

Spectral lineshape of nitrous oxide in the submillimeter-wave region

(Toho Univ.) ○Shota Abe, and Hiroyuki Ozeki

【序】気相分子のスペクトル線形状は、分子の飛翔速度分布と衝突緩和の効果を考慮したものとして解釈されている。具体的には、前者が卓越する圧力領域 (Doppler regime) では Gauss 関数に、後者が支配的になる圧力領域 (Collisional regime) では Lorentz 関数に収れんする Voigt 型の形状関数が、スペクトル線形状をよく表現できるため、これが使用されることが一般的である。しかし Voigt 関数は、物理的には分子の飛翔速度分布と衝突緩和には相関はない—すなわち衝突緩和の速度依存性や、分子衝突が飛翔速度分布に与える影響はないものとした表現形式になっている。そのため Dicke 効果^[1]に代表されるような、両者の相関関係が無視できないような系においては、スペクトル線形状は Voigt 型からは外れたものとなる。高い精度でスペクトル線形状を測定することにより、これらの定量的な議論が可能になってくる。

近年、分光リモートセンシングの検出感度が飛躍的に向上しており、観測データから観測対象の物理量を導出する上で、精密なスペクトル線形状に関する情報が必要不可欠になっている。今回我々は温室効果ガスとして知られている亜酸化窒素について、サブミリ波領域におけるスペクトル線形状の精密測定を行い、その定量的評価を行った。

【実験】純度 99.9999% の N_2O を N_2 または O_2 で 1% に希釈したものを測定試料とした。350–550GHz の周波数範囲で光源周波数変調法を用いて、50–800mTorr の圧力範囲で純回転スペクトルを測定した。

【解析】分子の飛翔速度分布 (Gauss 関数) と衝突緩和 (Lorentz 関数) を加味した、分極相関関数 $\Phi_{\text{VOIGT}}(t)$ は、 ω_0 を吸収線の中心角周波数、 Γ を衝突緩和速度、 v_{a0} を最大確率速度、 $k = \omega_0/c$ として、以下の表式で与えられる。

$$\Phi_{\text{VOIGT}}(t) = \exp \left[i\omega_0 t - \Gamma t - \left(\frac{kv_{a0}t}{2} \right)^2 \right] \quad (1)$$

周波数変調の効果は、時間領域では変調周波数と周波数偏差を加味した二次のベッセル関数を分極相関関数(1)に乗じることで取り込むことができる^[2]。最終的に周波数領域に展開される吸収スペクトルは、このフーリエ変換の実部として表される。本研究においては、(i)従来の Voigt 型形状に加え、(ii)衝突 (Soft collision model) による飛翔速度分布変化 (分子拡散) を実効的に表すパラメーターとして β を導入した、Galatry 型形状、(iii)衝突の相対速度依存性を表す Γ_2 を導入した、Speed Dependent Voigt 形状の三種について比較検討した。測定で得られたスペクトルを再現するように $\omega_0, \Gamma, \beta, \Gamma_2$ を非線形最小二乗法で決定した。

【結果と考察】図1に O₂ 希釈した N₂O の 527 GHz (回転量子数 J = 21-20) における回転スペクトル形状の一例を示す。Voigt 型形状関数による fitting では、図中”V”で残差を示す通り、大枠ではスペクトル形状は説明できるものの、数%レベルの系統的な残差が残っていることがわかる。それに対して Galatry 型 (図中”G”で示す)、Speed Dependent Voigt 型 (図中”SDV”で示す) 形状関数を用いると、いずれにおいてもこの残差はほぼ解消し、2%以下の精度で観測スペクトルを説明することができるようになる。残差の大きさは同程度であり、この圧力条件 (84mTorr) では両形状関数の優劣を判断することは難しい。しかし、圧力を増やして同様な測定・解析を行ってみると、図2に示す通り、300mTorr 付近までは Galatry 型形状関数における分子拡散パラメーター β 、Speed dependent Voigt 型形状関数における衝突緩和速度の速度依存パラメーター Γ_2 ともに、ガスの

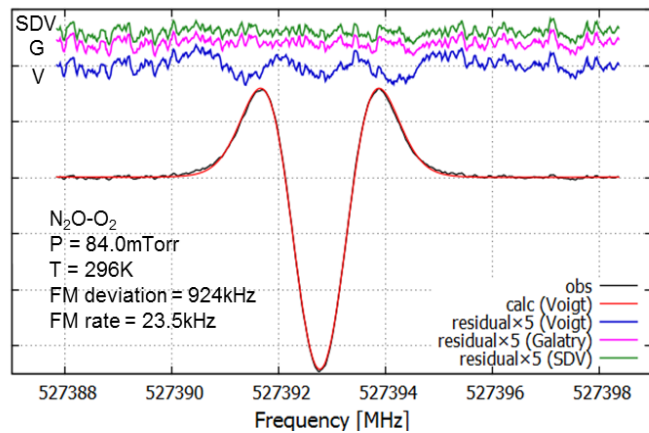


図1 N₂O-O₂ (J=21-20) のスペクトル線形状

圧力に比例して増加していくが、徐々に β の振る舞いが線形から外れていき、550 mTorr 以上で Galatry 型形状関数によるモデル化は破たんする。527GHz における N₂O の Doppler 幅が約 490 kHz であることを考えると、圧力領域として Doppler regime から Collisional regime にほぼ移行したところで Galatry 型が不適合となると解釈できる。同様の傾向は他の量子数においても確認されており、Doppler 幅が支配する低圧領域でのみ、Voigt 型形状からのずれが、分子拡散の線形圧力依存効果として Galatry 型形状関数の中で表現できているものと思われる。

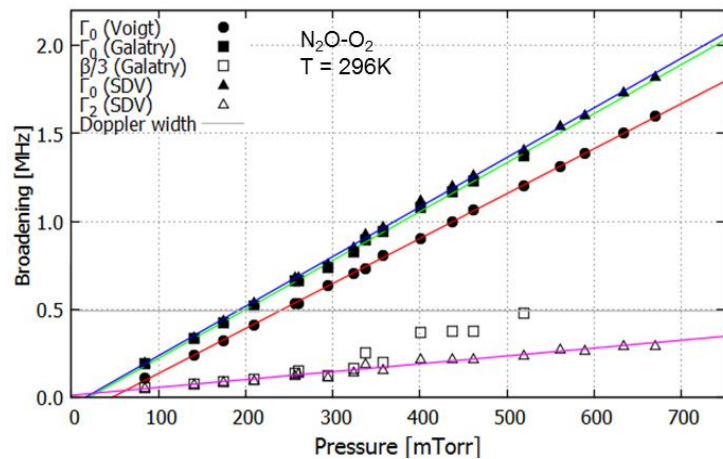


図2 形状パラメーターの圧力依存性

Reference

- [1] R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **89**, 472 (1953).
- [2] L. Dore, *J. Mol. Spectrosc.* **221**, 93 (2003).
- [3] F. Rohart et al., *J. Mol. Spectrosc.* **222**, 159-171 (2003).
- [4] L. Nguyen et al., *Mol. Phys.* **104**, 2701-2710 (2006)