

# しょうとつ



**THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN**

## 原子衝突学会賛助会員(五十音順)

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド (IOP英国物理学会出版局) <http://journals.iop.org/>

Institute *of* **Physics**

アステック株式会社

<http://www.astechcorp.co.jp/>

**ASTECH**  
CORPORATION

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社

<http://www.adcap-vacuum.com>

**ADCAP**

有限会社 イーオーアール

<http://www.eor.jp/>



**Electronics Optics Research Ltd.**

株式会社 オプティマ

<http://www.optimacorp.co.jp/>

Optima Corp.

カクタス・コミュニケーションズ株式会社

<http://www.editage.jp>  
<http://www.cactus.co.jp>

**ed|tage**

Helping you get published

キャンベラジャパン株式会社

<http://www.canberra.com/jp/>



**CANBERRA**

クリムゾンインタラクティブプライベートリミテッド

<http://www.enago.jp/>  
<http://ulatus.jp/>  
<http://www.voxtab.jp/>

**enago™**

株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>



**株式会社 サイエンス ラボラトリーズ**

真空光学株式会社

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

**真空光学株式会社** -Vacuum & Optical Instruments-

スペクトラ・フィジックス株式会社

<http://www.spectra-physics.jp/>



ソーラボジャパン株式会社

<http://www.thorlabs.jp/>



ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>



株式会社東京インスツルメンツ

<http://www.tokyoinst.co.jp/>



株式会社東和計測

<http://www.touwakeisoku.co.jp/>



株式会社トヤマ

<http://www.toyama-jp.com/>



株式会社 ナバテック

<http://www.navatec.co.jp/>



仁木工芸株式会社

<http://www.nikiglass.co.jp/>



伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>



丸善株式会社

<http://kw.maruzen.co.jp/>



丸菱実業株式会社

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

**丸菱実業株式会社**

MARUBISHI CORPORATION

株式会社 ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション

<http://www.labo-eq.co.jp/>



# しょうとつ

## 第10巻 第6号

### 目次

(シリーズ) 宇宙と原子 第十回 宇宙の水 —万物の根源は水である(タレス)—	市川 行和	...155
(原子衝突のキーワード) 振電相互作用	渡邊 昇	...158
原子衝突若手の会 第34回秋の学校 開催報告	中嶋 雄介	...159
国際会議参加報告(ICPEAC2013)	太田 優史	...160
原子衝突学会第38回年会プログラム	行事委員長	...162
第40回総会開催のお知らせ	庶務幹事	...163
第15回原子衝突学会若手奨励賞募集要項	庶務幹事	...163
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ	庶務幹事	...164
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	...165
ユーザー名とパスワード		...165

# 「宇宙と原子」 第十回 宇宙の水 —万物の根源は水である(タレス)—

市川行和

yukitikawa@nifty.com

平成 25 年 8 月 26 日原稿受付

1995 年, 太陽に水分子があることがはじめて報告された [1]. 太陽の光球の温度は 5800 K であり, 水分子は解離して分子として安定に存在できない. しかし黒点の温度は 3000 K 程度であり, そこではかなりの水分子が存在できる. それを高分解能の赤外吸収スペクトルとして観測した. そもそも水分子は 3000 K では高い回転(一部は振動)励起状態にある. それらの高い状態間の遷移については当時ほとんど情報がなかった. そこで実験室で高温(1800 K 程度)の水蒸気を作りそこから放出される赤外線を測り, 太陽のスペクトルと比べた. 結果はよく一致した. このことから太陽大気にも水があることが確認されたのである.

一方, Tennyson らは水の振動回転スペクトルについて詳細な計算を開始した. 高い回転状態は振動運動の影響が顕著であり, エネルギー準位の計算は複雑になる. 彼らの計算の結果は太陽スペクトルの解析に大きく貢献した. Tennyson のグループはこれをきっかけに実験データを網羅的に収集し, 計算結果と比べてその評価を行い, 8 次の振動準位までを含む 12000 本ほどの振動回転準位を集めたデータベースを作成した [2].

高い状態間の遷移(hot band)については太陽黒点のスペクトルから得た情報も含まれている. 天体物理と原子分子物理の交流の一つの典型的な例である. Tennyson らは現在, 今後の系外惑星の研究に役立てるために, 関連する惑星大気分子の分光データ(波長と強度)についてデータベースを作成するプロジェクト(ExoMol)を進めている. これは実験値の不足を詳細な計算で補うものである.

ここで水の回転準位について復習しておこう. 水は非対称コマ型分子でその回転準位は

$$J, \tau (= -J, -J+1, \dots, +J)$$

で指定される. このうち  $J$  は回転の角運動量量子数である. 分子の慣性主軸を慣性モーメントの小さい順に A, B, C としたときに, 回転角運動量ベクトルの A 軸, C 軸方向の射影をそれぞれ  $K_a$ ,  $K_c$  とすると

$$\tau = K_a - K_c$$

となる. 分子の対称性から,  $\tau$  が偶数のもの(パラ)と奇数のもの(オルト)とは光吸収や電子衝突では混ざらない.  $J, \tau$  の代わりに  $J$  に添え字  $K_a, K_c$  をつけて準位を指定することもある. 以下本解説ではこの記法に従う. この記法では  $K_a + K_c$  が偶数のときにパラ, 奇数の時にオルトとなる. 図 1 に基底状態近くの回転準位をパラとオルトに分けて示す.

双極子許容遷移の選択則は

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta \tau = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$$

であり, 図 1 にはいくつかの許容遷移について波長または周波数が示してある.

水が星間分子として発見されたのは 1969 年であった [3]. 電波望遠鏡でみつかったのは回転遷移  $6_{16} - 5_{23}$  で周波数は 22 GHz である. このような高い励起状態が通常の分子雲の中に存在

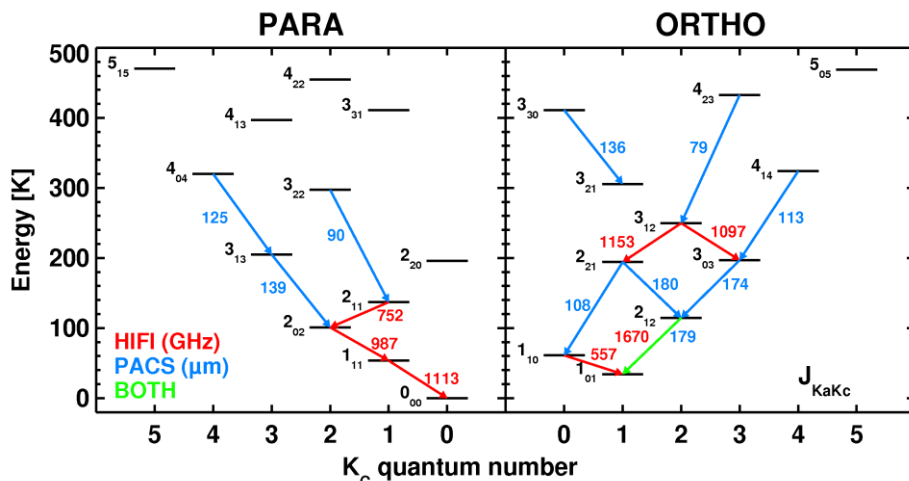


図 1: 水分子の回転準位. オルトとパラに分けて表示. 斜めの線はハーシェル衛星で観測された遷移である. ヘテロダイン分光器で観測されたもの(赤線)はギガヘルツ単位で, 赤外分光器で観測されたもの(青線)はミクロン単位で示す. 文献 [4] より転載.

するのはまれであり, 何か特別の励起機構がなければならぬ. 現在ではある種のメーザー作用が働いていると考えられている.

図 1 からわかるように低い回転状態の間の遷移はマイクロ波より波長が短く, 遠赤外やサブミリ波の領域に入る. 最近この領域専用の望遠鏡を積んだ衛星(ハーシェル衛星)が打ち上げられた. これは大口径(3.5 m)で, 50 - 500  $\mu\text{m}$  の領域を高感度・高分解能で観測する.

太陽系では, 特に生命の維持にとって, 水は重要な分子であり, その存在量も多い. しかし, 宇宙全体を眺めると水分子はそれほど多くない. その存在量は星間空間では平均で水素分子の百万分の一程度であり, CO などが圧倒的に多い. 酸素は宇宙で 3 番目に多い元素であり, 水素はどこにでもあるので, もっと水があってもよさそうである. おそらく少し低温のところでは固体(氷)になって微粒子の一部となっているのであろう. 水は気体になったり固体になったり, 温度に敏感で決して一様には存在しない. 水の存在分布を詳細に調べることで星形成の詳細がわかるかも知れない. そのような研究が盛んに行われるようになってきた. その一つがハーシェル衛星を用いた WISH (Water in Star-forming regions with Herschel)プログラムである [4]. これは, 星形成領域について水および水関連の原子分子のスペクトルを高分解能で観測するものである. この

プログラムのこれまでの成果のうち, 顕著なことは以下の 2 点である.

- (1) 星形成領域のコア部分(低温)では気相の水が少なく( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 \sim 10^{-8}-10^{-9}$ ), 多くが氷になっている. 一方, 周囲(高温)では  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 \sim 10^{-4}-10^{-5}$  で, かなりの水分子が存在する. ただしこの  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  の違いは予測より大きい.
- (2)  $\text{H}_2\text{O}^+$  を星間雲では初めて観測した.

ところで観測されたスペクトルから水分子の存在量を求めるには, 観測された波長に対応する回転遷移を励起する励起断面積が必要になる. 衝突相手は基本的に水素分子なので, 問題となるのは  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  衝突による水の回転励起断面積である. これについては, これまでのところ理論値しかない. しかし, 最近, 実験が始まった. 本解説の最後にその紹介をしよう.

実験は図 2 のような装置で行った [5].  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2$  の交差分子線法を用いる. 両方のビームともノズルビームにして回転温度を低くする. 結果,  $\text{H}_2\text{O}$  は  $0_{00}, 1_{01}$  のみ,  $\text{H}_2$  は  $J=0, 1, 2$  のみの回転状態に分布する. 両ビームの相対速度は  $574 \text{ cm}^{-1} = 71.2 \text{ meV}$  で実験を行う. 衝突後の  $\text{H}_2\text{O}$  を共鳴多光子イオン化法により回転状態を選択してイオン化し, できた  $\text{H}_2\text{O}^+$  を TOF と CCD とで velocity mapping (ニュートンダイアグラムを作る)を行う. 実験は para- $\text{H}_2\text{O}$  と normal- $\text{H}_2\text{O}$  (オル

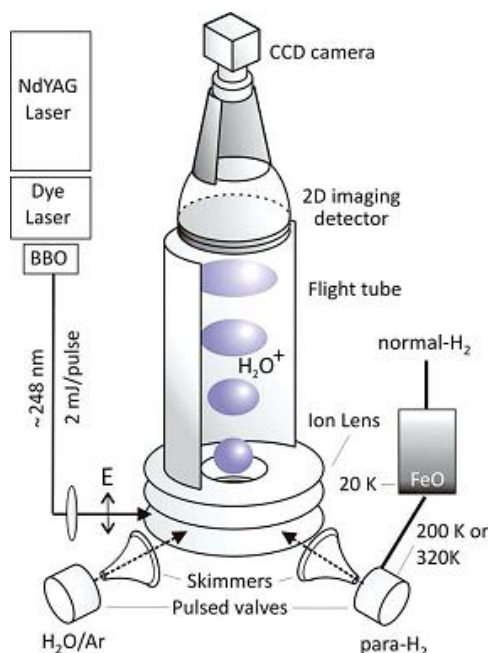
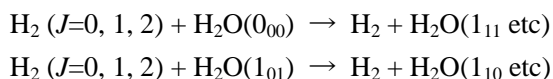


図 2:  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  衝突による水の回転励起の実験を行った装置の模式図. 詳細は文献 [5] を参照のこと. (文献 [5]より, AIP の許可を受けて転載)

トとパラの比が 3:1 )とを用いて行うことで衝突励起過程



の微分断面積が得られた. ただし今のところ, 断面積の絶対値は求まらない.  $\text{H}_2$  ビームの初期回転状態を分けることはできないが, ビームの性質からその中の回転状態分布はよくわかっている. したがって state-to-state の断面積を理論で求め, 本実験の結果と比較することで理論断面積の検証を行うことができる. 詳細は原論文にゆずるが, 理論の結果は前方(30 度以下)を除いては実験をよく再現した. しかし, 水の定量分析に必要なのは断面積の絶対値であり, 今一步の努力が必要である.

## 参考文献

- [1] L. Wallace et al., Science **268**, 1155 (1995).
- [2] J. Tennyson et al., J. Phys. Chem. Ref. Data **30**, 735 (2001).
- [3] A.C. Cheung et al., Nature **221**, 626 (1969).
- [4] E.F. van Dishoeck et al., Publ. Astron. Soc. Pacific **123**, 138 (2011).
- [5] C.-H. Yang et al., J. Chem. Phys. **134**, 204308 (2011).

## [後記]

予定した10回の掲載を無事終わることができた. ここまで付き合い下さった読者のかたがた, またしばしば有益な助言をいただいた査読者のみなさまに感謝したい. 宇宙と原子分子の関係は今後ますます緊密になるに違いない. たとえば, 系外惑星の観測が進むとそれらの大気分光が可能になり, ひょっとすると新しい分子種の発見があるかもしれない. さらに生命の起源は宇宙にありとする説が実証されるかもしれない. また大型望遠鏡を用いた宇宙初期の天体の観測が進むと, 現在地上の実験室で得られている原子分子過程の知識では説明できない現象が見つかるかもしれない. それらのことを踏まえて, 10年後ぐらいに誰かが本シリーズの続きを書いてくれると面白いのではないだろうか.



## 「原子衝突のキーワード」

### 振電相互作用 (vibronic interaction)

振電相互作用は、分子を構成する原子核の運動と電子運動との相互作用を表す。狭義には Born-Oppenheimer(BO)近似の破れに基づく断熱状態間の結合を意味するが、その定義を広く捉え、原子核の変位が電子波動関数に及ぼす影響をも振電相互作用の一種とみなすことも多い。

まずは狭義の振電相互作用について述べる。原子核は電子に比べて遥かに重く、速度が遅いため、その運動が電子に与える影響は断熱的であると仮定する BO 近似が広く用いられてきた。本近似において、分子の全波動関数  $\Psi_a^{\text{BO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  は電子波動関数  $\psi_s(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  と原子核波動関数  $\chi_{sv}(\mathbf{R})$  の積で与えられ、核と電子の運動は分離されている。

$$\Psi_a^{\text{BO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_s(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_{sv}(\mathbf{R}) \quad (1)$$

$\mathbf{r}$  と  $\mathbf{R}$  は電子と核の座標を表す。BO 近似は強力な手法ではあるが、シュレディンガー方程式の厳密解を与えるものではない。真のハミルトニアンと近似ハミルトニアンとの差が相互作用として働き、(1)式で表される複数の断熱状態間で結合が生じる。二つ以上の断熱状態が結合していることから、波動関数を電子と核の運動に対する項の積としては表せず、振電相互作用が強く働く場合、もはや両者の運動を分けて考えることはできない。

これに起因した現象の一つに、孤立分子における内部転換(internal conversion)が挙げられる [1]。例えばテラセン分子が光吸収により 2 番目の一重項励起状態( $S_2$  状態)に遷移しても、1 番目の一重項励起状態( $S_1$  状態)からの緩和にともなう発光が観測される。この現象は、BO 近似の破れが  $S_2$  と  $S_1$  状態間で相互作用として働き、励起分子が  $S_2$  状態から振動励起した  $S_1$  状態に内部転換した結果であり、電子状態間のエネルギー差が振動エネルギーへ変換されたことを意味する。

上記の定義からは外れるが、しばしば振電相互作用として言及される事柄を次に述べたい。原子核が平衡核配置  $\mathbf{R}_0$  から核座標配置  $\mathbf{R}$  に微小変位すれば、クーロンポテンシャルに変化  $\Delta V$  が生じる。これを摂動として扱えば、核変位後の電子波動関数は次のように書ける。

$$\psi_s(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi_s(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) + \sum_{t \neq s} \frac{\langle \psi_t | \Delta V | \psi_s \rangle}{E_s - E_t} \psi_t(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) \quad (2)$$

ここで、 $E_u$  ( $u = s$  or  $t$ ) は電子状態  $u$  のエネルギーを表す。(2)式を Herzberg-Teller 展開という。分子振動に伴う核変位を介して電子状態  $\psi_s$  に他の状態  $\psi_t$  が結合したものと解釈でき、振電相互作用の一種とみなすことが多い。しかしながら、BO 近似の枠組みの中での議論であることから、振電相互作用とは区別すべきだとの見解もあり、振電相互作用という言葉の用法には注意を要する [2]。

上で述べた Herzberg-Teller 型の振電相互作用は、光学スペクトルに現れる禁制線の説明に広く用いられてきた。平衡核配置において双極子遷移行列がゼロとなる場合であっても、(2)式において双極子遷移許容な電子状態が  $\psi_t$  として混入していれば、その寄与により  $\psi_s$  状態への光遷移が生じ得る。 $\psi_s$  と許容遷移状態、及び振動モードのそれぞれが属する既約表現間の直積に全対称表現を含むことが、必要条件である。例えば、ベンゼンの光吸収実験では、 $\pi$ - $\pi^*$  遷移に相当する  ${}^1E_{1u}$  状態への双極子許容遷移の低エネルギー側に、 ${}^1B_{2u}$  状態への弱い禁制遷移が観測されるが、これは  $e_{2g}$  振動を介し  ${}^1B_{2u}$  状態に  ${}^1E_{1u}$  状態が混入した結果、 ${}^1E_{1u}$  遷移から強度をもらい受ける、いわゆる “intensity borrowing” が生じたためである。

また、分子の変形にともなう電子エネルギーの変化は、摂動論的に  $\Delta E_s = \langle \psi_s | \Delta V | \psi_s \rangle$  で与えられる。対称性の高い非直線分子が縮退した電子状態に遷移した場合、 $\Delta E_s$  が負となり、且つ対称性を下げて縮退を解くような振動モードが常に存在する。これを Jahn-Teller の定理とよぶ。本定理から、縮退した電子励起状態に遷移した非直線分子は、振電相互作用により対称性を下げるように構造を歪めエネルギー的に安定化することがわかる。

振電相互作用が分子動力学や光励起・緩和過程に与える影響は多岐に亘り、その重要性から実験と理論の双方より多くの研究が行われている。

(東北大多元研 渡邊 昇)

### 参考文献

- [1] P. Avouris *et al.*, Chem. Rev. **7**, 793 (1977).
- [2] T. Azumi and K. Matsuzaki, Photochem. Photobio. **25**, 315 (1977).

---

## 2013 年度 役員・委員会等

### 会長

高橋正彦（東北大学）

### 幹事

渡部直樹（北海道大学）（副会長）                      森下 亨（電気通信大学）

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）              星野正光（上智大学）

### 運営委員

足立純一（高エネルギー加速器研究機構）              岸本直樹（東北大学）

小島隆夫（理化学研究所）                                  富田成夫（筑波大学）

日高 宏（北海道大学）                                      渡部直樹（北海道大学）

渡辺 昇（東北大学）                                        東 俊行（理化学研究所）

岡田邦宏（上智大学）                                      小田切丈（上智大学）

佐甲徳栄（日本大学）                                      城丸春夫（首都大学東京）

星野正光（上智大学）                                      中村信行（電気通信大学）

森下 亨（電気通信大学）

### 常置委員会等

編集委員会    委員長： 渡部直樹（北海道大学）

行事委員会    委員長： 森下 亨（電気通信大学）

広報渉外委員会    委員長： 足立純一（高エネルギー加速器研究機構）

若手奨励賞選考委員会                                        委員長： 大野公一（豊田理化学研究所）

国際会議発表奨励者選考委員会                              委員長： 高橋正彦（東北大学）

学会事務局    担当幹事：星野正光（上智大学）

### 編集委員会

足立純一，岸本直樹，長嶋泰之，中井陽一，羽馬哲也，早川滋雄，日高 宏

森林健悟，渡部直樹

---

しょうとつ 第10巻 第6号 （通巻 55号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2013

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2013年11月15日

配信: 原子衝突学会 事務局

<acr-post@bunken.co.jp>