

分子スペクトルの分類及び 定理の進歩に就て

石 野 俊 夫

数多くの實驗の結果原子スペクトルに關する我々の智識が明瞭且簡単な形であらはし得る様になつたのは近々三年前の事である。之に次で起つて來た問題は分子スペクトルに於ける非常に複雑した實驗上の事實を原子スペクトルに於ける様に明瞭に解決し得るかどうか、又新量子論がこの問題に役立つかどうか、即ち分子スペクトルの正確な定理を與え得るか否かと云ふ事である。この事に就ては明瞭な分類又は Terme の定性的な記述は勿論定量的な計算も未だ完成したとは言ひ難い。

個々の Bandspektren の特殊な記述は Mecke 及び Guille⁽¹⁾ の Zusammenfassung で非常に詳細に述べられてゐるから省略する。

分子スペクトルの理論的考察の進歩はこれを次の様に考えることが出来る。即ち最初は振動及び廻轉のスペクトル (Schwingungs- und Rotationsspektren) に就てのみ論議してゐた。(1916—1922. Schwalzschild, Heuling, Lenz, Kratzer 等⁽²⁾)。然るに最近では更に電子の運動も共に考える様になつた。この最近の進歩が原子スペクトルの場合と analog であることは興味あることである。Bohr 及び Sommerfeld によつて大體の説が建てられ現在では次の様に分けて考える事が出来る。

- (1) 分類 (Landésche Multiplett Analyse)
- (2) Modell (Russel-Sanders, Pauli, Heisenberg, Hund, Goldsmidt-Uhlenbeck.)
- (3) Quantenmechanik.

(254)

(石野俊夫) 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

分子スペクトルの研究の進歩を約言すれば次の様に述べる事が出来る。

(1) 分子に於て電子に関する Terme の分類は先づ之が原子スペクトルと analog であることを発見して後に作られた。

(2) 原子の場合の Modell のあらはし方によつて Feinstauktur の個々の分類に成功した。

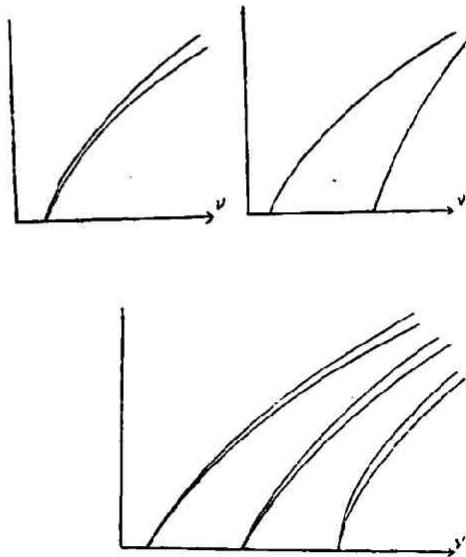
(3) Quantenmechanik の應用によつて Grobstruktur の分類が試みられ殊に廻轉及び振動の Terme に就て精確な記述をなすことに成功した。

(A) 分子スペクトルの分類

Multipletts.

分子スペクトルの分類に於て一番初めに行ふべきことは原子スペクトルとの analog な點を求めることである。即ち Multipletts に就て我々の興味を引く。第一圖

第 一 圖



—(紹介)—

に於て偶數及び奇數の Multiplizität の變化を推測し更に之がよく原子スペクトルの場合と一致するといふ一つの Wechselsatz を提出した。又ある特殊の Bandspektren に於ける Aufspaltung の大きさに就ては精確な事が言ひ得る。即ち Meeke ⁽⁴⁾ は MgF , $MgCl$, $BaBr$ 分子列の Dublettterm に於ける Aufspaltung が相隣る Alkaliatom の最も低い p-term の Aufspaltung と餘り相違がなく、且原子の場合に應用せられる Landesche Formel と等しいある一つの形で之をあらはし得ることを述べてゐる。更に Birge, Mulliken, Meeke ⁽⁵⁾ はもつと廣い範圍の Analogie を發見した。故に之等の結果から次の様に推測することが出来る。次第に消失せんとする廻轉と共に其の分子の Aufspaltung が極僅か残つてゐるときには其の Multipletts は原子の Multipletts と同様な原因から出する。

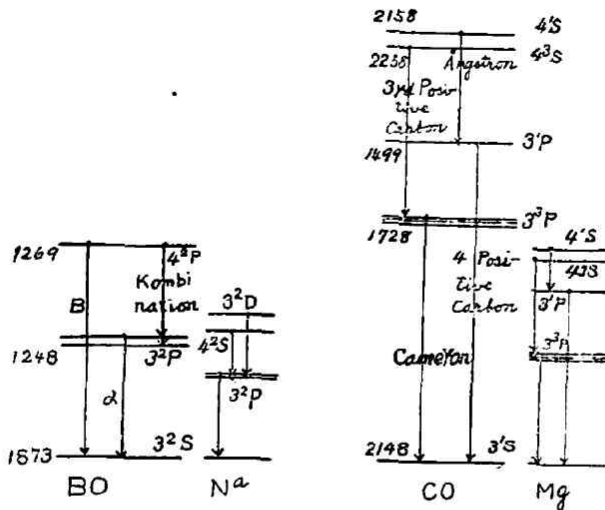
Valenzelektronen.

Mulliken ⁽⁶⁾ は分子及び原子スペクトルの關係に就て大なる貢獻をなした。即ち BO , CN^+ , CO^+ , N_2^+ 等のスペクトルと Na -Atom のスペクトルとの間の Termfolge の類似點を發見した。彼はこれらの Gebilde は He-ähnlich の Innerschalen の外に $9=8+1$ の電子を有しこの九個の電子の内八個は閉ぢられた Schalen を作り残りの一個がスペクトルに實際上役立つものであることを述べてゐる。第二圖は BO と Na 及び Mg と CO の Termfolge を示す。彼は又分子の場合には二つの Terme の各々が第三の Term に結合し得るときには各々相互間にも完全に結合することが出来る、しかし原子の場合には通常の状態では Russel 及び Laporte の Auswahlregel により決して結合しないことを述べてゐる。Birge ⁽⁷⁾ は CO 及び N_2 のスペクトルと Mg の夫れとの間の類似點を見出し、之等は He-ähnlich の Schalen のほかに $10=8+2$ の電子を有

(256)

石野俊夫 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

第 二 圖



することを発表した。之等の觀察より分子スペクトルの分類に於て原子スペクトルの時に多く用ひられた理論、即ち閉ぢられた Schalen と外部の電子との間の差別を其の儘引用することが出来る。スペクトルは後者の影響を大いに受けるものである。

Feinstruktur Modell.

次に起る問題は Feinstruktur に關する正確な法則、即ち Komponenten-zahl, Zählung der Rotationsquantenzahl 等を見出すことである。此の問題に關して Mulliken ⁽⁴⁾ が empirische Material に就て研究を初めた。今極簡単に此の論文を紹介しよう。

(1) Kombination の關係より Band spektren の解決

Bandspektren の分析に於て、各觀察すべき振動數は廻轉のエネルギーが

$$F(f) = Bm^2 + \dots = B(\sqrt{j^2 - \delta^2} - \rho)^2 + \dots$$

(Kratzer-Kramer und Paulische Terme)

の形を有する Term の結合に相當することを屢、假定する。此の場合 j は Gesamtdrehimpuls に相當する量子数、 $\frac{mh}{2\pi}$ は Kerndrehimpuls、 $\xi h/2\pi$ 及び $\delta h/2\pi$ は Elektronendrehimpuls m に平行の Komponent と垂直の Komponent である。 δ も亦 Kernverbindung に平行のものである。 Kombinationsprinzip による實驗的分析に於ては

$$\Delta_1 F(j) = F(j+1) - F(j) \text{ 及び } \Delta_2 F(j) = F(j+1) - F(j-1)$$

位の事しか分らない。 Kratzer-Kramer 及び Pauli の式より求めるときには此等は

$$\Delta_1 F(j) = 2B\left(T + \frac{1}{2}\right) - B\rho\sigma^2/j(j+1) + \dots$$

$$\text{及び } \Delta_2 F(j) = 4BT - 3B\rho\sigma^2/j(j-1) + \dots$$

の形であらはされる。 こゝに $T = j - \rho$ は effektive Quantenzahl である、同様に凡ての Bandtypus の最も一般的の記述は

$$v = A + B'(\Delta T)^2 + 2B''T'\Delta T + (B' - B'')T'^2 + f(j) + \dots$$

である。 こゝに

$$\Delta T = T - T''$$

$$f(j) = (\rho'\sigma'^2/j'^3 - \rho''\sigma''^2/j''^3)$$

次に P-, Q-, 及び R- 型の Komponenten は $f(j) = 0$ 且 ΔT が $-1, 0,$ 及び $+1$ の何れかの値を有するときの Komponenten である。 ρ 及び σ が同時に存在し、又 $\rho\sigma^2$ の項が實驗的に認め得る位の大きさをもつときには十分正確な實驗さへする事が出来れば j, σ, ρ のの値は直接に求めることが出来る。 しかし通常の場合、 ρ 及び σ の値は零又は殆ど之に近いものであるから、 j, ρ, σ の値は直接には求めることは出来ない。

(2) CuH, HCl, CH 及び CO 型のバンドの解釋及び Postulate に就て。

こゝでは分子スペクトルの Elektronenterme の原子の場合との analog な點に就て述べてある。NOY-Band (dritten positiven Stickstoffbanden) は $^2S \rightarrow ^2P_{1/2}$ と移動するとき出するものとされてゐる。そして之は Teyons の SnCl Banden に於て之が $Sn+Cl^-$ の Sn -Ion の $^2S \rightarrow ^2P_{1/2}$ の移動より出するものと同様であることを暗示する Kratzer, Kramers₃ 及び Pauli の式の ε 及び σ は、分子全體に對する Elektronen innere Quantenzahl j_e の Komponenten と解釋し得る。又ある場合には分子をなす二つの原子に對する個々の innere Quantenzahl j_e の Komponenten とも見られる。何れにしても分子の狀態に於ける j_e の値が Sommerfeld の原子の狀態に於ける j と同様のものであることを知る。即ち紫の CN-Banden (j =整數, $j_e = \rho \infty \pm \frac{1}{2}$) に Kratzer の説明方法を少し變更して其儘用ひ之が $^2S \rightarrow ^2S$ の移動によることを知る。同様の説明が又 BO, CO⁺, N₂⁺, SiN, 及び AlO より出るバンドにも應用せられる。CuH, AgH, 及び AuH バンド及び Halogen-haloide の赤外部のバンドは violette CN Banden と全く同種のものでされてゐる。之等は(單に P- 及び Q 型の P 及び Q Komponenten のみを有す)最初及び最後の狀態に於て $j = \text{halv Zahl}$, $f_e = 0$ で $^1S \rightarrow ^1S$ の電子の移動をする。又赤外線部の CO バンドも之と同様の構造を有するらしい。この新しい解釋は CN の Doublets に對して CuH 形のバンドに於ける線の單一な性質を理解することが出來、又同時に CN が奇數の電子を有すること、CuH 及び HCl の如き分子が偶數の電子を有することとを比較して j 及び j_e の値に對する式を見出すことが出来る。次に Cu バンド ($j = \text{ganz Zahl}$, $\rho' = \pm \frac{1}{2}$, $\sigma = 0$) に對する Kratzer の分析の重要さを確め、CH が CN の如く奇數の分子であることから奇數の分子に就ては $\rho = \pm \frac{1}{2}$ 及び $j = \text{ganz Zahl}$ となり得ることを確めた。

—(紹介)—

Q-Komponent の存在は σ'' の存在に歸せられる, $\rho'' = \pm \frac{1}{2}$ 及び $\sigma'' = 1$ の値は各々通常の状態にある H- 原子及び 1P の興奮状態にある C- 原子の影響である。故に H 原子の通常の状態は Alkali 金属の如く 2S の部類に屬する。今觀察された CO の Ångstrom Banden の構造(之には Q-Komponent 及び特殊の Null-Rücke を含む)は CuH 及び其等の偶数の分子に作られた假定より $j = \text{half Zahl}$, $\rho' = 0$, $\sigma' = 0$, $\rho'' = 0$, $\sigma'' = 1$ と假定すれば説明することが出来る。この場合得た j_e の値 ($j_e' = 0$, $j_e'' = 1$) は全く異つた方面より Birge の計算した結果と全く同一である。少し一般化して以上述べた事を三つの Postulat に述べる事が出来る。

(1) 分子の電子の状態は Term の名稱即ち Russel 及び Samders の初めた 2S 又は 2P の如き符號に依つて區別することが出来る。之は原子の場合も同様である。特に之等は一つの Elektronquantenzahl j_e と聯絡を有す。

(2) Vektor 又は Vektoren j_e は Vektor m に平行なる ρ -Komponent 及び垂直なる σ -Komponent よりなる。且廻轉のエネルギーの項は一般に Kratzer-Kramers 及び Pauli の式

$$F(j) = Bm^2 + \dots = B(\sqrt{j^2 - \sigma^2} - \rho)^2 + \dots$$

であらはすことが出来る。

(3) 分子の j は奇数の分子に對してはある整数の値を有し偶数の分子に對しては之の半分の値を有してゐる。

そして Auswahlprinzip により $\Delta f = 0, \pm 1$ の値をとり、この三つの相互の變化は Korrespondenzprinzip によつて支配される。

之等の Postulate によつて大多數の今までに知られたバンドの説明が出来る。

(3) $B(j^2 - \sigma^2)$ の形を有する Rotationsterme の性質 AlH, He, 其他のあ

るバンドはこれの Rotationsterme が $B(j^2 - \sigma^2)$ 其の儘の形を有すること
且之が Postulate の條件と全く一致することを知る。この場合のバン
ドの性質は次の様に考えることが出来る。

(a) 一般に j の各値に對して Rotationsenergie Terme $F(j)$ には二つの
値がある。この形の Rotationsdoublets は以前はよく $F(j)$ が $B(j - \sigma)^2$ の形
を有する場合と一緒にされた。特別な場合として ρ 及び σ が零の場
合 (1S -Zustände) は皆この Rotationsdoublets はなくなる。

(b) 二組の $F(j)$ の値は σ 型の Doublet に於て B 及び小さい sekundäre
 ρ の値に關して少し宛異つてゐる。故に實際には

$$F_i(j) = B_i[(j^2 - \rho_i^2) - \sigma^2] + \dots \dots \dots (i = A \text{ oder } B)$$

$$\text{wo } \xi < \frac{1}{2} \text{ oder } \xi \leq \frac{1}{2} \quad (\xi = |\rho|)$$

(c) 一般に二つの σ 型の Terme の結合には六個の Komponenten があ
る。即ち

$$R_A(j) = F_A'(j+1) - F_A''(j); \quad R_B(j) = F_B'(j+1) - F_B''(j)$$

$$Q_{BA}(j) = F_B'(j) - F_A''(j); \quad Q_{AB}(j) = F_A'(j) - F_B''(j)$$

$$P_A(j) = F_A'(j-1) - F_A''(j); \quad P_B(j) = F_B'(j-1) - F_B''(j)$$

P 及び R -Komponenten に於ては只單に Rotationsterme の時の様な結合
をなす。($F_A' \rightarrow F_A''$, 及び $F_B' \rightarrow F_B''$)。しかし Q -Komponent では所謂
“Crossing over” が起る。($F_A' \rightarrow F_B''$ 及び $F_B' \rightarrow F_A''$)

(d) $^1P \rightarrow ^1S$ 及び $^1S \rightarrow ^1P$ の特別の場合即ち例へば

$$\begin{array}{l} ^1S \rightarrow ^1P: R(j) = F_B'(j+1) - F_B''(j); \\ \quad Q(j) = F_A'(j) - F_B''(j); \\ \quad P(j) = F_B'(j-1) - F_B''(j) \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} R(j) \\ Q(j) \\ P(j) \end{array}} \right\}$$

では j の各々の値に對して唯一つの Rotationszu-stand を有する 1S -Elek-
tronenzustand の存在に相當する三個の Komponenten を有するのみであ

る。

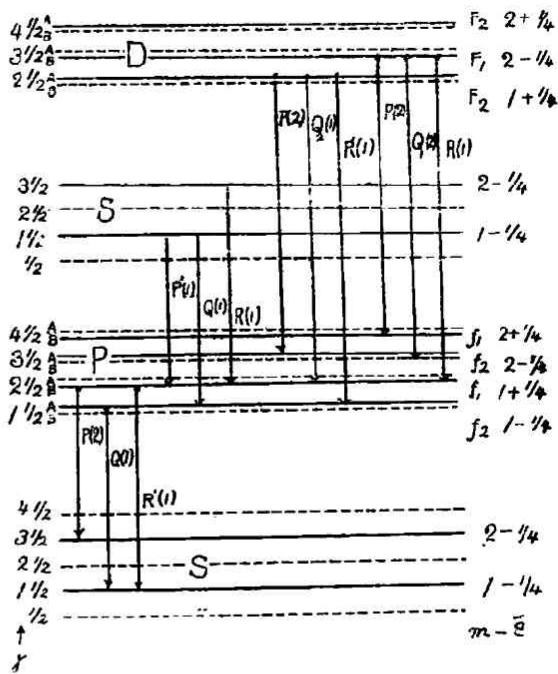
(e) $^2S \rightarrow ^2P$ 及び $^2P \rightarrow ^2S$ の移動に於て ρ 型の 2S -Term と σ 型の 2P , 又は 2P_z -Term との結合はある特殊なバンドによく起るもので (六個の Komponenten を有す), ある特別の場合には P-Komponenten の一つと Q-Komponenten の一つ又は R-Komponenten の一つと Q-Komponenten の一つとの完全な結合を見ることがある, 之等のものゝ存在は 2S の状態に於ける ρ の値の $+\frac{1}{2}$ 及び $-\frac{1}{2}$ を取ることを證明するもので前に述べた Kratzer の violette CN-Banden に對する説明を裏書するものである。

(4) CO, AlH 及び He₂-Banden

1P の状態を $\rho=0, \sigma=1$ と假定すれば CO バンドの構造及び Null-Rücke が Birge によつて與えられた分類 $^1P \rightarrow ^1S$ とよく一致することは前に述べた。こゝでは AlH バンドも亦 $^1P \rightarrow ^1S$ の場合になることを説明し又 Birge が $^1S \rightarrow ^1P$ と考えた第四の positive CO-Banden も之に相當する構造と Null Rücke を有することを豫言してゐる。Mecke の主張した alternative Linien が各 Komponenten に於ては消失することを眞とすれば Helium の dritten Komponent の Serien Banden 及びバンド $\lambda 6400$ 及び 4546 は $^1P \rightarrow ^1S$ の形のものであり $\lambda 5733$ のバンドは $^1P \rightarrow ^1S$ の再現とみることが出来る。又 alternative Nule-Rücke に就ては一つの “alternative level” を作つた(第三圖)之によつて數種の線の證明及びバンドの構造の説明をすることが出来る。例へば He₂ に於て $^1S \rightarrow ^1S$ 又は $^1P \rightarrow ^1P$ の移動のないことが證明せられる。

(5) Alkalien 及び Halogenen の Resonanz Serien 及び Bandspektren. 單光色を吸収して興奮せられた分子より放射せられる Fluoreszenz Radiati-

第三



(6) 他の Bandspektren.

赤色の CN, BO₂ 及び CO+comet tail Band は全く ZnH, ClH, 及び HgH

Band と同一の構造を有すると見られる。そして $^2S-^2P_{1/2}$ の移動をなす。BO 及び CO^+ の "Kombination" Banden 及び NO の第三番目の positive Band は多分同一の構造を有し $^2P_{1/2}-^2S$ の移動をなす。第一表は He 分子の皆この場合のバンドの有様を示す。 j は P 及び O の状態では σ として S の状態では $\pm s$ として現はれる。(1S の時は $j_s=0$)

第 一 表

Constants of molecular Helium in various electronic states

El. States.	B_A	B_B	P_A	P_B	$\beta_A \times 10^4$	$\beta_B \times 10^4$	ω_0	$\gamma_0(\Delta.U)$	B
A. Main Series and related bands									
2S	7.589		0.001		5.51	1780		1.050	
3S	7.21		0					1.079	
4S	7.13		0					1.084	
2P	7.320	7.320	-.004	.004	5.08	5.08	1760	1.070	
3P	7.175	7.102	.003	0	5.17	5.01	1690	1.081	1.086
4P	7.140	6.966	.005	0	5.32	4.48	1700	1.084	1.098
5P	7.130	6.944	.013?	.066?	5.33	4.65	1680	1.084	1.100
6P	7.116	6.722	.004	.042	5.32	4.31	1670	1.085	1.117
7P	7.117	6.637	.006	.092	5.45			1.085	1.124
8P	7.111	6.646	.005	.222	5.37			1.086	1.122
9P	7.14		.01		8.5			1.084	
10P	7.18		.02		11.3			1.081	
3D	7.555	7.555	-.003	.003	7.37	7.37	1530		1.052
B. Second Series.									
2S	7.65		.00					1.047	
3P	7.17	7.12	.02	.02			1.08		1.08
4P	7.11	6.97	.00	-.02			1.09		1.10
5P	7.17	6.94	.06	-.14			1.08		1.12
6P	7.18	6.60	.05	-.19			1.08		1.13

其の間に原子スペクトルの分類が正確な終結を得る様になり又

—(紹介)—

magnetischen Elektronen の概念を簡単な形で示し得る様になつた。一方我々は電子の Wechselwirkung の確かな解答を有するに至つた。Hund⁽¹⁾ は之等の事を Feinstruktur に應用し之の分類上に重要な結果をもたらした。即ち彼は電子及び二個の核よりなる一つの System に於て考られ得る種々の elektrische 及び magnetische Wechselwirkung の大きさの順を考えて分子の Elektronenzustände の有様を解いた。原子スペクトルの時の様に各電子(特に τ 番目の電子)は azimuthale Quantenzahl k に相當する Drehimpuls 及び “spin” Drehimpuls の halv-Quanten ($s = \frac{1}{2}$) を有する。⁽¹⁾ すべての $k\tau$ の合力を k であらはし、すべての $s\tau$ の合力を s であらはす。

通常の場合二つの核より出する強い Feld の影響を受けて、 k は Kernverbindung の周圍を一定の運動を以て動くものと考えることが出来る。之に相當する Quantenzahl σ_k は即ち Kernverbindung に沿ふ k の分力を示す。之は Auswahlregel により $\Delta\sigma_k = 0, \pm 1$ の値を取る。原子スペクトルの時と同様に核の電場は s に何等の影響を與えないしかし s は磁力的には原子の時の如く k との Wechselwirkung に影響を受ける。 k は Kernverbindung の周圍を速い速度で廻轉してゐるのが普通であるから之の軸の方向の分力即ち σ_k のみが s との Orientierung に有効なわけである。之に二つの場合がある。

(a) σ_k と s との Wechselwirkung が十分強い場合には、 s はその動いてゐる Kernverbindung に沿ふてある値を有する。之に相當する Quantenzahl は σ_s で示される。原子の場合の Paschen-Backeffekt の $\Delta m_s = 0$ (m = magnetische Quantenzahl) と同様に σ_s は $\Delta\sigma_s = 0$ の法則が適用される。今 $\sigma = \sigma_s + \sigma_k$ であるから σ_k 及び σ_s に對する Auswahlregel に

⁽¹⁾ この場合用ひる符號は上の Mulliken の時と同一にするため、Hund の場合とは異なる。例へば彼の l, i 及び p はこの場合の k, s 及び τ に相當する。

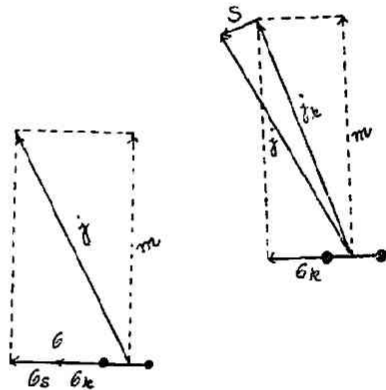
より $\Delta\sigma=0$, 又は ± 1 の法則が成り立つ。今 σ_k のある値に對して (a) の場合には k 及び s の値を有する原子の時と同様に s の Orientierung より數多くの Komponenten を出する ($2s+1$)。しかし原子の場合と異なる點は Komponenten 間の距離が等しいことである。

(b) s と σ_k との Wechselwirkung が小さい場合では, s が Kernverbindung の周圍を動いてゐる時の力は核の廻轉の増すに従つて, 不十分となつて来る。故にゆるい變化が j の増すに従つて起つて来て遂に s が j_k (j は j_k 及び s の合力である) に就て orientieren してある値を有する様になる。こゝに j_k は m 及び σ_k (こゝでは $\sigma_k = \sigma$) の合力である。

(第四圖及び第五圖) 極端の場合の Auswahlregel による結果は $\Delta\sigma_k=0$ 又は ± 1 , $\Delta j_k=0 \pm 1$, 及び $\Delta j=0, \pm 1$ となる。

實驗的に見出された Feinstruktur の大多數は上に述べた j 及び σ の種々の變化によつて出する。更に Mulliken⁽¹⁰⁾ はバンドの Intensität の問題及び Null-Rübe に関して論文を發表してゐる。

第四圖及び第五圖



(B) 分子スペクトルの Quantenmechanik.

今まで述べて來た所は問題の極一小部分を解決したにすぎない。Termwerte 又は Intensität の問題に就ては之は只 Neue Quantenmechanik に依る外はない。最も必要なのは Elektronenterme の Grobstruktur の問題への應用である。先づ核の運動の問題から考えてみる。

核の運動

—(紹介)—

(268)

(石野俊夫) 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

電子の Drehimpuls を有せざる二原子分子の Modell として考えられるのは振動してゐる Rotator である。二つの質點は一の彈力で結びつけられてゐる。この問題に關して, Frl. Mensing⁽¹⁾ は之を Matrizenrechnung によつて, Fues⁽²⁾ は之を Schrödinger の方法で計算してゐる。Neue Quantenmechanik によれば klassischen Mechanik に於て時間の Fourier Serien として示された一つの Multiplizieren periodische System の Koordinaten は Hermitetypus の unendliche Matrix で置き換えられる, この Matrix の各項は時間に於ける harmonische Komponent である。故に運動方程式からの解答を得べき道程の方法が unendliche Matrix を用ひてなされ従つて舊來の Mechanik より得た結果とは異つた性質を有することは考え得られる。⁽¹⁾ 今考えてゐる核の運動についても同様に舊來の Mechanik より結果⁽²⁾ と Mensing の得た結果とを比較してみたい。

先づ klassischen Mechanik によれば,

今二つの質點の重心を Koordinaten の中心 O とし m_1, m_2 を結ぶ方向を Polarkoordinaten δ, φ であらはす, r_1, r_2 は O から各質點に至る距離とすれば r_1 の Polarkoordinaten は δ, φ, r_2 の方は $\pi - \delta, \pi + \varphi$, 更に $r_1 + r_2 = r$ である。Hamiltonsche Funktion は

$$\begin{aligned} H &= \frac{m_1}{2}(r_1^2 + r_1^2 \delta^2 + r_1^2 \varphi^2 \sin^2 \delta) + \frac{m_2}{2}(r_2^2 + r_2^2 \delta^2 + r_2^2 \varphi^2 \sin^2 \delta) + U(r) \\ &= \frac{1}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) + \frac{1}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)(\delta^2 + \varphi^2 \sin^2 \delta) + U(r) \end{aligned}$$

今重心の法則より

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

故に
$$H = \frac{\mu}{2}(r^2 + r^2 \delta^2 + r^2 \varphi^2 \sin^2 \delta) + U(r)$$

(1) 物理化学の進歩第二卷第一輯紹介第一頁新量子論(田村松平)參看

$$w_0 \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

今 $\nu = \nu_0$ なる距離に於て Gleichgewicht が成り立つものとすればこの時の $U(\nu)$ の値を U_0 とせば

$$U'_0 = 0, \quad U''_0 > 0$$

以下計算を省略してエネルギー式として

$$W = U_0 + \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 A} + h\nu(\nu_0 + \beta m^2) + h^2 \alpha_0 n^2 + \dots$$

ν : Schwingungsfrequenz, n : Schwingungsquantenzahl.

A : Trägheitsmoment, m : Rotationsquantenzahl.

今 $n_1 \rightarrow n_2$

$$m \pm 1 \rightarrow m$$

の移動よりこの時の Frequenz は

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 A} [(m \pm 1)^2 - m^2] + \beta [n_2(m \pm 1)^2 - n_1 m^2] \\ + \nu_0(n_1 - n_2) + h\alpha_0(n_1^2 - n_2^2).$$

之を Neue Quantenmechanik からみた Mensing の計算は

先づかゝる Modell の Hamiltonsche Formel をとる.

$$H = \frac{1}{2m_0} \{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2\} + U(r)$$

$$\text{こゝに } \frac{1}{m_0} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \quad (m_1, m_2 \text{ は原子の質量})$$

Matrix r を考へ之を $r^2 X^2 + Y^2 + Z^2$ とする。 $U(r)$ は Potentielle Energie である。

之を計算して求めた結果は

$$W = U_0 + \frac{h^2 m(m+1)}{8\pi^2 A} + h \left(n + \frac{1}{2} \right) (\nu_0 + \beta m(m+1))$$

— (紹介) —

(268)

(石野俊夫) 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

$$+\alpha h^2 \left[n(n+1) + \frac{11}{30} \right] + \dots$$

更に Quantenmechanik に於て m に對して Auswahlprinzip に適用すれば $\Delta m = 0, \pm 1$. $\Delta m = 0$ は Einkörperproblem 即ち今考えてゐる場合には起らない。又

$$n \rightarrow n'$$

$$\text{及び } m \rightarrow m-1 \text{ 即ち } m-1 \rightarrow m$$

の場合の Frequenz は

$$\left. \begin{array}{l} \nu_{m, m-1} \\ \nu_{m-1, m} \end{array} \right\} = (n-n')\nu_0 \pm m \left[-\frac{h}{4\pi^2 A} + \beta(1+n+n') \right] \\ + \beta m^2 (n-n') + \alpha_0 h [n(n+1) - n'(n'+1)]$$

之を Klassischen mechanik の時と比較すると丁度倍となつてゐる。

次に多くの原子を有する分子の Modell は Kreisel である。Dennison⁽¹⁴⁾ は對稱的の Kreisel を Modell として Termwerte 及び Strahlung Intensität を計算した。Reiche 及び Radmacher⁽¹⁵⁾ 又 Kronig 及び Rabi⁽¹⁶⁾ は Schrödinger の方法で同一の問題を取り扱つてゐる。之によれば

$$W = \left\{ \left(\frac{1}{A} \right) (m^2 + m + 1) + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) n^2 + \frac{1}{2C} - \frac{C}{4} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right)^2 \right\} \frac{h^2}{8\pi^2}$$

A, C 對稱の軸の周囲の Drehimpuls。

こゝに m 及び n は Dennison によれば $m=n=0$ なる状態では ganz Zahl $m = +\frac{1}{2}$, $n = \pm\frac{1}{2}$ の状態では halb Zahl をとる。然るに Kronig 及び Rabi によれば $0 \leq m, |n| \leq m$ の間では常に ganz Zahl をとると述べてゐる。Intensität については例へば m, n, σ なる Koordinate を有す點の Amplitude を $B_{mn\sigma}^{mn\sigma}$ とすれば

$$B_{mn\sigma}^{mn\sigma} = \frac{(\sigma^2)(n^2)}{m^2(m+1)^2} \quad (\text{bei Dennison})$$

—(紹介)—

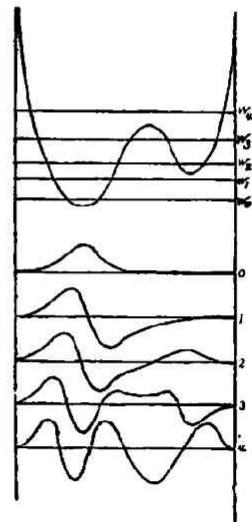
これも klassischen Quantentheorie より得た結果とは少し相違がある。確かに Elektronenbewegung 及び gleichen Kerne を有する分子の核の運動に對して Neue Quantenmechanik は新しい意味を與えるものである。

Elektronenbewegung.

一つの分子の Termwerte は約言すれば核の運動のエネルギーと電子の運動のエネルギーとの和よりなると考えることが出来る。後者は前に述べた核の周囲の電子の運動を言ふ。核と核との間の距離は核の運動の平衡の時の距離をとる。二原子分子の電子の運動は即ち多くの電子を有する Zweizentrenproblem に歸することが出来る。この問題を Korrespondenzprinzip で取り扱ふことは仲々困難である。故に之を低い Potential の二つ部分の存在することを考えて他のもつと簡単な例に依つて解く方が容易である。一つの自由度を有する質點は二つの Minima (平衡の位置) を有する Potential $U(x)$ の影響を受けて動く(第六圖)。Klassischen Mechanik に於て之に三つの運動の型を與へる。

第六圖

今全エネルギーが平衡の位置の間の Potential-schwelle よりも小さい時には質點は一つの平衡の位置の周囲を動くか (Typus I) 又は他の平衡の位置の周囲を運動する。 (Typus II)。又若し全エネルギーが大であるときには運動は兩方の位置の間を通して起る (Typus III)。今エネルギーが Schwelle に近いときには運動の週期は段々と長くなり遂に無限となる (Limitationsbewegung)。かゝる結果を量子論に於て Korrespondenzprinzip 又は Phasenintegral の計算によつて解くのは仲々容易



(270)

(石野俊夫) 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

ではない。

一つの電子を有する Zweizentrenproblem に於ても全く同様である。この場合に就て Pauli 及び Nissen は三つの運動の形即ち一つの Zentrum 附近の運動(之は二つの Zentren の何れにも属する)を見出した。

Quantenmechanik では此の困難を實に簡単な方法で除いた。(Hund⁽¹⁷⁾) 今再び二つの Gleichgewichtslagen を有する Potential の簡単な例をとつて考えてみる。(第六圖) 言ふまでもなく Quantenmechanik は動いてゐる粒子に對して應用されるので之の基本の運動は週期的である。各自有する Energiestufen の Funktion を φ を以て表はす。今考えてゐる場合では簡単な Energiestufen $W_0, W_1, W_2, \dots$ の列があり之の各 W_k は Funktion φ を有してゐる。如何なる Teilgebiet に於てもこの φ は消失しない。(第六圖はかゝる Funktion の最初の部分を示す)。Bahntypen の差異は此の場合にもある。即ちエネルギーが Schwelle に於ける Potential よりも小さい場合には粒子は或ひは一つの Gleichgewichtslage の近くにあることも出来るし又同様の運動に於て他の Gleichgewichtslage の近くにあることも出来る。之と似た事が Zweizentrenproblem に對しても言ふ事が出来る。

只單に一つの Zentrum 又は他の Zentrum の附近で起る様な運動は起らない。又すべての Stationären Zustände は一つの電子が $n\xi, n\eta, n\varphi$ なる Quantenzahlen を有する場合でこの $n\xi, n\eta, n\varphi$ はその Koordinaten か ellipschen Koordinaten ξ, η, φ なるときの値で 0 から ∞ までの値をとることが出来る。

以上述べた事は只單に Terme の計算にすぎない。之の位置に關しては少しの事しか述べられてゐない。しかし多くの電子を行する時も同様に少し深く考える必要がある。次に非常に遠くはなれた核

の問題についても解答が與えられてゐる。即ち之は遠くはなれた原子又はイオンの問題である。之と反對に非常に近い核の場合には之は一つの原子の Term となる。今簡単に考えると核の分解の際の多くの電子を有つた Zweizentren problem の各 Term は二つの内一つの核を有する原子(又はイオン)の一つの Term か又は他の核を有する原子(又はイオン)の一つの Term が何れかに變化する。今我々の考えてゐる eindimensionalen Bild に於ても之と同様な事を言ふ事が出来る。Potentialsschwelle を無限の高さにまで高めるときには各 Eigenfunktion (第六圖)は各々右側の Teilgebiet か又は左側の Teilgebiet か何れかに變化する。この場合この様に Schwelle を高めるときには右側の Teilgebiet では ψ_0 及び ψ_1 は全く零となり左側の Teilgebiet では ψ_1 が零となり ψ_0 は再び右側に於て零となる。

之等の事實から Zweizentrenproblem の Term を定量的に原子又はイオンの Term の間に挿入する事が出来る。原子又はイオンの Term は之の大多數は大體原子スペクトルから知る事が出来る。

分子の Zweizentrenproblem とのちがつた點は核の位置が運動によつて先づ最初に決定される事である。若し Zweizentrenproblem のエネルギーを核の距離の Funktion として精確に知る事が出来るならば分子の核の距離は之の Minimum として知る事が出来る。しかし常にかゝる Minimum が存在するかどうかと言ふ事はあらゆる場合に於て斷言する事は出来ない。Zweizentrenproblem の Term が非常に多種多様であることから之が分子の場合よりも多くの Term を有してゐることは想像し易い事である。

Termberchung.

次に分子の Term の定量的の計算について考えてみる。最も簡單

(272)

(石野俊夫) 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

な分子即ち H_2^+ イオンの Term の一般的な数学上の記述は未だ發表されてゐない。Burjan⁽¹⁸⁾ は Grundterm の精確な数学上の計算をなした。之は實驗上の Daten を確めるものである。Unsöld⁽¹⁹⁾ は核の等しいことから起る Resonanz は考へに入れずに水素分子イオンの Störungsrechnung をなした。これの結果は erster Ordnung の Störungsenergie W_1 は

$$W_1 = \mathfrak{N} \cdot 2 \left(1 + \frac{2}{R} \right) e^{-R}$$

$$\mathfrak{N} = \frac{e^2}{2a} = h \cdot c = \text{Rydbergfrequenz}$$

$$R = \frac{2d}{a} \quad (d: \text{核間の距離}, a: \text{水素原子の半径})$$

zweiter Ordnung の energie W_2 は

$$W_2 = -\frac{64\mathfrak{N}}{A} \left\{ \frac{1}{R^4} - e^{-R} \left(-\frac{R}{24} + \frac{1}{24} + \frac{1}{6R} + \frac{1}{4R^2} + \frac{1}{R^3} + \frac{1}{R^4} \right) - \frac{1}{4} e^{-2R} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right) + \frac{R^2}{24} \text{Ei}(-R) \right\}$$

こゝに A なる Faktor は上の式が R の大なる時 Wenzel 及び Waller によつて Wasserstoff grundzustand の quadratischen Starkeffekt として導かれた形に變化するときの Faktor である。この場合の Feldstärke は $\frac{e}{d^2} = \frac{4e}{a^2 R^2}$ であるから $A = \frac{8}{9}$ となる。又 Zweizentrenproblem のどの Term が分子の實際上の Term にあたるかと云ふ問題は Heitler 及び London⁽²⁰⁾ によつて取り扱はれた。彼等は電子の magnetischen Wechselwirkung を省略して考えるならば何等の平衡の存在しない所が即ち之に當ると述べてゐる。更に彼等は水素分子の最も低い Term の性質に關して少し進歩した解決を與えてゐる。杉浦⁽²¹⁾ は水素分子の Grundterm の Störungsrechnung の結果實驗と實によく一致した結果を得た。

之によれば Dissoziationsarbeit D , Trägheitsmoment A 及び Eigenschwingung

ν_e の計算上の値と実験上の値とはよく一致してゐる。

$$D = -V_{r=r_e}^{(2)} \quad (V^{(2)}: \text{Potentialenergie in Symmetrie})$$

$$A = \frac{M_H}{2} r_e^2 \quad (M_H = 1.65 \times 10^{-24} g)$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{V^{(2)}}{M_H}} \quad \left(\frac{d^2}{dr^2} \right)_{r=r_e} \quad (r_e: \text{Abstand zwischen den beiden Kerne})$$

第 二 表

	$r_e(10^{-8}cm)$	D(Volt)	A($10^{-41}g.cm^2$)	$\nu_e(10^6cm^{-1})$
Berechnet	0.80	3.2	5.2	4.8
Beobachtet	0.75	4.4	4.7 ²	4.4

Gleiche Kerne.

極最近の結果によれば Quantenmechanik が Gleiche Kerne の場合にも適用される。この時の Terme は互ひに kombinieren してゐない多くの System 中の多くの電子より出ずる。Heisenberg⁽²²⁾ は Gleiche Kerne の考え方で実験的に求められた Rotationslinie に沿ふた Intensitätwechsel の問題を解いた。この Linien は二つの Termsystem 相互に属するもので又この Systeme は互ひに kombinieren しないから之等の計算は各、別々に行ふ事が出来る。即ち例えば二原子分子の時には之の Termsystem として

A. Symmetrisches System	B. Antisymmetrisches System
Symmetrische Elektronenfunktion und $p=0, 2, 4, \dots$	Symmetrische Elektronenfunktion und $p=1, 3, 5, \dots$
Antisymmetrische Elektronenfunktion und $p=1, 3, 5, \dots$	Antisymmetrische Elektronenfunktion und $p=0, 2, 4, \dots$

(274)

(石野俊夫) 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

と定める事が出来る。(p: Rotationsquantenzahlen)

Viellinienspektrum の分析が未だ不十分である爲 Hund⁽²³⁾ は Kriterium として比熱の温度による変化を注目して之の個有の変化は二つの nichtkombinierende Termsystem の各異つた statistische Gewicht (この場合 Kern はある定まつた方向を有せない)を取るか又は Kern に新しい意味を附して只一つの Termsystem のみが存在する様にすれば理解することが出来ることを述べた。Dennison⁽²⁴⁾ はこれの不完全を指摘して次の様に述べてゐる。比熱は水素の Kern に新しい性質を與え又電子の時の様に只一つの asymmetrische Termsystem の存在を許した時に理解し得る。

He₂ 及び O₂ は Intensitätwechsel を有しない。He 及び O の Kerne は又定まつた方向を有しない。二つ以上の核子よりなる分子に於ける關係も段々研究せられつゝある。Hund⁽²⁵⁾ は Enatiomorphie に関する興味ある論文を提出した。

終りに以上述べた分子スペクトルの分類及び定理の大體を總轄してみると次の様である。Elektronenterm の Grobstruktur 及び Feinstruktur の分類の大體を知る事が出来る様になつた。之は個々の分子に対する定量的な Termsystem の組み立てを可能ならしめるものである。Term に於ける核の運動の働きを精確に知る事が出来た。更に簡便な場合に於ては Elektronenterm を計算することが出来又核の研究上に新しい事實を加へることが出来る。

文 献

- (1) R. Meeke, *Physk. Zeitschr.*, 26, 217, 1925; R. Meeke u. M. Guillery, *ebenda* 28, 479 u. 514, 1927.
- (2) 石野, 物理化学の進歩, 第一卷, 第三輯, 四十六頁
- (3) R. Meeke, *Zeitschr. f. Physik*, 28, 261, 1924.
- (4) R. Meeke, *Naturwissenschaften*, 13, 755, 1925.
- (5) R. Meeke, *Zeitschr. f. Physik*, 36, 795, 1926.
- (6) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 26, 561, 1925.
- (7) R. T. Birge, *Nature*, 117, 300, 1926.
- (8) R. S. Mulliken, *Proc. Nat. Acad.*, 12, 144, 1926; *Phys. Rev.*, 28, 481 u. 1202, 1926.
- (9) F. Hund, *Zeitschr. f. Physik*, 36, 657, 1926.
- (10) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 29, 391, 637, 921, 1923, 1927.
- (11) L. Mensing, *Zeitschr. f. Physik*, 36, 814, 1926.
- (12) E. Fues, *Ann. d. Physik*, 80, 367 u. 81, 281, 1926.
- (13) M. Born, *Vorlesungen über Atommechanik*, Erster Band, §20, S. 140
- (14) D. M. Dennison, *Phys. Rev.* 28, 318, 1926.
- (15) F. Reiche, *Zeitschr. f. Phys.*, 39, 444, 1926; F. Reiche u. H. Radmacher, *ebenda* 41, 453, 1927.
- (16) R. de Kronig, *Nature*, 118, 805, 1926; R. de Kronig u. I. I. Rabi, *Phys. Rev.*, 29, 262, 1927.
- (17) F. Hund, *Zeitschr. f. Phys.*, 40, 742, 1927.
- (18) Ö. Burrau, *Naturwissenschaften*, 15, 16, 1927.
- (19) A. Unsöld, *Zeitschr. f. Physik*, 43, 563, 1927.

(270)

(石野俊夫) 分子スペクトルの分類及び定理の進歩に就て

- (20) W. Heitler u. F. London, Zeitschr. f. Physik, 44, 455, 1927.
- (21) 杉浦, Zeitschr. f. Physik, 45, 484, 1927.
- (22) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Physik, 41, 239, 1927.
- (23) F. Hund, Zeitschr. f. Physik, 42, 92, 1927.
- (24) D. M. Dinnison, Proc. Roy. Soc. London (A) 115, 483, 1927.
- (25) F. Hund, Zeitschr. f. Physik, 43, 805, 1927.