

## 酸素の衝突誘起吸収に対する第三体分子の影響

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

【序論】 地球大気放射収支を詳細に検討する上で、個々の分子の正確な情報を理解することが重要である。その中で酸素分子は、常温では衝突することにより衝突錯体として存在する。この錯体は衝突したことによって遷移モーメントが誘起され、光を吸収する。これにより、この衝突錯体は一般的に非常にブロードな吸収を持ち、この酸素の衝突錯体は衝突した1分子のみが励起される遷移  $O_2(a^1D_g) + M \rightarrow O_2(X^3S_g^-) + M$  が 1260 nm 付近に存在している。さらにこの酸素1分子のみが励起される吸収は、二酸化炭素や窒素の存在下で光吸収量が增大するということが知られている<sup>1)</sup>。また、衝突した2分子が同時に励起することによって630 nm 付近の領域にも  $[O_2(a^1D_g)(v=0)]_2 \rightarrow [O_2(X^3S_g^-)(v=0)]_2$  という衝突誘起吸収が存在することが分かっているが (Fig.1), 光吸収量が第三の分子の存在下でどのように変化するかについての報告例はない。そこで、当研究室では過去に実在大気条件を想定し上記の研究を行なった。地球大気中には窒素、酸素、アルゴン、水、二酸化炭素などがあることから、酸素分子に対して水蒸気を混合することで可視域に存在する2分子同時励起の吸収強度がどのように変化するかについての測定を行なった。しかし、そのときの測定結果では水の分圧が10 Torr程度しか上げることができなかつたとい

うこともあり、吸収量の変化は誤差の範囲内以下であった。そこで、本研究では可視域に存在する酸素の衝突誘起吸収が、第三体分子の影響によって変化するかどうかについて研究するため、分圧が稼げるという利点から、二酸化炭素の存在下で酸素の吸収強度がどのように変化するかに着目し、実験を行なった。

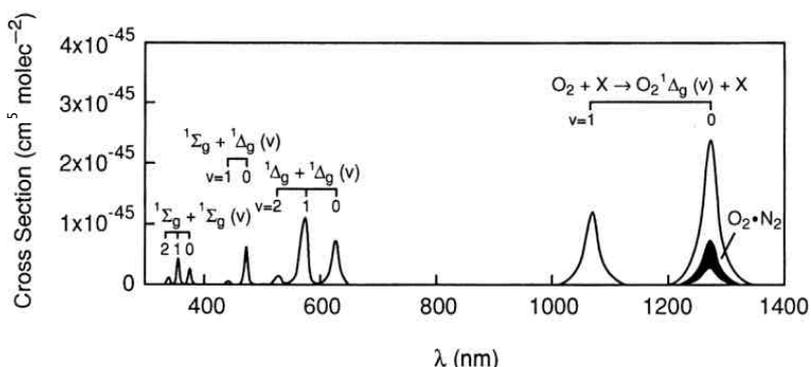


Fig.1 酸素分子の衝突誘起吸収スペクトル<sup>2)</sup>

【実験】 実験はキャビティリングダウン分光法で行なった。この実験方法は真空チャンバーの両端に二枚の高反射率ミラー ( $R = 99.995\%$ , at 620 nm) を装着し、その間でレーザー光を多重反射させることで長光路を作り出す手法である。これにより長さ 1.06 m のセル長で 10 km オーダーの実効光路長を得た。光源は色素レーザーを用い、615 ~ 650 nm の光をチャンバー内に照射した。照射したレーザー光のミラーからの透過光を光電子増倍管で検出し、強度の時間変化をオシロスコープで測定した。透過光の初期強度を  $I_0$  とし、この強度が  $1/e$  となったときの時間をリングダウンタイムとした。これにより得られた  $\tau$  から、真空状態におけるミラーの反射のみによる光の損失と、チャンバー内に吸収物質を入れたときの光の損失を求め、その差を取ることで測定する物質による光の損失のみを得た。さらに、この結果から Rayleigh 散乱による光の損失分の計算値を差し引くことで、酸素の光吸収量のみを得た。真空チャンバー中の酸素分圧を 250 Torr とし、二酸化炭素分圧を 0 ~ 200 Torr の間で変化させることで、光の損失の変化を測定した。

【結果と考察】 Fig.2 は、酸素の分圧を 250 Torr に固定し、二酸化炭素の分圧を 0, 150 Torr と変化させたそれぞれの条件で、レーザー光の波長を 615 ~ 650 nm で波長掃引することで得たスペクトルである。これにより、二酸化炭素の分圧が増加するに伴い酸素の衝突誘起吸収の強度が増加

するという結果が得られた。次に、酸素の衝突誘起吸収のピーク付近の 629.73 nm に色素レーザーの波長を固定し、酸素の分圧を 250 Torr に固定し、二酸化炭素の分圧を変化させることで酸素の光吸収量の二酸化炭素の分子数密度依存性を得た (Fig.3)。この結果からも二酸化炭素の分子数密度の増加に伴い、酸素の光吸収量が増加している傾向が見られた。このグラフを一次の関数でフィッティングし傾きを求め、その傾きを  $(1.33 \pm 0.06) \times 10^{-26} (\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1})$  と決定した。ここで本研究における光の吸収の内訳を考えると、

$$\text{光吸収量} = sn_{O_2}^2 + (Ds n_{O_2}^2) \cdot n_{CO_2} = \sigma n_{O_2}^2 \left(1 + \frac{Ds}{s} n_{CO_2}\right)$$

と考えられる。この式の第 1 項は酸素分子の衝突誘起のみによる吸収であり、Fig.3 の切片にあたる。第 2 項は二酸化炭素の影響による酸素の光吸収量の増加分で、Fig.3 のグラフの傾きが  $Ds n_{O_2}^2$  にあたる。今回の研究では酸素の分圧が約 250 Torr、温度が 23.9 °C であることから、酸素の分子数密度は  $n_{O_2} = 8.13 \times 10^{18} (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3})$  と求められた。これを代入することで  $Ds$  を求めると、 $(2.12 \pm 0.11) \times 10^{-64} (\text{cm}^8 \cdot \text{molecule}^{-3})$  という値が得られた。

これらのことにより、二酸化炭素の影響によって酸素の衝突誘起吸収の強度が増加することがわかったため、現在はこの光吸収量が増加するメカニズムについて検討中である。赤外領域における酸素の一分子衝突誘起励起の吸収では、酸素に衝突した分子の四重極誘起モーメントの影響により吸収量が増加していると言われているため<sup>1)</sup>、本研究の二分子同時励起する可視光領域においても、同様にこの影響があるのではないかと予想している。このため、四重極モーメントの違う分子を酸素に混合することで、酸素の光吸収量の変化を測定しようと試みている。

#### 参考文献

- 1) *J. Mol. Spectrosc.*, **209**, 88 (2001)
- 2) *J. Geophys. Res.*, **103**, 3847(1998)

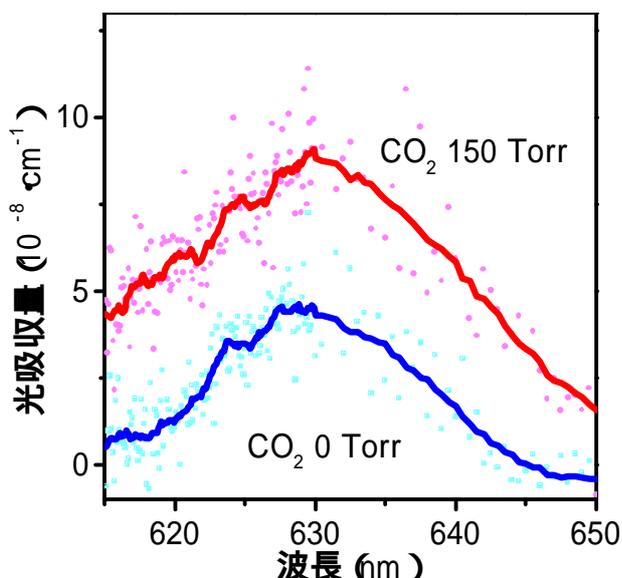


Fig.2 O<sub>2</sub> 250 Torr 存在下、CO<sub>2</sub> の圧力変化に伴う O<sub>2</sub> 衝突誘起吸収バンド形状の変化。

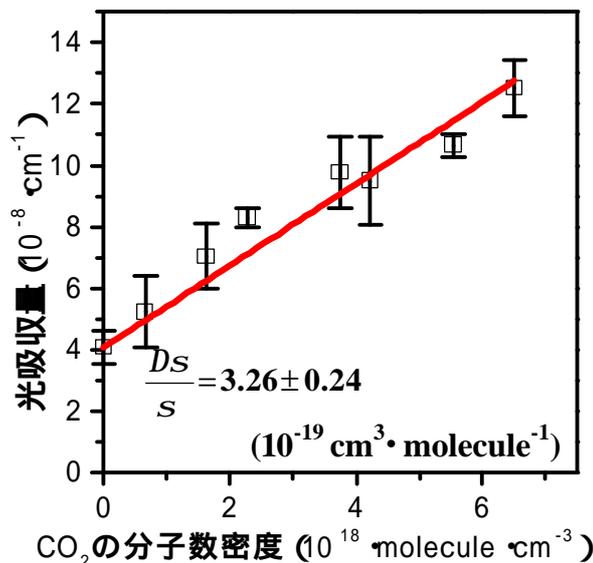


Fig.3 O<sub>2</sub> 250 Torr 存在下、レーザー波長 629.73 nm における、CO<sub>2</sub> 分子数密度変化に伴う O<sub>2</sub> の光吸収量の変化。