

## 4A06

### 衝突誘起光吸収による酸素二分子同時励起過程に関する解析モデルの構築

(東工大院理工) ○井田明, 古井栄治, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序論】大気中には窒素, 酸素, 二酸化炭素などの様々な分子があり, これら分子の分子錯体, 衝突錯体が多く存在する. このうち衝突錯体は, 分子同士が衝突した瞬間にのみ存在する錯体であり, 電子雲が歪むことにより多重に掛った禁制が解け, わずかながら光を吸収するようになる. この光遷移を衝突誘起吸収と呼ぶ. 最近我々は, 酸素の衝突錯体は太陽放射強度の強い可視光 (630 nm) を吸収し, 衝突中の酸素二分子が同時に電子励起することに注目し, この吸収バンドを使って一重項酸素の近赤外発光の観測に成功した.<sup>1)</sup>

この酸素の衝突錯体は, 過去に様々な条件下で光吸収断面積が測定されてきたが, 現象論的で, 今回我々が測定した高压領域 40-100 atm ではフィッティングが破綻する. そこで今回は, 広範囲の圧力領域 (0.04 ~ 100 atm) で酸素の光吸収断面積を測定した. 十分近傍にあって可視光吸収を誘起する衝突錯体が酸素単体と擬平衡にあると仮定したモデル Quasi-Equilibrium Model (QE モデル) を立て, そこでパラメータとして用いられた擬平衡定数 ( $K_{\text{P}}^{\ddagger}$ ) と衝突錯体の光吸収断面積 ( $\sigma_{\text{O}_2, \text{O}_2}^{\ddagger}$ ) を, 実験データを下に決定し, モデルの有効性を検証した.

【実験】酸素の衝突錯体の光吸収断面積は非常に小さいため, 0 ~ 1 atm の低压領域では, 高感度な吸収法である Cavity Ring-down 分光法で実験を行なった. この実験方法は真空チャンバーの両端に二枚の高反射率ミラーを装着し, その間でレーザー光を多重反射させることで長光路を作り出す手法である. これによりセル長 1.06 m で 10 km オーダーの実効光路長を得た. 光源は Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーを用い, 615 ~ 650 nm の光をチャンバー内に導入した. 高反射率ミラーからの漏れ光の強度を光電子増倍管で測定し, 強度の時間変化をオシロスコープで積算した. 漏れ光の初期強度の単一指数関数での減衰から, リングダウンタイムを求めた. 真空チャンバー中の酸素圧力を変化させ, それぞれの光の損失を計測し, 文献の値から計算した Rayleigh 散乱による損失を差し引くことで, 真の光吸収量を求めた.

また, 高压領域においては 100 atm まで耐え得る長さ 1 m の高压セルを用い, 約 40 ~ 100 atm の圧力領域における酸素の光吸収量の測定を行った.

【結果と考察】 Fig. 1 には, 0 ~ 0.3 atm の圧力領域条件で 630 nm の酸素の光吸収量を測定した結果を示した. 縦軸は酸素の光吸収量, 横軸は酸素の全圧から見積もった分子数密度である.

$$\text{Light absorption} = \sigma_{\text{O}_2} (n_{\text{O}_2})^2 \quad (1)$$

従来の解析式 (1) に従って酸素の衝突誘起吸収の光吸収断面積  $\sigma_{\text{O}_2}$  を求めたところ,  $8.1 (10^{-46} \text{ cm}^5 \text{ molecule}^{-2})$  という結果が得られた. 文献値<sup>2, 3)</sup>では, 1 および 55 atm 以下の圧力条件で, それぞれ 7.55 および  $7.1 (10^{-46} \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{molecule}^{-2})$  であり, 測定圧の領域が高いほど断

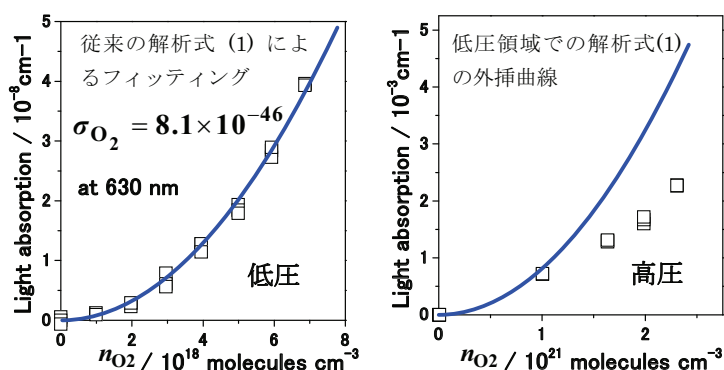


Fig.1 酸素衝突誘起吸収の分子数密度依存性

面積が小さくなる傾向が明らかとなった。さらに、Fig.1 右図に示す通り  $\sigma_{O_2}$  値をこれまで測定されていない 100 atm 領域まで外挿すると、明らかに実験値から外れる。このため、酸素の光吸収量を正確に見積もるためのモデルを立てた (Fig.2 参照)。衝突誘起吸収を起こす互いに十分近傍にある酸素分子のペア ( $O_2:O_2$ ) と衝突誘起吸収を起こさない単分子 ( $O_2$ ) 間に擬平衡を仮定し、擬平衡定数と擬衝突錯体の光吸収断面積を変数として、縦軸を単位長さ当りの光吸収量、横軸を酸素の圧力としたときの関数を導くと、以下の (2) 及び (3) 式が導かれる。

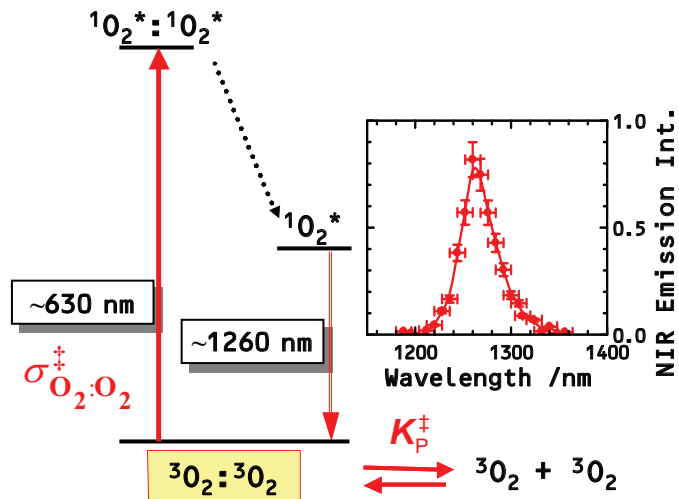


Fig.2 酸素の光吸収と発光スキーム

$$\text{Light absorption} = \sigma_{O_2:O_2}^{\ddagger} n_{O_2:O_2}^{\ddagger} \quad (2)$$

$$n_{O_2:O_2}^{\ddagger} = \frac{\alpha}{8} \left( 4P + K_P^{\ddagger} - \sqrt{8K_P^{\ddagger} \cdot P + (K_P^{\ddagger})^2} \right) \quad (3)$$

このとき、 $n_{O_2:O_2}^{\ddagger}$  は衝突錯体として光を吸収している酸素分子の分子数密度、 $P$  (atm) は全圧、 $K_P^{\ddagger}$  (atm) は酸素の単体と衝突錯体間の擬平衡定数、 $\sigma_{O_2:O_2}^{\ddagger}$  ( $cm^2 \cdot molecule^{-1}$ ) は擬衝突錯体の光吸収断面積、 $\alpha$  は温度 298 (K) のときの分子数密度と圧力を変換する係数である。(2) 式でフィッティングした結果を Fig.3 に示す。縦軸は酸素の光吸収量、横軸は酸素の全圧の2乗である。今回の実験で得られた結果のフィッティング曲線と従来の解析方法による文献値を比較している。従来の解析法を低圧領域でフィッティングし、高圧領域に外挿すると著しく実験データから外れるのに対し、 $K_P^{\ddagger}$  は 350 (atm)、 $\sigma_{O_2:O_2}^{\ddagger}$  は  $7.9 \pm 0.1 (10^{-24} \cdot cm^2 \cdot molecule^{-1})$  を用いた OE モデルでは、0.4 ~ 90 atm の広い圧力範囲での衝突誘起光吸収を説明できることが明らかになった。

- 1) E. Furui et al., *Chem. Phys. Lett.*, **471**, 45 (2009)
- 2) G. D. Greenblatt et al., *J. Geophys. Res.*, **95**, 18577 (1990)
- 3) H. Naus and W. Ubachs, *Appl. Opt.*, **38**, 3423 (1999)

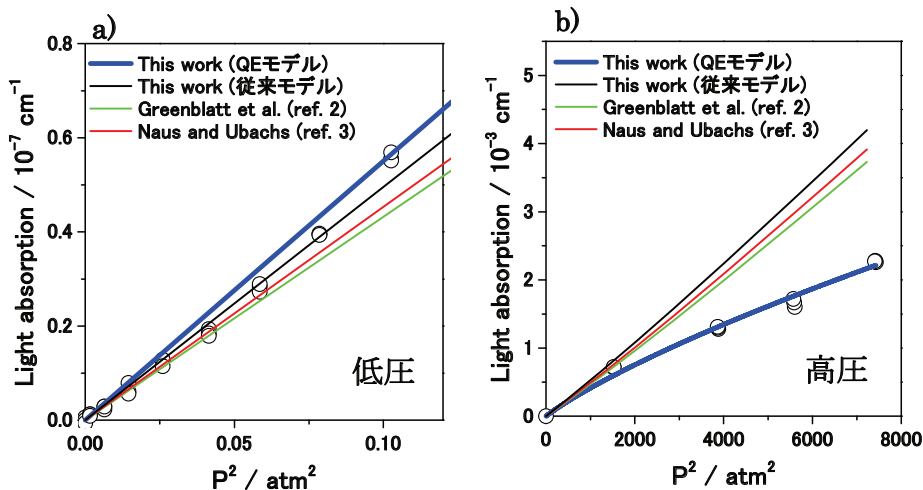


Fig.3 a) 低圧領域と b) 高圧領域における酸素光吸収量の圧力依存性