

CH₃CN のサブミリ波帯遷移の低圧域における Dicke Narrowing

(東工大院理工) ○溝口麻雄・金森英人

Dicke Narrowing effect for the spectrum of CH₃CN in the low pressure region

(Tokyo Institute of Technology) Asao Mizoguchi, Hideto Kanamori

Recently, pressure broadening coefficients have been used for the remote sensing of trace gas in the earth, stellar atmosphere. Pickett convolution method was used frequently for the determination of these coefficients. In the $J=34-33$ $K=3$ transition (624 GHz) of CH₃CN with some collision partner, we have observed the Dicke Narrowing effect and have analyzed the line profile by a modified Voigt function for obtaining the pressure broadening coefficient. The result of the analysis will be compared with that of Pickett method for calling attention for the use.

【序】アセトニトリル(CH₃CN)は高層大気中での微量物質の存在をモニタリングするリモートセンシングの対象分子であり、サブミリ波帯での純回転遷移に対する圧力幅の情報が必要とされている。我々はこれまでに大気リモートセンシングの対象分子として H₂O₂ や HO₂ のサブミリ波帯における純回転遷移の圧力幅測定について報告してきた [1,2]。緩衝ガスによる圧力幅広がりを持つスペクトルの線形は分子の運動による Gauss 関数と圧力幅広がりによるローレンツ関数の畳み込み積分した Voigt 関数によって与えられる。スペクトルから圧力幅を導くために、Pickett は緩衝ガスが不在時の参照スペクトルに対する圧力幅広がりの影響を求める方法を提唱した[3]。この方法は圧力幅測定の研究において幅広く使用され、高精度の圧力幅係数の決定を容易にした。同様の方法を用いて CH₃CN の圧力幅解析を試みた。しかし、緩衝ガスの圧力に対して圧力幅は一見線形に変化するが、緩衝ガスが 0 の極限における圧力幅の外挿値が 0 に収斂せず、負の値を示すことが問題となった。これまでに行われた CH₃CN の low- J 領域における観測ではこのような影響は見られていない[4]が、圧力幅係数が小さくなる high- J 領域に対して Gauss 幅が圧力に依存して変化する Dicke Narrowing の効果がより顕著に現れたと考えられる。純回転遷移が存在するマイクロ波領域でこの効果はあまり観測されていないが、Morino らによる HCl の圧力幅測定で有意な影響として存在することが明らかにされた[5]。

本講演では CH₃CN の圧力幅測定に対して Pickett 法による解析と Voigt 関数による fitting の両者を比較し、低圧域における Dicke Narrowing の影響について議論する。

【実験および線形解析】実験は CH₃CN の純回転遷移 $J=34-33$, $K=3$ に対して、2m の真空セルに一定量のサンプルガス(CH₃CN)及び緩衝ガス(N₂, O₂, Ar, He)をゆっくりフローさせる条件下で、位相安定化した BWO サブミリ波光源を用いた吸収測定を行った。測定は室温(21±1°C)で行った。スペクトルの線形解析に対して Pickett 法を用いる場合には周波数変調を用いた 2 次微

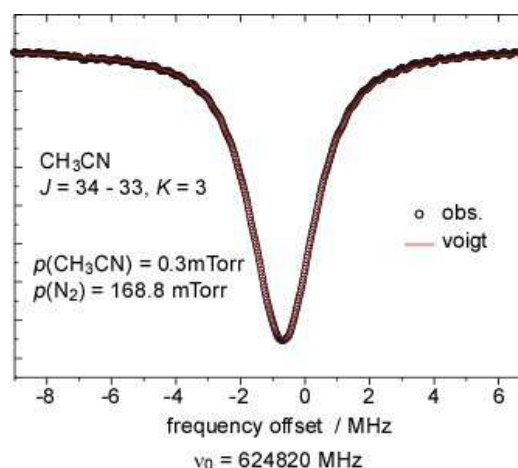


図 1 Voigt 関数による線形解析

Baseline の歪み補正は 2 次関数を用いて差し引いた。解析には市販のソフトウェア ORIGIN を用いた。

分波形の信号を観測し、Voigt 関数による解析には Chopper 変調を用いた 0 次微分波形の信号を観測した。観測したスペクトルに含まれる窒素核による超微細分裂は 1kHz 程度と充分小さいことから、線幅の解析において超微細分裂の影響は無視した。Voigt 関数による fitting は、ベースライン補正の精度が解析結果に大きく依存するため、十分に補正できないデータは解析から除いた。線形解析の一例を図 1 に示した。

【結果と議論】 Voigt 関数によるスペクトル fitting から得られた Lorentz 幅および Gauss 幅の圧力依存性を図 2 に示した。観測された Lorentz 幅は圧力に対して線形に増加しており、各緩衝ガスに対する圧力幅係数の比は Fabian ら[4]によって観測された $J=5-4, 6-5$ 遷移の圧力幅係数の比とほぼ等しい値を示した。また圧力が 0mTorr において有意な Lorentz 幅を持つ原因としては大きな双極子モーメントを持つことによる飽和広がり影響と考えられる[5]。一方、Gauss 幅は逆に圧力と共に僅かな減少傾向を示した。この結果は本研究の遷移に対して圧力幅を測定するのに Dicke Narrowing の影響を無視できないことを示している。分散が大きい傾きに対する誤差は大きい、2 つの緩衝ガスの Gauss 幅は圧力が 0 の極限において共に 1.17MHz 程度の Gauss 幅を示す。この値は Maxwell-Boltzmann 分布から計算される理論値 1.20 MHz に一致することから、得られた Gauss 幅に関する直線が妥当であると考えられる。図 2(a)から得られる圧力幅係数の値は Pickett 法によって得られる圧力幅係数の値よりも 1~2 割程度大きな値を示している。この大きさは図 2(b)より得られる Gauss 幅の圧力幅係数が Lorentz 幅の 1~2 割程度の大きさに対応している。

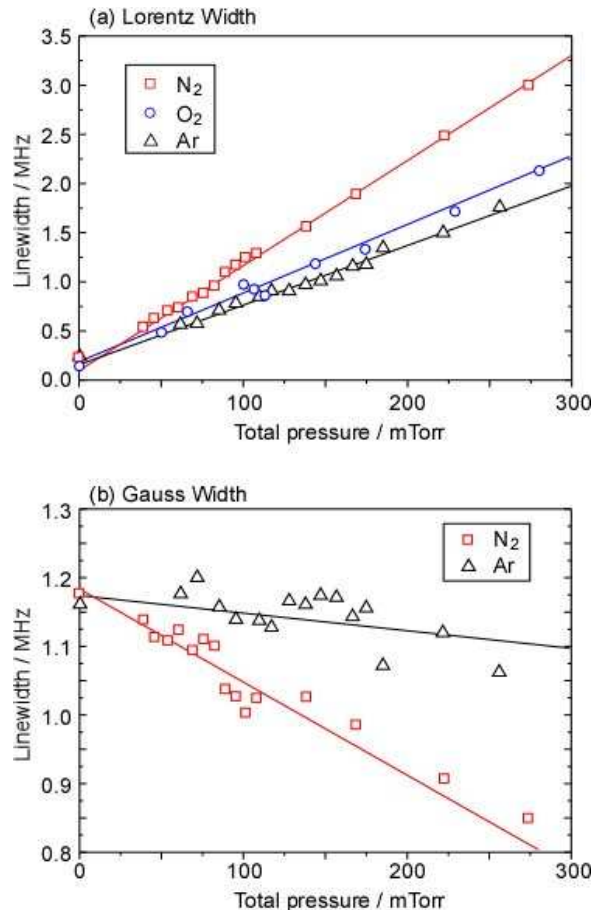


図 2 CH₃CN スペクトルに含まれる(a)Lorentz 幅と(b)Gauss 幅の緩衝ガスの圧力依存性
線幅は半値全幅を示す。直線は各点の誤差を重みとして最小二乗法により求めた。

[1] T. O. Sato, A. Mizoguchi, J. Mendrok, H. Kanamori, and Y. Kasai, *JQSRT*, 111, 821–825(2010)
 [2] A. Mizoguchi, T. Yagi, K. Kondo, T. O. Sato, and H. Kanamori, *JQSRT*, 113, 279–285(2012)
 [3] H. M. Pickett, *Applied Optics*, 19, 2745–2749(1980)
 [4] M. Fabian, I. Morino and K. M. T. Yamada, *JMS*, 190, 232–239(1998)
 [5] I. Morino and K. M. T. Yamada, *JMS*, 233, 77–85(2005)