

21. NO₂ 蛍光とそのクエンチング

Fluorescence and Quenching of Gaseous NO₂

長尾泰明 近田彰夫 斎藤正雄 安藤治基 山中千代衛

Yasuaki-Nagao Akio-Konda Masao-Saito Haruki-Ando Chiyoe-Yamanaka

大阪大学工学部 電気工学教室

Department of Electrical Engineering

Osaka University

I. はじめに レーザによる物質の識別は高濃度の汚染に対してはラマン散乱を用いると良いことはすでにさまざまのかたちで報告されているが、環境汚染濃度の検出にはラマン散乱は散乱断面積があまりに小さく用いられない。そのため、より断面積の大きい効果を利用する必要がある。蛍光を利用すればラマン効果を用いるより数オーダー高い断面積で微量汚染物質の検出を行なうことができるため、いくつかの基礎実験⁽⁸⁾、および室内実験⁽⁹⁾が行なわれてきた。レーザーレーダで屋外の環境汚染濃度の検出を行なおうとすれば、大気中の蛍光放出断面積と、蛍光放出時間の測定が不可欠である。前者は信号と濃度の校正に、また後者は空間分解能を知るために必要である。大気汚染物質として代表的なものにSO₂、NO₂などがある。筆者らはNO₂ガスを対象として環境汚染検出の研究を進めている。

II. これまでの研究 NO₂ガスの蛍光については主として分子物理学的興味に裏いて、古くから研究がなされてきた。Neuberger と Duncan⁽¹²⁾ は5 μ sの幅のフラッシュを用いて1 μ ~ 0.6 μ mの圧力のNO₂ガスの蛍光のlife timeを測定し、圧力依存性がlinearであることを見出し、外挿法により、0 Torrのlife timeとして44 μ sを得た。このlife timeは吸収係数から計算したlife timeより数オーダー長く、この原因は二つのelectronic stateが近接しており、そのうち一方が基底状態との間の遷移を禁じられてい

るためであろうと説明している。こうした不一致はその他の三原子分子についても見出され、Douglas⁽⁴⁾はその原因についていくつかのモデルを提出し、なかでも電子レベルの混合が最も可能性があると示した。しかし Myers, Silver, Kaufmann⁽³⁾はこの二つの電子レベルの存在を否定している。彼等は13種の不活性ガスを用いて foreign gas quenching の定量的な実験を初めて行った。しかし励起光源として水銀高圧ランプを用いているため分解能が悪く、 (100 \AA) , ガス圧もごく低圧のみで行なわれている ($\sim 30 \text{ m Torr}$)。レーザーの出現によって分解能の高い実験が可能となり、Sakurai と Broida⁽⁵⁾は Ar^+ と Kr^+ レーザーを用いて $10^3 \sim 10 \text{ Torr}$ の NO_2 ガスの蛍光を測定し、ground level の振動定数を決定し、self quenching const. として 139 Torr^{-1} を得ている。また蛍光ビーム径の測定から life time として 10^{-5} sec を得た。彼等の測定した吸収係数を用いて計算した life time は 10^{-6} sec であり、両者の不一致はやはり存在する。レーザーレーダへの適用を考慮に入れた NO_2 蛍光の研究は Fouche, Iderzenberg, Chang によって研究され、主として Raman レーザレーダのエコーが大気中の NO_2 の蛍光によってマスクされるかどうかの見地から、アルゴンレーザの波長、 NO_2 の圧力、空気の圧力をそれぞれ変えたときの蛍光の変化を実験し、理論的解析をこころみている。筆者らは逆に NO_2 の蛍光をレーザーレーダに応用する見地からほぼ同じようなパラメータについて調べたが、彼等とは異なった結果を得ている。なお、Gelbwachs, Birnbaum, Tucker, Fincher⁽⁹⁾ は筆者と同じ装置を用いて実験室周辺の空気中の NO_2 濃度の変化を測定している。

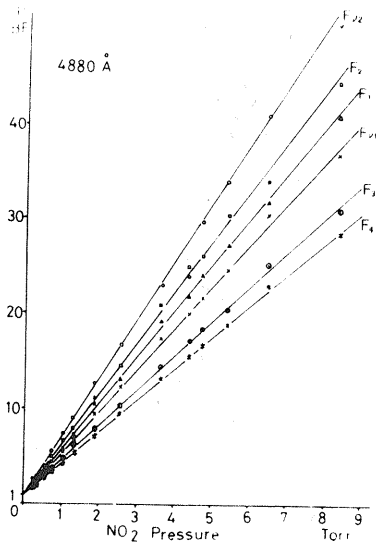
III. 実験および結果 アルゴンレーザ励起による NO_2 ガス蛍光の特性について実験を行なった。分光器としてはダブルモノクロス PEX 1402, フォトマルは EMI 9558 B を -40°C に冷却して用いた。蛍光強度はロックインアンプを用いて測定し自己クエンチング, foreign gas クエンチングを測定した。実験の結果は表 1 ~ 6 図に示す。たて軸の P は対象ガスの圧力、F は蛍光強度、

Bはある定数である。このうち1~3図はセルフクエンチング、4~6図は空気によるクエンチングを示している。図中で波長はそれぞれの励起波長を示しており、また F_{v_1} , F_{v_2} は NO_2 の基準振動レベルでの測定値、 F_1 , F_2 はそれぞれ v_1 , v_2 より 300 cm^{-1} 赤外側へ寄った位置での測定を示し、 F_3 , F_4 は励起波長にかかわらず、それぞれ 5700 \AA および 6445 \AA の位置での測定を示している。これから自己クエンチングに対してはStern-Volmerの式が成立するが、空気によるクエンチングに対しては成立しないことが分る。また励起波長の大小又は観測波長の大小とクエンチングの大小との間には相関性は見られない。大気中の NO_2 の蛍光放出断面積は濃度を決定する上で重要なファクターである。筆者らはフオンカウンティング法を用いて空気中のちっ素のラマン散乱強度との比較から例えば 4880 \AA 励起、 F_3 波長で $4 \times 10^{28}\text{ cm}^2/\text{str.}\cdot\text{mp}$ である。これについてはFoucheらの結果とほぼ一致している。さらに大気中の NO_2 濃度と蛍光強度の関係についての実験結果をオ7~10図に示す。測定した圧力の範囲内ではlinearityが成立した。

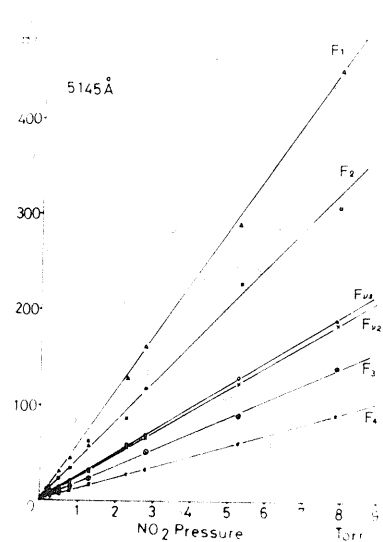
空気によるクエンチングはどちらかといえばexponential decayに近いものである。もしlife timeも圧力に対して飽和するならば、それは濃度消光ではなく、「静的な消光」の存在を示唆するものと考えられる。こうした現象は100 torr程度のベンゼンの蒸気ではたしかめられている⁽¹⁷⁾。

参考文献

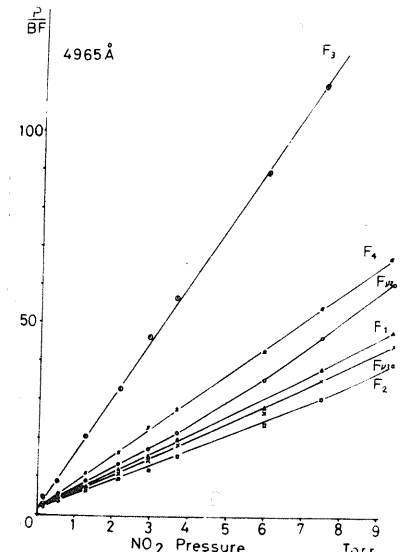
1. W. P. Baxter J. Am. Chem. Soc. 52, 3920 (1930)
2. D. Neuberger, A. B. F. Duncan J. Chem. Phys. 22 1693 (1954)
3. G. H. Myers, D. M. Silver, F. Kaufman J. Chem. Phys. 44, 718 (1966)
4. A. E. Douglas J. Chem. Phys. 45, 1007 (1966)
5. K. Sakurai, H. P. Broida 50, 2404 (1969)
6. K. Sakurai, G. Capelle J. Chem. Phys. 53 (1970) 3764
7. B. K. Selinger, W. R. Ware J. Chem. Phys. 53, 106 (1970)
8. D. G. Fouche, A. Herzberg, K. Chang. J. Appl. Phys. 43, 3846 (1972)
9. J. A. Gelbwachs, M. Birnbaum, A. W. Tucker, C. L. Fincher Opto-electronics 4, 155 (1972)



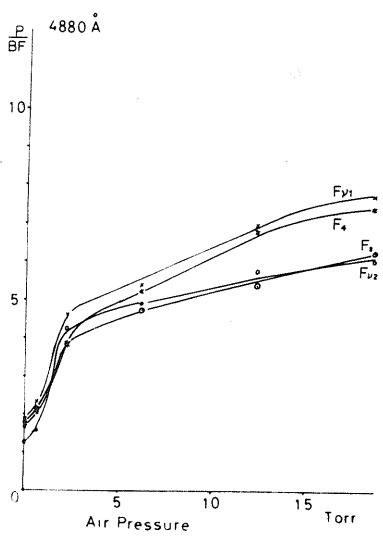
才1图



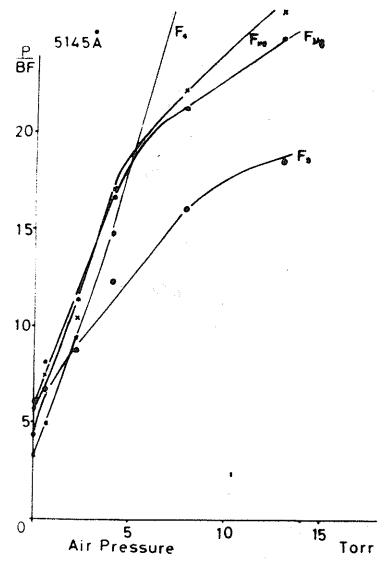
才2图



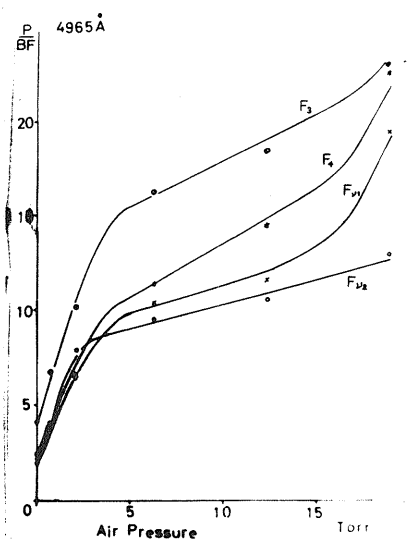
才3图



才4图

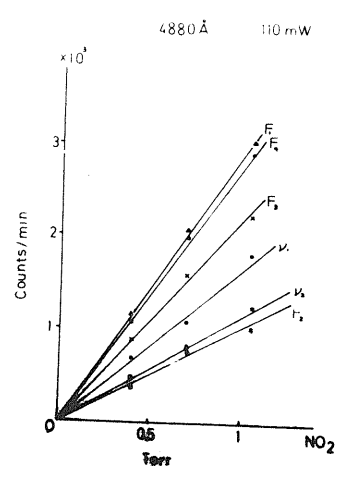


才5图

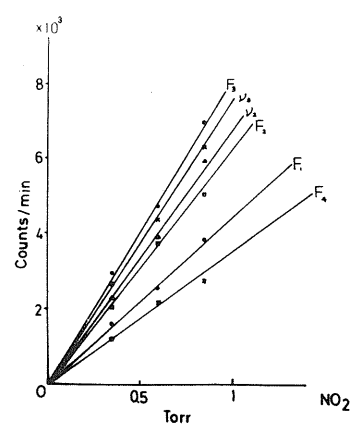


才6图

500 mW

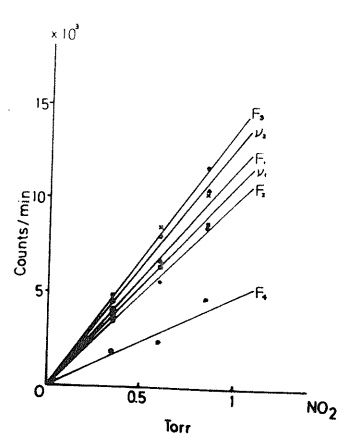


才7图



才8图

180 mW



才9图