光音響分光法で観測した酸素分子の衝突誘起吸収 (青学大理エ ゚, 神奈川大理 b) 〇柏原航 ゚・逸見冬弥 ゚・河合明雄 b・鈴木正 ゚

Collision-induced absorption of oxygen molecule observed by photoacoustic spectroscopy

(Aoyama Gakuin Univ.a, Kanagawa Univ.b)

Wataru Kashihara^a, Toya Hemmi^a, Akio Kawai^b, Tadashi Suzuki^a

Collision complex of oxygen (O₂-O₂) is transiently generated when two oxygen molecules collide. At this short period, the electron clouds of molecules are distorted and some forbidden optical electronic transitions become partially allowed. These transitions are called collision-induced absorption (CIA). The CIA of oxygen plays important roles in atmospheric chemistry. The CIA is a small but significant part of the total budget of incoming shortwave radiation. In addition, it has been known that singlet oxygen generated by the CIA has high reactivity and undergoes reaction with volatile organic compounds in the atmosphere. However, the mechanism of singlet oxygen products by the CIA still remains unknowns. In this study, we measured the CIA bands of oxygen at around 477 nm by using photoacoustic spectroscopy. The lineshape of the CIA cannot be reproduced by reported empirical model. These results indicate that non-radiative deactivation process in the excited state produced by CIA should be observed by PAS.

衝突誘起吸収(CIA)は、分子どうしが衝突した瞬間の分子間相互作用を反映して起こる特殊な光吸収であり、衝突過程での分子間相互作用を調べる上で有用な情報を与える。酸素分子の場合は、大気中の CIA により太陽光の吸収をもたらし、非常に微弱な吸収ではあるが、大気の熱放射を計算するうえで無視できないと報告されている 1)。また CIA により生成する反応性が高い一重項酸素は、大気中の揮発性有機化合物と反応する事が知られている 2)。しかし、酸素分子の CIA は微弱であるため、実験室での測定が困

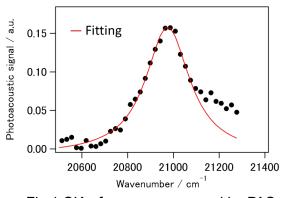


Fig.1 CIA of oxygen measured by PAS

難であり詳細な光吸収機構の解明が行われていない。本研究では光音響分光法(PAS)によって、酸素分子の 477 nm 付近の CIA を実験室で正確に測定した。Fig.1 に PAS によって得られた CIA のスペクトルを示す。PAS により観測されたスペクトルを従来の経験式 ³⁾で解析したところ、高波数領域では一致しなかった。これは高波数領域では過剰なエネルギーが、分子の運動エネルギーに変換されるからであると考えられる。以上の結果は、CIA により生成される励起状態の無放射失活を PAS により観測できることを意味している。発表では、CIA により生成される励起状態について議論する予定である。

- 1) S. Solomon et al., J. Geophys. Res. 1998, 103, 3847.
- 2) J. R. Acarreta et al., J. Geophys. Res. 2004, 109, D05204.
- 3) M. Sneep et al., J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer. 2003, 78, 2859.