

22 レーザ励起NO<sub>2</sub>の蛍光特性  
Fluorescence of NO<sub>2</sub> excited  
by lasers.

富山駿介      本岡輝昭      高見勝己  
S. Tomiyama   T. Motooka   K. Takami

日立製作所中央研究所  
Central Research Laboratory,  
Hitachi Ltd.

はじめに レーザを用いた大気汚染計測用レーダとして、ラマン散乱はいち早く提案され実験された。しかしラマン散乱は変換効率(散乱断面積)が極めて小さくラマン散乱を利用したレーザ・レーダは感度が悪い欠点があった。一方蛍光放出は物理的過程が本質的にラマン散乱と異なるが、放出光は励起光と一般的に波長が異なり instrumentation ではラマン散乱とほぼ共通にできること、常に吸収を伴うために変換効率(微分放出断面積)がラマン散乱の場合より数桁大きいことが期待されるなどの理由でレーザ励起蛍光放出光をプローブとしたレーザ・レーダの提案もすでにされている。放出断面積の推定値としては $\sim 4000 \text{ \AA}$ の波長のレーザ光で励起した場合 $\sim 10^{-26} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$ が提案されていた。この値は一気圧下の大気中のクエンチング効果を考慮に入れたものでクエンチング係数と微分放出断面積の両者に推定値を用いていた。われわれは蛍光放出をレーザ・レーダあるいは他の形式の大気汚染計測に用いるためには各汚染分子について励起波長と微分放出断面積、クエンチング係数、放出光プロファイルなどの基本的パラメータが明らかにされていることが前程と考え、先に $A^+ \text{レーザ}$ 励起で $\text{NO}_2$ のクエンチング係数を求め、従来推定値として用いられていた値が大幅に訂正されるべきことを示した。次のステップとして $A^+ \text{レーザ}$ 励起によって $\text{NO}_2$ の微分放出断面積を測定した。以下ではクエンチング係数、微分放出断面積の測定両者につき述べる。

§1  $\text{NO}_2$ の電子状態 ここでは可視から紫外に吸収を持つ電子遷移のみ考える。蛍光は赤外吸収に伴って当然起るがこれは他の機会に検討することとする。一般的にいて多原子分子の電子スペクトルは原子の電子スペクトル程良く分っていない。それは分子の励起電子の波動函数の計算の精度が悪いためである。半経験的計算でも振動や回転の場合程実験データをうまく説明できない。 $\text{NO}_2$ については非経験的計算もあるが、たとえば遷移確率の値は実験値と大きいむらきがある。一方実験データの面では当然のことながら基底状態の様子は赤外吸収によって良く分っているが励起状態のふるまいについてはほとんど分っていない。それは主に特定の励起準位のみを励起できるような、スペクトル幅が狭く強力な可視、紫外の光源が得難いことによる。近年レーザを励起光源として分子の蛍光分光をやるテクニクが考えられているが、未だ緒についたばかりであって信頼に足るデータが着々生産されるといふ状態にはなっていない。したがって現状では分子蛍光を大気汚染測定のように実用に利用しようとするれば放出断面積、クエンチング係数、遷移確率、放出スペクトルなどの基本パラメータの測定を余儀なくされる。図1に Gangil

によるNO<sub>2</sub>のON-O結合の距離と電子のポテンシャルエネルギーの概念図を示す。提案する人によってポテンシャルカーブの形が大幅に違いますが、ここでは便宜上Gangiらの提唱するカーブを使い、以下の説明を行う。

§2 NO<sub>2</sub>の吸収スペクトル NO<sub>2</sub>の吸収スペクトルは解離限界である~3200Åから10000Å附近まで広い範囲に広がっている。6200Å附近で吸収強度にdipの観測されることから励起準位に二種あることが推測される。しかし4000Å附近に吸収ピークを示す短波長側のバンドの励起状態が何かについても諸説がある。実験的にはAtherton

らのNaNO<sub>2</sub>の単結晶中でのNO<sub>2</sub>の配向をESRで決めた4000Å附近の吸収の偏光方向とから励起準位を<sup>2</sup>B<sub>2</sub>としたもの、WilsonらのNO<sub>2</sub>のphotodissociation recoilのスペクトルから励起準位を<sup>2</sup>B<sub>2</sub>としたもの、Gangiらの計算によるエネルギー間隔の比較から<sup>2</sup>B<sub>2</sub>状態を上の状態とする説に対し、Douglasらは3700Å~4000Åのバンドのプロジェクションの回転構造の解析から励起状態を<sup>2</sup>B<sub>1</sub>としている。一方6000Å以上の波長の吸収は、吸収の強さが短波長側吸収バンドより格段に小さいために偏光が測定できていないがCO<sub>2</sub>の第一励起状態からの類推で<sup>2</sup>B<sub>1</sub>であろうとされている。表1にGangiらの計算した電子状態のエネルギー、振動子強度などを示す。

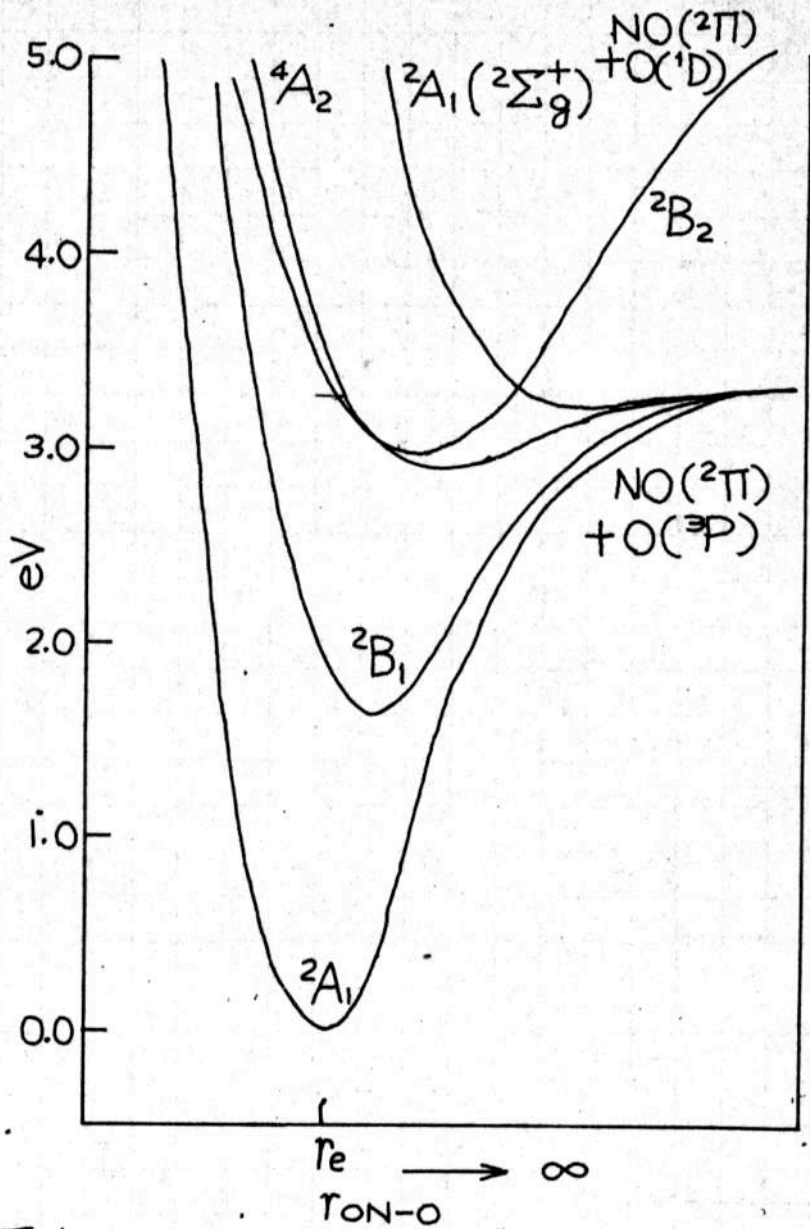


図1 ON-Oボンドの距離とポテンシャルカーブ(schematic)。<sup>2</sup>A<sub>2</sub>, <sup>4</sup>B<sub>2</sub>ははぶいた。

§3 NO<sub>2</sub>の蛍光と輻射寿命

表1 NO<sub>2</sub>電子状態のエネルギーの計算値

State	エネルギー(原子単位)	励起エネルギー(eV)	振動子強度	$\tau(\mu s)$
<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	-203.94318	.....	.....	.....
<sup>2</sup> B <sub>1</sub>	-203.87873	1.75	0.004924	1.525
<sup>2</sup> B <sub>2</sub>	-203.82077	3.33	0.01670	0.1248
<sup>4</sup> B <sub>2</sub>	-203.81907	3.38	$1.0 \times 10^{-8}$	
<sup>4</sup> A <sub>2</sub>	-203.81704	3.43	$2.47 \times 10^{-4}$	
<sup>2</sup> A <sub>2</sub>	-203.79116	4.13	$3 \times 10^{-7}$	

NO<sub>2</sub>の蛍光については従来輻射寿命, クエンチング係数が主に研究の対象であった。Norrish, Neubergerらはランド励起で蛍光のスペクトル, 輻射寿命を測定し  $\lambda_E = 4358 \text{ \AA}$  で  $\tau = 4.4 \times 10^{-5} \text{ s}$  を得た。Hallらは吸収係数から蛍光の平均寿命を計算し  $2.6 \times 10^{-7} \text{ s}$  を得た。実験と計算のこの不一致は以来議論の的となった。Neuberger, Douglas, Myers, Sakuraiらは不一致の原因について議論を展開している。中間状態の存在を仮定するもの, 吸収係数の測定に問題ありとするものなど種々あるが結論は得られていない。しかし寿命の測定値には実験者間で大きなばらつきは無い。これに対してクエンチング係数の測定値は実験者間で大きいばらつきがある。比較的最近の例をとって一桁以上の差がある。(自己クエンチング) 空気によるクエンチングはわれわれの測定が最初のものであったが, 混合空気の圧力が高くなると Stern-Volmer の関係から大きく外れる。本来 Stern-Volmer の関係の適用範囲は狭いものであるが, これに代る解析がまだ無い。空気の圧力が高い場合のクエンチングの引きが空気と NO<sub>2</sub> の混合の不完全さに基づくものとしても, 簡単な思考実験から実験とは逆の結論が導ける。クエンチングに関してはさらに多くの実験がなされることが望まれる。蛍光の放出断面積については今まで全く報告がなかった。今回 Ar<sup>+</sup> レーザの発振線を励起線として NO<sub>2</sub> 蛍光の放出断面積を測定し,  $4965 \text{ \AA}$  で  $\sim 5 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$  の値を得た。実験はラマン散乱断面積の測定と同様の方法で行った。詳細については講演で触れることとする。