

3P105

キャビティリングダウン分光法による酸素分子衝突誘起吸収の断面積の測定

(東工大院理工・群馬高専*)

○古井栄治・井田明・辻和秀*・赤井伸行・河合明雄・渋谷一彦

【序】衝突誘起吸収とは、衝突によってピコ秒オーダーの時間のみ衝突錯体を形成し、光吸収が可能となる現象である。現在の大气において、酸素の衝突誘起吸収による太陽光の吸収は 0.57 W/m^2 程度と見積もられている[1]。これは IPCC(気候変動における政府間パネル)の報告による CO_2 の放射強制力 1.66 W/m^2 と比較した場合、又、放射強制力 1 W/m^2 が 0.3°C 程度の温度変化に相当する事を考えると、無視できない大きさである。

今回研究対象とした衝突誘起吸収の遷移 $a^1\Delta_g(v=0) + a^1\Delta_g(v=0) \leftarrow [X^3\Sigma_g^-(v=0)]_2$ (以降(0,0)と略す)、 $a^1\Delta_g(v=1) + a^1\Delta_g(v=0) \leftarrow [X^3\Sigma_g^-(v=0)]_2$ (以降(1,0))の特徴は、衝突に関与する酸素 2 分子が 1 光子で 2 分子とも同時に励起されるという点にある。又、上記遷移における吸収断面積の大小は、単分子の Franck-Condon 因子では説明できず、振動励起を伴っている(1,0)遷移の方が大きな断面積の値を持つ。この特徴は酸素 1 分子のみが励起される赤外領域の衝突誘起吸収には見られず、2 分子同時励起の可視領域の光吸収メカニズムとの関連が予想される。本研究においてはこの特徴の解釈を目的とした。

【実験】実験はキャビティリングダウン分光法で行った。実験装置の概要を Fig.1 に示す。エキシマーレーザーにて色素レーザーをポンプし、波長掃引可能なレーザー光を得た。TEMモード間の干渉がスペクトルの定量性に悪影響を及ぼす為、この出力を空間フィルタに入射させて TEM₀₀ モードのみ切り出した。フィルタを通過したそのレーザー光をチャンバーと 1 対のミラー(中心波長 570 nm、620 nm 波長により適宜使い分けた)にて構成した光学共振器(物理長約 1m)へ入射し、多重反射させた。透過光を光電子増倍管にて検出し、そのリングダウン波形デジタルストレージオシロスコープで取り込み、パーソナルコンピュータにて解析した。測定対象は上述の(0,0)、(1,0)の 2 種類の遷移であり、 $15500\sim 18000 \text{ cm}^{-1}$ の領域を掃引することで両遷移のスペクトルを取得した。実効光路長は最長で 50km を得た。圧力は 0~160 Torr の間で変化させた。絶対波長の校正は、(0,0)遷移の波長領域にオーバーラップがある O_2 単分子の $b^1\Sigma_g^+(v=2) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v=0)$ 遷移を大気分子の吸収線データベース”HITRAN”を参照する事で行った。実験は全て室温で行った。

【結果と考察】得られたスペクトルを Fig.2 に示す。極めて弱い光吸収であるため、Rayleigh 散乱による光の消散が無視できなかったが、その消散量については計算によって差し引いてある。低波数側のピークが(0,0)、高波数側のピークが(1,0)の吸収である。各々の遷移の

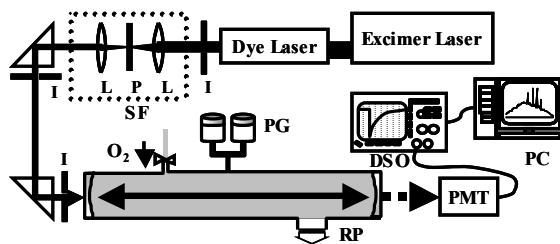


Fig. 1. 実験装置概要。L: レンズ, P: ピンホール, SF: 空間フィルタ, I: アイリス, PMT: 光電子増倍管, DSO: デジタルストレージオシロスコープ, PG: 圧力計, RP: ロータリーポンプ, PC: パーソナルコンピュータ

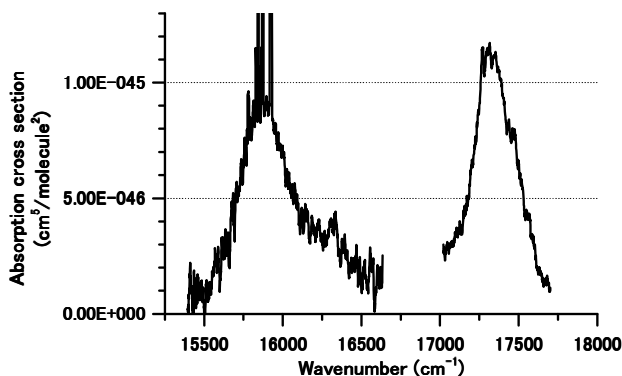


Fig. 2. 今回の実験によって得られた(0,0)(左)と(1,0)(右)のスペクトル。左の吸収の鋭いピークはO₂単分子の $b^1\Sigma_g^+(v=2) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v=0)$ 遷移のオーバーラップによるもの。

光吸収係数は分子数密度の 2 乗に比例した。この為、吸収断面積の次元は通常の次元と異なっている。15700cm⁻¹ 近傍の鋭いピークは単分子の吸収によるものである。従来の研究と同様に、(1,0)の吸収断面積の方が(0,0)のそれより大きいという結果を得た。今回測定した遷移の各種バンドパラメータを Table.1 に示す。ピークの吸収断面積はレーザーの波長を固定し、圧力条件を変化させる事で決定した。(0,0)の吸収断面積に関しては既に報告されている吸収断面積の値に比べてやや大きい値となった。(1,0)と(0,0)の吸収断面積の大小に関しては、酸素 2 分子の衝突錯体において光学許容となる遷移の数を考慮した場合の理論的解釈が与えられている[2]。これによれば、(1,0)と(0,0)の許容な遷移の数の比は 1.37:1 である。ピークの断面積で評価した場合、先行研究[3]での値は $11.0/7.2 \approx 1.53$ となるが、今回の実験では $11.5/8.01 \approx 1.44$ となり、理論値に近い比となった。しかし、半値幅について(0,0)に関しては文献値より 1 割程度ブロードな結果を得た。現在、(1,0)を含めたこれらのデータについて追加実験を行い、パラメータの再現性を確認中である。また、本発表では 2 分子同時励起のメカニズムについても合わせて発表する予定である。

Table1. (0,0),(1,0)のバンドパラメータ

	Temp. [K]	(0,0)			(1,0)		
		Peak wavenumber [cm ⁻¹]	Cross section at peak [cm ⁵ /molecule ²]	Width [cm ⁻¹]	Peak Wavenumber [cm ⁻¹]	Cross section at peak [cm ⁵ /molecule ²]	Width [cm ⁻¹]
Ref.3	296	15869(5)	7.2±0.23	368(5)	17320(5)	11.0±0.33	348(5)
This work	299	15876(2)	8.01±0.16	402(6)	17317(2)	11.5	327(5)

- [1] K. Pfeilsticker et al., *J. Atmos. Sci.*, **54**, 933 (1997)
 [2] V. Veyret et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3387 (1999), *ibid.* 3395
 [3] G. D. Greenblatt et al., *J. Geophys. Res.*, **95**(D11), 18577 (1990)