきた。

筆者らは $O(^1D)+N_2O \rightarrow NO+NO$ や $O(^1D)+H_2O \rightarrow OH+OH$ などいくつかの系の反応の結果から、これまでは反応が統計的になるかどうかの判断に深い井戸の有無が強調され過ぎていて、それよりも軽い水素原子がある系とない系など、どのような場合にエネルギー移動が起きやすいかといった要因の方が大事であるということを考えている [44, 45, 46, 47]。

おわりに

最後まで目を通された方はおわかりの通り、前半をバカ丁寧に書き過ぎて中途半端な状態で原稿を終えることになってしまった。筆者としては、夏の学校までに中

途半端に終わった部分を加筆して完成版を仕上げる予定なので、興味のある方はfujimura@kuchem.kyoto-u.ac.jpまでご連絡下さい。

なお、後半は適当な文献を適当な場所で引用することもできないまま終えてしまっているが、参考文献に上げた [48, 49, 50, 51, 52, 53] が実際の研究例の総説などである。

参考文献

- [1] Levine, R. D. and Bernstein, R. B. (1987). *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford, New York); 初版のみ 井上鋒朋訳 (1976). 分子衝突と化学反応 (学会出版センター).
- [2] Steinfeld, J. I., Francisco, J. S., and Hase, W. L. (1999). *Chemical Kinetics and Dynamics*, second edition (Prentice Hall, New Jersey); 初版のみ 佐藤 伸訳 (1995). 化学動力学 (東京化学同人).
- [3] 土屋莊次編 (1984). レーザー化学, 分子の反応ダイナミクス入門 (学会出版センター).
- [4] Schiff, L. I. (1955). *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York); 井上 健訳 (1970). シッフ新版量子力学 (吉岡書店).
- [5] Landau, L. D. and Lifschitz, E. M. (1958). *Quantum Mechanics* (Pergamon, London); 佐々木健, 好村滋洋, 井上健男訳 (1983). ランダウ=リフシッツ量子力学 (改訂新版) (東京図書).
- [6] Messiah, A. (1960). *Quantum Mechanics* (North-Holland, Amsterdam); 小出昭一郎, 田村二郎訳 (1972). メシア量子力学 (東京図書).
- [7] Edmonds, A. R. (1974). *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, third printing (Princeton, New Jersey).
- [8] Rose, M. E. (1957). *Elementary Theory of Angular Momentum* (Wiley, New York); 山内恭彦, 森田正人訳 (1971). 角運動量の基礎理論 (みすず書房).
- [9] Brink, D. M. and Satchler, G. R. (1993). *Angular Momentum*, third edition (Clarendon, Oxford).
- [10] Varshalovich, D. A., Moskalev, A. N., and Kher-sonskii, V. K. (1988). *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore).

- [11] Zare, R. N. (1988). *Angular Momentum, Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics* (Wiley-Interscience, New York).
- [12] Kleiman, V.D., Park, H., Gordon, R. J., and Zare, R. N. (1998). *Companion to Angular Momentum* (Wiley-Interscience, New York).
- [13] Felker, P. M. and Zewail, A. H. (1987). *J. Chem. Phys.* **86**, 2460–2482.
- [14] Bouten, M. (1969). *Physica* **42**, 572–580.
- [15] Lefebvre-Brion, H. and Field, R. W. (1986). *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic Press, Orlando).
- [16] Zare, R. N. and Herschbach, D. R. (1963). *Proc. IEEE* **51**, 173–182.
- [17] Bersohn, R. and Lin, S. H. (1969). *Adv. Chem. Phys.* **16**, 67–100.
- [18] Orr-Ewing, A. J. and Zare, R. N. (1994). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 315–366.
- [19] Gordon, R. J. and Hall, G. E. (1996). *Adv. Chem. Phys.* **96**, 1–50.
- [20] Jonah, C. (1971). *J. Chem. Phys.* **55**, 1915–1922.
- [21] Busch, G. E. and Wilson, K. R. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 3638–3654.
- [22] Ticktin, A. and Huber, J. R. (1989). *Chem. Phys. Lett.* **156**, 372–380.
- [23] Taatjes, C. A., Cline, J. I., and Leone, S. R. (1990). *J. Chem. Phys.* **93**, 6554–6559.
- [24] Greene, C. H. and Zare, R. N. (1983). *J. Chem. Phys.* **78**, 6741–6753.
- [25] Blum, K. (1996). *Density Matrix Theory and Applications*, second edition (Plenum, New York).
- [26] Case, D. A., McClelland, G. M., and Herschbach, D. R. (1978). *Mol. Phys.* **35**, 541–573.
- [27] Dixon, R. N. (1983). *J. Chem. Phys.* **85**, 1866–1879.
- [28] Hall, G. E., Sivakumar, N., Chawla, D., Houston, P. L., and Burak, I. (1988). *J. Chem. Phys.* **88**, 3682–3691.
- [29] Docker, M. P. (1989). *Chem. Phys.* **135**, 405–421.
- [30] North, S. W., Zheng, X. S., Fei, R., and Hall, G. E. (1996). *J. Chem. Phys.* **104**, 2129–2135.
- [31] Xu, Z., Koplitz, B., and Wittig, C. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 2692–2702.
- [32] Mons, M. and Dimicoli, I. (1989). *J. Chem. Phys.* **90**, 4037–4047.
- [33] Uberna, R., Hinchliffe, R. D., and Cline, J. I. (1995). *J. Chem. Phys.* **103**, 7934–7945.
- [34] Heck, A. J. R. and Chandler, D. W. (1995). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335–372.
- [35] 鈴木俊法 (1996). *分光研究* **45**, 3–16.
- [36] Butenhoff, T. J. and Rohlfing, E. A. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 5469–5476.
- [37] Fujimura, Y., Nakai, H., and Kajimoto, O. (in preparation).
- [38] Hsu, Y-T., Wang, J-H., and Liu, K. (1997). *J. Chem. Phys.* **107**, 2351–2356.
- [39] Aoiz, F. J., Brouard, M., Enriquez, P. A., and Sayos, R. (1993). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1427–1434.
- [40] Aoiz, F. J., Brouard, M., and Enriquez, P. A. (1996). *J. Chem. Phys.* **105**, 4964–4982.
- [41] Shafer-Ray, N. E., Orr-Ewing, A. J., and Zare, R. N. (1995). *J. Phys. Chem.* **99**, 7591–7603.
- [42] Simpson, W. R., Orr-Ewing, A. J., Rakitzis, T. P., Kandel, S. A., and Zare, R. N. (1995). *J. Chem. Phys.* **103**, 7299–7312.
- [43] Schnider, L., Seekamp-Rahn, K., Wrede, E., and Welge, K. H. (1997). *J. Chem. Phys.* **107**, 6175–6195.
- [44] Akagi, H., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. (1999). *J. Chem. Phys.* **110**, 7264–7272.
- [45] Tsurumaki, H., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. (1999). *J. Chem. Phys.* **110**, 7707–7716.
- [46] Akagi, H., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. (1999). *J. Chem. Phys.* **111**, 115–122.
- [47] Tsurumaki, H., Fujimura, Y., and Kajimoto, O. (1999). *J. Chem. Phys.* **111**, 592–599.
- [48] Schinke, R. (1993). *Photodissociation Dynamics* (Cambridge, Cambridge).

- [49] Huber, J. R. and Schinke, R. (1993). *J. Phys. Chem.* **97**, 3464–3474.
- [50] Simons, J. P. (1987). *J. Phys. Chem.* **91**, 5378–5387.
- [51] Houston, P. L. (1987). *J. Phys. Chem.* **91**, 5388–5397.
- [52] Hall, G. E. and Houston, P. L. (1989). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 375–405.
- [53] Ashfold, M. N. R. and Baggott, J. E. (Eds.) (1987). *Molecular Photodissociation Dynamics* (Royal Society of Chemistry, London).