1.　分子の発光

電子状態，振動状態，回転状態の量子数をそれぞれ，n, v, J とし，このような準位を (n, v, J) と表す．このとき，準位 (n', v', J') から準位 (n'', v'', J'') への自然放出に伴う発光強度 $I_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ は，

$$I_{n''v''J''}^{n'v'J'} = \frac{hc}{\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}} N_{n'v'J'} A_{n''v''J''}^{n'v'J'}$$

と表すことができる[5]．ここで h はプランク定数，c は光速，$\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ は遷移で生じる光子の波長，$N_{n'v'J'}$ は上準位の密度，$A_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ は自然放出係数である [1].

Fulcher 帯の Q 枝 $(J' = J'')$ の場合，$A_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ は，振動準位間の自然放出係数 $A_{n''v''}^{n'v'}$，Hönl-London 因子 $S_{J'J''}^{\mathrm{Q}}$ [2]を用いて

$$\begin{aligned} A_{n''v''J''}^{n'v'J'} &\approx A_{n''v''}^{n'v'} \times S_{J'J''}^{\mathrm{Q}} \times \frac{1}{g_{J'}} \times (const.) \\ &\propto A_{n''v''}^{n'v'} \times \frac{2J'+1}{2} \times \frac{1}{2J'+1} \\ &= \frac{1}{2} A_{n''v''}^{n'v'} \end{aligned}$$

と近似することができる（1.1 節参照）.

1.1.　自然放出係数（アインシュタインの A 係数）

自然放出係数 $A_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ は，

$$\begin{aligned} \text{[CGS gauss]:}\ A_{n''v''J''}^{n'v'J'} &= \frac{64\pi^4 \left(\nu_{n''v''J''}^{n'v'J'}\right)^3}{3hc^3} \times \frac{1}{g_{J'}} \times \left|\boldsymbol{R}_{e}{}_{n''}^{n'}\right|^2 q_{v'v''} S_{J'J''} \\ &= \frac{64\pi^4}{3h\left(\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}\right)^3} \times \frac{1}{g_{J'}} \times \left|\boldsymbol{R}_{e}{}_{n''}^{n'}\right|^2 q_{v'v''} S_{J'J''} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{[IS]:}\ A_{n''v''J''}^{n'v'J'} &= \frac{16\pi^3 \left(\nu_{n''v''J''}^{n'v'J'}\right)^3}{3\varepsilon_0 hc^3} \times \frac{1}{g_{J'}} \times \left|\boldsymbol{R}_{e}{}_{n''}^{n'}\right|^2 q_{v'v''} S_{J'J''} \\ &= \frac{16\pi^3}{3\varepsilon_0 h\left(\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}\right)^3} \times \frac{1}{g_{J'}} \times \left|\boldsymbol{R}_{e}{}_{n''}^{n'}\right|^2 q_{v'v''} S_{J'J''} \end{aligned}$$

と表せる（単位系によって $4\pi\varepsilon_0$ のファクターの差がある）．ここで上式中の変数は，以下のとおりである．無次元数以外は，CGS gauss, SI 単位系の順で単位を示している.

$\nu_{n''v''J''}^{n'v'J'}$ [s^{-1}]:　遷移で生じる光子の振動数
$\boldsymbol{R}_{e}{}_{n''}^{n'}$ [esu · m] *or* [C · m]:　電気遷移双極子モーメント
ε_0 [無次元] *or* [$\mathrm{m^{-3}kg^{-1}s^2C^2}$]:　真空の誘電率（CGS gauss では 1）
$g_{J'}(= 2J'+1)$:　回転準位 J' の縮退度
$q_{v'v''}$:　Flanck-Condon 因子
$S_{J'J''}$:　Hönl-London 因子

---

[1]発光強度＝（一回の遷移で生じる光子のエネルギー $hc/\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}$）×（単位体積単位時間当たりの遷移回数）

[2] 回転量子数 J', J'' の関係で branch が決まるので，添え字の Q は必須ではない.

1.2. Hönl-London 因子

回転準位間の遷移確率を表す Hönl-London 因子 $S_{J'J''}$ は，1 重項–1 重項間の電子遷移の場合 3J 記号を用いて

$$S_{J'J''} = (2J'+1)(2J''+1)\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & \Lambda'-\Lambda'' & \Lambda'' \end{pmatrix}^2$$

と表せる．ここで Λ', Λ'' はそれぞれ上準位，下準位の電子全体の角運動量の分子軸方向成分 M_L の絶対値である．

この値を，${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ の遷移について考えると，$\Lambda' = \Lambda'' = 0$ であるので P，Q，R 枝の遷移（それぞれ $\Delta J = J' - J'' = -1, 0, 1$）では，

$$\begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & \Lambda'-\Lambda'' & \Lambda'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J'' & J' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{cases} (-1)^{J'-1}\sqrt{\dfrac{(J'+1)}{(2J'+3)(2J'+1)}} & (for\ P\ branch) \\ 0 & (for\ Q\ branch) \\ (-1)^{J'-2}\sqrt{\dfrac{J'}{(2J'+1)(2J'-1)}} & (for\ R\ branch) \end{cases}$$

となる．

以上からも分かるように Hönl-London 因子は電子状態に依存するが，1 重項遷移の場合は近似式？が存在するようだ．ただし，ファクター程度のずれがあるとの記述があるため，絶対値の信頼性は低い．

2. 熱平衡におけるボルツマン分布

熱平衡状態において，ある準位 i のエネルギーを ε_i，縮退度を g_i とすると，分配関数 Z は

$$Z = \sum_{i=1} g_i\, exp(-\beta\varepsilon_i)$$

と表せる．このとき，準位 i の出現確率 P_i は，ボルツマン定数 k_B と絶対温度 T を用いて

$$P_i = \frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z}, \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

となる．

分子の準位について同様に考える．電子状態，振動状態の量子数が n', v' である準位において回転励起準位分布が，回転温度 $T_{rot}^{n'v'}$ のボルツマン分布で表現できるとき，回転量子数 J' の分子密度 $N_{n'v'J'}$ は以下の式で与えられる[3]．

$$N_{n'v'J'} = N_{n'v'} \frac{g_{J'} g_{as}^{J'} \exp\left[-\dfrac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}\right]}{\sum_{J'}\left\{g_{J'} g_{as}^{J'} \exp\left[-\dfrac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}\right]\right\}}$$

$$= C_{n'v'} g_{J'} g_{as}^{J'} \exp\left[-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}\right]$$

---

[3] 参考文献（門信一郎：プラズマ・核融合学会誌 **80**，749）では右辺の順が逆だが，分子密度 $N_{n'v'}$ に出現確率 $P_{n'v'J'}$ をかけたものが $N_{n'v'J'}$ と考えるとこの順が自然だと思う．

ここで，$g_{as}^{J'}$ は核スピンの縮退度で，回転量子数 J' が偶数のときは 1，奇数のときは 3 である [4]．$F_{n'}(v',J')$ は準位 (n',v',J') の回転エネルギー，$C_{n'v'}$ は規格化定数，$N_{n'v'}$ は電子準位 n'，振動準位 v' の分子密度である．また $g_{J'}$ は，回転準位 J' の縮退度で $2J'+1$ である．

2.1. ボルツマンプロット

占有密度 $N_{n'v'J'}$ が，回転温度 $T_{rot}^{n'v'}$ のボルツマン分布であるとき

$$N_{n'v'J'} = C_{n'v'}(2J'+1)g_{as}^{J'}\exp\left[-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}\right]$$

で表され，この式の両辺の対数を取ると，

$$\ln\left(N_{n'v'J'}\right) = \ln(C_{n'v'}) + \ln\left[(2J'+1)g_{as}^{J'}\right] - \frac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}$$

$$\ln\left[\frac{N_{n'v'J'}}{(2J'+1)g_{as}^{J'}}\right] = \ln(C_{n'v'}) - \frac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}$$

となる．この左辺の対数を縦軸，上準位の回転エネルギーを横軸にとりプロットを行ったものをボルツマンプロットという．右辺の回転準位に依存しない部分を定数でまとめると，次のように書ける．

$$\ln\left[\frac{N_{n'v'J'}}{(2J'+1)g_{as}^{J'}}\right] = const. - \frac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}$$

また，1 章で述べたように，占有密度 $N_{n'v'J'}$ は準位 (n',v',J') から準位 (n'',v'',J'') への発光強度と関連付けられるため，以下の式が得られる．

$$\begin{aligned}
\ln\left[\frac{N_{n'v'J'}}{(2J'+1)g_{as}^{J'}}\right] &= \ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'} \times \dfrac{\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{hc \cdot A_{n''v''J''}^{n'v'J'}}}{(2J'+1)g_{as}^{J'}}\right] \\
&= \ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'} \cdot \lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{hc \cdot A_{n''v''J''}^{n'v'J'} \cdot (2J'+1)g_{as}^{J'}}\right] \\
&= \ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'} \cdot \lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{hc \cdot A_{n''v''}^{n'v'} \cdot S_{J'J''} \cdot \dfrac{1}{2J'+1} \cdot (2J'+1)g_{as}^{J'}}\right] \\
&= \ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'} \cdot \lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{S_{J'J''}\, g_{as}^{J'}}\right] - \ln\left(hc \cdot A_{n''v''}^{n'v'}\right) \\
&= \ln(C_{n'v'}) - \frac{F_{n'}(v',J')}{k_B T_{rot}^{n'v'}}
\end{aligned}$$

---

[4] 回転量子数 J' が偶数のときは s パリティ，奇数のときは a パリティ（symmetry, asymmetry からきていると思われる）と呼ばれる．

$$\ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'}\cdot\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{S_{J'J''}\,g_{as}^{J'}}\right]=\ln\left(hc\cdot A_{n''v''}^{n'v'}\cdot C_{n'v'}\right)-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}$$

水素分子発光線の Q 枝については,

$$S_{J'J''}=\frac{2J'+1}{2}$$

であるため,

$$\ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'}\cdot\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{S_{J'J''}\,g_{as}^{J'}}\right]=\ln\left(hc\cdot A_{n''v''}^{n'v'}\cdot C_{n'v'}\right)-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}$$

となり, この式を整理することで発光強度についてのボルツマンプロットの式[5]が得られる.

$$\ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'}\cdot\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{(2J'+1)g_{as}^{J'}}\right]+\ln(2)=\ln\left(hc\cdot A_{n''v''}^{n'v'}\cdot C_{n'v'}\right)-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}$$

$$\begin{aligned}\ln\left[\frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'}\cdot\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{g_{as}^{J'}(2J'+1)}\right]&=\ln\left(\frac{1}{2}hc\cdot A_{n''v''}^{n'v'}\cdot C_{n'v'}\right)-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}\\&=const.-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}\end{aligned}$$

2.2.　回転温度と発光線強度

ある回転温度に対する発光線強度を考えると,

$$\begin{aligned}I_{n''v''J''}^{n'v'J'}&=\frac{hc}{\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}A_{n''v''J''}^{n'v'J'}\times\left\{C_{n'v'}g_{J'}g_{as}^{J'}\exp\left[-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}\right]\right\}\\&=\frac{hc}{\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}}\left[\frac{16\pi^3}{3\varepsilon_0h\left(\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}\right)^3}\frac{1}{g_{J'}}\left|\boldsymbol{R}_{e_{n''}}^{n'}\right|^2q_{v'v''}S_{J'J''}\right]\left\{C_{n'v'}g_{J'}g_{as}^{J'}\exp\left[-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}\right]\right\}\\&=\frac{16\pi^3c}{3\varepsilon_0}\left|\boldsymbol{R}_{e_{n''}}^{n'}\right|^2\times\frac{C_{n'v'}q_{v'v''}S_{J'J''}g_{as}^{J'}}{\left(\lambda_{n''v''J''}^{n'v'J'}\right)^4}\exp\left[-\frac{F_{n'}(v',J')}{k_BT_{rot}^{n'v'}}\right]\end{aligned}$$

である.

3.　索引

[5] 「発光強度についてのボルツマンプロットの式」という表現がどれくらい正確かは不明. なお, 参考文献(門信一郎:プラズマ・核融合学会誌 **80**, 749)の式(8)と分母が異なるのは誤植, 分子(波長の指数)が異なるのは A 係数の近似のときに波長依存性を無視したことによる.