

## 酸素分子の可視領域の衝突誘起吸収バンドにおける高感度分光

(東京工業大学) ○柏原航, 東海林敦士, 河合明雄

### Collision-induced absorption of oxygen molecule at visible region bands as studied by high sensitive laser spectroscopy

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

**【序言】** 等核 2 原子分子である酸素分子は、1 分子では可視領域での遷移が禁制である。しかし、2 分子の衝突によって可視領域に吸収が観測される。このような吸収は衝突誘起吸収と呼ばれる。衝突誘起吸収は分子同士の衝突による電子雲の乱れによって遷移モーメントが誘起され、分子が光を吸収する現象である。酸素 2 分子が衝突することで、2 分子が同時に励起する衝突誘起吸収は、紫外から近赤外領域にかけて広範囲に観測されている[1]。

酸素 2 分子の衝突誘起吸収の吸収断面積は非常に小さい。しかし、酸素は大気組成の約 20% を占めるため、地球大気の放射伝達過程の計算において、酸素の衝突誘起吸収を無視することはできない。そのため衝突誘起吸収による光の吸収量は、大気の放射収支を見積もる上で重要である。このような見積もりでは、吸収線形と温度の関係など衝突誘起吸収の線形に関する情報が必要だが、これまで線形に関する完成された理論はない。

本研究では、酸素 2 分子の衝突誘起吸収のスペクトルの線形を解析することを目的として、630 nm にピークを持つ酸素 2 分子の衝突誘起吸収を高感度分光法であるキャビティリングダウン吸収分光法を用いて測定した。吸収バンドは光学遷移  $a^1\Delta_g(v=0) + a^1\Delta_g(v=0) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v=0) + X^3\Sigma_g^-(v=0)$  と帰属されており、基底状態の酸素 2 分子が 1 光子で 2 分子同時に  $a$  状態の振動基底状態へ遷移する。得られたスペクトルに対し、衝突対モデルに基づいた線形解釈を試みる。

**【実験】** 実験は図 1 のキャビティリングダウン吸収分光装置により行った。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、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。

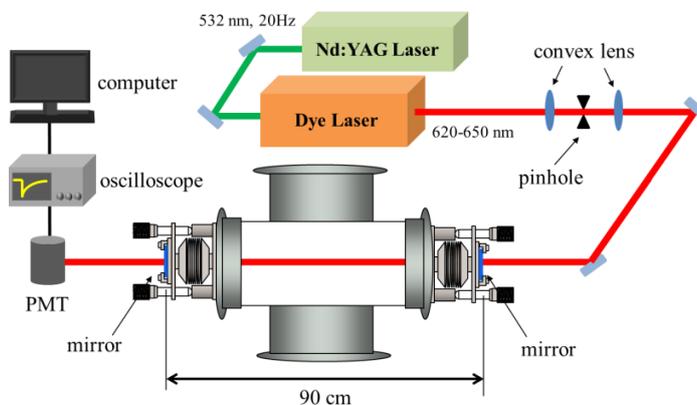


図 1 キャビティリングダウン吸収分光装置

【結果と考察】 図2は、室温において、酸素が大気圧条件に近い1気圧以下で観測された630 nmでの吸収量に対する酸素圧力依存性である。この吸収は極めて弱いため、レイリー散乱による光損失量が無視できない。そこで、測定結果からレイリー散乱による光損失量を差し引き、光吸収量を求めた。観測した光吸収は、その量が分子数密度の2乗に比例し、衝突誘起吸収であることが示された。測定結果より得られた吸収断面積は $(7.2 \pm 0.1) \times 10^{-46} \text{ cm}^5 \text{ molecule}^{-2}$ である。図3は室温、酸素1 atmの条件で得られた衝突誘起吸収の吸収バンドで、630 nmにピークがあることが分かる。また、衝突誘起吸収のスペクトル線形は、非常にブロードで、左右非対称であることが分かる。

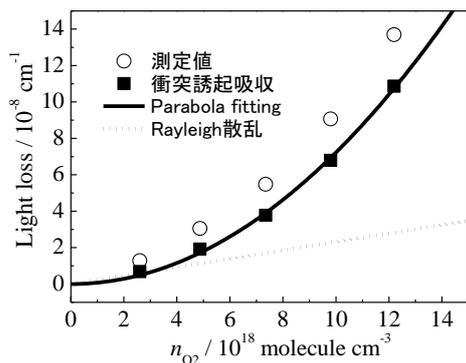


図2 光吸収量の酸素圧力依存性

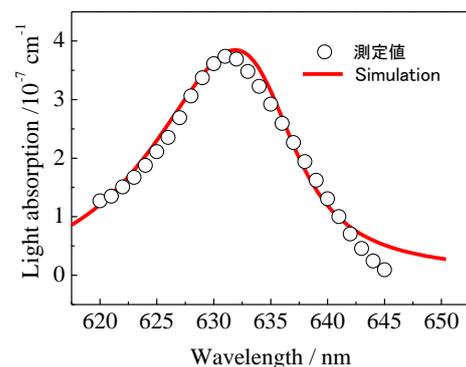


図3 酸素の衝突誘起吸収スペクトル

衝突誘起吸収は、酸素2分子が衝突錯体を形成しているときに起こる。分子間ポテンシャルの構造から、この衝突錯体には3種類の状態に区別することができる。

- (I) **結合状態** : 酸素2分子が明確な構造を持って結合している状態
- (II) **準安定状態** : 酸素2分子が遠心力の障壁にとらわれていて結合している状態
- (III) **自由状態** : 酸素2分子間に結合力が働いていない状態

Epifanov らの計算によれば、3種類の衝突錯体の存在比は温度により変化する。室温条件では結合状態が、ほとんど存在せず、準安定状態が30%、自由状態が70%の割合で存在している[2]。したがって、今回観測した衝突誘起吸収は、準安定状態と自由状態に由来していると考えられる。

スペクトルの線形を解析するにあたって、酸素2分子の衝突錯体のポテンシャルをレナード・ジョーンズ型で表した。室温において最も存在確率が高い自由状態間の遷移を仮定し、基底状態の熱分布と衝突錯体の寿命を考慮することでスペクトル線形を再現できた。

[1] S. Solomon, R.W. Portmann, R.W. Sanders, J.S. Daniel, *J. Geophys. Res.*, 103 (1998) 3847

[2] Epifanov, S. Yu, A. A. Vigasin, *Chem. Phys. Lett.*, 225 (1994) 537