

近赤外半導体レーザーを用いたN₂O吸収線の 圧力広がり測定

○中山智喜¹, 福田久人¹, 上川拓磨¹, 橋本 訓¹, 川崎昌博¹,
森野 勇², 井上 元³

(¹京大院工, ²国立環境研, ³名大院環境)

【序】

人工衛星を用いた大気微量成分計測など、リモートセンシング観測データの解析に際して、分子のスペクトル線の圧力広がり係数(γ)と温度係数(n)が必要となる。本研究では、連続光半導体レーザーを用いたキャビティリングダウン分光法(cw-CRDS)により、一酸化二窒素(N₂O)の(0 0⁰ 3) \leftarrow (0 0 0)遷移に伴う振動回転スペクトルを高分解能で測定し、これらのパラメータを求めた。

cw-CRDSでは、高感度かつ比較的高い波長分解能で、スペクトルを計測でき、精度の高い測定が可能となる。本研究では、圧力広がり係数は遷移後の状態には依存せず、主に基底状態の衝突過程により決定されることを実証した。また、(N₂O)₂のLennard-Jones(L-J)ポテンシャル深さをParmenter-Seaver関係式から推定した。

【実験】

実験装置の概略図を図1に示した。検出光光源として、外部共振器型半導体レーザー[Ando Electronics, 1.52~1.62 μ m, 0.2 MHz]を用いた。レーザー光を音響光学素子(AOM)によって屈折させた後、高反射率ミラー(R>0.999)を50 cm隔てて構成した光学キャビティに導入した。検出側のミラーからの透過光信号強度がある一定のレベルまで到達すると、AOMによって入射光を遮断し、その時点から、キャビティ内に定存していた光はリングダウンを開始し、信号強度は指数関数的に減衰する。減衰速度からN₂Oによる光吸収量を得た。バッファーガスとしてN₂, O₂, He, Ne, Ar, KrおよびXeを用いた。実験はフロー系で行い、N₂Oとバッファーガスの混合比は、マスフローコントローラを用いて制御した。cw-CRDSは高感度であるため、N₂O自身による圧力広がり影響をほとんど無視できる。N₂Oの各振動回転線の前後で、0.001 cm⁻¹ごとにレーザー波長を変化させ、1波長当たり30回以上の積算を行い、吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】

3 ν_3 バンドスペクトルの個々の回転線をVoigt関数でフィットし圧力幅を求めた。その際、ドップラー幅は

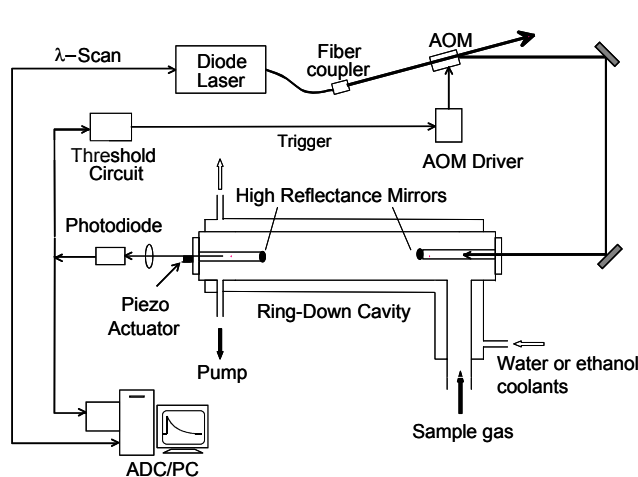


図1. 実験装置の概略図

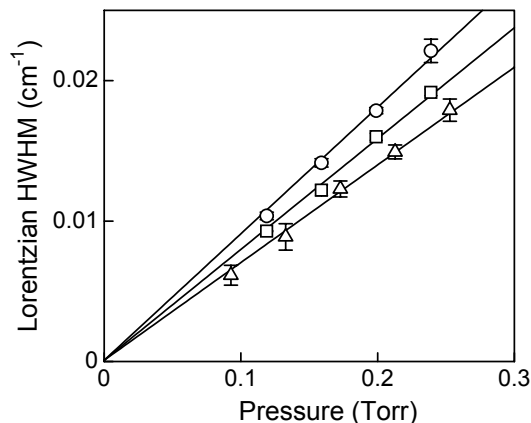


図2 N₂O 3 ν_3 バンドにおけるP(3)のローレンツ幅(半値半幅)の各バッファーガスに対する圧力依存性(O: N₂, □: O₂, △: He, 298 K)

測定時の温度に対応する値に固定した。図2に $P(3)$ 遷移に伴う吸収スペクトルのローレンツ幅のバッファーガス圧依存性を示した。直線の傾きから、圧力広がり係数 $\gamma(\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1})$ を決定した。同様の方法で、様々な振動回転線(N_2 および O_2 については、回転量子数 $|m| = 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 18, 23, 32, 40$ 、He, Ar, Neについては、 $|m| = 3, 8, 15, 26$ 、Kr, Xeについては、 $|m| = 3$)に対する γ 値を決定した。

本研究で得られた298 Kにおける N_2O $3\nu_3$ バンドに対する N_2 と O_2 による圧力広がり係数を、過去の報告値である N_2O の ν_3 、 $2\nu_3$ 、および純回転バンドの結果とともに図3に示した。また、Rohartら[1]により準古典的衝突理論を用いて計算された結果も、図3に実線および破線で示した。実線は分子間のL-J相互作用に加え、双極子、四重極子、八重極子、十六重極子の電氣的相互作用を考慮した場合、破線は上記のうち八重極子、十六重極子については考慮しない場合の計算結果である。

測定したすべてのバッファーガスに対し、 γ 値は、 $|m|$ の増加とともに減少した。 N_2 および O_2 との衝突の両方において、 $3\nu_3$ バンドに対する結果は、a) N_2O の他の振動遷移や純回転遷移に対する結果、b) 理論計算の結果とよく一致している。なぜなら、圧力広がり係数は、主に N_2O の振動基底状態とバッファーガスとの衝突過程により決定されるからである。

Parmenter-Seaver関係式[2]を用いて、得られた希ガスとの衝突における圧力広がり係数から、 $(\text{N}_2\text{O})_2$ のL-Jポテンシャル深さ $(\epsilon_{\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}}/k_B, k_B$:ボルツマン定数)を見積もった。希ガス衝突における圧力広がり断面積の対数を、希ガス同士のL-Jポテンシャル深さに対しプロットすると傾き β は、

$$\beta = (\epsilon_{\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}}/k_B T^2)^{1/2}$$

で表される。Heに対しては、Parmenter-Seaver関係式が成立しないことがわかっていることから、 $|m| = 3$ に対するNe, Ar, KrおよびXeの結果から、 $\epsilon_{\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}}/k_B = 788 \pm 87$ Kを得た。この値は、気体の粘性係数より決定された値[3](232.4 K)に比べて大きく、 $(\text{N}_2\text{O})_2$ の振動回転スペクトルから見積もられた結果(834 K)[4]と誤差範囲内で一致している。

講演では、圧力広がり係数の温度依存性についても、議論する予定である。

参考文献

- [1] Rohart et al., *J. Molec. Spectro.*, 222, 159 (2003). [2] Lin et al., *J. Chem. Phys.*, 70, 5442 (1979).
 [3] Reid et al., "The properties of gases and liquids" 1987. [4] Qian et al., *Molec. Phys.*, 91, 689 (1997).

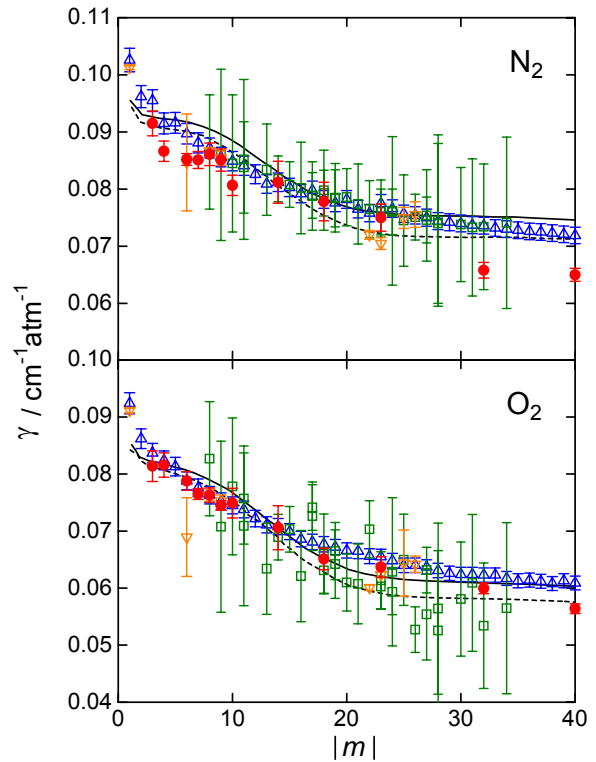


図3. N_2O の N_2 および O_2 との衝突における圧力広がり係数の回転量子数依存性(●: $3\nu_3$ バンド(本研究), △: ν_3 バンド, □: $2\nu_3$ バンド, ▽: 純回転バンド, 実線および破線: 理論計算, 誤差は 1σ)

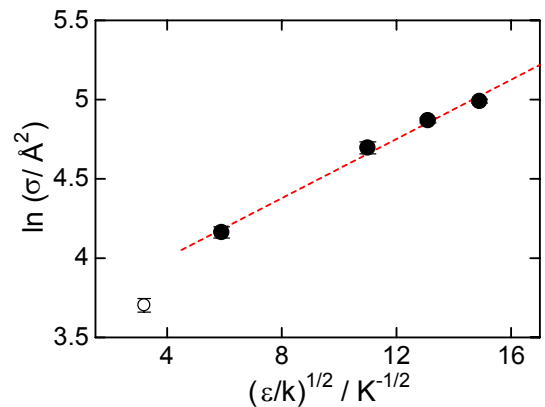


図4. N_2O $3\nu_3$ バンド($|m| = 3$)における希ガスとの衝突における圧力広がり断面積、横軸は希ガスのL-Jポテンシャル値(O: He, ●: Ne, Ar, Kr, Xe)