

キャビティリングダウン分光法を用いた

酸素分子の $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移付近の吸収スペクトル測定

(東京工業大学) ○柏原航, 東海林敦士, 河合明雄

Absorption spectra of oxygen molecule around $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ transition
as studied by cavity ring-down spectroscopy

(Tokyo Institute of Technology) ○Wataru Kashihara, Shoji Atushi, Akio Kawai

【序言】 酸素分子の最低電子励起状態 $a^1\Delta_g$ や第二励起状態 $b^1\Sigma_g^+$ は一重項酸素と呼ばれ活性酸素の一種である。酸素の基底状態 $X^3\Sigma_g^-$ から一重項酸素($a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$)への遷移は、電子遷移の選択則により禁制である。しかし、酸素の可視・近赤外吸収スペクトルには、これらの遷移に由来する微弱な吸収帯が多数存在する。これらのうち $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移は、磁気双極子による遷移であることが理論的に提唱されている。この遷移の中で A-band ($v'=0 \leftarrow v''=0$)、B-band ($v'=1 \leftarrow v''=0$) については多数の高感度・高分解能の測定が報告されており、大気環境測定に応用されている^[1]。しかし、630 nm 付近に存在する γ -band ($v'=2 \leftarrow v''=0$) は、A-band, B-band の強度よりも小さく報告例も少ない。そこで、本研究では高感度なキャビティリングダウン分光装置により γ -band を詳細に測定し、振動バンド強度を正確に決定した。これにより、一重項酸素の電子禁制遷移の理解を目指す。

【実験】 実験は Fig.1 のキャビティリングダウン吸収分光装置を製作して行った。真空チャンバーの両端の2枚の高反射率ミラー(反射率: 99.997% at 630 nm)によりレーザー光が多重反射する。これにより長さ 0.9 m のセル長で、最長 30 km の実効光路長を実現した。光源として色素レーザー(Nd:YAG レーザーの 532 nm ポンプ, 色素は LC6500)を用いた。凸レンズとピンホールにより単一モードのみに選別されたレーザーをキャビティに入射した。ミラーからの透過光を光電子増倍管で検出し、そのリングダウン波形をデジタルオシロスコープで取り込んだ。

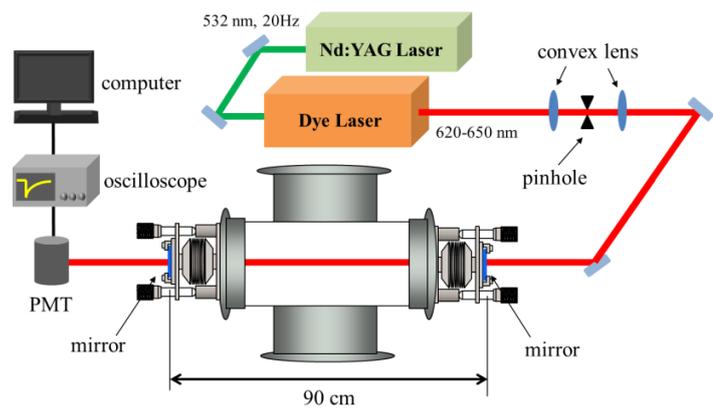


Fig.1 キャビティリングダウン吸収分光装置

【結果と考察】 Fig.2 は酸素 0.5 atm、室温条件で観測した γ -band の吸収スペクトルである。回転線まで分離されたスペクトルについて $^P P$ 枝, $^P Q$ 枝, $^R Q$ 枝, $^R R$ 枝の帰属を行った。回転線の積分強度 I_{abs} は、酸素の分圧 n_{O_2} に比例し以下の式で与えられる。

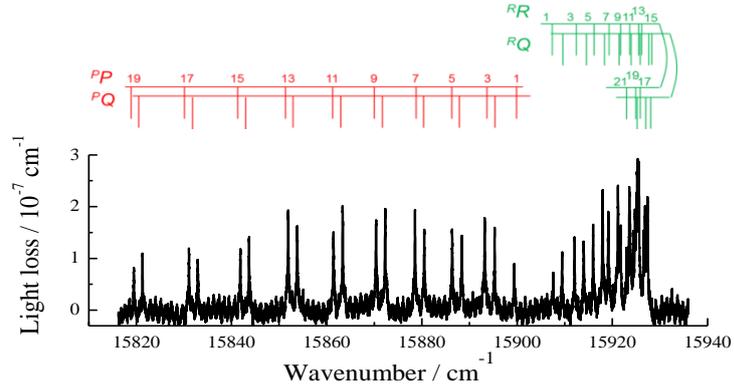


Fig.2 酸素 γ -band の吸収スペクトル

$$I_{abs} = \int \alpha(\nu) d\nu = S(J'v' \leftarrow J''v'') n_{O_2} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha(\nu)$ は波数 ν に依存する吸収量、(1)式の比例定数 $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ は回転線の強度である。本実験条件で酸素の回転線の線幅 ($< 0.05 \text{ cm}^{-1}$) は、レーザーのバンド幅 (0.15 cm^{-1}) に比べて小さい。そのため、積分強度 I_{abs} の値を詳細に決定するため、得られたデータからレーザーのバンド幅の影響を取り除く解析を行った。各回転線について、0.5 atm 以下で積分強度 I_{abs} を算出し、(1)式を用いて $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ を決定した。また、 $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ は、以下の式で表される。

$$S(J'v' \leftarrow J''v'') = S(v' \leftarrow v'') S(J' \leftarrow J'') \quad (2)$$

$$S(J' \leftarrow J'') = \left(\frac{i_{J'}}{Q} \right) \exp\left(-\frac{F_i hc}{kT} \right) \quad (3)$$

ここで、 $S(v' \leftarrow v'')$ は振動バンド強度、 $i_{J'}$ は Hönl-London 因子、 Q は分子分配関数、 F_i は基底状態のエネルギーである^[2]。Fig.3 は、実験で得られた $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ を(3)式で計算した $S(J' \leftarrow J'')$ に対してプロットしたものである。グラフの傾きから P 枝と R 枝において、 $S(v' \leftarrow v'')$ の値をそれぞれ $(23 \pm 11) \times 10^{-27} \text{ cm molecule}^{-1}$ 、 $(24 \pm 1) \times 10^{-27} \text{ cm molecule}^{-1}$ と決定した。 γ -band 全体の $S(v' \leftarrow v'')$ は、これらの和で表され、 $(48 \pm 2) \times 10^{-27} \text{ cm molecule}^{-1}$ と決定した。この値は過去に報告されたものとよく一致した^[2]。本研究では、室温において酸素 γ -band の $S(v' \leftarrow v'')$ の値を 0.5 atm 以下の圧力条件で初めて決定した。また、過去の報告に比べて、より多くの回転線を用いて解析を行うことで、信頼度の高い値を決定した。

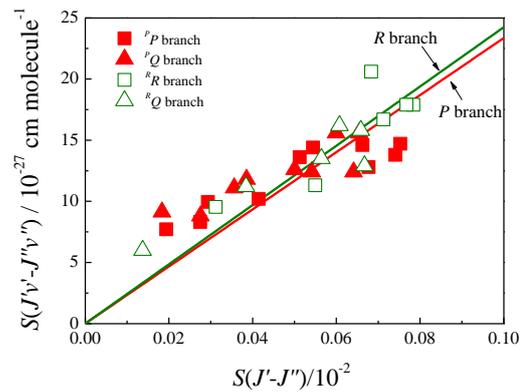


Fig.3 $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ vs. $S(J' \leftarrow J'')$ プロット

討論会では、磁気双極子遷移による理論的振動子強度と実験値を比較し、 $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移について議論をする。

[1] D.M. O'Brien, S.A. English, G. Da Costa, *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 14 (1997) 105.

[2] M.A Melieres, M. Chenevier, F. Stoeckel, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 33 (1985) 337.