

# マイクロ波分光を使った 液体分子の形を判定する教材

松 村 敬 治

Teaching Materials to Determine the Shapes of Liquid Molecules  
with Microwave Spectroscopy

Keiji Matsumura

気体状態の有極性分子に適用されているマイクロ波分光を、液体状態の分子に適用できるようにアレンジして、分子の形を判定する教材を製作した。ここで、分子の形の判定とは、分子に対称中心が有るか無いかに関する判定のことである。測定装置は、比較的扱いが楽で、入手し易い10 GHzの発振器を用いて構成した。一方、分子の吸収線幅を見積もることで10 GHzの単一周波数の装置でも、すべての液体分子に対して測定できることを理論的に確認した。製作した教材は、試薬瓶に入ったままの状態の液体試料に対して分子の形が瞬時に判定できるので、中学校や高校の理科や自然科学教室における実験実習での利用が可能となる。ただし、本教材の使用は、周波数帯が屋外の無線局の電波と重なるため、屋内に限定されることを留意する。

## はじめに

身の回りの環境は、生命系も含めて、多種多様な「物質」とそれを取り巻く「光」から構成される。「物質」は原子や分子と呼ばれるミクロの世界の粒子から構成され、一方、「光」は電磁波と呼ばれる電気と磁気の波から構成される。「物質と光」は「水と油」のように全く異なるように見えるが、実際には「光あつての物質」、「物質あつての光」と極言できるくらい、たえず相互作用をし

て身の回りの世界を豊かにしている。それゆえ、こうした相互作用を明らかにし、理解することは自然科学を学ぶための基本となる。本稿は、「光」と「物質」の間の相互作用を利用して物質の性質をミクロな視点で解説する教材の開発を目的としている。

我々はこれまで、マイクロ波や赤外領域での高分解能分光に従事し、いろいろな基本的な分子の精密構造の決定を手掛けてきた。こうした研究を公開講座などで一般の人に紹介するとき、分子分光の原理を分かりやすく解説できる演示実験の教材の必要性を感じていた。そこで筆者は、2003年に赤色、橙色、および黄色の発光ダイオードに、当時市場に出回り始めた緑色と青色の発光ダイオードを加えて基板上に波長順に並べて配置した「虹ボード」と呼ぶ演示実験用の教材を開発した[1, 2]。この「虹ボード」を使用すれば物質による光の吸収が直接自分の目で確認できるので、可視スペクトルや色彩に関する学習が実感できるようになるだけでなく、アナロジーを使うことにより、温室効果ガスによる地球温暖化のメカニズムや、オゾンホールと紫外線の関係を学習できるようになった。この教材は可視光を中心としたものであるが、マイクロ波や赤外線に関する教材も開発が待たれている。一方、理科離れが深刻な問題になっている昨今において、児童・生徒を自然科学の世界にいざなう魅力的な教材を開発することは重要であると考え。我々は、2010年から、シャボン玉の魅力を理科の学習に結び付けるために、シャボン玉の科学をテーマにした教材研究を開始した。シャボン玉の魅力の一つに、透き通った薄い膜が虹色に輝いて見える現象が挙げられる。この現象は、光の干渉によるものであり、膜の厚さに関する重要な情報を与える。我々は、高速で動作する紫外可視分光器を用いることにより、シャボン玉の膜厚を正確に測定することができた[3-6]。そこで開発したシャボン玉やセッケン膜による干渉実験装置は公開講座の演示教材として活用している。

本研究は、液体のマイクロ波分光を利用した分子の幾何学的形態（対称性）を判定する教材の製作に関するものである。通常、マイクロ波分光は、真空に近い低圧の双極子モーメントを持つ気体分子に対して適用され、その高分解能の特性を利用して、分子の幾何学的形態とその大きさを精密に決定する研究手

段として利用されている。そこにおいては、分子の吸収線幅が約 0.5 MHz と極めて小さいために、共鳴周波数を見つけることと測定精度を上げることに多くの時間と労力が費やされる。これに対して本研究では、測定対象を液体に変更して、吸収線幅を拡大することで、10 GHz 帯のマイクロ波を用いて光の吸収の有無により分子の対称性を判定する教材を製作することにした。本稿ではその概要について報告するが、ここで、議論を始めるための留意点について述べる。通常の文献[7, 8] では、液体分子のマイクロ波の吸収による発熱を、極性分子がマイクロ波の電場の向きに配向しようとするときに生じる周囲の分子との抵抗摩擦による熱の発生として説明しているが、本稿では、あくまでも、気体分子の回転スペクトルの延長上としての立場から液体分子のマイクロ波スペクトルを扱うことにする。

### 光と物質の相互作用について

光は、電磁波とも呼ばれ、その構造は、+と-の電場が交互に変わる電気の波と、NとSの磁場が交互に変わる磁気の波からできている。一方、身の回りの物質は、原子と呼ばれる基本粒子から構成されている。その原子の構造は、+の電気を持つ原子核が中心に配置し、その回りを-の電気を持つ電子が配置している。それゆえ、+と-の粒子から構成される「物質」に、+と-が交互に変わる電場を持つ「光」がやってくると「相互作用」を起こすことになる。

光と物質の相互作用を起こすための必要条件は、物質の固有運動の振動数と光の周波数が一致することである。そして、その上で光と物質が相互作用を起こすときは、共鳴によりエネルギーのやり取りが行われる。ここでは、最初に、光の種類を周波数順に書き出し、続いて、物質の固有運動の種類を振動数の順に書き出し、最後に、両者の間の共鳴による相互作用について言及することにする。

光の種類を、周波数順に列挙すると、図1に示す通り、「マイクロ波」、「赤外線」、「可視光」、「紫外線」、「X線」、および、「 $\gamma$ 線」となる。ここで、X線と $\gamma$ 線は、光が出る仕組みによって分類される光なので、括弧付けて記した。

一方、物質の固有運動の種類を、振動数順に列挙すると、図1に示す通り、

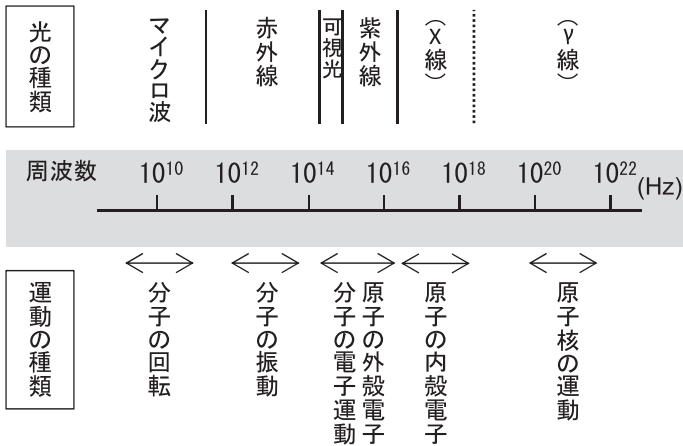


図1 光の種類と物質の運動の種類

「分子の回転運動」、「分子の振動運動」、「分子の中の電子の運動や原子の中の外殻電子の運動」、「原子の中の内殻電子の運動」、および、「原子核の運動」となる。

図1で示した、光の種類と物質の運動の種類を一緒に眺めると、光の種類の区切りと物質の運動の種類の区切りがほぼ完璧に一致していることがわかる。これは偶然の一致ではなく、必然の一致である。何故なら、最初に周波数で特徴付けられる光が存在し、その光を相互作用する物質の立場で分類しているだけであるからである。ここまでは、光に対しては「周波数」で、物質の運動に対しては「振動数」で特徴付けてきたが、今後は、「周波数」と「振動数」は、同じものとして、状況に合わせて適宜使用するものとする。

結論として、「光の種類」と「物質の運動の種類」の対応関係は、周波数の低い方から、それぞれ、「マイクロ波」と「分子の回転運動」、「赤外線」と「分子の振動運動」、「可視光・紫外線」と「分子の中の電子や原子の中の外殻電子の運動」、「X線」と「原子の内殻電子の運動」、および、「γ線」と「原子核の運動」という関係となる。

これらの関係を分光学的に測定するときは、それぞれ、「マイクロ波分光による回転スペクトル（マイクロ波スペクトル）の測定」、「赤外分光による振動

スペクトル（赤外スペクトル）の測定」、および、「紫外可視分光による電子スペクトル（紫外可視スペクトル）の測定」と呼ばれるものになる。一方、X線および $\gamma$ 線は光が出る仕組みから名付けられたもので、それぞれ、「原子の内殻電子が関与して出る光」および「原子核や素粒子が関与して出る光」となっている。

本研究の目的は、液体用のマイクロ波分光の装置を製作し、基本的な分子がマイクロ波を吸収するか否かを測定することにより、分子の対称性を判定する教材を作成することである。そして、その原理は、マイクロ波分光による回転スペクトルの観測条件を利用したものである。具体的には、ベンゼンのような対称中心を持つ分子はマイクロ波が素通りするが、ピリジンのような対称中心を持たない分子はマイクロ波を吸収するという性質を利用して分子の幾何学的形状を判定する教材を作成することを目的としている。

### 液体用のマイクロ波分光の原理

マイクロ波分光は、低圧の気体分子に対して適用すると、その吸収線は約 0.5 MHz の線幅の高分解能のスペクトルとして観測される。マイクロ波領域における吸収線の線幅は、圧力幅と呼び、圧力に比例して、増えて行く。そのメカニズムは、低圧の気体においては、分子密度が希薄なので、分子が自由に回転できるので、回転寿命が長くなり、回転運動のエネルギー準位の不確定性が小さくなって吸収線の線幅はシャープになる。一方、高圧の気体になると、分子密度が大きくなり、分子同士の衝突が増えて回転運動が妨害されるので回転寿命が短くなり、その結果、回転運動のエネルギー準位の不確定性が大きくなって吸収線の線幅が広がることになる。回転運動の寿命と吸収線の線幅の関係についての踏み込んだ議論は、補足 I で詳しく解説する。ここでは、文献[9]に記載された気体分子の圧力幅の議論を液体に対して拡張するやり方で議論を進める。

一般に、気体分子のマイクロ波スペクトルの線幅は、気体の圧力に比例し、絶対温度に逆比例するが、説明を簡単にするために、温度を 300 K に限定して議論する。そこで、圧力  $P$  におけるマイクロ波スペクトルの線幅  $\Delta\nu$  は次式で

表現できる。

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{300} P \quad (1)$$

式中の  $\Delta\nu_{300}$  は、温度 300 K、圧力 1 Pa のときの圧力幅である。水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) のマイクロ波スペクトルは、183,310.12 MHz に  $3_{13}-2_{20}$  遷移の吸収があり、それに対する圧力幅は、19.1 MHz/mmHg となっている [10]。この値を(1)式に合わせて国際単位系で表現すると、 $\Delta\nu_{300} = 0.143 \text{ MHz/Pa}$  となる。気体のマイクロ波分光の測定は、通常、4 Pa 程度の試料圧行われるので、(1)式を用いて計算すると、線幅は約 0.5 MHz となる。

続いて、液体の水に対する線幅を見積もってみよう。マイクロ波スペクトルの線幅は、気体の圧力に比例し、絶対温度に逆比例すると述べたが、このことを言い換えると線幅は分子密度に比例するということになるので、分子密度の比で線幅を見積もることにする。

気圧 1 Pa、温度 300 K、体積  $1 \text{ cm}^3$  の中の水分子の分子数は、 $2.4 \times 10^{14}$  個である。一方、液体の水は、 $1 \text{ cm}^3$  あたり  $3.3 \times 10^{22}$  個の水分子が存在するので、分子密度の比は  $1.4 \times 10^8$  倍となる。そこで、液体の水の圧力を  $1.4 \times 10^8 \text{ Pa}$  とすると、線幅は、 $2.0 \times 10^7 \text{ MHz} = 20 \text{ THz}$  となる。この結果は、液体の水は、任意の周波数のマイクロ波を吸収することを意味する。同様な議論は、他の分子にも当てはまる。即ち、マイクロ波分光が可能な分子は、液体状態において、任意の周波数のマイクロ波を吸収することになる。

ここで、マイクロ波を吸収する分子と吸収しない分子の特徴について説明する。マイクロ波を吸収する分子は、ピリジン ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) のように、分子の中で + の電気の中心と - の電気の中心がずれた分子、即ち、永久双極子モーメントを持つ分子である。別の言い方をすれば、対称中心を持たない分子がマイクロ波を吸収することになる。一方、ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) のように対称中心を持つ分子は、分子の中で + の電気の中心と - の電気の中心が対称中心の位置で一致するので無極性分子となる。この分子の場合は、マイクロ波はそのまま素通りして、マイクロ波は吸収されない。このことは、マイクロ波を吸収するかないかで分子の対称性が区別できることを意味する。

そこで、本研究は、入手可能で、扱いが比較的簡単な 10 GHz のマイクロ波

発振器を用いて、分子の対称性を見分けるための実験教材を製作することにした。

### 液体用のマイクロ波分光装置

図2に液体用のマイクロ波分光装置のブロックダイアグラムを示す。光源から出たマイクロ波は液体試料を透過して検出器に届き、そこで検波される。検波結果はオシロスコープに表示すると同時に、スピーカーを通して音で確認できるようにした。

図3に液体用のマイクロ波分光装置の写真を示す。光源のマイクロ波発振器には島津理化学器械（現島津理化）のMR-3Rを用いた。MR-3Rからは、10 GHzのマイクロ波が60 Hzのパルス変調で発振されている。検出器にはマイクロパワー研究所の1042CS/N02にNECのダイオード1SS69をマウントしたものを用いた。検波したマイクロ波のパルス波形は、オシロスコープのCH-1入力に接続して画面表示し、それと同時に、オシロスコープのCH-1出力をスピーカーに繋ぐことで、音でも確認できるようにした。図3の写真に示すオシロスコープは、リーダー電子のLBO-523で、演示実験のときに使用した。一方、図4以降の写真は、画面撮影に適したストレージタイプのオシロスコープ（日立VC-6523）を用いた。マイクロ波発振器と検出器の間の間隔は約25 cmなので、その空間に試薬瓶などを置くことでマイクロ波の吸収の有無を実験することになる。

### 液体試料のマイクロ波分光の実験結果

マイクロ波発振器の電源を入れてしばらくするとオシロスコープの画面に図4aのようなパルス波形が現れて同時にスピーカーからブーンという音が聞こえてくるので、マイクロ波が発振していることが確認できる。その状態で、試料台の上に手をかざしたり、金属板を挿入したりすると図4bのように波形が消え、音も消えるので、マイクロ波の吸収や遮断が起きていることが確認できる。

発振したマイクロ波が10 GHz帯のものであることは、図5の格子状の偏光

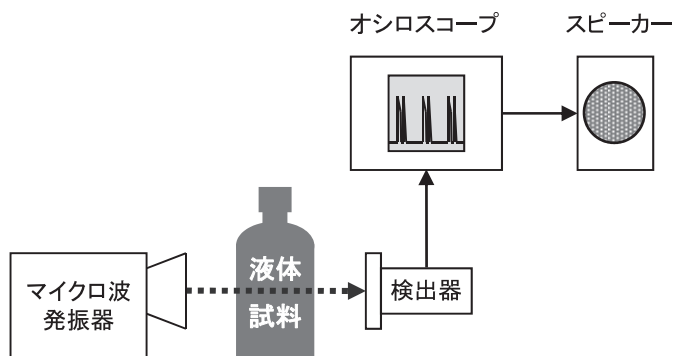


図2 液体用のマイクロ波分光装置のブロック図

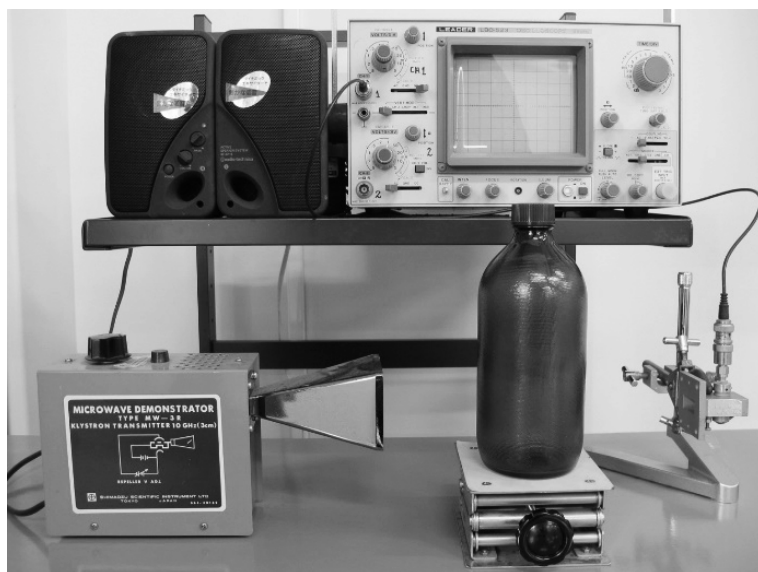


図3 液体用のマイクロ波分光装置



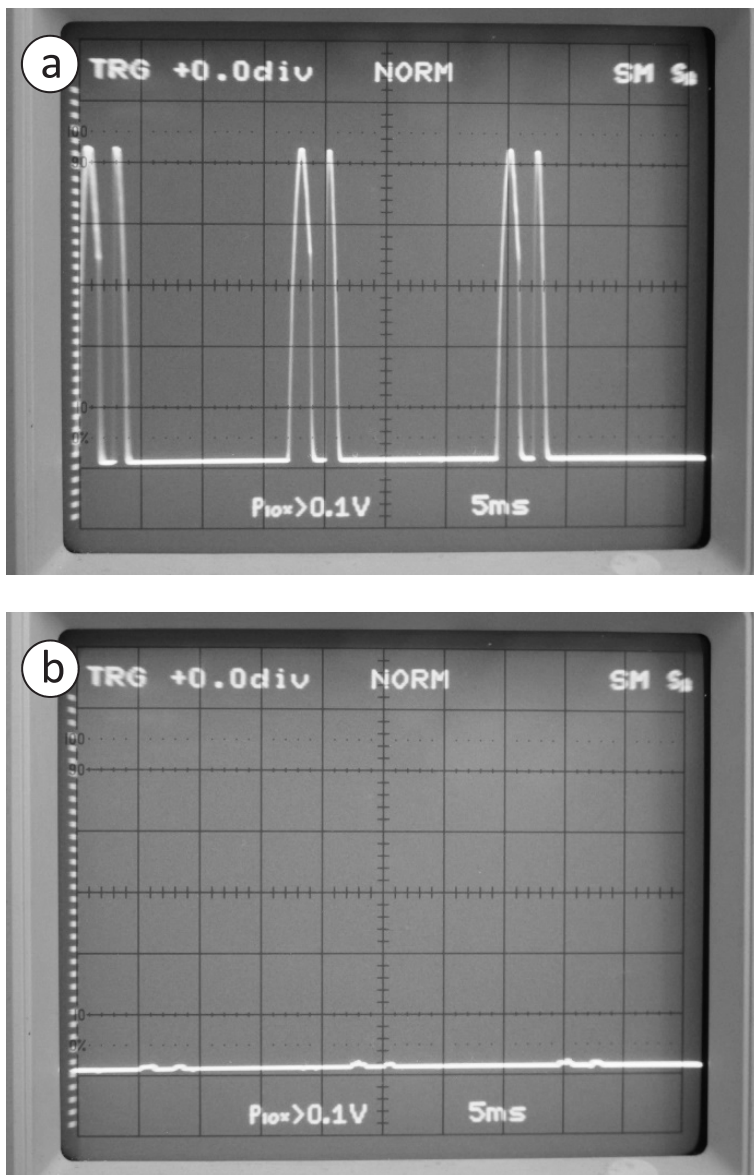


図4 オシロスコープの画面

板を用いることで確認できる。この偏光板は、直径 3 mm のアルミ棒を 8.5 mm 間隔に 22 本を格子状に並べた構造になっている。この偏光板を図 6a のように格子が水平になるように置くと、マイクロ波は素通りするが、図 6b のように格子が垂直になるように置くと、マイクロ波はブロックされることが確認できる。このことから、発振器から出るマイクロ波の電場は、垂直方向に偏光していることがわかる。また図 5 の格子間隔を持つ偏光板を用いて偏光実験ができることから、用いたマイクロ波が 10 GHz 帯のものであることがわかる。

演示実験に用いた液体試料を図 7 に示す。図 7a には、左から、対照実験のための空のガラス瓶、水を入れた洗瓶、および、対照実験のための空の洗瓶を示す。一方、図 7b は、前列左側から、ピリジン、ベンゼン、クロロホルム、および、四塩化炭素の試薬瓶を示し、後列左側から、石油ベンジン、エタノール、および、1-ヘキサノールの試薬瓶を示す。これらは全て市販の薬品で、500 mL のガラス瓶に入っている。



図 5 マイクロ波用の偏光板

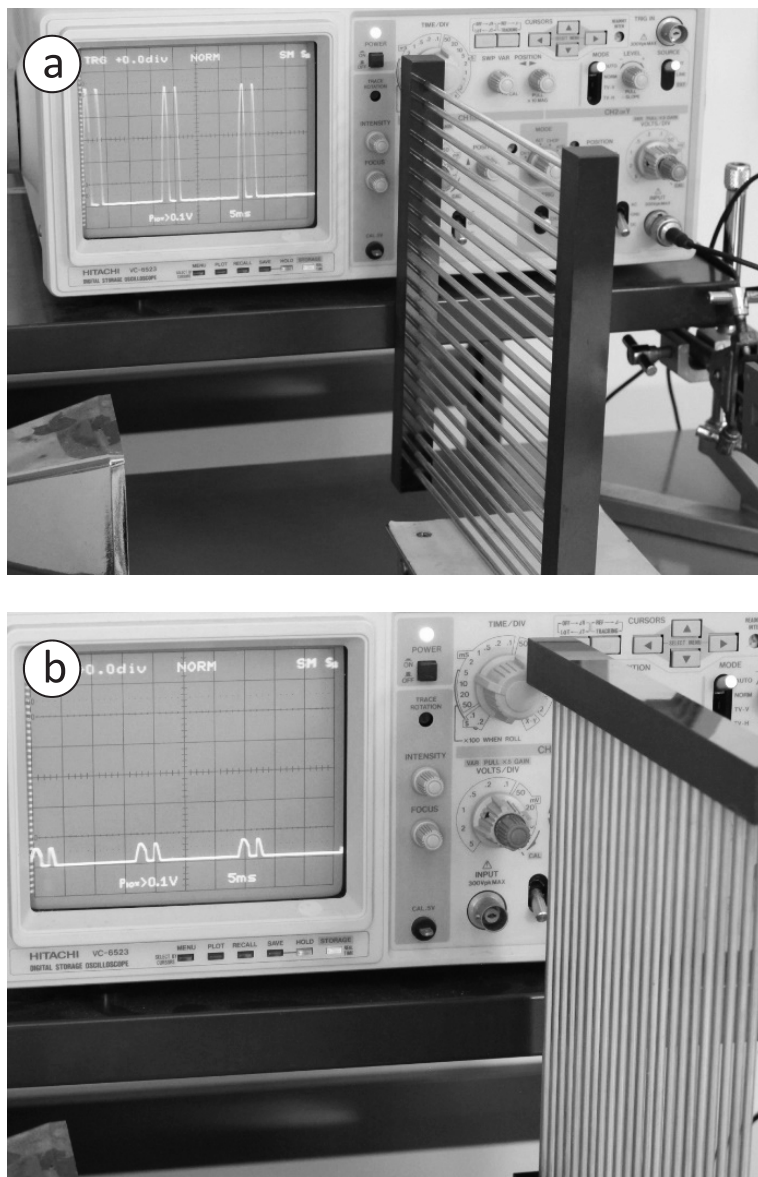


図6 偏光板によるマイクロ波の透過と遮断

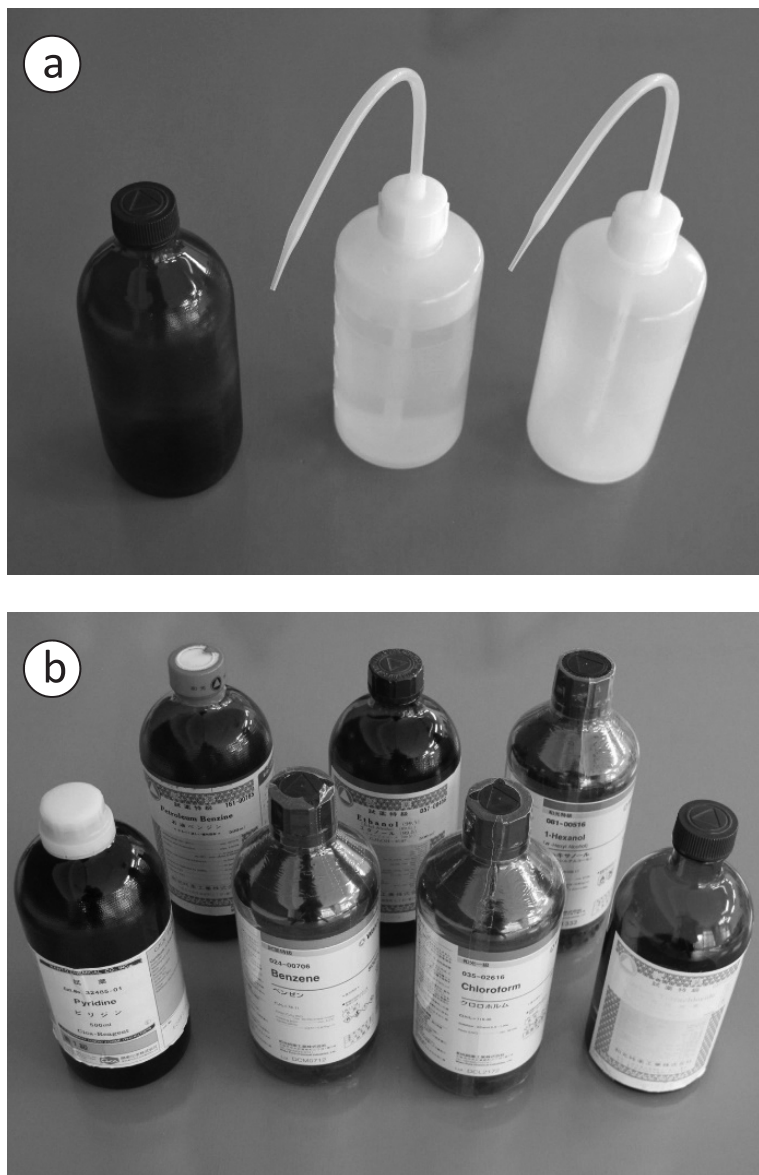


図7 演示実験に用いる液体試料

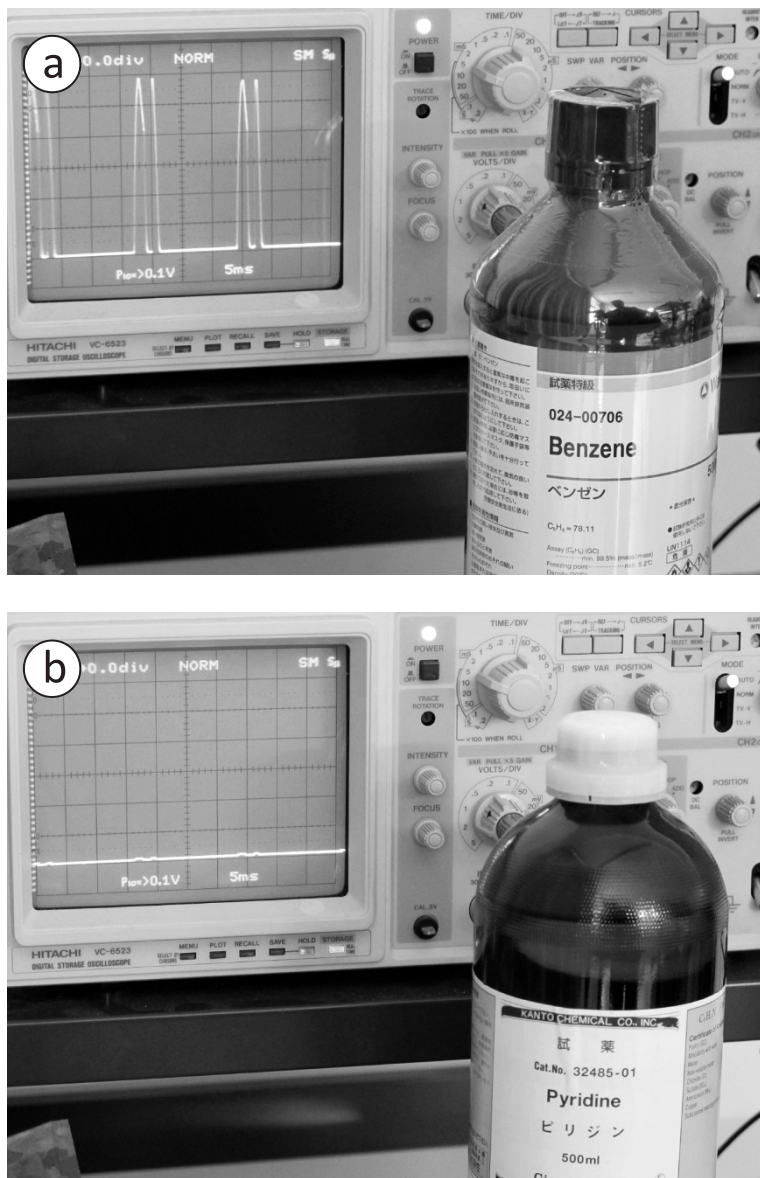




図8 ベンゼンとピリジンのマイクロ波の透過と吸収

表 1 測定分子とマイクロ波の吸収の有無

[MWを透過]	[MWを吸収]
(分子名 分子式・構造式)	(分子名 分子式・構造式)
二酸化炭素: $\text{CO}_2$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	水: $\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}-\text{O}-\text{H}$
ベンゼン: $\text{C}_6\text{H}_6$ 	ピリジン: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 
四塩化炭素: $\text{CCl}_4$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	クロロホルム: $\text{CHCl}_3$ $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
$n$ -ヘキサン: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\   &   &   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	エタノール: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \\   &   & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{O}-\text{H} \\   &   & \\ \text{H} & \text{H} & \end{array}$

測定は、最初に空のガラス瓶や洗びんが、マイクロ波を吸収せずに透過させることを確認する。続いて、図 8 に示すように、試薬瓶をそのままマイクロ波発振器の前に置いて、吸収の有無を観察する方法で実験を進める。図 8a のベンゼンは、オシロスコープの画面が示すように、マイクロ波を吸収していない。一方、図 8b のピリジンは、オシロスコープの画面が示すように、マイクロ波を吸収している。同様な実験を図 7 の他の薬品に対して行くと、表 1 のような

結果が得られた。表1においては、測定分子の分子名、分子式、構造式とマイクロ波の吸収の有無をまとめて記載した。ここで、石油ベンジンの実験結果は、主成分のn-ヘキサンのものとして記載した。一方、1-ヘキサノールの結果は、エタノールと同じであるため、表1のリストから外した。また、二酸化炭素に関しては、今回の装置では実験しなかったが、図9の電子レンジによる氷とドライアイスの加熱実験から判定した。電子レンジは、2.45 GHzのマイクロ波を用いて、水を中心とした有極性分子を加熱する調理器具である。図9aの氷とドライアイスは、電子レンジに入れる前の様子で、図9bは、電子レンジのスイッチをオンしてマイクロ波を照射中の様子である。図9cは、約2分後に取り出したときの様子で、氷はお湯に変化しているのに対し、ドライアイスは変化していないことがわかる。このことから、二酸化炭素の固体であるドライアイスは、マイクロ波を透過することがわかる。

続いて、表1の結果について考察する。表1では、マイクロ波を透過させる分子を左側に配置し、マイクロ波を吸収する分子は右側に配置した。それぞれの分子の、分子式や構造式を眺めると、マイクロ波を透過させる分子の特徴は、マイクロ波を吸収する分子に比べて対称性が高く、分子の対称中心となる点(中心点)を持っていることがわかる。逆に中心点を持つ分子は、分子の中の+の電気の中心と-の電気の中心が中心点に一致して、無極性分子となるので、この結果は当然であると言える。

### 液体試料のマイクロ波分光の教材としての提供方法

本稿で紹介した測定装置を用いて演示実験を行うときの実験の流れは、次の通りである。

- ① 実験の目的を説明する。
- ② 偏光板を使って、マイクロ波が発振していることを確認する。
- ③ 表1に対応する薬品を順番に紹介する。このとき図10のような分子模型も併用すると理解が得られやすい。
- ④ 表1に対応する薬品のそれぞれにマイクロ波を照射して吸収の有無を調べる。



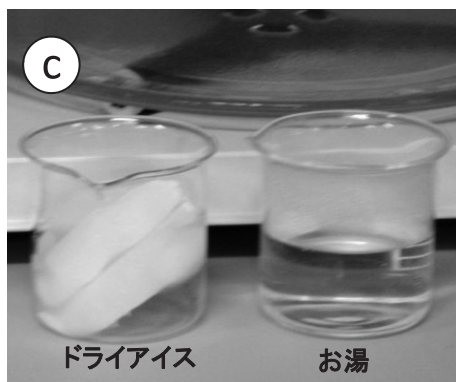
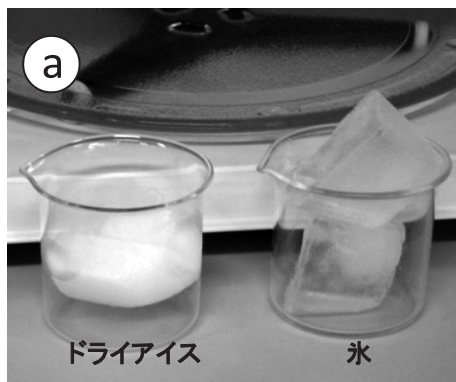


図9 電子レンジに入れた氷とドライアイス



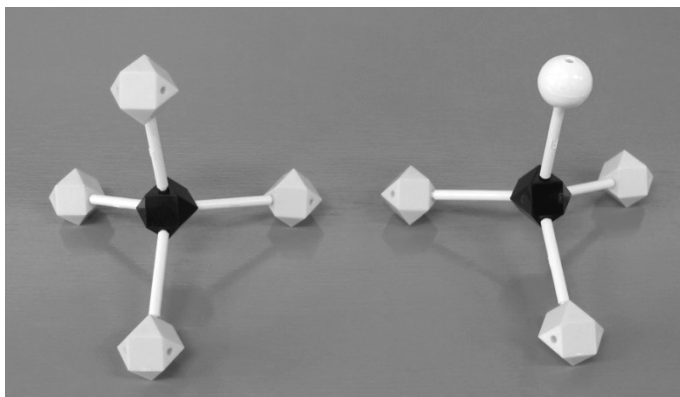


図10 四塩化炭素（左）とクロロホルム（右）の分子模型

- ⑤ マイクロ波を吸収する分子と透過する分子を分類してその形の特徴を議論する。このとき分子模型を使って考察すると理解が深まる。

以上の手順に従った実習は、事前に実験装置をセットしておけば、約40分以内に終わることができる。また、赤外領域や可視・紫外領域の分光も含めて「原子・分子と光の相互作用」というテーマで実習を行えば、90分程度の実習にまとめることが可能である。

### おわりに

本稿で紹介した教材を使用した演示実験は、20名程度の社会人の受講生に対して実施した。このとき、最初に、受講生を指名して実験を行い、一連の実験の後に、希望者を募って納得の行くまで実験してもらった。このときは、「物質と光の相互作用」というテーマで80分話したが、一部易しすぎるという意見も有ったがおおむね好評であった。大学の共通科目の化学の授業では、約200名の学生を対象に、実験の様子を2分にまとめたビデオ映像を流した後に、演示実験を行った。液体分子のマイクロ波の吸収の有無を音でも確認できるので、後ろの席の学生にも内容を理解してもらうことができた。

演示実験を行うとき、液体の薬品と共に、図 10 に示すような分子模型も一緒に用意しておくことで学習の理解が深まる。表 1 にリストした分子の点群の分類は、二酸化炭素が  $D_{\infty h}$ 、水が  $C_{2v}$ 、ベンゼンが  $D_{6h}$ 、ピリジンが  $C_{2v}$ 、四塩化炭素が  $T_d$ 、クロロホルムが  $C_{3v}$ 、 $n$ -ヘキサンが  $C_i$ 、および、エタノールが  $C_s$  である。ちなみに、図 10 の写真は、左側が四塩化炭素、右側がクロロホルムの分子模型である。

今回、現有の古いタイプのマイクロ波発振器 (MR-3R) を用いて実験装置を構成したが、市販のガン発振器や廉価な誘電体共振発振器を使って同様の実験ができることは、すでに確認している。

本稿で紹介した教材は、液体試料を試薬瓶に入れたままの状態、分子の形を瞬時に判定できるので、中学校や高校の理科の授業や自然科学教室における演示実験や実習学習での利用が期待できる。ただし、本教材の使用は、周波数帯が屋外の無線局の電波と重なるため、屋内に限定されることを留意する。

## 謝 辞

本研究は、JSPS 科研費・基盤研究 (C) (課題番号 16K00980) の助成を受けて行ったものである。

### 補足 I : 分子の回転運動の寿命とスペクトルの線幅

ここでの最終目的は、分子の回転運動の寿命がもたらす吸収線の形状と線幅を見積もることである。この目的を達成するために、最初に分子が衝突するまでの短い時間の中に起きる分子の回転運動による発光を観測するときのスペクトルの形状と線幅を計算しようと思う。

分子の回転運動により発光するパルスの電場の時間変化  $f(t)$  を次の式で表すとする。

$$f(t) = e^{-\frac{|t|}{\tau}} \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (I.1)$$

ただし、 $\nu_0$  は発光する光の周波数であり、 $\tau$  は衝突に至るまでの平均時間

(mean time between collisions) あるいは、時定数である。(I.1) 式の光パルスに含まれる光の周波数分布  $F(\nu)$  は、(I.1) 式をフーリエ変換することにより次式で得られる。

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \quad (\text{I.2})$$

(I.2) 式の積分は、補足 II の (II.5) 式を使って次のように計算できる。

$$F(\nu) = \frac{\tau^{-1}}{\tau^{-2} + 4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2} + \frac{\tau^{-1}}{\tau^{-2} + 4\pi^2(\nu_0 + \nu)^2} \quad (\text{I.3})$$

(I.3) 式の第 1 項は、ローレンツ型線形と呼ばれるものである。 $F(\nu)$  が示す曲線について言えることは、 $\nu > 0$  のとき、(I.3) 式の第 1 項が第 2 項よりも大きくなるということである。ローレンツ曲線の半値半幅  $\Delta\nu$  は、時定数の逆数と次式で関係付けられる。

$$\tau^{-1} = 2\pi\Delta\nu \quad (\text{I.4})$$

(I.4) 式を (I.3) 式に代入すると次式を得る。

$$F(\nu) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu^2 + (\nu_0 - \nu)^2} \right\} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu^2 + (\nu_0 + \nu)^2} \right\} \quad (\text{I.5})$$

(I.3) 式について述べたことにも関連するが、 $\nu > 0$  のとき、 $\Delta\nu$  が  $\nu_0$  よりも桁違いに小さければ (I.5) 式の第 2 項は無視できる。そのとき、 $F(\nu)$  は、 $\nu = \nu_0$  のとき最大となり、 $\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu$  のとき最大値の半分の値となる。それゆえ、(I.5) 式の  $\Delta\nu$  を半値半幅 (half width half maximum) と呼ぶことにする。また、今後、線幅と記述するときは、半値半幅のことを指すものとする。

(I.5) 式の  $F(\nu)$  が (I.1) 式の光パルスを、周波数軸を用いて表記した結果になる。ここで、 $F(\nu)$  は偶関数であり、変数  $\nu$  に関する定義域は  $-\infty$  から  $\infty$  で、面積は 1 なので、通常の測定スペクトルの定義域とは異なることを留意する。それゆえ、周波数  $\nu$  の定義域を 0 から  $\infty$  とし、中心周波数を  $\nu_0$  とする規格化したスペクトル線形関数 (line shape function) の  $S(\nu, \nu_0)$  は、(I.5) 式の右辺を 2 倍にした、次式で示される。

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu^2 + (\nu_0 - \nu)^2} + \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu^2 + (\nu_0 + \nu)^2} \right\} \quad (\text{I.6})$$

(I.6) 式を更に変形すると次式となる。

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi \Delta \nu} \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\Delta \nu^2}\right)(\nu_0 - \nu)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\Delta \nu^2}\right)(\nu_0 + \nu)^2} \right\} \quad (I.7)$$

続いて、発光または吸収スペクトルの線形をグラフに描くことについて考えよう。マイクロ波スペクトルの強度は、エネルギー準位への分布数、遷移確率、双極子モーメントの大きさ、分子密度などに依存するが、ここでは圧力の影響を中心に考えることにする。

本文の (1) 式を参考にすると、温度  $T_0$  のときの線幅  $\Delta \nu$  の圧力  $P$  依存性は次式で示される。

$$\Delta \nu = \Delta \nu_0 P \quad (I.8)$$

ここで、 $\Delta \nu_0$  は、温度  $T_0$ 、圧力 1Pa のときの線幅である。

スペクトル強度を決める吸収係数[9]は、測定周波数  $\nu$  の 2 乗と粒子数に比例する。一方、粒子数は、測定温度を  $T_0$  とすると、圧力  $P$  に比例する。そこで、温度を  $T_0$  における吸収係数は、 $\nu^2 \cdot P \cdot S(\nu, \nu_0)$  に比例することになる。そこで、(I.7) に (I.8) 代入して、 $\nu^2 P S(\nu, \nu_0)$  を計算すると、次式が得られる。

$$\nu^2 P S(\nu, \nu_0) = \frac{\nu^2}{2\pi \Delta \nu_0} \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\Delta \nu_0 P}\right)^2 (\nu_0 - \nu)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\Delta \nu_0 P}\right)^2 (\nu_0 + \nu)^2} \right\} \quad (I.9)$$

ここで、極大値が 1 付近になるように、(I.9) 式の両辺を定数  $(\nu_0^2 / 2\pi \Delta \nu_0)$  で割って定義したスペクトル線形関数  $R(\nu, \nu_0)$  を次式で示す。

$$R(\nu, \nu_0) = \frac{\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{\Delta \nu_0 P}\right)^2 (\nu_0 - \nu)^2} + \frac{\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{\Delta \nu_0 P}\right)^2 (\nu_0 + \nu)^2} \quad (I.10)$$

(I.1) 式に (I.4) 式を代入した式と、(I.10) 式に (I.8) 式を代入した式を並べて次に表記する。

$$f(t) = e^{-2\pi \Delta \nu |t|} \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (I.11)$$

$$R(\nu, \nu_0) = \frac{\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{\Delta\nu^2}\right)(\nu_0 - \nu)^2} + \frac{\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{\Delta\nu^2}\right)(\nu_0 + \nu)^2} \quad (\text{I.12})$$

この2つの式が、目的の式である。即ち、(I.11) 式が、分子が発光／吸収する光パルスの式で、それに対応する発光／吸収スペクトルの式が (I.12) 式である。

続いて、(I.11) 式と (I.12) 式を用いてグラフを描き、光パルスとスペクトル線形関数  $R$  (スペクトル) の関係を解説しよう。図 I.1 に  $\nu_0 = 50$  MHz、 $\Delta\nu = 1$  MHz のときの光パルスとスペクトルのグラフを示す。図 I.2 には、 $\Delta\nu$  を 5 MHz に変えたときの同様なグラフを示す。 $\Delta\nu$  が 1 MHz のときのスペクトルはローレンツ型線形であるが、 $\Delta\nu$  が 5 MHz になるとローレンツ型から少しずれていることがわかる。図 I.3 には、 $\nu_0 = 10,000$  MHz のときのスペクトルを示す。図 I.3 の (a) と (b) は、 $\Delta\nu$  の値を、それぞれ、1 MHz と 5 MHz に設定したときのグラフで、いずれもローレンツ型であることがわかる。ちなみに、図 I.3 の (a) と (b) に対応する光パルスのグラフは、それぞれ、図 I.1a と図 I.2a のグラフに対して包絡線を同じにして、波の密度を 200 倍にしたものになる。

光パルスとスペクトルの関係は、時間とエネルギーの不確定性関係と関連している。パルスが存在する時間幅は時定数の大きさに対応するが、その幅が時間の不確定性  $\Delta t$  となるので、 $\Delta t$  は (I.4) 式を用いて次式で与えられる。

$$\Delta t = \tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \quad (\text{I.13})$$

一方、エネルギー準位の不確定性  $\Delta E$  はスペクトルの線幅により見積もられるので、(I.5) 式の半値半幅  $\Delta\nu$  を用いると次式が得られる。

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (\text{I.14})$$

ここで、 $h$  はプランク定数である。よって、(I.13) 式と (I.14) 式を用いると次式が得られる。

$$\Delta t \cdot \Delta E = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I.15})$$

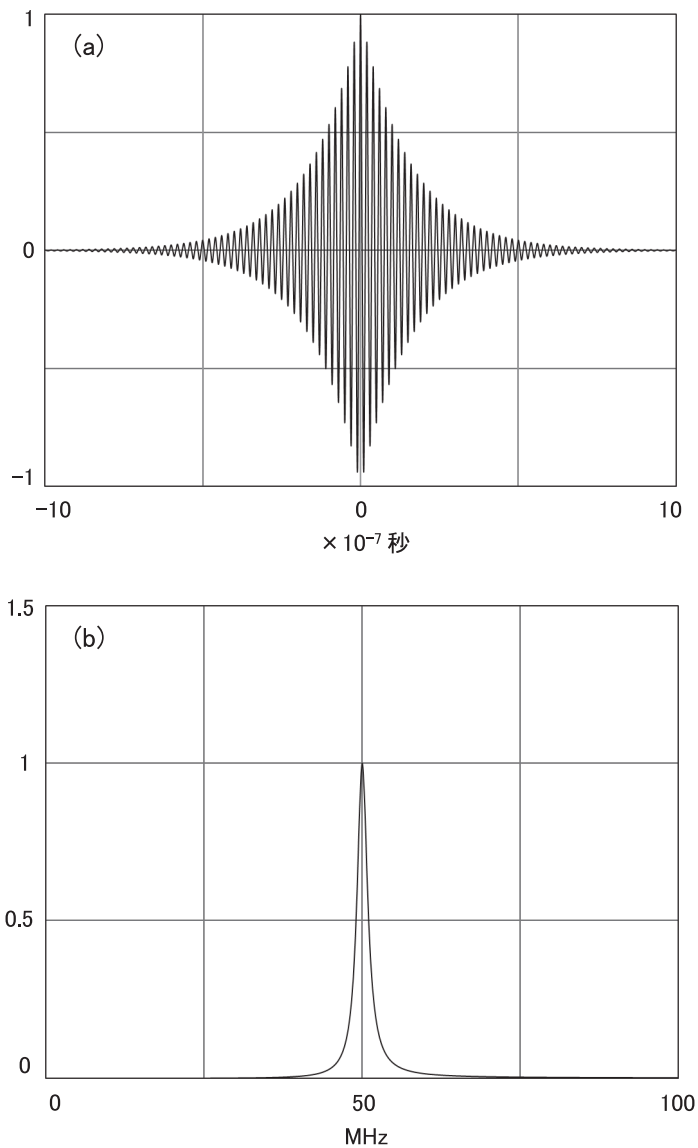


図 1.1  $\nu_0=50$  MHz、 $\Delta\nu=1$  MHz のときのグラフ：  
(a) 光の発光/吸収パルス；(b) 発光/吸収スペクトル

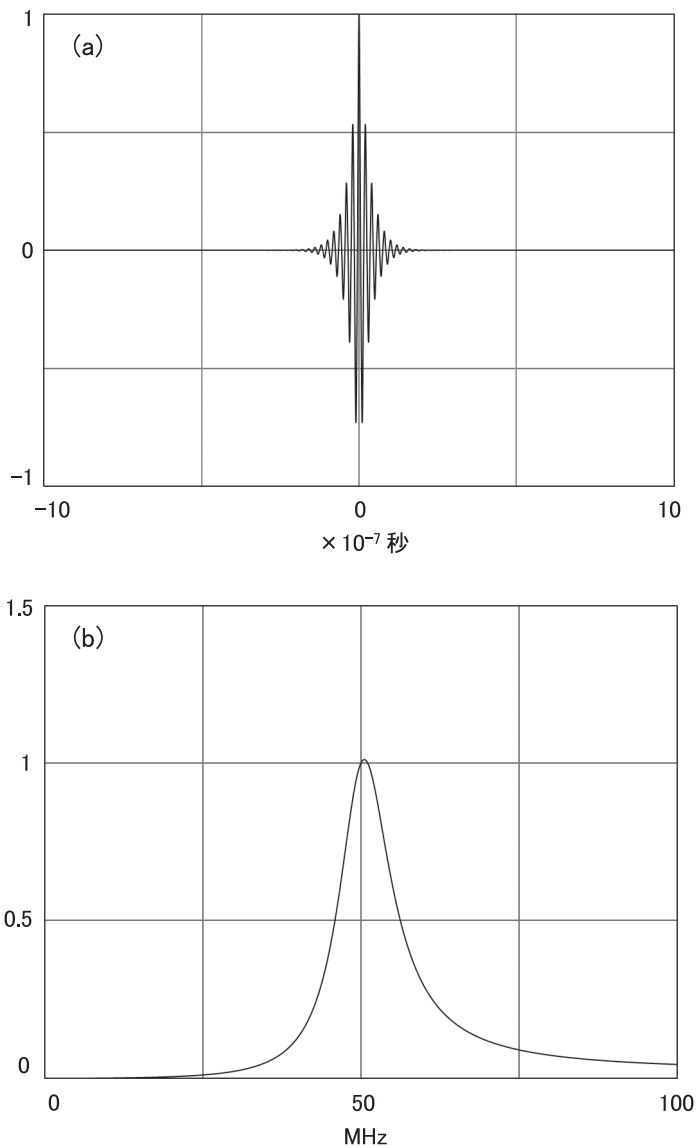


図 1.2  $\nu_0=50$  MHz、 $\Delta\nu=5$  MHz のときのグラフ：  
 (a) 光の発光/吸収パルス；(b) 発光/吸収スペクトル

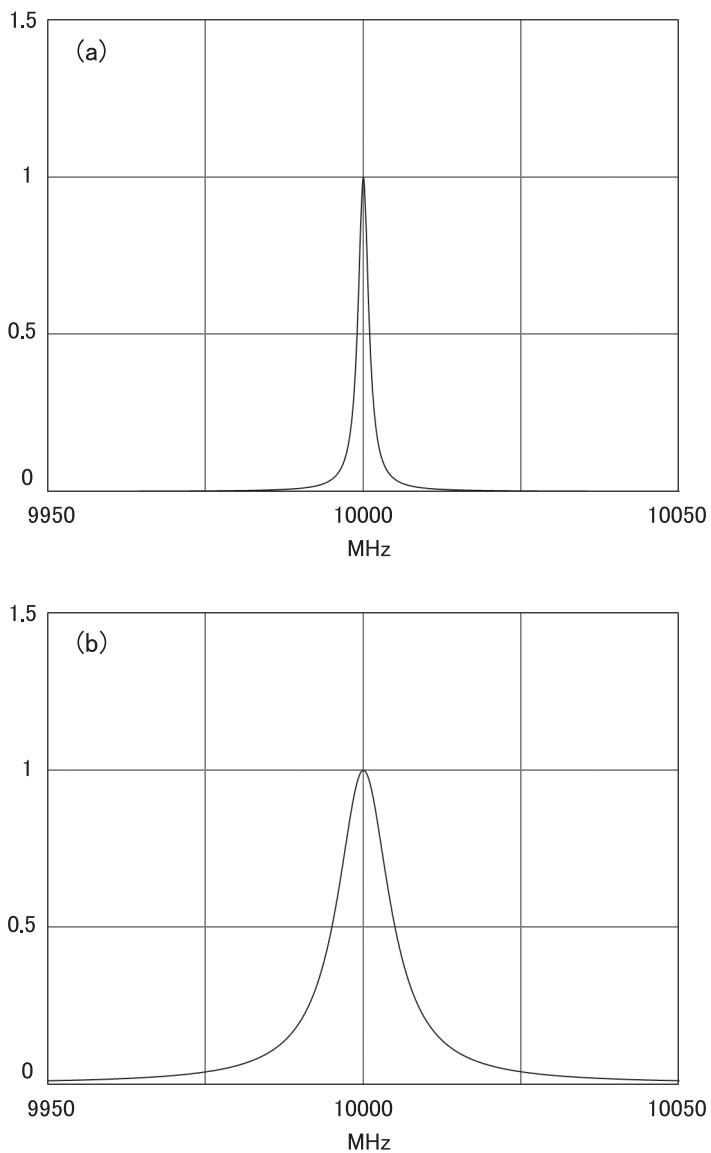


図 1.3  $\nu_0=10,000$  MHz のときの発光/吸収スペクトル：  
(a)  $\Delta\nu=1$  MHz ; (b)  $\Delta\nu=5$  MHz



(I.15) 式は、時間-エネルギーの不確定性関係を示す。

最後に、分子の圧力と分子の発光/吸収線幅（圧力幅）の関係をグラフにしよう。(I.8) 式から、圧力幅  $\Delta\nu$  は圧力に比例するので、ここでは、 $\nu_0 = 10,000$  MHz として、 $\Delta\nu$  の値を変えて (I.12) 式をグラフに描くことで、スペクトルの圧力変化を考察することにする。図 I.4a のグラフの (1)、(2)、および、(3) は、 $\Delta\nu$  の値が、それぞれ、1 MHz、5 MHz、および、10 MHz のときのスペクトルを示す。3つのスペクトルの極大値は殆ど変化していない。このことは、圧力幅がメインとなる領域では、測定試料の圧力を変化させても、発光/吸収強度は変わらないことを示す。図 I.4b のグラフの (1)、(2)、(3)、および、(4) は、 $\Delta\nu$  の値が、それぞれ、100 MHz、1 GHz、2 GHz、および、4 GHz のときのスペクトルを示す。 $\Delta\nu$  の値が大きくなると、即ち、測定試料の圧力が極端に大きくなると、スペクトルの形が、特に高周波側で、ローレンツ型線形からずれることがわかる。

## 補足 II：対称指数関数的正弦波パルスのフーリエ変換

対称指数関数的正弦波パルス  $g(t)$  が次式で与えられるとする。

$$g(t) = e^{-\gamma|t|} \cos(\omega_0 t) \quad (\text{II.1})$$

ここで、 $\omega_0$  は角周波数である。 $\gamma$  は、時定数（緩和時間） $\tau$  と次式で関係付けられる。

$$\gamma = \tau^{-1} \quad (\text{II.2})$$

(II.1) 式のフーリエ変換  $G(\omega)$  は次式で与えられる。

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{II.3})$$

$g(t)$  は偶関数であるので、(II.3) 式は次のように変形できる。

$$G(\omega) = 2 \int_0^{\infty} g(t) \cos(\omega t) dt \quad (\text{II.4})$$

(II.4) 式に (II.1) 式を代入して式を展開すると次のようになる。

$$G(\omega) = 2 \int_0^{\infty} e^{-\gamma t} \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t) dt$$

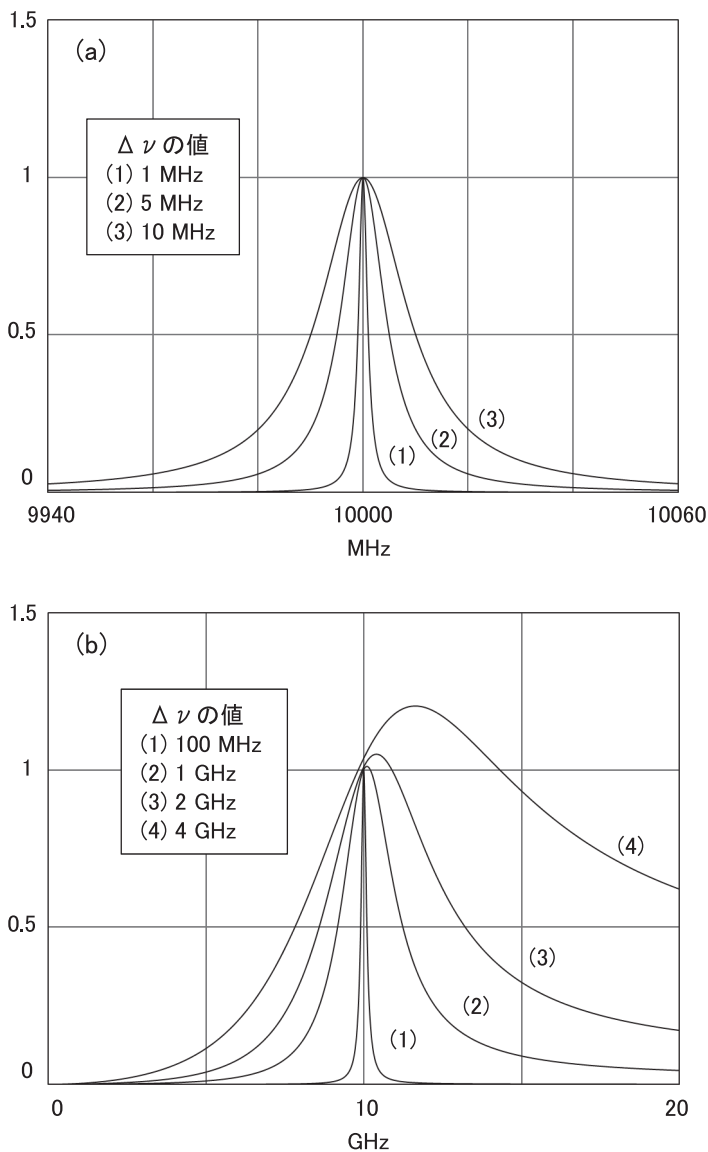


図 1.4  $\nu_0=10,000$  MHz のときの発光/吸収スペクトル：  
 (a)  $\Delta \nu=1 \sim 10$  MHz ; (b)  $\Delta \nu=100 \sim 4,000$  MHz

$$= \int_0^{\infty} e^{-\gamma t} \cos(\omega_0 - \omega)t dt + \int_0^{\infty} e^{-\gamma t} \cos(\omega_0 + \omega)t dt$$

この積分は補足 III の (III.1) 式を使って解くと、次のようになる。

$$G(\omega) = \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega_0 - \omega)^2} + \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega_0 + \omega)^2} \quad (\text{II.5})$$

この式が、対称指数関数的正弦波パルスをフーリエ変換した式である。

### 補足 III：積分公式の証明

ここでは、次式に示す積分公式を証明する。

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} \cos(bx) dx = \frac{a}{a^2 + b^2} \quad (a > 0) \quad (\text{III.1})$$

(III.1) 式の左辺を、部分積分を用いて変形していくと次式となる。

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-ax} \cos(bx) dx &= \frac{1}{a} - \frac{b}{a} \int_0^{\infty} e^{-ax} \sin(bx) dx \\ &= \frac{1}{a} - \frac{b^2}{a^2} \int_0^{\infty} e^{-ax} \cos(bx) dx \end{aligned}$$

この式をまとめると、(III.1) 式が導出できる。

### 参考文献

- [1] 松村敬治：「発光ダイオードの『虹ボード』を用いた可視スペクトルの演示実験—吸収スペクトルを実感する教材の開発—」化学と教育 **51**(6), 374-375 (2003).
- [2] 松村敬治：「『虹ボード』を用いた可視スペクトルを実感する教材—『虹ボード』の制作から小・中学校の理科教育への応用まで—」西南学院大学人間科学論集 **1**(2), 109-139 (2006).
- [3] 松村敬治、塩野正明：「しゃぼん玉の薄膜の可視分光による干渉実験—反射光と透過光の干渉スペクトルの同時測定—」科学教育研究 **38**(3), 188-195 (2014).
- [4] 松村敬治、塩野正明：「しゃぼん玉とセッケン膜の干渉スペクトルの解析のための理論式」西南学院大学人間科学論集 **9**(2), 179-203 (2014).
- [5] 松村敬治：「演示教材のための干渉スペクトルの解析プログラムの作り方—エクセルを用いてシャボン玉やセッケン膜の膜厚を測定する方法—」西南学院大学人間科学論集 **13**(1), 27-43 (2017).
- [6] 松村敬治：「シャボン玉の測定—シャボン玉ができてから割れるまでの膜厚の追

- 跡一」光技術コンタクト **56(4)**, 14-22 (2018).
- [7] 佐藤成美：「進化する電子レンジ調理」化学と工業 **71(11)**, 925-927 (2018).
- [8] 川村康文監修：『知識ゼロでも楽しく読める！物理のしくみ』西東社 (2019).
- [9] W. Gordy, R. L. Cook “*Techniques of Chemistry Volume XVIII: Microwave Molecular Spectra*” John Wiley & Sons, pp37-54 (1984).
- [10] J. R. Rusk, “Line-Breadth Study of the 1.64-mm Absorption in Water Vapor”, J. Chem. Phys. **42**, 493-500 (1965).

西南学院大学人間科学部児童教育学科