

分野	気体の分子運動と電磁放射
関連科学分野	気体の状態方程式、気体の分子運動論概説
関連環境問題	地球温暖化

1. 電磁波とは

電荷あるいはその流れである電流の存在する空間にはその影響を受ける「場」である電場ができます。電場が加速度運動することによって磁場が生じます。電場と磁場の運動は相互に影響しながら存在するため、これを総称して電磁場と呼ぶことがあります。

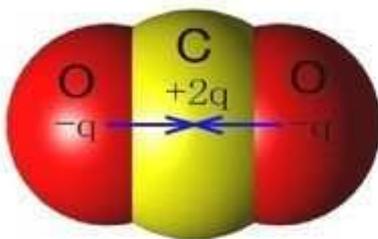
電場が加速度的に時間変動することによって生じる電磁場の変動が空間に伝搬していくのが電磁波です。

2. 気体分子の電気的な構造～極性分子と双極子モーメント

気体分子は電気的に中性ですが、分子の内部構造まで含めると空間的に電気的な偏りがある分子があります。一般に、分子内において+の電荷と-の電荷の重心が一致しない状態にある分子のことを極性分子と呼びます。

分子内において一対の+ q の電荷と- q の電荷の組みを電気双極子と呼び、この一対の電荷間の距離 r との積 qr を電気双極子モーメントあるいは単に双極子モーメントと呼びます。分子全体に対して双極子モーメントのベクトル和を求めた場合に非零になる場合、これを永久双極子モーメントを持つと言います。永久双極子モーメントを持つ分子は極性分子です。大気を構成する代表的な気体分子の例を考えてみます。

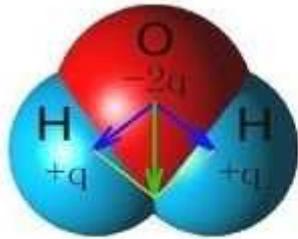
二酸化炭素 CO_2 は炭素原子 1 個と酸素原子 2 個で構成されています。



結合角度 180.0° 双極子モーメント 0

CO_2 は $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ が直線状に結合しています。双極子モーメントは同じ大きさで直線上で逆方向を向いているため、分子全体では双極子モーメントの和は零であり、無極性分子です。

水 H_2O は酸素原子 1 個と水素原子 2 個で構成されています。



結合角度 104.5° 双極子モーメント $1.85d$

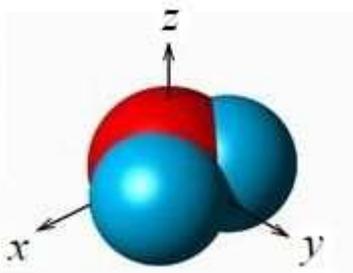
H_2O は $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ が 104.5° の角度で屈曲して結合しています。図に緑色のベクトルで示す $1.85d$ の永久双極子モーメントを持つ極性分子です。

3. 並進運動、回転運動と極性分子

分子運動のなかで剛体的な運動モード(分子内部の原子の相対的な位置関係が変化しない運動モード)には並進運動と回転運動があります。並進運動は等速直線運動なので、電磁波を放出しません。

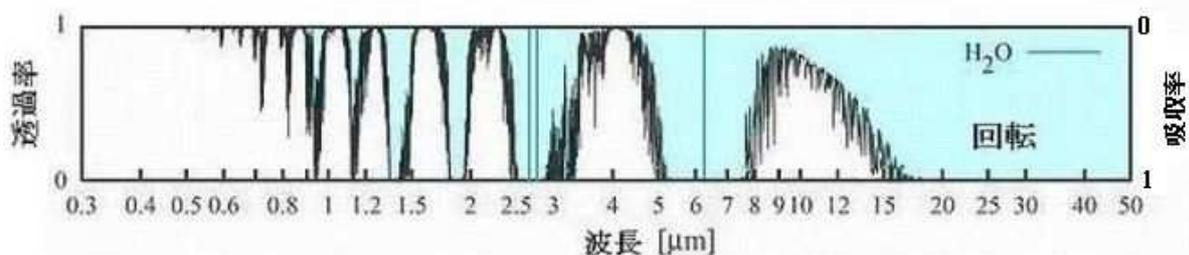
永久双極子モーメントを持つ極性分子が回転運動することによって電磁場が変動し回転運動の周波数に対応する電磁波を放出します。気体分子の回転運動に伴ってミリ波から遠赤外線が放出されます。

下層大気を構成する気体分子の中で主要な極性分子が H_2O です。



H_2O の永久双極子モーメントは上図の y 軸方向のベクトルです。その結果、 x 軸、 z 軸周りの回転運動によって電磁場の加速度運動が起こるために電磁波＝遠赤外線が放射されます。逆に、 H_2O 分子の存在する空間に回転運動に同期する電磁波があれば H_2O 分子はこれを吸収し、回転運動が励起されます。

気体分子による電磁波の放射・吸収は、気体分子が並進運動と同時にランダムに回転運動しているために等方的です。



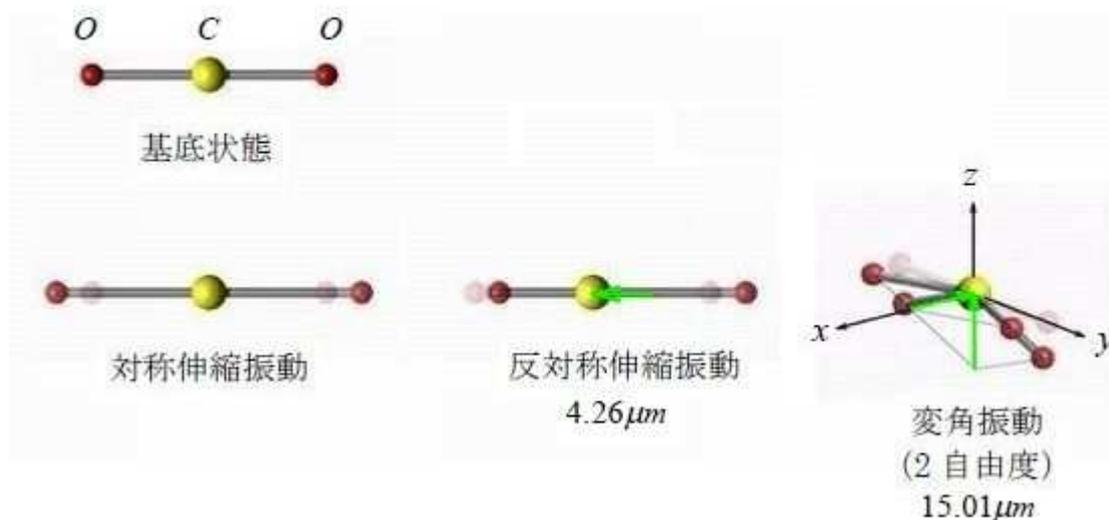
上図の水色で着色した部分は地球の下層大気に含まれる H_2O の電磁波の波長に対する吸収スペクトルです。15 μm 付近の帯域から長波長側の赤外線吸収スペクトルは H_2O の回転運動によるものです。

分子の回転運動も量子化されており、不連続なエネルギー準位を持っています。本来ならば回転に対する吸収スペクトルも各エネルギー準位に対する離散的な値を示すはずですが、しかし、回転準位間の差は小さく、しかも分子は空間中を高速で移動しているためにドップラー効果の影響などによって回転運動に伴う吸収スペクトルの波長帯域幅が広がり、隣接するエネルギー準位同士のスペクトルがつながり実質的には連続スペクトルになっています。

4. 振動と電磁波の放射

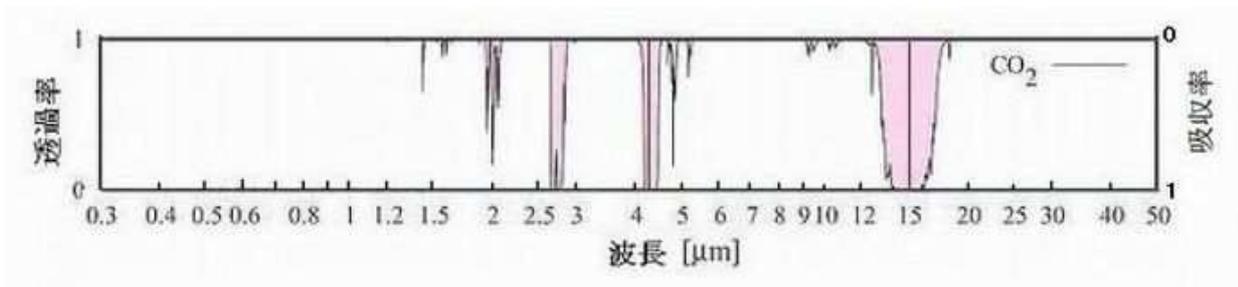
分子を構成する原子の分子内における相対的な位置関係の変動による運動が振動です。ここでは直線型の3原子分子である CO_2 と非直線型の3原子分子である H_2O について振動モードを見ておくことにします。

直線型の3原子分子である CO_2 の振動の自由度は $(3N - 5) = 4$ 自由度です。

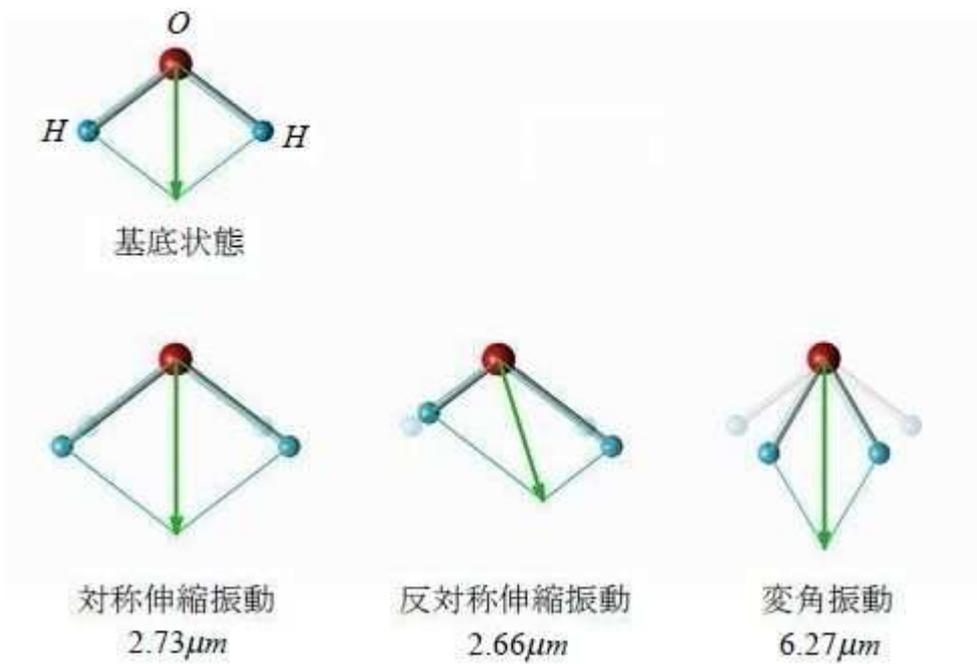


CO_2 の振動モードには、炭素原子を中心に左右対称に伸縮する対称伸縮振動と、左右反対称に伸縮する反対称伸縮振動、そして結合軸の角度が変化する変角振動の3つのモードがあります。変角振動については x - y 平面内における変角振動と y - z 平面内における変角振動の2自由度があります。この二つの変角振動は同じエネルギー準位、同じ振動数を持ちます(縮退)。

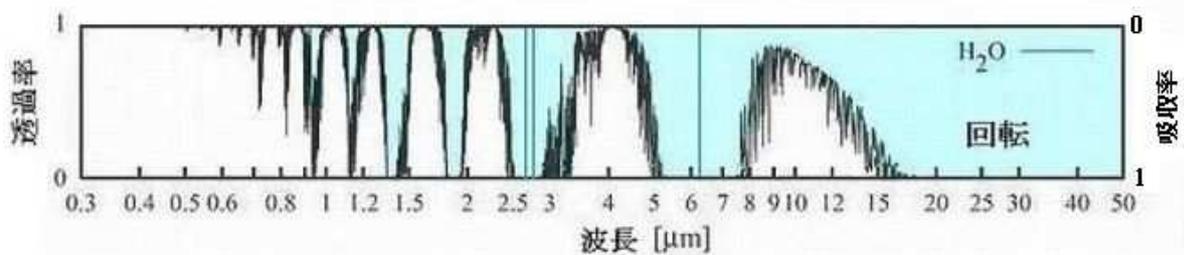
CO_2 の振動モードの内、**反対称伸縮振動モードと変角振動モードでは双極子モーメント(緑のベクトル)が加速的に変動するので振動数に対応する電磁波を放射・吸収します。** 反対称伸縮振動の基準振動では波長 4.62 μm 、変角振動の基準振動では波長 15.01 μm の赤外線を放射・吸収します。 CO_2 の電磁波に対する吸収スペクトルを示します。



非直線型の3原子分子である H_2O の振動の自由度は $(3N-6) = 3$ 自由度です。



H_2O の振動モードは、対称伸縮振動、反対称伸縮振動、変角振動の3つのモードがあります。すべての振動モードで双極子モーメントが加速度的に変動するために電磁波を放射・吸収します。対称伸縮振動の基準振動では波長 $2.73\mu\text{m}$ 、反対称伸縮振動の基準振動では波長 $2.66\mu\text{m}$ 、変角振動の基準振動では波長 $6.27\mu\text{m}$ の赤外線を放射・吸収します。 H_2O の電磁波に対する吸収スペクトルを再掲します。



参考:量子化、エネルギー準位

分子の内部構造に関わる運動は、古典的なニュートン力学の運動とは異なり、ある最小単位の値の整数倍の不連続な値を取ります。このように離散化されている状態を量子化されていると言い、その最小単位を量子と呼びます。不連続な状態に対応する離散的なエネルギーをエネルギー準位と呼びます。運動が異なるエネルギー準位に移ることを遷移と言います。

分子内部のエネルギー状態には、回転、振動、それに電子軌道の状態があります。

例えば電子軌道半径は連続的に変化することではなく、とびとびの半径を持って(量子化)おり、外側の軌道ほどエネルギー準位が高くなっています。

振動運動や回転運動も量子化されています。各運動のエネルギー準位間の遷移に必要なエネルギー量子の大きさには『回転<振動<電子』の関係があります。

一方、電磁波の持つエネルギーも光量子で表される離散的な値を取ります。

$$E = h\nu$$

ここに、 $h = 6.626 \times 10^{-34} (J/s)$: プランク定数,
 $\nu (m^{-1})$: 波数、 $1/\nu = \lambda (m)$: 波長

つまり、波数が大きいほど(波長が短いほど)光量子の値は大きくなります。

●回転スペクトル

回転準位間の遷移エネルギーは最も小さいく、極性分子の回転運動では、長波長側の赤外線を放射・吸収します。隣接するエネルギー準位の間隔が狭いために回転スペクトルは相互に干渉して包絡した連続スペクトルになります。

●振動スペクトル

振動分子が双極子モーメントを生じる場合、電磁波の放射・吸収が起こります。この性質を赤外活性と呼びます。吸収スペクトルは、励起状態の寿命の不確定性、ドップラー効果、分子衝突による干渉などの影響で線スペクトルとはならず幅を持ち、分布幅は圧力や温度等に依存します。

●電子スペクトル

分子の電子軌道配列が遷移する場合には大きなエネルギーが必要となります。電子スペクトルはエネルギーの高い紫外線領域にあります。