

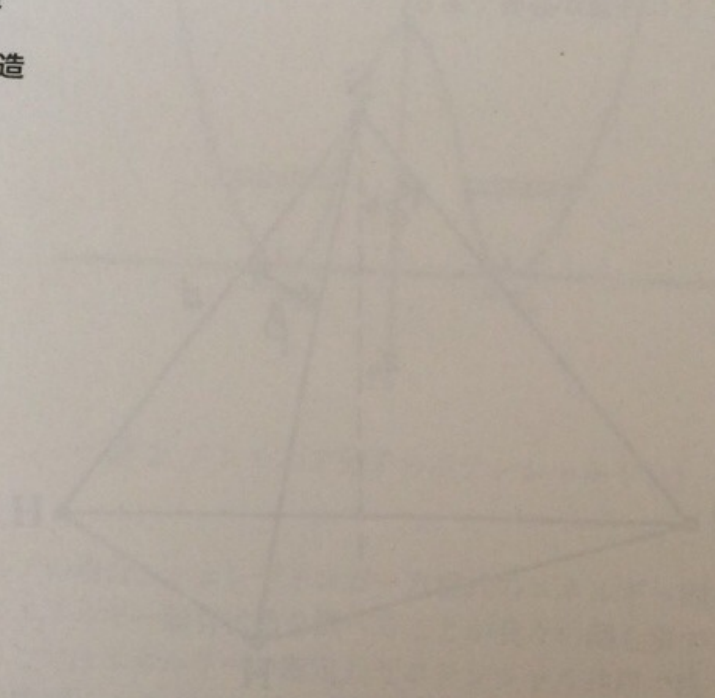
# アンモニアの反転遷移

石井峻

2008年1月13日

## 目次

1	はじめに	2
2	エネルギー準位	2
3	“反転”はどこから来たか？	5
4	微細構造	6
5	超微細構造	7



## 1 はじめに

アンモニア分子は図1のような、対称コマと呼ばれるピラミッド構造をもち、3つの水素原子が作る底面の上に1つの窒素原子が位置している。この水素原子の作る面に対し、両側にはそれぞれ1つのポテンシャル井戸が存在し、窒素原子に対し2重のポテンシャル井戸が形成される(図2)。井戸間のポテンシャル障壁の高さは有限なので、トンネル効果によって窒素原子はこの面を透過し、これをアンモニア分子の“反転”と呼ぶ。この結果、窒素原子に対する振動準位の基底状態はエネルギーの異なる2つの準位に分裂し、輝線が放射される。さらに、その分裂の強度は分子の回転状態によってわずかに異なるため、観測されるスペクトルにはアンモニア分子の回転状態に対応した豊富な“反転遷移”が現れることとなる。ここでは20GHz帯で観測されるアンモニア分子の反転遷移についてまとめる。

一般に、分子の主なエネルギー状態は小さい順から回転、振動、電子の3つで決まり、全エネルギーは各状態の準位におけるエネルギーの和となる。ここでは電波領域にエネルギーを持つ、振動準位と電子準位は基底状態にあるが、回転準位については様々な状態にあるアンモニア分子について考える。反転遷移の輝線を放射する各々の回転状態に対応して、回転量子数の $J$ と $K$ が決まる(つまり、輝線は $J$ と $K$ の値によって表示され、例えば $J=K=3$ ならば $\text{NH}_3(3,3)$ となる)。このスペクトル中の輝線は、同じ回転状態中の2つの異なるエネルギー準位を遷移する事によって生じる。したがって、これらの遷移の前後において、 $J$ と $K$ の値は変わらないことに注意が必要である。

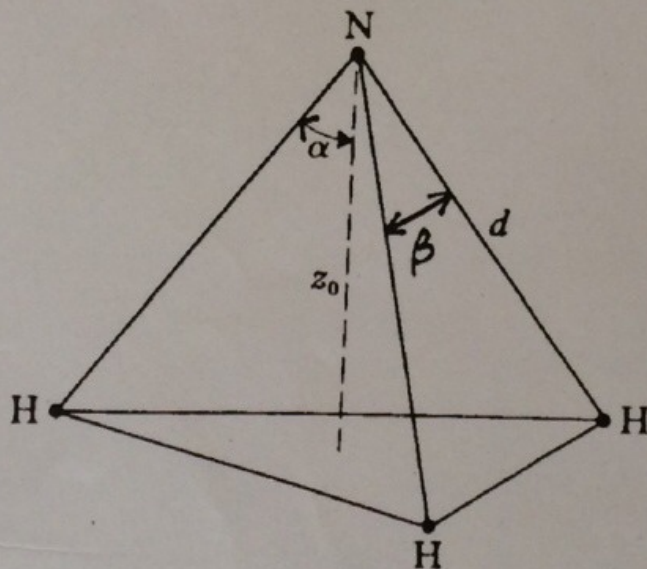


図1: アンモニア分子の構造

## 2 エネルギー準位

アンモニア分子を記述するためのパラメータを図1に示した。ここで、 $\alpha = 67.97^\circ$ 、 $\beta = 106.78^\circ$ 、 $d = 0.1012 \text{ nm}$ 、 $z_0 = 0.038 \text{ nm}$ である。 $z_0$ は窒素原子から、水素原子の作る面を下ろした垂線の長さである。 $z_0 \approx 4d$ なので、実際の分子は図よりもずっと平べったい。

窒素原子が受ける2重井戸の中のポテンシャル  $V(z)$  は、図2のように水素原子の作る面  $z=0$  に対して対称になり、 $V(x) = V(-z)$  となることが期待される。このポテンシャルは窒素原子と3つの陽子との間のクーロン斥力によって生じている。古典的には、一方の井戸に位置している窒素原子は、ポテンシャル障壁を越えるだけの十分なエネルギーを持っておらず、永久にその井戸に束縛されることになる。しかし量子力学では、ある一定の時間が経った後、他方の井戸に窒素原子が存在する確率はゼロではない。シュレディンガー方程式の解である波動関数の連続性の結果から、トンネル効果として知られているこの現象によって窒素原子は障壁を通過する。トンネル効果は多くの自然現象として現れ、原子核の崩壊が代表的な例である。

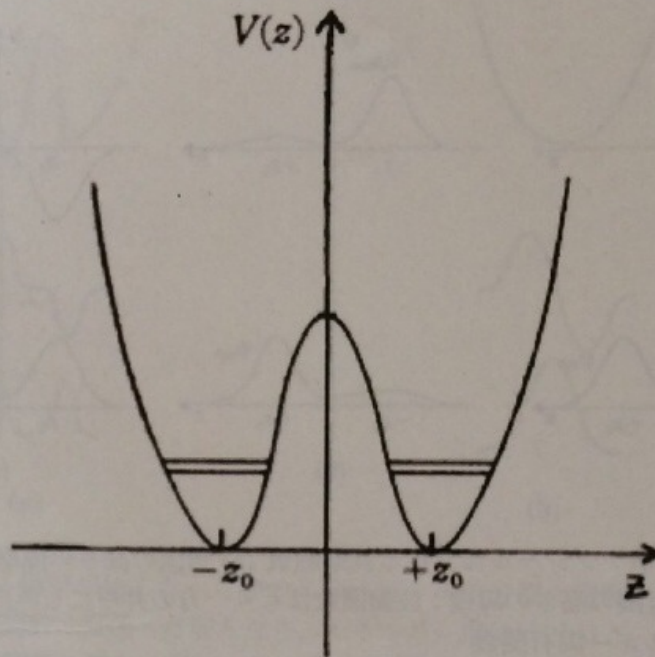


図2: アンモニア分子のポテンシャル  $V(z)$

今回のアンモニアの場合、シュレディンガー方程式のエネルギー固有値を求めること、とりわけ窒素原子のエネルギー固有状態を調べることが我々の関心事である。そして多くの分光実験と同様、ここではエネルギーの確定したポテンシャル井戸で決まるエネルギー固有状態と、その固有状態間のエネルギー差に注目する。

まず、 $z=0$ にあるポテンシャル障壁が無限大である場合を考えよう。このとき境界において波動関数はゼロにならなければならない。その結果、波動関数  $\Psi$  は  $z < 0$  ( $\Psi_{\text{up}}$ )、 $z > 0$  ( $\Psi_{\text{down}}$ ) のいずれかに局在し、窒素原子はどちらか一方の井戸に束縛される。つまり、2つの井戸は完全に独立した系となる。なぜならポテンシャルは  $z < 0$  と  $z > 0$  に対して等しく、それぞれの井戸での波動関数も図3(a)のように同じ形となるからである。またエネルギー固有値も同じである。

図3(b)のような有限の高さの障壁の場合、一方の井戸の波動関数は障壁を透過して他方の井戸でもある振幅をもつ。いま、窒素原子が  $z=0$  の面の上、または下に局在しているときの波動関数をそれぞれ  $\Psi_{\text{up}}$  と  $\Psi_{\text{down}}$  で表す。このような波動関数は大部分がそれぞれの

井戸に局在しているものの、その一部は他方の井戸にもしみ出し、これらはいずれもシュレディンガー方程式の解となる。しかしながら、これらはポテンシャル  $V$  が対称なとき波動関数がパリティをもつという、エネルギー固有値の要請を満たさない。簡単にいうと、 $\Psi_{\text{up}}$  と  $\Psi_{\text{down}}$  は  $\Psi(z) = \pm\Psi(z)$  を満足しない。しかし、 $\Psi_{\text{up}}$  と  $\Psi_{\text{down}}$  の線形結合、

$$\Psi_{\text{odd}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\text{up}} - \Psi_{\text{down}}) \quad (1)$$

$$\Psi_{\text{even}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\text{up}} + \Psi_{\text{down}}) \quad (2)$$

はこの要請を満たすことができる。これらの波動関数を図 3(c) に示した。

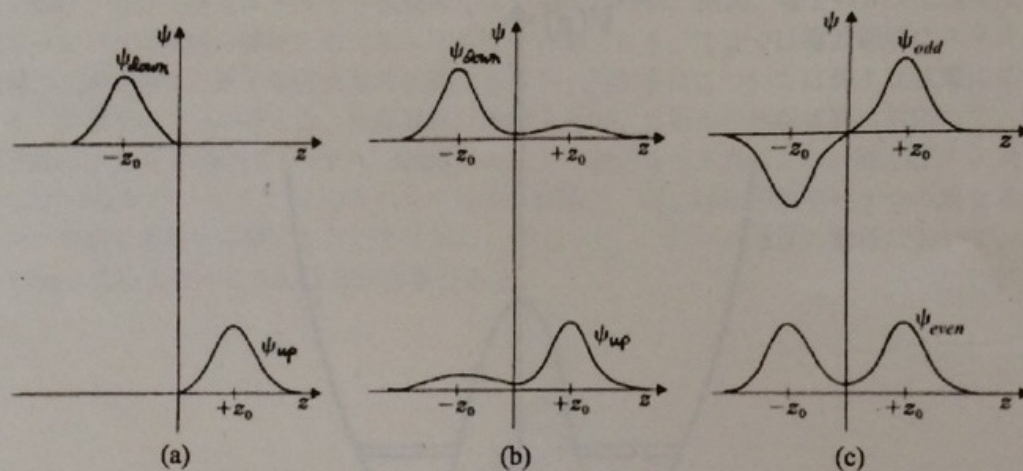


図 3: 2重の井戸型ポテンシャルにおける波動関数 (a) 無限の高さの障壁: 波動関数は完全に独立となる (b) 有限の高さの障壁: 波動関数はもう一方の井戸にしみ出す (c) 有限障壁の場合の正しいエネルギー固有関数

$\Psi_{\text{odd}}$  に対しては  $\Psi(z) = -\Psi(z)$  が、 $\Psi_{\text{even}}$  に対しては  $\Psi(z) = \Psi(z)$  が成り立ち、それぞれ  $\Psi_{\text{even}}$  は偶対称、 $\Psi_{\text{odd}}$  は奇対称という。また、 $\Psi_{\text{even}}$  と  $\Psi_{\text{odd}}$  は互いに直交するという、シュレディンガー方程式のエネルギー固有値に対する要請も満たす。

それでは、 $\Psi_{\text{odd}}$  や  $\Psi_{\text{even}}$  に対応するエネルギーはどうなるだろうか? 結論からいえば、 $\Psi_{\text{even}}$  が  $\Psi_{\text{odd}}$  に比べ低いエネルギーとなる。その理由は、ポテンシャル障壁が無限に高い場合から有限の値へと低くなり、最終的にゼロになったら何が起こるか、という考察から類推できる。無限に高い障壁の場合、波動関数  $\Psi_{\text{up}}$ 、 $\Psi_{\text{down}}$  は似通っており、前述のようにそのエネルギー固有値も等しい。ポテンシャル障壁が低くなるにつれて、 $\Psi_{\text{even}}$  の障壁部分での振幅は次第に大きくなっていく。障壁の高さがついにゼロになった時、ポテンシャルは1重の井戸になって、 $\Psi_{\text{even}}$  はこの系での(振動)基底状態に対応した釣鐘型の波動関数に変化する。いま、 $\Psi_{\text{odd}}$  に対し、高さが有限の障壁を考えよう。図 3(c) に示したように、 $\Psi_{\text{odd}}$  は  $z=0$  に節を持っている。これはポテンシャル障壁が低くても残り続け、障壁がゼロになった時、 $\Psi_{\text{odd}}$  は図 4 に示したような(振動遷移の)第1励起状態になる。したがって、エネルギーが等しいという無限のポテンシャル障壁の場合から、基底状態と第1励起状態という全く異なるエネルギーをもつ障壁のない場合へと行き着いた。(小さな回転角運動量を

もった) アンモニア分子の基底振動状態に対しては、 $\Psi_{\text{odd}}$  と  $\Psi_{\text{even}}$  に対応するエネルギーの差は、およそ  $h\nu \approx 9.84 \times 10^{-5}$  eV であり、約 23.8 GHz の周波数に相当する。後でみるように、このエネルギーの差は分子の回転状態にも依存するため、多くの輝線が作られることになる。

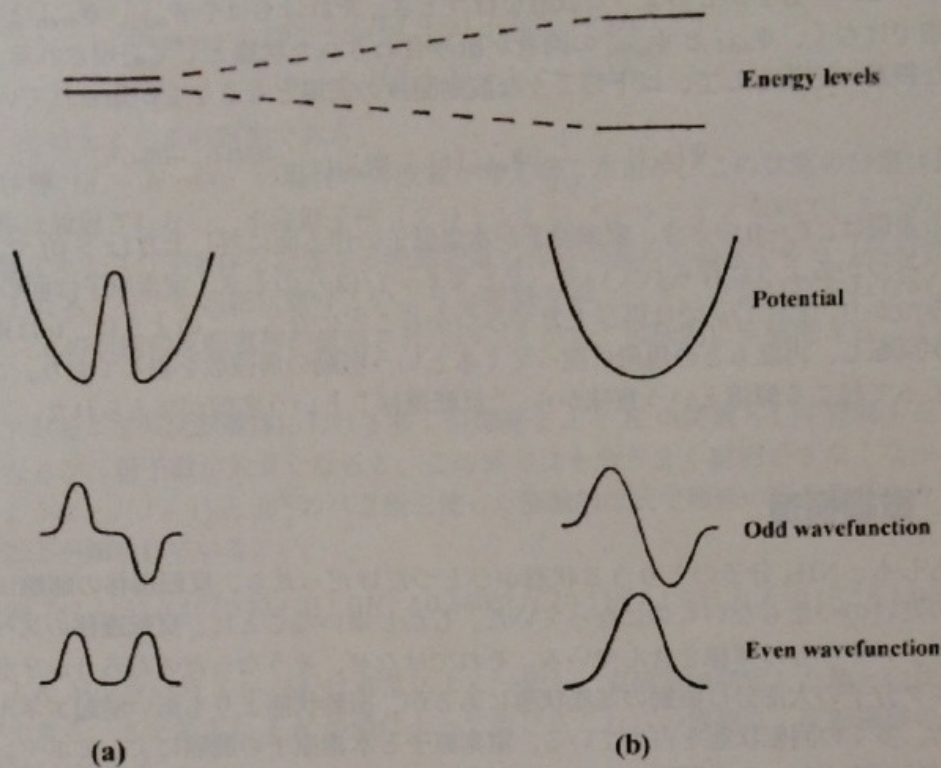


図 4: ポテンシャル障壁が低くなった際のエネルギー準位分裂の発展の様子 (a) 障壁が存在するとき、波動関数は似通った形となり、エネルギー準位は近づく。(b) 障壁が低くなるにしたがい、波動関数は異なる形となりエネルギー準位も離れていく。

### 3 “反転”はどこから来たか?

アンモニア分子のような系が、たとえば  $\Psi_{\text{odd}}$ 、 $\Psi_{\text{even}}$  といったような1つの量子状態にあるとき、それは定常状態であるという。このような状態が定常状態と呼ばれるのは、この状態に関係するすべての観測可能量 (たとえばエネルギー) が時間とともに変わらないからである。ここで  $E$  を系のエネルギーとすると定常状態は、以下のような形で表現される。

$$\Psi_E(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (3)$$

したがって  $\Psi_{\text{odd}}$  と  $\Psi_{\text{even}}$  の完全な表現は、

$$\Psi_{\text{odd}}(z, t) = \Psi_{\text{odd}}(z)e^{-iE_1t/\hbar} \quad (4)$$

$$\Psi_{\text{even}}(z, t) = \Psi_{\text{even}}(z)e^{-iE_2t/\hbar} \quad (5)$$

となる。ここで  $E_1$  と  $E_2$  はそれぞれ  $\Psi_{\text{odd}}$  と  $\Psi_{\text{even}}$  に対応したエネルギーである。

しかし、いま我々が注目しているのは、アンモニア分子が状態間を遷移し、そのエネルギー差に相当する周波数 $\nu$ の電磁波を放射する場合であり、このときの周波数は以下で与えられる。

$$h\nu = E_1 - E_2 = \Delta E \quad (6)$$

アンモニア分子がこのような放射を行うとき、それはもはや $\Psi_{\text{odd}}$ 、 $\Psi_{\text{even}}$ といった単一の状態ではなく、 $\Psi_{\text{odd}}$ と $\Psi_{\text{even}}$ の両者が組み合わされた状態として表現される。時間に依存した摂動の応用として、以下のような波動関数の表現となることが知られている。

$$\Psi(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\text{even}}(z) + \Psi_{\text{odd}}(z)e^{-i2\pi\nu t}] e^{-iE_2 t/\hbar} \quad (7)$$

この表現は、 $t=0$ のとき、窒素原子が水素原子の作る面に対し上方( $z > 0$ )で、より高い確率で見つかるように作られている。そして $t=1/(2\nu)$ のとき、窒素原子は面の下方( $z < 0$ )で見つかり、 $t=1/\nu$ では再び上方で見つかることになる。このように、 $\nu$ は窒素原子の位置が反転し、再度もとの場所に戻ってくるという振動の周波数を表しており、この反転現象によって起こる輝線という意味から、“反転遷移”という名前が与えられた。

#### 4 微細構造

もしも、 $\text{NH}_3$ 分子のとりうる状態がひとつだけだったら、反転遷移の輝線は1つの周波数のだけのつまらないものになっていた。しかし幸いなことに、反転遷移のスペクトルは豊かで、いくつもの輝線を含んでいる。それではなぜ、そうなったのだろうか？室温下のアンモニア分子の大部分は振動の基底状態にあるが、振動状態よりも低い励起エネルギーが低いため、多くの回転状態を占めている。窒素原子と水素原子の間隔によってポテンシャル障壁の形状が決まり、この間隔は分子の回転状態によって決まる。そのため、反転遷移のエネルギー（周波数）が分子の回転状態の違いによって生じる（evenとoddという2つの状態の間のエネルギーはポテンシャル障壁によって決まることを思い出そう）。

分子の全角運動量の2乗 $P$ は量子化されており、以下のように与えられる。

$$P^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad (8)$$

ここで $J$ はゼロまたは正の整数で、全角運動量子数として知られている。また、分子の対称軸方向に対しても角運動量は量子化されており、 $\text{NH}_3$ 分子の場合それは明らかに $z$ 方向である。この軸に沿った角運動量の成分は

$$P_z = K\hbar \quad (9)$$

となり、ここで $K$ は $-J$ から $J$ までの整数である。

さて、 $J$ と $K$ がゼロから増加した場合、分子の形状はどのように変化するか考えてみよう。まず、 $J > 0$ かつ $K = J$ 、すなわち角運動量の向きが対称軸( $z$ )に平行で最大となる回転状態を考えよう。この場合、ピラミッド型の分子は回転によって平たくなろうとし、水素分子間の距離が大きくなる。これによってポテンシャル障壁は低くなり、反転遷移の周波数が増加する。したがって、反転遷移の周波数は $|K|$ 、つまり $K^2$ に比例して高くなることが期待される。

続いて、 $J > 0$ かつ $K \ll J$ という回転状態を考えよう。この場合、角運動量ほとんどは対称軸と直交する成分で占められている（全角運動量は一定と仮定しているの、 $z$ 軸成分

が少なければ、直交する他の成分がより大きくなることになる)。このとき回転運動はピラミッドを伸ばそうとし、水素分子間の距離は小さくなる。したがって反転遷移の周波数は、対称軸と直交する角運動量成分  $J(J+1) - K^2$  に比例して低くなるのが期待できる。

これら2つの効果をまとめると、反転遷移の周波数は以下ようになる。

$$\begin{aligned}\nu_{\text{inversion}} &= \nu_0 - c_1[J(J+1) - K^2] + c_2K^2 \\ &= \nu_0 - c_1J(J+1) + (c_1 + c_2)K^2\end{aligned}\quad (10)$$

ここで、 $c_1$ 、 $c_2$  はともに正の定数である。

$\nu_0$  は基底状態 ( $J = K = 0$ ) の場合の周波数と考えたくなるが、この状態の分裂は許されず反転遷移は放射されない。水素原子核 (プロトン) はフェルミオンなので、2つの水素原子を入れ替えたとき分子全体を記述する波動関数の符号が変わる必要がある (反対称性) が、 $K = 0$  となるすべての回転状態はこのような要請を満たさず、分裂は許されない。この事実は  $K = 0$  の状態の反転遷移が観測されないことから、実験的にも確認することができる。

上の式はアンモニアの反転遷移における多くの輝線を  $J$  と  $K$  の関数として表現するときの出発点となるが、量子数が大きくなると、この式では十分うまく説明できなくなってくる。以下のような、 $J(J+1)$  と  $K^2$  のべき乗を使った経験的な式で輝線の周波数をよりよく説明できることが知られている。

$$\nu_{\text{inversion}} = 23.787 - 151.3J(J+1) + 211.0K^2 + 0.5503[J(J+1)]^2 - 1.531J(J+1)K^2 + 1.055K^4 \quad (11)$$

この式は、 $J, K$  が小さい時 ( $< \sim 6$ ) は非常によく一致し、実験室で測定した値との比較に使うことができる。さまざまな  $J, K$  の値によって生じるこれらの輝線は、反転遷移の“微細構造”と呼ばれている。

## 5 超微細構造

反転遷移のスペクトル中に、微細構造以外の輝線も存在するだろうか? その答えはイエスである。多くの輝線にはサテライトラインと呼ばれる強度の弱い輝線が付随し、これは原子核の四重極分裂に由来している。窒素  $^{14}\text{N}$  の原子核は、核内の電荷分布の非球対称性の結果として、四重極モーメントを持つ。この四重極モーメントは分子内の他の電荷が作る静電ポテンシャルの2回微分と相互作用し、これによって反転遷移のエネルギーがシフトする。

$$\Delta E_{\text{quadrupole}} \sim eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (12)$$

ここで  $e$  は素電荷、 $Q$  は窒素原子核の四重極モーメント、 $V$  は原子核の場所における静電ポテンシャル、 $z$  は対称軸方向の位置である。このように、原子核との相互作用を考慮することによって、反転遷移の一部として“超微細構造”が生じることになる。

静電ポテンシャルが作る2つの井戸の間の障壁と同じように、窒素原子の場所におけるポテンシャルの2回微分も分子の回転状態に依存する。球対称性の破れにより、原子核の向きもまた四重極分裂を決める要素となる。これらの要素を組み合わせた結果として、分裂は以下のように表現される。

$$\Delta E_{\text{hyperfine}} = \Delta E_{\text{quadrupole}} = eQ \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \left[ \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] \left[ \frac{(3/4)C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2(2J+3)(2J-1)I(2I-1)} \right] \quad (13)$$

ここで、 $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$ である。 $I$ は核スピンの、 $^{14}\text{N}$ に対しては  $I=1$ となる。 $F$ は核スピンも考慮した全角運動量  $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$ に対応する量子数で  $F = J+1$ 、 $J$ 、 $J-1$ のいずれかの値をとる。前に述べたように、反転遷移では  $J$  および  $K$  の値は変化しないが、 $F$ は通常の電気双極子放射における選択則  $\Delta F = 0, \pm 1$ にしたがって変化することができる。それではいくつの遷移が可能だろうか？ $J = K = 3$ の場合を考えると  $F$ は4、3、2の値をとることができる。もしも  $\Delta F = 0$ ならば、 $\Delta E_{\text{hyperfine}} = 0$ であり、輝線のシフトは起こらず1つのみである。 $\Delta F = +1$ に対しては、 $F = 2 \rightarrow 3$ と  $F = 3 \rightarrow 4$ の遷移が可能であり2つの輝線が生じる。同様に、 $\Delta F = -1$ に対しても、 $F = 3 \rightarrow 2$ と  $F = 4 \rightarrow 3$ という2つの遷移が可能となり、結果として合計5つの輝線が生じる。この  $\Delta F = \pm 1$ の遷移によってできる輝線が超微細構造線で、本来の  $\Delta F = 0$ の輝線に対し、高周波側と低周波側のそれぞれに2つずつ付随して現れる。

## 参考文献

- [1] D. Pengra, Inversion Spectrum of Ammonia, University of Washington, 2004
- [2] C. Towns & A. Schawlow, Microwave Spectroscopy, Dover, 1975
- [3] B. Bransden & C. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, Longman, 1983