

酸素分子の A-band 吸収スペクトルにおける外部気体の影響

(東工大院・理工) ○東海林 敦士, 柏原 航, 秀森 丈寛, 渋谷 一彦, 河合 明雄

Foreign gas effect on A-band absorption spectrum of molecular oxygen

(Tokyo Tech) ○Atsushi Shoji, Wataru Kashihara, Takehiro Hidemori,

Kazuhiko Shibuya, and Akio Kawai

【序】 酸素分子の励起状態のうち、 $b^1\Sigma_g^+$ は一重項酸素とよばれる活性酸素の一種である。酸素分子の吸収バンドのうち、 $b^1\Sigma_g^+(v' = 0) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v'' = 0)$ という遷移は A-band とよばれている。A-band は、 $\Delta S = 0$, $g \leftrightarrow u$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ という電気双極子遷移の選択則を満たさないため、禁制遷移である。しかし、酸素分子は周囲の酸素分子と衝突することで禁制が緩み、光吸収量が増加したり、2分子同時励起を引き起こしたりすることが知られている[1]。この遷移は衝突誘起吸収とよばれ、そのメカニズムの詳細はまだ明らかになっていない。また、酸素以外の分子と衝突することでも衝突誘起吸収が起こると示唆されているが、気相中における実験データ、及び定量的な結果が不十分である。本研究では酸素の単分子遷移であり、比較的光吸収量が多い A-band について着目し、衝突誘起吸収のメカニズムを定量的に考察することを目的とする。酸素と外部気体を混合し、A-band の吸収スペクトルを高圧条件で測定した。得られた結果から A-band の積分強度の O_2 および外部気体の数密度依存性を調べた。

【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、0~100 atm の範囲で試料の圧力を変化させた。 O_2 ガスは純度 99.9%以上である。外部気体 M には N_2 , Ar, CO_2 , 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 で検出して吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】 Fig.1 は A-band の吸収スペクトルであり、(a)は O_2 のみ、(b)は O_2 とXeの混合気体、(c)は(a)と(b)の差スペクトルを示している。いずれも O_2 の分圧は 60 atm である。 O_2 /Xe混合気体では純 O_2 と比べて光吸収量が増加すると共に、ブロードニングを起こしてスペクトル線形が変化している。また差スペクトルにはわずかに O_2 の回転構造の痕跡が見られた。Fig.2 は純 O_2 と O_2 /M混合気体の O_2 数密度に対する A-band の積分強度の変化を示している。混合気体の濃度比は全て $n(M)/n(O_2) = 0.28$ である。 O_2 にXeを混合したときのみ、光吸収量が顕著に増大している。

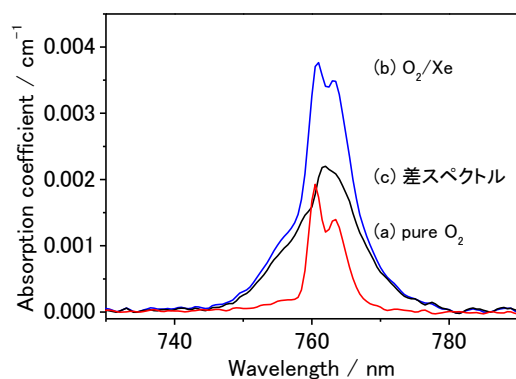


Fig.1 A-band の吸収スペクトル
 (a) pure O_2 (60 atm)
 (b) O_2 (60 atm)/Xe(30 atm)
 (c) (a)と(b)の差スペクトル

Fig.2 で純O₂の積分強度 $S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ はO₂の数密度 $n(\text{O}_2)$ に対して2次関数的に増加している。 $S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ と $n(\text{O}_2)$ は以下の関係にあることが知られている[2].

$$S_{\text{total}}^{\text{O}_2} = S_{\text{O}_2} n(\text{O}_2) + S_{\text{O}_2-\text{O}_2} \{n(\text{O}_2)\}^2 \quad (1)$$

ここで S_{O_2} は磁気双極子による単分子の遷移, $S_{\text{O}_2-\text{O}_2}$ はO₂に他のO₂が衝突することで誘起された遷移の係数を表す. Fig.2 に式(1)をフィットし, これらの係数を決定したところ, 文献値と同程度の値が得られた.

次に, O₂/Xe混合気体の積分強度 $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}}$ のO₂数密度依存性は, (1)式の $S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ にXeの効果の項を加えた以下の式で書けると仮定した.

$$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} = S_{\text{total}}^{\text{O}_2} + S_{\text{O}_2-\text{Xe}} n(\text{O}_2) n(\text{Xe}) \quad (2)$$

ここで, $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ はO₂とXeの衝突によって誘起された遷移の係数を表す. 式(2)の仮定の妥当性を検討するために, $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を2つの方法で決定した. まず Fig.2 で $n(\text{Xe})/n(\text{O}_2)$ は一定なので, 式(2)を変形して得られる式(3)より, $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ は $n(\text{O}_2)$ の2乗に比例する.

$$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2} = S_{\text{O}_2-\text{Xe}} \frac{n(\text{Xe})}{n(\text{O}_2)} \times \{n(\text{O}_2)\}^2 \quad (3)$$

Fig.3 に各積分強度のO₂数密度依存性を示した.

$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ は $n(\text{O}_2)$ の2乗に比例しているのので, 式(3)でフィットし, $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を決定した. また, 式(2)で $n(\text{O}_2)$ の数密度が一定ならば, $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ はXeの数密度に比例する. Fig.4 に $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ のXe数密度依存性を示した. いずれもO₂の分圧は60 atmである.

$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ がXeの数密度に対して比例しているのので式(2)を用いて $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を求めたところ, Fig.3 から得られたものと一致した. これより式(2)の仮定が妥当であると結論した.

以上より, 酸素の A-band はO₂に対して他のO₂やXeが衝突することで, 光吸収量が増加することを見出した. また, $S_{\text{O}_2-\text{O}_2}$ と $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を比較することで, 衝突誘起吸収の効果はO₂と比べてXeの方が約15倍大きいと見積もった. 衝突誘起吸収は酸素分子に他の分子が衝突することでO₂の電子雲がゆがみ, 遷移モーメントが誘起されることで起こると考えられている. Xeは今回用いた外部気体の中で最も分極率が大きく, O₂との間の分散力が大きくなり, 他の分子と比べて電子雲をゆがめる効果が大きいと考えられる. また, O₂同士は電子スピンによる磁気モーメントの相互作用が衝突誘起吸収に寄与していると考えている.

[1] T. Hidemori et al. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2032

[2] H. Tran et al. *J. Geophys. Res.* **2006** *111*, D15210

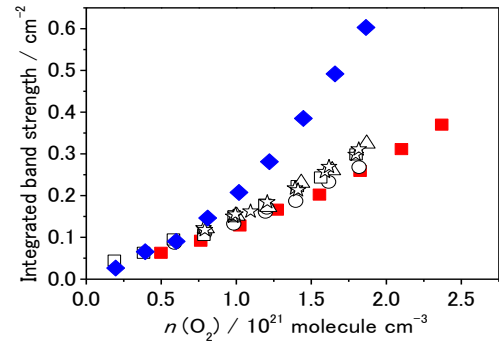


Fig.2 純O₂(■)と混合気体O₂/MのO₂数密度依存性(M = N₂(○), Ar(□), CO₂(△), Kr(☆), Xe(◆))
混合比は $n(\text{M})/n(\text{O}_2) = 0.28$

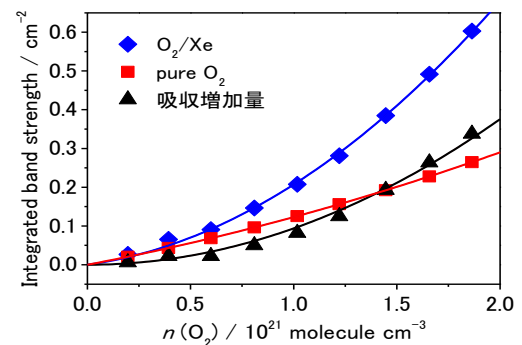


Fig.3 純O₂, O₂/Xe, 及び光吸収増加量の積分強度のO₂数密度依存性

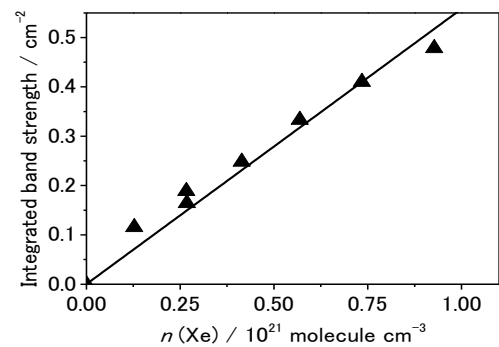


Fig.4 光吸収増加量のXe数密度依存性
 $P_{\text{O}_2} = 60 \text{ atm}, P_{\text{Xe}} = 0 \sim 30 \text{ atm}$