

Voigt 解析による HO₂ の純回転線幅に対する希ガス衝突依存性の解明

(東工大院理工) 栗林康太・O溝口麻雄・金森英人

Dependence of rotational linewidth of HO₂ radical by collisions with rare gases

(Tokyo Institute of Technology) K. Kuribayashi, A. Mizoguchi, and H. Kanamori

The dependences of rotational linewidth by collisions with He, Ne, Ar, Kr, and Xe was determined in the $N_{KaKc} = 10_{010} - 10_{19}$, $J = 10.5 - 10.5$ transition of HO₂. The observed spectrum was analyzed using the Voigt function in order to determine the effect of the pressure broadening and the collisional narrowing of HO₂ due to rare gases.

【序】近年、衛星からの高分解能分光リモートセンシングを用いた大気微量物質の高度分布を決定するために、スペクトル線の圧力幅係数を実験室分光で精度良く求める研究が進められてきた[1]。微量物質の中でも大気化学反応過程で重要な役割を担っているラジカル等の化学的短寿命種の圧力幅係数を精度良く決定することは重要である。しかし、短寿命種の吸収強度は極めて弱く、実験室分光では周波数変調法など感度を向上させる手法を用いるのが一般的である。その際、周波数変調法や Zeeman 変調法による微分演算や光源強度の変化などの装置関数が観測スペクトルに重畳されるため、正確な圧力線幅を決定するためにはその影響を取り除く必要があった。Pickett はこの問題に対して、緩衝ガス導入前の信号を参照スペクトルとして、それに衝突広がりを表す Lorentz 関数を畳み込み積分することで観測したスペクトル波形が再現でき、装置関数の影響を取り除いた解析が可能であることを示した[2]。我々は Zeeman 変調法を用いて観測した HO₂ ラジカルの N₂ と O₂ に対するサブミリ波領域の圧力幅係数を、この方法を用いて決定した[3]。

一方、純回転線に対する高感度測定が可能になった結果、緩衝ガスの衝突による Lorentz 幅の圧力広がりだけでなく、Gauss 幅の narrowing も観測可能になった [3,4,5]。しかし、これまでに観測された分子は主に CH₃CN, CO, O₃ 等の強い信号強度を持つ安定分子のみであり、装置関数によるスペクトルの歪みが少ない低感度の検出手法でも実験可能であった。

今回、我々は HO₂ ラジカルについても narrowing の影響を明らかにするために、その純回転線 $N_{KaKc} = 10_{010} - 10_{19}$, $J = 10.5 - 10.5$ に対して Zeeman 変調法を用いた高感度測定を行い、希ガス(Rg)による衝突幅依存性を調べた。微分形の信号を持つスペクトルから Lorentz 幅の圧力広がり、Gauss 幅の narrowing を決定し、大気測定における圧力での narrowing の影響を明らかにすることを目的とした。

【実験と解析】サンプルガス H₂/O₂(各 10mTorr)中に同伴した微量の Hg 蒸気を用いた水銀光増感反応に

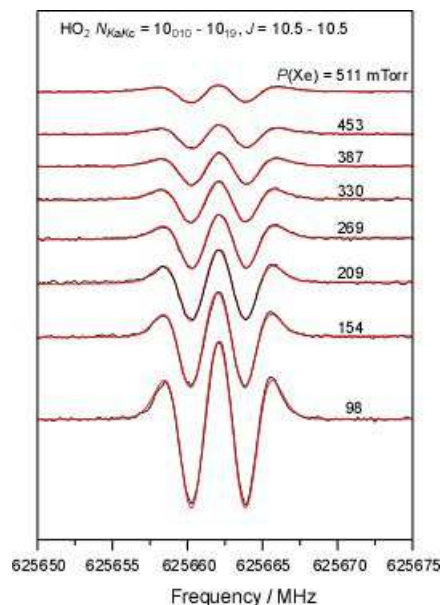


図 1. Xe による HO₂ の圧力幅依存性と波形の Voigt 解析
黒線は観測信号、赤線は Voigt 関数によってフィットした波形

より HO_2 を生成し、長さ 2m のセル中をゆっくりフローする条件下で、位相安定化した BWO 光源を用いて吸収測定した。吸収信号を高感度検出するため、セルの外側に巻いたソレノイドコイルを用いた Zeeman 変調法を採用した[3]。スペクトル波形の Voigt 解析では、微小変化 (dx) を十分に小さくとり、各 x での Lorentz 関数を Gauss 関数の重みで加えてできた Voigt 関数に対して差分をとることで二次微分形の関数波形を作成した。関数フィッティングの際、Lorentz 幅と Gauss 幅のパラメータを手動で調整しながら、残差の標準偏差が最小になる組を決定した。

【結果と考察】観測した HO_2 のスペクトルは H 核の超微細分裂により 2 本に分裂し、さらに Zeeman 変調法による二次微分演算を施した信号形として観測された(図 1)。各信号に対して Voigt 解析を行い、Gauss 幅および Lorentz 幅を決定した。このフィッティングによって観測したスペクトルを精度良く再現することができた。Lorentz 幅および Gauss 幅に対する R_g の圧力依存性は図 2 に示すようになった。

この傾きから決定される圧力幅係数、および narrowing に対する係数の誤差は Pickett 法で求めた場合よりも大きい値を示した。スペクトルの S/N 比は R_g の低圧領域の方が一桁程度良いにもかかわらず、Voigt 解析で決定した Lorentz 幅或いは Gauss 幅の誤差は R_g の圧力に関係なくほぼ一定である。このため、信号の S/N 比の問題でなく、装置関数の影響を除けていないために生じる

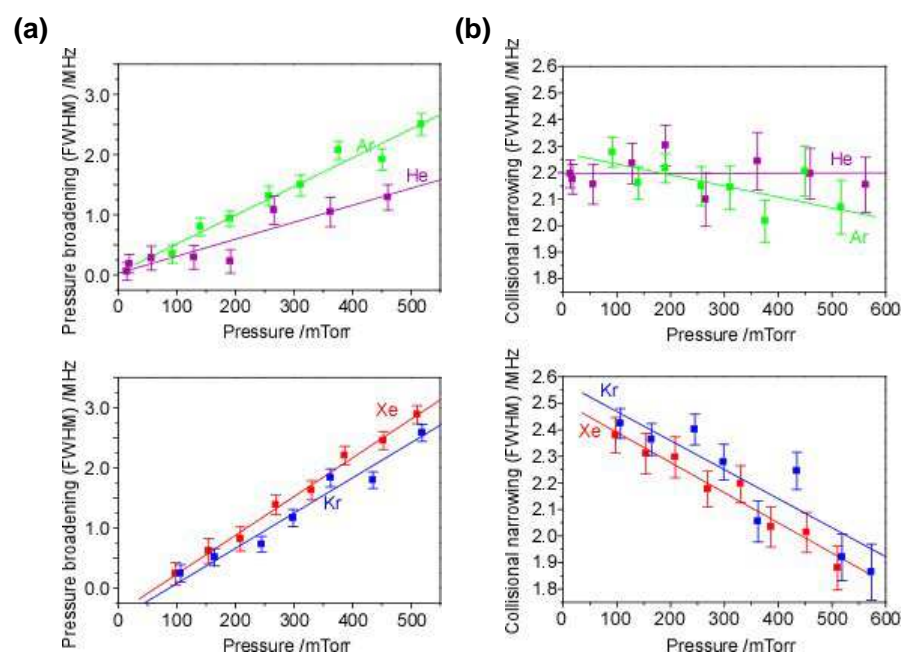


図 2. Voigt 関数で解析した HO_2 スペクトルの (a)Lorentz 幅、および (b)Gauss 幅に対する R_g の圧力依存性 (線幅は全て半値全幅)

| | (a) Lorentz 幅 | (b) Gauss 幅 |
|-----|--------------------|--------------------|
| He: | 2.28(31) MHz/Torr, | -0.01(11) MHz/Torr |
| Ar: | 4.78(41) MHz/Torr, | -0.41(17) MHz/Torr |
| Kr: | 6.25(46) MHz/Torr, | -1.09(24) MHz/Torr |
| Xe: | 6.43(23) MHz/Torr. | -1.14(11) MHz/Torr |

誤差と考えられる。しかし、得られた圧力幅係数や narrowing の影響は、 CH_3CN [3]や CO [4] のスペクトル線幅に対する R_g の依存性を観測した結果との比較により、定性的な妥当であると解釈できる。 CO の圧力幅係数に対する R_g 依存性は $\text{He} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ の順で増加しており[4]、 HO_2 に対する今回の結果と一致している。また、 CH_3CN で観測された He, Ar での Gauss 幅に対する narrowing の影響は今回観測された値とほぼ一致している[3]。これらの類似性から HO_2 ラジカルでも安定分子と同様に衝突する分子が大きくなった場合、Gauss 幅の narrowing の影響を考慮する必要があることを示した。

[1] JEM/JMILES Mission Plan, Ver.2.1. NASDA/CRL, 2002, [2]H. M. Pickett, *Appl. Opt.* **19**, 2745 (1980), [2]A. Mizoguchi, et. al., *JQSRT* **113**, 279 (2012), [3]溝口、金森, 分子分光研究会 L24 (2012), [4]K. M. T. Yamada and H. Abe, *JMS* **217**, 87 (2003), [5]F. Rohart, et. al., *JMS* **251**, 282 (2008)