

キャビティリングダウン分光法による N_2O $3\nu_3$ バンドの 圧力幅と同位体種測定

○森野勇¹、中山智喜²、福田久人²、井上元³、川崎昌博²

Oisamu Morino¹, Tomoki Nakayama², Hisato Fukuda², Gen Inoue³, Masahiro Kawasaki²

【序】衛星や航空機に搭載された、また地上に設置された分光装置を用いた大気微量成分のリモートセンシングによる測定データ解析の為に、分光パラメータ、すなわち大気微量成分の吸収線中心波数(ν)、吸収線強度(I)、圧力広がり係数(γ)、圧力広がり係数の温度依存性係数(n)が必要となる。このため、吸収プロファイルの高精度測定と分光パラメータの精密決定の必要性が高まっている。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)は、高感度かつ比較的高い波数分解能で吸収プロファイルの測定が可能であり、特に測定対象分子が低濃度の場合の測定に適している。

一酸化二窒素(N_2O)は地球大気 of 重要な微量成分の一つであり、二酸化炭素に対して約300倍の地球温暖化係数(global warming potential)を持ち、地球大気では二酸化炭素、メタンに次いで存在濃度が高い温室効果ガスである。気候変動に関する政府間パネル(IPCC)レポートによれば、年間0.2-0.3%の増加をしている。また、成層圏オゾン破壊関連物質としても知られている。このため多くの分光学的研究により、高精度に分光パラメータの決定が行われている。しかしながら、 N_2O の3 ν_3 圧力広がり係数の温度依存性、同バンドの同位体分子種である $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ の測定は行われていない。

本研究では、cw-CRDSにより、 N_2O の $3\nu_3$ バンドの振動回転遷移の吸収プロファイルを測定し、圧力広がり係数、圧力広がり係数の温度依存係数を決定した。また、 N_2O の同位体分子種($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$)の同じバンドの吸収スペクトルを測定し、分子定数、絶対強度を求めた。更に、絶対強度を用いて同位体分子種比を決定した。

【実験】 本研究で用いた連続光キャビティリングダウ分光装置の概略を図 1 に示す。近赤外光源として、外部共振器型半導体レーザー [Ando Electronics, AQ4321D, 1.52~1.62 μm , 0.2 MHz] を用いた。レーザー光を音響光学素

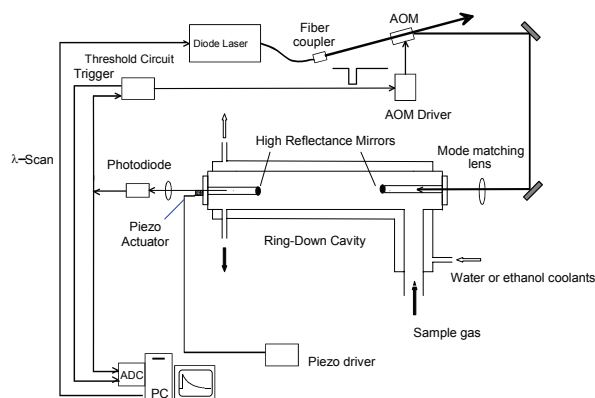


図 1. 連続光キャビティリングダウン分光装置

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 N_2O による光吸収量を得た。

圧力広がり測定ではバッファーガスとして、 N_2 、 O_2 、He、Ne、Ar、Kr及びXe (40–250 Torr)を用いた。試料ガスを流しながら測定を行い、 N_2O (0.30 Torr)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、 N_2O を低圧条件で計測が可能であるので自己圧力広がりは無視できる。 N_2O の各振動回転遷移の中心波数の前後で、 0.001 cm^{-1} ごとにレーザー波数を変化させ、1つの波数当たり30回以上の積算を行い、吸収プロファイルを得た。同位体分子種のスペクトル測定では市販されている純度99%以上のガスを用いた。

【結果と考察】 圧力広がり測定では、得られた吸収プロファイルをVoigt関数でフィットし、圧力幅を求めた。その際、ドップラー幅は測定時の温度に対応する値に固定した。図2に、 $R(3)$ 遷移の吸収プロファイルとローレンツ幅のバッファーガス分圧依存性を示した。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 $|m| = 3\text{--}40$ 、He、Ar、Neについては、 $|m| = 3\text{--}26$)に対する γ 値を決定した。また、圧力広がり係数の温度依存性測定を行った。更に、 N_2 と O_2 の広がり係数から空気の広がり係数を求めた。本研究で求めた値は、文献値やHITRAN databaseと概ね一致した。

同位体分子種の波数測定では、室温($296 \pm 2\text{ K}$)の窒素混合サンプル($^{14}N^{15}N^{16}O$: 0.30 Torr、 $^{15}N^{14}N^{16}O$: 0.36 Torr、窒素:160 Torr)を、 $^{14}N^{15}N^{16}O$ については6,400–6,463 cm^{-1} 、 $^{15}N^{14}N^{16}O$ については6,465–6,532 cm^{-1} の範囲で測定した。測定したスペクトル図 3に示す。波数の較正は試料ガスに含まれる微量の CO_2 や H_2O の吸収線に対して、HITRAN databaseを基準に行った。測定した波数を解析し分子定数を決定した。

同位体分子種の強度測定は、室温($296 \pm 2\text{ K}$)で N_2O (0.11–0.41 Torr)、窒素を混合し全圧100 Torrで測定した。吸収プロファイルをフィットすることにより、強度を求めた。

$^{14}N^{15}N^{16}O$ と $^{15}N^{14}N^{16}O$ の同位体分子種比測定は、比較的強度の強い同じ量子数について、また、ノーマル種による影響を避けることを考慮して、遷移を選択した。 $^{14}N^{15}N^{16}O$ の $R(19)$ 、 $^{15}N^{14}N^{16}O$ の $R(19)$ のスペクトルを交互に計測し、 N_2O のガスシリンダー中の同位体分子種比の測定を行った。4回の測定を行い、同位体分子種比を求めた。

T. Nakayama, H. Fukuda, A. Sugita, S. Hashimoto, M. Kawasaki, S. Aloisio, I. Morino, G. Inoue, *Chem. Phys.* (in press).

T. Nakayama, H. Fukuda, T. Kamikawa, A. Sugita, M. Kawasaki, I. Morino, G. Inoue, *Appl. Phys. B* (in press).

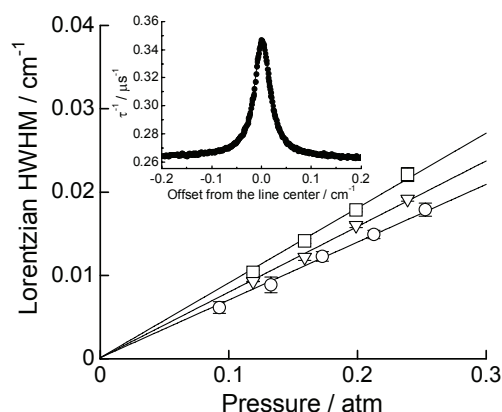


図 2. N_2O $3\nu_3$ バンド $R(3)$ のローレンツ幅(半値半幅)の圧力依存性($\square$: N_2 、 ∇ : O_2 、 $\circ$:He、298 K)。エラーバーは関数フィットにおける 1σ である。この図中のプロファイルは、 $R(3)$ の測定($\bullet$)とフィッティングの結果(実線)である。

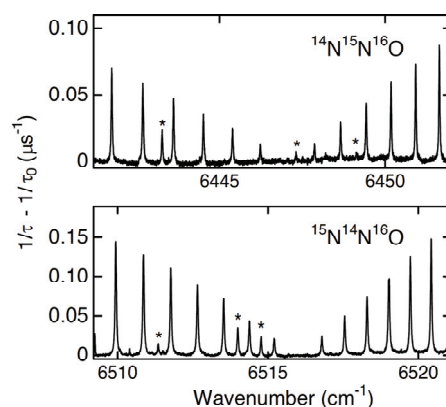


図 3. N_2O の同位体種、 $^{14}N^{15}N^{16}O$ 、 $^{15}N^{14}N^{16}O$ のスペクトル。*は H_2O による吸収線である。