

可視域における酸素分子の衝突誘起吸収スペクトル測定

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

【序】 衝突誘起吸収とは、分子の衝突により電子雲が乱されて遷移モーメントが誘起された結果、光を吸収する現象である。可視では吸収を持たない、或いは極めて弱い禁制遷移しか持たない等核 2 原子分子などでも、常温においてこの現象が観測される。また、遷移モーメントが誘起されている時間はピコ秒程度と短いため、スペクトル線形は非常に幅広なものとなる。

大気の放射収支の理解には、大気を構成する各分子種についての理解が必要である。中でも衝突誘起吸収は、分子が気体で存在する条件では必ず発生する現象ではあるものの、どの程度の寄与が存在するかについては不明確な部分が多い。

大気中における酸素分子の衝突誘起吸収による太陽放射の光吸収量は $0.53 \sim 0.84 \text{ W/m}^2$ 程度であり、二酸化炭素分子の放射強制力 (1.5 W/m^2) と比べても無視できない。しかし、大気分子の吸収線データベース HITRAN2004 推奨値の根拠とされる研究は、 $0 \sim 340 \text{ atm}$ の圧力条件下でなされている [1]。これは衝突誘起吸収の吸収断面積が極めて小さく、スペクトル取得が困難なためである。高圧条件においては、3 体衝突や 1 分子吸収との重なりなどの、2 体衝突による衝突誘起吸収以外の因子の混入が不可避である。しかし、これらの因子を抑制できる低圧条件下での測定は従来の吸収分光法では困難である。そこで今回の研究では、キャビティリングダウン分光法を用いて酸素分子の衝突誘起吸収について測定を試みた。

【実験】 キャビティリングダウン分光法は、超高反射率ミラー (反射率 $> 99.9\%$) で構成された光学共振器内でレーザー光を多重反射させ、有効光路長を km オーダーにまで延長した吸収分光法である。この分光法には一般的な吸収分光法と比較して以下の利点がある。まず、光路長が km オーダーと極めて長いこと高感度である。第 2 に、吸収スペクトルの定量評価が可能である。これは、光吸収量の算出を透過光の強度ではなく、その減衰の時定数から行うため、光源の強度揺らぎの影響を原理的に受けない事に由来する。

実験装置の概要を Fig. 1. に示す。エキシマーレーザー励起の色素レーザーの出力を空間フィルタに入射させ、TEM₀₀ モードのみを通過させた。その出力光を 1 対の超高反射率ミラー (570nm, 620nm) で構成された光学共振器内に導入し、透過光を光電子増倍管で検出し、信号をデジタルオシロスコープで取り込んだ。有効光路長は最長で 4.9 km (570 nm), 50 km (620nm) であった。

測定対象は衝突に関与する酸素分子が 1 光子で 2 分子が同時に励起される遷移 ${}^1\Delta_g(v=0) + {}^1\Delta_g(v=0) \leftarrow {}^3\Sigma_g^-(v=0) + {}^3\Sigma_g^-(v=0)$ (630nm にピーク。以降 (0,0) と表記)、 ${}^1\Delta_g(v=0) + {}^1\Delta_g(v=1) \leftarrow {}^3\Sigma_g^-(v=0) + {}^3\Sigma_g^-(v=0)$ (577nm にピーク。以降 (0,1) と表記) を選択した。実験条件は室温で行った。酸素の圧力は 760 Torr および $0 \sim 160 \text{ Torr}$ 間で 20 Torr 間隔で変化させた。測定波長領域は 570~657nm であり、波長分解能は 0.05 nm であった。

【結果と考察】 760 Torr の圧力条件において、各遷移の光吸収量は文献値と誤差の範囲内で一致した。(0,0), (0,1) のピークは $15880(1) \text{ cm}^{-1}$, $17316(1) \text{ cm}^{-1}$ と得られた。解析の詳細

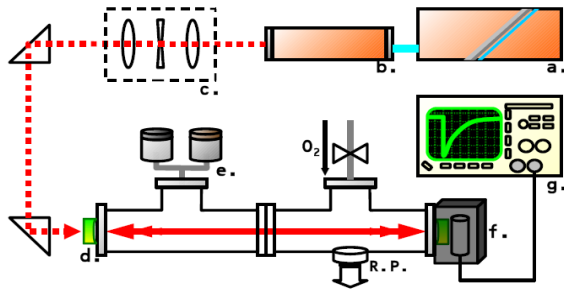


Fig. 1. 実験装置概要。 a. XeClエキシマーレーザー、 b. 色素レーザー、 c. 空間フィルタ、 d. 超高反射率ミラー、 e. 圧力計、 f. 光電子増倍管、 g. デジタルオシロスコープ。

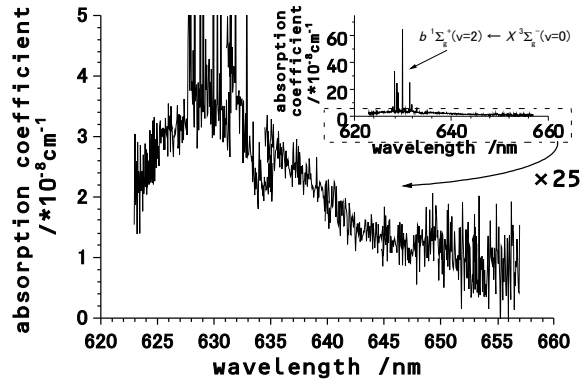


Fig. 2. 室温、160 Torrにおける(0,0)遷移の吸収スペクトル。630 nm近傍の鋭い吸収線は1分子の禁制遷移 $b^1\Sigma_g^+(v=2) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v=0)$ によるものである。

は[2]に記載されているので略すが、これより、0~130 Torrの圧力条件における吸収断面積を求めたところ、(0,0)遷移では $(8.56 \pm 0.06) \times 10^{-46}$ [cm⁵/molecule²]、(0,1)遷移では $(12.38 \pm 0.09) \times 10^{-46}$ [cm⁵/molecule²]を得た(Table. 1.)。(0,0)遷移の吸収断面積は文献1と比べても2割近く大きい値となったが、(0,1)遷移については(0,0)遷移ほど大きく変わらなかった。(0,0)遷移について、線形が変化した結果ピーク波長での吸収断面積が変化した可能性があったため、スペクトルの全体像を取得したが、線形は不変であった(Fig. 2.)。(0,0)遷移における吸収断面積の違いでは、ピーク近傍に酸素分子の1分子の禁制遷移 $b^1\Sigma_g^+(v=2) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v=0)$ との重なりがあり、これが衝突誘起吸収の断面積の算出に影響を与えた可能性がある。(0,1)遷移ピーク近傍には1分子吸収の重なりが無いため、今後は(0,1)遷移についてもスペクトル全体像の測定を行い、(0,0)遷移の吸収断面積が増大した原因について考察する予定である。

Table. 1. 酸素分子衝突誘起吸収の各パラメータの比較

	Temp. [K]	Peak Wavelength [cm ⁻¹]	Cross Section [10 ⁻⁴⁶ cm ⁵ molecule ⁻²]	Effective Path Length [km]	Pressure Range [atm]
(0,0)					
Ref.1	296	15869(5)	7.2±0.23	—	0-340
This work	298	15880(1)	8.56±0.06	50.0	0-0.17
(0,1)					
Ref.1	296	17320(5)	11.0±0.33	—	0-340
This work	298	17316(1)	12.38±0.09	4.9	0-0.17

参考文献

- HITRAN2004 (<http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/>)
J. Geophys. Res., **95**(D11), 18577 (1990)
- 分子構造総合討論会 2005(東京)予稿集 4B13