

HO₂ラジカルの中赤外吸収スペクトルにおける圧力広がり係数の測定

(東理大院・総化¹、東大院・工²、東大院・新領域³、東理大・理⁴) 南田真矢¹、坂本陽介^{2*}、戸野倉賢一³、築山光一⁴

Pressure broadening coefficient measurements of HO₂ radical in mid-infrared absorption spectrum

(Tokyo Univ. of Science^{1, 4}, The Univ. of Tokyo^{2, 3}) Maya Minamida¹, Yosuke Sakamoto², Kenichi Tonokura³, Koichi Tsukiyama⁴

【序】

ヒドロペルオキシラジカル (HO₂) は大気化学において非常に重要な役割を担うラジカルの一 種である。そのため広範囲における簡便なHO₂の大気計測手法の確立が求められている。これに 対する有効な手段として中赤外吸収分光法が挙げられる。HO₂は中赤外領域に構造のある大きな 吸収断面積を示す吸収を持つが、この波長領域におけるHO₂の空気による圧力広がり係数は、 HITRANデータベースに代表値しか報告されておらず^[1]、中赤外吸収分光法によるHO₂測定の大き な誤差要因となっている。

本研究では 1065 cm⁻¹付近のHO₂のν₃バンドにおける振動回転遷移を赤外吸収分光法により測 定し、窒素および酸素によるHO₂の圧力広がり係数γ⁰_{N₂}、γ⁰_{O₂}、及び大気によるHO₂の圧力広がり 係数γ⁰_{air}を求めた。

【実験】

実験装置を図 1 に示した。 光分解光にはNd:YAGレーザー 第 3 高調波 (355 nm、(37 ± 3) mW、2 Hz)、検出光には連続発振量子カスケード レーザー (cw-QCL、<0.004 cm⁻¹) を用いた。有効光路長

は 40 cmである^[2]。HO₂は以下の反応(R1)-(R3) により発生させた。



反応系に第三体としてN₂もしくはO₂を導入し、それぞれに対するHO₂の圧力広がり係数γ⁰_{N₂}、γ⁰_{O₂} を測定し、空気 (N₂ : O₂ = 79 : 21) の圧力広がり係数γ⁰_{air}を求めた。各化学種の分圧は吸収スペ クトルを測定する上で最適になるように調節した。また、測定温度は室温一定 (298 ± 5K) である とした。

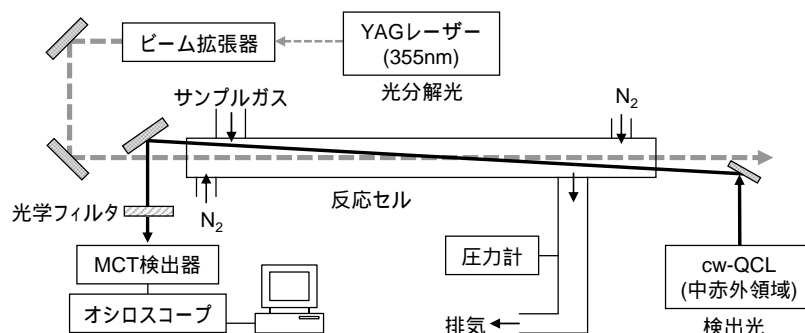


図 1 実験装置外略図

【結果と考察】

図2にO₂分圧を変化させたときの、1065.203 cm⁻¹および1065.221 cm⁻¹におけるHO₂の吸収スペクトルを示す。得られた吸収スペクトルはVoigt関数で再現でき、フィッティングにより、1065.201 cm⁻¹及び1065.221 cm⁻¹の吸収の $\gamma^0_{O_2}$ は、それぞれ(0.069 ± 0.002) cm⁻¹ atm⁻¹、(0.068 ± 0.003) cm⁻¹ atm⁻¹と求めた。このときGauss幅は各吸収線において一定と仮定した。また、各吸収線の測定において、HO₂の生成量は一定とし、第三体 (N₂またはO₂) の分圧のみを変化させることで全圧を調節した。

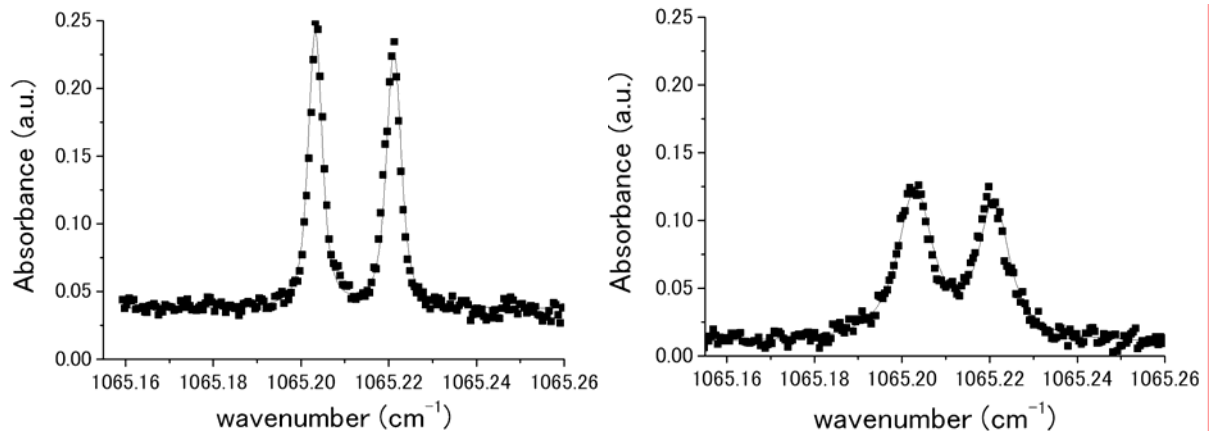


図2 1065.203 cm⁻¹ (13_{1,13} 14_{1,14} F₁) 及び1065.221 cm⁻¹ (13_{1,13} 14_{1,14} F₂) におけるHO₂ 吸収スペクトル。左図はO₂分圧 7.4 Torr、右図はO₂分圧 37.3 Torr。

N₂に対してもO₂と同様に、1065.203 cm⁻¹および1065.221 cm⁻¹において圧力を変化させて吸収スペクトルを測定し、 $\gamma^0_{N_2}$ を(0.111 ± 0.012) cm⁻¹ atm⁻¹、(0.96 ± 0.011) cm⁻¹ atm⁻¹と求めた。これより、 γ^0_{air} は式(1)より、(0.102 ± 0.015) cm⁻¹ atm⁻¹および(0.090 ± 0.017) cm⁻¹ atm⁻¹となった。

$$\gamma^0_{air} = 0.79 \times \gamma^0_{N_2} + 0.21 \times \gamma^0_{O_2} \quad (1)$$

HITRANデータベースの大気に対する圧力広がり係数の推奨値は全ての振動回転線において0.107 cm⁻¹ atm⁻¹で代表されており、本実験より得られた値に対し、1065.203 cm⁻¹では約5%、1065.221 cm⁻¹では約20%の過大評価をしているといえる。

また、今回使用したcw-QCLの発振可能な中赤外領域における他の吸収線に対しても同様の測定を行い(詳細は当日発表)、上記の二つの吸収線と同様、HITRANデータベースの推奨値とは異なる γ^0_{air} を示した。

【参考文献】

- [1] L. S. Rothman et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110**, 533 (2009).
- [2] Y. Sakamoto and K. Tonokura, *J. Phys. Chem. A* **116**, 215 (2012).

*現所属：北大院・環境