

1P005

中赤外吸収におけるHO₂ラジカルの圧力広がり係数の回転状態依存性

(東大院・新領域¹、北大院・地球環境²、東理大・理³) 南田真矢¹、坂本陽介²、戸野倉賢一¹、築山光一³

Pressure broadening of rotational lines of HO₂ radical in mid-infrared absorption

(Univ. of Tokyo¹, Hokkaido Univ.², Tokyo Univ. of Science³) Maya Minamida¹, Yosuke Sakamoto², Kenichi Tonokura¹, Koichi Tsukiyama³

【序】

ヒドロペルオキシラジカル (HO₂) は、大気中の濃度が 10⁸ molecule cm⁻³程度と非常に低いにもかかわらず^[1]、中間体として重要な役割を担っている。分光法によって大気中のHO₂濃度を精度よく測定するには、分光データである圧力広がり係数が不可欠である。しかし現在HITRANデータベースで報告されているHO₂の圧力広がり係数は、中赤外領域において全て 0.107 ± 0.009 cm⁻¹ atm⁻¹で固定されており^[2]、その場計測やリモートセンシングなどによって得られたHO₂吸収スペクトルの解析精度を低下させる一つの大きな要因となっている。そこで本研究では、中赤外吸収分光法を用いて、ν₃バンドにおけるHO₂の振動回転スペクトルを測定し、窒素、酸素および空気に対するHO₂の圧力広がり係数 (γ⁰_{N₂}、γ⁰_{O₂}、およびγ⁰_{air}) を求めた。さらに得られた空気に対する圧力広がり係数の回転状態に対する依存性について検討を行った。

【実験】

実験装置を図1に示す。光分解光にはNd:YAGレーザー第3高調波 (355 nm、(37 ± 3) mW、10 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。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、各吸収線においてHO₂の生成量が一定となるように調節し、第三体の分圧のみを変化させることで全圧を 10 – 30 Torrに調節した。また温度は室温一定 (298 ± 5 K) とした。測定は 1060.0 – 1065.5 cm⁻¹の波長範囲における、解析可能な 20 本の吸収線について測定を行った。本実験範囲における、振動回転遷移の低位振動準位の回転量子数は、N' = 15 – 17 (P枝) である。

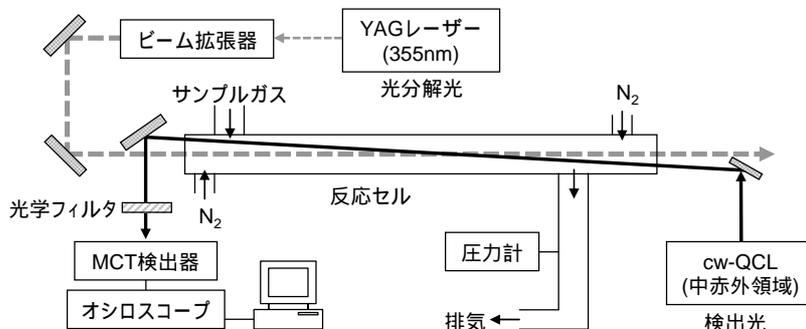


図1 実験装置外略図

【結果と考察】

図 2 にN₂分圧を変化させたときの、1062.165 cm⁻¹ (N_{Ka,Kc} = 14_{2,12} - 15_{2,13}, J = 13.5 - 14.5) および 1062.171 cm⁻¹ (N_{Ka,Kc} = 14_{2,13} - 15_{2,14}, J = 14.5 - 15.5) 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関数でよく再現され、フィッティングにより、各吸収線における $\gamma^{0_{N_2}}$ を求めた。O₂についても同様の実験を行い、 $\gamma^{0_{O_2}}$ を求めた。 $\gamma^{0_{air}}$ は $\gamma^{0_{N_2}} : \gamma^{0_{O_2}} = 79 : 21$ として求めた。このときGauss幅は各吸収線において一定であると仮定した。

得られた $\gamma^{0_{air}}$ の回転状態に対する依存性を検討するために、回転状態を示すパラメータ m を導入することで、P枝とR枝を同時に扱った^[3]。P枝では $m = -N'$ 、R枝では $m = N' + 1$ と置き換え、遷移の前後で回転定数が一定であると仮定すると、 m は回転準位間のエネルギー差に比例する。図 3 に m および N' に対する $\gamma^{0_{air}}$ を、先行研究結果とともにプロットし、以下に示す1,1-Padé近似をフィッティングした。

$$\gamma(m) = \frac{a + b|m|}{1 + c|m|} \quad (1)$$

ここで $a = 3.2 \times 10^{10}$ 、 $b = 5.5 \times 10^9$ 、及び $c = 7.9 \times 10^{10}$ と求められ、 $\gamma^{0_{air}}$ は回転状態に対して負の依存性をもつことが

示された。これは回転状態が高くなることで、HO₂の双極子モーメントが平均化され、N₂およびO₂との双極子-四重極子相互作用が弱くなったためであると考えられる。

【参考文献】

- (1) Bell, C. L.; van Helden, J. H.; Blaikie, T. P. J.; Hancock, G.; van Leeuwen, N. J.; Peverall, R.; Ritchie, G. A. D. *J Phys Chem A* **2012**, *116*, 5090-5099.
- (2) Rothman, L. S., et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2009**, *110*, 533-572.
- (3) Nakayama, T.; Fukuda, H.; Sugita, A.; Hashimoto, S.; Kawasaki, M.; Aloisio, S.; Morino, I.; Inoue, G. *Chem. Phys.* **2007**, *334*, 196-203.
- (4) Ibrahim, N.; Thiebaud, J.; Orphal, J.; Fittschen, C. *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *242*, 64-69.
- (5) Mizoguchi, A.; Yagi, T.; Kondo, K.; Sato, T. O.; Kanamori, H. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113*, 279-285.

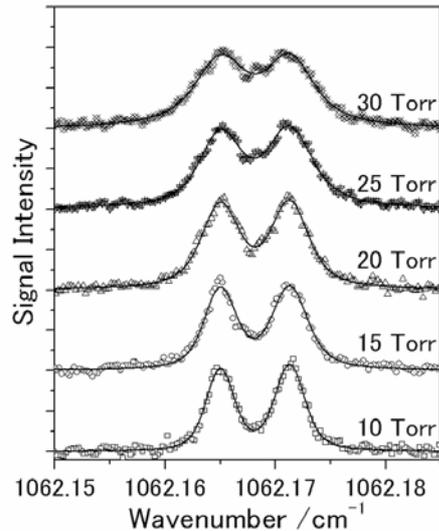


図 2 1062.165 cm⁻¹ および 1062.171 cm⁻¹ におけるN₂によるHO₂の吸収スペクトルのN₂の圧力依存

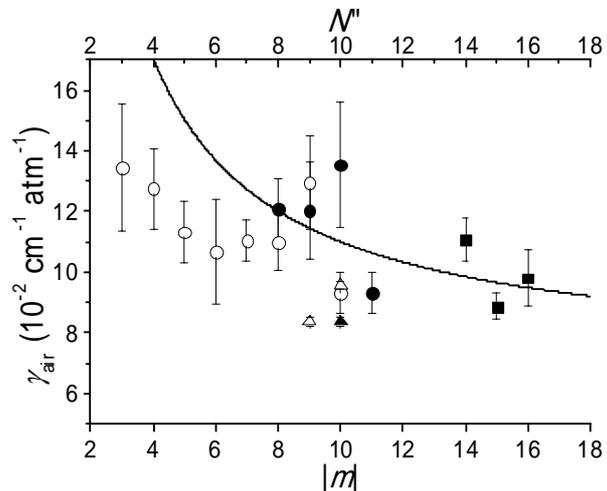


図 3 回転状態に対する $\gamma^{0_{air}}$ 。塗りつぶしのプロットは $|m|$ に対する $\gamma^{0_{air}}$ を、白抜きのプロットは N' に対する $\gamma^{0_{air}}$ を示す； 本実験、 Ibrahimら^[4]、 溝口ら^[5]