

HO<sub>2</sub> ラジカルの回転遷移に対する希ガスの衝突幅依存性

(東工大院理工) 栗林康太、○溝口麻雄、金森英人

Dependence of rotational linewidth of HO<sub>2</sub> radical by collisions with rare gases  
(Tokyo Institute of Technology) K. Kuribayashi, A. Mizoguchi, and H. Kanamori

【序】スペクトル線の圧力幅係数は分子間相互作用と密接に関係しており、古くからその関係についての定量的な理解を目指した研究が進められてきた[1]。また、近年では衛星からの高分解能分光リモートセンシングによる大気微量物質の高度分布決定のために必要となる圧力幅係数を実験室で測定する研究が進められている[2]。それらの微量物質の中でも、大気化学反応過程で重要な働き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が強く求められている。しかしながら、このような短寿命種の吸収強度は極めて小さいため、実験室分光では感度を向上させるために周波数変調法を用いるのが一般的である。ただし、周波数変調分光法では微分演算が装置関数として観測スペクトルに重畳されるため、圧力線幅を高精度に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、緩衝ガスを導入した時のスペクトル波形を、しない時の参照スペクトルに衝突広がりを表す Lorentz 関数を畳み込み積分した波形でフィッティングすることによって、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[3]。我々はこの方法が参照スペクトルにラジカル分子特有の超微細構造がある場合にもそのまま適用できることに注目し、Zeeman 変調法と組み合わせることによって、水銀光増感反応で生成した HO<sub>2</sub> ラジカルの N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> に対するサブミリ波領域の圧力幅係数を決定した[4]。

一方、純回転遷移に対するより高精度な信号測定に伴い、緩衝ガスの衝突による圧力広がりだけでなく、Gaussian 線幅の狭帯化(narrowing)の影響も同時に観測されるようになった[5,6]。しかし、これまでに観測された分子はCOやO<sub>3</sub>等の強い信号強度が得られる安定分子のみであり、測定には直接吸収や装置関数によるスペクトルの歪みが少ないチョッパー変調等、検出感度的には劣る手法である。

今回、我々は HO<sub>2</sub> ラジカルの純回転遷移  $N_{KaKc} = 10_{010} - 10_{19}$ ,  $J = 10.5 - 10.5$  に対して緩衝ガスとして最も単純な希ガス(Rg)を用いた圧力幅係数の決定を試みた。この際、より高感度な Zeeman 変調法を用い、装置関数を取

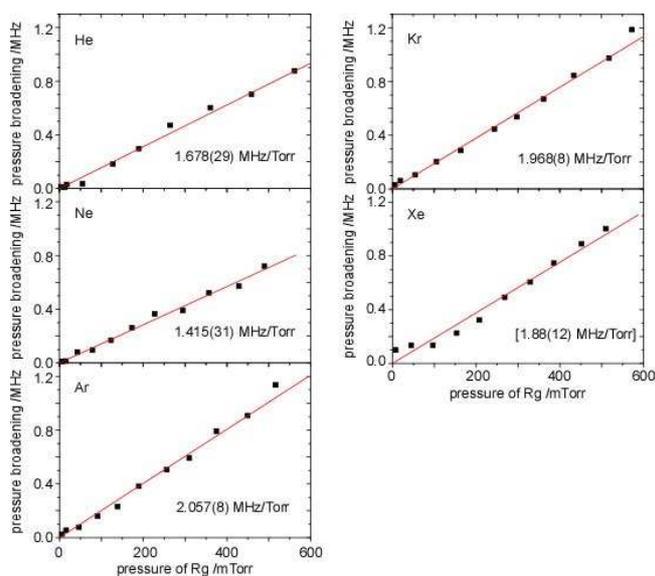


図 1. HO<sub>2</sub> ( $N_{KaKc} = 10_{010} - 10_{19}$ ,  $J = 10.5 - 10.5$ ) スペクトルに対する希ガス(Rg)の圧力幅依存性

図中のプロット(黒)は Pickett 法による解析から得られた各緩衝ガスの圧力下での圧力幅。赤線は誤差を重みとして線形関数にフィットしたものの。

り除いた解析を行うことで、Rg の衝突による narrowing の影響を解明することを試みた。

【実験および結果】 サンプルガス H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(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より HO<sub>2</sub> 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。微弱な吸収信号を高感度で検出するために、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[4]。この測定法はマイクロ波の干渉効果によるベースラインの歪みの影響を抑制するので、スペクトルフィッティング時に必要となる S/N を実質的に向上させることができる優れた手法である。図 1 に示すように、緩衝ガスである Rg を 0 (参照スペクトル) から 500mTorr 程度まで変化させたときのスペクトル線幅の広がりをもとに Pickett 法で解析することによって圧力幅 (圧力幅は半値半幅) を求め、圧力幅係数 (表 1) を決定した。

表 1. HO<sub>2</sub> と CO の圧力幅係数の比較

	$\alpha/\text{\AA}^3$	$\gamma(\text{HO}_2)/\text{MHz/Torr}$	$\gamma(\text{CO})/\text{MHz/Torr}^b$
He	0.21	1.678(29)	1.662(31)
Ne	0.41	1.415(31)	1.383(47)
Ar	1.64	2.057(8)	1.917(31)
Kr	2.48	1.968(8)	1.935(31)
Xe	4.02	[1.88(12)] <sup>a</sup>	2.307(45)

<sup>a</sup> a tentative value, <sup>b</sup> Ref.[6]

【考察】 図 1 に示すように、各 Rg に対するスペクトルの圧力幅依存性は Xe を除いて、すべて原点を通る直線上にあり、従来の解析と同様に圧力幅係数を決定が可能と考えられる。一方、Xe に対しては低圧領域において直線から大きなずれを示した。原因としては Dicke narrowing の影響が考えられるため、Gaussian 幅の narrowing を考慮した Galatry 線形を用いた CO-Rg 系の結果と比較する[5]。表 1 に示すように、双極子モーメントは HO<sub>2</sub> (2.1D)と CO (0.1D)で 20 倍、分極率の値も He と Kr では大きく異なるにもかかわらず、圧力幅係数は数%しか増加していない。このことは Rg との衝突は相互作用ポテンシャルの近距離反発項が支配する剛体球モデルに近いことを意味する。一方、CO に対する HO<sub>2</sub> の圧力幅係数の数%の増加分は相互作用ポテンシャルの引力項における HO<sub>2</sub> の双極子モーメントの大きさを反映したものと解釈できる。図 2 に Rg の分極率に対して圧力幅係数の比  $\gamma'(\text{HO}_2)/\gamma'(\text{CO})$  を示す。但し、質量の違いによる衝突頻度を補正するために、(換算質量)<sup>1/2</sup> で割った圧力幅係数  $\gamma'$  を用いた。He, Ne, Ar に対する比は分極率と共に僅かに増加しているが、Kr では減少し 1 より小さく、Xe ではさらに大きく乖離している。これは Pickett 法による Gaussian 幅の narrowing を無視した解析が一因と考えられ、その影響が小さいと考えられた Kr に対する圧力幅係数でも無視できないことが予見された。現在、検出手法に対する装置関数の考察を深め、Pickett 法に代わるより高精度な圧力幅係数の決定手法の確立を目指している。

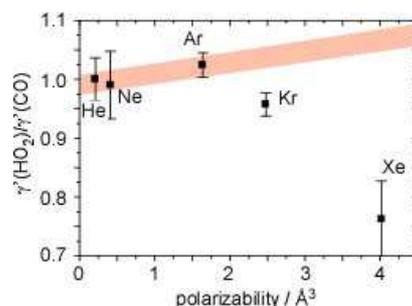


図 2. Rg の分極率に対する  $\gamma'(\text{HO}_2)/\gamma'(\text{CO})$  比  
表 1 に示された圧力幅係数  $\gamma$  を衝突頻度で補正した値  $\gamma'$  を用いた。

[1] C. H. Townes and A. L. Schowlow, “*Microwave Spectroscopy*”, Dover, 1975, [2]NASDA.

JEM/JMILES Mission Plan, Ver. 2.1. NASDA/CRL, November 2002, [3] H. M. Pickett, *Appl. Opt.* **19**, 2745 (1980), [4] A. Mizoguchi, et. al., *JQSRT*, **113**, 279 (2012), [5] K. M. T. Yamada and H. Abe, *J. Mol. Spectrosc.* **217**, 87 (2003), [6] F. Rohart, et. al., *J. Mol. Spectrosc.* **251**, 282 (2008)