

授業コンテンツを担当教員に無断で他者に
配信することを固く禁じます。

光科学 1

第4回

東京理科大学先進工学部 マテリアル創成工学科
曾我 公平

1

第3回のまとめ

- ★物質界面では屈折、反射、散乱が起きる。
- ★物質内部では透過、光吸収、発光が起きる。

ついでに「絶対温度」は「平均運動エネルギー」に比例する。

2

第3回の課題

【課題 1】

空はなぜ青いか、夕焼けはなぜ赤いか、海はなぜ青いか、日本語の文章で説明しなさい。

【課題 2】

室温(300 K)付近の分子の平均の運動エネルギーを $k_B T$ と近似する。このとき、 $k_B T$ は何eVに相当するかを求め、それを半導体のバンドギャップエネルギー1 eVと比較しなさい。さらにそのエネルギーを持つ光子の波長を見積もりなさい。

【課題 3】

一枚あたり10%の光を吸収する厚さ5 mmの平板状の吸収体が3枚ある。これらの試料を3枚重ね、試料に垂直に光を照射する。光散乱や界面での反射が無視できるとして次の問いに答えよ。

- (1) 光が入射した際に、1枚目の吸収体は入射光の何%の光を吸収するか？
- (2) 光が入射した際に、2枚目の吸収体は入射光の何%の光を吸収するか？
- (3) 光が入射した際に、3枚目の吸収体は入射光の何%の光を吸収するか？

3

第3回の課題の解答

【課題 1】

空はなぜ青いか、夕焼けはなぜ赤いか、海はなぜ青いか、日本語の文章で説明しなさい。

4

第3回の課題の解答

【解】

直進してくる太陽光は白色である。周囲の空が不透明な青になるのは、光の方向がランダムになり、波長の4乗に反比例する大気のレイリー散乱によって着色するからである。波長の短い青色が強く見える。

一方夕焼けでは、太陽の直進光も赤く着色する。これは、白色光から、レイリー散乱によって青と緑の短波長の光が散乱されて失われ、残った長波長の赤色の光が見えるからである。したがって、見ているのは散乱光ではなく残った直進光なので赤く着色しているが透明である。

5

第3回の課題の解答

【解】のつづき

海や水の着色は不透明ではなく、青や緑に着色しながらも透明であるので、散乱が原因ではない。水には2960 nmに強い赤外吸収があり、その2倍音吸収は1480 nmに、4倍音吸収は740 nmに現れる。赤色の740 nmに中心を持つ吸収は緑の領域にまで裾を持つ。これが水の着色の原因である。4倍音吸収は非常に弱いので、数十cm以上の厚みがないと認識できない。浅ければ緑は吸収されないのでシアンに近いエメラルドグリーンだが、厚みが増すと緑も吸収されて青色になる。サンゴ礁で浅瀬がエメラルドグリーン、深いところが濃い青になるのはこのためである。

6

第3回の課題の解答

【課題 2】

室温(300 K)付近の分子の平均の運動エネルギーを $k_B T$ と近似する。このとき、 $k_B T$ は何eVに相当するかを求め、それを半導体のバンドギャップエネルギー1 eVと比較しなさい。さらにそのエネルギーを持つ光子の波長を見積もりなさい。

7



<https://ja.wikipedia.org/wiki/真性半導体>

8

第3回の課題の解答

【解】

室温の平均運動エネルギー

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$300 \text{ K} \times 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

→半導体のバンドギャップに相当

$$\frac{4.14 \times 10^{-21} \text{ J}}{1.60 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}}} = 0.0259 \text{ eV}$$

半導体バンドギャップの約1/40

9

真性キャリア密度 intrinsic carrier density

- フェルミ分布

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

- 真性キャリア密度

$$n_i = N_C \exp\left(\frac{E_i - E_C}{k_B T}\right) = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_i}{k_B T}\right) \cong \sqrt{N_C N_V} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right)$$

$$2k_B T @ 300 \text{ K} = 0.05 \text{ eV} \leftarrow \text{不純物準位}$$

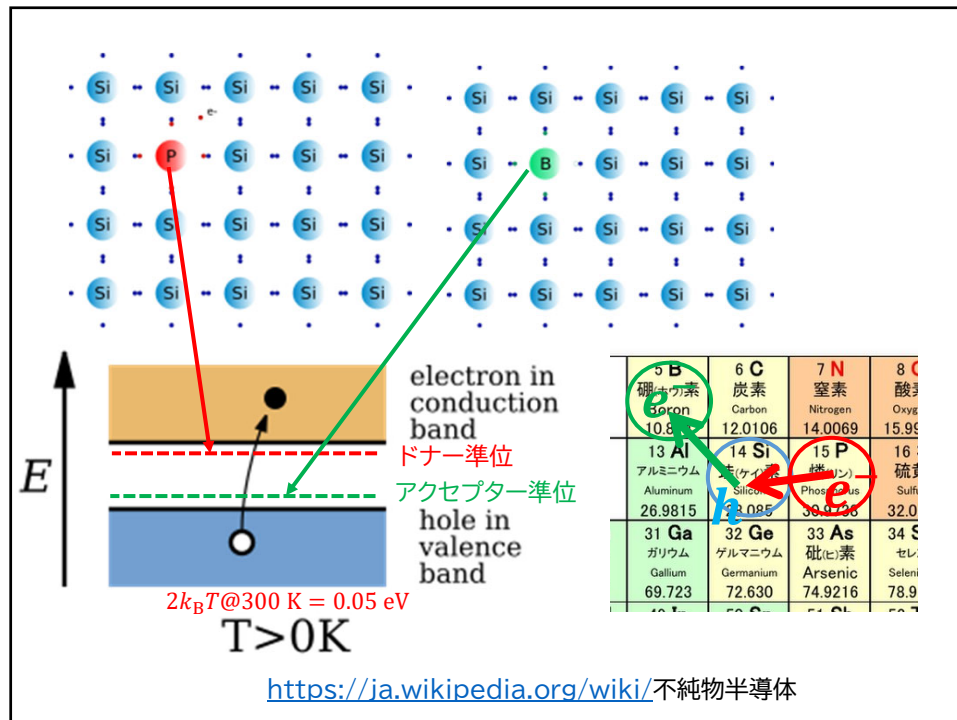
物質	$E_g(\text{eV})$	$n_i(\text{m}^{-3})$
Ge	0.67	2.5×10^{19}
Si	1.11	1.5×10^{16}
GaAs	1.43	1.8×10^{12}

Siの密度は

$$\begin{aligned} \frac{2.33 \text{ g}}{\text{cc}} &\rightarrow \frac{2.33 \text{ g/cc}}{28.1 \text{ g/mol}} = 0.0829 \frac{\text{mol}}{\text{cc}} \\ &= 0.0829 \frac{\text{mol}}{\text{cc}} \times \frac{10^6 \text{ cc}}{\text{m}^3} \\ &= 8.29 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \times 6.02 \times 10^{23} \frac{\text{個}}{\text{mol}} \\ &= 4.99 \times 10^{28} \frac{\text{個}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

3.0×10^{-13}

10



11

第3回の課題の解答

【課題 3】

一枚あたり10%の光を吸収する厚さ5 mmの平板状の吸収体が3枚ある。これらの試料を3枚重ね、試料に垂直に光を照射する。光散乱や界面での反射が無視できるとして次の問いに答えよ。

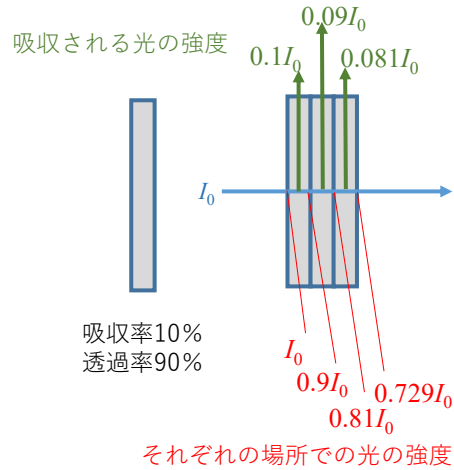
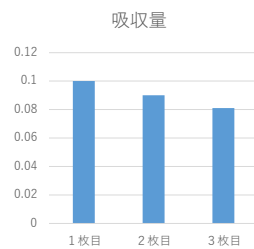
- (1) 光が入射した際に、1枚目の吸収体は入射光の何%の光を吸収するか？
- (2) 光が入射した際に、2枚目の吸収体は入射光の何%の光を吸収するか？
- (3) 光が入射した際に、3枚目の吸収体は入射光の何%の光を吸収するか？

12

第3回の課題の解答

【解】

- (1) 1枚目：10%
- (2) 2枚目：9.0%
- (3) 3枚目：8.1%



13

2. スペクトルの要素と強度

- spectrum 【名】《複》 spectra
 - 《物理》〔電磁波の〕スペクトル◆**波長による分布**。
 - 《物理》〔原子や素粒子の〕スペクトル◆**エネルギーなどによる分布**。
 - 《物理》スペクトル図
 - 《化学》〔試料の〕スペクトル◆**エネルギーを当てたときの応答の特徴**。
 - 《数学》〔線形代数の〕スペクトル
 - 〔政治勢力の〕分布、スペクトラム
 - 〔思想や活動などの〕範囲、領域◆通例、反対の立場の思想や活動は含まない。
 - The spectrum of visible colors is very narrow. : 視認できる色の範囲はとても狭い。
 - 〔抗生物質の〕薬効範囲

14

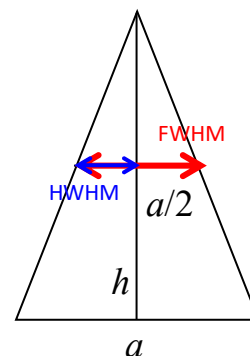
分光学 spectroscopy

- 物理的観測量の強度を周波数、エネルギー、時間などの関数として示すスペクトル (spectrum) を得ることで、対象物の定性・定量あるいは物性を調べる学問

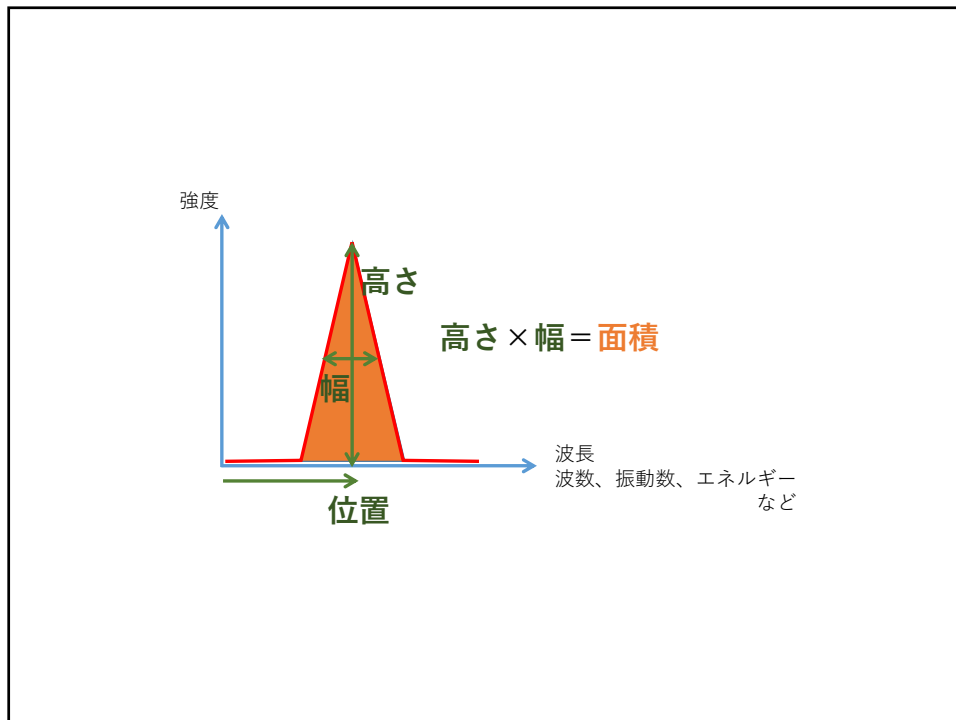
15

2 - 1. スペクトルの要素

- スペクトルの構成要素を還元して整理する
- スペクトルの要素は**位置**、**高さ**、**幅**である。
- **位置**：電磁波の共鳴振動数 \propto エネルギー、波数 $= 1 / \text{波長}$
 - 測定の都合から波長を横軸としたものが多いが波長はエネルギーと反比例
 - 物理において意味を持って決定されるのはエネルギー(特に量子力学)
- **幅**：分布の広さ
 - 半値半幅 HWHM: half width at half medium $a/4$
 - 半値全幅 FWHM: full width at half medium $a/2$



16



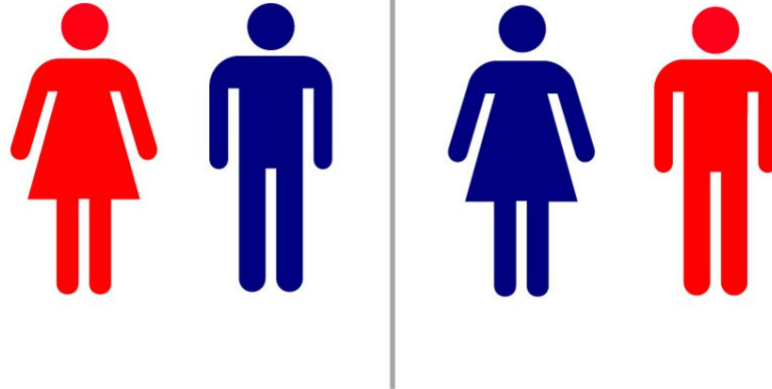
17

特徴量

- 機械学習と認識
- 大きさと形
- 色？

18

色



https://www.neomadesign.jp/toilet_sign_ux/

19

大きさと形

20

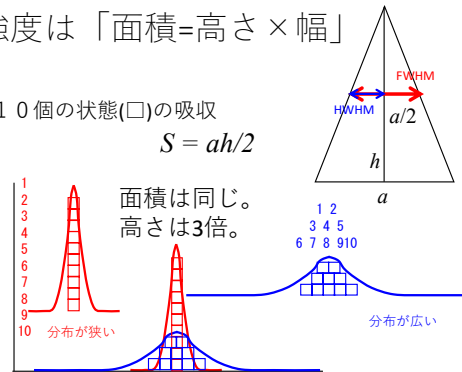
2-2. スペクトルの強度

- スペクトルの強度は**高さではなく面積で考える**。
- 同じ強度でも分布によって高さは異なる。

強度は「面積=高さ×幅」

- 10個の状態(□)の吸収

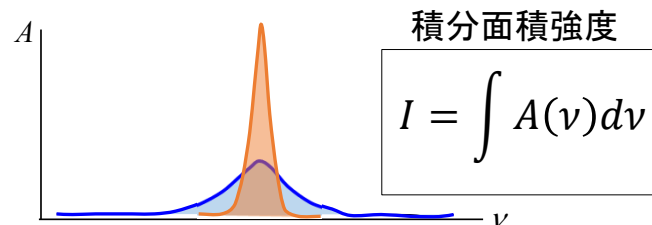
$$S = ah/2$$



21

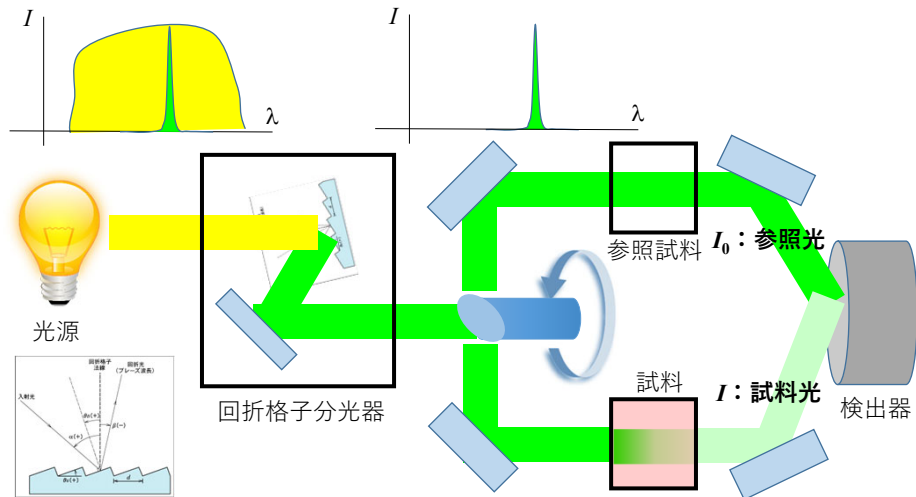
2-2. スペクトルの強度

- スペクトルの強度は**高さではなく面積で考える**。
- 同じ強度でも分布によって高さは異なる。



22

2 - 3. 光吸収スペクトルの強度 光吸収を測る分光光度計



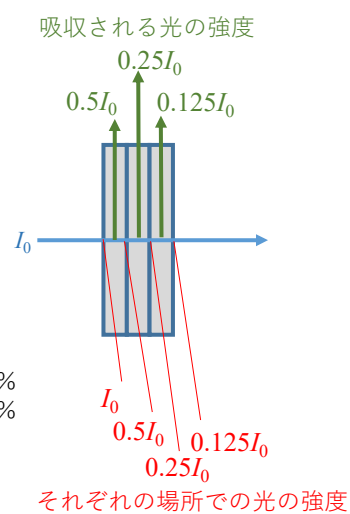
23

吸光度の概念

光の進行につれて光の強度も、
吸収される光の量も変化する
→微小距離 dx の進行について
考える

- dx の進行に対して α の割合
で吸収される(減少する)
- 吸収は、その場所での光の
強度 $I(x)$ に比例する
- $x = 0$ での光の強度を $I(0) = I_0$ とする

吸収率50%
透過率50%



24

吸光度の概念

光の進行につれて光の強度も、
吸収される光の量も変化する
→微小距離 dx の進行について
考える

● dx の進行に対して α の割合で
吸収される (減少する)

●吸収は、その場所での光の
強度 $I(x)$ に比例する

● $x = 0$ での光の強度を $I(0) = I_0$ とする

$$\begin{aligned} -dI &= \alpha I(x) dx \\ \frac{dI}{I(x)} &= -\alpha dx \quad (*) \\ I(x) &= I_0 \exp(-\alpha x) \\ \alpha x &= -\ln \left(\frac{I(x)}{I_0} \right) \end{aligned}$$

25

吸収係数

● αx は光が進行した距離 x に比
例する

● αx は試料の厚みに比例する

●光束の断面積を S とすると、
 $Sx = V$ は光束が通過した体積

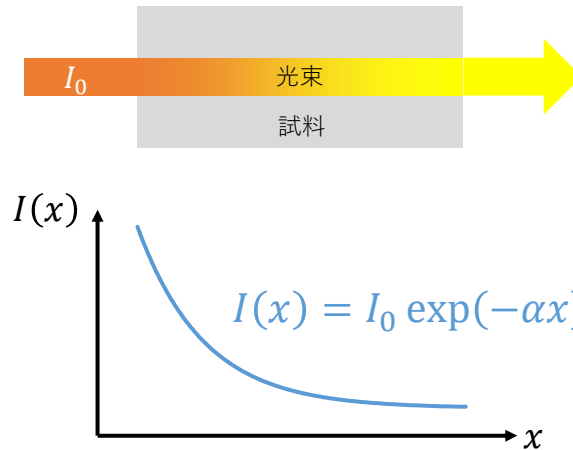
★ αx は光が通過した体積に比
例する

★ α [cm^{-1}]を 吸収係数と呼ぶ
absorption coefficient

$$\begin{aligned} -dI &= \alpha I(x) dx \\ \frac{dI}{I(x)} &= -\alpha dx \quad (*) \\ I(x) &= I_0 \exp(-\alpha x) \\ \alpha x &= -\ln \left(\frac{I(x)}{I_0} \right) \end{aligned}$$

26

試料中の光の強度の変化



27

吸光係数

- αx は光が進行した距離 x に比例する
- αx は試料の厚みに比例する
- 光束の断面積を S とすると、 $Sx = V$ は光束が通過した体積
- ★ αx は光が通過した体積に比例する
- ★ $\alpha x = -\log_{10} \left(\frac{I(x)}{I_0} \right)$ を **吸光度** absorbance と呼ぶ。
- ★ a [cm^{-1}] を **吸光係数** と呼ぶ。

$$-dI = \alpha I(x) dx$$

$$\frac{dI}{I(x)} = -\alpha dx \quad (*)$$
 この微分方程式は次の解も持つ。

$$I(x) = I_0 10^{-\alpha x} \quad (**)$$

$$\alpha x = -\log_{10} \left(\frac{I(x)}{I_0} \right)$$

28

吸収率、透過率、吸光度

$$\text{吸光度 } Abs. = ax = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

$$\text{透過率 } \%T = 100 \frac{I}{I_0}$$

$$\text{吸収率 } \%A = 100 \left(1 - \frac{I}{I_0} \right)$$

Abs.: バックグラウンド(ベースライン)を引き算して良い。

%T、%A：足し算や引き算は禁止！

$$\log(xy) = \log(x) + \log(y)$$

$$\log(x/y) = \log(x) - \log(y)$$

積と比の世界

対数

指数

和と差の世界

$$e^x e^y = e^{x+y}$$

$$e^x / e^y = e^{x-y}$$

29

モル吸光係数

吸収は光束が通過した**体積** V に含まれる
分子数 C に比例する

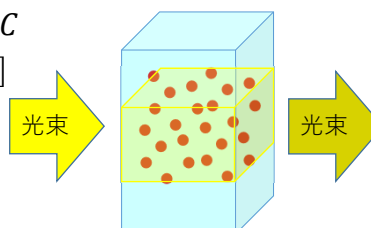
$$\text{光束の断面積を } S \text{ として } V = Sa$$

したがって a [cm^{-1}] は

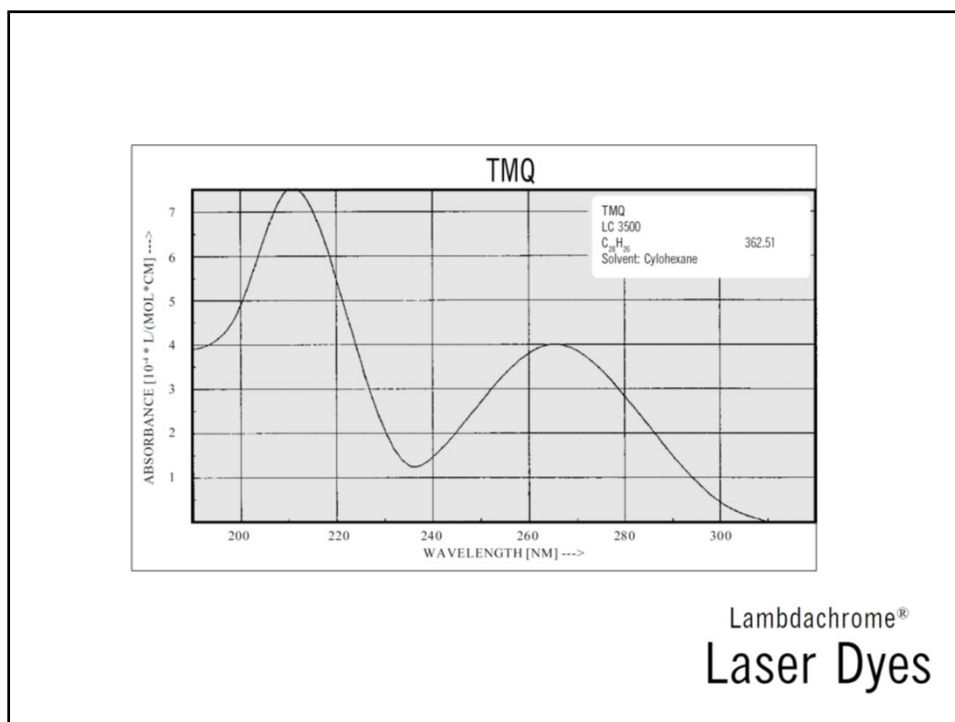
体積モル濃度 C [mol/L] に比例する

$$a = \kappa C$$

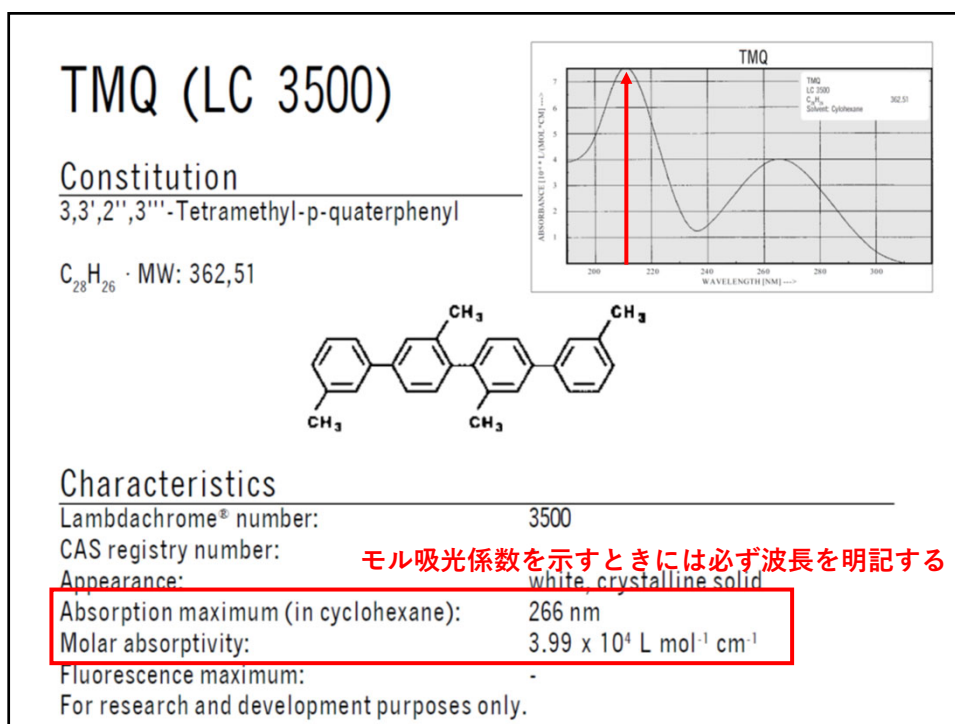
κ : **モル吸光係数** [$\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$]



30



31



32

モル吸光係数の使い方

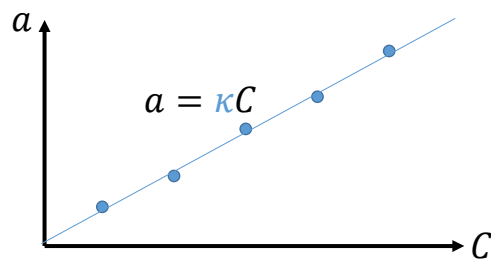
- モル吸光係数 $\kappa = 3.99 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ @266 nm
- 吸光度 absorbance \rightarrow 吸光係数 absorption coefficient
 - 光路長(1cmのセルならば1cm)で割る
- 吸光係数 \rightarrow モル濃度

$$\frac{\text{吸光係数 } a[\text{cm}^{-1}]}{\text{モル吸光係数 } \kappa [\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]} = \text{モル濃度 } C[\text{mol cm}^{-1}]$$

33

モル吸光係数を求めるには

- 様々な濃度で試料溶液を作製
- 濃度に対する吸光係数の傾きを求める



34

変数分離型の微分方程式

x だけを変数として含む

$$\frac{dy}{y} = a dx \rightarrow \int \frac{dy}{y} = a \int dx$$

y だけを変数として含む

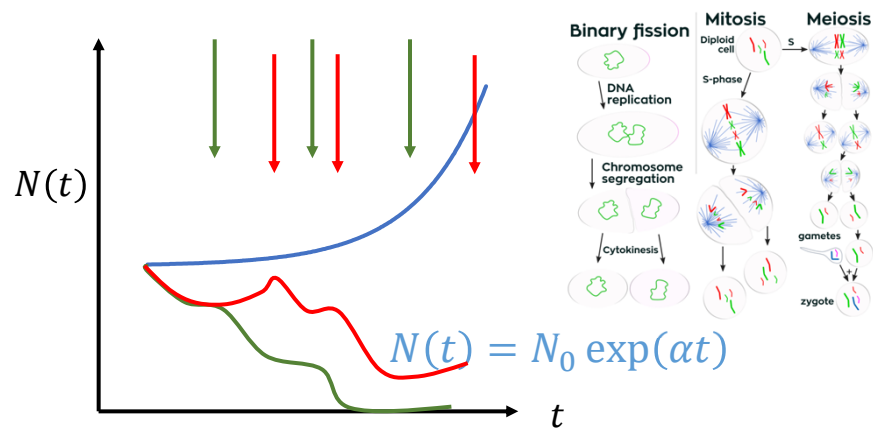
$$dy = ay dx$$

y の変化はその時、その場所etc.の y に比例して起こる

35

吸光係数と同様の概念で理解される現象

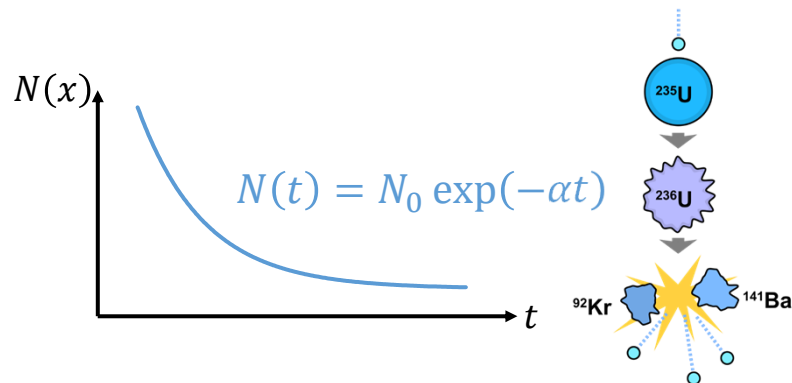
細胞分裂 $dN = \alpha N(t) dx, N(t) = N_0 \exp(\alpha t)$



36

吸光係数と同様の概念で理解される現象

原子核分裂 $dN = -\alpha N(t)dx, N(t) = N_0 \exp(-\alpha t)$



37

【例題】 吸光度と実験

光吸収を測定しようとする物質を含む試料を「**測定試料**」、他の条件は同じだが測定対象の物質のみを測定試料から除いた試料を「**参照試料**」という。

(1) ある測定で、400 nmにおいて1.000mmの厚さの測定試料の透過光強度を測定したところ200.0 mV、同じ厚さの参照試料の透過光については600.0 mVの出力が得られた。計測した光の強度が装置の電圧出力と比例するとしたとき、この試料の400 nmにおける吸収率、透過率、吸光度、吸光係数をそれぞれ求めなさい。

(2) 光路長が5.00 mmのセルに入ったある色素のエタノール溶液の吸光度が620 nmにおいて0.884であった。この波長でのモル吸光係数が $4.42 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるとして、エタノール中のこの色素の濃度を求めなさい。ただし、参照試料としてエタノールの入ったセルを用いるものとする。

38

(1) この実験では光の強度が装置の電圧出力が比例するので、参照光強度 $I_0 = 600.0$ に対し、試料光強度は $I = 200.0$ とすることができる。

$$\text{透過率(\%)} = \%T = \frac{I}{I_0} \times 100 = \frac{200.0}{600.0} = \underline{33.33\%}$$

$$\text{吸収率(\%)} = 100\% - \text{透過率(\%)} = 100.0\% - 33.33\% = \underline{66.67\%}$$

$$\begin{aligned} \text{吸光度 } ax &= -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10} \left(\frac{1}{3} \right) = \log_{10}(3) \\ &= 0.4771 \end{aligned}$$

試料の厚さ $x = 0.1000\text{cm}$ なので、

$$\text{吸光係数 } a = -\frac{\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)}{x} = \frac{0.4771}{0.1000 \text{ cm}} = \underline{4.771 \text{ cm}^{-1}}$$

39

(2) 光路長が 5.00 mm のセルに入ったある色素のエタノール溶液の吸光度が 620 nm において 0.884 であった。この波長でのモル吸光係数が $4.42 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるとして、エタノール中のこの色素の濃度を求めなさい。ただし、参照試料としてエタノールの入ったセルを用いるものとする。

$$\text{吸光度 } ax = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = 0.884 \text{ であり、試料厚 } x = 0.500 \text{ cm}$$

なので、吸光係数

$$a = -\frac{\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)}{x} = \frac{0.884}{0.500 \text{ cm}} = 1.768 \text{ cm}^{-1}$$

いま、モル吸光係数

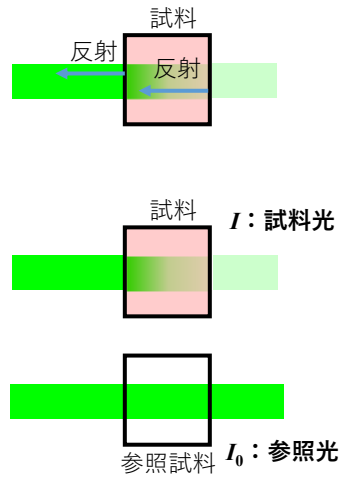
$$\kappa = \frac{a}{C} = 4.42 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

より、

$$C = \frac{a}{\kappa} = \frac{1.768 \text{ cm}^{-1}}{4.42 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 4.00 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

40

光損失 $\frac{I}{I_0}$ は反射も含んでいるが
参照試料を用いてキャンセルできる



41

選択則はスペクトルの縦軸の強さ

- 選択則はスペクトルの縦軸の強さを決める
 - さらに詳しくは「遷移速度」、「遷移強度」

$$f_{jg} = \frac{2m\omega_{jg} |\mathbf{M}_{jg}|^2}{3\hbar e^2}$$

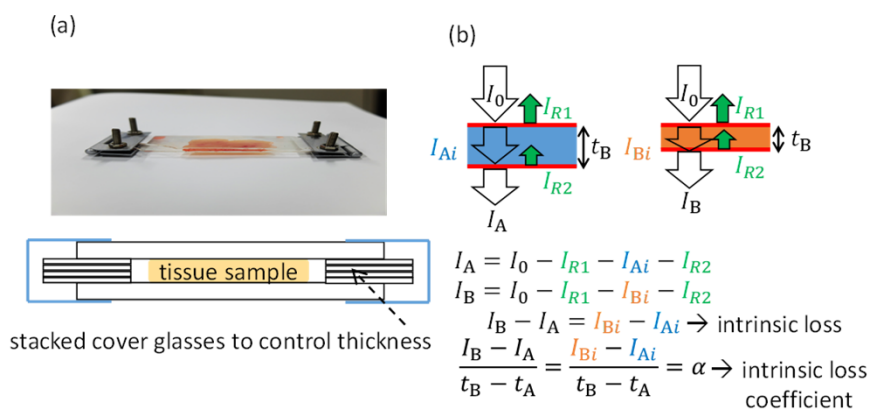
$$f_{mg} = \frac{V}{N_g} \frac{2c\epsilon_0 m}{\pi e^2} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha_{mg}(\omega) d\omega$$

42

生体組織の吸収を測る

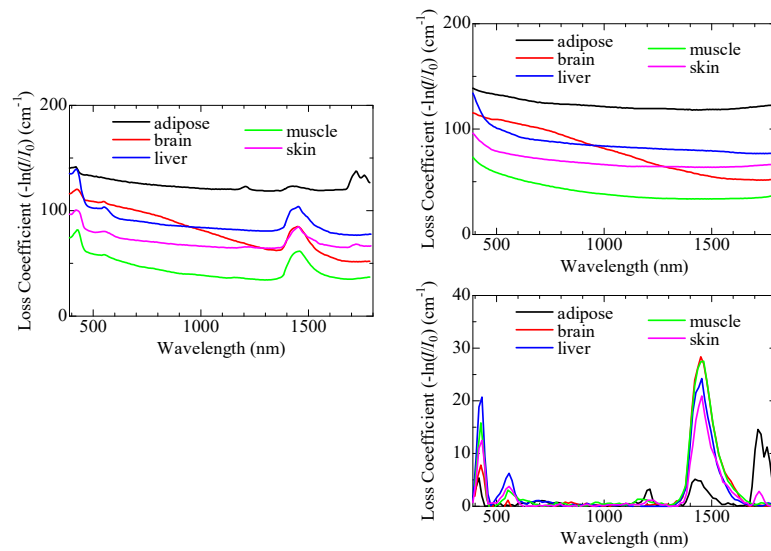
- 吸収と散乱が強すぎて、厚いと測れない
- 界面での反射の影響をどうするか

43



K. Soga, M. Uezawa, K. Okubo ed., "Transparency in Biology: Making the Invisible Visible," (Springer, 2021)

44



K. Soga, M. Uezawa, K. Okubo ed., "Transparency in Biology: Making the Invisible Visible," (Springer, 2021)

45

第4回のまとめ

- ★スペクトルの要素は位置、高さ、幅である。
- ★スペクトルの強度は高さではなく面積で考える。
- 吸光度、吸光係数、吸収係数の概念と定義
 - 吸光度 = 光が通った長さに比例 = 光が通った体積に比例
 - 吸光度 *Abs.* は積を和に変換する対数関数なので足し算引き算に意味がある (バックグラウンドやベースラインを引いてよい)
 - 透過率 %*T* は比なのでスペクトルの足し算引き算に意味がない
- モル吸光係数の概念と利用方法
 - モル吸光係数を求める
 - モル吸光係数を使って濃度を求める

46

第4回の課題

【課題1】吸収係数 α を吸光係数 a で表しなさい。

【課題2】吸光度 $Abs.$ を $\%T$ を用いて表しなさい。

【課題3】 $\%T$ を吸光度 $Abs.$ を用いて表しなさい。

【課題4】ある遷移金属イオンの濃度 $3.00 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ の水溶液の、650 nmにおける吸光度を、光路長1.00 cmのセルで測定したところ、1.50であった。650 nmにおける、この金属イオン水溶液のモル吸光係数を求めなさい。