

25. 固体パラ水素における分子内振動オーバートーンと 回転励起の理論

森 下 健 二

最近、固体パラ水素内の赤外線吸収実験で分子内振動のオーバートーンが振動準位ごとに最高 $S_5(0)+S_0(0)$ ($S_5(0)$ は角運動量量子数 $J=0$ から 2、振動量子数 $v=0$ から 5 の遷移に対応する吸収スペクトル) まで観測され、興味を引いている。実験によると吸収のピーク位置は孤立分子による吸収の計算結果と比べ、振動準位が高くなるほど低エネルギー側へのずれが大きくなる。また $S_5(0)+S_0(0)$ ではスペクトルに構造が見られ、孤立分子からのずれは 62 cm^{-1} であり、それ以下の振動準位の傾向と比べ非常に大きい。このように孤立分子と固体中とでスペクトルに大きな差を引き起こす原因として次の二つの機構が考えられる。(1) $J=2$ の回転励起(ロトン)は電気四重極(EQQ)相互作用の影響を受け結晶内を動き回ることができる。(約 20 cm^{-1} 程度のバンドをつくる。振動励起も分子間力により動き回ることが出来るが、そのバンド幅はロトンと比べて無視できる程小さい。)(2) 周りの分子からくるファンデルワールス力、ヴァレンス力等により核間のポテンシャルが変化する。本研究では、この機構を考慮してロトンを含むオーバートーンのスペクトル構造を求め、またスペクトルピーク位置の定量的解析を行なった。主な結果は以下のようなものである。

[1] この系ではEQQモーメントの作る電場により誘起された双極子により赤外線の吸収が起こると考えられる。 $S_n(0)$ 、 $Q_n(0)+S_0(0)$ と $S_n(0)+S_0(0)$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) の場合について、ロトンの運動に対し振動励起(動きは無視できる)は散乱体とみなすことが出来る。ロトンのグリーン関数を導入し、散乱問題は数値的に正確に解いてスペクトル構造を求めた。 $S_n(0)+S_0(0)$ ではロトンバンドの真中から約 8 cm^{-1} エネルギーが低いところに鋭いピークが現われることがわかった。また $S_n(0)$ は $Q_n(0)+S_0(0)$ と結合し、エネルギーに小さいが補正を受ける。スペクトルの形状は、実験結果とよく一致している。

[2] 孤立分子の核間ポテンシャルに周りの分子からくるファンデルワールス力、ヴァレンス力の効果を摂動として取入れ、振動準位のエネルギーのずれを計算した。実験から得られる第一励起状態への遷移に対してその寄与は 10 cm^{-1} 程度、4次のオーバートーンでは約 50 cm^{-1} となり、[1] の効果を考慮して解析した $S_5(0)+S_0(0)$ の実験結果と定量的に一致している。