

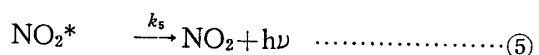
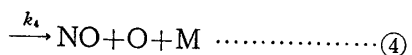
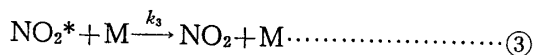
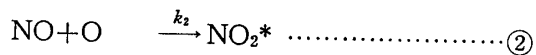
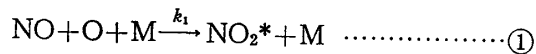
化学発光強度の絶対測定*

森岡弓男**・須藤正子**・中村正年**

まえがき

上層大気酸素原子密度の測定方法として、NO 分子による滴定がある [1]。これは次の反応、 $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ を利用して、 NO_2 の連続光を絶対的に測定することにより O 原子の密度を決定する方法である。 NO_2 の連続光は 4000 Å から 14000 Å に広がっていて、その単位体積中からあらゆる方向に出る光の絶対強度は、 $I = k_B [\text{NO}][\text{O}]$ で与えられる。 $[\text{NO}]$, $[\text{O}]$ はそれぞれ NO と O の密度である。 k_B の値と $[\text{NO}]$ の値を知れば、絶対強度を測定することにより $[\text{O}]$ を知ることができる。 k_B の値はいろいろ測定されているが [3], [4], [5], [6], 信頼性に欠けるので、われわれは追試を行ない、Fontijn [3] らと大体一致した結果を得た。また NO_2 の連続光は、波長領域が広いことと、化学発光であるという点で、N, O 原子などを含む反応による化学発光の標準光源として、有力な手段である。というのは、ガスの反応による発光の場合、その絶対測光は光学系の配置や、反応管の大きさ、型による補正の困難さがつきまとう。しかし、これは同じ反応管を使って、 NO_2 をひからせ、その強度と比較することにより、それらの補正の項を相殺することができる。そういう意味で、 NO_2 の発光の反応係数 k_B の正確な値が必要である。

NO_2 の発光の機構は次の様な過程を含んでいる。



光の強度 I は、 $I = k_5 [\text{NO}_2^*]$ で表わされ、平衡状態を考えると、上の (1)~(5) 式より

$$I = \frac{(k_1[\text{M}] + k_2)[\text{NO}][\text{O}]}{\{(k_3 + k_4)/k_5\}[\text{M}] + 1}$$

ここで、われわれの実験条件程度の圧力のときを考えると、 $[\text{M}]$ を含む項が大きいと思われるので、

$$I = \frac{k_5 \cdot k_1}{k_3 + k_4} [\text{NO}][\text{O}] \equiv k_B [\text{NO}][\text{O}]$$

とおくことができる。実際に、われわれは 1 Torr 以上で実験を行ったが、0.1 Torr 以上で

* 宇宙研特別事業費による論文

** 東京教育大・理学部

は I は $[M]$ によらないことが確かめられている。詳細については、文献 [7][8] を見られたい。

実験と結果

O 原子の生成は O_2 分子の放電によっても得ることができるが、そのときは O 原子の基底状態のものばかりできるという保証はない。われわれはなるべく O 原子の基底状態のものを得るためには、 $N+NO \rightarrow N_2+O$ の速い反応を利用して、O 原子の基底状態 (3p) を生成した。これは、 N_2 分子を放電管中に流しながらネオントラップとコンデンサを使って放電して、解離してできた N 原子に NO を注入することによって行なった。NO を注入するまえは $N+N \rightarrow N_2+h\nu$ の反応で、 N_2 の 1st-positive band がひかっているが、NO を注入しはじめると、 N_2 の 1st positive band と NO の β, γ band が同時にひかりはじめ、NO の注入量と N の量が等量になると、 $N+NO \rightarrow N_2+O$ 反応で、すべて N は O に交換され、 N_2 の band も NO の band も消滅する。このときの NO の注入量が O 原子の量であり、これを測定して O 原子の密度を計算する。さらに NO を過剰に注入すると、NO と O との反応が起り、これが NO_2 の連続光を発する。したがって反応にあずかる NO の量は、加えた NO の量から、O 原子へ変換された NO の量を差し引いた量である。式で書くと、N 原子が作られた量を $[N]_0$ とし、加えられた NO の量を $[NO]_0$ とすると、O 原子密度は $[N]_0$ でこれを $[O]$ とする。NO の実際の密度は $[NO]_0 - [N]_0 = [NO]_0 - [O]$ である。これを $[NO]$ とすると、 NO_2 の光の強度は、 $k_B[O][NO]$ と表わされる。 $[O]$ は N_2 の放電の強さを変えることで変化させることができる。放電の強さは、slidac を使って放電電圧を変えることにより調節した。図 1 にその flow system および測定系の概略を示してある。測定は二段階にわけて行なった。すなわち NO_2 の連続光の相対的波長分布の測定と、固定波長 (5800 Å) における絶対測光とにわけて行なった。

1. 相対的波長分布

実験装置の略図が図 1 に示される。光のスペクトル分布測定には、ツェルニー・ターナ型分光器を使った。これの F number は 12 程度である。7000 Å までは、2 次の光が入ってくる可能性はないが、7000 Å 以上の測定では、分光器の入射スリットの前に Filter を入れて、7000 Å 以下を cut として測定を行なった。Detector には 9000 Å 以下は、東芝 M 7316 と PM 55 の両方を用い、8000 Å 以上では、PbS を用いて測定した。信号は非常に微弱であったので、チョッパーにより光を断続して、ロックインアンプで増幅整流した上で、Signal analyzer に入れて、10~20 回の波長駆動に対して平均して測定した。なお、PbS による測定の場合は、アルコールとドライアイスを混合したもので冷却し、雑音を減少させることにつとめた。

相対的強度の標準光源としては電気試験所で、その色温度が検定されたタングステンランプを使用した。このランプは、587.4 mA, 35.2 V で色温度 2000°K, 照度 3.15 cd と検定されている。タングステンは長波長に行くにしたがって Emissivity が落ちてくる。7000 Å 以上の近赤外領域では、この電球は検定されていないので、その補正は、色温度と Emissivity

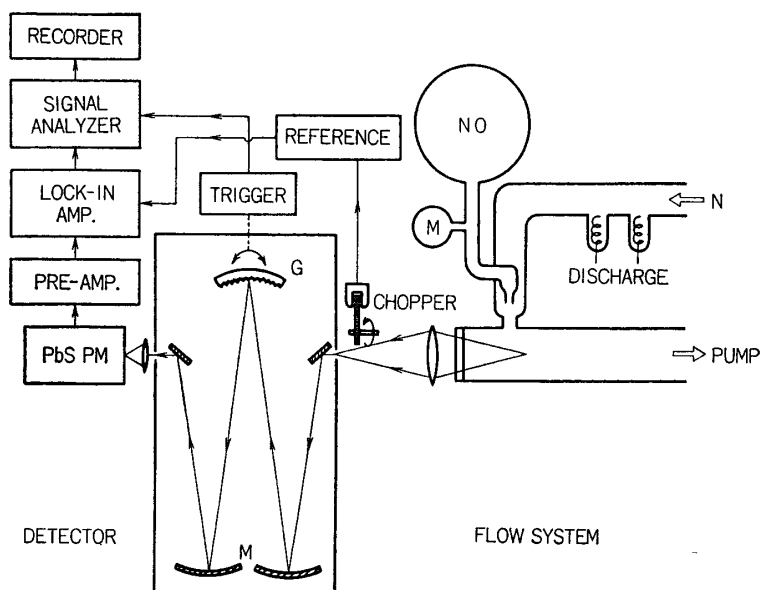


図 1

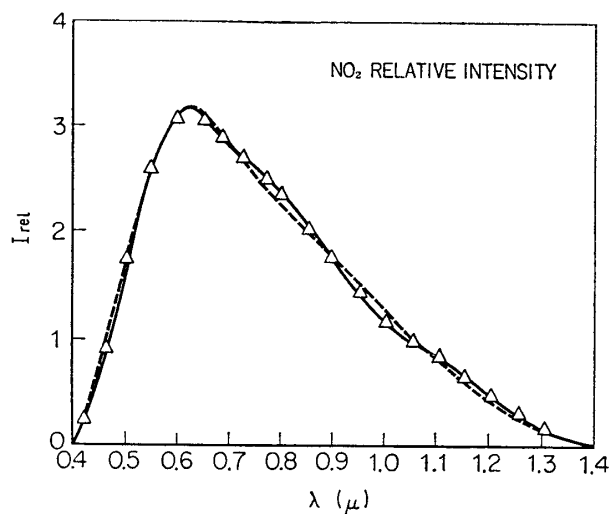


図 2

から、タングステンの真の温度を計算し、この温度による黒体放射強度に表から読みとった Emissivity [2] を乗じて行なった。図2にそのようにして得られた波長分布を示す。縦軸は任意である。三角印および実線部分がわれわれの測定であり、点線が Fontijn 等の測定である。かれらは誤差は短波長では数%であるが、 1μ 以上では 100% 近くまでになっていることが報告されている。われわれの測定の誤差は図2の中の三角印の大きさ程度であるので、Fontijn らの測定より十分信頼できるものである。

2. 固定波長における絶対測光

Fontijn [3] らが行なった NO_2 の絶対測光は、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 溶液の光によるイオン化を利用したもので、できたイオンの量を測定して、光の絶対量を決定している。また、Kaufman は [4]、検定された光電子増倍管により絶対測光を行ない、波長分布は、写真乾板の黒化度で決定している。われわれは図 3 に示すような光源を持っており、これを使用して絶対測光を行なった。この光源は、内部にあるタングステンランプに一定の電流を流したときのオパールガラスの表面の面輝度が測定されている。この測定は前述の検定された色温度 2000°K 、照度 3.15Cd のタングステンランプで、 MgO 板を照射し、その板の面輝度を比較することにより行なわれた。この面輝度は波長の関数であるので、いくつかの filter と光電子増倍管を組み合わせた検出系を使用して、各フィルタの透過波長における面輝度を測定し、なめらかに測定点がつなぐことにより波長特性が出されている。

図 3 の光源のオパールガラス面の前に、図 4 に示されるような光電子増倍管にフィルタとレンズを組み合わせた検出系のケースを置き、それからの出力を測定して検出系の絶対感度を求め、それを反応管の側面に置いて NO_2 からの光を測定することで絶対測光を行なった。このときの光電子増倍管の電流値は次式で表わされる。

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) B(\lambda) S(\lambda) d\lambda$$

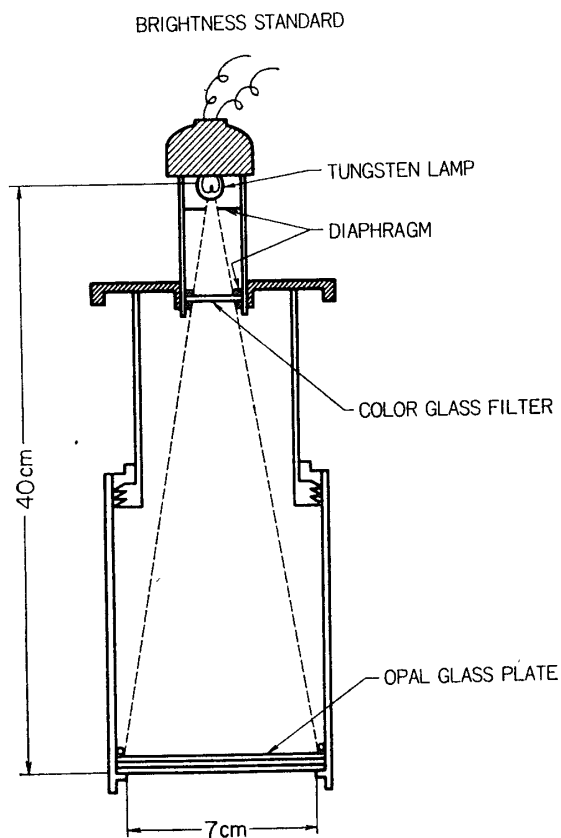


図 3

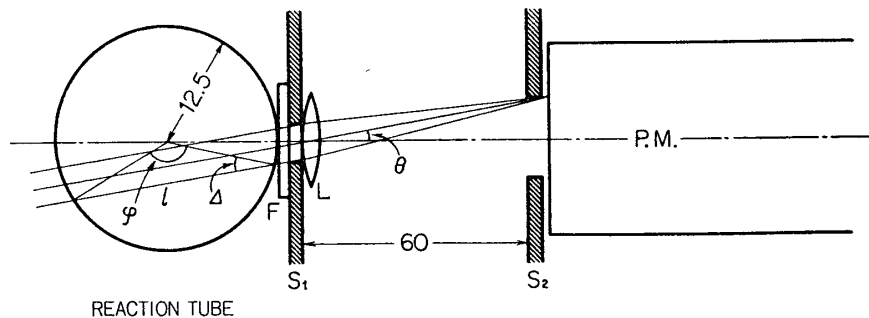


図 4

ここで $T(\lambda)$ は光電子増倍管の前に付けた干渉フィルタの透過率, $B(\lambda)$ は光の強度, $S(\lambda)$ が検出系の幾何学的形, 光電子増倍管および増幅器を含めた感度である. いま, 図3の光源の強度を $B'(\lambda)$, NO_2 の強度を $B''(\lambda)$ とすると, それぞれの電流値 I', I'' は次の式になる.

$$I' = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) B'(\lambda) S(\lambda) d\lambda$$

$$I'' = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) B''(\lambda) S(\lambda) d\lambda$$

λ_1, λ_2 は $T(\lambda)$ の上限と下限であるが, 干渉フィルタであるので非常に範囲がせまいので $B'(\lambda), B''(\lambda)$ はその λ_1 と λ_2 の間では不変と考えて差しつかえない. ゆえに

$$I' = B'(\lambda_0) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) S(\lambda) d\lambda$$

$$I'' = B''(\lambda_0) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda) S(\lambda) d\lambda$$

$$I'/I'' = B'(\lambda_0)/B''(\lambda_0)$$

$$B''(\lambda_0) = B'(\lambda_0) \cdot I''/I'$$

$B'(\lambda_0)$ は絶対的に測定されているので $B''(\lambda_0)$ も絶対的に測定される. この $B''(\lambda_0)$ を反応セルの厚みで割ったものが NO_2 単位体積当り放出する光の強度である. われわれは λ_0 を 5800 \AA に選び測定を行った. 反応管の直径は 25 mm であるが, 光電子増倍管が見とおゆ反応管の厚みは, 斜めから入る光に対しては短くなる. したがって, 反応管の厚みを 25 mm としたのでは平均として長すぎることになり誤差を生じる. そのために図4で示したように検出系の光学的配置では斜めから入る光をスリットでしぼることにより誤差を少なくしてある. 図4の中の L は, $f=60 \text{ mm}$ のレンズで, S_1, S_2 がスリットでそれぞれ $5 \text{ mm}, 10 \text{ mm}$ である. F が(フィルタ)である. この場合の l の長さが反応管の内径 25 mm の 95% になるように設計した.

図5に, NO_2 の強度の NO 密度による変化を, O 原子密度をパラメータとして三つの例について示してある. この直線のこ

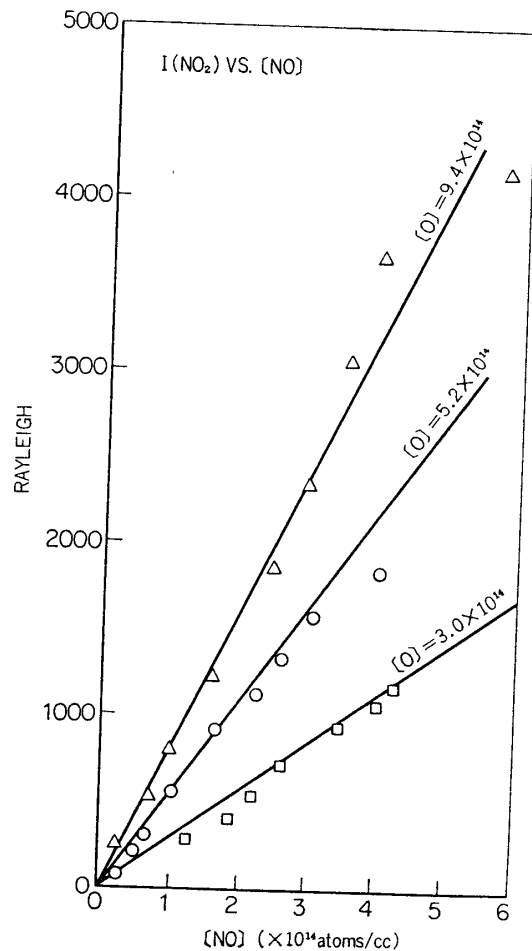


図 5

$$k_B = I / [\text{NO}][\text{O}] \text{ より}$$

$$k_B = (4.7 \pm 0.5) \times 10^{-17} \text{ cc/molecule} \cdot \text{sec}$$

を得る。Fontijn の値は

$$k_B = (6.4 \pm 2) \times 10^{-17} \text{ cc/molecule} \cdot \text{sec}$$

であるので、Fontijn の値はその誤差を考慮すれば、われわれの得た値と大体一致していると思われる。

以上の実験は、室温で行なわれたが、温度依存性がまた、上層大気においては重要な要素である。われわれは今後、温度依存性を測定する予定である。

謝 辞

おわりに、本研究の遂行には、数年にわたっての東京大学宇宙航空研究所の搭載機器基礎開発費による援助がなされたことを記して謝意を表します。

1973 年 1 月 31 日

参 考 文 献

- [1] 森岡弓男, 中村正年 宇宙観測シンポジウム 43 (1971)
- [2] J. C. Devos, Physica. 20; 690 (1954)
- [3] A. Fontijn, C. B. Meyer and H. I. Schiff, J. Chem. Phys. 40, 64 (1964)
- [4] F. Kaufman, J. Chem. Phys. 28, 352 (1958)
- [5] Bates, The earth and planet chap 12 (1954)
- [6] Harteck, Threshold of Space 32 (1957)
- [7] H. P. Broida, H. I. Schiff and T. M. Sngden, Trans. Faraday Soc. 57, 259 (1961)
- [8] M. A. A. Clyne and B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 269, 404 (1962)