

## 高圧条件下での酸素分子の**b-X**遷移に対する外部気体効果

<sup>1</sup>東工大院理工, <sup>2</sup>神奈川大学  
○柏原航<sup>1</sup>, 東海林敦士<sup>1</sup>, 河合明雄<sup>1,2</sup>

### Foreign gas effect on **b-X** transition of oxygen molecule under high pressure conditions

○Wataru Kashihara<sup>1</sup>, Atsushi Shoji<sup>1</sup>, Akio Kawai<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>*Tokyo Institute of Technology, Japan*  
<sup>2</sup>*Kanagawa University, Japan*

**【Abstract】** In this study, authors aim to understand foreign gas effect on A-band of oxygen that is optical forbidden  $b(v'=0)-X(v''=0)$  transition. To measure the absorption of weak A-band, a high pressure absorption spectroscopy system was constructed. Absorbance around A-band of  $O_2/M$  ( $=N_2, CO_2, SF_6, Ne, Ar, Kr, Xe$ ) gas mixture were larger than that of pure  $O_2$ . The enhancement mechanism by foreign gas was discussed from a view point of heavy atom effect. The presented mechanism enabled us to perform quantitative analysis on the enhancement by noble gases, which is a monoatomic molecule, as a foreign gas.

**【序】** $O_2$  は, 主な大気成分中で可視部に電子吸収帯をもつ唯一の分子である. しかし, その吸収帯強度は光学禁制遷移による微弱なものである. 例えば  $b-X$  遷移は,  $\Delta S=1, g \leftrightarrow g$ , であるため, 電気双極子遷移が二重に禁制である. しかし, 実際には  $O_2$  分子内でのスピン-軌道相互作用(SOC)により,  $X$  状態と  $b$  状態が混合し,  $O_2$  分子のもつスピン角運動量に起因する磁気双極子による弱い光吸収が観測される. このことは Minaev らによって理論的に計算されており, それを裏付ける実験結果も報告されている[1]. また,  $O_2$  分子と他分子が衝突することにより,  $b-X$  遷移の吸収が増大するという報告もされている. 例えば Long や Ogilby らにより, Br や I 原子を含む溶媒分子中で  $b-X$  遷移の吸収が増大したと報告されており, その原因は重原子効果によるものと示唆されている[2,3].

このように可視部に吸収帯をもつ  $b-X$  遷移が他分子と衝突錯体を形成して光吸収量が増加する過程は, 大気化学や分子科学的に興味深い現象であるといえる. しかし, これまでの研究では, 複雑な多体系の液相を対象にしていたこと, 衝突分子の構造が複雑であること, 定量的な結果が不十分であることから, 吸収増大の詳細なメカニズムの議論が困難であった. そこで本研究では, シンプルな環境である気相中で, 単原子分子である希ガスを主として  $O_2$  ガスと混合した気体試料を対象とし, 比較的吸収断面積の大きい 760 nm 付近に存在する A-band と呼ばれる  $b(v'=0)-X(v''=0)$  遷移の吸収スペクトルを高圧条件で測定した. 得られたスペクトルから光吸収増加量を定量し,  $O_2$  分子の光吸収における外部気体の影響を, 重原子効果の観点から検討した.

**【実験】** 気体試料を光路長 100 cm のステンレス製の高圧セルに封入し, 0 ~ 110 atm

の範囲で試料の圧力を変化させた。試料には、純度 99.9%以上の O<sub>2</sub> と、外部気体 M として N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, Ne, Ar, Kr, Xe を用いた。光源にはハロゲンランプを使用し、分光器 (StellarNet, EPP2000, 1.5 nm resolution) に通した後、CCD で検出して混合気体の吸収スペクトルを得た。

**【結果と考察】** Figure 1 に O<sub>2</sub>/Xe 混合系における各積分強度の O<sub>2</sub> 数密度依存性を示した。吸収増加量は、O<sub>2</sub> の数密度の二乗に比例していることがわかる。混合気体の吸収スペクトルの積分強度から O<sub>2</sub> の吸収スペクトルの積分強度  $S_{O_2}$  を差し引き、光吸収増加量  $S_{total} - S_{O_2}$  を以下の式(1)

$$S_{total} - S_{O_2} = S_{O_2/M} \frac{n(M)}{n(O_2)} \times \{n(O_2)\}^2 \quad (1)$$

でフィッティングした。ただし、 $n(O_2)$ ,  $n(M)$  はそれぞれ O<sub>2</sub>, 外部気体の数密度である。これより、外部気体がどれだけ O<sub>2</sub> の光吸収を増大させているかの指標となる  $S_{O_2/M}$  を決定した。

理論的考察によれば、*b* 状態の O<sub>2</sub> と外部気体分子の衝突錯体では、電荷移動状態の摂動で外部気体分子由来の SOC が作用し、O<sub>2</sub> の *X* 状態と *b* 状態の混合が起こる。外部分子が重原子をもてば、強い SOC でスピン禁制が解け、吸収が増大する。この効果を調べるため、単原子分子である希ガスのみを用いて解析した。SOC は陽子数 *Z* の 4 乗に比例し、希ガス原子に O<sub>2</sub> から入った電子の主量子数 *n* の 3 乗と、*b* 状態と電荷移動状態の間のエネルギー差  $\Delta E$  に反比例する。従って、 $S_{O_2/M}$  は  $Z^4/(n^3\Delta E)$  の二乗に比例すると考えられる。Figure 2 は  $S_{O_2/M}$  を  $Z^4/(n^3\Delta E)$  に対してプロットしたものであり、確かに  $S_{O_2/M}$  が  $Z^4/(n^3\Delta E)$  の二乗に比例していることが示された。

以上より、O<sub>2</sub> の *b*-*X* 遷移の光吸収量の増大は、外部気体の重原子効果によるものであることを実験的に確かめることに成功した。発表では、希ガス以外の外部気体による吸収量増大機構についても議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] Ritter et al. *J. Mol. Spectros.*, 121, 1 (1987)
- [2] Long et al. *J. Chem Phys.*, 59, 5729 (1973)
- [3] Ogilby et al. *J. Phys. Chem. A*, **120**, 42 (2016)

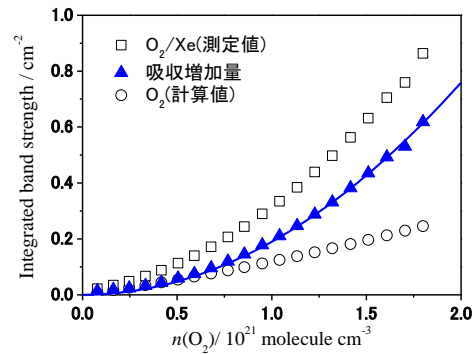


Figure 1 積分強度の O<sub>2</sub> 数密度依存性

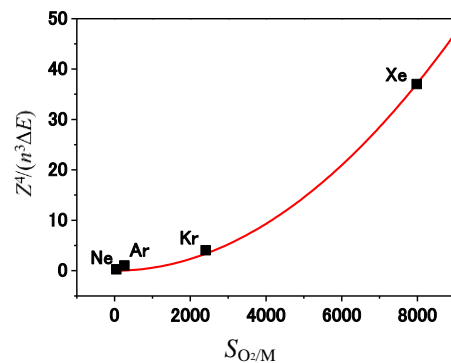


Figure 2  $S_{O_2/M}$  vs.  $Z^4/(n^3\Delta E)$  プロット