

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高感度吸収分光による酸素分子の衝突誘起光学遷移に関する研究
Title(English)	Collision-induced optical transitions of oxygen molecule as studied by highly sensitive absorption spectroscopy
著者(和文)	柏原航
Author(English)	Wataru Kashiwara
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10932号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,河合 明雄,河内 宣之,木口 学,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10932号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学	専攻	申請学位 (専攻分野):	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	柏原 航		指導教員 (主):	大島 康裕	
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員 (副):	河合 明雄	
			Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

【序言】

衝突誘起吸収は、分子同士が衝突している瞬間に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。酸素分子の衝突誘起吸収は分光学的計測が容易な可視領域に吸収帯を持つため、モデル分子として適当である。酸素分子は、大気中の衝突誘起吸収により太陽光の吸収をもたらす。この現象はリモートセンシングによる大気測定に利用されている。また、衝突誘起吸収により生成される一重項酸素は反応性が高く、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。そのため、酸素の衝突誘起吸収は大気化学においても重要な役割を果たす。

大気中での酸素の衝突誘起吸収による光吸収量を正確に見積もるためには、実験室での正確な分光計測と光吸収に関する理論的解釈が必要である。しかし、酸素分子の衝突誘起吸収は微弱であり、実験室での測定が困難であるため詳細な光吸収機構の解明が行われていない。本研究では高圧条件下での吸収分光や高感度吸収分光によって酸素分子の 2 種類の衝突誘起吸収を実験室で正確に測定した。760 nm 付近の酸素の A-band ($b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移)からは、外部気体による酸素分子の吸収増大機構を明らかにした。また、630 nm および 477 nm 付近の吸収帯の測定結果からは、酸素 2 分子同時遷移における光吸収機構について考察を行った。

【結果と考察】

(1) 外部気体による酸素分子の吸収増大機構 酸素分子に外部気体として、 N_2 , CO_2 , SF_6 , Ne , Ar , Kr , Xe を混合し、これらの外部気体がどれだけ酸素分子の光吸収を増大させているかの指標となる値を決定した。理論的考察によれば、 $b^1\Sigma_g^+$ 状態の酸素と外部気体分子の衝突錯体では、電荷移動状態の摂動で外部気体分子由来のスピン軌道相互作用(SOC)が作用し、酸素の $X^3\Sigma_g^-$ 状態と $b^1\Sigma_g^+$ 状態の混合が起こる。外部分子が重原子をもてば、強い SOC でスピン禁制が解け吸収が増大する。この効果を調べるため、単原子分子である希ガスに関するデータを用いて解析した。理論的な見積もりと外部気体による光吸収増大量の実測値が一致したことから、外部気体による吸収増大の原因の一つが電荷移動状態を介して起こる外部重原子効果であることを明らかにした。また、希ガス以外の外部気体による光吸収増大量の解析から、外部気体の分極率による反転対称性禁制の緩和や、外部気体の電子スピンによるスピン禁制の緩和も吸収増大に影響を与えることが分かった。

(2) 酸素 2 分子同時遷移における光吸収機構 630 nm 付近の吸収帯はキャビティ・リングダウン分光法により、1.0 atm の条件で測定した。一方、477 nm 付近の吸収帯は光音響分光法により、5.0 atm の条件で測定した。酸素 2 分子同時吸収は、酸素 2 分子が衝突錯体を形成しているときに起こる。分子間ポテンシャルの特徴から、衝突錯体は 3 種類の状態(結合状態、準安定状態、自由状態)に区別することができる。結合状態は酸素 2 分子が明確な構造を持って結合している状態、準安定状態は酸素 2 分子が遠心力の障壁にとらわれていて結合している状態、自由状態は酸素 2 分子間に結合力が働いていない状態である。3 種類の衝突錯体の存在比は温度により変化する。ここで、室温において最も存在確率が高い自由状態間の遷移のみを仮定し、基底状態の分布と衝突錯体の寿命を考慮したモデルにより、スペクトル線形を再現することに成功した。本論文では、線形解析法の詳細を示している。また、得られたパラメータを用いて衝突誘起吸収機構についての考察も行った。

【まとめ】

本論文を要するに、2 種類の酸素分子の衝突誘起吸収に関して、高感度分光による光吸収スペクトル測定とその解析から、分子間衝突に伴う光吸収メカニズムについて明らかにした。外部気体による酸素分子の吸収増大については、電荷移動状態を介して起こる外部重原子効果、外部気体の分極率による反転対称性禁制の緩和、外部気体の電子スピンによるスピン禁制の緩和が吸収増大の要因であると結論した。一方、酸素 2 分子同時遷移における光吸収の線形解析に成功し、遷移は反発ポテンシャル付近において非常に短い時間で起こると結論した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学	専攻
Department of		
学生氏名：	柏原 航	
Student's Name		

申請学位(専攻分野)：	博士	(理学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員(主)：	大島 康裕	
Academic Supervisor(main)		
指導教員(副)：	河合 明雄	
Academic Supervisor(sub)		

要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Collision-induced absorption (CIA) is the phenomenon, in which interactions between colliding molecules lead light absorption, even if this absorption is optically forbidden in the isolated molecules. Therefore, spectra of the CIA give information of molecules in the collision process. Oxygen molecule that is included in collision complex absorbs sunlight and plays important roles in the atmosphere. These absorptions have been used for atmospheric measurement by remote sensing. In addition, it has been known that singlet oxygen produced by CIA has high reactivity and undergoes reaction with volatile organic compounds in the atmosphere. This process is important in oxidation of organic compounds in the atmosphere. In this thesis, the author investigated the collision-induced transitions to understand collisional process of oxygen molecules by using absorption spectroscopy under high pressure and highly sensitive spectroscopy.

Through this research, from the viewpoint of spectroscopy, the author proposed the interpretation of two collision process related to oxygen molecules. Regarding the enhancement of absorption by the presence of an external gas, it was experimentally confirmed that there are three different enhancement factors; the external heavy atom effect through the charge transfer state of $O_2^+M^+$, the breaking of the inversion symmetry forbidden rule, and the breaking of spin forbidden rule. In addition, from simultaneous absorption of two molecules of oxygen, it was found by analysis of absorption line shape that the time causing light absorption is very short because the light absorption occurs only when collision complex is in the region of repulsive potential. In summary of this thesis, the light absorption mechanisms by intermolecular collision were clarified from the spectrum analysis of CIA of oxygen. Furthermore, spectroscopic measurements and the theoretical interpretation of the mechanism for the light absorption of oxygen also provide important knowledge in the research field of atmospheric chemistry.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).