

赤外域におけるCO₂ガスの吸収スペクトルに関する研究

基盤理工学専攻 光工学プログラム 山崎晃平

主任指導教員：米田仁紀 教授 指導教員：白川晃 教授

1. 研究背景・目的

CO₂分子が可視～近赤外の太陽光に対してはほぼ透明でありながら、地球からの赤外放射、主に15 μm帯で、強い吸収を持つことから、地球温暖化ガスの代表として挙げられ、温室効果モデルに取り込まれている。しかし、この温室効果計算モデルを考えると、分子の吸収は、単純な1つのバンド吸収モデルが使われることが多い。実際には、分子の吸収スペクトルは、狭い幅の多くの線スペクトルで楕形のような形をしており、そのスペクトル幅や吸収強度は、その分子の温度、密度、背景ガス圧、輻射強度などに依存し、正確な取り扱いが必要になる。これを考え、現在は吸収断面積データとスペクトル幅の単純なモデルを元に吸収スペクトルが計算される HITRAN と呼ばれるデータベースが使われることが多い[1]。ただ、このデータベースでも分子スペクトルの詳細な部分では実測と一致していないことが課題とされるようになってきた。

一般に、CO₂などの分子の赤外領域での吸収スペクトルは、振動回転準位の組み合わせで作られる。これまで多くの吸収計測が行われているが、主には吸収ピーク波長での、吸収強度・吸収波長が計測対象となる。ところが、前述の地球温暖化モデルでは、地球からの放射は黒体スペクトルのために、構造内連続スペクトルであり、CO₂の吸収ピーク波長での吸収は精

度も高いデータがあり、地表付近で吸収が行われる一方で、楕形スペクトルの底の吸収が少ない部分では多くの輻射が高い高度まで突き抜けている。データベースにこの部分の精度がないと、正確な温暖化モデルができないが、実際の HITRAN では難しいと考えられている。実際に、本研究で測定した吸収スペクトルとデータベースによるスペクトルを比較すると、1.578 μm~1.580 μmの部分でずれが出ていることが分かった。そこで本研究では、CO₂のなどの吸収ピーク位置から外れた波長における、精度の高い吸収データを取得することを目的としている。

CO₂分子の赤外領域における吸収帯は、回転振動準位間で起き、主に15 μm、4.3 μm、2.7 μm、1.5 μm 帯に現れる。スペクトル吸収構造は上準位下準位の準位エネルギー構造を反映するので、それぞれの吸収波長スペクトルの形状は共通のものが多い。本研究では高精度で波長可変なレーザーが入手可能な1.5 μm帯においてCO₂吸収スペクトルの詳細測定を行った。特に吸収ピークからずれた波長での吸収は、大気条件では吸収長が km を超えてしまう。そこで、高フィネス共振器を用いることで高精度な測定が可能な、キャビティリングダウン分光(CRDS)法を採用した[2]。

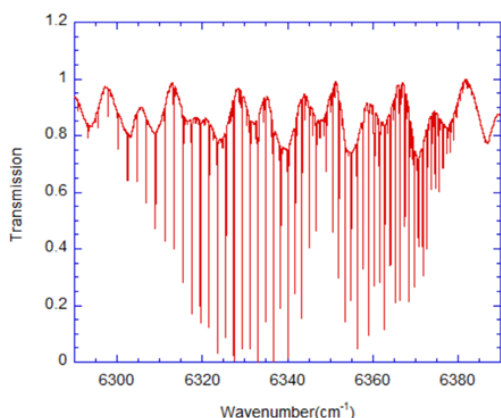


図1 定型的な吸収スペクトル

2. 原理

2.1 レーザー吸収分光法

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。

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (2.1)$$

上式を吸収係数 α について整理すると

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I_t} \quad (2.2)$$

と表せる。式 2.2 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 の値が求まり、吸収波長を変えていくことでスペクトルを取得することができる。また試料が光を吸収する長さ d が大きいほど、より小さい α を測定することが可能になる。故に吸収長を大きくすることで精度の良い測定ができるようになる。

2.2 キャビティリングダウン分光法

実験室内で、大きな吸収長を得るための手段の一つに、キャビティリングダウン分光法(CRDS法)がある。

図 2.1 にキャビティリングダウン分光法の概略図を示す。基本的にはキャビティは2枚の高反射率ミラーを使用して構成するファブリーペロー型共振器を使用する。キャビティを構成する2枚のミラーの一方からレーザー光を入射させる。次に十分にキャビティ内に定在波を蓄積させた上で、外部からのレーザー光、シャッター機能を持つもので遮断する。キャビティに入ったレーザー光はキャビティ内を往復する中で少しずつ光を外部に出す。漏れ出た光の強度は指数関数的に減少していく(図 2.2)。このときの減衰する時間(リングダウン時間)を、キャビティ内に試料がある場合とない場合について測定することで、目当ての分子の吸収係数 α の値を求めることができる。

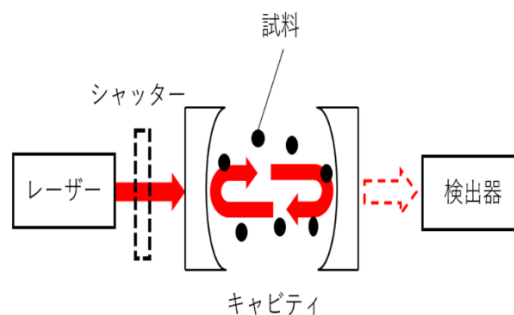


図 2.1. CRDS 法の概略図

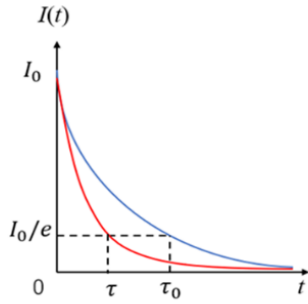


図 2.2. 一般的なリングダウン曲線

例として、図 2.1 において、ミラーの反射率を R 、キャビティ長を L とし、キャビティ内に試料気体が十分に満たされているとする。更にキャビティ入射前の光強度 I_0 、検出される光強度を $I(t)$ とすると、

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{tc}{L}(1 - R + \alpha d)\right) \quad (2.3)$$

と表される。この時リングダウン時間 τ は次のように表せる。

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + \alpha d)} \quad (2.4)$$

吸収係数 α は

$$\alpha(\nu) = \frac{L}{cd} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.5)$$

として求められる。 τ_0 は試料がない場合のリングダウン時間である。

また実質的な吸収長 L_e は

$$L_e = c\tau_0 = \frac{L}{1 - R} \quad (2.6)$$

として表される。以上のことから、CRDS法を用いた吸収スペクトル計測法は、測定毎のレーザーの光強度のばらつきに依存しない、反射率の高いミラーを使用すれば吸収スペクトルを大きく伸ばすことが可能であることが分かる。

3. マルチパスセルを用いたCO₂吸収スペクトルの計測

キャビティリングダウン測定を行うに至った経緯を説明するために、以前行ったマルチパスセルを用いたレーザー吸収計測の結果と実験内容について簡潔に述べる。具体的な構成や測定方法については以前行った実験である[3]に記載されているため省略する。

系としては、長さが3.38 mのガスセルを、光路が計8回通過するようなマルチパスセルの実験系である(図3)。全体としての吸収長は27 mである。測定は6390 cm⁻¹~6289 cm⁻¹の範囲で行った。0.2 GHz、3.1 mW でレーザー掃引を行い、スペクトルを取得した。

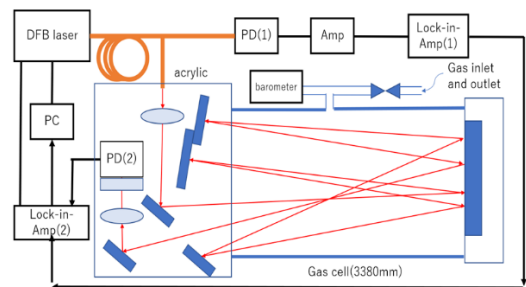


図 3. マルチパスセルを用いた吸収計測の実験系の概略図[3]

この実験系で、様々な気体条件条件で測定を行い、同条件の HITRAN データベースを元にしたスペクトル [1]との比較を行った。その中で、いくつかの測定で HITRAN に基づいて作られたスペクトルには見られない吸収線が見られた。又、ガスセル内が30 mbarのCO₂のみで測定を行った時の吸収断面積 σ の検出限界は 10^{-23} オーダーであった。実際の大气中に含まれる CO₂ の量はガス圧換算すると 0.3 mbar程度であり、そのガス圧で更に精度を上げ測定をすることを考えると、吸収長を27 m の 100 倍以上にする必要があることが分かった。しかし、この吸収長を試算すると約10 kmであり、単純にマルチパスで吸収長を伸ばすには限界があった。そこで、吸収長を飛躍的に伸ばすためにキャビティリングダウン分光法による吸収スペクトルの計測を考えた。

4. キャビティリングダウン分光計測

4.1 実験構成

本研究で行っている実験セットアップを図 4.1 に示す。使用したレーザーは波長可変な DFB レーザー(1.523 μm ~1.630 μm)であり、アンプを使用し最大130 mW 程度 of 出力が出るようにした。出射された光はレンズを使って空間モードマッチングをとった上で共焦点型の共振器に入射させた。共振器は2枚の高反射率ミラー(曲率 1 m、反射率 > 0.99995 、キャビティ長 1 m 以下)を用いた。共振器長は安定度を考えて96 cm とした。

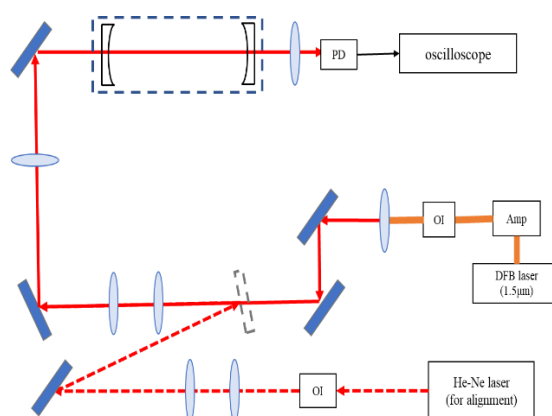


図 4.1 キャビティリングダウン測定システム

4.2 測定方法

CRDS では、常に共振器モードと外部入射光のモードが安定に一致していなくても、瞬時瞬時に共振器モードの光が入れば原理的に計測が可能である。そのため、まずこの共振器の CRDS 特性を評価するために、空間モード制御が無い状態での CRDS 信号を観測した。その結果の一例を図 3 に示している。このグラフの黒線部分で、CRDS が開始され、共振器内部の強度が一見、指数関数的に減衰していることが分かる。この信号をフィッティングより減衰時間を求め、吸収係数 α を算出した。測定は CO₂ のピークが一つ存在する 6333.5cm^{-1} ~ 6335cm^{-1} の領域で行い、0.1cm-1 毎に 5 回ずつ測定を行った。測定は 293K の実験室の大气下で行った。

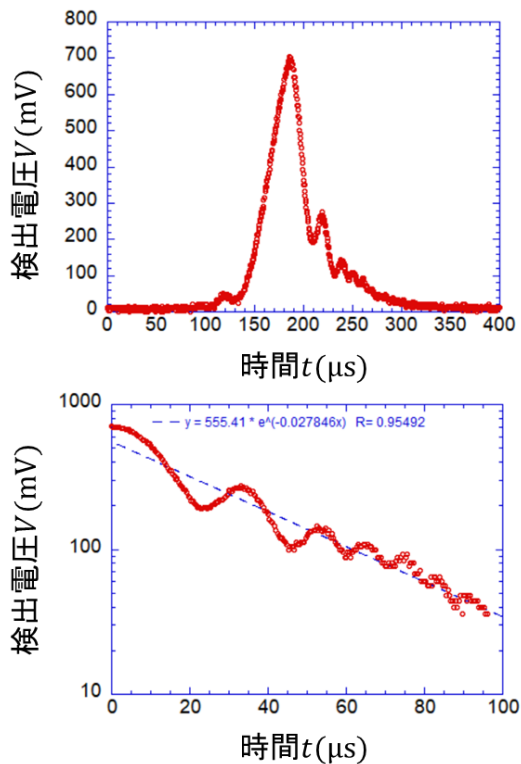


図 4.2 典型的な CRDS 信号((a)検出された信号、(b)減衰曲線の片対数表示)

4.3 吸収スペクトルの決定

大気下で吸収係数 α を求める場合、減衰時間から取得される吸収係数は、試料の吸収、共振器の損失、エアロゾル等による散乱損失の総和となる。特にエアロゾルによる散乱損失は大きなノイズとなり、大気下での吸収スペクトルは大きくばらついてしまう[4]。

そこで本測定ではエアロゾルなどによる散乱損失を最小限に抑えるために各波数の最低点を大気吸収スペクトルとして決定した。図 4.3 に示すのが、それぞれのリングダウン信号から算出された吸収係数を表したグラフである。赤点が最小

点以外、青点が得られた吸収係数の各波数の最低点を表し、青点を大気吸収係数スペクトルとして決定した。

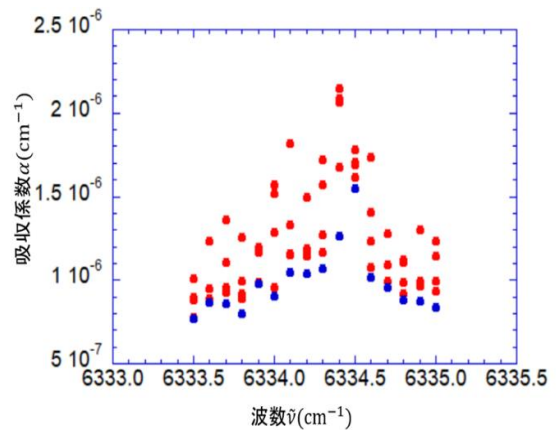


図 4.3 各測定の吸収係数 (赤点：最小値以外の測定点、青点：最小値)

4.4 比較に使用する大気モデル

実験で得られた吸収スペクトルと比較するデータとして HITRAN による大気モデルである、「USA model、mean latitude、winter、H = 0」を使用した (図 4.4)。その他の設定条件として、温度 293 K、気圧 1 atm でシミュレーションし、横軸は波数 $\tilde{\nu}$ 、縦軸は吸収係数 α である。このモデルにはエアロゾルによる散乱などは考えられていない。

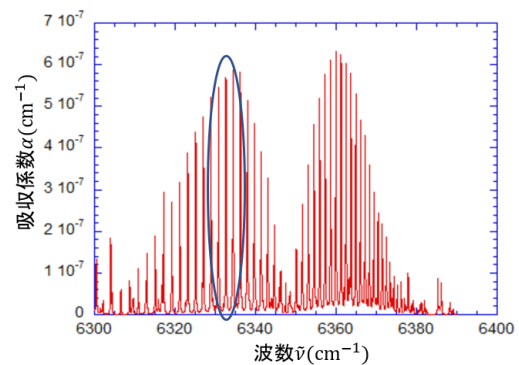


図 4.4. HITRAN による 1.5 μm 帯の大気モデル (丸枠は比較する範囲を示す)

4.5 大気下での吸収スペクトルの比較

得られた吸収スペクトルと HITRAN による大気シミュレーションの比較を図 4.5 に示す。青点が測定点、赤点が HITRAN を示す。黒線はピーク部分の比較のために引いた線である。比較すると共振器損失等の影響によってベースラインの違いはあるが、強い吸収部分を含めた基本的な形状については一致していた。このことから本測定で大気中の吸収スペクトルを測定できていると考えられる。また黒い丸で囲んだ部分は、弱い吸収がある部分であり、測定点と HITRAN で大きな値の違いが見られた。しかし、本測定では不確かさを考慮できず有意性のある値とは断定できない。今後は不確かさを評価する必要があり、そのためには取得点数を増加させ、エアロゾルの特性についても評価する必要があると考えられる。

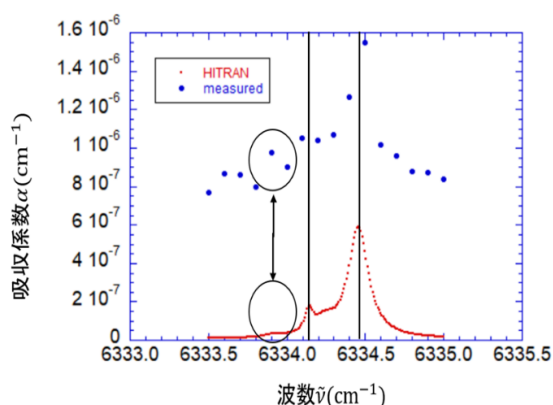


図 4.5. 大気下での吸収スペクトルの比較 (赤点は HITRAN による大気シミュレーションの点、青点は測定点)

5. まとめと今後の展望

本研究の長期的な目標は、地球温暖化の議論に必要な、15 μm 帯における精度の高い CO_2 吸収スペクトルの取得である。しかし 15 μm 帯における精度の高い CO_2 吸収スペクトルの取得は困難である。そこで本研究では、高精度な測定が可能な、1.5 μm 帯における CO_2 吸収スペクトル計測を目指した。目的に向け、キャビティリングダウン分光測定を行うための実験系の構築を試みた。具体的には、実験系から得られる大気下でのリングダウン信号の評価、大気下における吸収スペクトルの測定を行い、 10^{-7} オーダーの吸収係数が測定可能であることが分かった。

キャビティリングダウン分光測定においては、測定回数の増加、測定の自動化が必要がある。また大気で測定を行う場合にはエアロゾルの特性の評価も必要である。

1.5 μm 帯における CO_2 吸収スペクトルのプロファイルについて調べ終えた後は 2.7 μm , 4.3 μm , 15 μm 帯の吸収スペクトルの測定を行う。

参照

- [1] HITRAN On the Web (<https://hitran.iao.ru/>)
- [2] Giel Berden, Richard Engeln. Cavity Ring-Down Spectroscopy Techniques and Applications, WILEY(2009)
- [3] 山崎晃平 平成 30 年度 卒業論文 キャビティリングダウンを用いた CO_2 吸収スペクトルの高精度測定
- [4] ZHIYAN Li, RENZHI Hu, et.al OPTICS EXPRESS A433, Vol.26, No. 10, 14 May 2018