

酸素分子衝突誘起吸収の可視域でのキャビティリングダウン分光

(東工大院理工, 群馬高専*) 古井栄治, 園田剛文, 井田明, 河合明雄, 辻和秀*, 渋谷一彦

【序】 地球大気の放射収支の定量的理解には、大気を構成する分子についての物理化学的な研究が必要である。大気を構成する分子の1つとして酸素分子がある。極低温において酸素分子は van der Waals 錯体の2量体を形成し、明確な幾何構造を持つ。しかし、常温条件下においては、酸素2量体は2分子衝突による衝突錯体として存在する。この衝突錯体は光吸収を持つが、これは衝突によって双極子モーメントが誘起される衝突誘起吸収(Collision Induced Absorption: CIA)と呼ばれる現象による。このため明確な分子構造を持たず、それ故非常にブロードな吸収を持つ。酸素分子の衝突誘起吸収の場合、630nm 近傍に $[O_2 a(1g)_{v=0}]_2$ $[O_2 X(3g)_{v=0}]_2$ の2分子が同時に励起される吸収がある(図1)。衝突誘起吸収は弱い吸収であるため、その吸収断面積は高圧条件下からの内挿により求められている研究例が多く、実在大気条件下(~150Torr)での衝突誘起吸収の断面積の決定を行なった例は少ない。そこで本研究では、上記波長領域での酸素分子衝突誘起吸収の断面積を実在大気条件下で決定する事を目的とした。

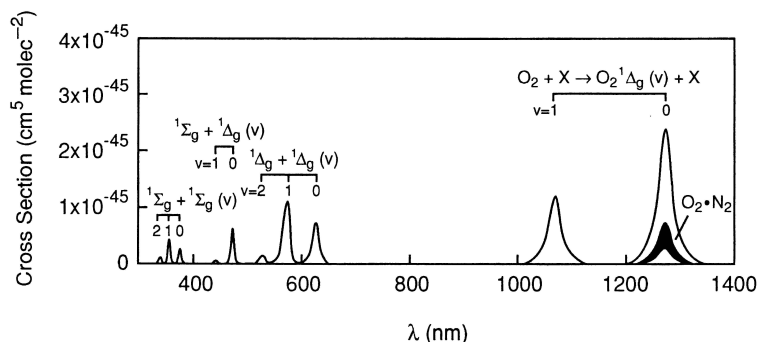
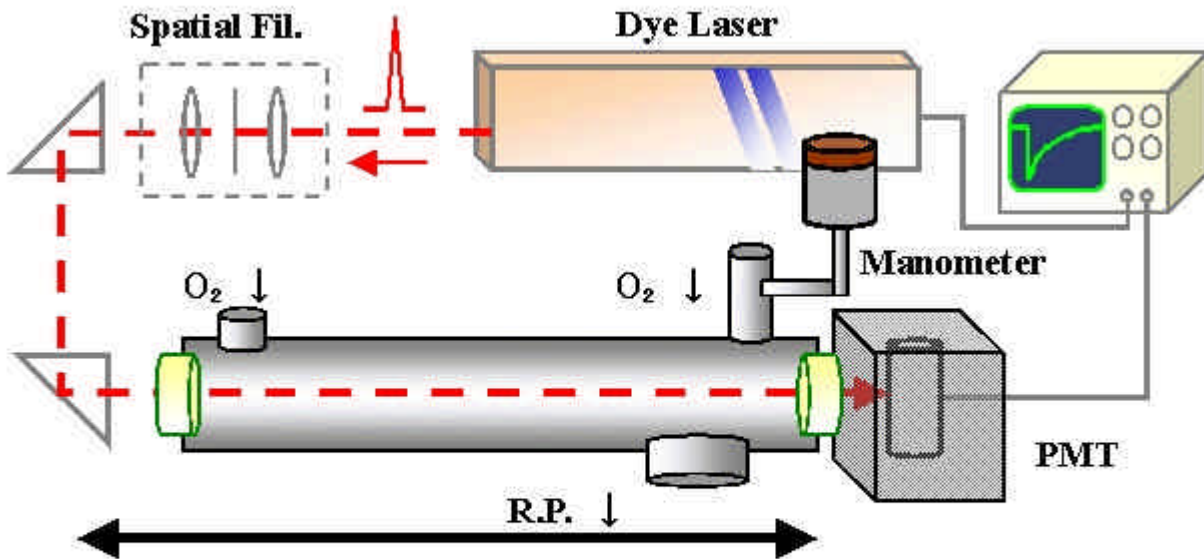


図1. 酸素分子の衝突誘起吸の遷移と断面積 1

【実験】 実験にはキャビティリングダウン分光法(Cavity Ring-Down Spectroscopy: CRDS)を用いた。この分光法は1対の高反射率ミラーにより構成されたキャビティ内にレーザー光を多重反射させ、長光路を実現した吸収分光法である。この分光法は、1.サンプルの絶対濃度の決定が可能 2.高感度 3.濃度算出に透過光の強度減衰の時定数を用いるため、入射光強度の揺らぎの影響が原理的に無い 4.適用可能圧力条件が広い という特徴を持ち、本研究に適している²。図2に実験装置の概要を示す。色素レーザーにより600~650nmのレーザー光を発振させた。出力光の横モードを制限するため、スペイシャルフィルタによりTEM₀₀モードのみを透過させた。スペイシャルフィルタ通過後のレーザー光を1対の高反射率ミラー(R=99.998%)により構成したキャビティ(共振器長1.06m)に入射した。この時、実効光路長は620nmにおいて50kmであった。キャビティからの透過光の時間減衰を光電子増倍管にて検出した。酸素分子の圧力を0~130Torrの間で変化させ、各圧力条件における酸素衝突誘起吸収の光吸収量から酸素衝突誘起吸収の断面積を算出した。文献値との比較の観点から、観測波長は629.830nmに固定した。



$$1.06 \text{ m} \times \tau_d (=157 \mu \text{ sec}) \times c \doteq 50 \text{ km (at 620nm)}$$

図2. 実験装置概要

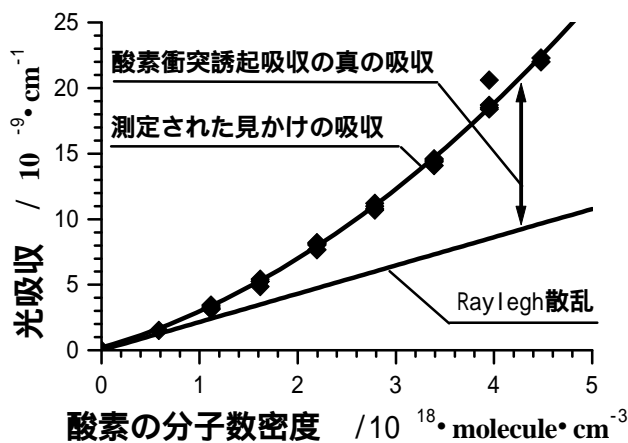


図3. 629.830nmにおける、酸素の分子数密度と酸素衝突誘起吸収の光吸収との関係

【結果と考察】 図3に629.830 nmにおける酸素の圧力と衝突誘起吸収による光吸収との関係を示す。圧力については分子数密度に変換してある。酸素の衝突誘起吸収について、光吸収が分子数密度の2乗に比例する事を確認した。また、Rayleigh散乱の影響が無視できないレベルで存在したため、これによる減衰分を差し引いて真の酸素衝突誘起吸収の断面積を求めた。その結果、断面積の値を $(8.56 \pm 0.06) \times 10^{-46} \text{ cm}^5 / \text{molecule}^2$ と得た。この値は高压条件(> 10気圧)からの内挿値が採用されている HITRAN2004 推奨値² $(7.2 \pm 0.23) \times 10^{-46}$

$\text{cm}^5 / \text{molecule}^2$ よりも18%程度大きな値となった。現大気において酸素の衝突誘起吸収が吸収する太陽光の量は、太陽定数(1370 W/m^2)の0.1%程度(1.37 W/m^2)と見積られている。もし他の波長領域についても吸収断面積の値が一様に18%程度大きいのであるならば、その吸収量を 0.245 W/m^2 程度上方に修正する必要がある。これは1750年以降観測が続けられている地球温暖化ガスの放射強制力(2.5 W/m^2)の1割程度に相当し、無視できないレベルである。現在は当該遷移より振動準位が1量子大きい570nm近傍の遷移について測定を試みている。

(参考文献)

1. Solomon et al., J. Geophys. Res. 130, 3847 (1998)
2. A. O'Keefe and D. A. G. Deacon Rev. Sci. Instrum. 59 (12) 2544 (1988)
3. Gary D. Greenblatt et al., J. Geophys. Res. 95 (D11) 18577 (1990)