

# 大気光 2 分光知識編

ver21may22

## 分光勉強の旨み

量子力学を知らなくても選択則をつかって

光の吸収・放出の強弱判断ができる・・・要するに手抜き

対数の発明も手抜きが目的だったという・・・手抜きは科学の推進力？

## これからでてくる項目

ボーアモデル・量子数・パウリの原理・電子軌道・項記号

・遷移モーメント・選択則・分子エネルギー階層構造・回転温度

## 参考書：

原子スペクトルと原子構造 Herzberg 著 1950 丸善 ¥3500

分子分光3部作の前振りの的・原子分光定番本だが読みにくい

Molecular Spectra and Molecular Structure I: Diatomic Molecules Herzberg 著1950

分子分光のバイブル3部作の I IIが多原子分子分光 IIIがラマン分光

分子スペクトル入門 Herzberg1975 培風館 ¥2500

# 水素原子スペクトル

## バルマーの式

バルマーは水素原子輝線の波数が次に示す簡単な式で表せることに気付いた(1885)。この式からボーアは前期量子論を発想することになる(次頁図は波長目盛)

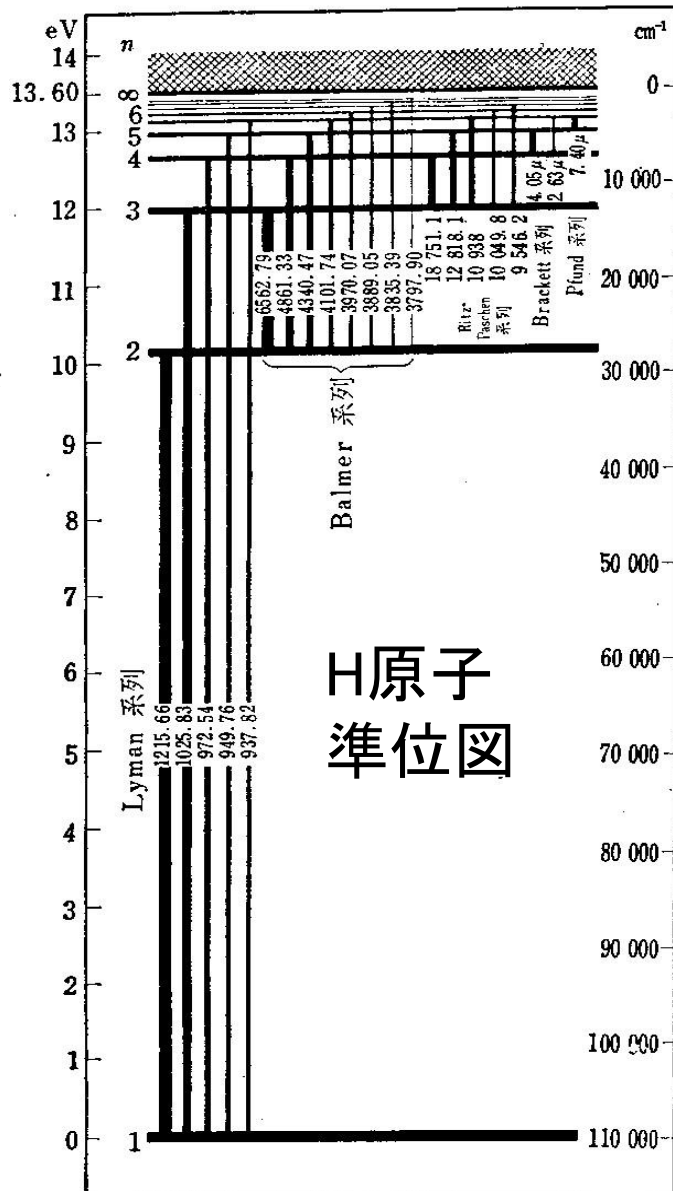
$$\nu = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.1)$$

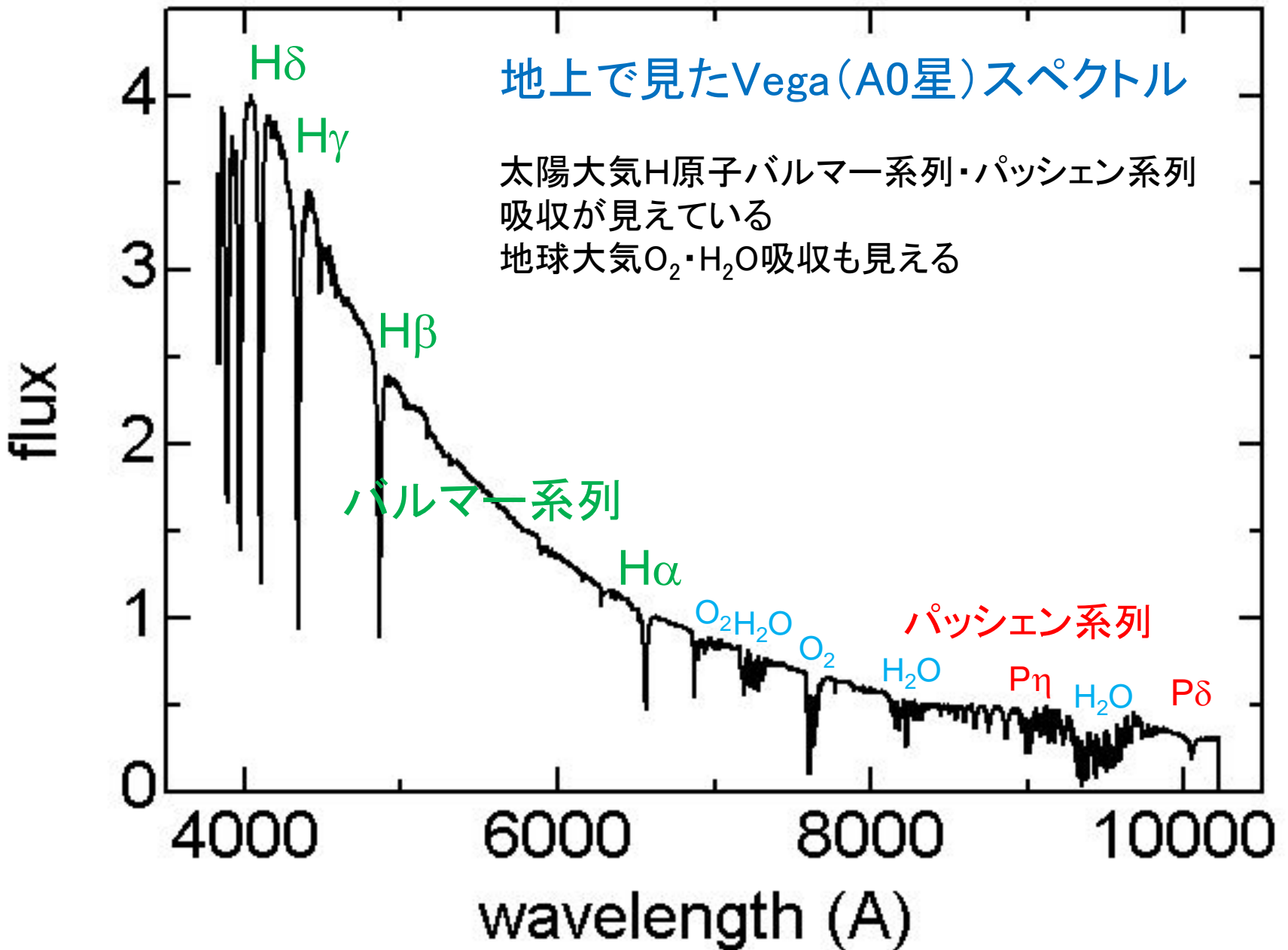
ここで $\nu$ は波数( $\text{cm}^{-1}$ )、 $R_H$ は水素原子のRydberg常数( $R_H = 109677.576 \text{ cm}^{-1}$ )、 $n_1$ と $n_2$ は整数( $n_1 < n_2$ )で $n_1 = 1, 2, 3$ がLyman系列、Balmer系列、Paschen系列に対応する。図1.1に示した水素原子のエネルギー準位に対応する。波数 $\text{cm}^{-1}$ は1cm中の波の数で $1\mu\text{m}$ で $10000\text{cm}^{-1}$ 。真空中で定義されるのでエネルギーに直接比例する。「リュードベリ(スウェーデン人)」と発音するらしい。

この式は以下のように半古典的に導ける。

- (1) 遠心力=クーロン力( $mv^2/r = e^2/r^2$ )
- (2) 角運動量の量子化( $mrv = nh/2\pi$ ):  $n$ は整数)
- (3) 全エネルギー( $E = mv^2/2 - e^2/r = -e^2/2r$ )より $r$ と $v$ を消去しエネルギー単位を $\text{cm}^{-1}$ に直して $R_H = 2m\pi^2e^4/(ch^3) \text{ cm}^{-1}$ を得る。ここで $n$ は整数、 $h$ はプランク常数。2準位間の遷移を考えて(1.1)を得る。

水素原子はクーロン場偶然縮退のため右図のようにひとつの量子数で記述できる。(1.1)は水素原子類似イオンにも適用できる。例えば $\text{He}^+$  Lyman  $\alpha$ の波長 $30.4\text{nm}$ はHのLyman  $\alpha$   $121.6\text{nm}$ の $1/4$





# H原子のボーアモデル

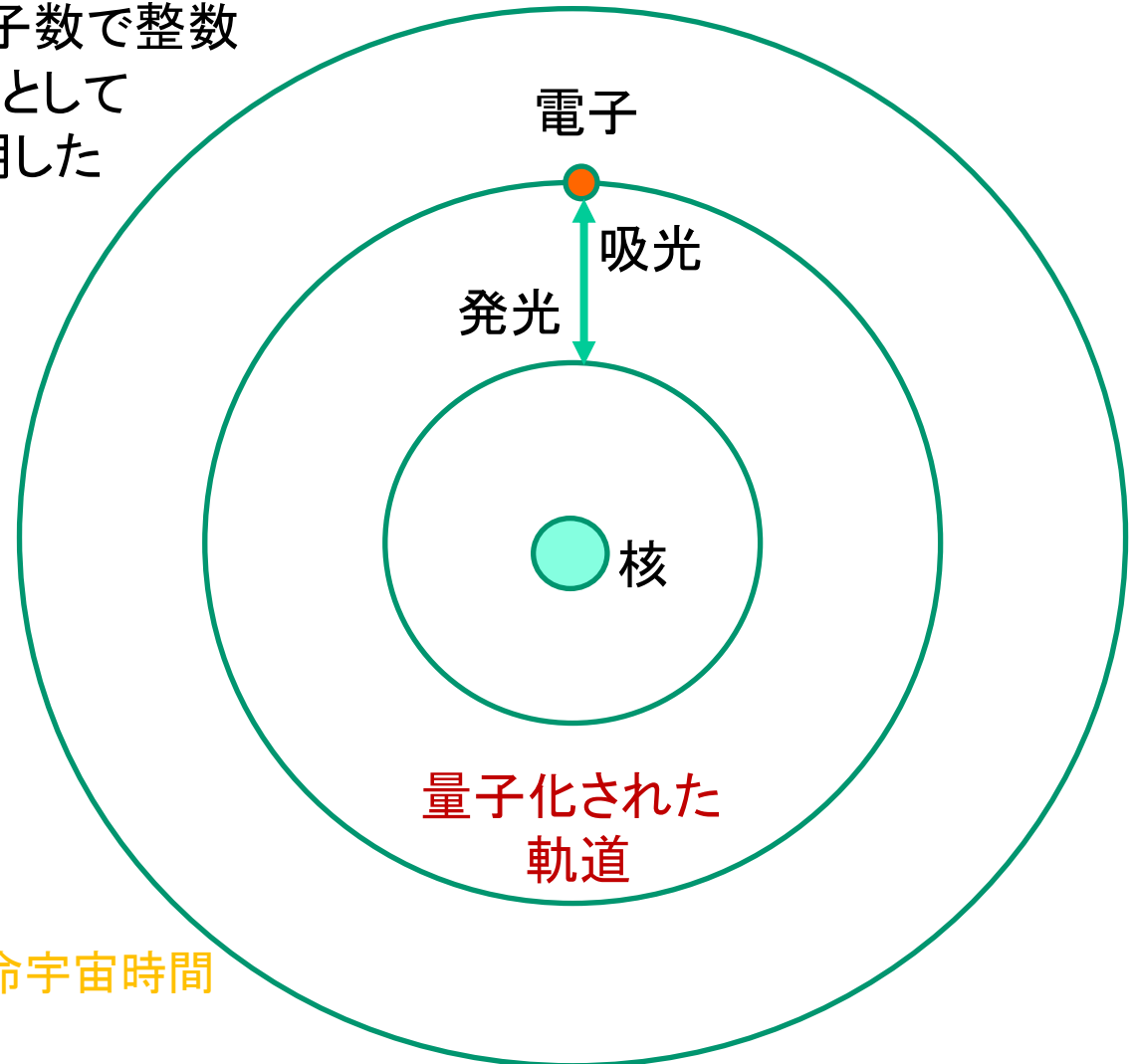
太陽系のイメージで

角運動量を勝手に量子化(根拠なし)

$$mrv = nh/2\pi \quad n \text{は主量子数で整数}$$

限られた軌道のみ許されるとして  
スペクトルのとびとびを説明した

これは波である電子の  
定在波のみが  
許されるとすれば説明可  
(シュレーディンガー解釈)



この辺の経緯は

吉田伸夫 量子で読み解く生命宇宙時間  
幻冬舎2022¥990が面白い

## 量子数

水素原子はクーロン場による偶然縮退により、ただ一つの主量子数  $n$  でエネルギー準位が決まるが、一般には4量子数が必要。使われる記号は決まっている。

表1.1 量子数

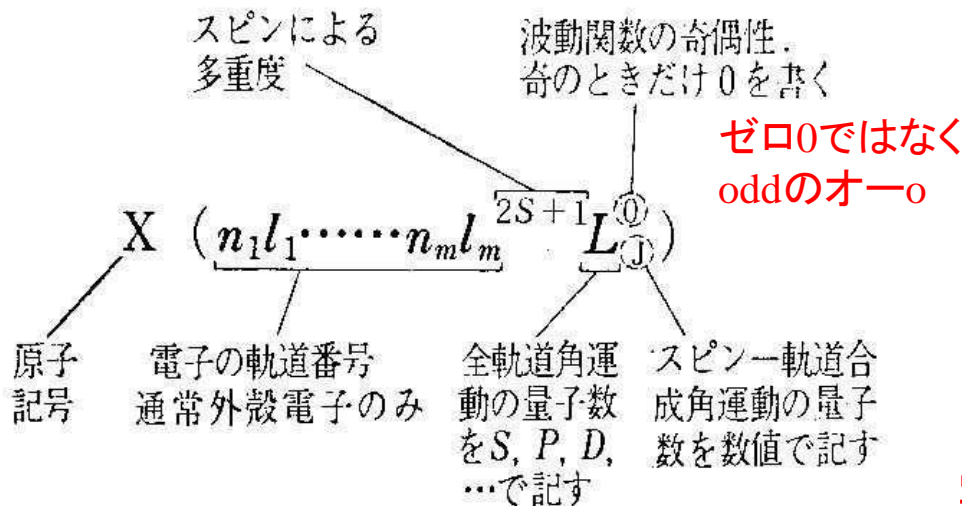
記号	名称	古典的類推	とりうる値
$n$	主量子数	軌道の大きさ	1, 2, 3, ...
$\ell$	方位量子数	軌道の形	0, 1, ... $n-2, n-1$
$m$	磁気量子数	$\ell$ の磁場方向成分	$-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$
$s$	スピン量子数	電子のスピン方向	$-1/2, +1/2$

磁気量子数によるエネルギー差は弱磁場中では現れないが、強磁場中では Zeeman効果により項分裂として観測される。角運動量の大きさは  $h/2\pi$  を単位として近似的には  $\ell, s$  だが、正確には  $(\ell(\ell+1))^{1/2}, (s(s+1))^{1/2}$  しか、分光では常に  $\ell, s$  として問題は起きない。

# 原子の項記号

殻外電子の合成軌道角運動量子数  $L$  (0 1 2... を  $S$   $P$   $D$ ... で表す)、合成スピン角運動量子数  $S$  より多重度 ( $2S+1$ )、 $L$  と  $S$  のベクトル合成から全角運動量子数  $J$  が決まる。奇偶性は電子の軌道角運動量子数の代数和で決まる (例えば、殻外  $p$  電子 1 個なら奇、2 個なら偶)

閉殻 (ある電子軌道が満杯) の場合、殻外電子がないので合成軌道角運動量ゼロで  $S$  項、合成スピンゼロで多重度 1、合成全角運動量はゼロとゼロのベクトル合成でゼロつまり  $^1S_0$



実際は  $N(^2D)$   $O(^3P)$  くらいまでしか書かないことが多い

(例 1)  $N(2p^3 ^2D_{5/2,3/2})$

(例 2)  $O(2p^4 ^3P_{2,1,0})$

図 1. 2  
原子の項記号

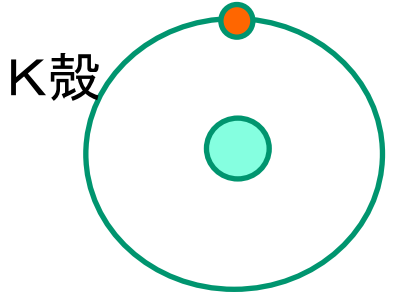
元素記号	原子番号 (Z)	殻 外 電 子 構 造														基底状態	電離電圧 (eV)				
		K	L		M			N				O						P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f			6s	6p	6d	7s
H	1	1																	$2S_{1/2}$	13.60	
He	2	2																	$1S_0$	24.58	
Li	3	2	1																$2S_{1/2}$	5.39	
Be	4	2	2																$1S_0$	9.32	
B	5	2	2	1															$2P_{1/2}$	8.30	
C	6	2	2	2															$3P_0$	11.26	
N	7	2	2	3															$4S_{3/2}$	14.54	
O	8	2	2	4															$3P_2$	13.61	
F	9	2	2	5															$2P_{3/2}$	17.42	
Ne	10	2	2	6															$1S_0$	21.56	
Na	11	2	2	6	1														$2S_{1/2}$	5.14	
Mg	12				2														$1S_0$	7.64	
Al	13				2	1													$2P_{1/2}$	5.98	
Si	14				2	2													$3P_0$	8.15	
P	15				2	3													$4S_{3/2}$	10.55	
S	16				2	4													$3P_2$	10.36	
Cl	17				2	5													$2P_{3/2}$	13.01	
Ar	18				2	6													$1S_0$	15.76	
K	19	2	2	6	2	6	1												$2S_{1/2}$	4.34	
Ca	20						2												$1S_0$	6.11	
Sc	21						2	1											$2D_{3/2}$	6.56	
Ti	22						2	2											$3F_2$	6.83	
V	23						3	2											$4F_{3/2}$	6.74	
Cr	24						5	1											$7S_3$	6.76	
Mn	25						5	2											$6S_{5/2}$	7.43	
Fe	26						6	2											$5D_4$	7.90	
Co	27						7	2											$4F_{1/2}$	7.86	
Ni	28						8	2											$3F_4$	7.63	
Cu	29						10	1											$2S_{1/2}$	7.72	
Zn	30						10	2											$1S_0$	9.39	
Ga	31						10	2	1										$2P_{1/2}$	6.00	
Ge	32						10	2	2										$3P_0$	7.88	
As	33						10	2	3										$4S_{3/2}$	9.81	
Se	34						10	2	4										$3P_2$	9.75	
Br	35						10	2	5										$2P_{3/2}$	11.84	
Kr	36						10	2	6										$1S_0$	14.00	

## 基底電子配置

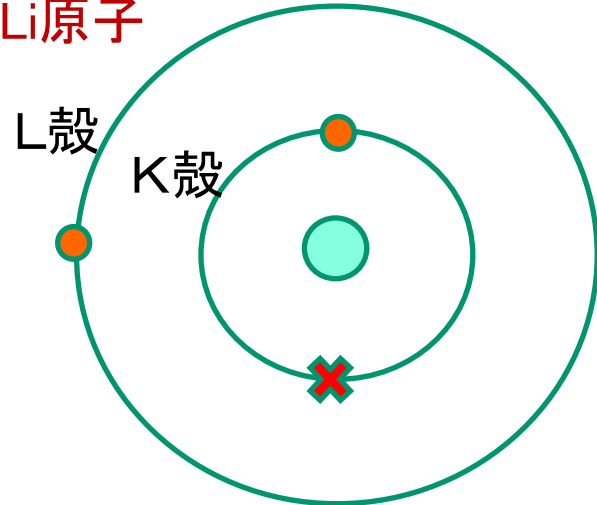
パウリの原理(同一原子中で $n, l, m, s$ すべて同じ組み合わせは許されない)を満たしながらエネルギーの低い順に埋まっていく。閉殻ができたところで $1S_0$ となり、He、Ne、Ar、Krなどの不活性気体が現れる。閉殻原子の電離電圧は高い。

とは言ってもArから先では原則がやや変形。

K殻に1電子でH原子

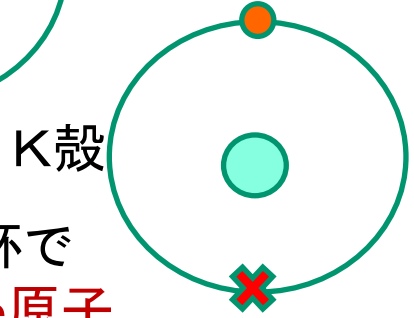


K殻満杯  
L殻に1殻外電子で  
Li原子

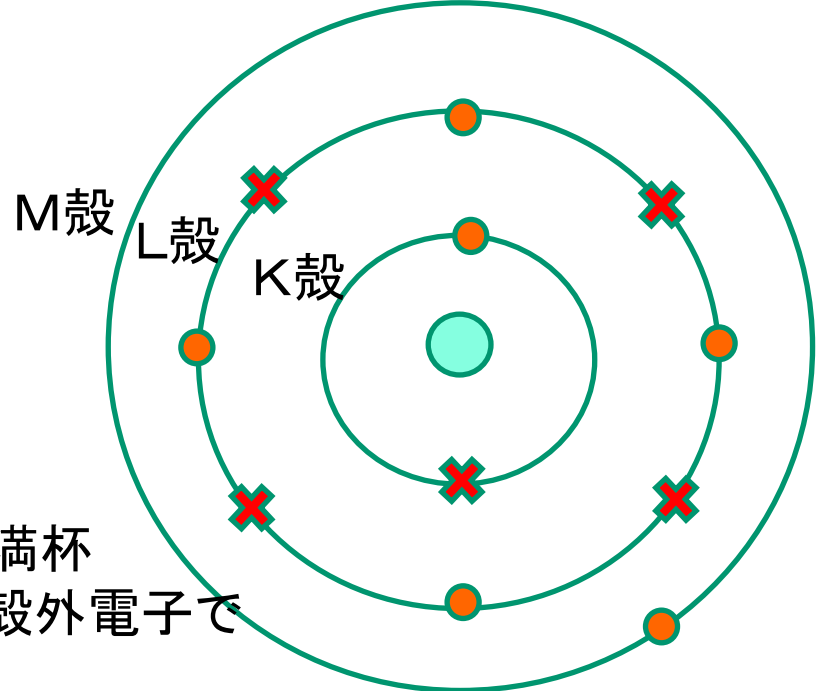


● +スピン電子  
 ✕ -スピン電子

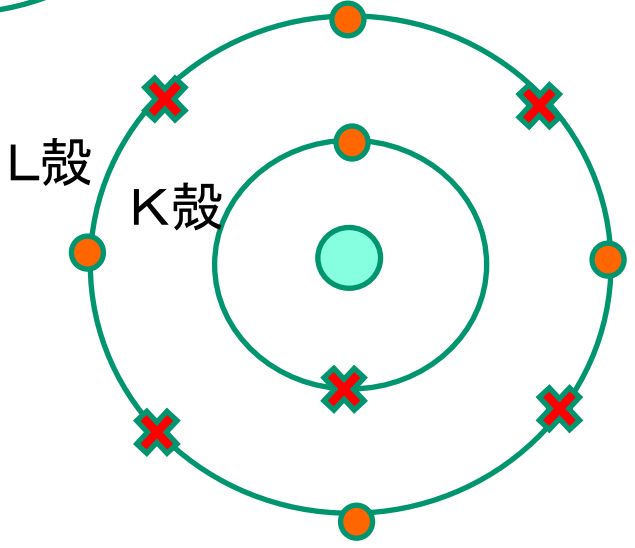
K殻満杯で  
閉殻 He原子



K殻L殻満杯  
M殻に1殻外電子で  
Na原子



K殻満杯L殻満杯で閉殻  
Ne原子





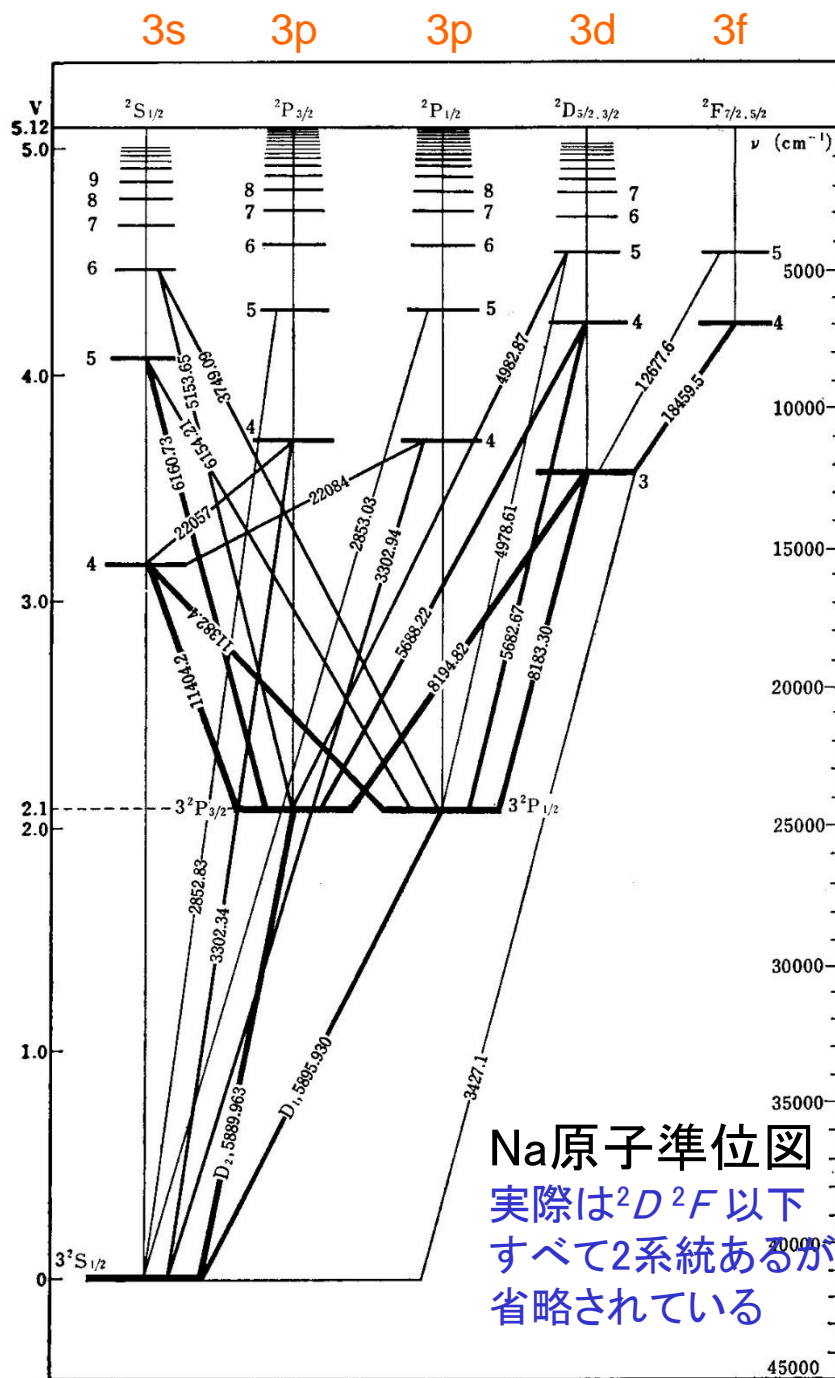
# アルカリ金属原子のスペクトル

Naは11個の電子を持ち、基底電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 S_{1/2}$ 項となる。このうち10個はK殻、L殻を占め閉殻となっている。3s電子のみが吸収・放出に関わるため、「外部電子」「殻外電子」「発光電子」などと呼ばれる。

Naの場合は中心力場ではあるがクーロン場ではないため縮退が解け、 $^2S$ を除き各準位は2つに分裂する。  
( $^2S$ はダブルットと表記するが単一準位)

$^2S_{1/2}$ など項記号は合成角運動量を表す。Na基底状態の場合、殻外電子は3s電子が1個のみなので合成軌道角運動量はゼロでS項、合成スピン角運動量Sは1/2なので多重度は $2S+1=2$ となり、合成全角運動量はゼロと1/2のベクトル合成1/2で項記号は $^2S_{1/2}$ となる。

殻外電子が3pに励起されると合成軌道角運動量は1でP項、合成スピン角運動量Sは1/2なので多重度は $2S+1=2$ となり合成全角運動量は1と1/2のベクトル合成1/2と3/2で項記号は $^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ となる



Na原子準位図  
実際は $^2D^2F$ 以下  
すべて2系統あるが  
省略されている

図 1.5 NaI のグロトリアン図

# 殻外電子が複数ある場合

ベクトル的に角運動量を合成し項記号を決める。例えば炭素原子の場合、殻外電子は $p$ 電子2個なので、合成軌道角運動量は1と1のベクトル和で0、1、2の3通り、つまり $S$ 、 $P$ 、 $D$ 項。合成スピン角運動量は $1/2$ と $1/2$ のベクトル和で0と1( $1/2$ はない)、つまり1重項と3重項がでる。主量子数が共通でない場合、 $^1S$   $^1P$   $^1D$   $^3S$   $^3P$   $^3D$  の6項すべてが可能だが、主量子数共通の場合はパウリの原理による制限がかかり、可能な項は $^1S$   $^1D$   $^3P$  の3項のみとなる。

これで原子の状態を表す記号の意味は解った。これらの記号の組み合わせから特定の遷移の可能性・強弱が判断できる(波動関数に立ち入らなくても)・・・選択則

原子

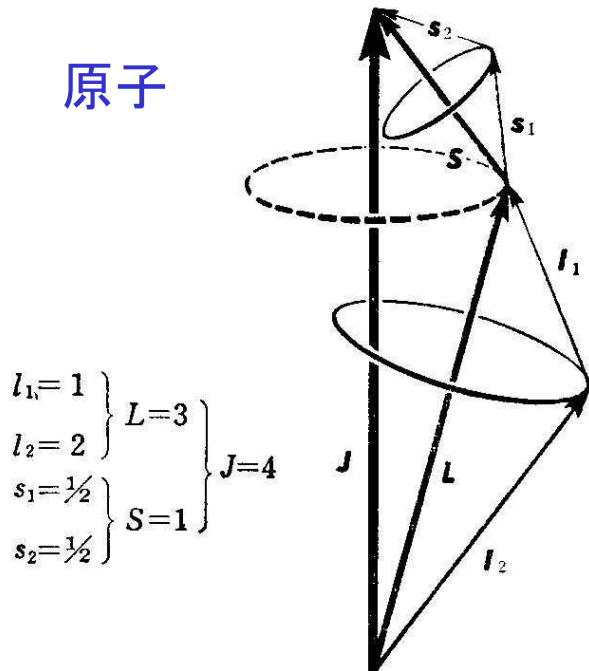


図6-5 電子が二個のときのベクトル図

角運動量合成  
ベクトルとして扱う

分子

軸方向成分が保存量

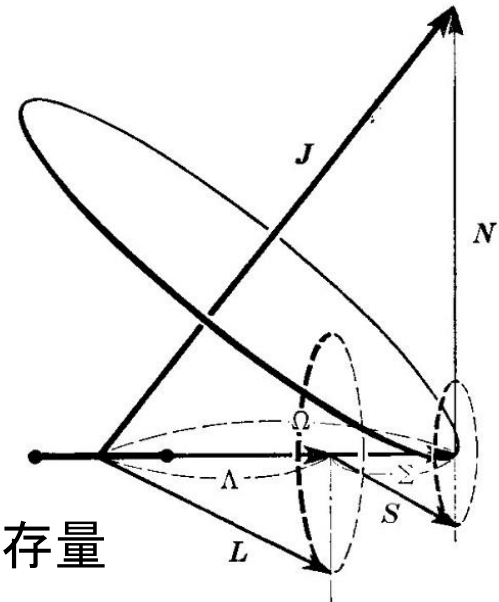


図7-14 フントの結合則(a)のベクトル図

## 光の吸収・放出

吸収・放出の強さは「電気2重極の変化の大きさ＝遷移モーメント」で決まる  
遷移モーメント  $P_{nm}$  を以下に定義する。

$$\bar{P}_{nm} = \int \Psi_n e\vec{r} \Psi_m^* d\tau \quad (1.2)$$

ここで  $\Psi_n$  は時間項  $\exp(-itE_n/h)$  を含む波動関数で、空間部分を  $\psi_n$  とすると

$$\Psi_n = \psi_n \exp(-itE_n/h) \quad (1.3)$$

大文字・小文字の  
区別に注意

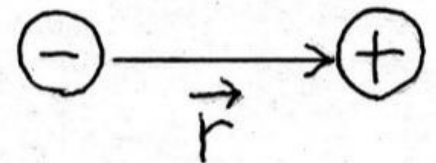
状態の変化がない時 ( $n = m$ )、時間項は打ち消しあい、奇関数の全空間積分の  
対称性から (1.2) はゼロとなる。つまり放射は起きない。状態の変化がある時、  
時間変化項は  $\exp(-it(E_n - E_m)/h)$  となり、 $\nu = (E_n - E_m)/h$  で振動する成分が残る。つ  
まり、放射が起きる。放射の強さは時間項を含まない波動関数空間部分を  $\psi_n$  と  
して

$$\vec{R}_{nm} = \int \psi_n e\vec{r} \psi_m^* d\tau \quad (1.4)$$

線強度  $S$  (式1.8a) は  $R_{nm}$  の絶対値の2乗に比例する。

固有関数  $\psi_n$  などは直交系をなしているため、(1.4) は  
ゼロあるいは有限値の両極端な値をとる。  
これが選択則として現れる。

図1.3b 電気2重極



# 原子スペクトルの選択則

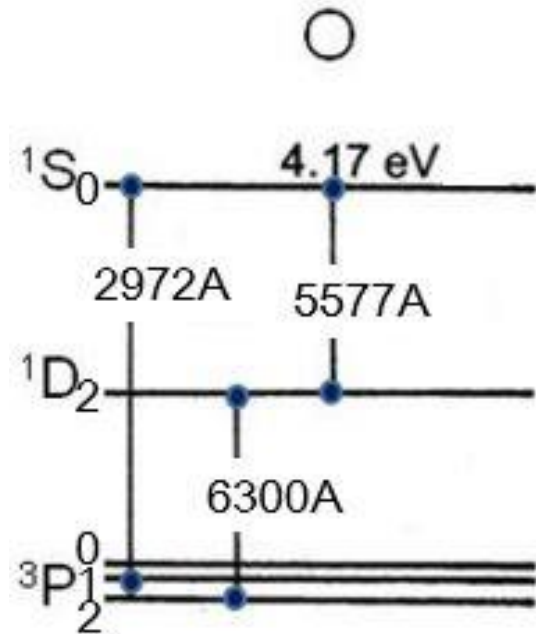
電気2重極遷移が許されるものを「許容遷移」と呼び、それ以外を「禁制遷移」と呼ぶ。禁制と言っても全く禁止という訳ではないが、自然放出係数の大きさは桁違う。下表の例では左のO 130.2nm線は許容遷移、中央のO 630.0nm線は禁制遷移(磁気2重極放射)、右のO 557.7nm線も禁制遷移(電気4重極放射)で、 $A$ の値は10桁も違う(直交関数系の性質)。

表1.3 原子の選択則

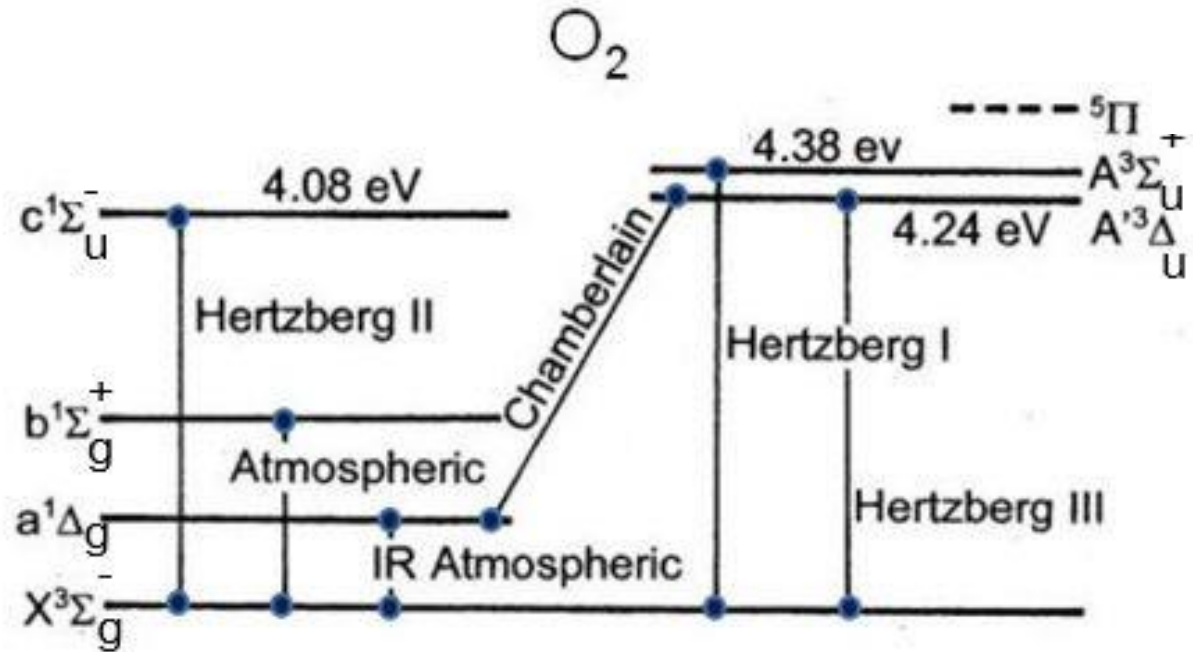
許容 Allowed transitions		禁制 Forbidden transitions 禁制	
Electric dipole		Magnetic dipole	Electric quadrupole
1.	$\Delta J=0, \pm 1$ ( $0 \leftrightarrow 0$ )	$\Delta J=0, \pm 1$ ( $0 \leftrightarrow 0$ )	$\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$ ( $0 \leftrightarrow 0, 1/2 \leftrightarrow 1/2, 0 \leftrightarrow 1$ )
2.	$\Delta M=0, \pm 1$ ( $0 \leftrightarrow 0$ )	$\Delta M=0, \pm 1$	$\Delta M=0, \pm 1, \pm 2$
3.	Parity changes	Parity does not change	
4.	$\Delta S=0$	$\Delta S=\pm 1$	$\Delta S=0$
5.	$\Delta L=0, \pm 1$ ( $0 \leftrightarrow 0$ )	$\Delta L=0, \pm 1$	$\Delta L=0, \pm 1, \pm 2$ ( $0 \leftrightarrow 0, 0 \leftrightarrow 1$ )
e.g.	O( $2p^3 3s^3 S_1 \leftrightarrow 2p^4 {}^3P_{2,1,0}$ ) 1302-5-6 Å $\begin{cases} \Delta J=-1, 0, +1 \\ \Delta S=0 \\ \Delta L=+1 \end{cases}$	O( $2p^4 {}^1D_2 \leftrightarrow {}^3P_{2,1}$ ) 6300-64 Å $\begin{cases} \Delta J=0, -1 \\ \Delta S=1 \\ \Delta L=-1 \end{cases}$	O( $2p^4 {}^1S_0 \leftrightarrow {}^1D_2$ ) 5577 Å $\begin{cases} \Delta J=2 \\ \Delta S=0 \\ \Delta L=2 \end{cases}$
	許容遷移 $A=3.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	禁制遷移 $A=0.0066 \text{ s}^{-1}$	禁制遷移 $A=1.3 \text{ s}^{-1}$

# 大気光によく出てくる O・O<sub>2</sub>のエネルギー準位

ここに示したのは電子状態のみだが  
分子の場合はそれぞれの電子準位に振動準位があり、  
さらに回転準位がある



振動・回転構造なし



振動・回転構造省略

## 禁制は適当に破れている

1. もともと規則が近似 ( $LS$  カップリング 仮定)
2. 電気4重極、磁気2重極放射がありうる
3. 外場・・・強制放射
4. 多光子過程

## 化学反応にもスピンルール

もともと光学遷移のルールだが

「スピン角運動量は保存されねばならない」というルールが  
化学反応にもあてはまる

有名なのは金星・火星の「 $\text{CO}_2$  大気安定性問題」

$\text{CO}_2$  は光解離して  $\text{CO}_2(^1\Sigma) + h\nu \rightarrow \text{CO}(^1\Sigma) + \text{O}(^1D)$  となるが (ルール順守)

$\text{O}(^1D)$  は消光されて  $\text{O}(^3P)$  になってしまうため逆反応で  $\text{CO}$  が  $\text{CO}_2$  には戻れず

$\text{CO}_2$  がなくなってしまうはず・・・というパラドクス (実際は  $\text{CO}_2$  96%)

塩素化合物などによる触媒再結合反応サイクルにより  $\text{CO}_2$  に戻っているらしい。

# 分子スペクトル

電子状態の他に振動・回転の自由度があり、原子スペクトルが線であるのに対し、分子スペクトルは多数の線からなる帯になる。幸いなことに、これらのエネルギーは階層構造をなしており、帯の形は規則的になる。つまり、電子項 $E_{\text{電子}}$ は数eV程度で波長換算すると紫外に、振動項 $G(\nu)$ は0.3 eV程度で赤外に、回転項 $F(J)$ は0.03 eV程度で遠赤外に対応する。300K熱エネルギーは0.03eV程度で回転エネルギーと同程度。ただし、非対称な分子のスペクトルは非規則的。

$$E_{\text{全}} = E_{\text{電子}} + E_{\text{振動}} + E_{\text{回転}} + E_{\text{熱}} \quad (1.5)$$

$E_{\text{電子}} \gg E_{\text{振動}} \gg E_{\text{回転}} \sim E_{\text{熱}}$

ここで振動項は振動量子数 $\nu$ として

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (1.6)$$

回転項は回転量子数 $J$ として

$$F(J) = B_\nu J(J+1) + D_\nu J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1.7)$$

$\omega_e$ ,  $B_\nu$ などの値は

Herzberg 'Molecular Spectra and Molecular Structure I  
Spectra of Diatomic Molecules' の付表(後頁)にある

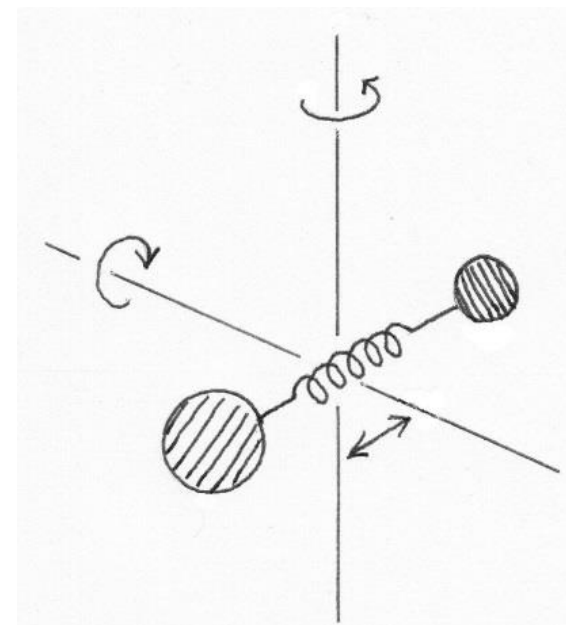
# 分子エネルギー準位階層構造

$$E_{\text{電子}} \gg E_{\text{振動}} \gg E_{\text{回転}}$$

回転遷移選択則  $\Delta J = 0, \pm 1$

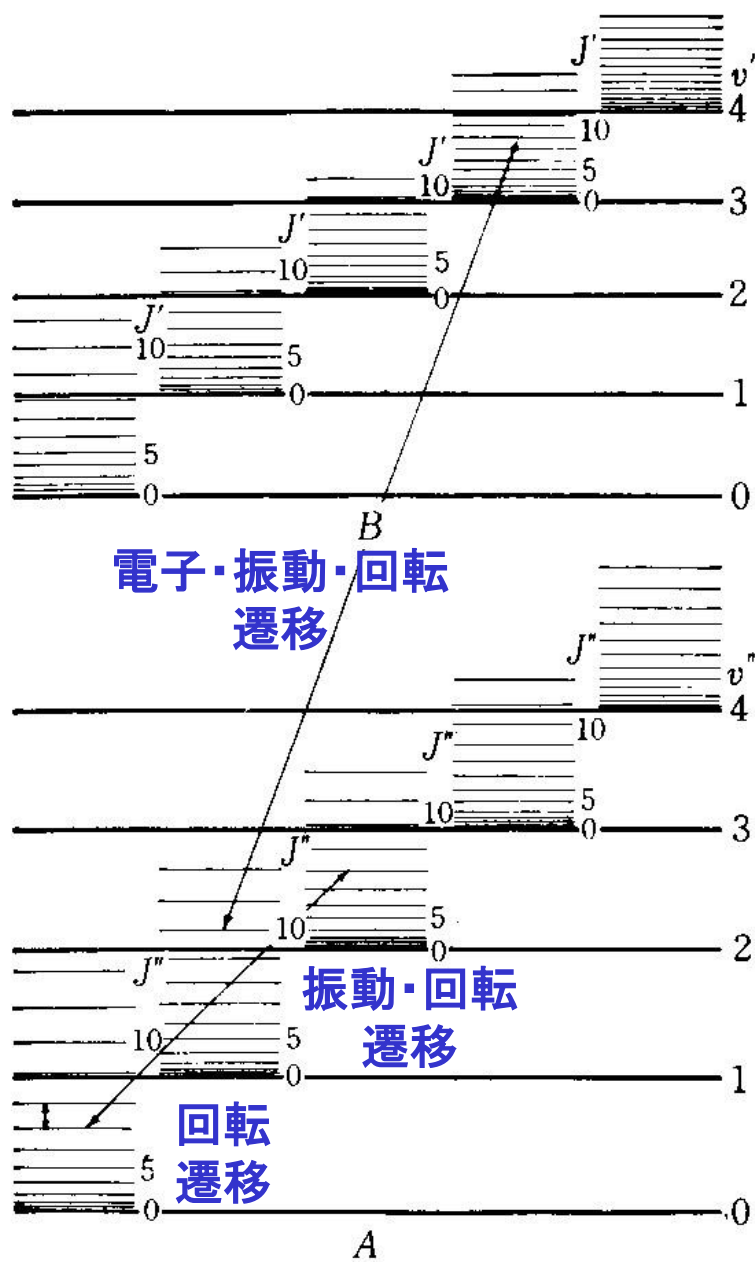
振動遷移には選択則なし

図1.4 2原子分子イメージ



3本の矢印は純回転スペクトル, 回転-振動スペクトル, 電子スペクトルの例を示す。

図 10 分子の二つの電子状態 A, B の振動準位と回転準位(図式的)

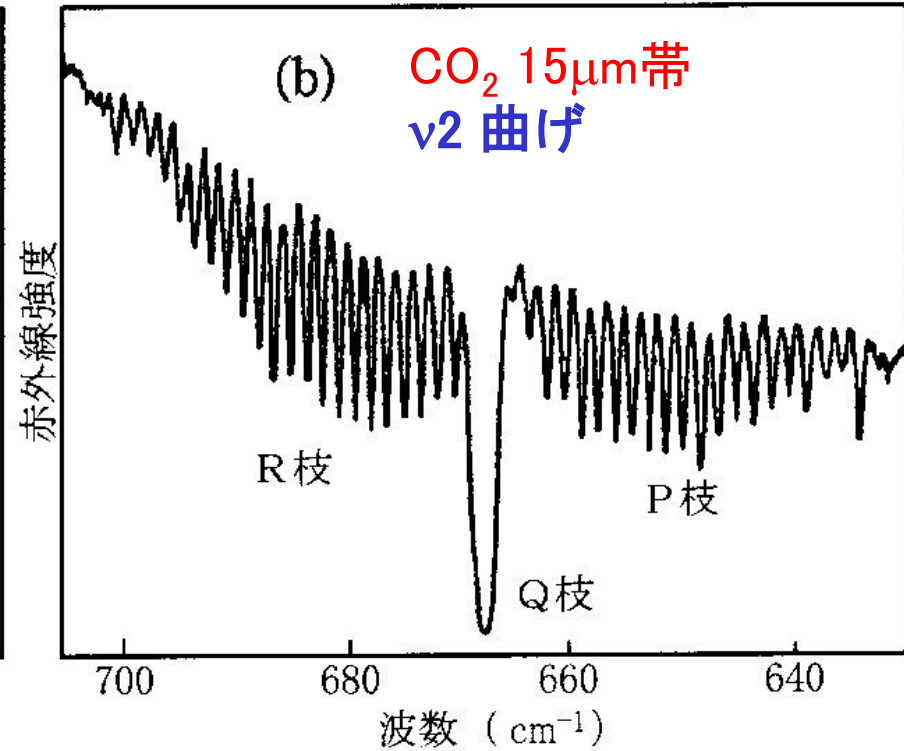
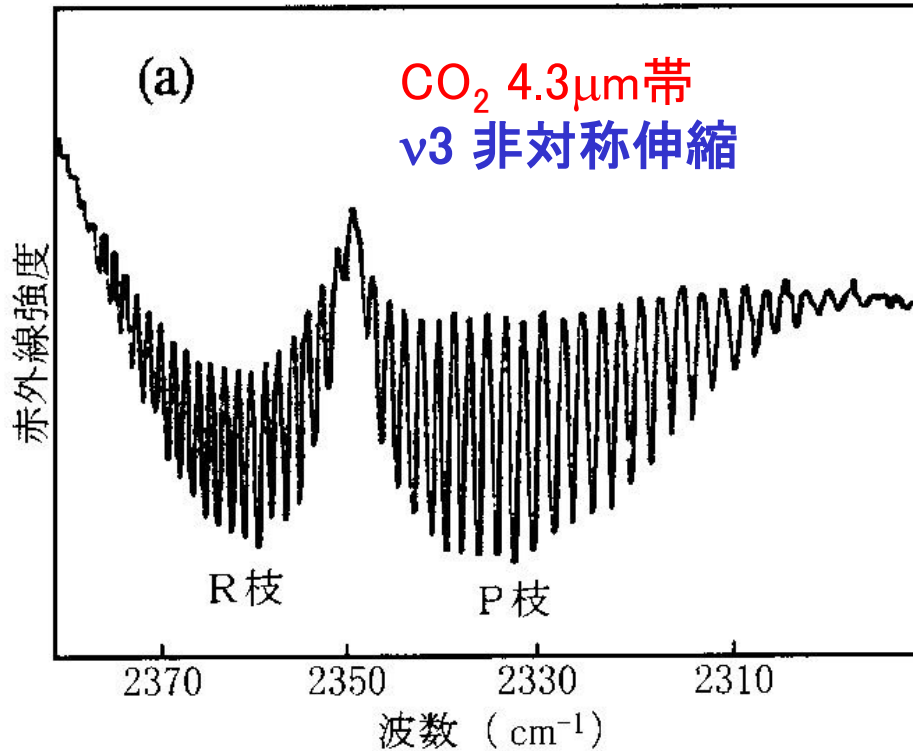


電子準位 B

電子準位 A



CO<sub>2</sub>(直線分子)の振動回転吸収スペクトル  
H<sub>2</sub>Oなど非直線分子スペクトルはもっと不規則



R枝:  $J' = J'' + 1$  Q枝:  $J' = J''$  P枝:  $J' = J'' - 1$   
下のJをつけてR3などと呼ぶ

回転線強度分布から大気温度推定できる  
高温では(ボルツマン分布のため)帯がつぶれる

# 分子スペクトル項記号

軌道・スピン角運動量子数いずれもその分子軸方向成分が保存量となり、項記号が決まる。項名のXは基底状態を現すが、Aなど他の名称については明確な規則はない。

## 分子スペクトル選択則

右表のように原子類似の選択則に従う。振動量子数には選択則はないが、回転量子数は $\Delta J = -1, 0, +1$ のみ許され

$J'' = J' - 1$ をP枝

$J'' = J'$ をQ枝

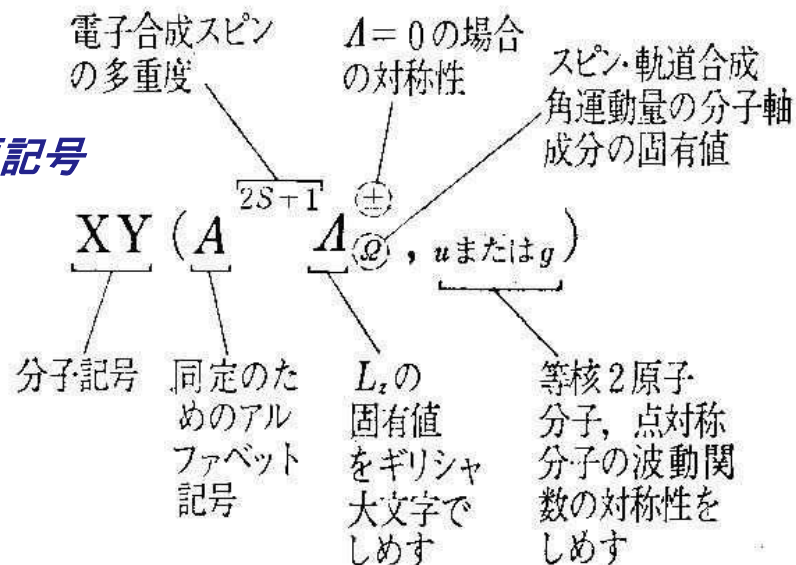
$J'' = J' + 1$ をR枝と呼ぶ

ここで「 $''$ 」は下、「 $'$ 」は上の状態を表す

選択則からは読み取れないが、 $N_2$ 、 $O_2$ などは等核分子で永久双極子がなく赤外放射ができない。これは地球環境にとって極めて重要な偶然

この他(7)Laporteの規則(奇遇性変化必要)がある

図1.7 分子の項記号



(例1) :  $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$

(例2) :  $NO (A^2\Pi_{1/2})$

- (1)  $\Delta\Sigma = 0$
- (2)  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
- (3)  $\Delta\Omega = 0, \pm 1$  ( $\Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0$ )
- (4)  $\Delta J = 0, \pm 1$
- (5)  $u \leftrightarrow g$  ( $u \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g$ ) 等核分子の場合
- (6)  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$   $\Lambda=0$ の場合

図1.8 分子スペクトル選択則

## スペクトル線の強度・幅・輪郭

線強度  $S$  (単位は  $\text{cm}$ ) は HITRAN データベース (後頁) の  $S_0$ 、 $E''$  などから計算する。  
 $T_0 = 296\text{K}$  は基準温度、べき  $m$  は近似的に直線分子で 1、非直線分子では 3/2

$$S = S_0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^m \exp \left[ \frac{hcE''}{k} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1.8a)$$

幅の原因は主に以下の3種

1. ドップラー幅
2. 衝突幅 (圧力幅)
3. 自然幅

ドップラー幅は分子の熱運動に起因するもので、線輪郭はガウス関数になる  
吸収断面積

$$\sigma_D(\nu) = \frac{S}{\sqrt{\pi} \Delta \nu_D} \exp \left[ - \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right] \quad (1.8b)$$

$\Delta \nu_D$  は波数単位のドップラー 1/e 半幅

$$\Delta \nu_D = \frac{\nu_0}{c} u_{mp} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (1.9)$$

$u_{mp}$  は最確速度、 $m$  は分子重量。ドップラー幅は  $T^{1/2}$  に比例する

衝突幅は衝突による光波の位相変化・減衰によるもので、ローレンツ型輪郭になる

$$\sigma_L(\nu) = \frac{S}{\pi \Delta \nu_L} \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_L}\right)^2} \quad (1.10)$$

ここで $\Delta \nu_L$ は波数単位のローレンツ半値半幅

$$\Delta \nu_L = \Delta \nu_{L0} \left(\frac{p}{p_0}\right) \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad (1.11)$$

$\Delta \nu_{L0}$ は標準状態におけるローレンツ幅でHITRANデータベース(p21)に与えられている(分子によらず $0.1 \text{ cm}^{-1}$ 程度)。 $n$ の値もHITRANに与えられている(剛体球近似では0.5だが0.7くらいが多い)ローレンツ幅は気圧に比例する。

実際には両者が並存するので  
線輪郭は両者のたたみ込み(平たく言うと荷重平均)であるVoigt型になる

$$\sigma_V(\nu) = \frac{S}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} V(a, x) \quad (1.12a)$$

$$V(a, x) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{(x-y)^2 + a^2} \quad (1.12b) \text{ Voigt関数}$$

しかし実際にこれを計算する人はいない。近似ルーチンが開発されている

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \quad \text{ブロードニングパラメタ (純ドップラでゼロ)}$$

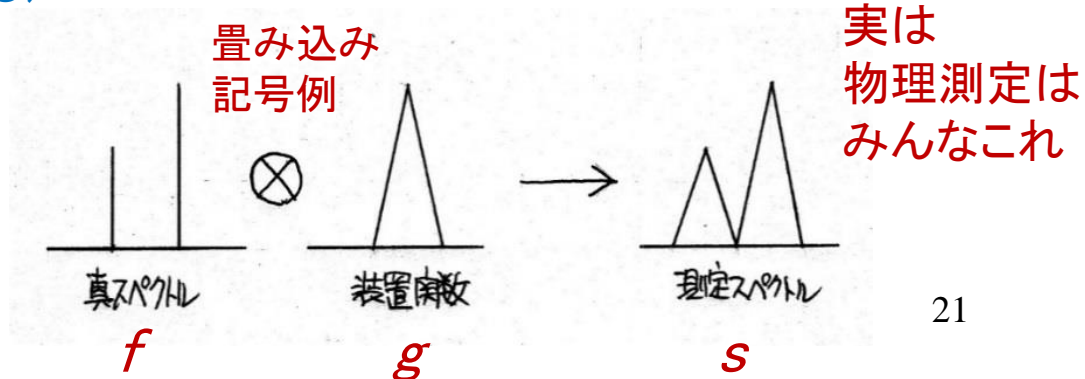
$$x = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \quad \text{ドップラ幅で計った波数偏位}$$

近似ルーチン: Humlicek, J., Optimized computation of the Voigt and complex functions. J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transf. 27,437-444, 1982 (web上にFortran コードもある)

図1. 9a たたみ込み演算の例

$$s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau$$

要するに加重平均



ドップラー幅は常温で $10^{-6}$ 程度、例えば $1000\text{cm}^{-1}$  (波長 $10\mu\text{m}$ )では $0.001\text{cm}^{-1}$ 。圧力幅は気体種によらず1気圧で $0.1\text{cm}^{-1}$ 程度なので地表では100倍大きい、気圧比例なので赤外では高度30km付近(0.01気圧)で両者は同値になる。この高度はミリ波では高くなる。つまり赤外で幅から気圧を求められるのは30kmどまりだが、ミリ波では80kmまでいける。

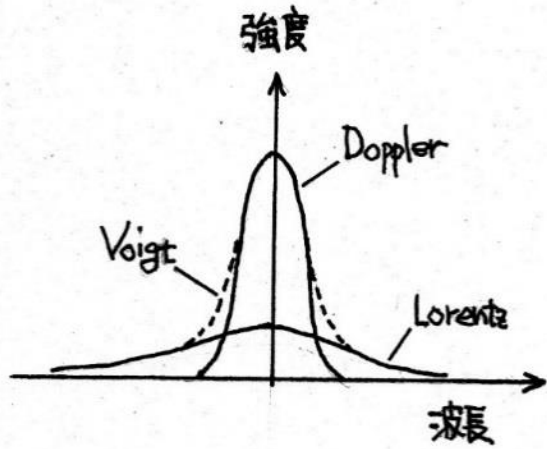


図1. 9b Doppler Core & Collision Wing という表現がある

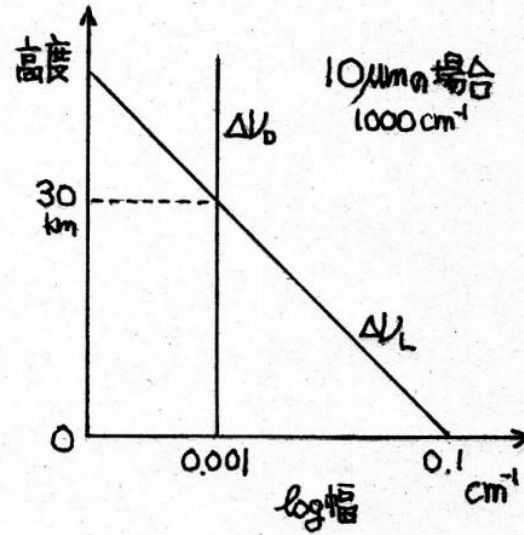
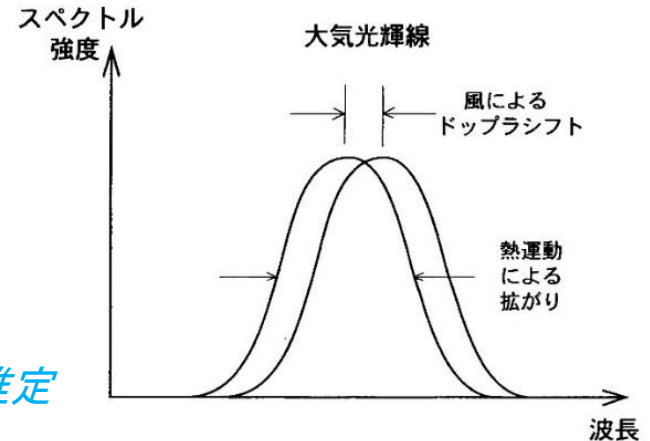


図1. 10 線幅比較  
10 $\mu\text{m}$ だと30kmで  
同値になる

気温・風速  
測定可だが  
要高精度 $10^6$

図2b 大気光輝線からの風・気温の推定



# データベース例

NIST原子線データベース 原子種・波長・線強度など

Webで原子種・波長範囲を指定すると作表してくれる(原子線同定に有効)

S原子・Sイオンの例

Ion	Observed Wavelength Vac (Å)	Ritz Wavelength Vac (Å)	Rel. Int. (%)	$A_{ul}$ (s <sup>-1</sup> )	Acc.	$E_l$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_u$ (cm <sup>-1</sup> )	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J	Type	TP Ref.	Line Ref.
S X		527.9+		2.06e+06	E	2 353 220	- 2 542 660	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> P)3d <sup>4</sup> P <sup>3</sup> / <sub>2</sub>	2s2p <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> S <sup>o</sup> )3d <sup>4</sup> D <sup>o</sup> <sup>3</sup> / <sub>2</sub>		u21,LS	
S V	528.603	528.608	6	1.31e+09	C	235 350.0	- 424 526.0	3p <sup>2</sup> <sup>1</sup> S 0	3p4s <sup>1</sup> P <sup>o</sup> 1		T7238	L5337
S X		529.4+		1.59e+06	E	2 353 770	- 2 542 660	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> P)3d <sup>4</sup> P <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	2s2p <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> S <sup>o</sup> )3d <sup>4</sup> D <sup>o</sup> <sup>3</sup> / <sub>2</sub>		u21,LS	
S IV	530.359	530.360	1			152 133.2	- 340 684.4	3s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup> D <sup>3</sup> / <sub>2</sub>	3s3p( <sup>3</sup> P <sup>o</sup> )4d <sup>4</sup> P <sup>o</sup> <sup>3</sup> / <sub>2</sub>			u24
S XV		531.69+		4.69e+09	B+	[25 307 614]	- [25 495 695]	1s6s <sup>3</sup> S 1	1s7p <sup>3</sup> P <sup>o</sup> 2		T5231c4,LS	

Hertzbergの分子分光本にある分子定数表 大気光分子帯同定に有効

準位名・準位値・振動定数・回転定数など (1.5)(1.6)(1.7)式で使う

COの例 (下端が基底状態X 上方の準位省略)

State	$T_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$B_e$	$\alpha_e$	$r_e$ (10 <sup>-8</sup> cm)	Observed Transitions		References	Remarks
								Designation	$\nu_{00}$		
C <sup>13</sup> O <sup>18</sup> (Continued)											
C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	(91926)	[2133] H			[1.9422]		[1.1250]	C→A	27174.0Z V	(619)	*Hertzberg bands
								C↔X	91920.5Z V	(582) (332)	Hopfield-Birge bands
B <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	(86948)	[2082.07] Z			1.961	0.027	1.120	B→A	22171.3Z V	(619)	Ångström bands*
								B↔X	86917.8Z V	(582) (332)	Hopfield-Birge bands
(I <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup> )	from perturbations in A <sup>1</sup> Π							A↔X	64746.5 <sup>1544S</sup> R	(1387)	
A <sup>1</sup> Π	(65074.8)	1515.61 Z	17.2505		1.6116	0.02229*	1.2351			(582) (621)	4th positive group*
X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	0	2170.21 Z	13.461	+0.0308	1.9313 <sub>9</sub>	0.01748 <sub>6</sub> <sup>t</sup>	1.1281 <sub>9</sub>	rotation-vibration bands R		(1051a) (1335)	

# HITRAN(分子線)データベース:この例は古い1986形式

分子種・波数・強度など波数 $800\text{cm}^{-1}$ 付近の例 現在は160コラムに拡張  
(式1-8-1-11で表中の $\nu S_0 \gamma E'' n$ を使う)

ただし元々地球オゾン層向けのため低圧・低温ではいいが  
金星のような高圧・高温対象には不十分なことがある

( $\text{CO}_2$ には高温バージョンがある)

また地球での同位体比が暗黙想定されているので金星では注意

Table I. Example of Direct Image of Lines on 1986 HITRAN Database

iso Mo	Frequency $\nu$	Intensity $S_0$	R	$\gamma$	$\gamma_s$	$E''$	n	$\delta$ or $y$	$v'$	$v''$	$Q'$	$Q''$	IER	IRef
31	800.276500	4.316E-25	3.777E-07	.0599	.0000	1162.00600	.76	0.00000	2	12418 6	2517 9	382	0	
281	800.287000	2.270E-23	4.717E-05	.0750	.0000	1483.94700	.50	0.00000	2	117 7	18 7	381	0	
101	800.301900	4.680E-23	2.421E-07	.0630	.0000	105.93600	.50	0.00000	2	1 8 4 4	- 9 3 7	- 84	0	
31	800.304700	1.286E-24	1.131E-05	.0618	.0000	1636.93510	.76	0.00000	2	159 951	58 850	382	0	
31	800.322500	1.243E-23	1.274E-06	.0610	.0000	720.65800	.76	0.00000	2	11615 1	1614 2	382	0	
101	800.322700	1.840E-22	2.195E-06	.0630	.0000	277.86000	.50	0.00000	2	126 224	-25 125	- 84	0	
23	800.326900	5.380E-26	2.668E-05	.0793	.1103	1326.41920	.75	0.00000	8	3		R 13 186	0	
271	800.332030	1.100E-22	3.212E-02	.1000	.0000	2354.24000	.50	0.00000	19	14		4 8 382	0	
101	800.361600	1.910E-22	2.278E-06	.0630	.0000	277.80700	.50	0.00000	2	126 224	+25 125	+ 84	0	
31	800.379600	6.830E-24	6.554E-07	.0602	.0000	707.21200	.76	0.00000	2	11515 1	1514 2	382	0	
101	800.416400	5.300E-23	1.025E-05	.0630	.0000	851.01800	.50	0.00000	2	145 244	+44 143	+ 84	0	
271	800.416750	1.330E-22	2.035E-02	.1000	.0000	2221.36110	.50	0.00000	19	14		3 8 382	0	
31	800.434100	4.723E-25	2.225E-05	.0618	.0000	1982.04700	.76	0.00000	3	2501040	49 941	382	0	
22	800.444000	6.390E-26	1.396E-04	.0653	.0846	1844.81880	.75	0.00000	8	3		R 38 186	0	
101	800.447000	5.180E-23	1.002E-05	.0630	.0000	851.04100	.50	0.00000	2	145 244	-44 143	- 84	0	
21	800.451200	3.210E-26	1.731E-05	.0661	.0872	2481.56150	.75	0.00000	14	6		P 37 186	0	

FORMAT (I2,I1,F12.6,1P2E10.3,OP2F5.4,F10.4,F4.2,F8.5,2I3,2A9,3I1,3I2)  
- 100 characters per transition