4Dp01 二酸化硫黄のサブミリ波吸収プロファイルの精密測定

(産総研)〇森野勇、山田耕一

【序】我々は、地球・惑星・恒星の大気における微量化学成分のリモートセンシングのために重要な 分子の吸収プロファイルパラメータ取得のために研究を行ってきた[1,2]。

吸収プロファイルのモデルとして Voigt 関数が広く受け入れられているが、近年の高精度測定データによる解析では衝突によりガウス幅が小さくなる collisonal narrowing 効果等、Voigt 関数の妥当性の限界が明らかとなってきている[3]。このため Galatry 関数、Rautian-Sobel'man 関数等[4]が提唱されている。これらのモデルの妥当性を示すためにも、より高精度な実験データが要求されている。

二酸化硫黄(SO_2)は主に火山活動及び人間活動とりわけ燃料燃焼等から排出され、光化学大気汚染や酸性雨を引き起こす微量大気成分である。高精度な存在量の動向監視のために吸収プロファイルパラメータの精密化が必要であるが、 SO_2 は回転定数が小さく遷移が数多く存在し、これまでのところ部分的な測定にとどまっている。最近の吸収プロファイル測定としては、中赤外領域の v_1 と v_3 バンドの振動回転遷移の自己、窒素、空気による圧力効果測定がダイオードレーザーを用いて行われている[5]。サブミリ波領域の回転遷移は、テラヘルツフォトミキシング分光計を用いて 560, 860, 1060 GHz 帯の自己圧力効果測定[6]、炭酸ガスレーザー励起遠赤外レーザーサイドバンド分光計を用いて 700GHz 帯の自己及び窒素による圧力効果測定[7]が行われている。本研究ではサブミリ波領域の幾つかの回転遷移に対して SO_2 の自己及び相互作用ガスによるプロファイルの変化を精密に測定し、圧力効果を決定した。

【実験】サブミリ波吸収プロファイルの測定には逆進行波管(BWO)を光源とする産総研テラヘルツ分光計を用いた[8]。BWO の周波数は 100 GHz 帯のミリ波シンセサイザ光源の高調波との差周波を PLL で 350 MHz にロックすることにより制御した。実吸収プロファイルを測定するために、オプティカルチョッパーを用いてサブミリ波を 230 Hz で ON/OFF し、信号をロックインアンプで検出した。背景変動が激しい時の掃引は、手作業で判定し積算から除外した。また測定前後にサブミリ波を遮断してゼロ光源強度の測定を行い、ゼロ点の補正を行った。

サンプルガスは、パイレックスガラス製吸収セル(光路長 131 cm、内径 8 cm)内に直接調製した。ガス圧はフルスケール 1 Torr のバラトロンで測定した。自己拡幅の場合はガス圧 5-700 mTorr(吸収強度に依存)、相互作用ガスの混合の場合は SO_2 の混合比約 5 %(吸収強度によって変更)で全圧 100-700 mTorr の範囲を測定した。相互作用ガスとして窒素、酸素、アルゴンを使用した。測定は全て室温で行った。

【結果と考察】 $600~\mathrm{GHz}$ 帯の幾つかの $^{32}\mathrm{SO}_2$ の回転遷移に対して自己拡幅と、相互作用ガスによる拡幅を測定した。自己及び相互作用ガス N_2 による拡幅のプロファイルを図 1、2 にそれぞれ示す(測定値は赤丸、計算値は青線)。吸収プロファイルは一般化された Voigt 関数を用いて最小二乗法により、積分強度、吸収線位置、ローレンツ幅及びガウス幅を決定した。この時背景は解析範囲で直線であると仮定し、その切片と傾きも同時に決定した。更に、相互作用ガス効果の場合は、圧力効果により積分強度は変化しないと仮定し SO_2 の積分強度から SO_2 の分圧を導出した。この結果を用いて相互作用ガス

の圧力を補正し、圧力依存性を決定した。

透過率の測定精度は 1%以下である。ローレンツ幅の圧力依存性は、圧力に対して直線となった。一方、Voigt 関数ではガウス幅は圧力に依存しないはずであるが、圧力が増加するに従って減少した (collisonal narrowing 効果[3])。この減少は自己拡幅測定の時は顕著でなかったが、相互作用ガス拡幅測定の時は顕著で、アルゴン、酸素、窒素の順に大きくなってきている。このことは、分子運動の速度が衝突により変化する効果を考慮した関数(Galatry 等)がプロファイルの解析に必要なこと示している。ローレンツ幅圧力係数は、自己、窒素、酸素、アルゴンの順に小さくなっていること、回転状態の量子数 J K_a による依存性を示すこと、赤外測定の近い回転状態の値とほぼ一致していること等が分かった。また、自己拡幅測定の時は、ガス圧による吸収線位置のシフトがわずかに観測されたが、相互作用ガスの測定の時は観測されなかった。これらの圧力効果について報告する。

- [1] K. M. T. Yamada, H. Abe, J. Mol. Spectrosc. 217 (2003) 87-92.
- [2] I. Morino, K. M. T. Yamada J. Mol. Spectrosc. 219 (2003) 282-289.
- [3] R. H. Dicke, Phys. Rev. 89 (1953) 472-473.
- [4] P. L. Varghese, R. K. Hanson, Appl. Opt. 23 (1984) 2376-2385.
- [5] B. Sumpf, O. Fleischmann, and H.-D. Kronfeldt, J. Mol. Spectrosc. 176 (1996) 127-132; B. Sumpf, M. Schöne, and H.-D. Kronfeldt, J. Mol. Spectrosc. 179 (1996) 137-141; B. Sumpf J. Mol. Struct. 509 (2001) 39-49.
- [6] A. S. Pine, R. D. Suenram, E. R. Brown, and K. A. McIntosh, J. Mol. Spectrosc. 175 (1996) 37-47.
- [7] G. Huang, C. Duan, and Y. Liu, J. Mol. Spectrosc. **216** (2002) 168-169.
- [8] I. Morino, M. Fabian, H. Takeo, and K. M. T. Yamada, J. Mol. Spectrosc. 185 (1997) 142-146.

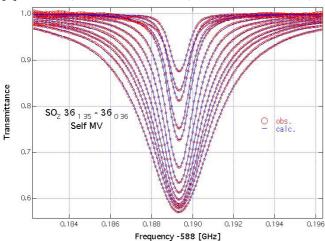


図 1 SO₂の回転遷移 36_{135} - 36_{036} の吸収 プロファイル。ガス圧は、弱い方から 0.006、0.008、0.010、0.016、0.020、0.031、0.041、0.051、0.060、0.071、0.081、0.090、0.106 Torr である。

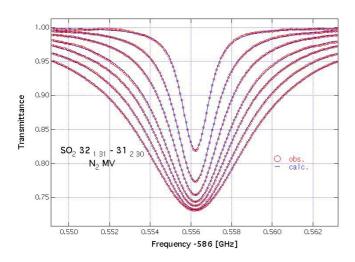


図 2 相互作用ガス N_2 を混合した SO_2 の 回転遷移 32_{131} -31_{230} の吸収プロファイル。 SO_2 の混合比は約 3%、全圧は弱い方から 0.106、0.204、0.303、0.410、0.503、0.602、0.720 Torr である。