

氏名・(本籍)	ひろの 広野	みき 幹	ひこ 彦
学位の種類	理学博士		
学位記番号	理第389号		
学位授与年月日	昭和48年2月28日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
最終学歴	昭和41年3月 東北大学大学院理学研究科 修士課程地球物理学専攻修了		
学位論文題目	A Study on the Pressure Broadening of the Spectral Lines of Minor Atmospheric Constituents ( 微少大気成分の吸収線の圧力効果の研究 )		
論文審査委員	(主査) 教授 山本 義一		
		教授 上山 弘	
		教授 鳥羽 良明	
		助教授 田中 正之	

## 論 文 目 次

I 序 論	IV 亜酸化窒素の半巾値
1. 微少大気吸収	1. 半巾値の計算
2. 線の広がり原因とアンダーソンの理論	V Equivalent widthからの一酸化炭素の半巾値の評価
3. 球こま分子	1. 理論
II 四面体構造分子の圧力効果	2. 計算
1. 理論	付録
2. メタンの半巾値	A 相互作用ハミルトニアン式の導出
3. $CF_4$ の八極子モーメントの評価	B 相互作用エネルギーのマトリックス・エレメントの式の詳細
III 八面体構造分子の圧力効果	C 関数 $f(k)$ および $F(k)$ の数表
1. 理論	
2. $CO-SF_6$ および $NH_3-SF_6$ 衝突への適用	

# 論文内容要旨

## 第1章

分子の衝突による吸収線の圧力効果の問題は大気放射および分子分光学の面からも重要な問題である。 $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ のような大気微量成分は $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ほど地球の熱平衡に寄与しないが、これらの強い吸収帯の間の窓領域において多くの吸収帯をもつ。また $\text{CH}_4$ は木星・土星のような他の惑星大気中でも存在することが確認されており惑星大気の研究の上からも吸収線の形を研究する価値はある。

吸収線はモノクロマティックではなく必然的に巾を持つが、その原因として① Heisenberg の不確定性原理に基づく自然巾、② Doppler 効果による巾、③ 分子衝突による巾、と三通り考えられる。大気中では③の分子衝突による巾だけが重要であり、この効果は通常 Pressure broadening と呼ばれている。マイクロウェーブおよび赤外線領域においてこの吸収線の巾を理論的に求める研究は多くの人々によってなされてきたが、Anderson の理論が特に実験との良い一致を示した。この理論は後に Tsao and Curnutte によって一般化された。この論文では Anderson-Tsao-Curnutte の理論を拡張し、それを  $\text{CH}_4$  等の分子に適用した。

## 第2章

$\text{CH}_4$  のような正四面体構造をもつ分子(点群  $T_d$ )は、主慣性モーメントがすべて等しい、いわゆる球こま分子の一つであり、その対称性のために電気的雙極子モーメント  $\mu$  および電気的四極子モーメント  $q$  をもたない。そのため今までの理論式では吸収線の半巾値を計算することができないので、今回 Anderson-Tsao-Curnutte の理論を拡張して電気的八極子モーメント  $\Omega$  との相互作用によって吸収線が巾をもつ場合の半巾値を計算する式を導き、これを  $\text{CH}_4$  および  $\text{CF}_4$  に適用した。まず最初に電荷分布が線形(軸対称)であると仮定して相互作用エネルギーの式を求めた。① 電気雙極子—電気八極子間の相互作用は、2分子間の距離  $r$  の5乗に逆比例し、② 電気四極子—電気八極子間では  $r^6$  に逆比例し、③ 電気八極子同士では  $r^7$  に逆比例する。

次にこの式から、いわゆる collision interruption function  $S_2$  を求めた。2つの分子の最も近づく距離を  $b$  とすると、 $S_2$  関数は前記①の場合  $(\mu_1 \Omega_2 / b^4)^2$  に比例し、②の場合  $(q_1 \Omega_2 / b^5)^2$  に比例し、③の場合  $(\Omega_1 \Omega_2 / b^6)^2$  に比例する。

$\text{CH}_4$  は  $3.3 \mu$  ( $\nu_3$  帯) および  $7.7 \mu$  ( $\nu_4$  帯) 付近に強い吸収帯をもつが前者の方がより強く、大気の問題では重要である。また  $\text{CH}_4$  は非常に多くの結合帯、多重帯をもつが、電気的雙極子モーメントをもたないため純回転帯は現われない。つきに  $\text{CH}_4$  電気的八極子モーメント  $\Omega_{\text{CH}_4}$  の値をパラメーターとして半巾値を計算した。これが実験値と一致するためには  $\Omega_{\text{CH}_4} = 8.0 \times 10^{-34}$  esu であれば良いことが解かったが、この値は、他の方法から決定された値より若干大きい。線強度を重みとして平均をとれば、平均の半巾値は  $\bar{\gamma}_{\text{CH}_4} = 0.082 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  となった。また木星、土星天王星、海王星のような惑星の大気中にも  $\text{CH}_4$  の存在が確認されているので低温での半巾値の計算を行った。また  $\bar{\gamma}_{\text{CH}_4-\text{N}_2} = 0.062 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  に対する  $3.3 \mu$  帯の吸収量を計算したが、 $\nu_2 +$

$\nu_4$  帯等  $3.3 \mu$  帯に含まれる他の吸収帯を考慮しなかったこともあり、Q - branch 付近で特に実験値より小さい値を示した。

つぎに  $\text{CF}_4$  の電氣的八極子モーメント  $\mathcal{Q}_{\text{CF}_4}$  の値を推定するためにこれをパラメーターとして半巾値を計算し  $\text{CO}$  が  $\text{CF}_4$  と衝突する場合の Crame-Robinson and Thompson の実験値と比較した。スピン重率を全然考慮しない場合には、 $|m|$  が大きくなるにつれて計算値は実験値よりも急速に減少する。しかし同じ回転量子数  $J$  をもつ吸収線は方位量子数  $K$  が違って同じスピン重率をもつと仮定した場合には、半巾値は  $|m|$  が大きくなってそれほど急には減少しない。 $|m|$  の大きい所では半巾値は  $\mathcal{Q}_{\text{CF}_4}$  の大きさに殆ど無関係であり  $b$  の最少値によって決定される。 $|m|$  の小さい所で半巾値の計算値と実験値を比較すると  $\mathcal{Q}_{\text{CF}_4}$  が大体  $5.7 \times 10^{-34}$  esu であることが推定された。この値は既知の値とほぼ一致している。

### 第3章

この章では  $\text{SF}_6$  のような正八面体構造をもつ分子(点群  $O_h$ ) の圧力効果を考える。これらの分子も球こま分子に属しており、電氣的双極子モーメント  $\mu$ 、電氣的四極子モーメント  $q$  に加えて電氣的八極子モーメント  $\mathcal{Q}$  も零となる。最低位の多重極モーメントは電氣的十六極子モーメント  $H$  である。前章と同様に電荷分布を線形(軸対称)であると仮定して相互作用エネルギーの式を導いた。相互作用は①電氣双極子—電氣十六極子間では2分子間の距離  $r$  の6乗に逆比例し、②電氣四極子—電氣十六極子間では  $r^7$  に比例する。また  $S_2$  関数は①の場合  $(\mu_1 H_2 / b^5)^2$  に比例し、②の場合は  $(q_1 H_2 / b^6)^2$  に比例する。

$\text{CO}$  が  $\text{SF}_6$  と衝突した場合の半巾値を計算し実験と比較することにより  $\text{SF}_6$  の電氣的十六極子モーメント  $H_{\text{SF}_6}$  を推定した。これまで  $H_{\text{SF}_6}$  の値は殆んど知られておらず、わずかに Rosenberg and Birnbaum の試験的な値があるのみである。計算の結果  $H_{\text{SF}_6} = 30 \times 10^{-42}$  esu となり Kasenberg and Birnbaum の値の約3倍となった。この値はまた、Lightman and Ben-Reuven による  $\text{NH}_3$  が  $\text{SF}_6$  と衝突した場合の半巾値の実験から推定した値とも大体一致している。

### 第4章

$\text{N}_2\text{O}$  は  $\text{N}-\text{N}-\text{O}$  という形をもつ非対称な線形分子であり、 $\text{CO}_2$   $4.3 \mu$  帯と  $\text{H}_2\text{O}$   $6.3 \mu$  帯の間の窓領域  $4.5 \mu$  付近に強い吸収帯をもつ。この章では Anderson-Tsao-Curnutte の理論を用いて  $\text{N}_2\text{O}$  の半巾値を計算した。計算に必要なパラメーターである  $\text{N}_2\text{O}$  の電氣的四極子モーメント  $q_{\text{N}_2\text{O}}$  の値は French and Arnold の実験値と計算値を合わせることによって  $q_{\text{N}_2\text{O}} = 5.75 \times 10^{-26}$  esu と決定された。この値は Spurling and Mason によって第2ビルアル係数から求められた  $5.56 \times 10^{-26}$  esu に大体一致している。また  $q_{\text{N}_2\text{O}} = 5.75 \times 10^{-26}$  esu,  $q_{\text{N}_2} = 3.95 \times 10^{-26}$  esu に対する半巾値(平均は  $\bar{\gamma}_{\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2} = 0.072 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) は Lowder and Arnolel の実験値と  $|m| = 40$  位の吸収線までよく一致している。

つぎに  $\bar{\gamma}_{\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2} = 0.072 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  という計算値が適当かどうか調べるために、準ランダム

バンドモデルを用いてこの半巾値に対する $N_2O$ の吸収量を $5\text{ cm}^{-1}$ ごとに計算した。この場合 $\nu_3$ 帯の他に $\nu_3 + \nu_2 - \nu_2$ 帯も考慮した。また吸収帯の強さは標準状態で $1850\text{ cm}^{-2}\text{ atm}^{-1}$ と仮定し、線強度にHerman-Wallis型のファクターを導入した( $\zeta=0.005$ )、また比較するBurch and Williamsの全吸収量の実験値がスリット巾約 $25\text{ cm}^{-1}$ で求められているので $5\text{ cm}^{-1}$ 間隔で求めた計算値に1:2:4:2:1の重みをもつ矩形のスリット関数をかけて慣らした。両者を比較するとほぼ一致しており、純 $N_2O$ ガスの半巾値の比に相当するself-broadening係数 $B$ も1.18となり今まで報告されている値と大差はない。

## 第5章

$CO$ は分子構造が簡単であり、また $4.1\mu$ 付近に強い吸収帯をもつため多くの研究がなされているが、半巾値に関しては大小さまざまな値が報告されており最大 $0.04\text{ cm}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ 程度の差がある。この章では $CO$ のEquivalent widthを計算し、これから $CO$ の半巾値を推定した。2本の吸収線間のEquivalent Widthを計算する場合、その線間距離が狭いときには分割数を多く、広いときには最大 $0.4\text{ cm}^{-1}$ ごとに分割した。またLorentz shapeを仮定し、吸収帯の強さは標準状態で $260\text{ cm}^{-2}\text{ atm}^{-1}$ とし、 $C^{12}O^{16}$ の他に $C^{13}O^{16}$ および $C^{12}O^{18}$ 両アイソトープによる吸収も考慮した。 $CO$ の電気的雙極子モーメントの値が $0.112 \times 10^{-18}\text{ esu}$ と非常に小さいので $CO$ が $N_2$ と衝突した場合の半巾値は $CO$ と $N_2$ の電気的四極子モーメントの積 $q_{CO} \times q_{N_2}$ によってほぼ決定される。積 $q_{CO} \times q_{N_2} = 16.4 \times 10^{-52}\text{ esu}$ に対する半巾値を用いて計算したEquivalent WidthはBurch and Williamsの実験値と非常によく一致する。一方self-broadening係数 $B$ は1.08であるといわれているので、これを利用すると純 $CO$ ガスの半巾値 $\gamma_{CO}$ が求まる。その結果 $\gamma_{CO}$ は最大 $0.083\text{ cm}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ から最小 $0.038\text{ cm}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ まで変化することが示された。これは $|m|$ が小さい所では今までのデータのほぼ中間、またはやや大きいグループに近く、 $|m|$ が大きい所では今までのデータより、わずかに小さい。

## 論文審査結果の要旨

気体の吸収線における線巾の評価に関しては、1949年にAndersonが基本的な考え方を示し $\text{NH}_3$ の線巾の説明に成功して以来、その理論がよく使われるようになった。その後この方法は種々の場合について拡張され、具体的な線巾の理論式が得られてきたが、まだすべての場合について具体化され、吟味されたわけではない。

本論文がその前半の部分で議論している、8又は16重極子以上の電気的多重極子による近接力しか働かないような分子衝突における線巾に関してAnderson理論の具体的な形がどうなるか、またこの理論がどの程度適用できるのかという問題も、現在この分野に残されていた課題の一つである。またこの論文に取り上げられた $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 等の気体は大気の極く微量な成分ではあるが、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等の密領域に吸収帯を持つという意味において重要であり、また他の惑星にも比較的多く存在していることから惑星大気の研究という観点からもこれらの気体の放射特性を知ることは大きな意味をもっている。 $\text{CH}_4$ は電気的雙極子・4重極子を持たない分子であり第2章では電荷を線形と仮定してAnderson理論に基づき、線巾の式を導いている。これによると、実験で得られているよりやや大きい程度の8重極子の値で $\text{CH}_4$ の線巾が評価できることがわかった。また $\text{CF}_4$ についても既知の8重極子の値でほぼ実験に合う線巾が得られることが示されており、このことは、Andersonがこのような近接力に対しても適用可能であることを示していると思われる。さらに第3章では $\text{SF}_6$ のように16極子以上の電気的多重極子しか持たないような球こま分子を含む場合の線巾について、やはりAnderson理論を適用し、線巾の式を導くと同時に、 $\text{CO-SF}_6$ 衝突における線巾を応用し、 $\text{SF}_6$ の16極子モーメントを求めている。その結果は、同じように $\text{NH}_3-\text{SF}_6$ の線巾の実験から得たものとは一致するが、他の方法から得たものと比較すると3倍くらい大きいことが示されている。次に第4章では $\text{N}_2\text{O}$ の4重極子の値を、線巾の実験の値との比較から求め、それを使って求めた平均の線巾による透過函数の計算値が実験とよく一致することを示している。

第5章では、 $\text{CO}$ に関する線巾の過去における実験結果が大きく分散していることから透過函数の理論値と実験の比較から、逆に線巾の値を決定してより正しい線巾を求めている。以上のように本論文は球こま分子を含む近接力に対する線巾の理論式を示すと同時に、従来あまり厳密に評価されていなかった大気の微量成分の線巾に対して、より信頼性のある値を求め、これら分子の赤外吸収特性を一段と精密化したものである。これらの成果は分子分光学の発展のみならず、大気放射学や惑星大気の研究に大きく寄与するものと思われる。

よって広野幹彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。