

CO の第一倍音帯の低温下における吸収線パラメータの測定
Measurements of the absorption line parameters of the (2-0) band of CO
at low temperatures

深堀正志, 青木忠生, 青木輝夫, (気象研究所)

石田英之, 渡辺猛 (東レリサーチセンター)

Masashi Fukabori, Tadao Aoki, and Teruo Aoki (Meteorological Research Institute)

Hideyuki Ishida and Takeshi Watanabe (Toray Research Center Inc.)

fukabori@mri-jma.go.jp

1. はじめに

地球大気の大気熱収支の評価や温室効果気体などの遠隔測定には、微量気体の吸収特性に関する知識が必要不可欠である。これらの目的のために、吸収線中心波数、線強度や半値半幅などの吸収線パラメータが室内実験や理論計算によって決定され、吸収線データベースとして公開されている。地球大気の研究に関連するこのようなデータベースの中では、HITRAN データベースが最も広く用いられている (McClatchey *et al.*, 1973; Rothman, 1981; Rothman *et al.*, 1981; Rothman *et al.*, 1983a; Rothman *et al.*, 1983b; Rothman *et al.*, 1987; Rothman *et al.*, 1992; Rothman *et al.*, 1998)。データベースに編集された吸収線パラメータの精度は分子や吸収帯毎に異なり、未だ不十分な点も多い。このため気象研究所では、微量気体の吸収線パラメータを室内実験によって精密に決定し、HITRAN データベースの妥当性を検証する研究を行っている。これまでに、CO₂、CO、N₂O や CH₄ の室温付近での実験を実施し、吸収線パラメータを求めてきたが、今回は、それらの温度依存性を調べるために、先ず CO の第一倍音帯 [(2-0) 帯] の低温下での実験を行った。本実験から得られた線強度や半値半幅を、他の研究者の結果や HITRAN データベースの値と比較した。

2. 実験

高分解フーリエ変換型分光計 (Bruker IFS 120HR) を用いて吸収スペクトルを測定した。検知器には InSb を使い、スペクトル分解を 0.01 cm⁻¹ に設定した。試料気体として、CO の純気体、CO と N₂ の混合気体及び CO と O₂ の混合気体を用いた。その圧力測定には MKS Baratron 122A (フルスケール 1000torr 及び 10torr) を用いた。圧力測定の測定精度は、フルスケールの 1%以内である。

実験に用いた低温セルの概要を図 1 に示す。吸収セルの低温下での動作原理は、クライオスタット内で液体窒素をそれ自身の自然蒸発ガスによって加圧し、キャピラリーノズルを介して試料室に噴射すると同時に、ヒーターで加熱する方式である。クライオスタットから蒸発する窒素ガスの放出口に設置された電磁弁を用いて液体窒素の流量を制御することにより冷却制御を行う。また、これと同時に、吸収セル内壁の周囲に取り付けられたヒーターを温度コントローラーにより加熱制御し、試料気体を一定温度に保つ。温度制御は、加熱と冷却の制御可能なデジタルコントローラーの P I D 出力により行われる。今回の実験には、室温での実験に用いたと同一の光路長 8.75cm の吸収セルを使用した。セル壁面の温度を 250K と 200K に設定した。スペクトル測定中のセル壁面の温度変化は、設定温度 ± 1 度であった。

3. 解析

非線形最小二乗法を用いて、実験スペクトルと計算スペクトルが一致するように、線強度と半値半幅を同時に求めた。吸収線形に Voigt 線形を用いて解析した。

CO のような直線 2 原子分子の温度 T における線強度 $S(T)$ は、参照温度 T_s での線強度を $S(T_s)$ とすると次式のように表される。

$$S(T) = S(T_s) \left(\frac{T_s}{T} \right) \exp \left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \frac{Q_V(T_s)}{Q_V(T)} \quad (1)$$

ここで、 c 、 h 、 k は光速、プランク定数、ボルツマン定数であり、 E'' は遷移に関わる下位の回転エネルギーを表す。 $Q_V(T_s)$ と $Q_V(T)$ は、温度 T_s と T における振動分配関数である。

また、半値半幅 $\gamma^0(T)$ の温度依存性は経験的に次式のように表され、一般に指数 n は 0.5 と 1 の間の値になる。

$$\gamma^0(T) = \gamma^0(T_s) \left(\frac{T_s}{T} \right)^n \quad (2)$$

本研究では混合気体の半値半幅 ($\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$, $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$) に対する指数 n を求めた。

4. HITRAN データベースにおける CO の吸収線パラメータ

HITRAN データベースにおける CO の (2-0) 帯の線強度は、1986 年版 (HITRAN86)、1992 年版 (HITRAN92)、1996 年版 (HITRAN96) では、それぞれ、 $7.522\text{E-}20$ 、 $7.692\text{E-}20$ 、 $7.849\text{E-}20$ ($\text{cm}^{-1}/(\text{molec} \cdot \text{cm}^{-2})$) であり、HITRAN96 の値は HITRAN86 の値に比較して約 4% 増大している。半値半幅については、HITRAN86 まで、Hunt et al.(1968) に基づく $\gamma_{\text{CO-CO}}^0$ のみが格納されていたが、HITRAN92 以降、Hartmann et al.(1988) に基づく $\gamma_{\text{CO-CO}}^0$ と温度依存性を表す指数 n 、Nakazawa and Tanaka(1982) の $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ と $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ に基づく $\gamma_{\text{CO-air}}^0$ の値が格納されている。指数 n には回転量子数依存性は無く、0.69 の一定値が編集されている。また、半値半幅には振動帯依存性は無いと仮定されている。

5. 結果

吸収線パラメータの温度依存性に関する解析は、本実験結果とこれまでに解析した室温付近の実験結果を用いて行った。図 2 に、296K(□)、250K(△) 及び 200K(○) における線強度の吸収帯内での分布を示す。横軸の m は、遷移に関わる下位の回転量子数を J'' で表すと、R 枝に対して $m=J''+1$ 、P 枝に対して $m=-J''$ の値をとる。R 枝と P 枝において線強度が極大になる m 数は、温度が低下するにつれて小さな値にシフトしているのが見られる。また $|J''|$ が 9-10 以下の吸収帯の中心付近に存在する吸収線の線強度は、低温になるに従って増大している。一方、 $|J''|$ が 9-10 以上の吸収帯の中心から裾野にかけて存在する吸収線の線強度は、低温になるに従って減少している。さらに、 $|J''|$ が 9-10 付近の吸収線は、3 個の温度条件でほぼ同一の値をとり、温度依存性の小さいことが分かる。250K と 200K での線強度は、296K の線強度と (1) 式を用いて計算された値 (実線: 200K、点線: 250K) と概ね一致していた。図 3 に、 $1 \leq |m| \leq 19$ の範囲内での 296K、250K 及び 200K における $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ と $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ の値を示す。いずれの温度に対しても、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ は $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ より一様に大きな傾向を示した。図 4 及び図 5 に、 $1 \leq |m| \leq 7$ に対する温度と半値半幅の関係を示す。図中の直線の傾きの符号を変えたものが、(2) 式の指数 n に相当する。図 6 に、最小二乗法により求めた指数 n を示す。 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ に対しては、 $|m|$ に大きく依存せずほぼ 0.75 付近の値が得られた。また、 $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ に対する n は、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ に対する n よりもほぼ 0.1 大きい傾向を示した。

図 7 に、他研究者が報告している指数 n の代表例を示す。Nakazawa and Tanaka(1982) の実験から得られた n は、 $|m|$ が 6 以下の場合、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ と $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ に対してほぼ同一の値であるが、 $|m|$ が増加するにつれて、 $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ の n の方が大きくなる傾向を示している。Varanasi et al.(1987) のチューナブルダイオードレーザーを用いた高分

解測定の結果は、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ の n が吸収線に依らずほぼ 0.75 付近の値をとることを示している。また、Hartmann et al.(1988) は吸収線の線幅理論に基づき、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ の n が $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ の n より常に大きく、また吸収線毎に n はわずかに変化すると報告している。本実験による $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ に対する n は、Varanasi et al.(1987) の結果とほぼ同一であったが、 $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ に対する n の値は従来報告されている結果と異なっていた。

6. 考察

CO の低温下での線強度は、室温の線強度から温度依存性を考慮して計算される値と概ね一致した。半値半幅については、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ 及び $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ を測定し、温度依存性を表す指数を各吸収線毎に求めた。特に、 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ の指数は吸収線の回転量子数にほとんど依存せず、0.75 付近の値となった。これは、最近のチューナブルダイオードレーザーを用いた高分解測定とほぼ同様の結果であった。しかし、従来の吸収線の線幅の理論を用いた計算結果は、吸収線毎に指数の値が異なっており、回転量子数依存性を示していた。このような実験結果は線幅理論に検討の余地があることを示唆している。しかし、これまでの実験結果は研究者による結果の相違も大きく、理論を検証するためにはデータが十分とは言えない。気体の吸収特性の知識を深めるためには、今後も基礎的な実験結果を蓄積する必要がある。

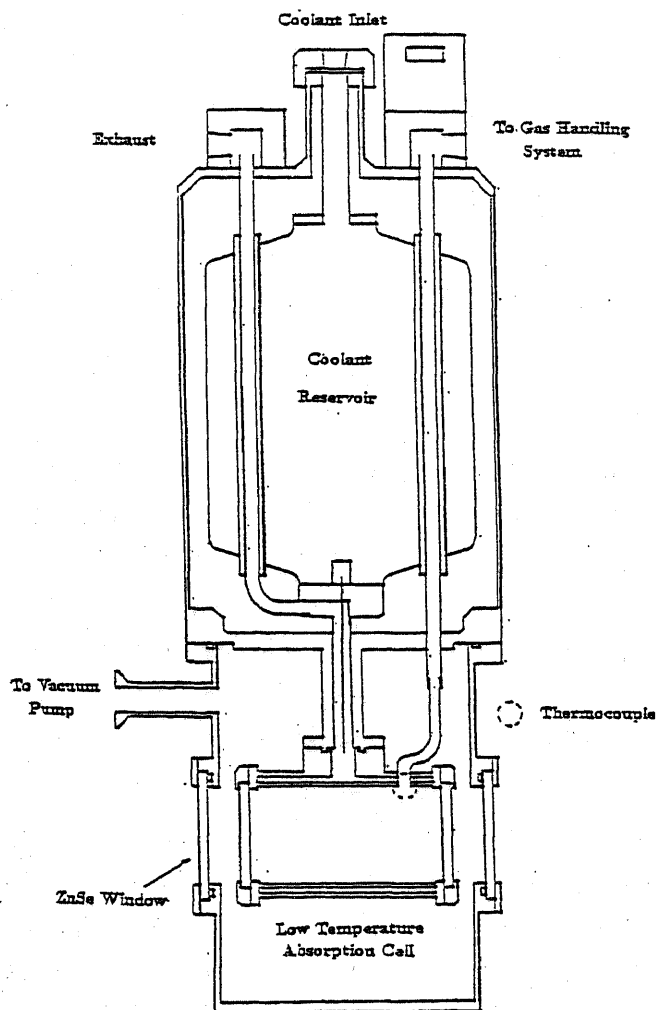


図1 低温セルの概要。

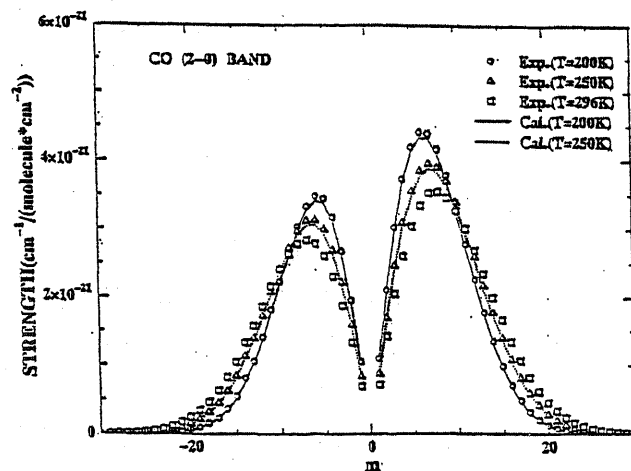


図2 CO の (2-0) 帯の 296K、250K 及び 200K における線強度。

引用文献

- Hartmann, J.M., L.Rosenmann, M.Y.Perrin, and J.Taine, 1988:Accurate calculated tabulations of CO line broadening by H₂O, N₂, and CO₂ in the 200–30000-K temperature range, *Appl. Opt.*, **27**, 3063–3065.
- Hunt, R.H., R.A.Toth, and E.K.Plyler, 1968:High-resolution determination of the widths of self-broadened lines of carbone monoxide, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3909–3912.
- McClatchey, R.A., W.S.Benedict, S.A.Clough, D.E.Burch, R.F.Calfee, K.Fox, L.S.Rothman, and J.S.Garing, 1973:AFGL atmospheric absorption line parameters compilation, AFCRL-TR-0096, AFCRL, Bedford, MA.
- Nakazawa, T., and M.Tanaka, 1982:Intensities, half-widths and shapes of spectral lines in the fundamental band of CO at low temperatures, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **28**, 471–480.
- Rothman, L.S., 1981:AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1980 version, *Appl. Opt.*, **20**, 791–795.
- Rothman, L.S., A.Goldman, J.R.Gillis, R.H.Tipping, L.S.Brown, J.S.Margolis, A.G.Maki, and L.D.G.Young, 1981:AFGL trace gas compilation: 1980 version, *Appl. Opt.*, **20**, 1323–1328.
- Rothman, L.S., R.R. Gamache, A. Barbe, A. Goldman, J.R. Gillis, L.R. Brown, R.A. Toth, J.-M. Flaud, and C.Camy-Peyret, 1983a:AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1982 edition, *Appl. Opt.*, **22**, 2247–2256.
- Rothman, L.S., A.Goldman, J.R.Gillis, R.R.Gamache, H.M.Pickett, R.L.Poynter, N.Husson, and A.Chedin, 1983b:AFGL trace gas compilation: 1982 version, *Appl. Opt.*, **22**, 1616–1627.
- Rothman, L.S., R.R.Gamache, A.Goldman, L.R.Brown, R.A.Toth, H.M.Pickett, R.L. Poynter, J.-M.Flaud, C.Camy-Peyret, A.Barbe, N.Husson, C.P. Rinsland, and M. A. H. Smith, 1987:The HITRAN database:1986 edition, *Appl. Opt.*, **26**, 4058–4097.
- Rothman, L.S., R.R.Gamache, R.H.Tipping, C.P.Rinsland, M.A.H.Smith, D.Chris Benner, V. Malathy Devi, J.-M.Flaud, C.Camy-Peyret, A.Perrin, A.Goldman, S.T.Massie, L.R.Brown, and R.A.Toth, 1992:The HITRAN molecular database: edition of 1991 and 1992, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**, 469–507.
- Rothman, L.S., C.P.Rinsland, A.Goldman, S.T.Massie, D.P.Edwards, J.-M.Flaud, A.Perrin, C.Camy-Peyret, V.Dana, J.-Y.Mandin, J.Schroeder, A.Mccann, R.R.Gamache, R.B.Wattson, K.Yoshino, K.V.Chance, K.W.Jucks, L.R.Brown, V.Nemtchinov, and P.Varanasi, 1998: The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS(HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60**, 665–710.
- Varanasi, P., S.Chudamani, and S.Kapur, 1987:Diode laser measurements of CO line widths at planetary atmospheric temperatures, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **38**, 167–171.

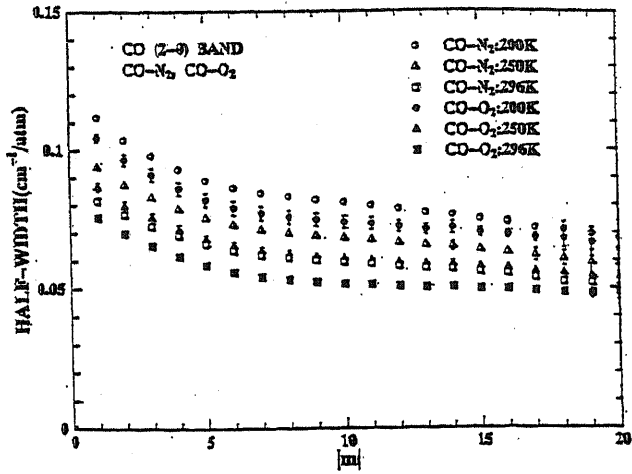


図3 296K、250K及び200Kにおける $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ と $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ の値。

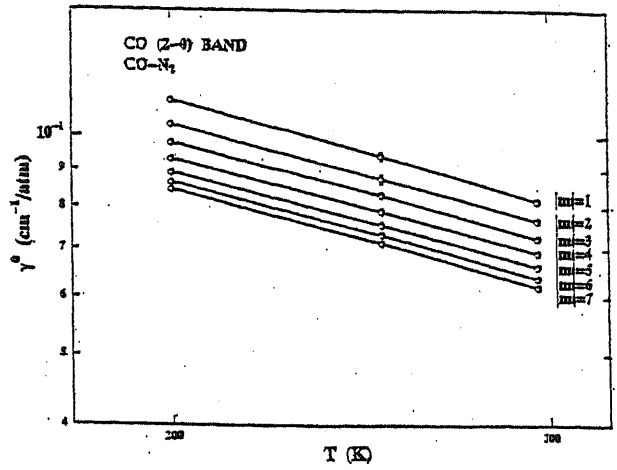


図4 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ の温度依存性。

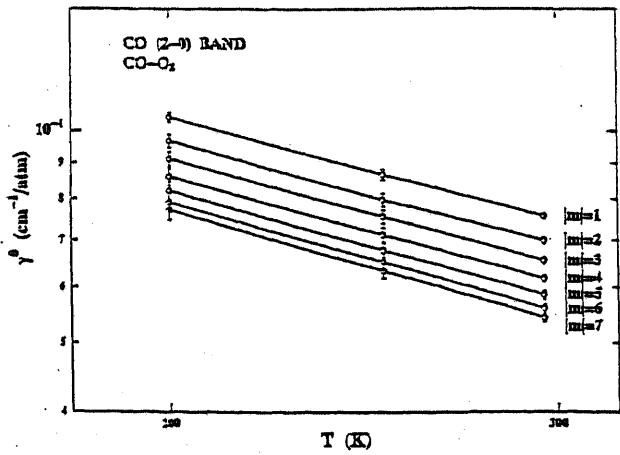


図5 $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ の温度依存性。

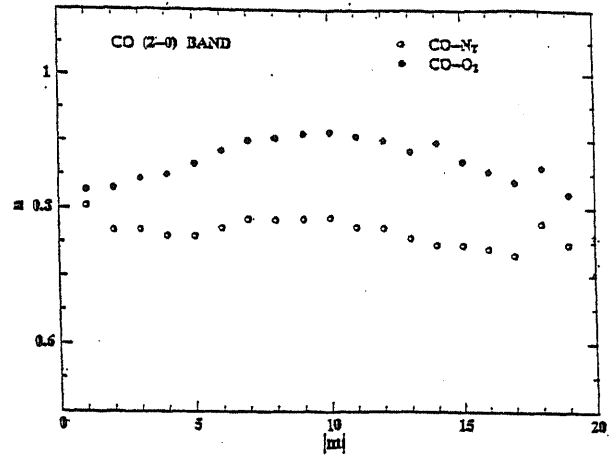


図6 $\gamma_{\text{CO-N}_2}^0$ と $\gamma_{\text{CO-O}_2}^0$ に対する指数 n。

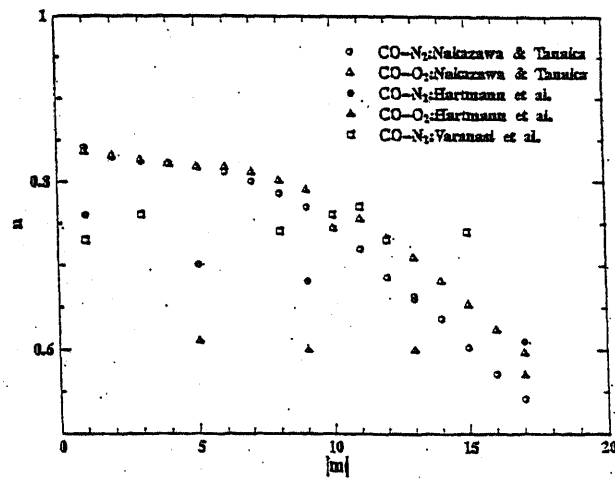


図7 他研究者の指数 n。