

量子カスケードレーザーを用いた中赤外分光法による HO<sub>2</sub> ラジカルのν<sub>3</sub> バンド吸収スペクトル線強度の測定

(東大院工\*、東大学環安研セ\*\*) ○坂本 陽介\*、竹中 秀\*、戸野倉 賢一\*\*

【序】ヒドロペルオキシラジカル(HO<sub>2</sub>)は成層圏及び対流圏大気化学両方において重要な中間体のひとつである。対流圏においてHO<sub>2</sub>ラジカルの濃度は10<sup>7</sup> molecule cm<sup>-3</sup>程度と非常に低濃度であるが、それは窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)やアルキルペルオキシラジカル(RO<sub>2</sub>)との反応や自己反応の反応性が高いためである。HO<sub>2</sub>ラジカルは燃焼化学においても同様に重要な中間体となっている。

HO<sub>2</sub>ラジカルの有効な検出手法の一つとして吸収分光法が挙げられる。HO<sub>2</sub>ラジカルは紫外域に10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>程度の大きな吸収断面積を持つ $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移に帰属される吸収を持つ。そのため比較的容易に高感度な検出が可能であり、実際HO<sub>2</sub>ラジカルの速度論研究において最も広く用いられて来た。しかしながら、 $\tilde{B}$ 状態は前期解離性であり、吸収は構造を持たないブロードな吸収となっている。そのため、系内に同波長帯に吸収を持つ物質が存在する場合、選択的に検出することが困難となっている。特にHO<sub>2</sub>ラジカルの自己反応により生成するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が紫外域に10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup>程度の大きな吸収を持っており、その影響は無視できない。

一方、HO<sub>2</sub>ラジカルは近赤外領域に $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移、及び2ν<sub>1</sub>振動遷移に帰属される吸収を持つ。これらの吸収は構造を持った振動回転遷移であり、HO<sub>2</sub>の選択的検出が可能である。しかしながら、共に吸収断面積は10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>程度と小さい。

HO<sub>2</sub>ラジカルは基本音振動遷移による吸収断面積が大きく選択性の高い吸収の中赤外領域に持つ。しかし、光源の問題から十分な研究は行われて来なかった。近年、中赤外光源として高出力、狭帯域、シングルモード発振の分布帰還型量子カスケードレーザー(QCLs)が利用可能となった。そこで本研究では、中赤外QCLレーザーを用いた分光的及び速度論的手法によりHO<sub>2</sub>ラジカルν<sub>3</sub>バンド(1065 cm<sup>-1</sup>)の吸収線強度の決定を行い、HO<sub>2</sub>ラジカルの検出手法としての中赤外吸収分光法の有用性を示すことを目的とした。

【実験】実験は分解光Nd:YAGの第三高調波(355 nm)と検出光QCLを組み合わせたシングルパスセルを用いて行った。HO<sub>2</sub>ラジカルは分解光355 nmをCl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>混合気体に照射し一連の反応により生成した。



検出はHO<sub>2</sub>ラジカルν<sub>3</sub>バンド(1065 cm<sup>-1</sup>)を用いた。分解光はビームエキスパンダにより二倍に広げた後、直径を1.0 cmに調節した。検出光と分解光の重なりは40 cmとした。また分解光の強度は50 mJとした。測定圧力は7-40Torrで行い、温度は室内温度として行った。前駆体濃度は以下の範囲で行った。[O<sub>2</sub>] = (0.2 - 1.3) × 10<sup>18</sup> (緩衝ガス), [Cl<sub>2</sub>] = (0.8 - 5.0) × 10<sup>15</sup>, and [CH<sub>3</sub>OH] = (2.0 - 3.8) × 10<sup>15</sup> molecule cm<sup>-3</sup>で行った。

【結果及び考察】本研究では三つの手法より  $\text{HO}_2$  の吸収断面積を決定した。測定される  $\text{HO}_2$  ラジカルの減衰は吸光度の形で式 (4) のように表すことができるため、測定される減衰へのフィッティングにより吸収断面積を決定することが出来る。

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + \left( \frac{k_{\text{diff}}}{A_0} + \frac{2k}{\sigma_{\text{HO}_2} l} \right) t \quad (4)$$

また、分解光の強度より見積もられる  $[\text{HO}_2]_0$  と測定される吸光度を比較することにより吸収断面積を決定することが出来る。

$$\sigma_{\text{HO}_2} = \frac{A_0}{[\text{HO}_2]_0 l} = \frac{A_0}{N_p [\text{Cl}_2]_0 \sigma_{\text{Cl}_2}^{355} l} \quad (5)$$

三つ目の手法として、 $\text{HO}_2$  ラジカル生成に伴う吸光度の変化と  $\text{CH}_3\text{OH}$  減少に伴う吸光度変化の比と、両者の吸収断面積の比を比較することにより吸収断面積を決定することが出来る。

$$\sigma_{\text{HO}_2} = \frac{\Delta A_{\text{HO}_2, t=0}}{\Delta A_{\text{CH}_3\text{OH}, t=0}} \sigma_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (6)$$

以上の三つの手法により決定された吸収断面積のまとめを図 1 に示す。図 1 には同様に HITRAN DATABASE より再現された  $\text{HO}_2$  ラジカルの吸収断面積も示してある。本研究で得られた吸収断面積は HITRAN DATABASE から再現された値の 3~4 倍の値となった。この差は HITRAN DATABASE の値は実測値ではなく、モデル計算による再現相対強度であることに起因すると考えられる。本研究の結果により QCL を観測光源として用いた中赤外分光法による  $\text{HO}_2$  ラジカルの検出は  $\text{HO}_2$  ラジカルの分光研究、速度論研究の手法として非常に有用であることが示された。

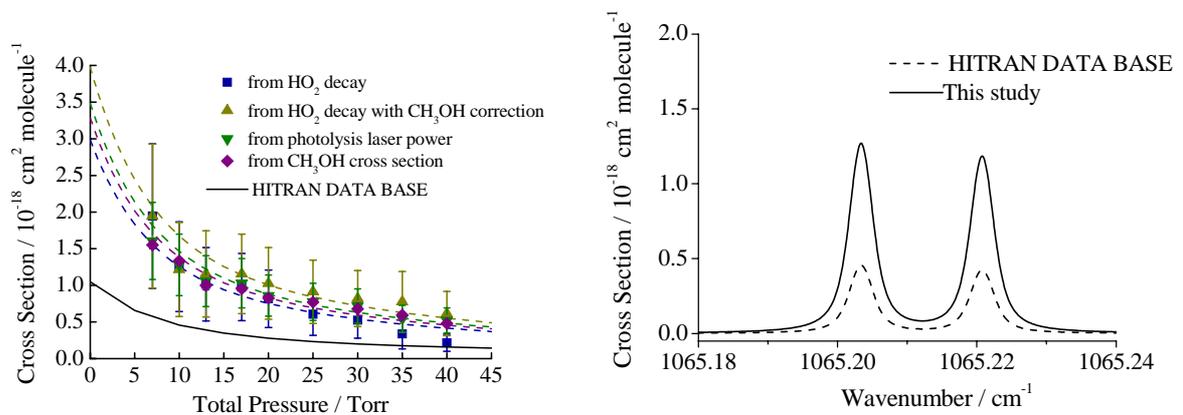


図 1 (左)  $1065.204\text{cm}^{-1}$  における吸収断面積、及び(右) 10 Torr における吸収断面積