

氏 名	谷 本 脩 たに もと おさむ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 102 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 22 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Band Shape of the Collision-Induced Infrared Absorption by Rare Gas Mixtures (希ガス混合気体による衝突誘起吸収の理論)
論文調査委員	(主 査) 教 授 山 本 常 信 教 授 小 寺 熊 三 郎 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

気体混合物の Collision-Induced Absorption の研究は、主としてカナダの Welsh 一派により pure H_2 gas および H_2 - 希ガス混合物を材料として精力的に行なわれて来た。彼らは、気体混合物に高圧を加えることにより始めて生じる赤外線吸収帯を詳細に観測することによって、分子間相互作用に関する知見を得ようとしたのである。1959年 Kiss および Welsh は、異なる種類の希ガス気体による Collision-Induced Absorption を約 $350cm^{-1}$ より高振動数領域で観測した。彼等によると、この吸収の原因は希ガス原子が衝突した際、両原子の電子雲の重なりによって双極子能率が誘起されることによるとされる。この効果は、すでに二原子分子気体による Collision-Induced Absorption の場合にも、atomic distortion effect として知られていたが、これらの場合には、分子間の四重極相互作用による双極子能率が主役を演ずるためにしばしば mask されてしまう。そこで atomic distortion effect を調べるためには、この希ガス混合気体の Collision-Induced Absorption の研究が重要である。更に分子構造の研究という見地からは、この格別簡単な場合について誘起双極子の性質を詳しく知ることに興味がある。実際 Poll と Van Kranendonk は、すでにこの吸収の total intensity を計算したが、実際は、高振動数側のテイルを観測しているに過ぎないので、彼等の理論を直接実験と比較するには至らなかった。そこで申請者は、主論文において、次のべる模型に基づいて band shape を計算することによって、希ガス混合気体の Collision-Induced Absorption の mechanism を明らかにすることを試みた。2個の希ガス原子間の相互作用としては、repulsive part のみが重要であると考えて、

$$V = \epsilon_e \frac{r}{l} \quad (1)$$

とおく。 r は、二つの異なる種類の原子間の距離、 l および ϵ_e は、希ガスの種類の組み合わせに依存する定数である。誘起双極子能率としては、Poll および Van Kranendonk が仮定したものと同一型のものをとる。即ち、

$$\vec{\mu} = \mu_0 e^{-\frac{\vec{r}}{\rho}} \frac{\vec{r}}{r} \quad (2)$$

ここに、 $\vec{r}$ は、二原子の重心の相対位置ベクトル、 μ_0 および ρ は、希ガス原子の種類の組み合わせに依存する定数である。さて、吸収係数は次式によって与えられる。

$$I(\nu) = \frac{1}{v} \frac{8\pi^3}{3h^2c} h\nu (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) J(\nu) \quad (3)$$

ここに、 v は、希ガス混合気体の体積、 c は光速、 ν は振動数、 $J(\nu)$ は

$$J(\nu) = \sum_{i,f} \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} |\mu_{if}|^2 \delta(\nu_{if} - \nu) \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 i, f は、initial および final state を示し、 μ_{if} は誘起双極子能率の行列要素、 $e^{-\frac{E_i}{kT}}/Z$ は normalized Boltzmann factor である。ところで、Kiss と Welsh の実験条件のもとでは、二体衝突のみが効果的であることが知られているので、容器の中に異種の希ガス原子 2 個が閉じ込められている場合について $I(\nu)$ を計算すれば、実験と直接比較すべき結果が得られる。 $I(\nu)$ の計算のためには、先ず(1)を相互作用ポテンシャルとした時の二体の相対運動の Schrödinger 方程式を解いてやるが必要になるが、その際、相対運動の軌道角運動量 J が零でない場合は解析的に解き得ないので、高柳の effective wave number approximation の方法を用いた。即ち、 r_t をこの二体の相対運動の古典的最近接距離として、遠心力ポテンシャルを $\hbar^2 J(J+1)/r_t^2$ で置きかえるのである。以上の方法によって得た波動関数を用いて μ_{if} を計算した。次に $J(\nu)$ の計算においては、 $\sum$ を積分で置き換え、状態密度および Boltzmann factor は、自由粒子のそれで近似する。それより先の計算は、京都大学の電子計算機 KDC-1 によって数値的に行なわれたが、その際必要な定数は、次のようにして定めた。(i) 相互作用ポテンシャルについては、その成分気体の Kirkwood potential の repulsive part より、 $\epsilon = \sqrt{\epsilon_a \cdot \epsilon_b}$, $l = (l_a + l_b)/2$ と仮定する。ここに a, b は、成分気体を示す添字である。(ii) r_t としては、相対速度が thermal velocity に等しい時の値を用いる。(iii) ρ については、 $\log J(\nu)$ vs ν の勾配が実験値とほぼ等しくなるように ρ を決めた。その結果 $\rho = 2l$ なる関係が見出された。これは主論文の重要な結論の一つである。(iv) μ_0 は、計算された $I(\nu)$ と実験値が振動数 400cm^{-1} で一致するように決めた。以上のような経過によって得た結果は、次の如くである。まず、すでに観測のある波長領域での吸収帯の shape をほぼ説明する結果を得るとともに、未だ観測のない領域での吸収帯の shape が予言された。特に長波長側に吸収の peak が存在することが示された。また、total intensity の値およびその温度依存性を求めた。

なお、He-A についての計算結果から、band の半値幅は、 $\sqrt{T}$ (T は絶対温度) に比例することが推定された。

参考論文

第二種の相転移に伴う異常比熱の singularity の解析的性質を明らかにする目的で、多数の磁気的物質の相転移点近傍での比熱の実験値の解析を行なった。その結果、系が完全に homogeneous であれば、相転移点の極く近傍の比熱は、相転移点の上下で共通の係数を持つ “pinched” logarithmic function と、

相転移点において不連続な step function の和で与えられる場合の存在することが明らかにされた。

論文審査の結果の要旨

気体混合物の衝突誘起赤外吸収は、分子構造論の見地からも、衝突論の見地からも、また、統計力学的見地からも、興味深い問題を数多く提供している。まず、第一の見地からは、二分子の衝突によって生ずる双極子能率の詳細がこの現象によってはじめて明らかにされる。第二の見地から見ると、分子間力に関する見地が得られると同時に、衝突問題を扱う近似方法の進歩に寄与するものと思われる。第三の見地に立って見ると、誘起された双極子能率の時間的相関函数の特徴が知られるという点が興味深い。

さて、希ガス混合気体における衝突誘起吸収は、系の構造が格別単純であるために、並進運動状態間の遷移による光の吸収が純粋な形で観測される珍しい場合である。申請者は主論文において、二種類の希ガス原子の衝突問題を詳細に取扱って、衝突誘起吸収帯の形を計算し、上述の三つの見地からそれぞれ興味ある結果を導くとともに、将来の実験的研究に重要な指針を与えている。

採用した模型について簡単に述べると、原子間相互作用としては、反発力のみを取り上げて、 $V = \epsilon \exp(-r/l)$ なる形を用いた。弱い引力を無視したことは許される近似と考えられる。 r は相対距離、 ϵ と l は成分気体の Kirkwood ポテンシャルから、前者は幾何平均、後者は算術平均によって推定された。誘起双極子としては、さきに Poll と Van Kranendonk が提出した表現 $\vec{\mu} = \mu_0 \exp(-r/\rho) \cdot \vec{r}/r$ を用いた。 μ_0 は 400cm^{-1} における吸収係数を実測と比較して決めた。 ρ については、吸収帯の短波長側テイル（現在のところ、このテイルのみが観測されている）の形を忠実に再現するように調節し、結局 $\rho = 2l$ なる関係を見出している。これは主論文において導かれた主要な結論の一つである。

次に、衝突問題の取り扱いに際しては、まず Schrödinger 方程式を解いて相対運動の動径波動函数を求めなければならない。申請者は、それを解析的に行なうために、高柳が考案した近似法を採用して問題を一次元化した。すなわち、遠心力ポテンシャル $\hbar^2 J(J+1)/r^2$ を適当な定数 r_c を用いて $\hbar^2 J(J+1)/r_c^2$ と近似する。 J は角運動量の量子数である。この近似は、高柳が気体の超音波吸収の研究にはじめて用いて成功を収めたものであるが、現在のところこの近似法の良否を的確に判断することは、いささか困難である。しかし、主論文が導いた結果から判断するならば、主論文は高柳の近似法を支持する新しい根拠を付け加えたということが出来よう。

計算の後半は電子計算機により数値的に行なわれた。

得られた結果の主なもの挙げると、まず、誘起双極子能率については上述の $\rho = 2l$ が導かれた外に、 μ_0 の値が種々の希ガス原子の組み合わせについて決定された。次に、すでに観測されている短波長領域での吸収帯の形をほぼ再現する結果を得るとともに、未だ観測されてない長波長領域に吸収の peak が存在することを示した。また、全吸収の値、およびその温度依存性が求められた。なお He-A 混合気体については、吸収帯の半値幅が絶対温度の平方根に比例することが推定された。誘起双極子能率の時間的相関函数については、そのフーリエ成分が振動数のべきで近似的に表わされることが見出された。以上の結果は、物性論の立場から見ていずれも重要な意義をもつものと考えられる。

参考論文は第二種の相転移に伴う比熱の異常性に関するものである。多くの磁気的転移における異常比

熱の実験データを，特に転移点の近傍に限って詳細に解析した結果，対数的発散と，階段函数とで表わされる不連続をもった転移の存在することが明らかにされて，相転移の統計力学に貴重な貢献を行なった。

以上の点から，本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認めることができる。