

サブミリ波帯域における CH_3CN の純回転遷移に対する圧力幅係数の決定

(東工大院理工) ○溝口麻雄、金森英人

【序】微量物質が大気環境に重大な影響を与えることが知られており、その生成・消滅過程、輸送経路などを詳細に知ることが今後の予測に重要な知見を与える。アセトニトリル (CH_3CN) はバイオマスの燃焼により主に構成され、対流圏に安定的に存在している。この分子は、大気反応で重要な役割を持つ OH ラジカルとの反応で消失するとされ、OH ラジカルのトレーサーとして用いられる。微量物質の大気観測において、物質の存在だけでなく、空間的かつ時間的な濃度変化を定量的に調べるのが非常に重要となる。現在、全地球を観測するために衛星を用いた周縁観測が行われている。観測されるスペクトルは様々な高度のデータを重ね合わせたものになるため、その中から高度ごとの情報を導き出すには高精度の圧力幅係数が必要となる。

これまで CH_3CN の純回転遷移に関する圧力幅係数の研究は数多くなされてきた。その中で大気の主成分である N_2 および O_2 に対する圧力幅係数を決定した主な仕事を紹介する。Fabian ら(1998)は、 $J = 5-4, 6-5$ の遷移に対する圧力幅係数を決定した。また、Colmont ら(2006)は大気観測衛星 UARS/MLS で観測される $J=12-11$ の遷移に対する圧力幅係数が決定された。彼らは量子数 K に対する依存性を明らかに、衝突における分子間相互作用について議論した。本研究では近年、サブミリ波を用いた衛星観測で使われる $J = 34-33$ の遷移に対する圧力幅係数を決定すると共に、量子数 K だけでなく、量子数 J についての依存性についても分子間相互作用との関係を明らかにすることを目的とした。

【実験および結果】純回転遷移($J = 34-33, K = 0, 1, 3, 9$)の観測は、室温 ($300 \pm 1\text{K}$) 下で市販の CH_3CN を約 2m のガラスセル内をゆっくりフローさせる条件下で、位相安定化した BWO 光源の吸収測定を行った。セル内での CH_3CN の圧力は吸収の飽和を避けるために、1mTorr 以下 (吸収は 1%以下) に設定した。バッファーガスの供給側と排気側の圧力差が 10mTorr 以内になるようにフローする量を調整した。観測される強度はバッファーガスの圧力と共に急激に減少するために、測定には FM 変調法を用いた。バッファーガスを 0 ~ 500mTorr の間で変化させたときの圧力広がりをも Pickett(1980)によって提唱された convolution 法で解析

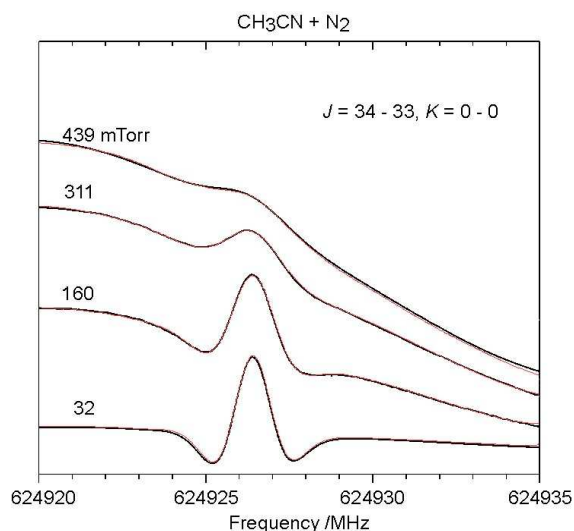


図 1. CH_3CN の $J_K=34-33_0$ 遷移の圧力依存性
 図中のスペクトルで黒線は実験によるスペクトル、赤線は Pickett 法による解析から得られたシミュレーション・スペクトルである。圧力値は N_2 バッファーガスの圧力。縦軸のスケールはスペクトル強度に合わせて調整している。

することで圧力幅（以後、圧力幅は半値半幅とする。）を求めた。

図 1 に観測したスペクトルの圧力変化を示した。バッファーガスの圧力に依存して線幅が大きくなることが分かる。FM 変調は光源の強度変化に依存してベースラインが歪むために、圧力を増加した時、シグナルとベースラインの区別が困難になるために、バッファーガスの圧力は 500mTorr が限界であった。

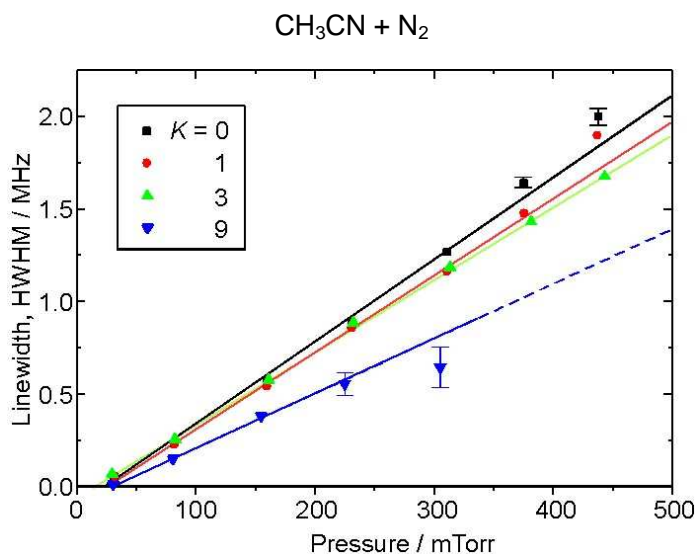


図 2. N_2 に対する CH_3CN の $J_K = 34_K - 33_K$ 遷移の圧力幅広がり
各記号はそれぞれ $K=0$ (■)、 $K=1$ (●)、 $K=3$ (▲)、 $K=9$ (▼) についてのバッファーガス圧に対するスペクトルの圧力幅を示す。直線は誤差を重みとして線形関数にフィットしたものである。

図 2 に N_2 バッファーガスの圧力に対するスペクトルの圧力幅を示す。量子数 K の増加と共に、圧力幅係数が小さくなることが示された。 O_2 についても同様の測定を行ったが、量子数 K に対する圧力幅係数は単調な変化を示さなかった。

【考察】 N_2 に対する $K=0$ の圧力幅係数 $\gamma(J=34-33, K=0) = 4.24(15)$ MHz/Torr であり、これまでに測定された $\gamma(J=6-5, K=0) = 6.32(7)$ MHz/Torr、 $\gamma(J=12-11, K=0) = 6.359(55)$ MHz/Torr に比べて、非常に小さい値を示した。また、観測された量子数 K 依存性は Colmont らの結果とも定性的に一致している。二体間に双極子-四重極子相互作用が支配的に寄与する場合、その圧力幅係数は $X=1-[1-K^2/(J+1)^2]^{1/3}$ ($0 < X < 1$) に依存することが Colmont によって示された。現在、より high- K における圧力幅係数の依存性が Colmont らのモデルに適合するか確認する実験を行っている。討論会では、量子数 J の依存性についても考察するつもりである。

[1] M. Fabian, I. Morino, and K.M.T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 1 (1998)

[2] J-M. Colmont, F. Rohart, G. Włodarczak, and J-P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 98 (2006)

[3] H. M. Pickett, *Appl. Opt.* **19**, 2745 (1980)