

キャビティリングダウンを用いたCO₂吸収スペクトルの高精度測定

米田研究室 山崎 晃平

2019年3月8日

1. 研究背景・目的

近年、地球温暖化についての様々な議論が活発に行われている。その中で、地球温暖化の原因の一つとして、CO₂ガスの増加が議題に挙げられることが多い。しかしその一方でCO₂ガスは、増加はしているが、地球温暖化に寄与しているわけではないという主張もあり、CO₂ガスの増加が実際に近年の地球温暖化の主要な原因であるかどうかは未だに結論付けられていない。CO₂ガスの増加が地球温暖化の主な原因だと考えるのは、CO₂が地球からの放射(赤外放射)に対して強い吸収(主に15 μm帯付近)を持つからである。CO₂ガスの増加に伴い赤外放射に対する吸収も増加し、温室効果が高まる。ただし、これらのCO₂ガスが担う地球温暖化に対する役割を解明するためには、CO₂吸収スペクトルに関する実験室レベルでの基礎実験又は模擬実験によるデータがまだ不十分である。大気中の他の分子との分子間衝突によるスペクトルの変化など、CO₂吸収スペクトルの特性を実験的に測定し評価する必要がある。それらの特性を評価するには、振動回転準位も含めたスペクトル測定が必要であり、高精度なCO₂吸収スペクトルの測定が必要になる。

本研究の最終目標は15 μm帯のCO₂吸収スペクトルを知ることである。しかし高精度な15 μm帯のCO₂吸収スペクトル測定をするのは容易でない。CO₂は15 μm帯の他に、1.5 μm, 2.7 μm, 4.3 μm帯にも吸収がある。そこで本研究では、レーザー吸収分光法を用いた、高精度なスペクトル計測が可能な1.5 μm帯においてスペクトル計測を行い、気体の種類、圧力や温度を変えた場合のCO₂吸収スペクトルの形状の変化を評価する[1]。最初にマルチパスセルを用いたレーザー吸収分光法でスペクトル計測を行い、HITRAN[2]によるシミュレーションにより得られたスペクトルとの比較検討を行う。次に更なる高精度なスペクトル測定が可能な、キャビティリングダウンを利用したレーザー吸収分光法システムの構築を行う[3, 4]。

2. レーザー吸収分光法の原理

ランベルト・ベールの法則より、試料に入射する前の光の強度を I_0 と、長さが d で吸収係数が $\alpha(=N\sigma)$ の試料を透過した光の強度 I は次式のような関係になることが知られている。 N は数密度、 σ は吸収断面積を表す。

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) = \dots \text{(式 2.1)}$$

式 2.1 よりレーザーが試料を通過する前後の光強度を測定することで吸収係数 α を求めることが可能である。

3. マルチパスセルを用いた1.5 μm 帯のCO₂吸収スペクトル測定

3.1 実験装置・実験方法

次の図 3.1 に本実験で使用した実験装置の概要を示した。

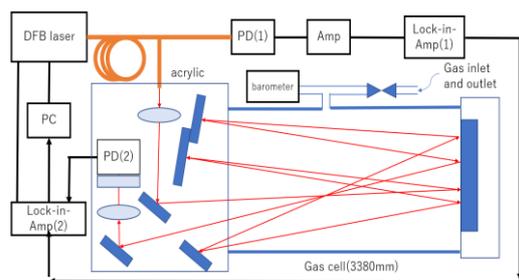


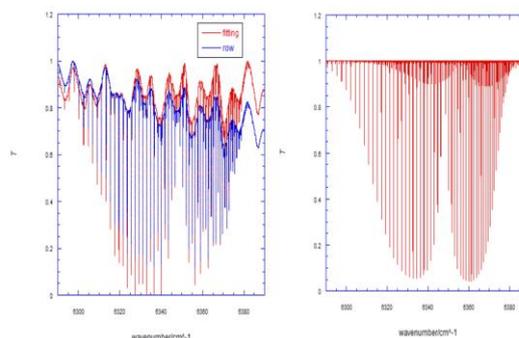
図 3.1.1 マルチパスセルを用いたレーザー分光装置の概形図（橙色はファイバ一部分, 赤色がレーザーの進行経路, 黒色が信号の経路を表す）

マルチパスセルの部分は大気が経路内に入ることを防ぐためにガスセルで覆った。光源としては DFB レーザーを使用し、1565 nm~1590 nm($6390\text{ cm}^{-1}\sim 6289\text{ cm}^{-1}$)の範囲を0.2 GHzで掃引し測定を行った。光路長 d を27.0 mとなるようにした。図のPD(1)で I_0 をPD(2)で I を測定した。

ガスセル内を真空ポンプで真空引きした後、CO₂ガスのみを入れスペクトル計測を行った。温度は冷却器を用いて20 °Cに保った。

3.2 測定結果と考察

図 3.2.1 に実測したスペクトルデータ（左図）と HITRAN データベースをもとにしたシミュレーションにより得たスペクトルデータ（右図）を示した。横軸は波数、縦軸は透過率とした。HITRAN の条件は本測定と同様の条件とした。



(a) 実測値 (b) HITRAN

図 3.2.1 CO₂100mbar の吸収スペクトル

次に実測値(a)とシミュレーション(b)の比較を行う。どちらも中心部分の吸収がない部分(Q 枝)を中心にR 枝,P 枝が広がっている様子が確認できた。このことからベースラインの歪みはあるものの、実測において測定範囲におけるCO₂吸収スペクトルのデータは取得できたと考えられる。実測値とシミュレーションの差異について考えるために、図 3.2.2 のより狭い領域部について比較を行う。

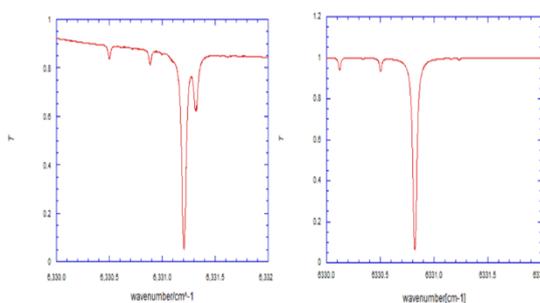


図 3.2.2 CO₂の圧力が100 mbar時の $6330\text{ cm}^{-1}\sim 6332\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルデータ（左：実測, 右：HITRAN）

図 3.2.2 を見ると、吸収線の波数に関して多少のずれがある。これは実測値の横軸を変換する際に位置が全体的にずれてしまったことが原因であると考えられる。吸収線

の有無について、実測値(左図)には強い吸収線のすぐ右側に、シミュレーション(右図)には存在しない吸収線が確認できた。また本測定での検出限界を調べるために HITRan データベースを用いて同じ波長領域での吸収断面積を図 3. 2. 3 に示した。

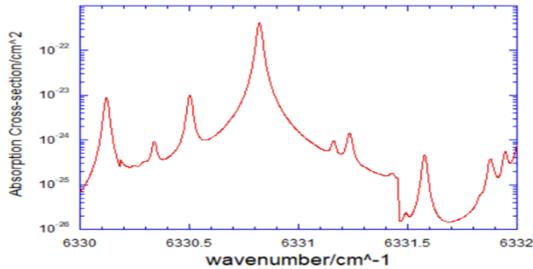


図 3. 2. 3 HITRAN による吸収断面積

図 3. 2. 2 の左図と図 3. 2. 3 を見ると、吸収断面積が 10^{-24} オーダーの部分については実測値では明確に見えていない。このことから CO_2 の圧力が 100 mbar 時の吸収断面積については、27 m のマルチパスセルを用いたスペクトル測定では 10^{-24} オーダーが検出限界であることが分かった。実際の大気中の CO_2 のガス圧は 0.3 mbar 程度であり、そのガス圧で更に精度を上げ測定を考えると、吸収長を現在の 300 倍以上にする必要があると考えられる。

4. キャビティリングダウンを用いた低吸収率波長でのスペクトル計測

マルチパスを用いた吸収スペクトル測定では測定できなかった、より大気に近づけたガス圧での吸収スペクトル、または計測できなかった吸収線を計測するためにキャビティリングダウンを用いたスペクトル計測を試みた。

4.1 構成予定のキャビティリングダウン測定の測定系

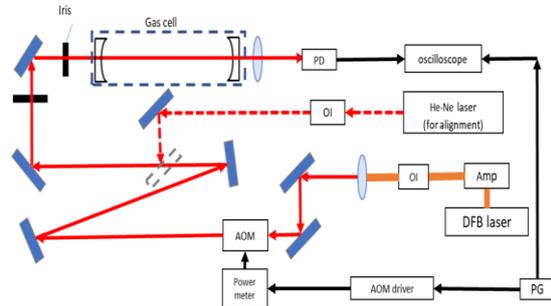


図 4. 1. 1 構成予定の実験系

測定範囲はマルチパスと同じ範囲にて測定するキャビティ長, 反射率は吸収長が 20 km となるように設計する。またキャビティ部分をガスセルで覆うことでエアロゾルなどによる光の散乱などを防ぐ構成をする。測定を行うためにはキャビティのモードが、およそ一回の測定時間である数十 μs 以上一定に保つ必要がある。

4.2 キャビティのモード安定化

アライメントが容易な He-Ne レーザーを光源として使用し、図 4. 2. 1 のような系を組んだ。

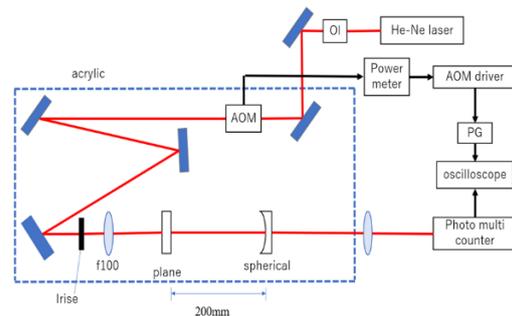


図 4. 2. 1 モード変化観測用の測定系

(光電子増増間の位置に CDD を置きモード変化の様子を観測)

何も特殊な対策を行っていない場合モードは図 4. 2. 2 のように絶えず変化してしまっていた。

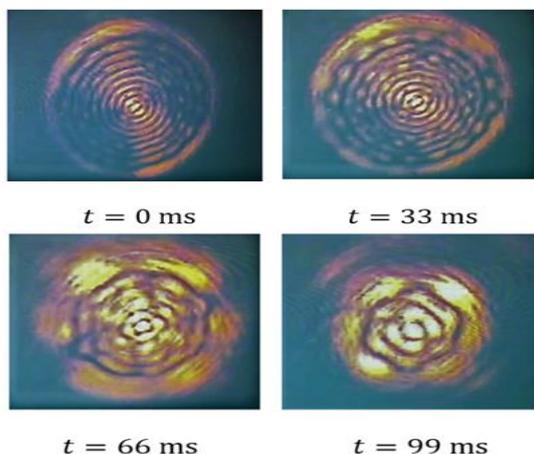


図 4. 2. 2 安定化前のモード変化の様子

安定化のために次の 4 つの対策を行った。

- (1) 系全体をアクリルでハウジング
- (2) 素子をすべてペDESTALで固定
- (3) 定盤をフロート
- (4) キャビティ長をアクチュエータを使用し厳密に調整

上記の対策を行った後のモード変化の様子を図 4. 2. 3 に示す。

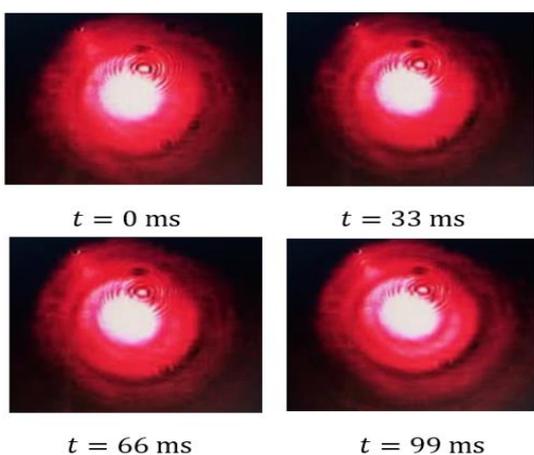


図 4. 2. 3 安定化後のモード変化の様子

図 4. 2. 3 のように安定化を行った後は同

じモードを100 ms以上一定に保つことに成功した。この結果から安定化後のように実験系を組めばリングダウン測定を行うのに十分なモード安定化時間を確保可能だということが分かった。

5 結論

マルチパスセルを用いた測定系においてCO₂吸収スペクトルを計測した。一部 HITRAN データベースにて確認できない吸収線を計測した。

より高精度な測定を行うために、キャビティリングダウンを用いたレーザー吸収法を行うためのキャビティの構築を試みた。そして HE-Ne レーザーを用いて、キャビティのモード安定化を行い、測定に必要なモード安定時間を達成した

参考文献

[1] 杉山直: 気体のレーザー技術に関する研究, 早稲田大学リポジトリ (2012)

https://waseda.repo.nii.ac.jp/?action=repository_action_common_download&item_id=19569&item_no=1&attribute_id=20&file_no=3

[2] HITRAN ON the Web

<http://hitran.iao.ru>

[3] Giel Berden, Richard Engeln : Cavity Ring-Down Spectroscopy Techniques and Applications, WILEY (2009)

[4] Romain QUIDANT : Trapping and cooling inside a high finesse laser cavity, prepared at ICFO, PLASMONICS AND NANOOPTICS group (2012)