

連続光キャビティ・リングダウン分光法による 二酸化炭素スペクトル線の圧力広がり測定

Measurement of pressure broadening coefficients of carbon dioxide
by use of CW-CRDS

川口紀光, 福田久人, 橋本 訓, 川崎昌博

Norimitsu Kawaguchi, Hisato Fukuda, Satoshi Hashimoto, Masahiro Kawasaki

京都大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Kyoto University

森野 勇, 須藤洋志, 井上 元
Isamu Morino, Hiroshi Sudo, Gen Inoue

国立環境研究所
National Institute for Environmental Studies

Abstract

Continuous wave cavity ring-down spectroscopy was used in the laboratory to study CO₂ pressure broadening coefficients in the (3 0⁰ 1)←(0 0 0) band near 1600 nm. Pressure broadening coefficients in the presence of a variety of perturber gases, $\gamma(\text{gas})$, were measured: $\gamma(\text{N}_2) = 0.0780 \pm 0.0005$, $\gamma(\text{O}_2) = 0.0675 \pm 0.0008$, $\gamma(\text{Ar}) = 0.0625 \pm 0.0006 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ in the P(16) rovibronic transition, for example. Apparent J -dependences of γ were observed in all cases. Estimated $\gamma(\text{air})$ from our results are calculated to be $0.1010 \pm 0.0014 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ in the R(0), 0.0852 ± 0.0045 in the P(8), 0.0758 ± 0.0006 in the P(16), 0.0709 ± 0.0022 in the P(26), and 0.0694 ± 0.0018 in the P(38) transitions. These results are important in retrievals of satellite data for sounding of CO₂ in the atmosphere.

1. はじめに

大気中の分子の濃度を衛星観測などのリモートセンシングによって観測する場合、データ解析に際して対象分子のスペクトル線の正確な圧力広がり係数が必要になる場合が多い。本研究では、連続光を用いたキャビティ・リングダウン分光法(CRDS)に基づく装置を用いて二酸化炭素のスペクトル線の圧力広がり係数を求めることを目的とした。この装置の特徴として以下のことが挙げられる。光源に半導体レーザーを用いているため、波長分解能が高く、コンパクトで、消費電力が少なく、比較的安価である。また、基本的には光吸収法であるので定量性が良く(縦軸精度が高い)、CRDSの原理上、光源強度変動に寛容(原理的には無関係)であり、吸収法としては非常に高感度である。高スペクトル分解能と縦軸精度の良さは、スペクトル線の圧力広がり測定には好適な特長である。

2. 実験

Fig.1 に今回用いた連続光キャビティ・リングダウン分光装置の模式図を示す。近赤外光源として市販の波長可変外部共振器型ダイオードレーザー(ANDO AQ4321D, 発信波長域1520–1620 nm, 線幅 200 kHz, 出力 6 mW)を用いている。光出力は音響光変調器(AOM)によって屈折させた後、光学キャビティに導入している。キャビティは高反射率凹面鏡($R \geq 0.999$, 曲率半径1m)二枚をミラー間約60 cm隔てて構成した。高反射率鏡を使ったキャビティはフィネスが極端に大きくなり(2000 - 5000程度)、この条件では連続光は半波長の整数倍とキャビティ長とが100kHz程度以下の線幅内で等しくなったときのみ検出器(InGaAs photo diode: Hamamatsu G5832-11)に到達する。この様なキ

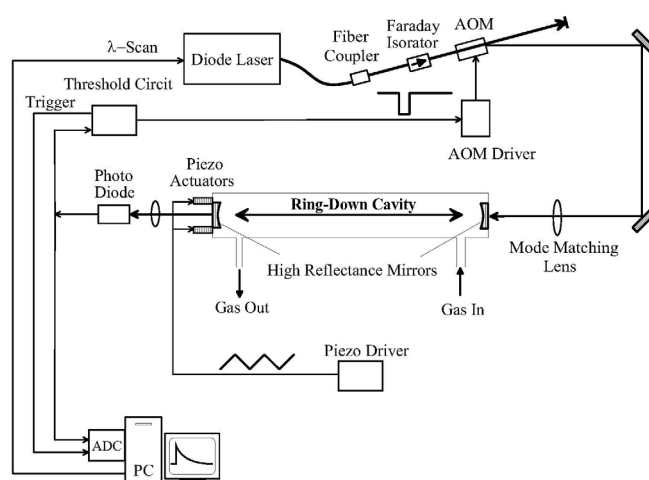


Fig. 1. Diagram of CW-CRDS apparatus

キャビティの縦モードと光源波長を常に一致させる様に制御するのは簡単ではない。そこで本装置ではピエゾ素子に三角波を与えて出口側のミラーを定常的に半波長程度往復させ続けることで、1往復に2回の透過を起こさせるという方法を取っている。透過光信号がある程度立ち上がった時、AOMを停止し入射を止めると、キャビティ内に定存していた光はその時点からリングダウンを開始し、透過光信号は指数関数的に減衰する。データ取り込みはAOM停止のタイミングをトリガとして高速ADCでデジタル化し減衰のタイムプロファイルをPCに取り込んでいる。このリングダウン信号は通常のパルスCRDSと同様、強度減衰の速度変化が吸光度と比例関係にある。従って波長掃引しながら減衰速度を記録すれば吸収体の光吸収スペクトルが得られる。

この装置を用いてCO₂の(3 0⁰ 1)←(0 0 0) バンド、1600 nm 付近の回転線のスペクトルをCO₂分圧一定(0.1 Torr)で、Perturber Gasの種類(N₂, O₂, He, Ne, Ar), および全圧(100 – 400 Torr)を変えて測定した。ガスの混合比はマスフローコントローラによって制御し、測定中は混合ガスを300 sccm程度の一定流速で流し続けた。測定温度は298 Kであった。S/N比を向上させるため1波長点当たり16回の信号積算を行った。

得られた各回転線のスペクトルをclassical Voigt function にフィットし圧力幅を求めた。この時、Doppler幅(Gaussian成分)は測定時の温度に対応する固定値を用いた。こうして各Perturber Gasについて得られた圧力幅(半値半幅)を全圧に対してプロットし、その傾きから、各ガスによるCO₂回転線の圧力広がり係数γ(gas)を求めた。自己圧力広がりγ(CO₂)分の補正は分圧が低いことと、既報の値が今回のPerturber Gasの値に比べ一桁程度小さいため行なわなかった。

3. 結果と考察

圧力広がり係数は分子衝突に起因する現象であるので、一般に大きな分子ほど大きなγ値を示すことが期待される。5種類のガスについて得られたγ値のうち、R(0)とP(16)についてTable 1にまとめた。概観としては、Table 1でも大きな分子ほどγ値が大きい傾向は見られるが、Neは例外的に小さな値を示している。測定した遷移は5種のガスとも、R(0), P(8), P(16), P(26), P(32)である。どの場合にも同じガスでは回転の量子数 *J* が大きくなるとγ値は漸近的に小さくなって行く傾向が見られた。

5種のガスのうち大気科学的に重要なのは、窒素と酸素である。これらを比べてみると、どちらも分子の大きさが同程度(核間距離は窒素の方が幾分短い N-N 1.10 Å, O-O 1.21 Å)の二原子分子であり、どちらも永久双極子を持たないにも関わらず、Fig.2 示したように、どの *J* でも窒素の方が酸素よりも大きなγ値を示している。これらの分子で大きく異なるのは電気四重極子モーメントであり、窒素分子の方が大きいことが知られている(N₂: -1.50 D Å, O₂: -0.39 D Å)¹⁾。このことから酸素と窒素のγ値の全体的な違いは、主に二酸化炭素との四重極子相互作用の強さに基づくものと考えられる。

以上によって得られた窒素および酸素の値から、空気の圧力広がり係数を

$$\gamma(\text{air}) = 0.79\gamma(\text{N}_2) + 0.21\gamma(\text{O}_2)$$

として見積もった結果をTable 2にまとめた。γ(air) は、HITRANデータにも含まれている。HITRANと比較して今回の結果は全体的に3~7%程度大きく、*J* が小さいほど大きめの値となっていることが分かる。

さらに慎重な検討が必用だが、HITRANのγ値はいずれ修正が必用となる。今後、γの温度係数についても測定する予定である。

Table 1. γ values for 5 perturber gases in the R(0) and the P(16) transitions.

Perturber Gas	γ(gas) / cm ⁻¹ atm ⁻¹	
	R(0)	P(16)
He	0.0725 ± 0.0022	0.0610 ± 0.0009
Ne	0.0611 ± 0.0004	0.0482 ± 0.0014
Ar	0.0825 ± 0.0007	0.0625 ± 0.0006
N ₂	0.1045 ± 0.0014	0.0780 ± 0.0005
O ₂	0.0880 ± 0.0015	0.0675 ± 0.0008

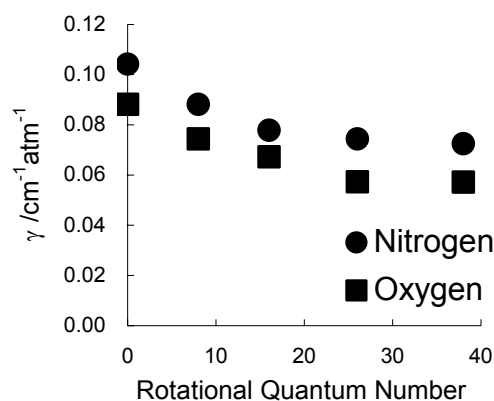


Fig.2 The plot of measured broadening parameter γ against rotational quantum numbers *J*. All γ of nitrogen are larger than that of oxygen at every *J*.

Table 2. γ(air) calculated from γ(N₂) and γ(O₂)

Transition	γ(air) / cm ⁻¹ atm ⁻¹	
	This Work	HITRAN ²⁾
R(0)	0.1010 ± 0.0014	0.0939
P(8)	0.0852 ± 0.0045	0.0803
P(16)	0.0758 ± 0.0006	0.0732
P(26)	0.0709 ± 0.0022	0.0687
P(38)	0.0694 ± 0.0018	0.0667

1) N. Lacome, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* 97, (1984), 425.

2) These data are corrected with the temperature dependence coefficient, $(T_{\text{ref}}/T)^n = (296/298)^n$, $n = 0.71 - 0.78$.