

酸素分子の可視域衝突誘起吸収に対する第三体効果  
Third-body effect on collision-induced absorption of molecular oxygen  
in visible range

井田 明、古井 栄治、辻 和秀\*、河合 明雄、渋谷 一彦  
東工大院理工，群馬高専\*

Akira Ida, Eiji Furui, Kazuhide Tsuji\*, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya  
Tokyo Inst. of Tech., Dept. of Chem., and Gunma National College of Tech.\*

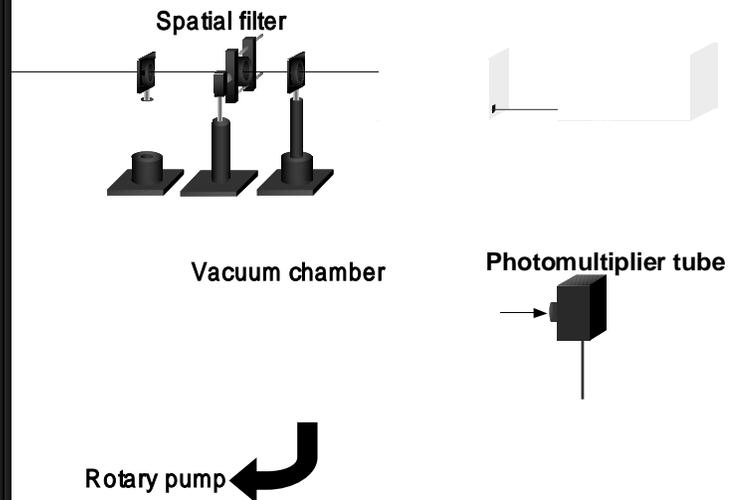
In the atmosphere, collision complex is transiently generated only when two molecules collide with together. During the short period, the electron clouds of molecules are distorted and even forbidden transitions under collision-free conditions might become allowed. During molecular collision between oxygen molecules, the forbidden electronic-transition of  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$  becomes allowed and oxygen molecule is known to absorb near-infrared to visible light. Nevertheless, the simultaneous transition mechanism in visible range and the third-body effect have not been understood well, mainly because of the required experimental conditions. In this research, we have observed the enhancement of the collision-induced absorption (CIA) cross section in the visible region under the third-body effect of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$ , and tried to provide the experimental information on CIA. We applied cavity ring-down spectroscopy to the study under the ambient pressures. A 600~650 nm laser beam pulse was introduced into the cavity. The effective optical path length was several 10 km. Ring-down times were measured to estimate the light absorption due to oxygen molecule. The CIA intensity is composed of two terms due to pure oxygen collision and additional third-body effect as expressed by equation (1). The  $\Delta\sigma_{O_2,CO_2}^*$  and  $\Delta\sigma_{O_2,N_2}^*$  values were determined by the slopes of the lines as  $5.4\pm 0.2$  and  $0.032\pm 0.018$  ( $10^{-64}$   $\text{cm}^8/\text{molecule}^3$ ), respectively. The simultaneous electronic transition process results in creating two singlet oxygen;  $2[\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)] + h\nu \rightarrow 2[\text{O}_2^*(a^1\Delta_g)]$ . The CIA transitions have been interpreted as light-induced collisional energy transfer model. We will discuss this mechanism and the enhancement by third-body gas in more detail.

【序論】地球大気中に存在する酸素，窒素，二酸化炭素などの分子は，結合錯体と衝突錯体を形成する。このうち衝突錯体は分子が衝突している数ピコ秒間だけ存在し，衝突した瞬間に電子雲が歪むことで多重に掛かった禁制遷移が解け，衝突誘起吸収と呼ばれる吸収が起こる。この中で酸素分子の衝突錯体は，近赤外領域と可視光領域の光を吸収する。近赤外領域の遷移は，衝突した分子のうち片方のみが励起する吸収である。また，可視光領域には，衝突した分子両方が同時に励起する吸収がある。赤外領域の遷移に関しては，遷移のメカニズムや他の分子の存在下で光吸収量が増加するという現象が報告されているが<sup>1)</sup>，可視光領域の遷移に関しては，太陽放射強度が強い領域であり，大気化学的に重要な遷移であるにも関わらず，まだ詳しいことがわかっていない。そこで本研究では二酸化炭素，窒素の影響によって酸素の衝突誘起吸収断面積の増加する割合を測定し，光吸収増加現象のメカニズムを検討した。

【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。これによりセル長 1.06 m 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導入した。高反射率ミラーからの漏れ出し光強度を光電子増倍管で測定し，強度の時間変化をオシロスコープで積算した。透過した光の初期強度を  $I_0$  とし，この強度が  $I_0/e$  となったときの時間 をリングダウンタイムとした。真空チャン

バー中の酸素分圧を 250 Torr とし、二酸化炭素、窒素の分圧を 0 ~ 300 Torr の間で変化させることで光の損失を計測し、文献の値から計算した Rayleigh 散乱による損失を差し引くことで、真の光吸収量のみを求めた。

【結果と考察】酸素に二酸化炭素または窒素を加えると、ピークの吸収量が増加するという結果が得られた。他分子の第三体効果の影響により、酸素の衝突誘起吸収の吸収強度が増加するということがわかる。次に、この酸素の衝突誘起吸収のピーク付近の 630 nm にレーザーの波長を固定し、酸素の光吸収量の二酸化炭素分子数密度依存性を測定した。単位長さあたりの光吸収量は



単位長さあたりの光吸収量は