

Spectroscopic Properties of NO<sub>2</sub> in Blue Region and Its Application to Lidar

杉本伸夫、竹内延夫

Nobuo Sugimoto, Nobuo Takeuchi

国立公害研究所

The National Institute for Environmental Studies

1. まえがき

前回のレーザー・リダールシンポジウムでフラッシュランプ励起色素レーザーを用いた差分吸収レーザーリダール(DIAL)による排煙中のNO<sub>2</sub>の測定について報告した。今回は、NO<sub>2</sub>の吸収係数の温度依存性など、レーザーリダール測定に影響するNO<sub>2</sub>の分光特性の測定結果について報告する。

2. 高分解能吸収スペクトル

図1は、DIAL測定に用いられる波長域でのNO<sub>2</sub>の低分解能吸収スペクトルである。このうちの吸収の極大に対応する463nm付近での高分解能透過スペクトルを図2に示す。これは、YAGレーザー励起色素レーザーの共振器中にエタロンを入れ、スペクトル巾~0.05nmで測定したもので、圧力波長スキャンを行った。

図2の上は、NO<sub>2</sub>のみ10torrの場合で、スペクトルは多数の回転遷移から成っている。回転遷移の解析は行っていないが、このバンドの励起電子状態は2B<sub>2</sub>であることが、高分解能蛍光スペクトルから明らかになった。一方、図2の下は1気圧中のNO<sub>2</sub>の透過スペクトルである。分解能は上図と同じである。コリコナルフロードニングにより、回転構造は分解できなくなっている。

3. 低分解能吸収スペクトルの温度依存性

図3はDIAL測定に用いられる波長ペアの吸収係数の温度依存性を示したものである。波長分解能は3Åで、これは、フラッシュランプ励起色素レーザーの波長巾程度である。測定にはNO<sub>2</sub> 8torr, N<sub>2</sub> 752torrを封入した10cmのセルを用い、コドヒターにより加熱した。光源はWランプを用い、分光器で測定を行った。低温側で吸収が小さくなるのは、セル中で2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の平衡が

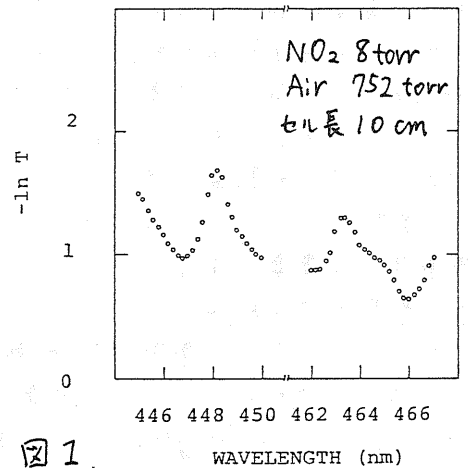


図1.

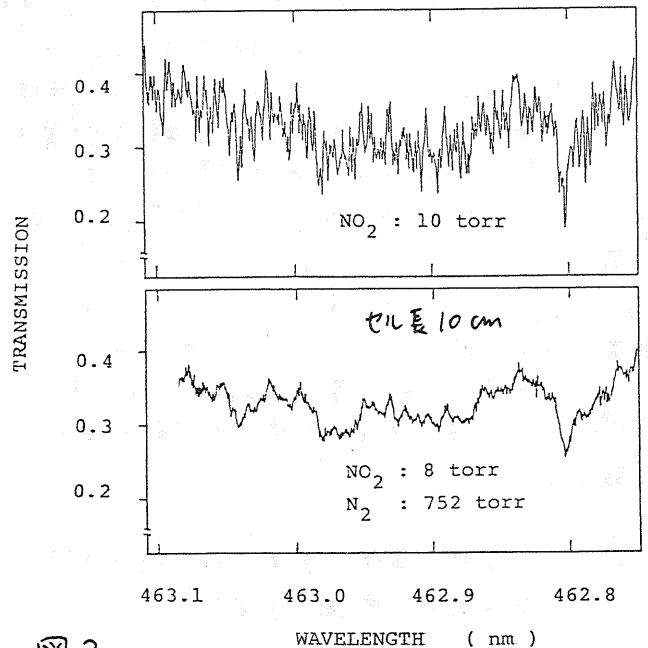


図2.

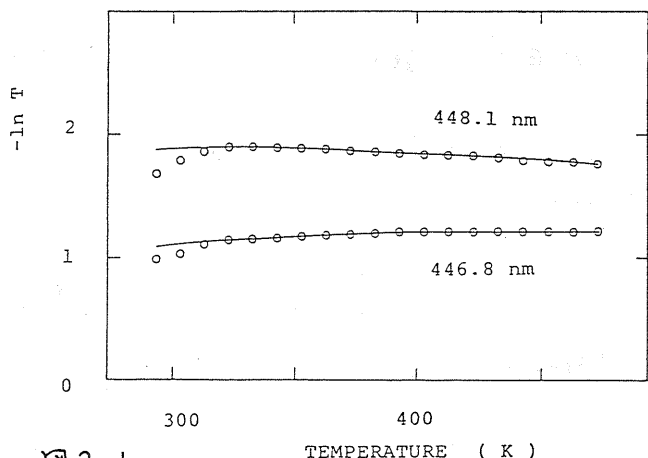


図3-1

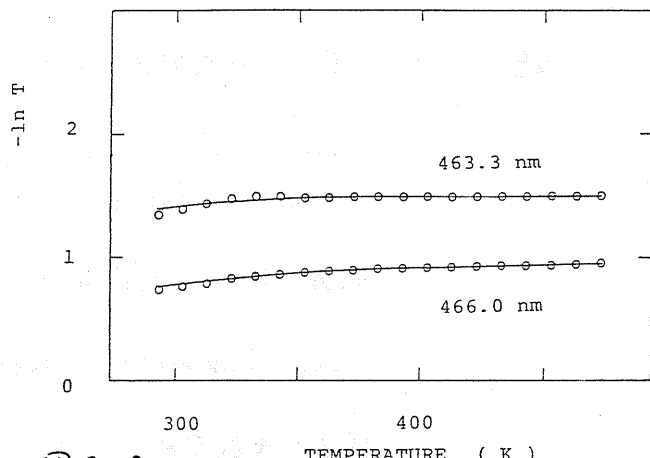


図3-2

成り立っていて、低温で  $N_2O_4$  が増加したためである。100°C 以上では、99.9% が  $NO_2$  になっていると考えてよい。分解能 3 Å で観測された吸収は実際には多数の回転遷移から成っており、それぞれの遷移が基底状態のエネルギーに応じて異なる温度依存性を持つている。図3の実線は、観測された吸収の基底状態のエネルギーが、 $E_0$  の値で代表されると仮定し、分布関数が  $T_0/T \exp(-E_0/T)$  で表わされるとして、実験値にフィットしたものである。フィットは 100°C 以上で行なった。図3に見られるように、低分解能の DIAL 測定では 463 nm のペアの方が、448 nm のペアより温度の影響を受けにくいことがわかる。100°C の温度変化は、DIAL 測定で得た  $NO_2$  濃度に対して、448 nm では約 2割、463 nm では約 1割の誤差をもたらす。これは、排煙測定では重要である。

#### 4. 蛍光スペクトル

蛍光法レーザーは成層圏  $NO_2$  の測定に有効であると考えられた。このような応用を目的として大気中  $NO_2$  の蛍光スペクトルを測定した。図4は 435 nm で励起した  $NO_2$  の蛍光スペクトルである。435 nm のバンドは Douglas によってアサインされた 435.8 nm のバンド  $A^2B_1 - X^2A_1$ , (090)-(000) に近いが、別のバンドであり、まだアサインされていない。高分解能蛍光スペクトルの測定結果では、このバンドの励起電子状態も  $2B_1$  であることがわかった。435 nm はこの付近の吸収のピークで吸収断面積は  $5.37 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  (Wilkinson のデータによる) である。  $N_2$  ランと  $NO_2$  蛍光の比を図4の面積比から求め、 $NO_2$  全蛍光微分断面積を計算すると、 $(d\sigma/d\Omega)_{FT} = 1.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{sr}$  となった。また、 $(d\sigma/d\Omega)_{FT} = (\sigma_{abs}/4\pi)\eta \cdot Q$  の関係から  $\eta = 1$  とし  $Q$  を求めると、 $Q = 3.1 \times 10^{-5}$  が得られた。ここに述べた測定はあまり精密ではないが、この結果は、Hinkley の本りの 5章の Inaba による表 (435.8 nm の値) から換算した値とよく一致する。

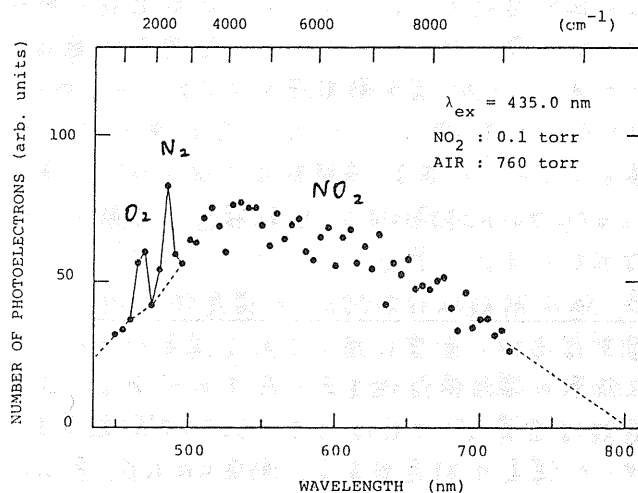


図4. PMTはR928を用いた。量子効率の補正は行っていない。

最後に、実験を手伝って下さった信州大学工学部の望月勉氏に感謝します。

① E.D. Hinkley ; Laser Monitoring of the Atmosphere , Springer Verlag (1976)