

# コヒーレント白色光を用いた二酸化炭素の長光路差分吸収分光計測

## Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) Measurements of Atmospheric CO<sub>2</sub> Using a Coherent White Light Continuum

染川智弘<sup>1</sup>、藤田雅之<sup>1,2</sup>  
T. SOMEKAWA<sup>1</sup>, M. FUJITA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>(財)レーザー技術総合研究所、<sup>2</sup>阪大レーザー研  
<sup>1</sup>Inst. for Laser Tech., <sup>2</sup>Inst. of Laser Eng., Osaka Univ.

### ABSTRACT

A white light continuum was generated by focusing the terawatt 800 nm femtosecond laser pulse in Kr gas. The white light spectrum spanned in a broad wavelength range from 300 to more than 2200 nm. The white light continuum was used for the first time to perform the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of CO<sub>2</sub> at around 2000 nm in a laboratory absorption cell. The present system can be used for measuring the CO<sub>2</sub> concentrations with an accuracy of 1-2 ppm (*ca.* 0.5 %) in atmosphere for around 5.5 km propagation lengths through the air.

### 1. はじめに

温室効果ガスによる地球温暖化の進行は、地球規模での影響の大きさや深刻さからみて重要な環境問題のひとつである。二酸化炭素、メタンなどの温室効果ガスは赤外域に吸収ラインを持っており、コヒーレント白色光の赤外域を用いたガス検知を行うことで、温室効果ガスの収支変動を推定することができる。レーザー総研ではこれまで、高強度フェムト秒レーザーを用いた新しいライダー技術の開発を行ってきた。このようなレーザーを希ガス中に集光すると、紫外から赤外におよぶ非常に広帯域なスペクトルをもつコヒーレント白色光が生成される。これは、太陽光線とは異なり、元のレーザー光の性質である指向性、干渉性、超短パルス性、偏光を有しているため、ライダー光源として用いれば、任意の波長で多種多様な測定対象に対して同時観測が可能となる<sup>[1]</sup>。赤外域においてもレーザーの開発を必要とせず同時観測が可能であるため、二酸化炭素、メタン、水蒸気といった温室効果ガスを同時に評価できる。本講演では、水平に近い長光路を利用して大気微量成分の平均濃度を測定する長光路差分吸収分光(DOAS)法を用いて、都市大気の局所的な二酸化炭素分布のモニタリング手法の開発を報告する<sup>[2]</sup>。

### 2. 白色光の赤外スペクトル

波長 800 nm、強度 50 mJ、パルス幅 100 fs、繰り返し 10 Hz の高強度フェムト秒レーザーを 1 atm の Kr ガスに集光することによって白色光を生成させることができる。

CO<sub>2</sub> を 0 atm (真空)、1 atm 封入した 9 m のガスセルに対する白色光の透過スペクトルを Fig. 1 に示す。2080 nm から見られる強度の上昇は赤外分光器の 2 次光の寄与であるが、コヒーレント白色光は 2.2 μm 程度まで赤外スペクトルを有していることがわかる。CO<sub>2</sub> 1 atm の吸収スペクトルでは 1600, 2000 nm 付近に CO<sub>2</sub> の吸収エリアが確認できる。

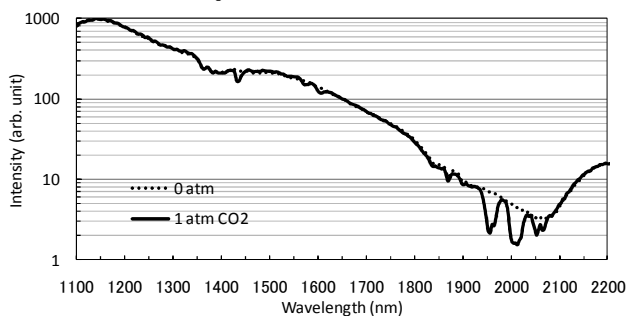


Fig. 1 White light continuum spectra in a 9 m long gas cell with 0 (dotted line) and 1 (solid line) atm CO<sub>2</sub> gas.

透過率  $T$  は二酸化炭素の吸収断面積  $\sigma$ 、数密度  $N$ 、光路  $L$  を用いて以下のように表現できる。

$$T = e^{-\sigma NL} \quad (1)$$

得られる透過率  $T$  は使用する分光器の波長分解能に依存するため、 $\sigma$  は本測定系に特有の値となる。9 m のガスセルに  $\text{CO}_2$  の封入圧力を変化させ  $\text{CO}_2$  濃度をコントロールして測定した透過率を Fig. 2 に示す。

吸収波長帯域において最も吸収の大きい波長である 2005 nm での封入圧力による透過率変化から、吸収断面積  $\sigma_{2005} = 1.16 \times 10^{-22}$  [ $\text{cm}^2/\text{molecule}$ ] を求めることができる。したがって、この波長帯域における実大気の透過率を測定することで濃度を推定することができる。

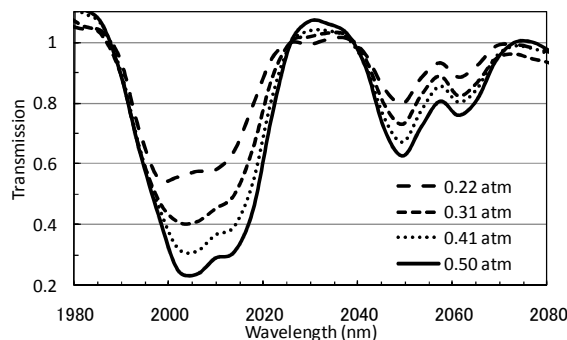


Fig. 2 Transmission spectra of  $\text{CO}_2$  in the 9 m absorption cell with the pressure 0.22 to 0.50 atm.

### 3. コヒーレント白色光を用いた大気中の $\text{CO}_2$ 濃度測定に向けて

実験を行った阪大レーザー研では直進光路の利用が地理的に困難であり、ミラーによる折り返し光路を利用したが（最長 452 m）、ビーム広がりによる強度減少等で実大気では測定が行えなかった。

そこで、9 m のガスセルで実大気の吸収光路に相当する  $\text{CO}_2$  濃度を再現し、換算吸収光路に対する透過率の変化を見積もった (Fig. 3)。

観測地点の  $\text{CO}_2$  濃度は LI-COR 社製の LI-820 を用いて測定した 398 ppm を用いている。点線は 2 で見積もった  $\sigma_{2005}$  から得られる予想透過率であり、ほぼ一致することがわかる。地球温暖化を議論するのに必要とされる 1-2 ppm 程度の精度で  $\text{CO}_2$  濃度を評価するには現在のシステムでは 5.5 km 程度の光路が必要であることがわかった。

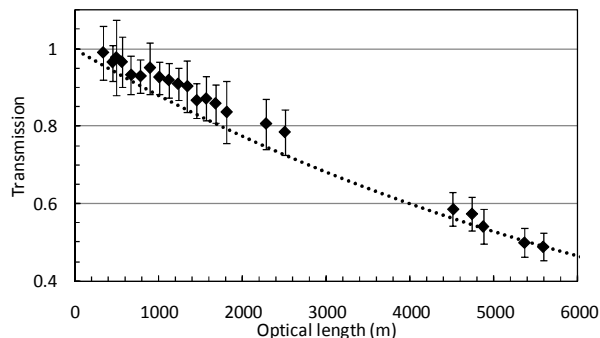


Fig. 3 Measured (solid marks) and predicted (dotted line) transmission of  $\text{CO}_2$  absorption band at 2005 nm as a function of the atmospheric optical lengths.

### 4. まとめ

コヒーレント白色光の赤外域を用いて  $\text{CO}_2$  の吸収測定を行った。1-2 ppm 程度の精度で  $\text{CO}_2$  濃度を評価するには 5.5 km 程度の光路が必要となり、現在のシステムでは実大気における測定が難しいが、分光器等を最適化することで短い光路で測定が実現できると考えている。また、白色光は広帯域であるためメタンや水蒸気、可視域では  $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$  等の大気汚染物質の同時検知も可能である。また、DIAL に応用すればこうしたガスの分布情報まで期待できる。

### 謝辞

本研究は関西電力からの受託研究、(財) 島津科学技術振興財団からの研究助成により遂行いたしました。また、LI-820  $\text{CO}_2$  アナライザーは阪大院工 町村先生よりお借りしました。ご協力いただいた方々に感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) 染川智弘、山中千博、藤田雅之、Malia Cecilia Galvez, レーザー研究, **37**, 760-764, 2009.
- 2) T. Somekawa, M. Fujita, and Y. Izawa, Appl. Phys. Express., **3**, 082401, 2010.