

1P089 水銀光増感反応を用いた高圧域でのラジカル分子の圧力幅測定 (東工大院理工) 溝口麻雄、近藤勝也、金森英人

【序】近年、ラジカル分子のスペクトル線の圧力幅に対する研究は、大気微量物質の分光リモートセンシングとの関連において数多く行なわれてきた。特に電子振動基底状態における圧力幅測定は、装置の高分解能性を活かすことで、より高精度の圧力幅係数を与えてきた。しかし、一般的にラジカル分子の生成には放電法がよく用いられており、高圧域では圧力幅測定に用いるバッファーガスの影響で放電が不安定化するため、その測定範囲が数 100mTorr までに制限された。

今回、我々はラジカル分子の生成法として水銀光増感反応を用いることで、より高圧域(～数 10Torr)での圧力幅測定を目的とした。水銀光増感反応とはサンプルガス内に微量に含んだ Hg 原子が光励起された後、サンプルガスとの衝突によりエネルギー移動し、解離や状態変化を起こす反応である。我々は水銀光増感反応を用いた三重項 C_2H_2 の生成においてバッファーガスを数 10Torr 混入させた圧力条件下でも生成反応に影響を与えないことを確認している。

【実験】装置の概要を図 1 に示す。ラジカル分子はガラスセル(長さ 2m、直径 7cm)内に配置された水銀灯とサンプルガスに微量に含まれた Hg 蒸気を用いた水銀光増感反応により生成した(図中の CH_3CHO は HCO ラジカルを生成する際の親分子として使用)。位相安定化した BWO (200～350GHz) 光源の出力は、セルを通した後、液体ヘリウム冷却の InSb 検出器に導入された。ラジカル分子は、セルに巻いたフォルマル線に電流を流してできた 1kHz の交流磁場(10G 程度)を用いた Zeeman 変調法により検出された。バッファーガスとしては N_2 と H_2O を用いて実験を行なった。セル内の圧力はセルの吸気、排気両側をバロトロン真空計で計測し、セル内に圧力勾配がほとんど存在しない(1.5%以下)ことを確かめた。

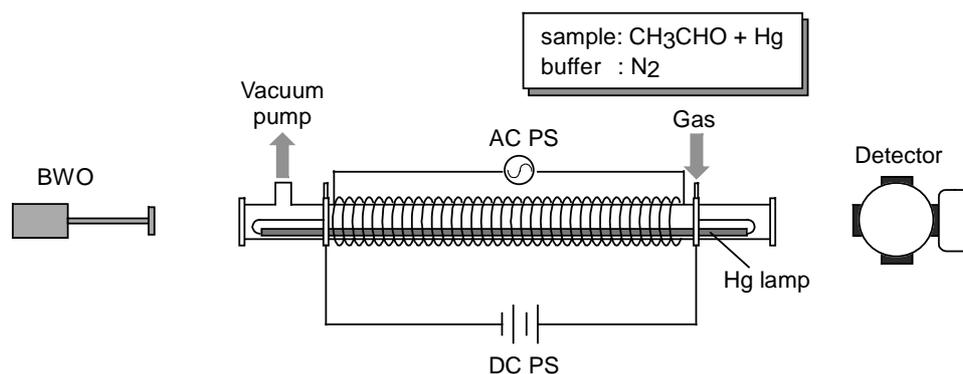


図 1 . 実験装置の概略図

【結果と考察】水銀光増感反応を用いて、HCO (親分子は CH_3CHO 20mTorr) および HO_2 (親分子は H_2/O_2 各 20mTorr) の純回転遷移の観測に成功した。HCO(X^2A)の $N=3_{03} - 2_{02}$, F_1 , $F=3-2$ の遷移に対して N_2 では 750mTorr まで、 H_2O では 500mTorr まで変化させた圧力幅測定を行なった。また、 $HO_2(X^2A)$ の $N=4_{13} - 3_{12}$, F_1 , $F=5-4$, $4-3$ の遷移(スペクトルの一部が重なりを持つ)に対して N_2 では 200mTorr まで、 H_2O では 70mTorr まで変化させた圧力幅測定を行なった。

観測されたスペクトルには Pickett らによって提唱されたローレンツ幅広がりたたみ込み積分で再現するプログラムを用いた。その結果を図 2 に示す。本研究の目的であった高圧域(～数 10Torr)での圧力幅測定は観測したスペクトルの S/N 比が悪くなり、正確に圧力幅を見積もることができなかつたため、図 2 のプロットから外した。

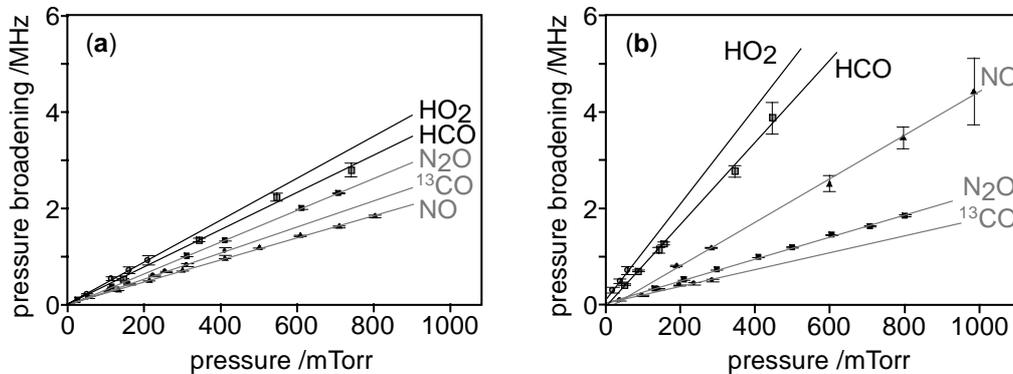


図 2 . 各種分子に対する圧力幅

バッファーガスとして(a) N₂ (b) H₂O を使用したときの圧力幅の依存性を示す。

バッファーガスが N₂ の場合、図 2 から求めた圧力幅係数は、HCO に対して 3.87(23)MHz/Torr、HO₂ に対しては 4.35(21)MHz/Torr であった。HO₂ については放電法による実験データとほぼよい一致を示した。

【今後の課題】 現在、高圧域での圧力幅測定が充分に行なえていない。分子種の生成は過去の実験結果から 10Torr 程度の圧力では問題ないと考えており、S/N 比が悪くなる原因として圧力幅広がりしたスペクトルに対しての変調度が充分でないと考えている。このことは、実験で観測された圧力幅が約 3MHz であり、g 値がおよそ 1 である HCO、HO₂ に対して 10G の磁場では 4MHz 程度の Zeeman 分裂しか期待できないことから推測できる。そのため、さらに強い磁場が作れるように装置の改良を行なう必要がある。