大気の放射吸収線形を決める物理過程についての考察

船橋 大亮
神戸大学 理学部 地球惑星科学科 地球および惑星大気科学研究室

1. 研究の目的と内容

本研究の目的は, 大気中の気体分子による吸収線について, 関係する式の導出を通して理解することである.
具体的には, 分子の回転エネルギー準位を表す式の導出と, 各遷移による吸収線の特徴の考察を行った.

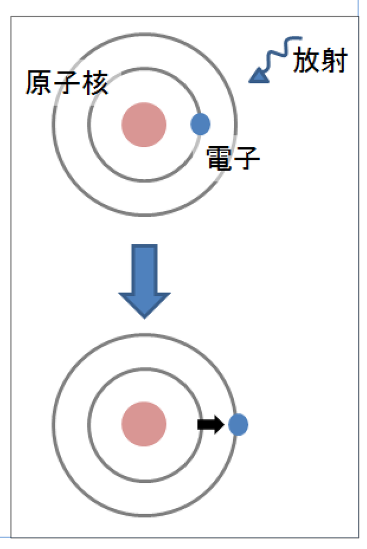
2. 吸収線について

吸収線とは, 放射が分子に吸収され, 特定の波数で放射強度が減少することである. **放射のエネルギーは, 分子のエネルギー準位の遷移量と一致**する. これを式で表すと次のようになる.

$$hck = \Delta E$$

h : プランク定数, c : 光速度,
k : 放射の波数, ΔE : エネルギー準位の遷移量

吸収される放射のエネルギーの大きさによって, 遷移する分子のエネルギー準位は異なる.
吸収するエネルギーの小さい順に, 以下の三種類がある.
・**回転**エネルギー準位: 遠赤外, マイクロ波
・**振動**エネルギー準位: 近赤外
・**電子**エネルギー準位: 可視, 紫外
右図は, 原子が放射を吸収し, 電子エネルギー準位が遷移した場合の模式図である.

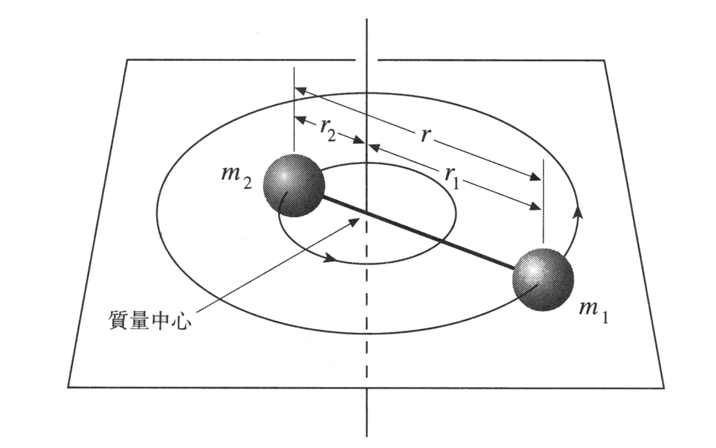


3. 回転エネルギー準位

剛体回転子モデルの場合の回転エネルギー準位を導出し, 吸収される放射の波数を求める.
このモデルでは, **原子間距離が r で一定**の二原子分子が, 一定の角速度 ω で回転運動をすることを考える.
また, 二つの原子の質量はそれぞれ m_1, m_2 とする.
この運動に伴うエネルギーは,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

の質量を持つ一原子の回転運動と同じである.



(McQuarrie, Simon, 1999)

全エネルギーは, ポテンシャルエネルギーがゼロであるため

$$E_r = \frac{I\omega^2}{2}$$

である. ただし, I は慣性モーメントで $I = \mu r^2$ と表される.
これを, 対応する量子力学の演算子に書き換えると

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2$$

となる. これをハミルトニアンと呼び, この量に対して以下のシュレディンガー方程式が成り立つ.

$$\hat{H}Y(\theta,\phi) = E_r Y(\theta,\phi) \qquad (Y(\theta,\phi):\text{波動関数})$$

ただしここでは極座標系で考えている.
ハミルトニアンを上式に代入し, ラプラシアンを展開すると, 次のようになる.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 I}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi) = E_r Y(\theta,\phi)$$

この方程式を, $Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ として変数分離すると, 以下の二つの条件が得られる.

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} = -m^2$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{8\pi^2 I E_r}{h^2}\sin^2\theta = m^2 \qquad (m:\text{定数})$$

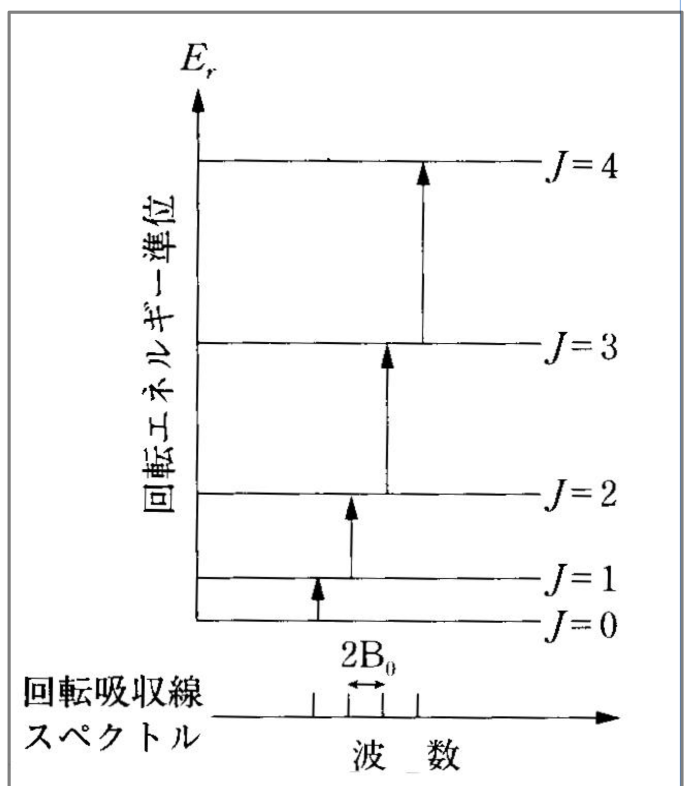
上の条件で $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ のより, $m = 0, \pm1, \pm2$ となる.
また, 下の条件について, 解を無限級数であるとして解くと

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) \qquad J = 0, 1, 2\cdots$$

が得られる. この J は**量子数**と呼ばれる. この式より, 回転エネルギー準位がとびとびの値を持つことがわかる.
剛体回転子において $\Delta J = \pm1$, つまり**遷移は隣接する回転エネルギー準位間のみ**で起こることから, 波数 k は以下のように書ける.

$$\begin{aligned} k &= \frac{\Delta E_r}{hc} \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 cI}(J+1) \\ &= 2B_0(J+1) \qquad J = 0, 1, 2\cdots \end{aligned}$$

B_0 は回転定数と呼ばれる.
よって, 回転エネルギー準位の遷移による**吸収線は, 一定の波数間隔 $2B_0$ で現れる**.
図で表すと右のようになる.



(浅野正二, 2010)

4. 振動, 電子エネルギー準位について

これらに関しては, 導出はせず説明のみとする.

二原子分子の振動エネルギー準位を導出する場合は, **調和振動子モデル**が用いられる. このモデルでは, **原子間がばねで結合**されていると考える.
調和振動子のエネルギー準位の遷移も, 隣接する準位間でしか起こらない.
ただし, 回転エネルギー準位の場合と異なり, **振動エネルギー準位の間隔は一定**である. したがって, 調和振動子の近似では, 振動遷移により吸収される放射の波数はある一つの波数に定まる.
振動遷移が起きる場合の放射のエネルギーは, 回転遷移が起きる場合の放射のエネルギーより大きいため, 振動遷移には回転遷移が伴う.
その場合の吸収線は, 振動遷移のみを考えた時に求まる吸収線の波数の周囲に, 回転遷移の各量子数に対応した多数の吸収線が群がる形となる.
この吸収線群を**振動-回転吸収帯**と呼ぶ.

同様に, 電子エネルギー準位の遷移が起きる場合には, 回転, 振動エネルギーの遷移が伴う. そのため, 高波数領域での吸収線は非常に複雑になる.

まとめ

気体分子のエネルギー準位の遷移により, 放射が吸収される.
遷移するエネルギーの種類は, 回転, 振動, 電子の三種類あり, それぞれ大きさの異なるエネルギーの放射を吸収する.
回転エネルギー準位の遷移による吸収線は, 一定の波数間隔で表れる.
振動エネルギー準位の遷移のみを考えた場合, 吸収線は ある波数のみに現れるが, 実際には回転遷移も伴うため, 振動-回転吸収帯と呼ばれる多数の吸収線群となる.

参考文献

・浅野正二, 2010: 大気放射学の基礎, 朝倉書店, 267pp.
・McQuarrie, D. A., Simon, J. D., 1999: マッカーリサイモン物理化学(上) -分子論的アプローチ-, 東京化学同人, 666pp.