

HCl の吸収プロファイル Absorption Profiles of HCl

森野勇 山田耕一

産業技術総合研究所 環境管理研究部門

Morino Isamu, Koichi M. T. Yamada

Institute for Environmental Management Technology, AIST Tsukuba-West

Pressure dependence of the submillimeter-wave absorption profiles has been investigated for the rotational transition of HCl in order to supply accurate data for the remote sensing of minority components in the atmosphere. The profiles have been recorded with the AIST Terahertz spectrometer for $J = 1 - 0$ transition of H^{35}Cl and H^{37}Cl ; self and foreign gas pressure effects have been measured. By fitting the observed absorption profiles with the modified Voigt and Galatry profile functions, the integrated intensity, the line center position, the Gaussian width /contraction parameter, and the Lorentzian width were determined for each measurement. The precision in the present measurements was less than 1 %. The pressure effects observed for those parameters will be discussed.

【序】我々は、サブミリ波領域の吸収プロファイルの精密測定法及び解析法の確立と大気化学に重要な分子の吸収プロファイルパラメータ取得のために研究を行ってきた[1, 2]。

吸収プロファイルのモデルとして Voigt 関数が広く一般に受け入れられているが、近年の高精度測定データによる解析では衝突によりガウス幅が小さくなる Dicke narrowing 効果[3]等、Voigt 関数の妥当性の限界が明らかとなってきた。このため Galatry 関数、Rautian-Sobel'man 関数等[4]が提唱されているが、最近の高精度測定データを用いた解析でも、一般化された Voigt 関数、Galatry 関数、Rautian-Sobel'man 関数はほぼ同等の結果を示す。これらのモデルの妥当性を示すためにも、より高精度な実験データが要求されている。

塩化水素(HCl)は ClONO_2 と共に成層圏オゾン層破壊化学反応に関与する塩素の一時的貯蔵の役割を果たしている重要な分子である。このためサブミリ波領域の回転遷移[例えば、5-7]及び赤外領域の振動回転遷移[例えば、8-11]に対して数多くの研究が報告されている。しかし、測定及び解析の精度が低く、報告されているパラメータ値のばらつきが大きい。本研究では、サブミリ波回転遷移の吸収プロファイルの精密測定を行い、圧力効果を高精度で決定し、比較検討した。

【実験】サブミリ波吸収プロファイルの測定には逆進行波管(BWO)を光源とする産総研テラヘルツ分光計を用いた。BWO の周波数は 100 GHz 帯のミリ波シンセサイザ光源の高調波との差周波を PLL で 350 MHz にロックすることにより制御した。吸収プロファイルをそのまま測定するために、オプティカルチョッパーを用いてサブミリ波を 230 Hz で ON/OFF し、信号をロックインアンプで検出した[2]。背景変動が激しい時の掃引は、手作業で判定し積算から除外した。また測定前後にサブミリ波を遮断してゼロ光源強度の測定を行い、ゼロ点の補正を行った。

サンプルガスは、パイレックスガラス製吸収セル(光路長 131 cm、内径 8 cm)内に直接調製した。ガス圧はフルスケール 1 Torr のパラトロンで測定した。自己拡がりの場合はガス圧 2 – 16 mTorr、相互作用ガスの混合の場合は HCl の混合比約 2 %で全圧 100 – 700 mTorr の範囲を測定した。測定は全て室温で行った。

【結果と考察】 H^{35}Cl 及び H^{37}Cl の $J = 1 - 0$ 回転遷移(^{35}Cl : 626 GHz、 ^{37}Cl : 625 GHz)に関して自己拡がり、相互作用ガスによる拡がりを測定した。HCl は塩素の核スピンの超微細構造相互作用により回転遷移は分裂する。超微細構造分裂の全体を一度に測定すれば、測定範囲が広いと背景変動が大きくなり解析に耐えられない。これを回避するために、個々の吸収線ごとに必要最小限の周波数範囲を測定した。しかしながら、隣接する遷移の吸収プロファイルの裾野が重なるため、個々の測定につい

て互いにフィードバックをかけながら解析することが必要となった。自己広がりによる吸収プロファイルの例と相互作用ガス Ar を混合した吸収プロファイルの例を図 1, 2 にそれぞれ示す。

吸収プロファイルは予備解析では一般化された Voigt 関数、最終解析では Galatry 関数[4]を用いて最小二乗法により、積分強度、吸収線位置、ローレンツ幅、ガウス幅又は縮幅係数を決定した。この時背景は解析範囲で直線であると仮定し、その切片と傾きも同時に決定した。透過率の測定精度は 1% 以下であった。

自己広がり測定から得た HCl の積分強度と永久電気双極子モーメント[12]から求めた理論値を比較したが、大きく異なった結果となった。ローレンツ幅の検討から空気が混入しているためであることが明らかとなった。このことを考慮して相互作用ガスの圧力を補正し、圧力依存性を決定した。ローレンツ幅は圧力に対してゼロ点を通過しない直線となった。自己広がりに対するローレンツ幅圧力係数は、広い圧力範囲で測定できなかったため、精度良く決定することは出来なかった。ただし、 H^{37}Cl 場合は空気の混入を考慮した解析の結果、赤外領域の振動回転遷移の測定値に近い値となった。一方、相互作用ガス N_2 、 O_2 及び Ar を混合した場合は、赤外領域の測定値と一致した。また、文献[6]のデータの信頼性に問題が有ることが分かった。

自己広がり測定に対する吸収線位置のシフトは観測されなかった。赤外の振動回転遷移のシフトの圧力係数[9]から回転遷移の部分を導出し[13]、今回の圧力範囲で回転遷移のシフトの比較を行った。その結果、回転遷移のシフトは吸収線位置の測定誤差に埋もれ観測できないことが明らかとなり、観測事実を裏付けることが出来た。一方、相互作用ガスによる吸収線位置の大きなシフトが観測された。今回決定したシフトの圧力係数を、赤外測定データからの計算[8, 10]及び文献値[7]と比較したが、ほぼ一致した。

一般化された Voigt 関数を用いて解析で決定したガウス幅は、室温における理論値より小さく、圧力が増加するに従って減少した(Dicke narrowing 効果[3])。Galatry 関数を用いて解析で決定した縮幅係数は、自己広がりの際は精度良く決定できなかった。相互作用ガスによる係数は N_2 、 O_2 、Ar 順に小さくなる傾向を示し、縮幅係数の大きさは CO や N_2O の回転遷移の測定値と同程度であった[1, 2, 14]。

- [1] K. M. T. Yamada, H. Abe, J. Mol. Spectrosc. **217**, (2003) 87-92.
- [2] I. Morino, K. M. T. Yamada J. Mol. Spectrosc. in press.
- [3] R. H. Dicke, Phys. Rev. **89**, (1953) 472-473.
- [4] P. L. Varghese, R. K. Hanson, Appl. Opt. **23**, (1984) 2376-2385.
- [5] M. Sergent-Rozey, N. Lacome, A. Levy, J. Mol. Spectrosc. **120**, (1986) 403-413.
- [6] C. H. Bryant, P. B. Davies, T. J. Sears, Geophys. Rev. Lett. **23**, (1996) 1945-1947.
- [7] B. J. Drouin, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, in press.
- [8] J. P. Houdeau, M. Larvor, C. Haeusler, Can. J. Phys. **58**, (1980) 318-324.
- [9] A. S. Pine, A. Fried, J. Mol. Spectrosc. **114**, (1985) 148-162.
- [10] A. S. Pine, J. P. Looney, J. Mol. Spectrosc. **122**, (1987) 41-55.
- [11] M. Vaidyanathan, D. K. Killinger, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **49**, (1993) 659-673.
- [12] E. W. Kaiser, J. Chem. Phys. **53**, (1970) 1686-1703.
- [13] C. Luo, R. Wehr, J. R. Drummond, A. D. May, F. Thibault, J. Boisssoles, J. M. Launay, C. Boulet, J. P. Bouanich, J. M. Hartmann, J. Chem. Phys. **115**, (2001) 2198-2206.
- [14] D. Priem, F. Rohart, J.-M. Colmont, G. Wlodarczak, J.-P. Bouanich, J. Mol. Struct. **517-518**, (2000) 435-454.

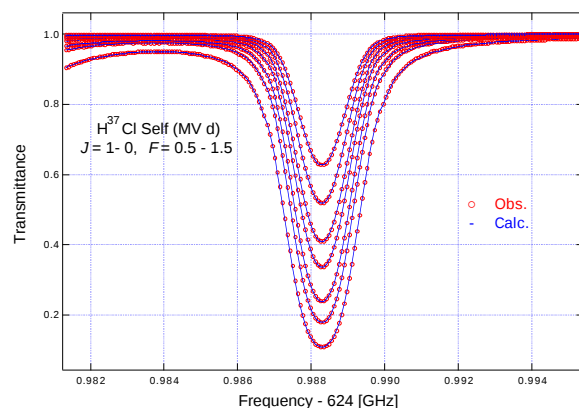


図 1 H^{37}Cl の回転遷移 $J = 1 - 0$, $F = 0.5 - 1.5$ の吸収プロファイル。ガス圧は、弱い吸収から 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.009, 0.011, 0.016 Torr である。

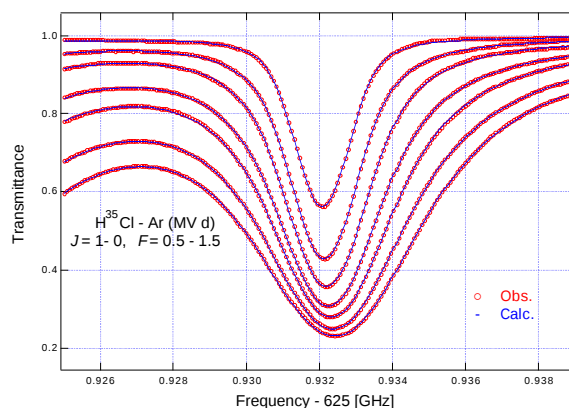


図 2 相互作用ガス Ar を混合した H^{35}Cl の回転遷移 $J = 1 - 0$, $F = 0.5 - 1.5$ の吸収プロファイル。HCl の混合比は約 2%、全圧は、弱い吸収から 0.107, 0.199, 0.300, 0.407, 0.508, 0.616, 0.733 Torr である。