

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

2012 年 2 月 29 日

要旨

本研究の目的は、気体分子のエネルギー準位の遷移による放射の吸収を理解することである。本研究では、二原子分子が剛体回転子モデルで近似される場合の回転エネルギー準位を導出した。そこから、回転遷移により吸収される放射が等波数間隔で現れ、その強度は中間付近の波数で最大となることが分かった。

目次

第1章	はじめに	2
第2章	気体分子による吸収線形成の概要	3
第3章	回転遷移による吸収線	4
3.1	回転エネルギー準位の導出	4
3.2	回転遷移による吸収線の特徴	8
3.3	回転遷移による吸収線の強度	9
第4章	まとめ	10
	謝辞	11
	参考文献	12

第1章 はじめに

地球へ入射する太陽からの放射は、波長が非常に長い電波領域や、短い X 線領域を除けば、約 6000 K の黒体放射に近似される。しかし、地表面に届く太陽放射を測定すると、様々な波長において、到達する放射量が減少していることが確認できる (図 1.1 参照)。この原因の一つとして、地球の大気中に含まれる気体分子により、放射が吸収されることが挙げられる。気体分子の種類によって、吸収する放射の波

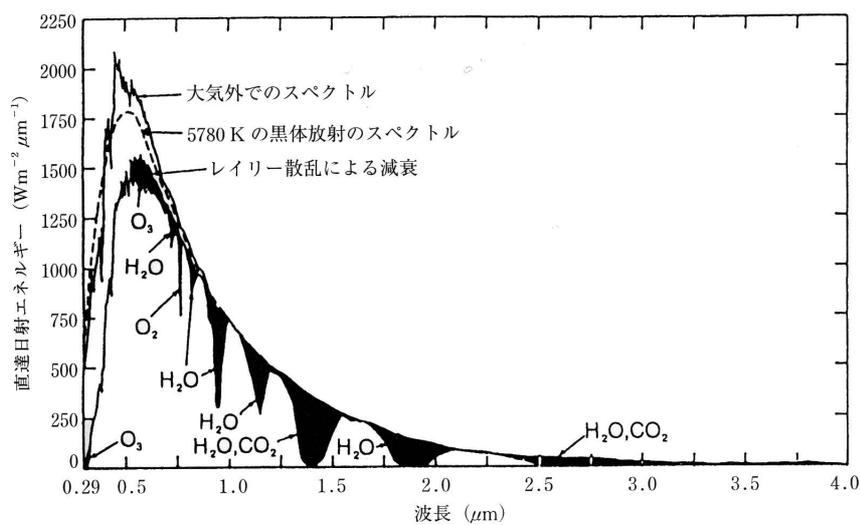


図 1.1: 晴天時の大気外および地表面における直達太陽放射のスペクトル (浅野正二, 2010, 図 1.3)

黒く塗りつぶされた部分が、地球大気中の気体分子による吸収を表す。

長やその強度は決まっている。これらには、量子力学に従った規則性が見られる。

本研究では、これらを表す式の導出を通して、気体分子の放射吸収による吸収線の形成について理解を深める。

第 2 章 気体分子による吸収線形成の概要

この章では、気体分子による吸収線形成の概要について説明する。吸収線とは、放射が気体分子に吸収され、特定の波数で放射強度が減少することである。吸収された放射の持つエネルギーと、気体分子の持つエネルギーの増加分 ΔE は一致する。これを式で表すと以下のようになる。

$$chk = \Delta E. \quad (2.1)$$

ただし c は光速、 h はプランク定数である。放射の吸収により増加する気体分子のエネルギーには、回転エネルギー、振動エネルギー、電子エネルギーの三種類がある。これらのエネルギーは離散的な値をとり、その値はエネルギー準位と呼ばれる。放射吸収によりエネルギー準位が変化することを遷移と呼ぶ。放射の持つエネルギーの大きさによって、どの遷移が起こるかは決まっている。大まかに言えば、可視領域より短い波長の放射は電子遷移、近赤外領域の放射は振動遷移、遠赤外より長い波長の放射は回転遷移を引き起こす。ただし、大きなエネルギー遷移にはより小さなエネルギー遷移も付随して起こる。例えば、電子遷移が起こるときには振動遷移と回転遷移も起こる。

第3章 回転遷移による吸収線

3.1 回転エネルギー準位の導出

回転遷移により吸収されるのは、遠赤外より波長の短い放射である。この吸収について考えるため、まず回転エネルギー準位の導出を行う。ここでは簡単のため二原子分子を考え、その原子間の距離は固定であるとする。このようなモデルは、二原子分子の剛体回転子モデルと呼ばれる。

回転エネルギー準位 E_r を導出する。それぞれの原子について、質量を m_1, m_2 、質量中心からの距離を r_1, r_2 、速度を v_1, v_2 とする (図 3.1 参照)。この時、質量中

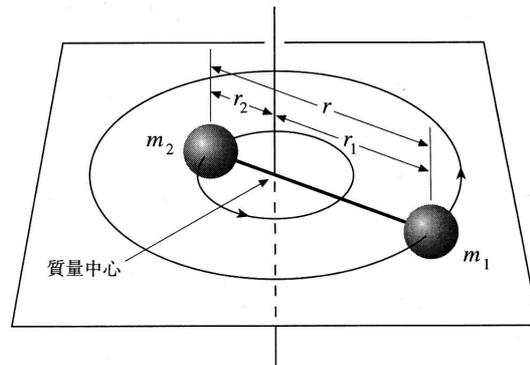


図 3.1: 質量中心の周りを回転する二つの質点 (McQuarrie, Simon, 1999, 図 5.9)

心の周りを回転する原子の持つ、運動エネルギーの合計は

$$K = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (3.1)$$

である。ここで I は慣性モーメントであり、これを变形すると

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \left\{ \frac{m_1 + m_2}{m_2} \left(\frac{m_2r}{m_1 + m_2} \right)^2 + \frac{m_1 + m_2}{m_1} \left(\frac{m_1r}{m_1 + m_2} \right)^2 \right\} = \mu r^2 \quad (3.2)$$

である。ただし μ は換算質量、 r は原子間の距離である。この式より、この二体問題は、質量 μ の物体が、半径 r で円運動している運動と等価であることがわかる。角運動量 L の定義より、

$$K = \frac{L^2}{2I} \quad (3.3)$$

である。ここで、量子力学の演算子へ変換すると、(3.3) は

$$\hat{K} = \frac{\hat{L}^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 \quad (3.4)$$

である。ここで座標系を極座標系に変更する。極座標系での ∇^2 は、 r が一定である場合

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (3.5)$$

と書ける。今回の場合、ポテンシャルエネルギーは存在しないため、ハミルトニアンは $\hat{H} = \hat{K}$ である。剛体回転子の波動関数を $Y(\theta, \phi)$ とすると、シュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}Y(\theta, \phi) = E_r Y(\theta, \phi) \quad (3.6)$$

であり、これに (3.4), (3.5) を適用すると

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2I} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} Y(\theta, \phi) = E_r Y(\theta, \phi) \quad (3.7)$$

ここで

$$\beta = \frac{8\pi^2IE_r}{\hbar^2} \quad (3.8)$$

とおき, (3.8) を整理すると

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0 \quad (3.9)$$

となる.

この偏微分方程式に変数分離法を用いて, β の条件を導出する. 波動関数 Y について

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3.10)$$

とする. これを (3.9) に代入し変数分離を行うと, 以下の二つの条件式が導かれる.

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m^2, \quad (3.11)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = m^2. \quad (3.12)$$

ここで m は定数である. (3.11) の解は単純に

$$\Phi = Ae^{im\phi} \quad (3.13)$$

である. ここで A はゼロでない定数である. (3.14) に周期境界条件 $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ を用いると

$$\begin{aligned} Ae^{im\phi} &= Ae^{im\phi+2\pi im} \\ e^{im\phi} (1 - e^{2\pi im}) &= 0 \\ e^{im\phi} (1 - 1^m) &= 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

となる. ただし, 最後の変形にはオイラーの定理を用いた. $e^{im\phi} \neq 0$ なので, (3.14) から

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.15)$$

となる. 次に (3.13) を変形する. まず $x = \cos \theta$ より

$$\frac{d}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dx} \quad (3.16)$$

である. これを (3.12) へ代入し, また $P(x) = \Theta(\theta)$ とすると

$$\begin{aligned} \sin \theta (-\sin \theta) \frac{d}{dx} \left\{ \sin \theta (-\sin \theta) \frac{dP}{dx} \right\} + (\beta \sin^2 \theta - m^2)P &= 0 \\ \sin^4 \theta \frac{d^2 P}{dx^2} + 2 \sin^3 \theta \cos \theta \frac{d\theta}{dx} \frac{dP}{dx} + (\beta \sin^2 \theta - m^2)P &= 0 \\ \sin^2 \theta \frac{d^2 P}{dx^2} + 2 \cos \theta \frac{dP}{dx} + \left(\beta - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P &= 0 \\ (1 - x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left(\beta - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) P &= 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

と変形される.

ここで簡単のため $m = 0$ とする^{*1}. 解 P が無限級数

$$P(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i \quad (3.18)$$

で表せるとし, これを (3.17) に代入すると

$$(1-x^2) \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^{i-2} i(i-1) + 2x \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^{i-1} i + \beta \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i = 0 \quad (3.19)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i x^{i-2} i(i-1) - \sum_{i=0}^{\infty} a_i \{i(i+1) - \beta\} x^i = 0$$

となる. これが常に成り立つためには,

$$a_{i+2}(i+2)(i+1) = a_i \{i(i+1) - \beta\}, \quad (3.20)$$

つまり

$$a_{i+2} = \frac{i(i+1) - \beta}{(i+2)(i+1)} a_i \quad (3.21)$$

が成り立たなければならない. さらに $x = \pm 1$ である場合に $P(x)$ が発散しないためには, (3.21) の分子がどこかでゼロとなれば良い. $i = J$ のとき分子がゼロになるとした場合

$$\beta = J(J+1) \quad (3.22)$$

となる. この J を量子数と呼ぶ. β の定義 (3.8) に代入して整理すると

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.23)$$

となる. これが回転エネルギー準位である.

^{*1}(3.17) をルジャンドル方程式といい, $m = 0$ の場合の解をルジャンドル多項式と呼ぶ. $m \neq 0$ の場合の解はルジャンドル陪関数と呼ばれる. McQuarrie, Simon, 1999 p.211 によれば, $m = 0$ に限らず β について同様の式が成り立つようだが, 導出はできていない. .

3.2 回転遷移による吸収線の特徴

エネルギー準位は選択則に従って遷移する。剛体回転子の回転遷移では次の選択則に従う。

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad (3.24)$$

この規則は、回転エネルギー準位の遷移が、隣接した準位間でのみ可能であることを示している^{*2}。これを (3.24) に代入すると、回転遷移による吸収線の波数 k は以下のようになる。

$$\begin{aligned} k &= \frac{\Delta E_r}{hc} \\ &= \frac{h}{8\pi^2 c I} \{(J+1)(J+2) - J(J+1)\} \\ &= 2B_0(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.25)$$

ここで $B_0 \equiv h/(8\pi^2 c I)$ は回転定数と呼ばれる。この式より、 J が 1 増えるごとに、波数 k は $2B_0$ ずつ増加することが分かる。これは、隣り合う量子数の吸収線が $2B_0$ の波数ごとに等波数間隔で表れることを意味している。

^{*2}剛体回転子が放射を吸収するためには、分子が永久双極子モーメントを持たなければならない。その条件から、量子数 J についての選択則が導かれる。導出については McQuarrie, Simon, 1999 p.267-269 を参照されたい。

3.3 回転遷移による吸収線の強度

回転遷移による吸収線の強度は、ボルツマン因子とエネルギー準位の多重度の積

$$(2J + 1) \exp\left(-\frac{hcB_0J(J + 1)}{k_B T}\right) \quad (3.26)$$

に比例する*3。ここで k_B はボルツマン定数である。この式に、一酸化炭素の場合の具体的な値を代入したものが次の図である。縦軸は相対的な吸収線の強度、横軸

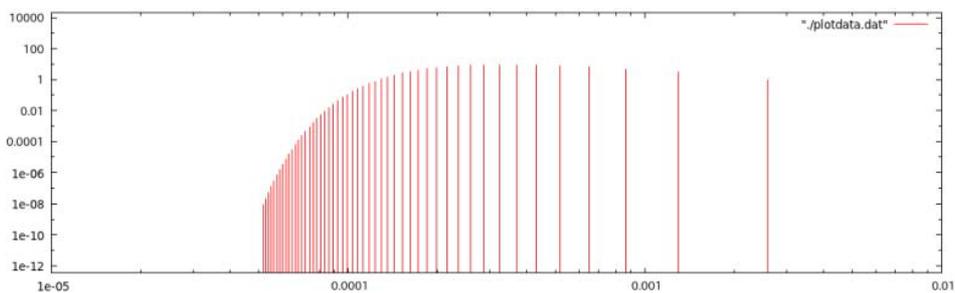


図 3.2: 一酸化炭素の回転遷移による吸収線の強度

は波長 (m) である。この図より、吸収線の強度は中間の J の値で最大となることが分かる。また、この図を吸収線スペクトルを表す図と重ねて比較したものが次の図である。図 3.3 を見ると、吸収の程度に多少の違いはあるものの、波数に対する

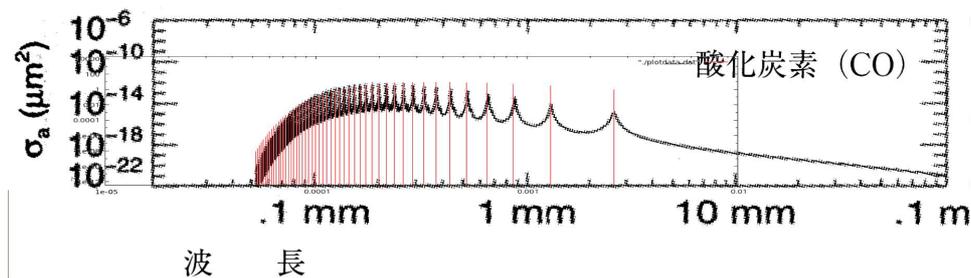


図 3.3: 計算によって再現された吸収スペクトル (浅野正二, 2010, 図 3.1) との比較

変化の傾向は表せていることが分かる。

*3浅野正二, 2010, p.65-66 を参照.

第4章 まとめ

本研究では、二原子分子が剛体回転子モデルで近似される場合の回転エネルギー準位を導出した。導出したエネルギー準位の式より、回転遷移による吸収線は一定の波数間隔で現れることが分かった。その強度は中間付近の波数で最大となることが分かった。

今後の課題として、まず導出できなかった部分の確認をしたい。また振動遷移、電子遷移による吸収線についても考察したい。さらに、これらの遷移による放射への影響が、実際の大気モデル中でどのように使われるのかについても考察したい。

謝辞

本研究に関して、指導教員である林祥介教授には研究内容の指針を示していただいた。また、岩山隆寛准教授には研究の題名などについて助言をいただいた。井谷優花氏には本論文の文章をチェックしていただいた。所属研究室の他のメンバーの方々からも多くの激励や助言をいただいた。これらの皆様に、心より感謝の意を表す。

参考文献

1. 浅野正二, 2010: 大気放射学の基礎, 朝倉書店, 56-83.
2. 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.