「原子衝突のキーワード」

振動子強度（oscillator strength）

振動子強度をひとことで述べるとすれば，それは振動子の個数のことである．それは個数を表すものであるので次元をもたず，光吸収断面積から求められることから，別に説明する一般化振動子強度（generalized oscillator strength）と区別するために光学的振動子強度とも呼ばれる．振動子の個数と言っておきながら，その値は整数だけに限らないばかりでなく，負の値を取ることもあるので直観と異なる部分は少なからずある．しかし，後で述べる総和則により振動子の個数という概念が正しい描像であったことに気づかされる．振動子強度についてはすでにいくつかの本でも説明されている[1, 2]が，多くの場合，その定義から説明されている．ここでは少し別の方向から，誤解を恐れずにできるだけ平易な言葉で説明しようと思う．

まず簡単のために原子を考え，原子の中のn番目の電子（質量m，電荷e）がその平衡位置のまわりで角振動数ω_nで振動する振動子（振動する系のこと＝バネでつながれた質点であるとしてよい）であるとしよう．そうすると，原子内の電子はf_n個の振動子の集まりであると考えられる．この原子のx方向に角振動数ωの弱い電場を与えたとき，各振動子はそれぞれ独立に応答する．この応答を 3 次元的なものとして量子力学的に扱い，双極子近似の範囲内で誘起される分極率α(ω)を求めてみる．角振動数ω_nとf_nをそれぞれ，

$$\omega_n = (E_n - E_0)/\hbar$$

$$f_n = f_{0n} = 2m(E_n - E_o)\frac{\left|\langle n\right| \sum_j x_j \left|0\rangle\right|^2}{\hbar^2}$$

とすると，分極率α(ω)は，

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m}\sum_n \frac{f_n}{{\omega_n}^2 - \omega^2}$$

で書くことができる．E_0，E_nは，それぞれ原子の始状態 0 および終状態nのエネルギー固有値であり，$(E_n - E_0)$は励起エネルギーに相当する．x_jは，原子内電子のデカルト座標$\boldsymbol{r}_j$の x 成分を表し，$\left|\langle n\right| \sum_j x_j \left|0\rangle\right|$はその和の行列要素である．始状態を基底状態と考えた場合（光吸収による励起等に相当）には特に問題はないが，始状態を励起状態（光放出等の脱励起過程）である場合，$(E_n - E_0)$の値は負になることがある．ただし，f_{0n}とf_{n0}はそれぞれの縮重度までを考慮すればその絶対値は等しい．そこで一般には，例えば光吸収の振動子強度，などと記述することになる．

さて，終状態が連続状態にある場合も考えよう．この場合は，終状態の波動関数ϕ_Eを

$$\int {\phi_E}^* \phi_{E'} d\boldsymbol{r} = \delta(E - E')$$

とエネルギーEで規格化し，$\omega = (E - E_0)/\hbar$として振動子強度密度$df/dE = \hbar^{-1}\, df/d\omega$を考える．すると，$E$と$E + dE$の間の振動子強度は$(df/dE)dE$で与えられる．前述の$f_n$の式の和は，これら連続状態をも含めてのすべてであると考える．そこで，原子についての振動子強度密度df/dEを離散的な状態に関して，$df/dE = \sum_n f_n \delta(E - E_n)$として含めた全体を原子の振動子強度分布という．つまり，離散準位に対しては振動子強度，連続状態に対しては振動子強度密度，すべてを一括で考えるときには振動子強度分布が使われるといってよいであろう．振動子強度分布は，原子についての光の吸収や放出等についての性質を双極子近似の範囲内で記述する．

ところで，振動子強度分布は，光吸収断面積の測定から実験的に決定できる．（理論的に求めることも可能であるが，きわめて正確な波動関数が必要ときいている．）詳細は省くが，角振動数ωの光吸収断面積$\sigma_{ph}(\omega)$は，

$$\sigma_{ph}(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc}\frac{df}{dE}$$

と表される．ただし，実際にこれらの式を使用するときには，単位系に留意する必要がある．

なお，振動子強度分布には重要な総和則がある．詳細は次号「一般化振動子強度」の項に譲るが，振動子強度分布をすべての励起エネルギーにわたって積分するとその値は原子内電子の個数に等しくなる．これが，振動子強度を直観的に振動子の個数と考えてよい理由である．

（東邦大学　酒井康弘）

参考文献

[1] 金子洋三郎，[化学のための]原子衝突入門，培風館 (1999).

[2] 高柳和夫，原子分子物理学，朝倉書店 (2000).