

# 惑星探査用レーザー水同位体分析装置

瀧上 駿, 村山 純平, 山中 千博

大阪大学 (〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1)

## A Small-Cavity Ring-Down Spectrometer for Water Isotope Measurements on The Moon

Shun TAKIGAMI, Junpei MURAYAMA, and Chihiro YAMANAKA

Osaka Univ., 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043

**Abstract:** The amount and the origin of water on lunar surface has been paid attentions recently. In order to reveal that, we focused on water isotopic measurements using a miniaturized cavity ring-down spectrometer(mini-CRDS). The mini-CRDS has a 5cm cavity and is operated by 1.4 $\mu$ m DFB laser. We measured hydrogen isotope ratios for 5 water standard samples and obtained a calibration curve. Then, we successfully obtained  $\delta D = -987 \pm 19 \text{‰}$  for a D-depleted water sample, and the SNR (signal-to noise ratio) for the HDO absorption peak was 7.17 enough higher than the detection limit of 3.0.

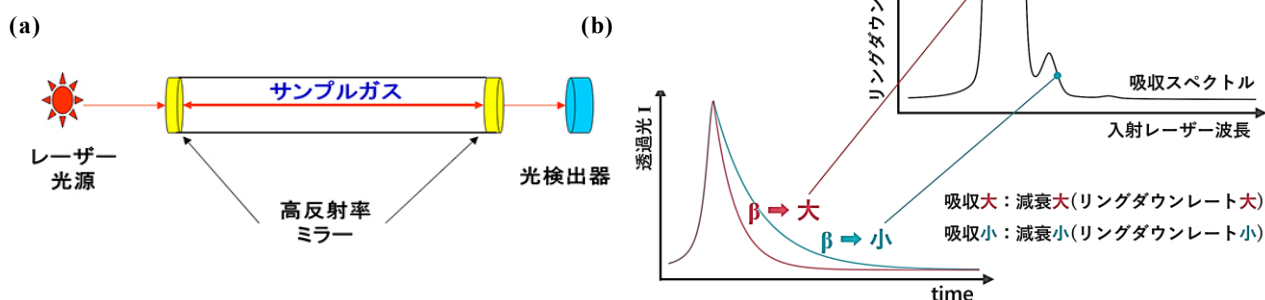
**Key Words:** water isotopes, cavity ring-down spectroscopy, lunar mission, Laser spectroscopy

### 1. イントロダクション

近年のリモートセンシング技術の発達に伴い、月極域の永久影などにおける水の探査計画の実現が国際的な競争になっている<sup>1),2)</sup>。月の水資源量を探る上で、水分量の情報は非常に重要であり、また月の水の起源を探る上では、水同位体比の情報が重要である。月の水同位体比分析には水素で 100‰以内、酸素で 10‰以内(‰:千分率)の精度が必要であり、また水を豊富にもつ地球における汚染を考えると、月表面におけるその場分析が望ましく、そのため探査機搭載用の小型かつ高精度な装置が必要となる。

我々は、月面探査機搭載を想定し、レーザー分光法の一つである、CRDS法(Cavity Ring-Down Spectroscopy)を用いた月面用の水同位体分析装置を開発している。本研究では、同位体比が既知の標準試料を用いた水同位体比の測定精度について解析を行った結果を報告する。

### 2. CRDS 法



**Fig.1.** (a) A diagram of Cavity Ring-Down Spectrometer (b) A view of ringdown and CRDS spectrum.

Fig1 のように、2 枚の高反射率ミラー( $R=99.995\%$ )を対向させて作ったキャビティにサンプルガスを入れてレーザー光を導入し、キャビティ内で多重反射させる。このときレーザー波長  $\lambda$  と共振器長  $L$  が、 $2L=n\lambda$  ( $n$ : 整数)を満たすように管長を制御すると共振が起こる。次にキャビティから漏れ出す透過光の強度がある閾値を超えたときにレーザーを切ると、透過光の強度は指数関数的に減衰していく。このときの減衰率  $\beta$  (リングダウンレイト)から、サンプルガスの数密度を推定することができる。透過光強度  $I(t)$ 、光強度の閾値  $I_0$ 、ベースラインレベル  $B$  とすると、減衰する透過光強度  $I(t)$ は、

$$I(t) = I_0 \exp(-\beta t) + B \quad (2.1)$$

と表される。測定されるガスの数密度が入射光強度に依存しないため、通常の吸収分光法のように入射側の測定を行う必要がなく、レーザー光の揺らぎによる影響を受けず高精度の測定を行えることが有利な点である。

### 3. CRDS 装置及び実験方法

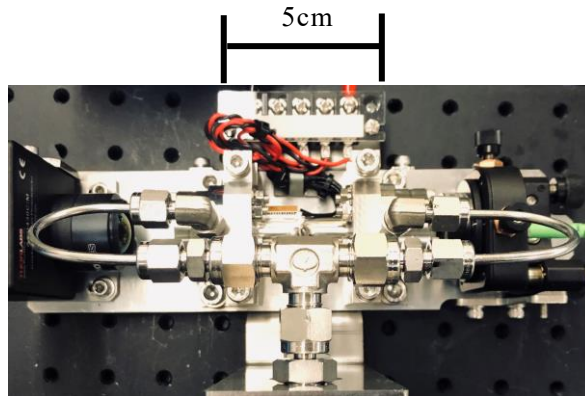


Fig.2. A Photo of mini-CRDS

用いた CRDS 装置の写真を図.2 に示す。本装置の最大の特徴は、キャビティ長が 5cm と非常に小さいことであり、従来の CRDS 装置と比べて 1/10 程度の大きさである。光源は 1.4 $\mu\text{m}$  波長帯(1360nm~1460nm)の単一モード DFB レーザーを用いている。1atm の  $N_2$  ガス中の水分量測定を本装置の同型品と微量水分発生装置を用いて行っており、検出限界は 3.1ppb という結果が得られている<sup>3)</sup>。

今回の同位体測定では、液体の水サンプル約 1 $\mu\text{L}$  を前段の真空タンク内で完全に気化させたのちにキャビティに導入して測定を行った。キャビティ内圧力は 100Pa を基準とした。これは圧力幅を狭くしてサンプルガスの吸収スペクトルのピーク同士を識別するためである。

試料には、重水素(D)濃度が既知である水スタンダードサンプル 5 種類を用いた。各サンプルの  $\delta D$  の値を Table. 1 に示す。 $\delta D$  とは、地球の標準海水を用いて定められた D/H 比である  $(D/H)_{VSMOW}$  からの偏差を ‰ で表したものである。

$$\delta D = \left[ \frac{\left(\frac{D}{H}\right)_{SAMPLE}}{\left(\frac{D}{H}\right)_{VSMOW}} - 1 \right] \times 1000 [\text{‰}] \quad (2.3)$$

Table.1.  $\delta D$  for the aqua standard samples No1~5

No.	1	2	3	4	5
$\delta D$ (‰)	-987 $\pm$ 19	-188.8 $\pm$ 1.0	0.082 $\pm$ 1.0	160.9 $\pm$ 1.0	479.3 $\pm$ 1.0

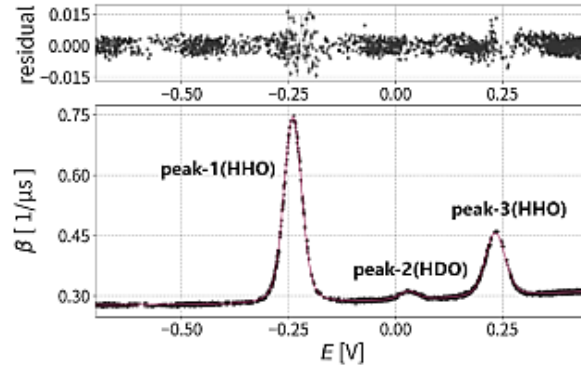
測定する波長範囲は 7185.72 $\text{cm}^{-1}$  から 7186.38 $\text{cm}^{-1}$  とした。この範囲内において比較的吸収強度が大きく独立した HHO の吸収ピークが 2 つ、HDO の吸収ピークが 1 つ存在していることを HITRAN データベースからあらかじめ確認している。

### 4. 実験結果

得られた吸収スペクトルの結果の例 (サンプル No.1) を Fig.3 に示す。横軸はレーザー波長をコントロールする信号の電圧で、7185.72  $\text{cm}^{-1}$  から 7186.38  $\text{cm}^{-1}$  の範囲に相当する。縦軸はリングダウンレート  $\beta$  を表す。レーザー波長を掃引しながら 5000 回のリングダウンイベントを連続的に測定し、吸収スペクトルを構成させた。また Fig.3 のグラフにおいて、フィッティングには低圧下の分子による光吸収スペクトルの線形に良くあてはまる Voigt 関数を用いた。Voigt 関数は Gauss 関数と Lorentz 関数の畳み込みを行ったもので、

$$V(x;\sigma,\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x',\sigma)L(x-x',\gamma)dx' \quad (3.1)$$

と表される。ここで、 $G(x',\sigma)$ は Gauss 関数、 $L(x-x',\gamma)$ は Lorentz 関数、 $\sigma$ は Gauss 分布の標準偏差、 $\gamma$ は Lorentz 分布の半値半幅を表す。



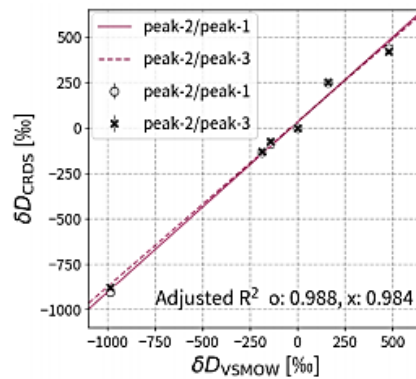
**Fig.3.** A spectrum of the aqua standard sample No.1( $\delta D = -987 \pm 19$ ) with Voigt function fitting.

ピーク 1~3 の波長を Table.2 に示す。

**Table.2.** wavenumber of peak-1,2 and 3(at vacuum)

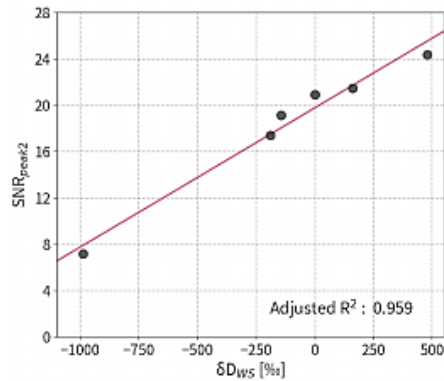
<b>peak-1(HHO)</b>	7184.10 $\text{cm}^{-1}$
<b>peak-2(HDO)</b>	7183.97 $\text{cm}^{-1}$
<b>peak-3(HHO)</b>	7183.88 $\text{cm}^{-1}$

得られたスペクトルの各ピークを、ベースラインを考慮しつつ積分して吸収量とした。既知の $\delta D$ を横軸、測定及びフィッティングによって算出された $\delta D$ を縦軸に取り、作成したグラフを Fig.4(a)に示す。このグラフは、Fig.3における peak-2(HDO)/peak-1(HHO)、peak-2(HDO)/peak-3(HHO)の値を用いて算出した $\delta D$ と、それぞれの検量線を示している。



**Fig.4.** A calibration graph of  $\delta D$  between measured and standard value

次に、HDO 吸収ピークに対する SNR(信号対雑音比)を計算し。作成したグラフを Fig.5 に示す。最も $\delta D$ の小さいアクアスタンダード試料 No.1( $\delta D = -987 \pm 19$ )の SNR は 7.17 であった。この値は、検出限界と思われる 3.0 より十分高い値である。



**Fig.5.** Signal-to- Noise Ratio of HDO spectra

## 5. 結論

キャビティ長 5cm、波長帯 1.4 $\mu$ m の小型 CRDS 装置を用いて、 $\delta D$  既知のアクアスタンダード試料の吸収スペクトルを 100Pa で測定した結果、HHO と HDO の独立吸収ピークが得られた。Voigt 関数を用いてスペクトルをフィッティングし、得られた D/H 比の値から  $\delta D$  を計算した。算出した  $\delta D$  を既知の  $\delta D$  と比較し、検量線を作成した結果、peak-2(HDO)/peak-1(HHO)、peak-2(HDO)/peak-3(HHO) でそれぞれ精度は 12‰、16‰となり、これは目標の精度条件を満たした。

また、HDO 吸収ピークの SNR を計算した結果、最も D の乏しい試料 ( $\delta D = -987 \pm 19$ ) の SNR は 7.17 であり、検出限界の 3.0 を大きく上回った。月の水の起源としては、彗星の氷など重い同位体組成のもの、地球水と同様に隕石含有水からなるもの、さらに太陽風中のプロトンと月面の酸化物の反応によるものなどが挙げられているが、このうち太陽風に含まれるプロトンは D が枯渇しており、これから得られる水は、 $\delta D$  が -1000 に近い値となり得る。本装置はこのように  $\delta D$  が極度に低い場合にも測定できるような有用性を示した<sup>4)</sup>。

## 6. 参考文献

- 1) S. Li, and R. E. Milliken, Water on the surface of the Moon as seen by the Moon Mineralogy Mapper: Distribution, abundance, and origins, *Sci. Adv.* Vol.3 (2017) 9
- 2) Honglei Lin et al., In situ detection of water on the Moon by the Chang'E-5 lander, *Sci. Adv.* Vol.8 (2022) 1
- 3) H. Abe et al., A miniaturized tracemoisture sensor based on cavity ring-down spectroscopy, *Sensors and Actuators A: Phys.* Vol.320 (2021) 112559
- 4) J. Murayama et al., D-depleted water isotopic measurement with a miniaturized cavity ring-down spectrometer aiming for exploration of lunar water, *Sensors and Actuators A: Phys.* Vol.338(2022)11348