

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	レーザー分光法を用いたメタンのアイソトプマー分析法の開発
Title(English)	
著者(和文)	山本和成
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5135号, 授与年月日:2002年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5135号, Conferred date:2002/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G200
Y

学位論文

レーザー分光法を用いたメタンのアイソトポマー分析法の開発

平成 13 年度

東京工業大学大学院

総合理工学研究科

環境理工学創造専攻

山本和成

目次

第1章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 アイソトポマー分析と質量分析計	2
1.3 分光学的分析法	3
1.4 本研究の目的と意義	4
1.5 本論文の構成	5
第1章 引用文献	11
第2章 アイソトポマー分析に用いるメタンの吸収線の選択	13
2.1 メタンの吸収帯とレーザー	14
2.2 吸収線と位相敏感検波	15
2.3 位相敏感信号と光学深度	23
2.4 $^{13}\text{CH}_4$ ・ $^{12}\text{CH}_4$ 吸収線の選択	33
2.4.1 圧力が高い場合	33
2.4.2 圧力が低い場合	47
2.5 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ ・ $^{12}\text{CH}_4$ 吸収線の選択	62
第2章 引用文献	80
第3章 メタンの炭素同位体比の測定	81
3.1 $^{13}\text{CH}_4$ / $^{12}\text{CH}_4$ の測定装置	82
3.1.1 分布帰還型 (DFB) 半導体レーザー	82
3.1.2 波長変調と波長制御	83
3.1.3 変形ヘリオットセル	83
3.1.4 測定系	85
3.1.5 試料導入・排気系	85
3.2 $^{13}\text{CH}_4$ / $^{12}\text{CH}_4$ の測定実験	96
3.2.1 精度向上実験	96
3.2.2 再現性確認実験	98
3.2.3 同位体比測定実験	99

第 3 章 参考文献	114
第 4 章 メタンの水素同位体比の測定	115
4.1 $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定装置	116
4.1.1 外部共振器型半導体レーザー	116
4.1.2 開発した Matrix 型長光路セル	118
4.1.3 測定系	121
4.1.4 試料導入・排気系	121
4.2 $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験	140
4.2.1 試料	140
4.2.2 同位体比測定実験	140
4.2.3 データ処理	140
4.2.4 測定結果と考察	142
第 4 章 参考文献	145
第 5 章 結論	146
5.1 アイソトポマー分析に用いるメタンの吸収線の選択	146
5.2 メタンの炭素同位体比の測定	147
5.3 メタンの水素同位体比の測定	147
5.4 本研究の意義と今後の展開	147
第 5 章 参考文献	150
謝辞	151
付録	152
A.1 外部共振器型半導体レーザーによる $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $2\nu_4$ 振動帯の分光例	152
付録 参考文献	165

第1章 序論

1.1 背景

近年、環境問題の解決の必要性が高まっている。これらの問題の1つに地球温暖化がある。太陽表面温度は 6000K で、そこから放出される日射の波長は、 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の間にあり、そのエネルギーの大部分は $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ の可視領域に集中している。これに対して 300K の地球表面から放出される放射熱の波長は $4\sim 30\mu\text{m}$ の赤外線領域にある。地球の大気は、可視光線をほぼ透過するが赤外線に対しては、 $8\sim 9$ 、 $10\sim 12\mu\text{m}$ の波長帯を除いてほぼ吸収する。これらの吸収は水蒸気や、従来あまり関心を示されてこなかった大気中の微量成分、主に二酸化炭素(CO_2)やメタン(CH_4)、酸化二窒素(N_2O)によって引き起こされている。国際地球年の 1958 年にスクリップス海洋研究所のキーリングによって、ハワイ島のマウナロア山のアメリカ海洋大気局の観測所で、 CO_2 の精密な連続観測が開始された。Fig. 1.1(a)は 1958 年から 1998 年までの CO_2 の変化を表したものである。この測定は非分散赤外吸収法によって行われた。図中、1 年の間でも CO_2 は季節によって変動し、鋸の歯のようになっているが、一見してわかるように 1958 年には平均 315ppm が 1998 年には 366ppm になり、年とともにほぼ直線的に増加しており、40 年の間に 51ppm も増加している。その他、 CO_2 濃度に関するグラフを Fig. 1.1(b)～(g)に示す。

同様に CH_4 も近年増加傾向にある。氷床コア気泡の分析から CH_4 の濃度も測定されているが、この結果から紀元 0 年から 1700 年頃までは 0.7ppm 程度で一定であったと推定されている。ところが 1980 年には 1.65ppm となり、二酸化炭素と同様に 18 世紀中頃から増加し始めたことが解明されている (Fig. 1.2(a)) [1.1, 1.2]。Fig. 1.2(b)は 1983～1999 の CH_4 の濃度を示したものであり、1992 年までは直線的に増加し、近年増加率は鈍くなっているようではあるが現在の濃度は 1.75ppm にもなっている。これは、1750 年頃と比較すると 2 倍以上の濃度になり、1 年間でほぼ 1%増加していることになる[1.3, 1.4]。ここ 10 年の CH_4 の増加により地球温暖化に寄与する割合は二酸化炭素の 38%にも及び、この近年の増加傾向が続けば将来的には地球温暖化に非常に重大な影響を及ぼすことになると予想される[1.5, 1.6]。

また、大気化学において CH_4 は OH ラジカルを通して一酸化炭素(CO)と密接に関連している。 CH_4 と CO とが OH ラジカルとの反応により対流圏の OH ラジカルの大部分を消費しており、 CH_4 と CO の濃度が、 O_3 や OH ラジカルの濃度に代表される対流圏の酸化能力の指

標となっている。大気における CH_4 濃度の上昇がこのまま進めば、対流圏の OH ラジカルの濃度を現在よりも低下させ、対流圏内の大気化学の変化を引き起こすことになる[1.7-1.9]。

Table 1.1 に CH_4 の発生源と消費源についての概算を示す[1.10]。 CH_4 の大部分は自然起源として湿地やシロアリ、海洋と人為起源の水田や埋立地、牛の放牧のような生物的起源をもつ。また、天然ガスや、石炭、石油といった化石燃料からも排出されている。ところがどの発生源からどの程度の量が発生しているか等は今現在も正確には解明されていない。そこで、濃度分析に加えて、同位体比計測が重要な役割をになってくる。

1.2 アイソトポマー分析と質量分析計

環境中の物質を構成する主要な生元素 (H, C, N, O, S, Cl など) の安定同位体の存在比は物質の起源や循環の各過程において同位体分別を起こし、変動するため、同位体比計測は環境物質間の相互作用やライフサイクル解析において有効な情報をもっている。

さらに、環境に存在する物質・分子には、同位体の組み合わせにより、数多くの異なるアイソトポマー (isotopomer ; 同位体分子種) が存在し、アイソトポマーを構成する個々の生元素がもつ情報を組み合わせて保持している。よって、アイソトポマーは環境物質の質的情報、即ち、(1)起源物質はどのような自然物質、人工物質、あるいは化石燃料であるか、(2)どのような過程・環境で生成されたか、(3)生成後にどのように変質したか、(4)どのような過程・環境で消滅しているのか、といった複雑な履歴を記録している。

ここで δ 値という同位体指標を定義する。同位体比 R は

$$R = [^{13}\text{CH}_4] / [^{12}\text{CH}_4] \quad (1.1)$$

または

$$R = [^{12}\text{CH}_3\text{D}] / [^{12}\text{CH}_4] \quad (1.2)$$

と定義される。ここで例えば $[^{13}\text{CH}_4]$ は、試料中の $^{13}\text{CH}_4$ の濃度を示す。そして、 δ 値は

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\{ [^{13}\text{CH}_4] / [^{12}\text{CH}_4] \}_{\text{Sample}} / \{ [^{13}\text{CH}_4] / [^{12}\text{CH}_4] \}_{\text{Standard}} - 1 \right) \times 1000 [\text{‰}] \quad (1.3)$$

または

$$\delta D = \left(\left\{ \left[\frac{^{12}\text{CH}_3\text{D}}{^{12}\text{CH}_4} \right] \right\}_{\text{Sample}} / \left\{ \left[\frac{^{12}\text{CH}_3\text{D}}{^{12}\text{CH}_4} \right] \right\}_{\text{Standard}} - 1 \right) \times 1000 [\text{‰}] \quad (1.4)$$

で定義される。ここで標準試料としては国際的に炭素には V-PDB、水素には V-SMOW という基準が設けられている。PDB はアメリカ合衆国サウスカロライナ州 PeeDce 層ベレムナイト化石 (CaCO_3) であり、SMOW は標準平均海水 (Standard Mean Ocean Water) である。

Fig. 1.3 に CH_4 の発生源別に、 $\delta^{13}\text{C}$ と δD の分布を示す。このようにアイソトポマー（本研究ではアイソトポマーを広義で用い、メタンに関してもアイソトポマーとしている）計測をすることで、試料の発生源の特定が可能となる。そして、このような測定により CH_4 の地球規模の物質収支の研究が進められている[1.12-1.16]。このような研究で物質の由来を特定するには $\delta^{13}\text{C}$ で 0.1～1‰、 δD で 1～10‰の精度が必要と考えられている。

従来より今日まで、同位体比の測定に用いられているのは主に質量分析計である。特にガスクロマトグラフィー・質量分析計は比較的気化しやすく熱的に安定な化学物質を対象として幅広く用いられている。質量分析計による計測では試料の前処理が不可欠となっている。たとえば CH_4 の計測の場合、試料より妨害物質となる共存物質 (CO_2 、 H_2O 、非メタン炭化水素、 N_2O 等) を分離し、精製しなければならない。さらに低濃度の試料においては、濃縮等が必要となる。そして、 $\delta^{13}\text{C}$ を測定する場合には CH_4 を CO_2 に変換し、 δD では CH_4 を H_2 に変換しなければならない。このため、質量分析法による測定では大気中の CH_4 を計測する場合、 $\delta^{13}\text{C}$ で 0.1‰、 δD で 1‰の精度を満足しない場合があり、時間と労力も必要となっている。

1.3 分光学的分析法

アイソトポマー分析をおこなう上で有効な方法として分光学的方法が考えられる。従来の質量分析技術では $^{13}\text{CH}_4$ と $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ のような質量数のほとんど同一の分子を区別することは難しく、 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ と $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ のようなまったく等しい分子量の分子を区別することは不可能であるためである。ところが、分光学的方法では異なる同位体であれば、その吸収線は同位体効果により明確に別の吸収線として区別が可能である (2.2 節)。よって、質量分析計では必要であった、共存物質の分離、精製も高分解能の分光学的方法では必要なくなる。

分光学的方法の主なものとしては(1)非分散赤外吸収法 (ND-IR)、(2)フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、(3)赤外吸収レーザー分光法が挙げられる。ND-IR では CO_2 の計測で $\delta^{13}\text{C}$ を測定する場合、吸収帯が $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ とで離れているため有効であるが、 CH_4 のように吸収帯が重なっている場合には計測が不可能となる。FT-IR では $\delta^{13}\text{C}$ を測定する場合有効であるが、存在度の少ない D (0.063%) を測定する場合、精度を確保することが難しい。そして、赤外吸収レーザー分光法では中赤外領域の吸収帯を用いる計測法が提唱されている [1.17, 1.18]。 CH_4 の計測では $3.4\mu\text{m}$ と $7.7\mu\text{m}$ に吸収の基本振動帯が存在するため、大気中の CH_4 のように微量ガス成分を測定するにはなるべく吸収係数の大きな基本振動帯を用いることが分光学的には有利となる。しかし、これらの吸収帯でアイソトポマー分析を行う場合、複雑で、特殊な光学系が必要であり、また、光源や光検出器を冷却するために液体窒素を必要としている (Fig. 1.4)。Bergamaschi らは、中赤外領域の吸収帯を用いて水田や埋立地で発生する比較的濃度の高い CH_4 についてアイソトポマー分析を試みているが、すべてサンプリングによるものであり、試料を屋内で測定している [1.19, 1.20]。

1.4 本研究の目的と意義

赤外吸収レーザー分光法でのもう一つの分野である近赤外領域では、中赤外領域ほど吸収係数は大きくないが、中赤外領域のように特殊な光学系が必要ないばかりでなく、光源や光検出器を冷却するために液体窒素を必要とせず、室温での使用が可能となる。また、近年の光通信産業の発展により光学系ばかりでなく、測定系をも含めた総合的な質の向上がなされており、吸収係数が少ないことを補って高精度計測が可能となる可能性を秘めている。

しかし今現在もメタンのアイソトポマー分析を行う場合、近赤外領域でなく中赤外領域の吸収帯を用いているもう一つの理由は妨害物質の存在である。ここでいう妨害物質とは測定対象物質以外のものであり、他のアイソトポマーをも含んでいる。 $^{13}\text{CH}_4$ を測定する場合、 $^{12}\text{CH}_4$ はもちろん $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ も妨害物質となる (2.4 節)。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ は $^{12}\text{CH}_4$ に比べ分子の対称性が崩れているため、より複雑な吸収線が多数存在し、その吸収帯は $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ それぞれの吸収帯に重なっている (2.2 節)。また、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ を測定する場合、存在度が非常に低いため、微量の妨害物質が影響し、特に CH_4 の高次モードの吸収線が問題となる。 CH_4 には赤外吸収帯として基本振動帯である ν_3 帯 ($3.3\mu\text{m}$)、 ν_4 帯 ($7.7\mu\text{m}$) があるが、基本振動帯としては不活性である ν_1 帯 ($3.4\mu\text{m}$)、 ν_2 帯 ($6.5\mu\text{m}$) が存在する。これらの不活性の振動帯

も他の振動帯との混合振動帯となった場合、活性を示す場合がある。よって、基本振動帯の複数倍の周波数振動帯や混合振動帯である高次モードの吸収帯が数多く存在し、特に近赤外領域ではアイソトポマー分析を行う場合無視できない大きさの吸収係数を持った吸収線が非常に多数存在する。中赤外領域ではある程度、これらの高次モードの吸収帯も分光が進んでおり、存在する吸収線の数に限られているため、アイソトポマー分析を行うための吸収線の選択も比較的容易に実施することができる。しかし、近赤外領域では高次モードの吸収帯の分光が進んでおらず、これらの吸収線も多数存在するためアイソトポマー分析のような高精度測定は行われてこなかった。

本研究の目的は、高精度測定である大気中の CH_4 濃度計測[1.21, 1.22]や純 CH_4 の同位体比計測[1.23, 1.24]を発展させ、近赤外領域でレーザー分光法を用いてメタンのアイソトポマー分析法を確立すると共に、他の分子においても有効な方法論を確立することにある。さらに近赤外領域で使用可能な通信用の光ファイバを用いること[1.25]や振動等に強い長光路セルを用いることで、真の意味での現場での実時間計測を実現するための提案を行うことにある。

1.5 本論文の構成

第1章では本研究の背景となった地球温暖化をはじめとする地球環境計測の意義とそこで重要な情報をもたらすアイソトポマー分析、従来の測定法、そして本研究の目的と意義を述べた。第2章では近赤外領域でアイソトポマー分析が可能となるためのメタンの吸収線の選択について述べた。第3章ではメタンの炭素同位体比 ($^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ ($\delta^{13}\text{C}$)) の測定について述べ、第4章ではメタンの水素同位体比 ($^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ (δD)) の測定について述べた。そして、第5章を結論とした。

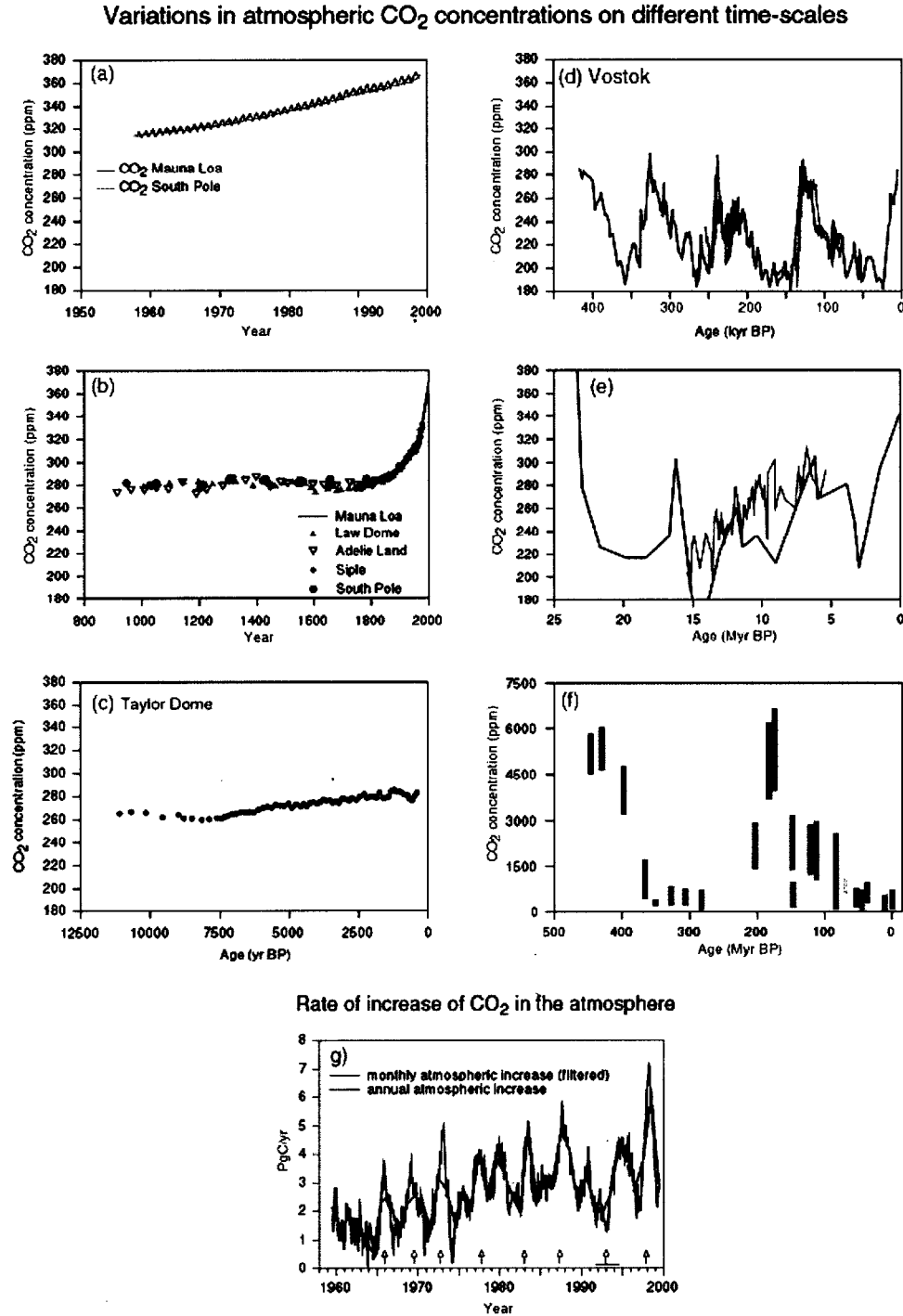


Fig. 1.1: Variations in atmospheric CO₂ concentration on different time-scales. (a) Direct measurements of atmospheric CO₂. (b) CO₂ concentration in Antarctic ice cores for the past millenium. Recent atmospheric measurements (Mauna Loa) are shown for comparison. (c) CO₂ concentration in the Taylor Dome Antarctic ice core. (d) CO₂ concentration in the Vostok Antarctic ice core. (Different colours represent results from different studies.) (e to f) Geochemically inferred CO₂ concentrations. (Colored bars and lines represent different published studies) (g) Annual atmospheric increases in CO₂. Monthly atmospheric increases have been filtered to remove the seasonal cycle. Vertical arrows denote El Niño events. A horizontal line defines the extended El Niño of 1991 to 1994. [1.10]

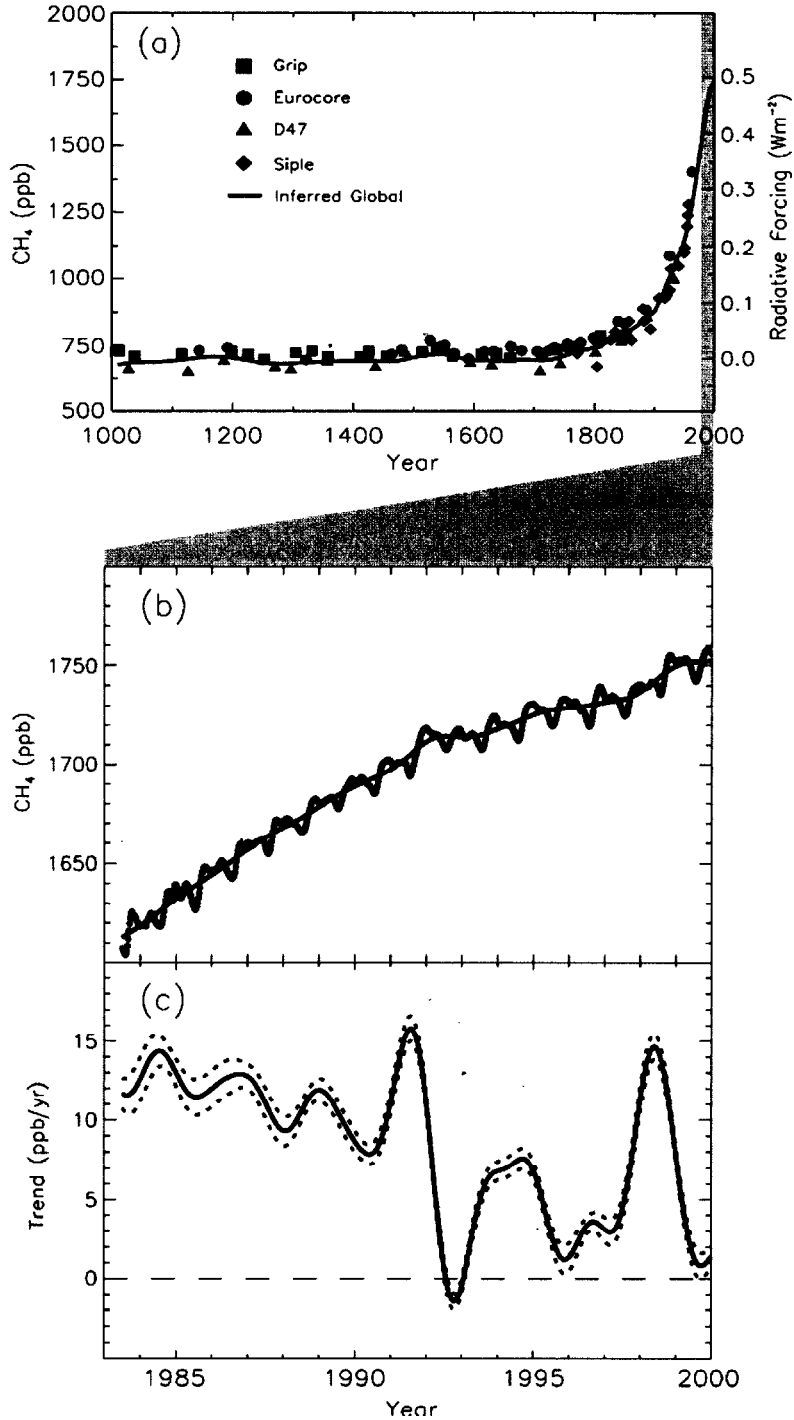


Fig. 1.2: (a) Change in CH_4 abundance (mole fraction, in ppb = 10^{-9}) determined from ice cores, firn, and whole air samples plotted for the last 1000 years. Radiative forcing, approximated by a linear scale since the pre-industrial era, is plotted on the right axis.

(b) Globally averaged CH_4 (monthly varying) and deseasonalised CH_4 (smooth line) abundance plotted for 1983 to 1999.

(c) Instantaneous annual growth rate (ppb/yr) in global atmospheric CH_4 abundance from 1983 through 1999 calculated as the derivative of the deseasonalised trend curve above. Uncertainties (dotted lines) are ± 1 standard deviation. [1.10]

Table 1.1 : Estimates of the global methane budget (in Tg(CH₄ /yr) from different sources [1.10]

Natural sources	
Wetlands	115
Termites	20
Ocean	15
Hydrates	10
Anthropogenic sources	
Energy	110
Landfills	40
Ruminants	115
Waste treatment	25
Rice agriculture	100
Biomass burning	40
Total source	600
Sinks	
Soils	30
Tropospheric OH	510
Stratospheric loss	40
Total sink	580
Imbalance (trend)	+20

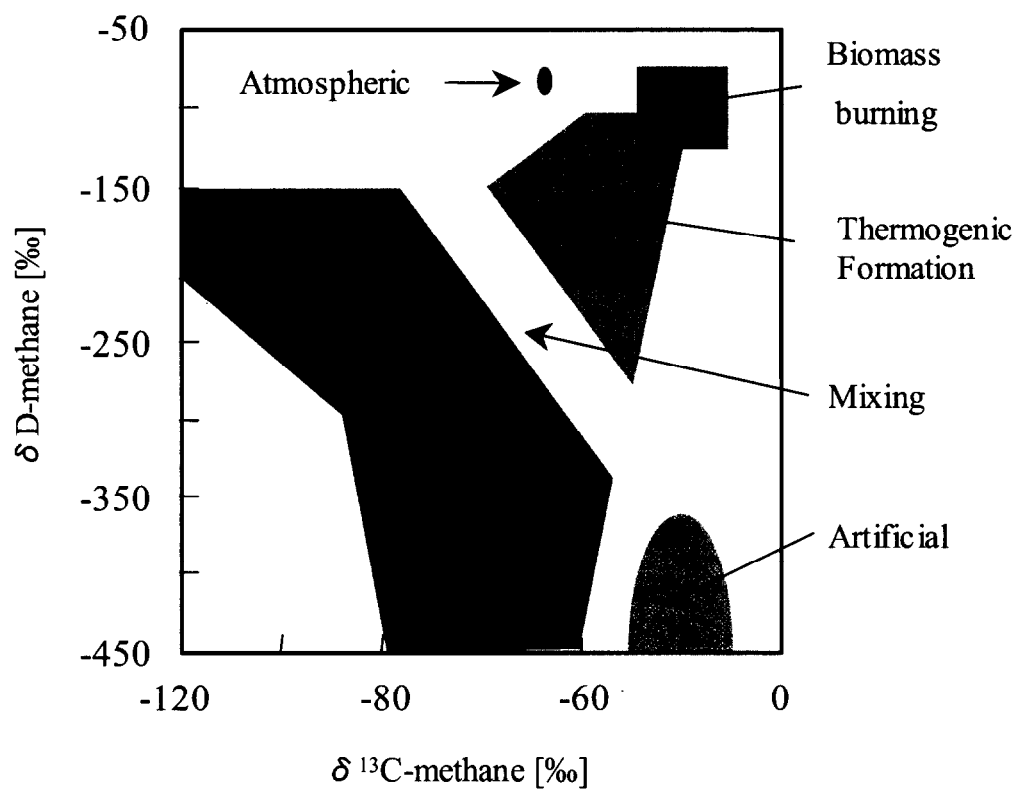


Fig. 1.3: Relation between $\delta^{13}C$ and δD on methane source

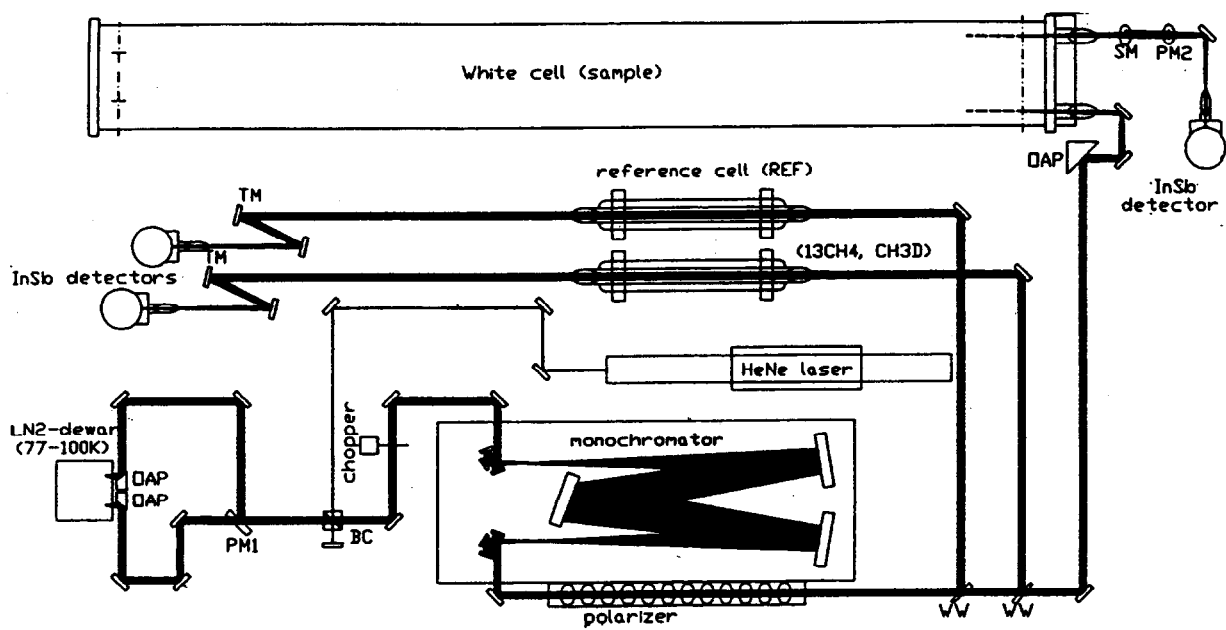


Fig. 1.4 : Schematic diagram of mid-infrared system [1.17]

第1章 引用文献

- [1.1] B. Stauffer, G. Fischer, A. Neftel, H. Oeschger; *Science* **229**, 1386(1985).
- [1.2] G. I. Pearman, D. Etheridge, F. Silva, P. J. Fraser; *Nature* **320**, 248(1986).
- [1.3] R. A. Rasmussen, M.A.K. Khalil; *Science* **232**, 1623(1986).
- [1.4] D. R. Blake, F.S. Rowland; *Science* **239**, 1129(1988).
- [1.5] H. Craig; *Science* **242**, 1535(1988).
- [1.6] E. J. Dlugokencky, K. A. Masarie, P. M. Lang, P. P. Tans; *Nature* **393**, 447(1998).
- [1.7] A. M. Thompson, *J. Geophys. Res.* **91**, 10853(1986).
- [1.8] I. S. A. Isaksen; *Tellus* **39**, 271(1987).
- [1.9] C. Wang, R.G. Prinn; *Global Change Sci.* **1**, 73(1999).
- [1.10] Intergovernmental Panel on Climate Change; "Climate Change 2001: The Scientific Basis", Cambridge University Press, New York (2001).
- [1.11] C. M. Stevens, A. Engelkemeir; *J. Geophys. Res.* **93**, 725(1988).
- [1.12] P. D. Quay, S. L. King, J. Stutsman, D. O. Wilbur, L. P. Steele, I. Fung, R. H. Gammon, T. A. Brown, G. W. Farwell, P. M. Grootes, F. H. Schmidt; *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 25(1991).
- [1.13] P. D. Quay, J. Stutsman, D. O. Wilbur, A. Stover, E. Dlugokencky, T. A. Brown; *Global Biogeochem. Cycles* **13**, 445(1999).
- [1.14] K. R. Lassey, D. C. Lowe, C. A. M. Brenninkmeijer, A.J. Gomez; *Global Change Science* **26**, 95(1993).
- [1.15] R. J. Francey, M. R. Manning, C. E. Allison, S. A. Coram, D. M. Etheridge, R. L. Langenfelds, D.C. Lowe, L.P. Steele; *J. Geophys. Res.* **104**, 23631(1999).
- [1.16] D. C. Lowe, C. A. M. Brenninkmeijer, G. W. Brailsford, K. R. Lassey, A.J. Gomez, J. Geophys. Res. **99**, 16913(1994).
- [1.17] P. Bergamaschi, M. Schupp and G. W. Harris; *Appl. Opt.* **33**, 7704 (1994).
- [1.18] A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho; *Opt. Lett.* **24**, 1762(1999).
- [1.19] P. Bergamaschi; *J. Geophys. Res.*, **102**, 25383(1997).
- [1.20] P. Bergamaschi, C. Lubina, R. Konigstedt, H. Fischer, A. C. Veltkamp, O. Zwaagstra; *J. Geophys. Res.* **103**, 8251(1998).
- [1. 21] K. Yamamoto; *Proceedings of First Symposium on Joint Siberian Permafrost Studies between*

Japan and Russia in 1992, Tsukuba, Japan, 1993, p.38.

[1.22] K. Yamamoto; Proceedings of Second Symposium on Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1993, Sapporo, Japan, 1994, p.50.

[1.23] K. Yamamoto; Tokyo Gas ITRI Report, 94-005 (1994).

[1.24] K. Yamamoto; Tokyo Gas Production Engineering Technology Report **17**, 151(1998).

[1.25] H. Tai, K. Yamamoto, M. Uchida, S. Osawa, K. Uehara; IEEE Photonics Technology Lett. **4**, 804(1992).

第2章 アイソトポマー分析に用いるメタンの吸収線の選択

この章では、本研究の基礎となるアイソトポマー分析に用いる CH_4 の吸収線の選択について述べる。

まず、 CH_4 の吸収帯とレーザーについて述べる。 CH_4 の吸収帯の中には基本振動帯、倍音振動帯、混合振動帯等があることを述べ、これらの吸収帯を用いて行われてきた CH_4 のレーザー分光について概説する。さらに、吸収線と位相敏感検波について述べる。高感度測定を実施するためには位相敏感検波を導入する必要があるが、位相敏感検波によって得られる吸収線信号について述べる。従来、位相敏感検波基本波信号によって吸収線の中心に波長安定化を行っていたが、アイソトポマー分析を行うために位相敏感検波第3高調波信号を導入したことを述べる。

次に、Uehara[2.1]が提唱した位相敏感検波第2高調波信号を直流信号で割ることで、光学深度に相当する信号が得られることを示す。波長変調分光における位相敏感検波高調波信号に対する光学深度と変調振幅による影響を理論的に述べる。高い圧力の Lorentz 型と低い圧力の Gauss 型吸収線において吸収線の中心で第0、第2高調波の信号振幅に対する解析的な表現により、光学深度に相当する信号が位相敏感検波第2高調波信号を直流信号で割ることで得られることを示す。また、高い圧力と低い圧力において第2高調波に対する温度と圧力の影響を光学深度と変調振幅の依存性で評価した。

そして、 $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定に最適なそれぞれの吸収線の選択、 $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定に用いる吸収線の選択について述べる。今現在もメタンのアイソトポマー分析を行う場合、近赤外領域でなく中赤外領域の吸収帯を用いている理由の一つは妨害物質の存在である。ここでいう妨害物質とは測定対象物質以外のものであり、他のアイソトポマーをも含んでいる。基本振動帯の複数倍の周波数振動帯や混合振動帯である高次モードの吸収帯が数多く存在し、特に近赤外領域ではアイソトポマー分析を行う場合、無視できない大きさの吸収係数を持った吸収線が非常に多数存在する。しかし近赤外領域ではこれら高次モードの吸収帯の分光が進んでおらず、アイソトポマー分析のような高精度測定は行われてこなかった。

また、吸収線形状は圧力により変化し、比較的高い圧力 (200 hPa ~ 1 気圧) では1本の吸収線で扱うことができ、吸収線波長の中心にレーザー光源の波長の安定化が可能な場合でも、低い圧力では (~ 100 hPa) 複数の吸収線に分裂してしまい安定化ができない場合もある。 $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定に用いる吸収線の選択では、発生源に近い比較的高い濃度の高い試

料を採取可能な現場測定に用いる高い圧力での測定の場合と大気中のメタンガス濃度を精度良く測定をするためには、濃縮が必要なため、このとき用いる低い圧力での測定の場合とで分けて述べる。

本研究ではアイソトポマー分析を近赤外領域で行うための条件を整理し、これらの条件にそって詳細な分光を行い、最適な吸収線対の探索を試みた。その結果、1 気圧付近での測定では吸収線を Lorentz 型の扱いができるため、位相敏感検波第 2 高調波信号が圧力の変動に対して影響がない高い圧力の測定では $^{13}\text{CH}_4$ の測定には $2\nu_3$ R(3)線、R(8)線の主要線、R(5)線、R(2)線の順に適しており、 $^{12}\text{CH}_4$ の測定には R(3)線と R(0)線が適していることが判明した。そして、本研究の中心となる低い圧力の測定では、吸収線は圧力とともに温度の影響を受ける。このとき、アイソトポマー計測をする場合、回転の量子数 J を同一にすることで温度の影響を相殺することができるため、圧力さえ管理すれば高精度の計測が予測される。よって、この場合共に $2\nu_3$ R(2)線の吸収線対が最適であると結論した。

$^{12}\text{CH}_3\text{D}$ / $^{12}\text{CH}_4$ の測定に用いる吸収線の選択では $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $2\nu_4$ $^{\text{R}}\text{R}_6(7)$ 線と $^{12}\text{CH}_4$ の $2\nu_3$ R(7)線の吸収線対が最適であると結論した。

2.1 メタンの吸収帯とレーザー

物質には特定の波長の光を吸収する性質がある。 CH_4 の場合、強い吸収である基本振動帯（振動バンド）として ν_3 帯 ($3.4\mu\text{m}$)、 ν_4 帯 ($7.7\mu\text{m}$) が存在する。さらに高次の振動帯として倍音振動帯である $2\nu_3$ 帯 ($1.7\mu\text{m}$) や混合振動帯である $\nu_2 + 2\nu_3$ 帯 ($1.3\mu\text{m}$) が存在する。

基本振動帯はきわめて強い振動として知られており、特に ν_3 帯の吸収線の 1 つが $3.392\mu\text{m}$ He-Ne レーザーの発振線に一致することから 1965 年 Moore によって初めてレーザー光の吸収を利用した CH_4 の検出が提案された[2.2]。

He-Ne レーザーのような気体レーザーや YAG レーザーのような結晶を用いた固体レーザーの発振波長はほとんど一定であり、非線形光学結晶等を用いて波長変換を行わない限り任意の波長を得ることは難しい。一方、半導体レーザーはその素子に流す電流や素子そのものの温度を変えることである程度の幅で発振波長を変化させることができ、半導体の組成を変えることで $0.4\sim 32\mu\text{m}$ の波長域で発振が可能である。Koga らは液体 He 冷却の $7.4\mu\text{m}$ PbSnTe レーザーを用いて CH_4 濃度測定システムを開発した[2.3]。

室温動作可能な半導体レーザーは現在の製造技術からすると $2\mu\text{m}$ 付近より短い領域のも

のである。この波長域になると CH_4 の吸収は倍振動帯や混合振動帯となるため吸収係数はかなり小さくなる。たとえば ν_3 帯の吸収係数を 1 とすると $2\nu_3$ 帯、 $\nu_2+2\nu_3$ 帯の吸収係数はそれぞれ 1/25、1/250 となってしまう。Inaba らは $1.3\mu\text{m}$ または $1.6\mu\text{m}$ の LED と光ファイバを用いた遠隔 CH_4 検出システムを開発した[2.4]。また、Mohebaty らは $1.33\mu\text{m}$ InGaAs 多モード半導体レーザーを用いた差分吸収法による CH_4 検出システムを開発した[2.5]。

従来より光通信に用いられていた $1.3\mu\text{m}$ と $1.55\mu\text{m}$ の半導体レーザーを除くと、特殊用途でしかこれ以外のレーザーを入手することは困難であり、筆者は CH_4 の高感度計測のために $1.3\mu\text{m}$ 帯の分布帰還形 (distributed feedback: DFB) 単一モード半導体レーザーを用いたシステムの開発を目指した。そして、アンリツが特殊用途向け DFB 半導体レーザーの供給を開始したことで $1.66\mu\text{m}$ 帯の DFB 半導体レーザーを用いて、 CH_4 およびその他のガスの高感度計測を行った[2.6]。近年、光通信産業の伸長とともにさらに $1.48\mu\text{m}$ 、 $1.64\mu\text{m}$ の領域でも分布帰還形 (distributed feedback: DFB) 単一モード半導体レーザーをはじめとする光学素子が容易に入手可能となり、さらに現在では、 $2\mu\text{m}$ を越える領域まで光学素子が入手可能となった。これにより、 CH_4 だけでなく N_2O 、 H_2O についても同様にアイソトポマー分析法の開発を進めている。

2.2 吸収線と位相敏感検波

微少な吸収を感度よく測定するためには位相敏感検波を導入する必要がある。ここでは周波数変調法を用いた。

駆動電流の変調により周波数変調された半導体レーザー光をガス雰囲気に通し、透過光を光検出器で受け、その出力信号から変調周波数 f の位相敏感検波基本波信号 I_{1f} と位相敏感検波第 2 高調波信号 I_{2f} をロックインアンプにより検出する。Fig. 2.2.1 は DFB 半導体レーザーの温度を変化させることで、波長を掃引して測定した典型的な吸収線の大気圧でのスペクトルである。図の(a)、(b)、(c)はそれぞれ直接吸収信号 I_{DC} 、 I_{1f} と I_{2f} を示す。(a)、(b)、(c)のゼロレベルは共通にとっている。図を見ると、 I_{DC} は強度変調によるスロープの中に吸収線の凹みがある程度であるが、 I_{1f} では吸収線の 1 次微分形が明確に現れる。一方、 I_{1f} には強度変調に起因する大きなオフセットが生じるが、 I_{2f} では I_{DC} の 2 次微分形となり、オフセットは I_{1f} に比べはるかに小さく、吸収線の中心でピークとなっている。このため吸収量の高感度測定をおこなうには I_{2f} を用いることが良い。

最大の I_{2f} を得るためには、レーザーの発振周波数を吸収線の中心と一致させる必要があ

る。従来、 CH_4 の濃度測定においては I_{1f} のオフセット分を取り除き、吸収線の中心となる I_{1f} のゼロを横切る傾きを用いて、吸収線の中心に発振周波数を安定化させていた。

半導体レーザーは半導体のバンドギャップに相当する素子抵抗値により発振周波数が決まる。この素子抵抗値を決めているのは素子温度とその駆動電流である。よって、レーザー素子温度を変化させることができるペルチェ素子によって、あらかじめレーザーの発振波長を注目するガスの吸収線付近になるよう、レーザーの素子温度を調整しておく。周波数変調したレーザー光の一部を、そのガスを封入した参照セルに通し、その透過光を光検出器で受け、ロックインアンプに入力し、基本波検波を行う。この I_{1f} からオフセットを取り除いた後に積分器で積算し、それを誤差信号としてペルチェ素子にフィードバックしてレーザー素子温度を制御し、レーザーの発振周波数をその吸収線の中心に安定化する。このように安定化したレーザー光を被測定領域に通し、その透過光の I_{2f} からガスの検出をおこなっていた。しかし、アイソトポマー分析のようにさらに高感度の計測をおこなうためには I_{1f} による制御ではエタロンフリンジなどレーザーの可干渉性のため安定性に欠け、精度を望むことが困難であった。このため、アイソトポマー計測では位相敏感検波第3高調波信号 I_{3f} を用いた。Fig. 2.2.2 は規格化した Gauss 型吸収信号を数値計算により求めたものである。さらに、Fig. 2.2.3~2.2.5 はそれぞれ I_{1f} 、 I_{2f} 、 I_{3f} を求めたものである。 I_{3f} は I_{2f} よりもさらにオフセット分が小さいためオフセット分を取り除く必要がなく、吸収線の中心付近での傾きが I_{1f} よりも急であるためより制御性が高くなっている。

$^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 CH_3D の $1.66\mu\text{m}$ 帯の吸収線の FT-IR スペクトルを Fig. 2.2.6 に示す。 CH_4 分子は正四面体の中心に C 原子があり、その対角線上に4つの H 原子があり、永久双極子モーメントを持たない。しかし、振動により対称性が崩れると回転に起因する吸収線が観測される。このとき回転の量子数 J には選択則があり、 $\Delta J = +1, 0, -1$ の変化しか許されておらず、それぞれ R 枝、Q 枝、P 枝といい、それぞれの吸収線を R(J)線、Q(J)線、P(J)線と呼ぶ。 $^{12}\text{CH}_4$ の吸収線と $^{13}\text{CH}_4$ の吸収線とを比較すると R 枝、Q 枝、P 枝の配置はほぼ同一であるが、同位体効果のために $^{12}\text{CH}_4$ の吸収線の方が短波長側にずれている。これは $^{12}\text{CH}_4$ 分子の C-H 結合の原子間距離が $^{13}\text{CH}_4$ に比べて長いため、振動のエネルギーが大きいためである。

CH_3D 分子の構造は CH_4 分子の H 原子の1つが重水素 D に置き換わったもので CH_4 分子に比べ対称性が崩れている。このため吸収線は回転の量子数 J と K を用いて $^R R_K(J)$ 線 ($\Delta J = +1, \Delta K = +1$) のように表記される[2.7]。

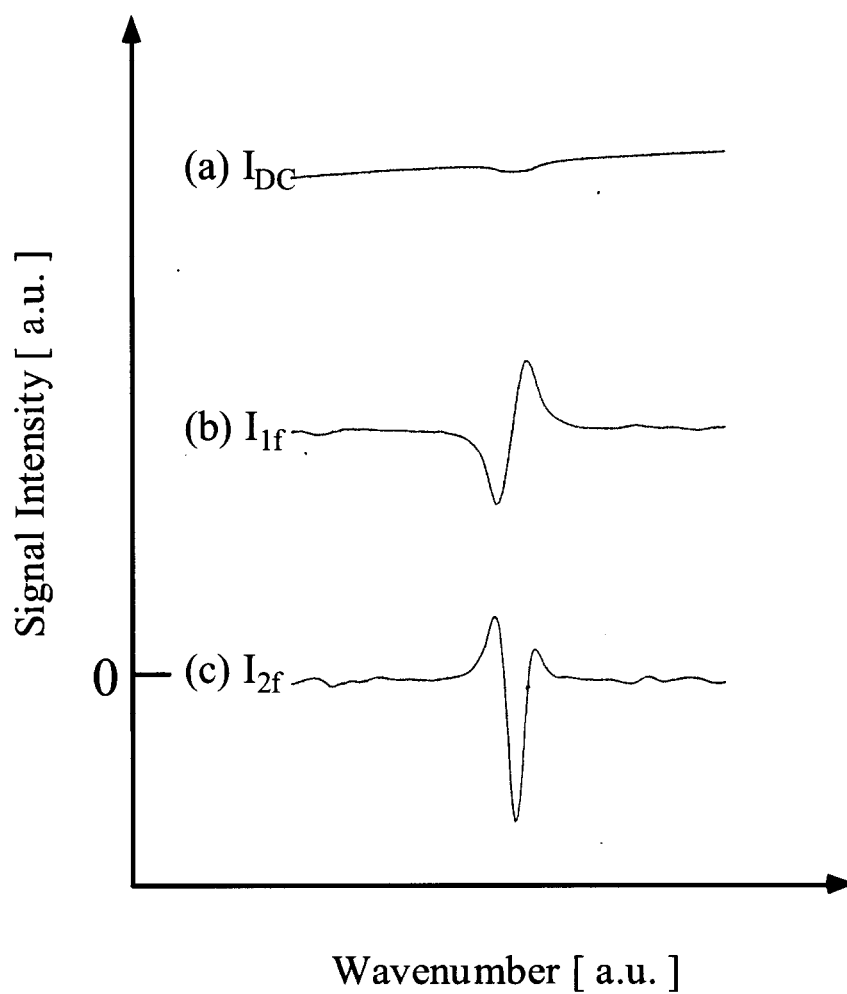


Fig. 2.2.1 : Absorption signal, (a) I_{DC} , and phase sensitive detection signals, (b) I_{1f} and (c) I_{2f}

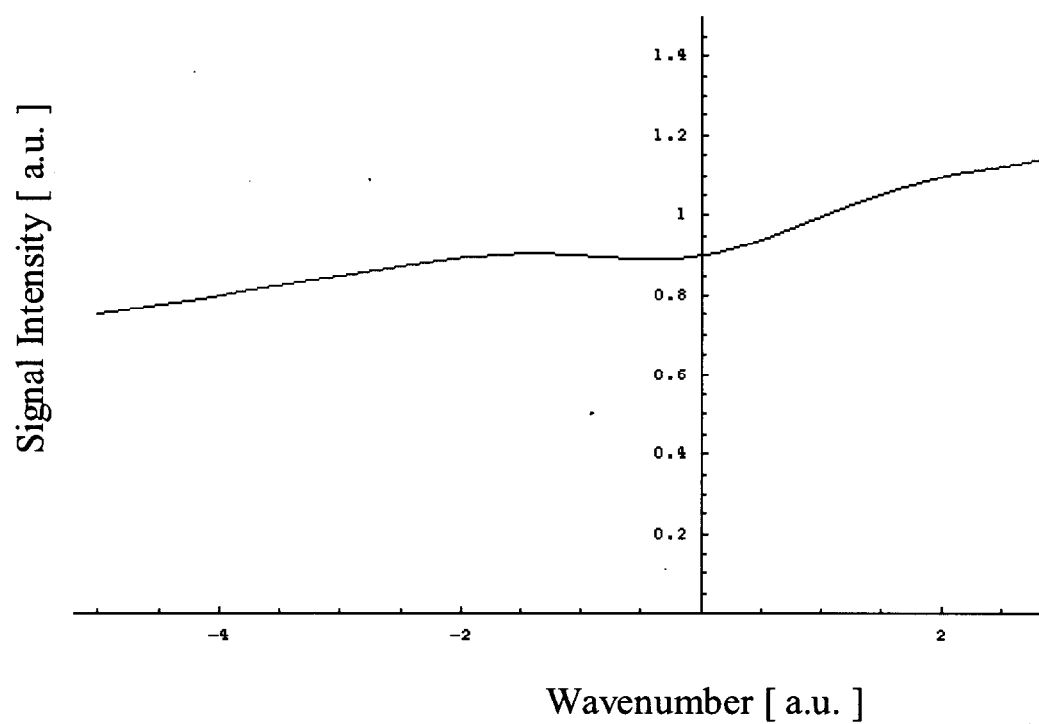


Fig. 2.2.2 : Normalized direct absorption signal

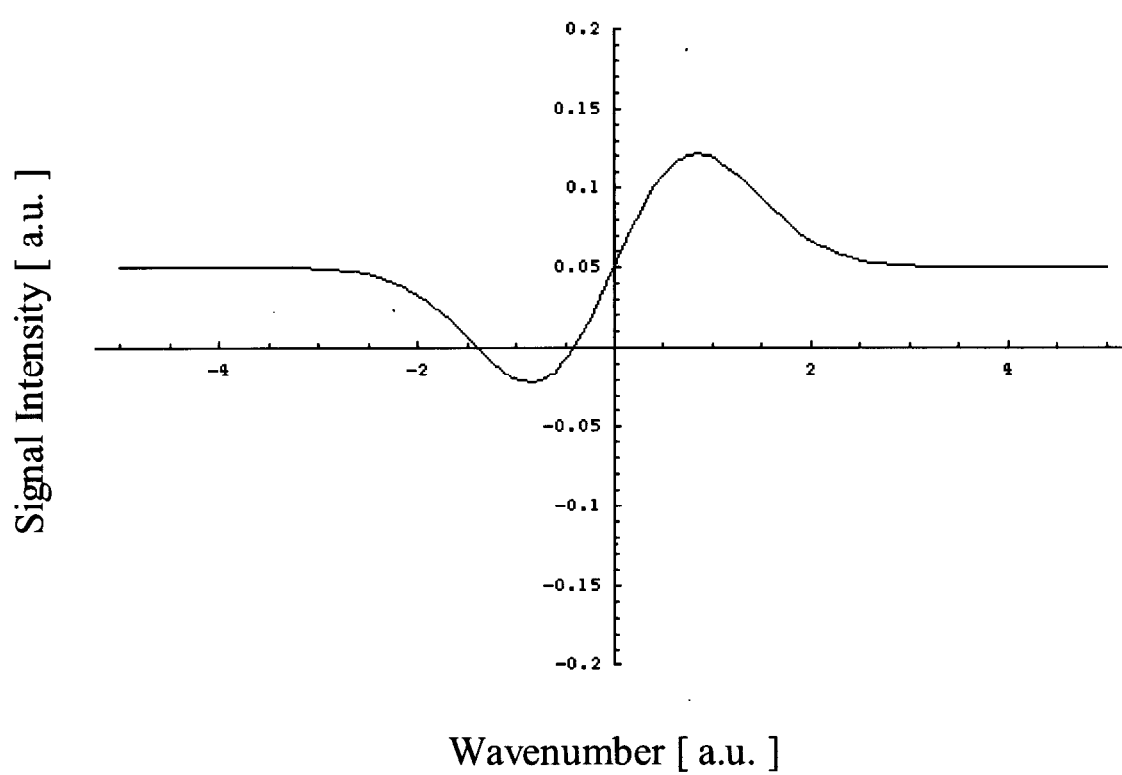


Fig. 2.2.3 : Normalized phase sensitive detection signal, I_{1f}

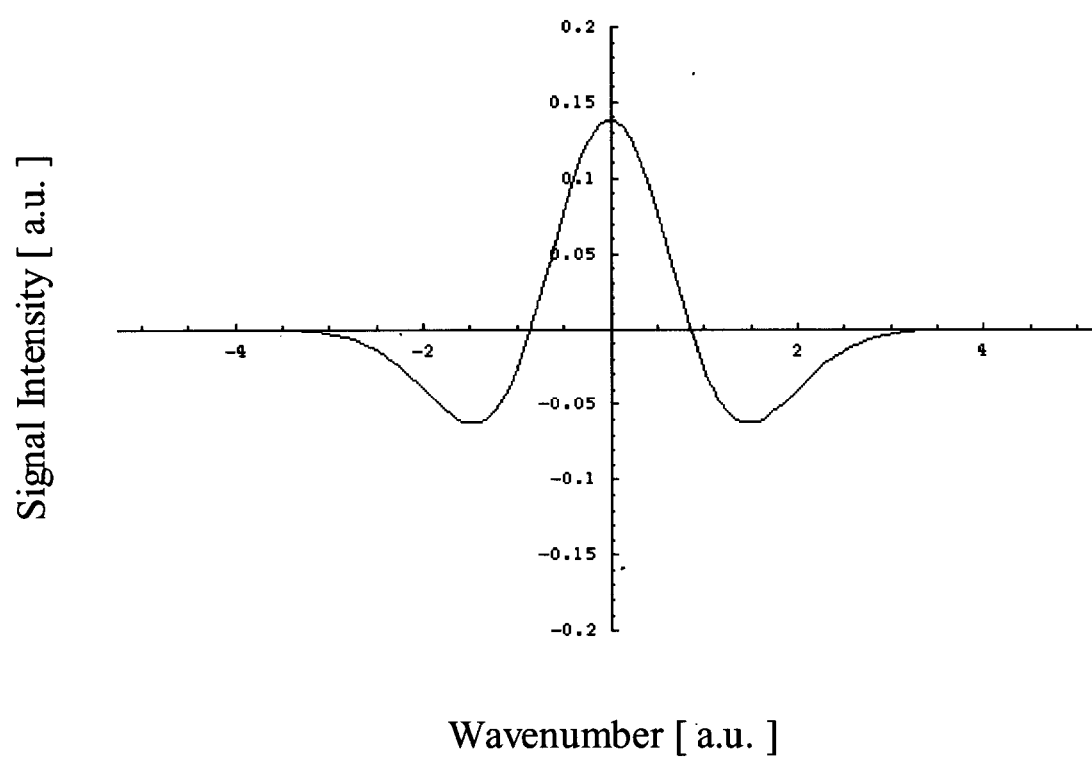


Fig. 2.2.4 : Normalized phase sensitive detection signal, I_{2f}

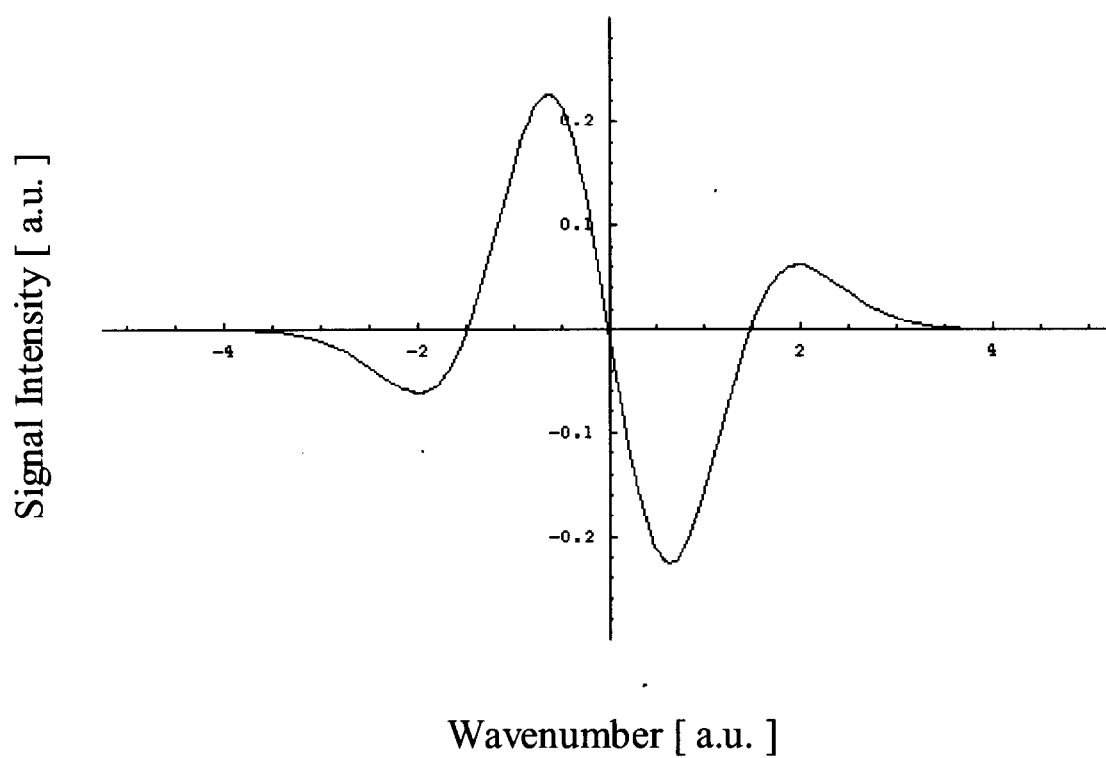


Fig. 2.2.5 : Normalized phase sensitive detection signal, I_{3f}

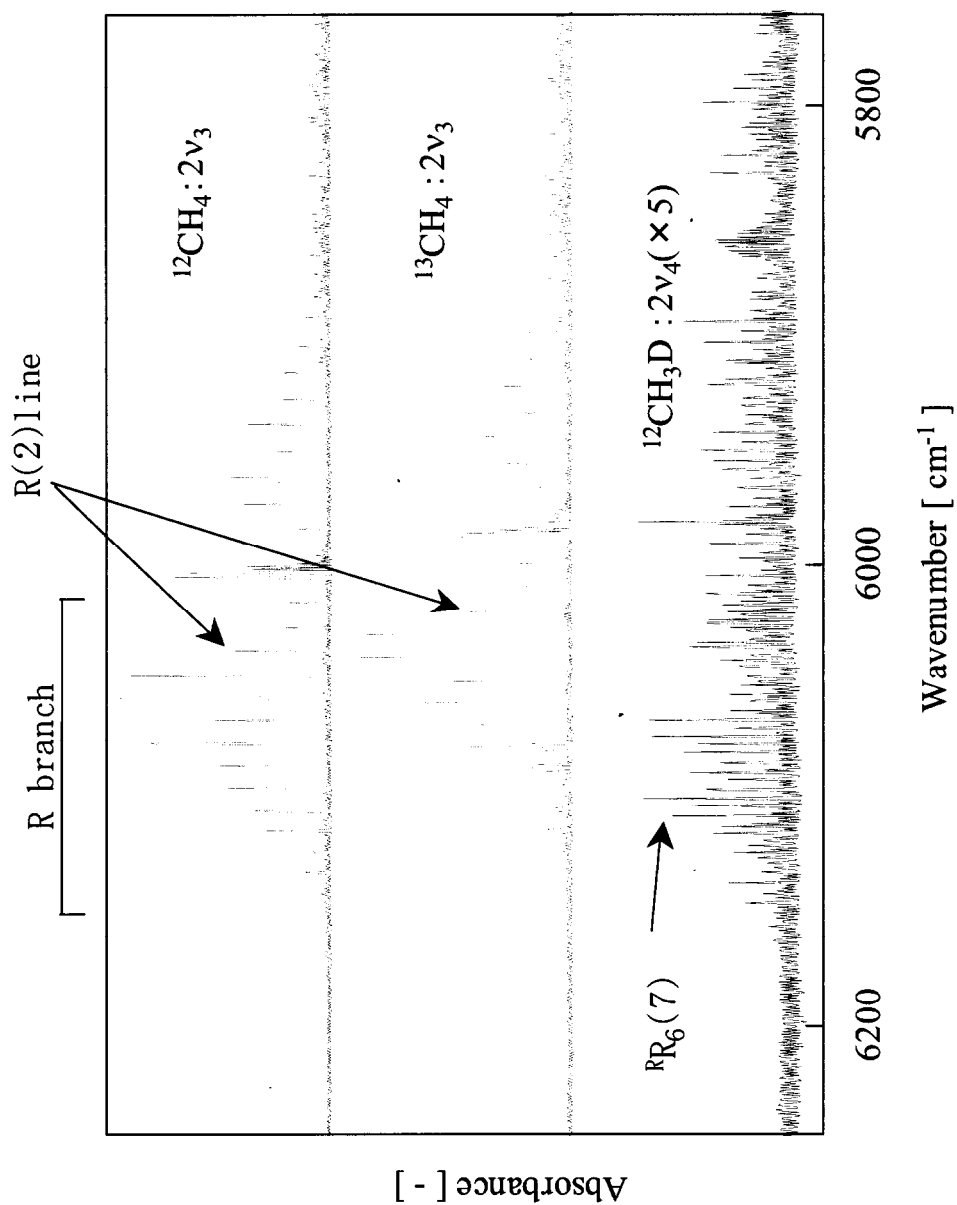


Fig. 2.2.6 : FT-IR spectra of $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$, and $^{12}\text{CH}_3\text{D}$

2.3 位相敏感信号と光学深度

CH₄における地球規模での物質収支の研究を進める上で、物質の由来を特定するには $\delta^{13}\text{C}$ で0.1～1‰、 δD で1～10‰の精度が必要と考えられている(1.2節)。このような精度を分光学的手法で実現する場合、位相敏感検波第2高調波信号によって高感度測定が可能であることを2.2節で述べた。一方、光学深度(D)が充分小さくない場合、Lambert-Beerの法則による透過光強度 $\exp(-D)$ が飽和してしまい、透過光強度が光学深度や吸光度(Absorbance)と直接、比例しなくなる。よって、位相敏感検波第2高調波信号だけでは同位体比計測のような高い精度を実現することができない。また、光学深度と濃度の関係が最終的には試料ガスの温度と圧力に影響されるため、これらについても高精度測定においては留意しなければならない。

この節では2.3.1、2.3.2で、波長変調分光における高調波信号の光学深度と変調振幅による影響を理論的に述べる。Wahlquist[2.8]とArndt[2.9]は $D \ll 1$ である弱い吸収の極限においてLorentz型吸収線に対する解析的な表現を示した。しかし、実験において信号対ノイズの比を最適化するため、光学深度を増やす必要がある。そこで任意の光学深度に対して吸収線の中心で高調波信号の振幅を解析的と数值的に計算を行うが、高い圧力のLorentz型と低い圧力のGauss型の両方において実施する。第0、第2高調波の信号振幅に対する解析的な表現をDの指数展開として行った。

2.3.3では高い圧力と低い圧力において第2高調波に対する温度と圧力の影響を光学深度と変調振幅の依存性で評価する。

2.3.1 任意の光学深度と変調振幅に対する Lorentz 型と Gauss 型の偶数高調波信号の解析的表現

Lambert-Beerの法則に依れば全光路長 L の試料を透過した光ビームの強度は

$$I(\omega) = I_0 \exp[-\alpha(\omega)L] \quad (2.1)$$

と表現される。ここにおいて $\alpha(\omega)$ は周波数に依存する吸収係数でLorentz型では

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \gamma^2 / ((\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2), \quad (2.2)$$

Gauss 型では

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp [- \ln 2 (\omega - \omega_0)^2 / \gamma^2] \quad (2.3)$$

と与えられる。 $\alpha(\omega)L$ は光学深度であり、 γ は半値幅である。

$f \ll \gamma$ で $\omega = \omega_L + a \cos ft$ のように周波数 f で変調した場合、位相敏感 n 次高調波信号 $I_n(\omega_L)$ は $I(\omega)$ のフーリエ変換で得られる。Wahquist[2.8]と Arndt[2.9]は弱い吸収極限 ($\alpha(\omega)L \ll 1$) における Lorentz 型の吸収線に対してこのような計算を実施し任意の n に対して $I_n(\omega_L)$ の解析的表現を与えた。

ここではレーザーの中心周波数 ω_L で吸収線の中心 ω_0 にロックされた場合に、吸収線中心での偶数高調波の信号振幅 $I_{2nf}(\omega_0)$ について着目した。これ以降 Lorentz 型と Gauss 型に対して I_{2nf}^L と I_{2nf}^G と表記する。これらは積分形式で

$$I_{2nf}^L \propto \int_0^\pi \cos 2nx \exp((-D) / (1 + A^2 \cos 2x)) dx \quad (2.4)$$

と

$$I_{2nf}^G \propto \int_0^\pi \cos 2nx \exp(-D \exp(-\ln 2 A^2 \cos 2x)) dx \quad (2.5)$$

と表記され、ここにおいて A と D はそれぞれ相対的変調振幅とピークにおける光学深度で

$$A = a / \gamma \quad (2.6)$$

と

$$D = \alpha_0 L \quad (2.7)$$

と定義される。第 0 高調波 I_0^L と I_0^G とは時間的に平均化を行った光検出器での直流出力である。

D の指数展開を式(2.4)、(2.5)の積分について行い、弱い吸収極限 ($D \ll 1$) において D の

最低次についてだけ残すと、式(2.4)は

$$I_{0f}^L \propto 1 - D / (1 + A^2)^{1/2}, \quad (D \ll 1), \quad (2.8)$$

$$I_{2f}^L \propto D A^2 / (1 + A^2)^{1/2} (1 + (1 + A^2)^{1/2})^2, \quad (D \ll 1), \quad (2.9)$$

と表すことができる。式(2.8)、(2.9)における I_{2nf}^L の A に対する依存性は Wahquist[2.8]と Arndt[2.9]と一致する。 I_{2nf}^L は A が小さいうちは A^2 に比例して増加し、 $A = 2.2$ のとき、最大値となり、その後減少する。

同様に Gauss 型の吸収線である式(2.5)は

$$I_{0f}^G \propto 1 - D I_0(\ln 2 A^2 / 2) \exp(-\ln 2 A^2 / 2), \quad (D \ll 1), \quad (2.10)$$

$$I_{2f}^G \propto D I_1(\ln 2 A^2 / 2) \exp(-\ln 2 A^2 / 2), \quad (D \ll 1), \quad (2.11)$$

となる。 $I_n(x)$ は n 次の変形されたベッセル関数である。これらの信号の数値的变化は Lorentz 型吸収線のそれと同様であるが、最大値をとる値は I_{2f}^G で $A = 2.1$ となる。

もうひとつの極限である小さい変調 ($A \ll 1$) においては式(2.4)と(2.5)で各々の n に対して A の最低次の項だけが残る。よって I_{0f}^L と I_{0f}^G とは同じ D の依存性を持ち

$$I_{0f}^L, I_{0f}^G \propto \exp(-D), \quad (A \ll 1) \quad (2.12)$$

となり、 I_{2f}^L と I_{2f}^G においても数値因数を除き同形となり

$$I_{2f}^L, I_{2f}^G \propto A^2 D \exp(-D), \quad (A \ll 1) \quad (2.13)$$

となる。このように $A \ll 1$ において第2次高調波信号は D が小さいときは D に比例するが D が大きくなるに従い飽和因数 $\exp(-D)$ によって D に対する比例から乖離し、ついには減

少する。

2.3.2 不飽和信号の復調のための第2高調波信号の規格化

式(2.4)と(2.5)の定積分により任意の D と A に対して I_{2f}^L と I_{2f}^G とを評価することができる。

Fig. 2.3.1 は I_{0f}^L の A に対する D の依存性を示す。 I_{0f}^L の飽和効果は比較的大きな変調振幅に対しても小さい。 I_{2f}^L の D 依存性は Fig. 2.3.1 の同一の A の値に対して Fig. 2.3.2 の実線で示される。しかしながら飽和効果は大きい A に対しては小さい。 I_{0f}^G 、 I_{2f}^G はそれぞれ I_{0f}^L 、 I_{2f}^L と同じ数値的な振る舞いをする。 I_{2f}^G についてだけ Fig. 2.3.3 の実線で示す。

全ての高調波信号は飽和効果に影響されるが、第0高調波(DC)信号に対する第2高調波信号の比は式(2.12)、(2.13)のとおり $A \ll 1$ の不飽和信号を復調した D に比例する。 A の任意の値に対しての比例性を見るために I_{2f}^L / I_{0f}^L の比を計算し Fig. 2.3.2 の点線で示した。これらの傾きはどこにおいてもほぼ 45° になっており、 A の大きな値に対しても D に対する規格化された値がほとんど比例することを意味している。同様に Gauss 型吸収線の I_{2f}^G / I_{0f}^G を Fig. 2.3.3 の点線で示す。

ここにおいて復調された D を得るために I_{2f}^L / I_{0f}^L や I_{2f}^G / I_{0f}^G の数値によるこの規格化法において $B(D)$ を定義する。 $B(D)$ は弱い吸収極限において計算される精度を考えると $D \ll 1$ に対して $B(D)$ を 1 とする。この量は何の補正もせずに規格化法の相対的な精度を表している。たとえば $A = 0.5$ 、 $D = 0.1$ の場合、 $B(D) - 1$ は Lorentz 型、Gauss 型に対してそれぞれ 3×10^{-4} 、 8×10^{-5} となる。これを $A = 0.1$ にすると $D = 1$ においてさえ、 $B(D) - 1$ は 1×10^{-5} 以下である。

D が小さいとき B はおよそ

$$B(D) \doteq 1 + \xi D \quad (2.14)$$

となり、 ξ は A に依存する比例係数である。

規格化の手法は光強度の変化を相殺する定量観測において用いられている[2.10-2.12]。この計算は、さらに規格化が飽和効果に対する相殺にも効果があることを示している。

これまで検知精度は弱い吸収極限で校正されると仮定してきた。もし校正が光学深度 D_0

である標準ガスによっておこなわれる場合、補正因子は $B(D)$ ではなく $B(D) / B(D_0)$ であり、どの程度 D が D_0 に近いかによっている。式(2.14)より

$$B(D) / B(D_0) \doteq 1 + \xi (D - D_0) \quad (2.15)$$

を得る。この結果は D / D_0 よりも光学深度の差 $D - D_0$ の方が意味があることを示している。

同位体比計測においては、同一試料の異なる同位体の吸収線の D の値を比べる。レーザー光強度のような周波数に依存する要因を相殺するために試料の D の値の比を既知の同位体比が判っている標準ガスによって規格化している。同位体比の補正因子は

$$1 + \xi ((D_1 - D_2) - (D_{1,St} - D_{2,St})) \quad (2.16)$$

のように表わされ、 D_i は試料の i 番目の吸収線の光学深度であり、 $D_{i,St}$ は標準ガスのそれである。式(2.16)は高精度同位体比計測の最適条件を与えるものであり、

- (i) 吸収線は同程度の強度を持つか
- (ii) 試料と標準ガスが同程度の同位体比と濃度を持つ

べきといえる。

2.3.3 第2高調波信号における温度と圧力の影響

D と A の値は試料ガスの温度 T と圧力 P に依存するため、第2高調波信号はこれらの変数に依存している。濃度または混合比 ρ を測定により決定するが

$$\rho = n / N \quad (2.17)$$

と定義すると n は着目する分子の数密度であり、 N は試料の全分子の数密度の合計である。

積分吸収係数 $\int \alpha(\omega) d\omega$ は式(2.2)と(2.3)より Lorentz 型では $\pi \alpha_0 \gamma$ に等しく Gauss 型では $(\pi / \ln 2)^{1/2} \alpha_0 \gamma$ に等しいが n と遷移の下準位の存在数の分数 F に比例し、次の関係を導く。

$$D \propto n F L / \gamma \quad (2.18)$$

最初に理想気体 $P = N k T$ と仮定すると、式(2.17)は

$$n = \rho P / k T \quad (2.19)$$

となる。つぎに T と P における半値幅 γ の依存性は高い圧力の試料と低い圧力の試料で異なっている。低い圧力の試料において吸収線の形は Doppler 形状のため Gauss 型となる。ここにおいて γ は T にのみ依存し

$$\gamma \propto T^{1/2} \quad (2.20)$$

となる。衝突効果が吸収線広がりの主たるものとなる高い圧力では吸収線の形は Lorentz 型となる。この場合、吸収線広がり計算する一般的なモデルはない。 γ を全数密度 N と分子の平均速度に比例すると仮定すると

$$\gamma \propto P / T^{1/2} \quad (2.21)$$

が導かれる。 F は T にのみ依存する。 CH_4 のような球コマ型分子では F は T に依存し

$$F \propto \exp(-E / k T) / T^{3/2} \quad (2.22)$$

がよい近似となり、ここで E は下準位の回転エネルギーである。 D と A の T 、 P の依存性は式(2.19)～(2.22)を式(2.18)と(2.6)とに代入することで得られる。特に弱い吸収の極限では T と P の I_{2f}^L と I_{2f}^G に対する依存性は

$$I_{2f}^L \propto (\rho F / T^{1/2}) A^2 / (1 + A^2)^{1/2} (1 + (1 + A^2)^{1/2})^2 \quad (2.23),$$

$$I_{2f}^G \propto (\rho F P / T^{1/2}) I_1(\ln 2 A^2 / 2) \exp(-\ln 2 A^2 / 2) \quad (2.24)$$

と要約することができ、ここで F と A は T と P のどちらか一方か、または両方に依存している。Gauss 型吸収線において、 A は P には依存しないため I_{2f}^G は P に直接比例することになる。一方、 I_{2f}^L は A を通じて P に依存するため $A < 2.2$ では P の減少とともに増加する。

これより同位体比計測において T と P の効果を議論する。簡単のために式(2.23)や(2.24)に適用する場合、弱い吸収極限で取り扱う。大部分の T と P の依存性は同位体 1 と 2 の 2 つの吸収線の信号比 r において相殺される。結果として r は T のみに依存し

$$r \propto \exp(-(E_1 - E_2) / k T) \quad (2.25)$$

となり、ここで E_1 と E_2 は遷移の下準位の回転エネルギーである。このように試料と標準ガスの温度差 ΔT は Δr を引き起こし

$$\Delta r / r = (E_1 - E_2) \Delta T / k T^2 \quad (2.26)$$

を与え、Bergamaschi らによる結果と一致する[2.13]。ここにおいて弱い吸収極限では P の変化は r に何ら影響を与えない。

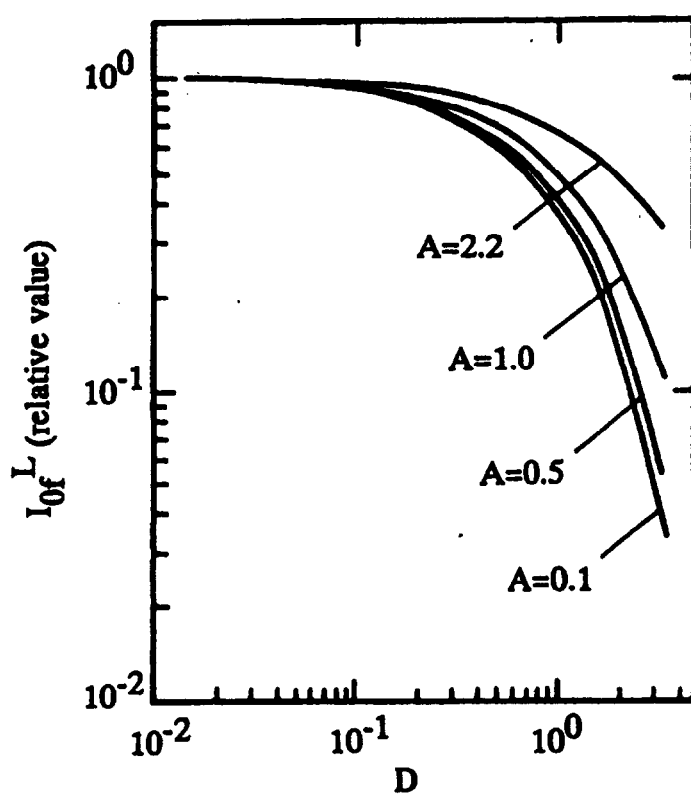


Fig. 2.3.1: Dependence of the zeroth-harmonic (dc) signal of the Lorentzian line, I_{0f}^L , on the optical depth D and the relative modulation amplitude A . [2.1]

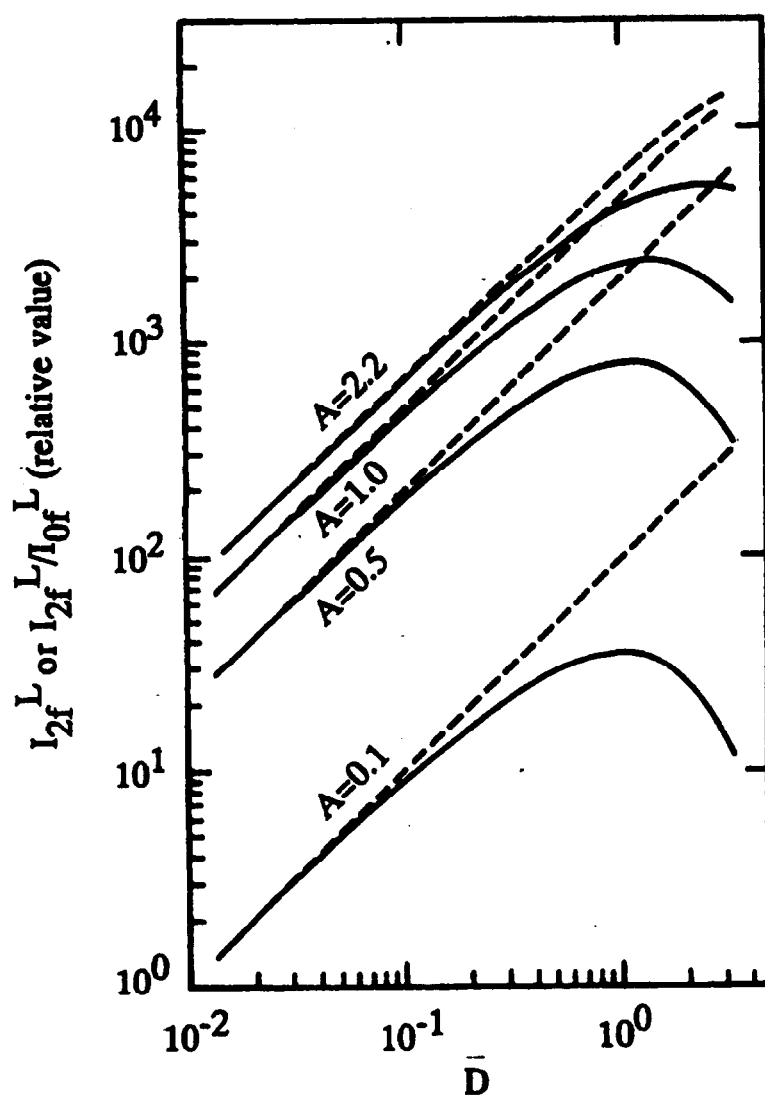


Fig. 2.3.2: Dependence of the second-harmonic signal of the Lorentzian line, I_{2f}^L (solid lines), and its normalization by the dc signal, I_{2f}^L/I_{0f}^L (broken lines), on the optical depth D and the relative modulation amplitude A . [2.1]

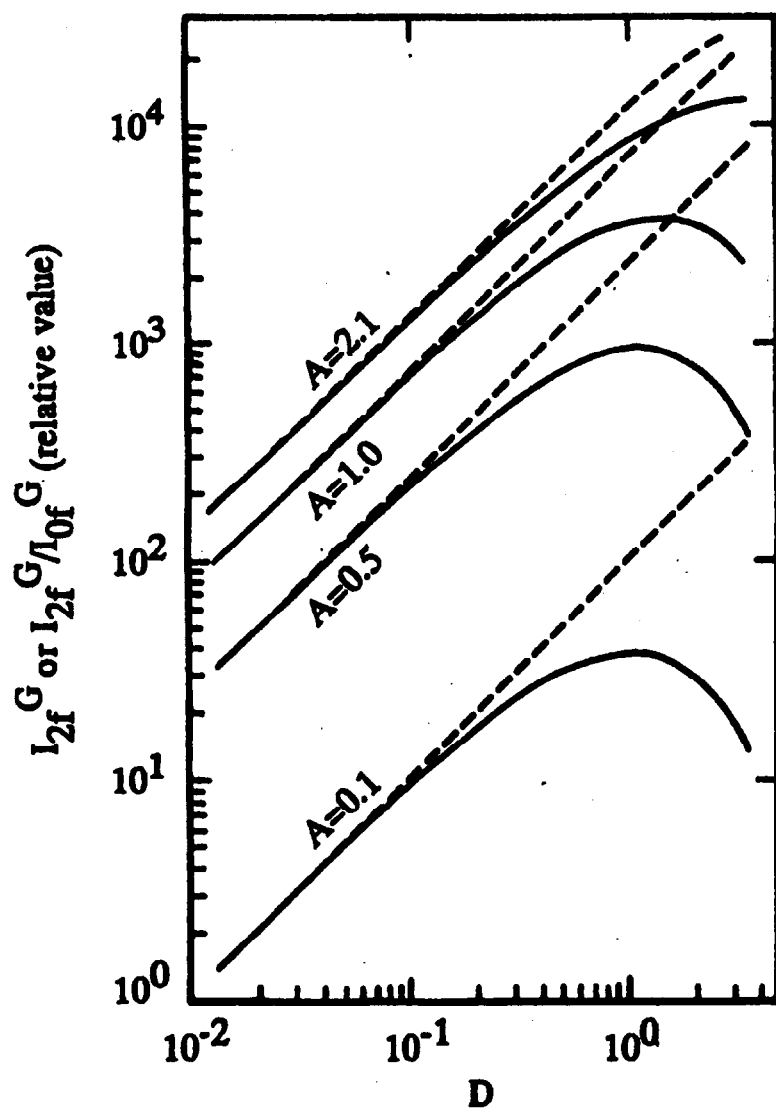


Fig. 2.3.3: Dependence of the second-harmonic signal of the Gaussian line, I_{2f}^G (solid lines), and its normalization by the dc signal, I_{2f}^G/I_{0f}^G (broken lines), on the optical depth D and the relative modulation amplitude A . [2.1]

2.4 $^{13}\text{CH}_4 \cdot ^{12}\text{CH}_4$ 吸収線の選択

レーザー分光法をもちいてアイソトポマー分析を行う場合、最適な吸収線の選択をすべきである。その条件としていくつか考えられるが、それらを列挙すると

1. 安定したレーザー光源が得られる吸収線波長であること、
2. 精度を確保できるような吸光度が確保できること、
3. 相互に高次モードの吸収線の影響の少ない吸収線対であること、
4. 他のガスの影響を受けない吸収線であること、

等である。上記 1. および 2. は必須であるが、3.、4. は補正等が可能であるため必須ではないが、精度向上等を考えると影響はないほうが好ましい。

CH_4 の場合、1 本の吸収線のように観測される吸収線であっても、複数の吸収線が重なり合ったものである場合がある[2.14]。また、吸収線は低い圧力であっても吸収線の中心よりある幅を持った Gauss 型の広がりをもつ。気体は分子の運動速度が一般に Maxwell-Boltzmann 分布をしているため、Doppler 効果で吸収線が広がるためである。さらに、圧力が上がってくると、分子間の衝突によって気体の圧力に比例する圧力広がり観測される[2.15]。よって、比較的高い圧力 (200 hPa ~ 1 気圧) では 1 本の吸収線で扱うことができ、吸収線波長の中心にレーザー光源の波長の安定化が可能な場合でも、低い圧力では (~ 100 hPa) 複数の吸収線に分裂してしまい安定化ができない場合もある。

この節では圧力が高い場合と低い場合に分けて吸収線の選択について述べる。

2.4.1 圧力が高い場合

発生源に近い比較的高い濃度の高い試料を採取可能な現場測定においては、試料量は多くなるが、1 気圧に近い状態のほうが測定に都合が良い。2.3.3 で示したように高い圧力においては Lorentz 型の吸収線の扱いができるため、位相敏感検波第 2 高調波信号は圧力の変動に対して影響をなくすることができる。また、精度の面で、1‰程度で良い場合には、レーザー光源を 1 つの DFB 半導体レーザーにて、レーザー素子温度を変えることで $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ のそれぞれの吸収線に波長安定化が可能となり、光学系を大幅に少なくすることができる。

^{12}C と ^{13}C の自然存在比は 98.89 : 1.11 であり、H と D の自然存在比は 99.985 : 0.015 である。したがって、メタン同位体の自然存在比は

$$^{12}\text{CH}_4 : ^{13}\text{CH}_4 : ^{12}\text{CH}_3\text{D} = 98.83 : 1.11 : 0.06$$

で、それ以外の同位体分子種はずっと少ない。本研究でも、この 3 種の同位体分子種だけ

を考慮する。また、測定試料の主たる成分は $^{12}\text{CH}_4$ または $^{13}\text{CH}_4$ であり、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ は微量とする。

そこでまず、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の吸収スペクトルに注目して、両者の吸収線の重なりを調べるとともに吸収係数を測定する。さらに、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線との重なりについて検討する。

Fig. 2.2.6 において、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ のスペクトルから、互いに近接した強い吸収線の組み合わせが何通りも考えられる。しかし、分解能が十分でなく、弱い吸収線とどの程度重なっているかはよく分からない。そこで、実際に半導体レーザーによって、それぞれの吸収線付近で高精度のスペクトルを測定し、吟味する必要がある。これらについて、次の(a)~(d)の4つの領域についてのべる。

(a) 1.663 μm 領域

半導体レーザーの波長を温度同調で掃引したときの、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の混合試料($^{12}\text{CH}_4$: 57.5%、 $^{13}\text{CH}_4$: 42.5%、全圧 : 1 気圧)の直接吸収スペクトルを Fig. 2.4.1 に示す。主たる吸収線は、 $^{12}\text{CH}_4$ の Q 枝の一部と R(0)線、および $^{13}\text{CH}_4$ の R(1)線と R(2)線である。各吸収線の中心での透過率から吸収係数を求めると、 $^{12}\text{CH}_4$ の R(0)線は $0.030 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ の R(1)線は $0.043 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 、R(2)線は $0.11 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ となる。

次に、 $^{12}\text{CH}_4$ 試料(純度 99.9%)と $^{13}\text{CH}_4$ 試料(純度 99.5 %)それぞれの 2f 検波スペクトルを測定した。その結果を Fig. 2.4.2 に示す。 $^{12}\text{CH}_4$ の R(0)線と $^{13}\text{CH}_4$ の R(2)線の組み合わせに注目すると、それぞれの位置での他方の同位体の信号(以後これを残留信号と呼ぶ)はかなり小さい。

しかし、残留信号が完全にはないわけではない。残留信号の大きさを読み取り、これと同じ大きさの信号を与える元の同位体の等価濃度を各吸収線について計算すると、 $^{12}\text{CH}_4$ R(0)線については 1%、 $^{13}\text{CH}_4$ R(2)線では 0.1%となった。したがって、この吸収線の組み合わせは $^{13}\text{CH}_4$ を微量に含む試料の測定に向いているが、 $^{12}\text{CH}_4$ を微量に含む試料にはやや不向きといえる。

他方、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線は Fig. 2.4.3 に示すように、この領域に広く分布しており、 $^{12}\text{CH}_4$ R(0)線と $^{13}\text{CH}_4$ R(2)線のいずれとも重なっている。また、図中に矢印をつけた、この領域の $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 吸収線で最も強い線の吸収係数は $0.008 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ である。

(b) 1.660 μm 領域

この波長領域にある $^{12}\text{CH}_4$ の R(1)線と $^{13}\text{CH}_4$ の R(3)線について、同様の測定を行った。結果を Fig. 2.4.4～Fig. 2.4.6 に示す。吸収係数は $^{12}\text{CH}_4$ R(1)線が $0.050 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ R(3)線が $0.28 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ で、後者は特に大きい。その上、 $^{13}\text{CH}_4$ R(3)線の波長での残留信号に対する等価濃度は 0.03%以下と極めて小さい。したがって、 $^{13}\text{CH}_4$ の濃度を正確に決めるのには非常に適した線である。一方、 $^{12}\text{CH}_4$ R(1)線の残留信号等価濃度は 4%と大きい。

この領域にも、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ のいくつかのバンドが明瞭に観測でき、その一部が $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ の両吸収線と重なっている。Fig. 2.4.6 で矢印をつけた $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 吸収線の吸収係数は $0.017 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ である。

(c) 1.654 μm 領域

Fig. 2.4.7 と Fig. 2.4.8 に示すように、この領域では、 $^{12}\text{CH}_4$ R(3)線と $^{13}\text{CH}_4$ R(5)線の吸収係数が共に大きく、 $^{13}\text{CH}_4$ R(5)線の波長での残留信号は小さい。また、両者とも $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ との重なりはあるが、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収係数は小さい。したがって、低濃度の $^{13}\text{CH}_4$ を含む試料の測定には非常に良い組み合わせである。

(d) 1.645 μm 領域

Fig. 2.4.9 に示すように、 $^{12}\text{CH}_4$ R(6)線は微細構造分裂が小さく 1 気圧では単一の吸収線として観測され、吸収係数は $0.33 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ と極めて大きい。一方、 $^{13}\text{CH}_4$ R(8)線の分裂は大きく、1 気圧でもいくつかの成分線に分かれており、その 1 つが $^{12}\text{CH}_4$ R(6)線と重なっている。しかし、Fig. 2.4.10 のように、 $^{13}\text{CH}_4$ R(8)線の最も強い成分線(o 印)の位置での $^{12}\text{CH}_4$ の残留信号は小さい。また、Fig. 2.4.9 で矢印をつけた $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ のかなり強い吸収線 (吸収係数 $0.03 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$) がある一方、 $^{12}\text{CH}_4$ R(6)線、 $^{13}\text{CH}_4$ R(8)線との重なりはない。したがって、 $^{13}\text{CH}_4$ の低濃度測定に適した領域である。

なお、Fig. 2.4.10 で 2f 検波信号がほとんど 1 次微分形になっているのは、たまたまこのレーザーでは強度変調が非常に大きいためである。

以上の測定から得られたデータを Table 2.4.1 にまとめた。

要約すると、調べた 4 つの波長領域では、 $^{13}\text{CH}_4$ の測定には R(3)線、R(8)線の主要線、R(5)線、R(2)線の順に適しており、 $^{12}\text{CH}_4$ の測定には R(3)線と R(0)線が適している。

Table 2.4.1 : Characteristics of $^{13}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_4$ on 1atm.

Wavelength [nm]	Line		Absorption coefficient [$\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$]	Remained Signal [%]	Overlap with $^{12}\text{CH}_3\text{D}$
	$^{12}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$			
1662.3	R(0)		0.030	1	●
1661.4		R(2)	0.11	0.1	●
1659.4	R(1)		0.050	4	●
1658.6		R(3)	0.28	< 0.03	●
1653.7	R(3)		0.27	0.9	●
1653.1		R(5)	0.21	< 0.06	●
1645.6	R(6)		0.33	9	×
1645.2		R(8)	0.11	< 0.04	×

● : overlap exist; × : not exist

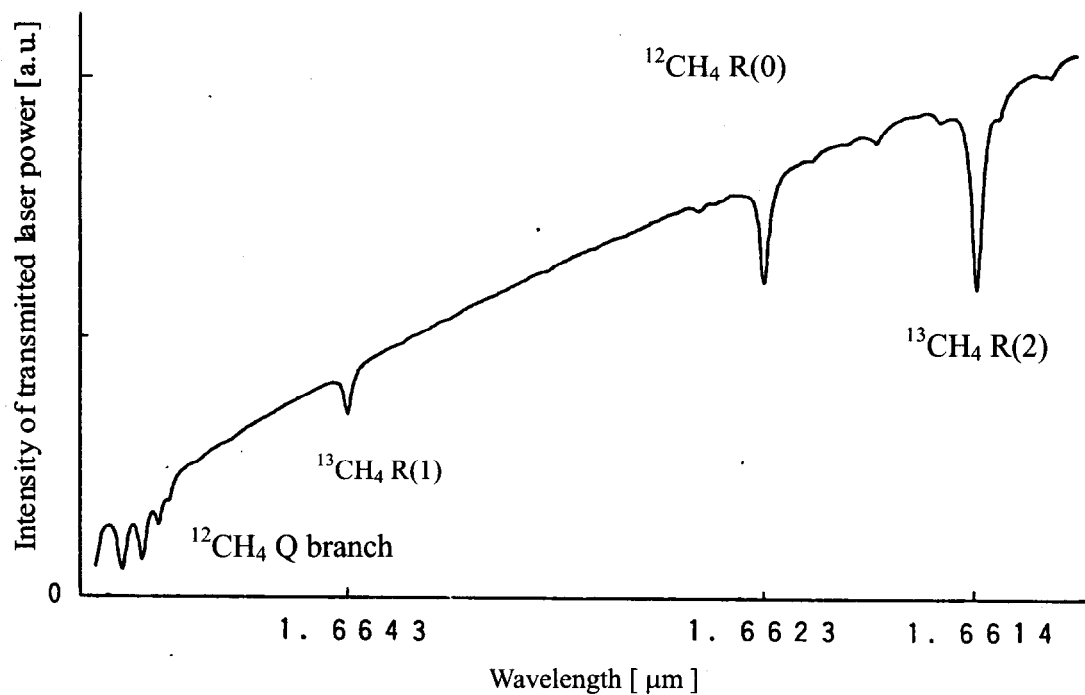


Fig. 2.4.1: Direct absorption spectrum of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ about 1.663 μm by using DFB-laser.

Sample: $^{12}\text{CH}_4$; 57.5 %, $^{13}\text{CH}_4$; 42.5 %

Pressure: 1 atm

Pathlength: 10 cm

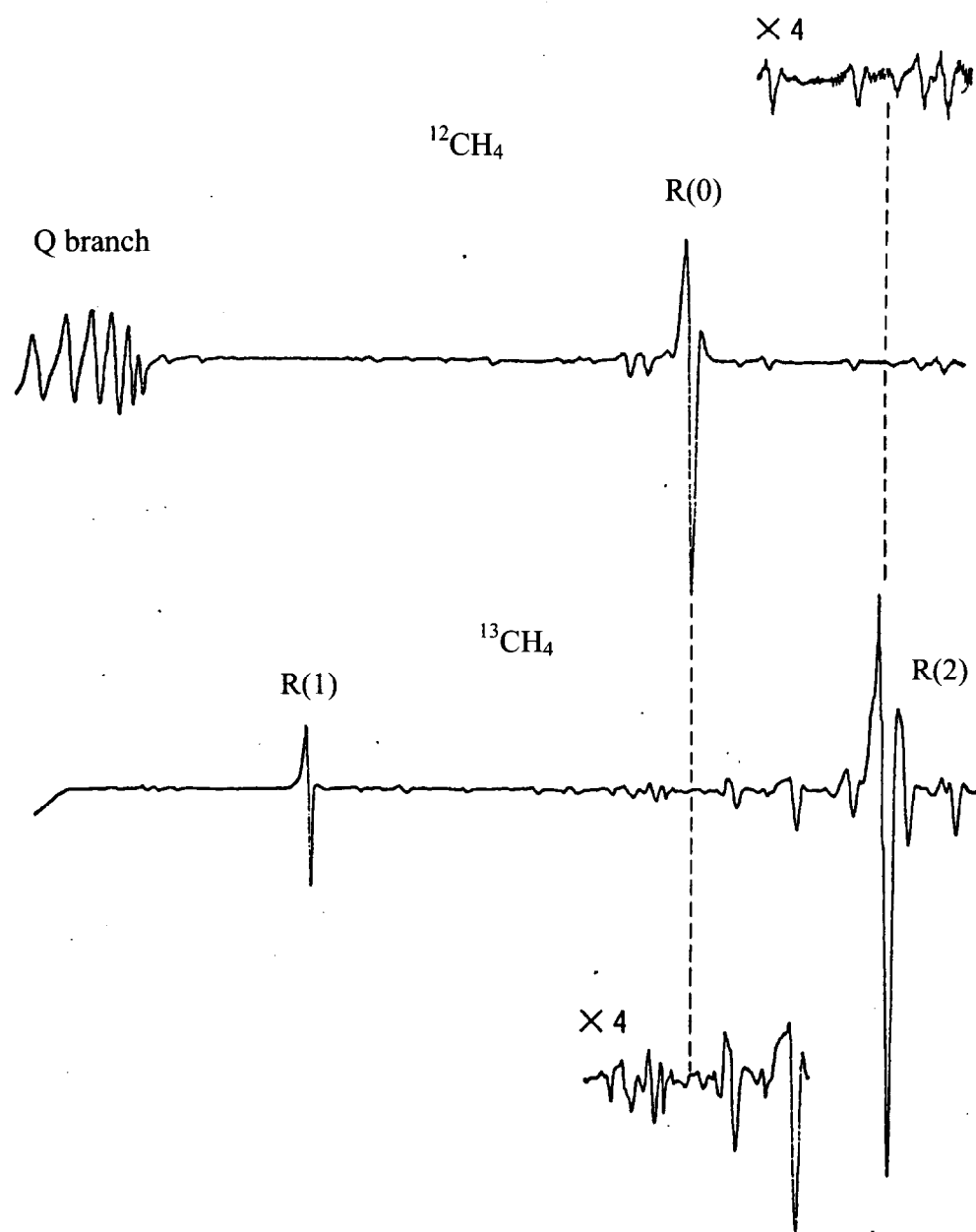


Fig. 2.4.2: Phase Sensitive detection (2f) spectra of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ about $1.663\ \mu\text{m}$ by using DFB-laser.

Sample: $^{12}\text{CH}_4$; 99.9 %, $^{13}\text{CH}_4$; 99.5 %

Pressure: 1 atm

Pathlength: 10 cm

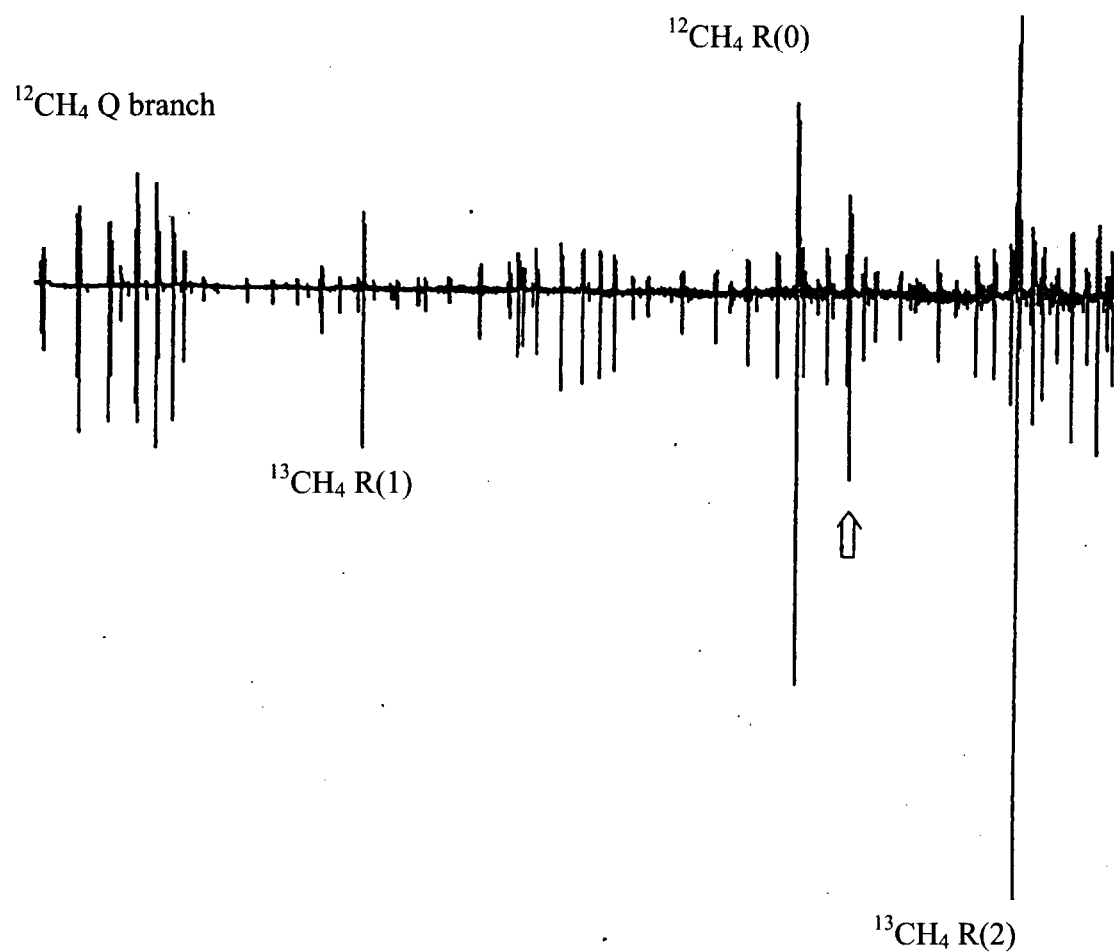


Fig. 2.4.3: Phase Sensitive detection (2f) spectra of Sample 1($^{12}\text{CH}_4$: 57.5 %, $^{13}\text{CH}_4$: 42.5 %) and Sample2($^{12}\text{CH}_3\text{D}$: 98 %) about 1.663 μm by using DFB-laser.

Sample 1 and Sample 2 were arranged in series. Arrowed line is the strongest one of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ in this region.

Pressure: 6.3 hPa

Pathlength: 10 cm

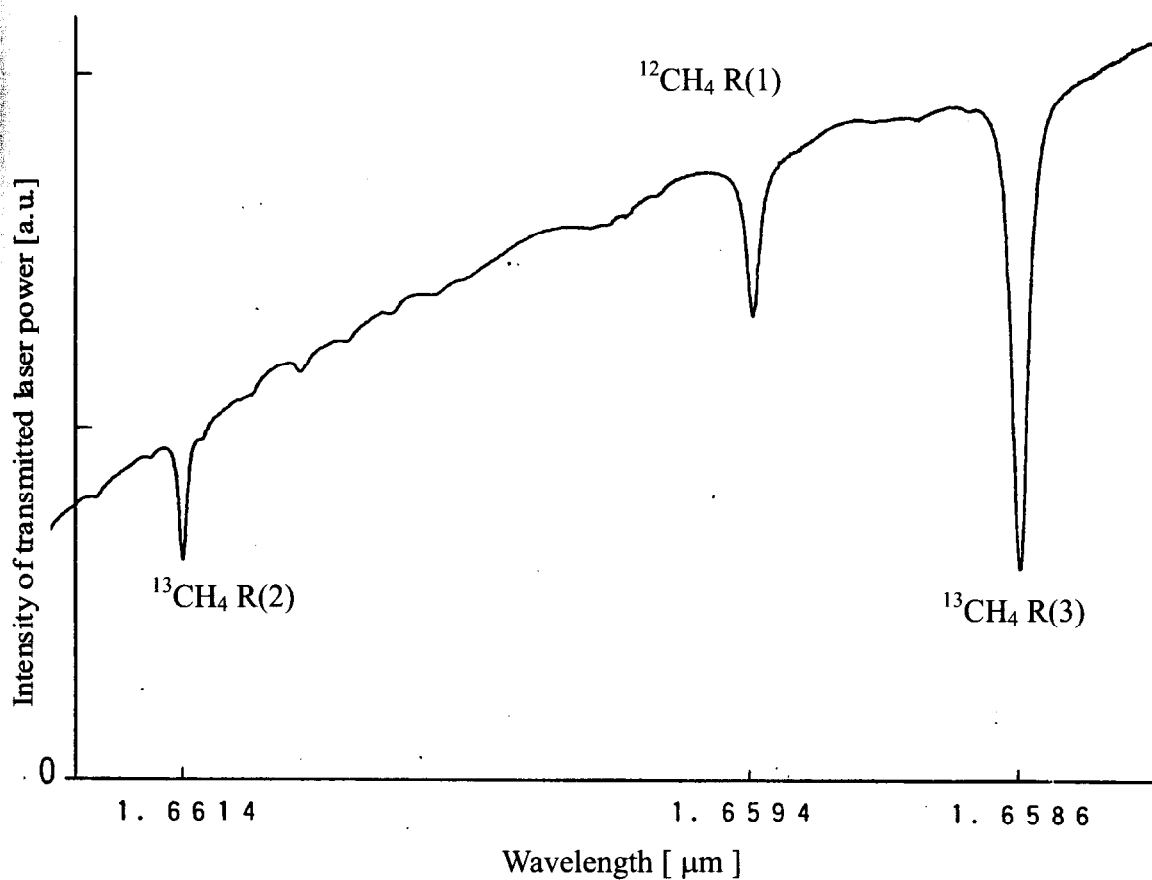


Fig. 2.4.4: Direct absorption spectrum of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ about 1.660 μm by using DFB-laser.

Sample: $^{12}\text{CH}_4$; 57.5 %, $^{13}\text{CH}_4$; 42.5 %

Pressure: 1 atm

Pathlength: 10 cm

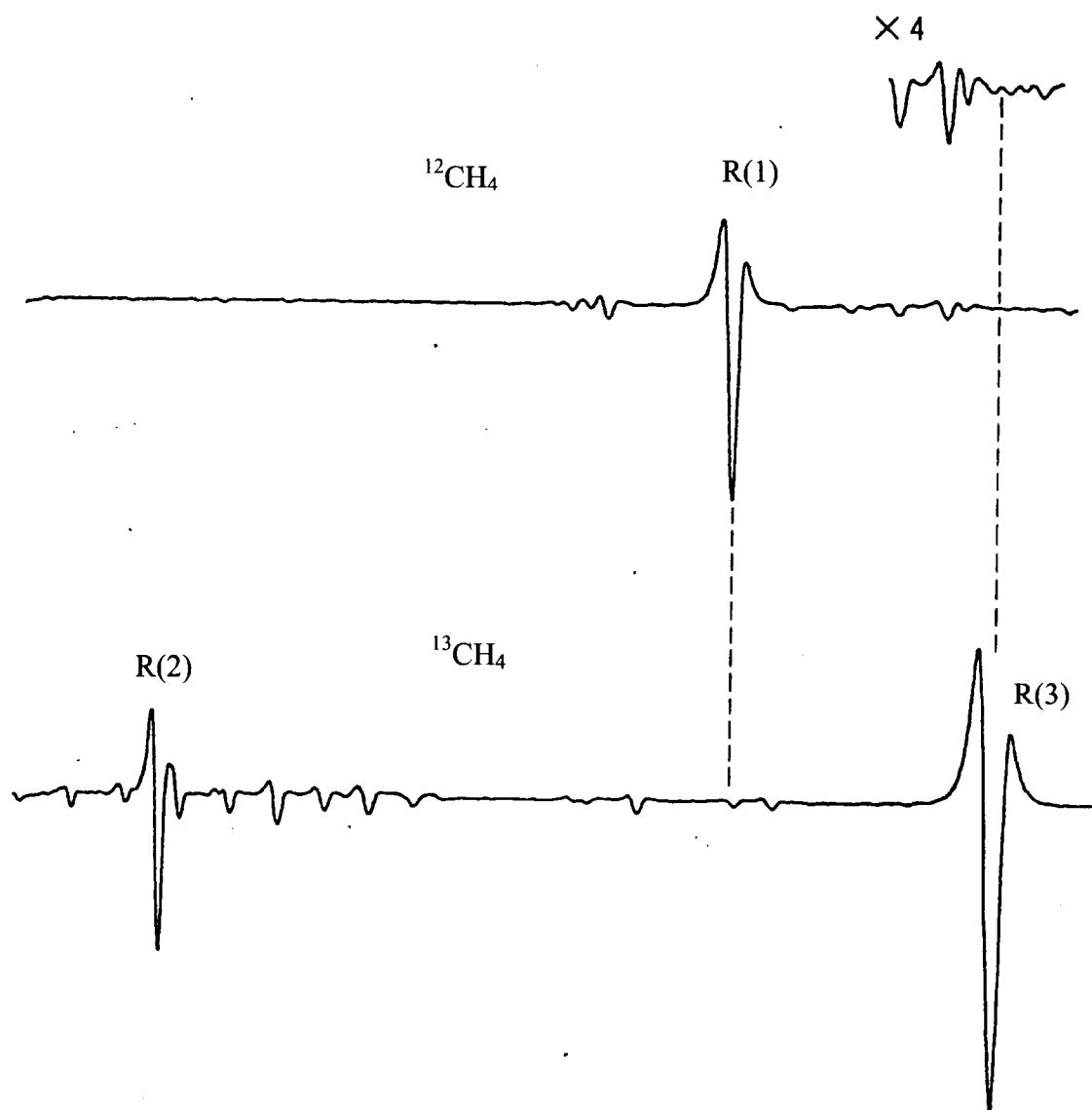


Fig. 2.4.5: Phase Sensitive detection (2f) spectra of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ about $1.660\ \mu\text{m}$ by using DFB-laser.

Sample: $^{12}\text{CH}_4$; 99.9 %, $^{13}\text{CH}_4$; 99.5 %

Pressure: 1 atm

Pathlength: 10 cm

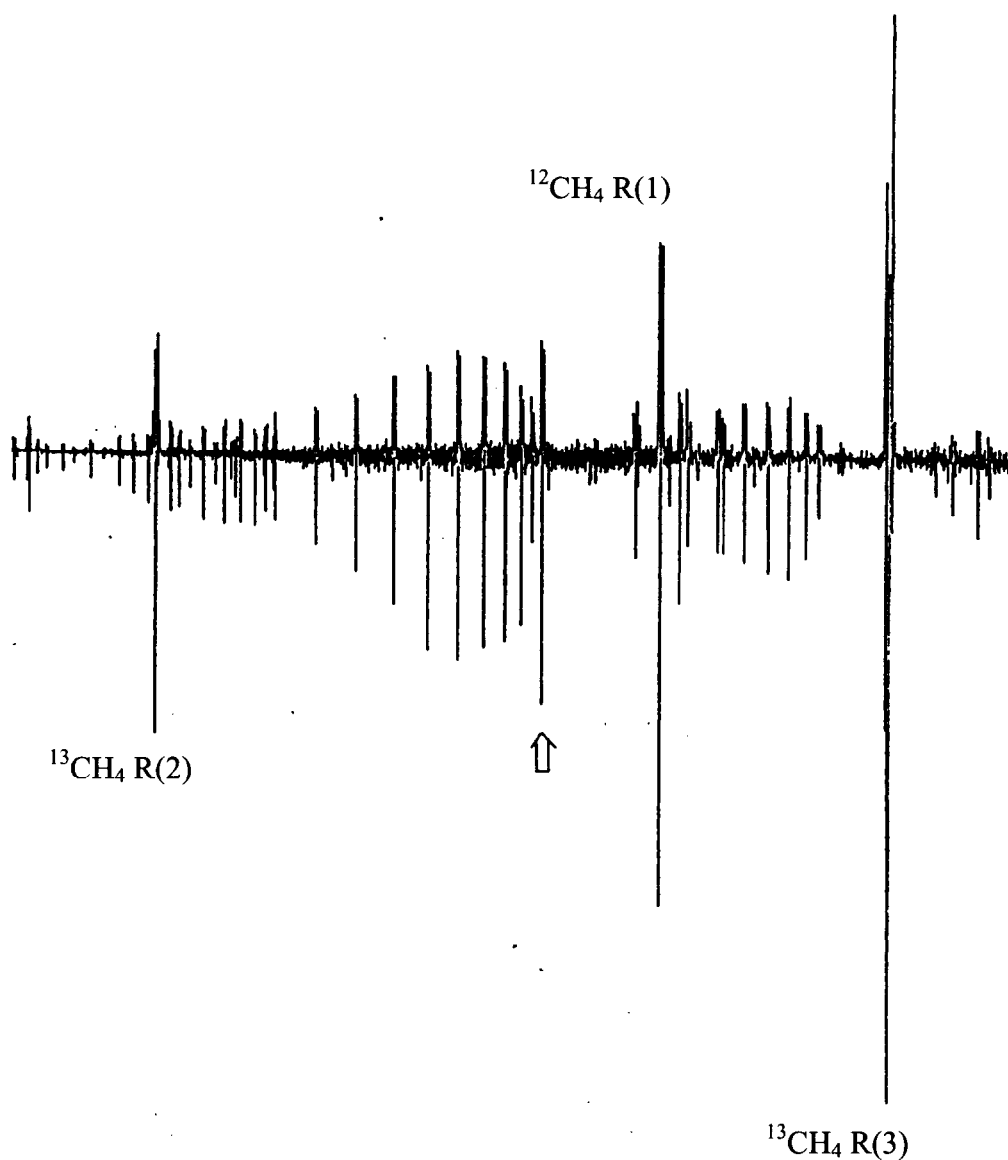


Fig. 2.4.6: Phase Sensitive detection (2f) spectra of Sample 1($^{12}\text{CH}_4$: 57.5 %, $^{13}\text{CH}_4$: 42.5 %) and Sample 2($^{12}\text{CH}_3\text{D}$: 98 %) about 1.660 μm by using DFB-laser.

Sample 1 and Sample 2 were arranged in series. Arrowed line is the strongest one of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ in this region.

Pressure: 6.3 hPa

Pathlength: 10 cm

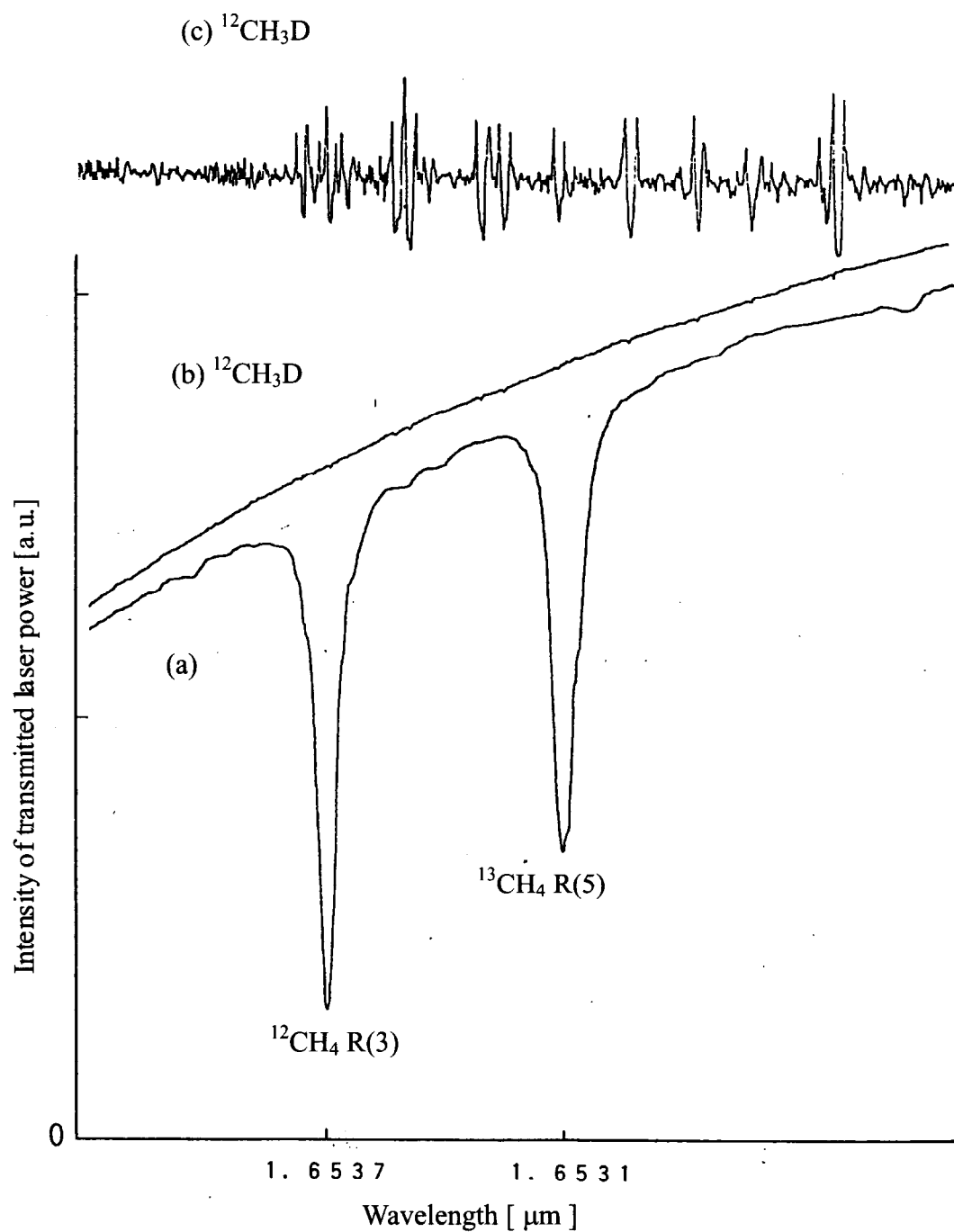


Fig. 2.4.7: Spectra about 1.654 μm by using DFB-laser.

(a) Direct absorption spectrum of Sample 1 ($^{12}\text{CH}_4$: 57.5 %, $^{13}\text{CH}_4$: 42.5 %). (b) Direct absorption spectrum of Sample 2 ($^{12}\text{CH}_3\text{D}$: 98 %).

(b) Phase Sensitive detection (2f) spectra of Sample 2.

Pressure: 1 atm ((a), (b)), 6.3 hPa (c)

Pathlength: 10 cm

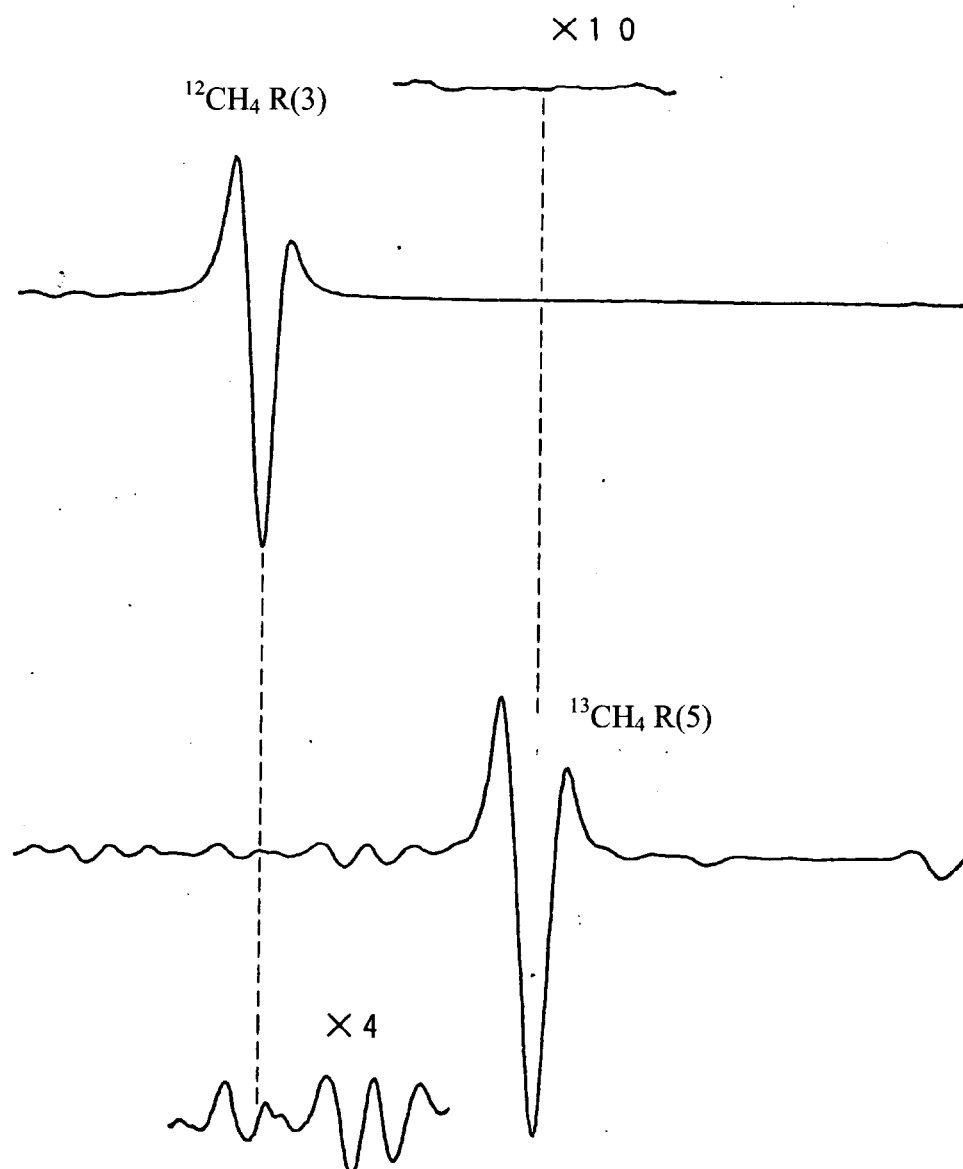


Fig. 2.4.8: Phase Sensitive detection (2f) spectra of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ about $1.654 \mu\text{m}$ by using DFB-laser.

Sample: $^{12}\text{CH}_4$; 99.9 %, $^{13}\text{CH}_4$; 99.5 %

Pressure: 1 atm

Pathlength: 10 cm

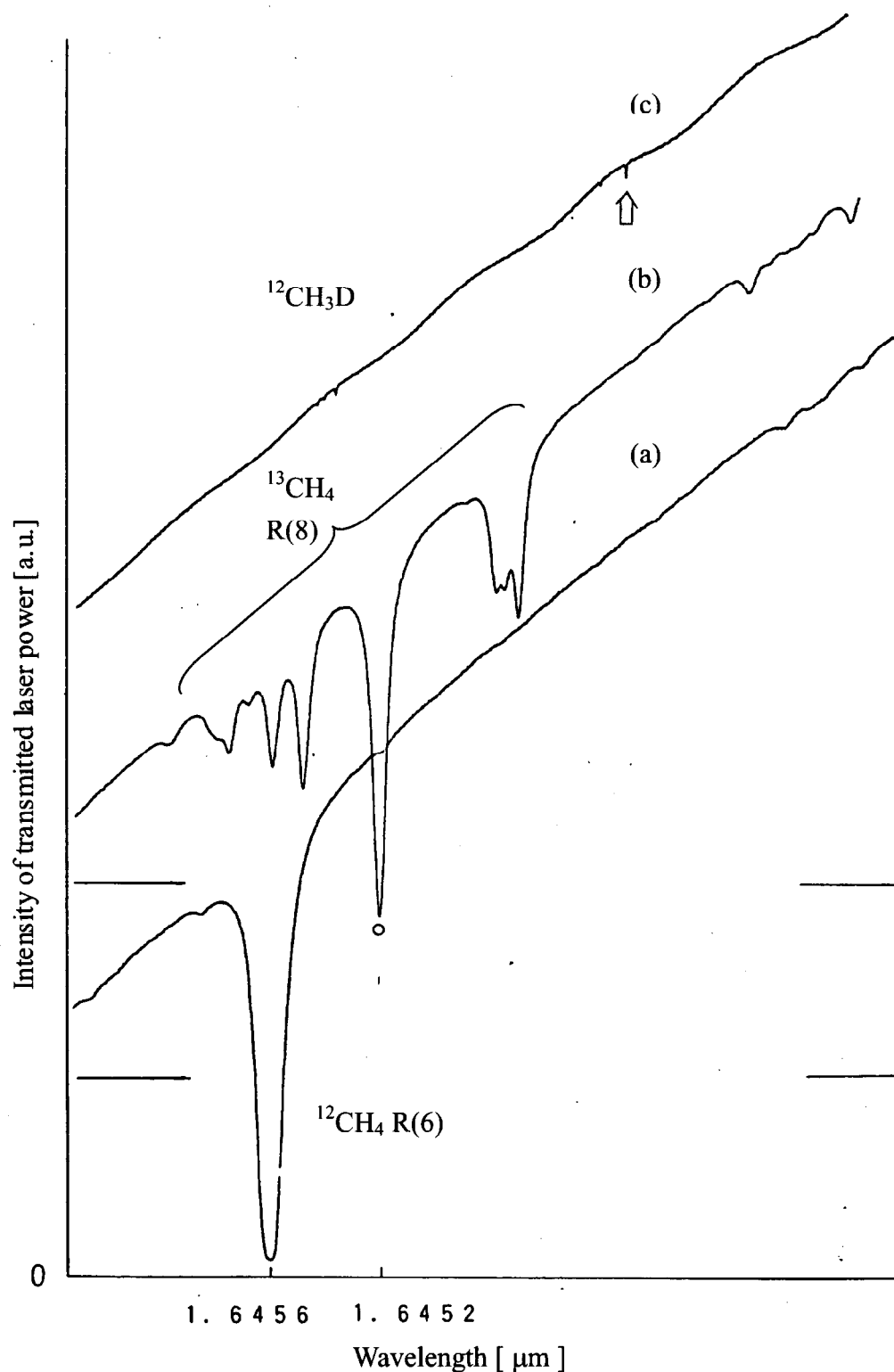


Fig. 2.4.9: Direct absorption spectra about 1.645 μm by using DFB-laser.

(a) $^{12}\text{CH}_4$: 99.9 %, (b) $^{13}\text{CH}_4$: 99.5 %, (c) $^{12}\text{CH}_3\text{D}$: 98 %

Circled line is the main one of $^{13}\text{CH}_4$ R(8).

Arrowed line is the strongest one of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ in this region.

Pressure: 1 atm((a), (b)), 6.3 hPa(c)

Pathlength: 10 cm

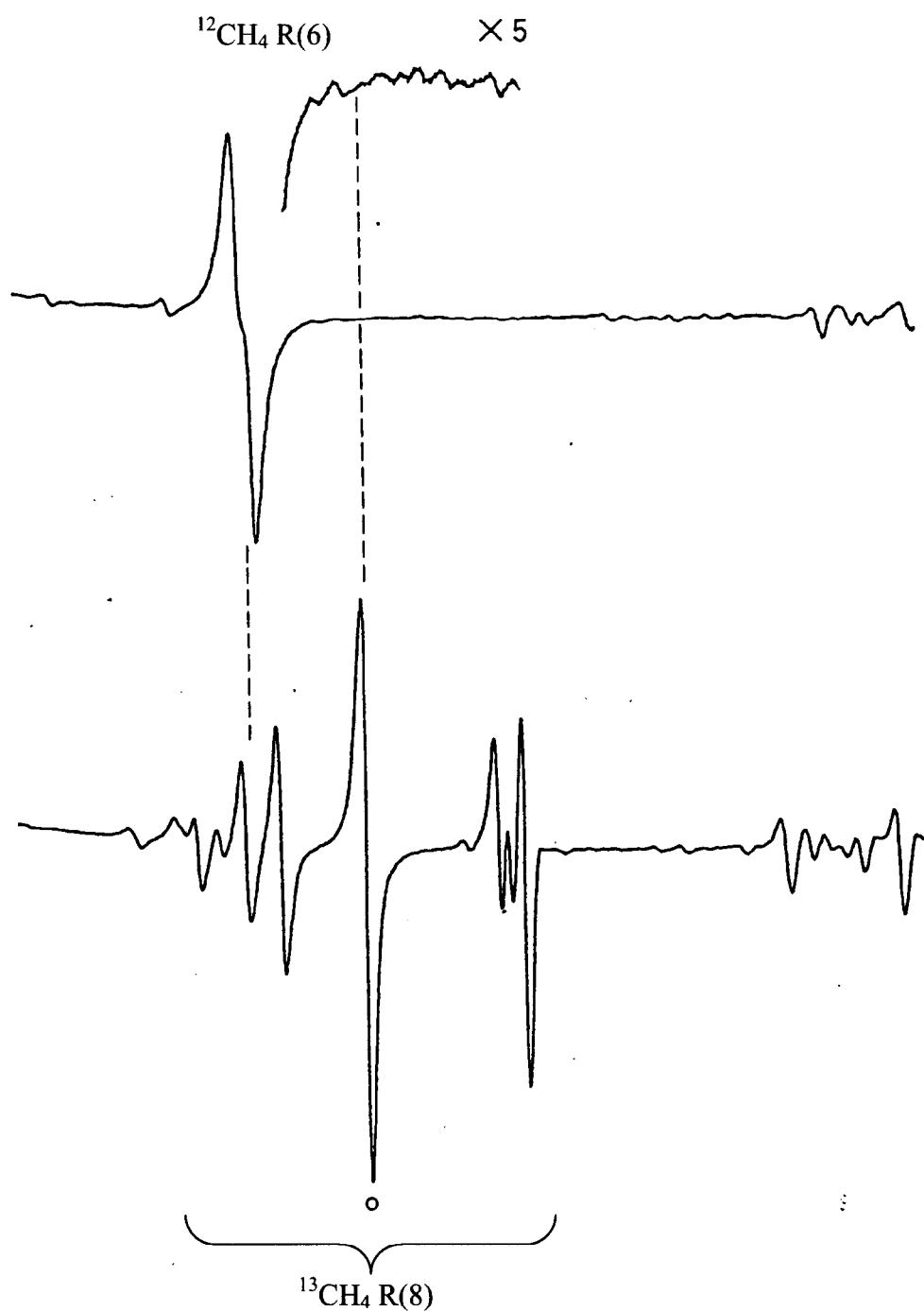


Fig. 2.4.10: Phase Sensitive detection (2f) spectra of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$ about $1.645 \mu\text{m}$ by using DFB-laser.

Sample: $^{12}\text{CH}_4$; 99.9 %, $^{13}\text{CH}_4$; 99.5 %

Circled line is the main one of $^{13}\text{CH}_4 \text{ R}(8)$.

Pressure: 1 atm

Pathlength: 10 cm

2.4.2 圧力が低い場合

大気中のメタンガス濃度は 1.75 ppm 程度であることから精度の良い測定をするためには、濃縮が必要となる。このような場合、濃縮による同位体効果等を最小限にするため、測定に用いる絶対的な試料量は少ないほうが良い。このため吸収測定の場合、測定セルの容量があるため測定圧力は低圧となる。

Fig. 2.4.11 に低圧での天然存在度のメタンと $^{13}\text{CH}_4$ の FT-IR スペクトルを示す。存在度を勘案し、吸光度を同程度にするために(a)メタンの光路長を 100 m として測定を行っている。冒頭述べたように低圧では、圧力広がりがないために Doppler 広がり吸収線として観測される。また、(a)天然存在度のメタンのスペクトルでは $^{12}\text{CH}_4$ の $2\nu_3$ バンドの主要な吸収線の他、 $^{13}\text{CH}_4$ の主要線および $^{12}\text{CH}_4$ の高調波バンドが観測されている。よって、低圧での測定において用いる吸収線対の選択では、Doppler 広がり 1 本と扱える吸収線であること、特に $^{13}\text{CH}_4$ の吸収線では $^{12}\text{CH}_4$ の高調波バンドの吸収線の影響がない、または少ないこと、さらに、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線の影響が少ないことが基準となる。

精度の面からいえば、2.3.3 で示したように低圧では圧力と共に温度の影響を吸収線は受ける。さらに回転の量子数 J が異なると基底状態の分子数密度が異なるため、温度の影響は大きく異なることになる。よって、アイソトポマー分析の場合 1×10^{-3} の精度を確保するためには J を一致させれば、 $^{13}\text{CH}_4$ と $^{12}\text{CH}_4$ とで下位準位のエネルギーはほとんど等しいため、温度の影響を排除することができる。

はじめに、低圧での吸収線形状について検討する。Fig. 2.4.12 に $^{12}\text{CH}_4$ R(1)線、 $^{13}\text{CH}_4$ R(2)と R(3)線、Fig. 2.4.13 に $^{13}\text{CH}_4$ R(4)、R(5)線の直接吸収信号を示す。Fig. 2.4.13 より明らかに $^{13}\text{CH}_4$ R(4) と R(5)線は、Doppler 広がりでは微細構造分裂が観測される。よって今回、R(0)～R(3)線について、 $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ それぞれ J の同一の吸収線対について検討する。

(a) R(0)線の吸収線対について

Fig. 2.4.14 に $^{13}\text{CH}_4$ R(0)線に対する天然存在度のメタン、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{13}\text{CH}_4$ R(0)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ それぞれの影響が弱く観測される。

また、Fig. 2.4.18 に $^{12}\text{CH}_4$ R(0)線に対する $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{12}\text{CH}_4$ R(0)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ の影響は見られないが、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響は弱く観測される。

(b) R(1)線の吸収線対について

Fig. 2.4.15 に $^{13}\text{CH}_4$ R(1)線に対する天然存在度のメタン、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{13}\text{CH}_4$ R(1)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ の影響を強く受けているが、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響は見られない。

また、Fig. 2.4.19 に $^{12}\text{CH}_4$ R(1)線に対する $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{12}\text{CH}_4$ R(1)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ の影響は見られないが、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響は強く観測される。

(c) R(2)線の吸収線対について

Fig. 2.4.16 に $^{13}\text{CH}_4$ R(2)線に対する天然存在度のメタン、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{13}\text{CH}_4$ R(2)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ の影響を弱く受け、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響を強く受けている。

また、Fig. 2.4.20 に $^{12}\text{CH}_4$ R(2)線に対する $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{12}\text{CH}_4$ R(2)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響は観測されない。

(d) R(3)線の吸収線対について

Fig. 2.4.17 に $^{13}\text{CH}_4$ R(3)線に対する天然存在度のメタン、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{13}\text{CH}_4$ R(3)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ の影響を強く受け、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響を弱く受けている。

また、Fig. 2.4.21 に $^{12}\text{CH}_4$ R(3)線に対する $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響をみる FT-IR スペクトルを示す。 $^{12}\text{CH}_4$ R(3)線には、 $^{12}\text{CH}_4$ の影響は見られないが、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響は弱く観測される。

以上の測定から得られたデータを Table 2.4.4 にまとめた。よって、アイソトポマー存在度を考慮すると低圧での測定には R(2)線の吸収線対が最適といえる。その波長は

$^{13}\text{CH}_4$: 1661.4 nm

$^{12}\text{CH}_4$: 1656.5 nm

である[2.16]。

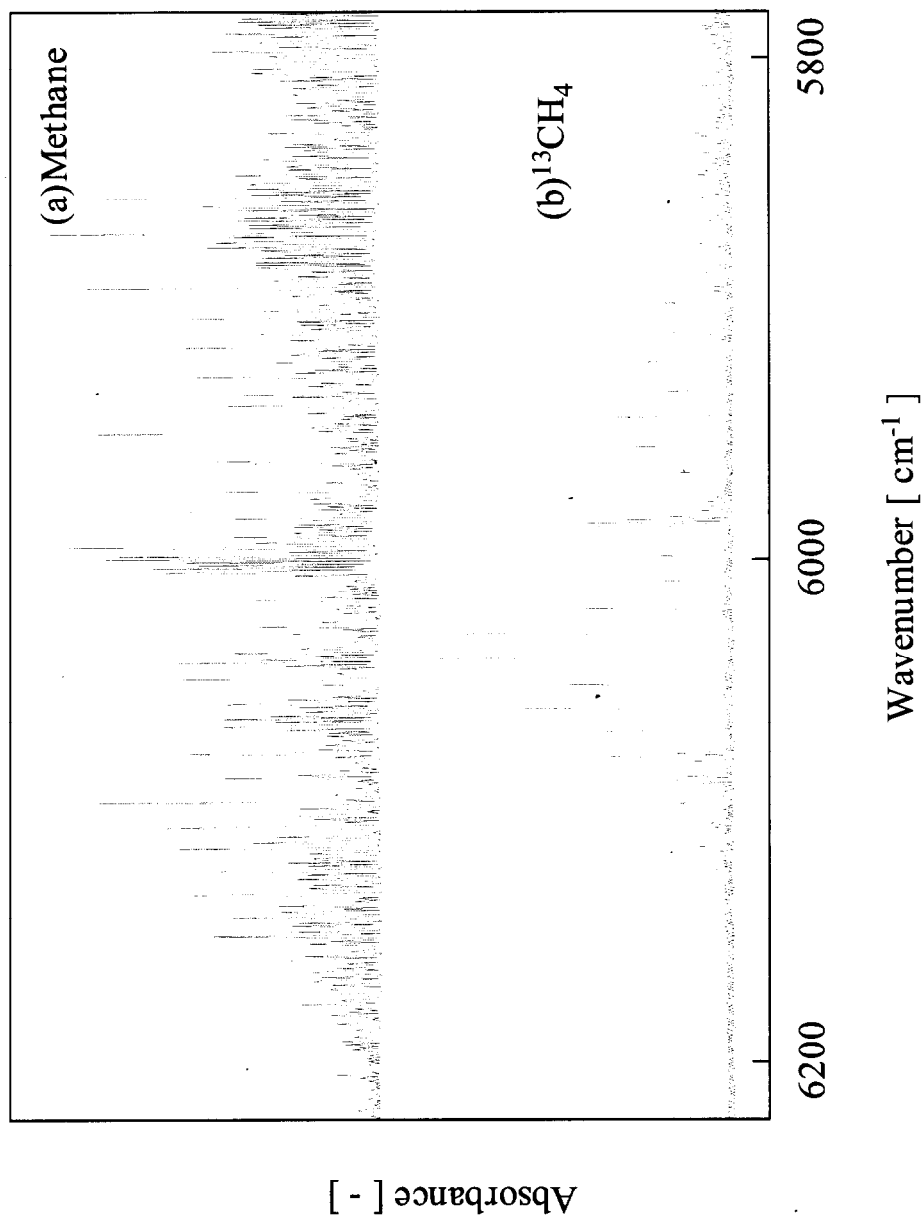


Fig. 2.4.11 : FT-IR spectra of (a) natural-abundance methane and (b) $^{13}\text{CH}_4$

(a) Pressure : 27 hPa, Pathlength : 100m

(b) Pressure : 100 hPa, Pathlength : 154mm

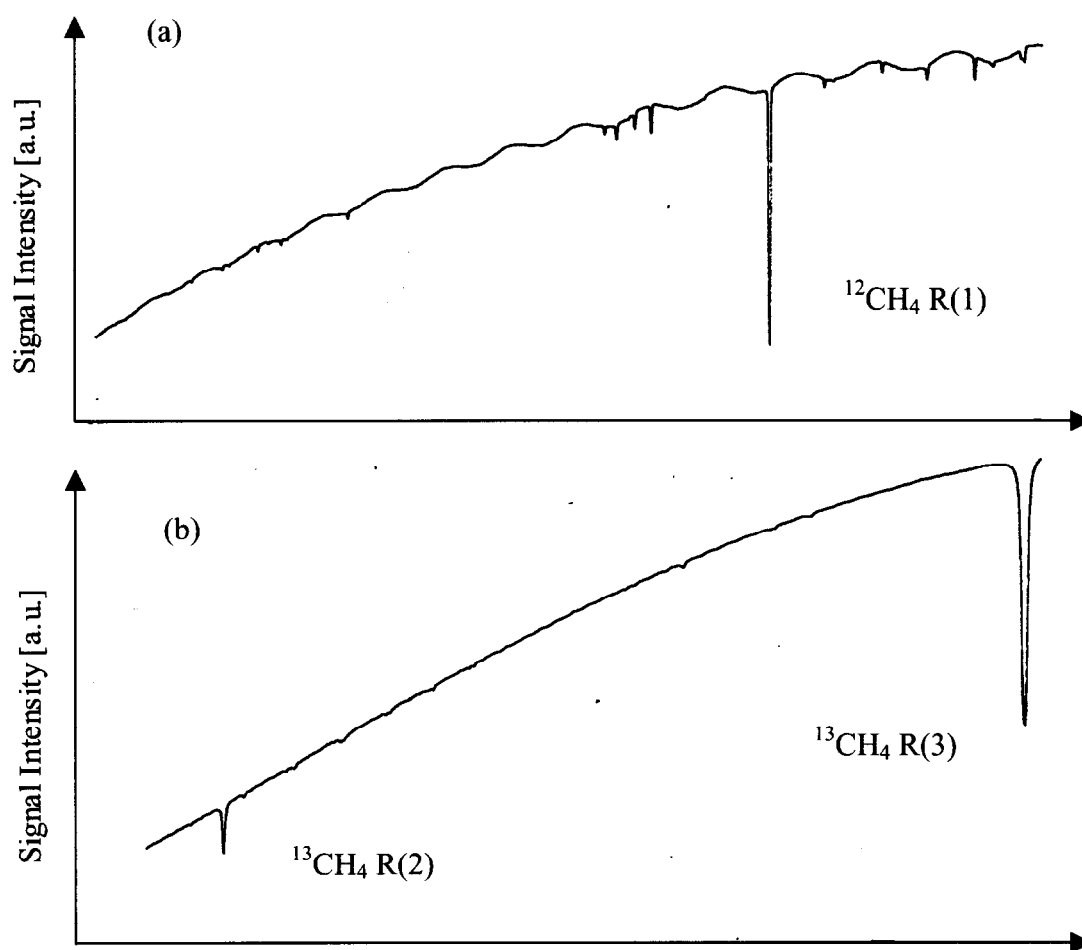


Fig. 2.4.12 : DFB-laser spectra of (a) natural-abundance methane
and (b) $^{13}\text{CH}_4$ about 1660 nm

(a) Pressure : 0.63 hPa, Pathlength : 26 m

(b) Pressure : 133 hPa, Pathlength : 60 mm

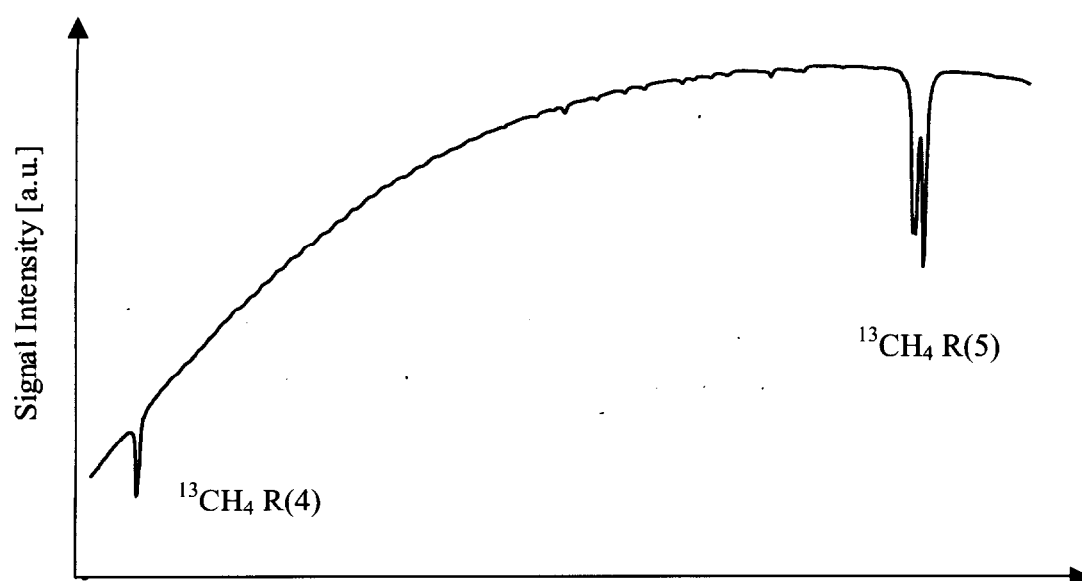


Fig. 2.4.13 : DFB-laser spectra of $^{13}\text{CH}_4$ about 1654.5 nm

Pressure : 133 hPa, Pathlength : 60 mm

Table 2.4.2 : Sample data of FT-IR spectra for Fig. 2.4.14 - 17

Sample	Pressure [hPa]	Pathlength	Line color
$^{13}\text{CH}_4$	84	158 mm	
natural-abundance methane	27	100 m	
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	100	154 mm	

Table 2.4.3 : Sample data of FT-IR spectra for Fig. 2.4.18 - 21

Sample	Pressure [hPa]	Pathlength	Line color
natural-abundance methane	100	158 mm	
$^{13}\text{CH}_4$	84	158 mm	
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	100	154 mm	

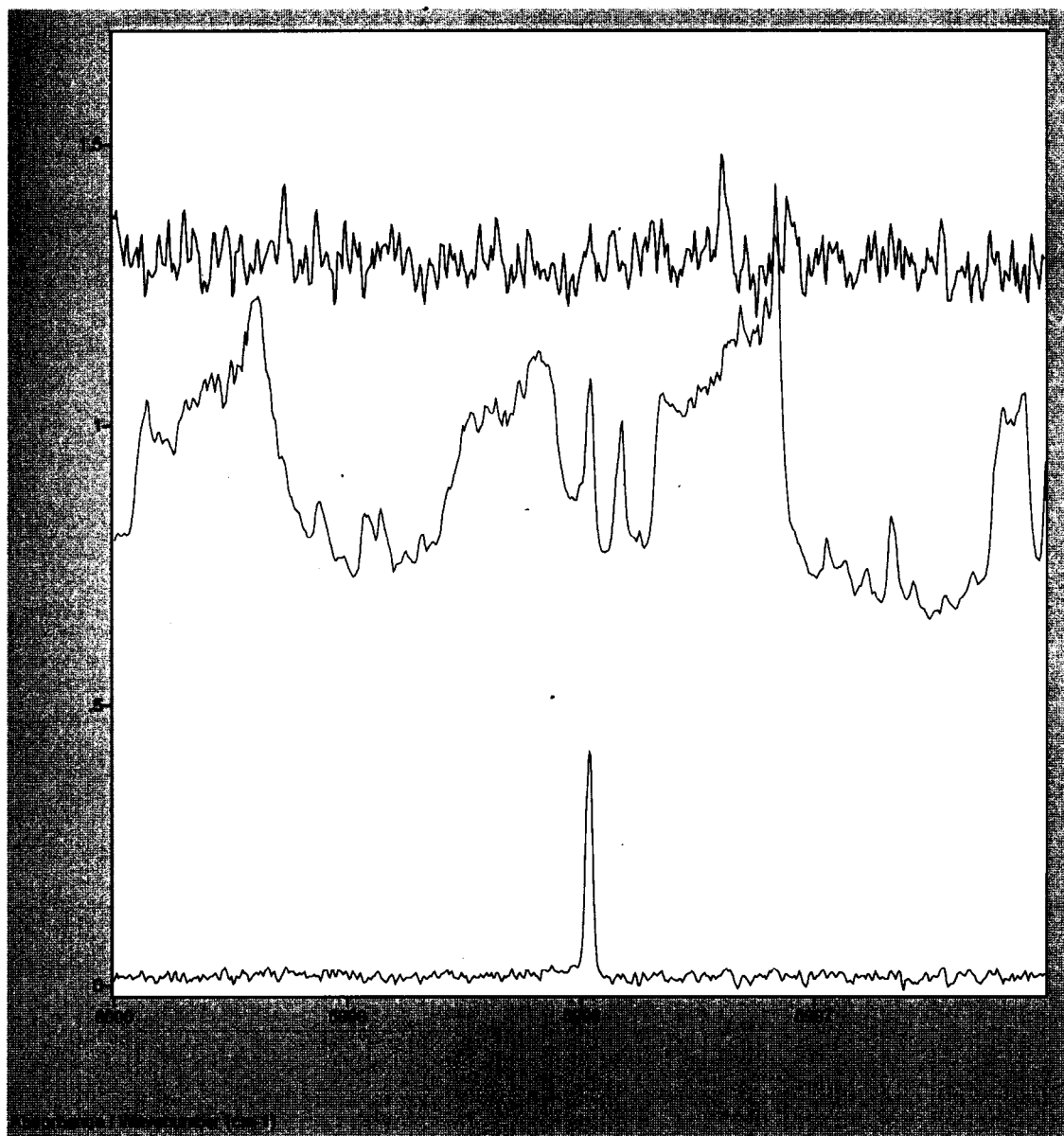


Fig. 2.4.14 : FT-IR Spectra of $^{13}\text{CH}_4$ R(0), natural-abundance methane, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 5997.9 cm^{-1}

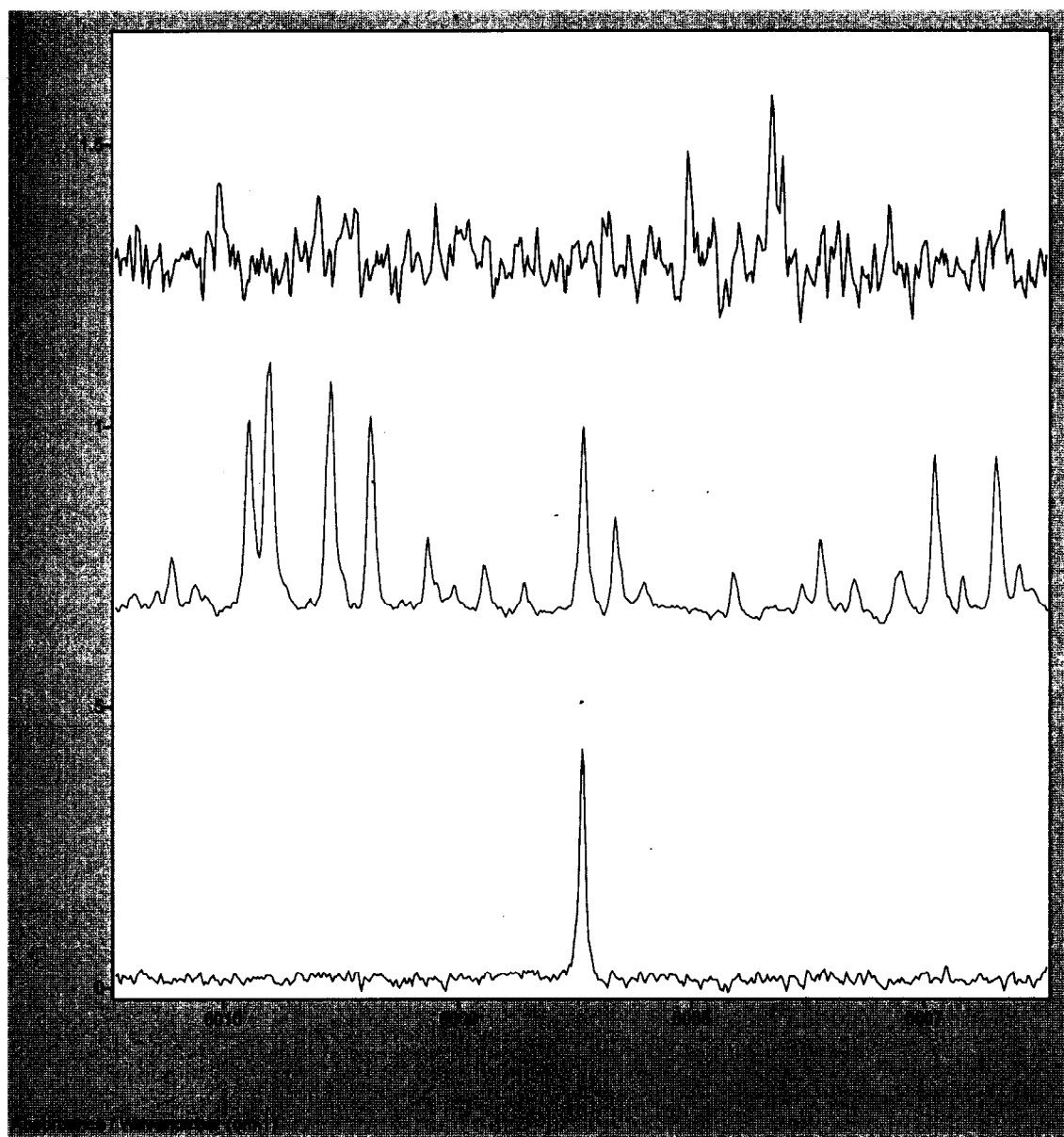


Fig. 2.4.15 : FT-IR Spectra of $^{13}\text{CH}_4$ R(1), natural-abundance methane, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 6008.5 cm^{-1}

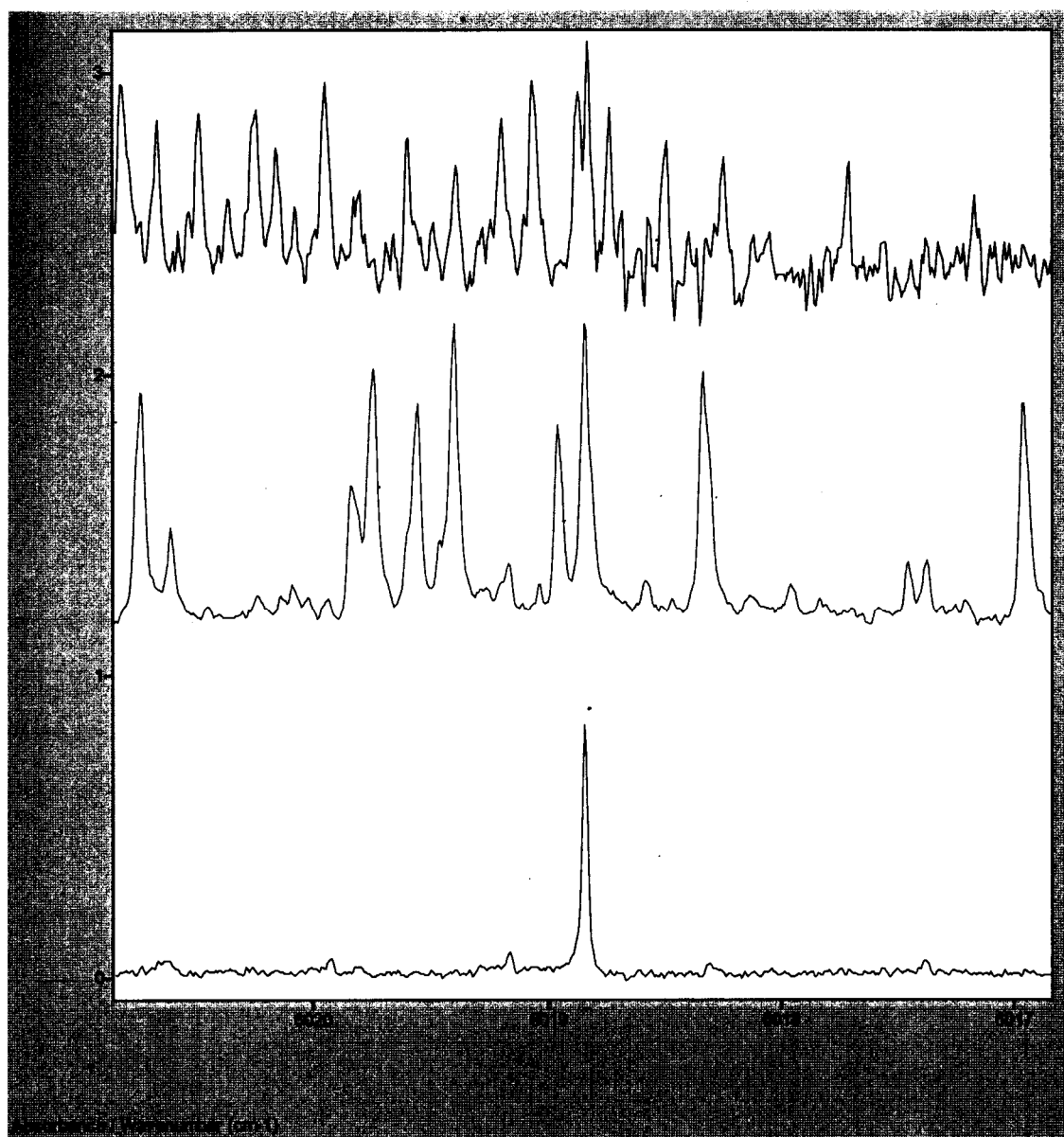


Fig. 2.4.16 : FT-IR Spectra of $^{13}\text{CH}_4$ R(2), natural-abundance methane, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 6018.8 cm^{-1}

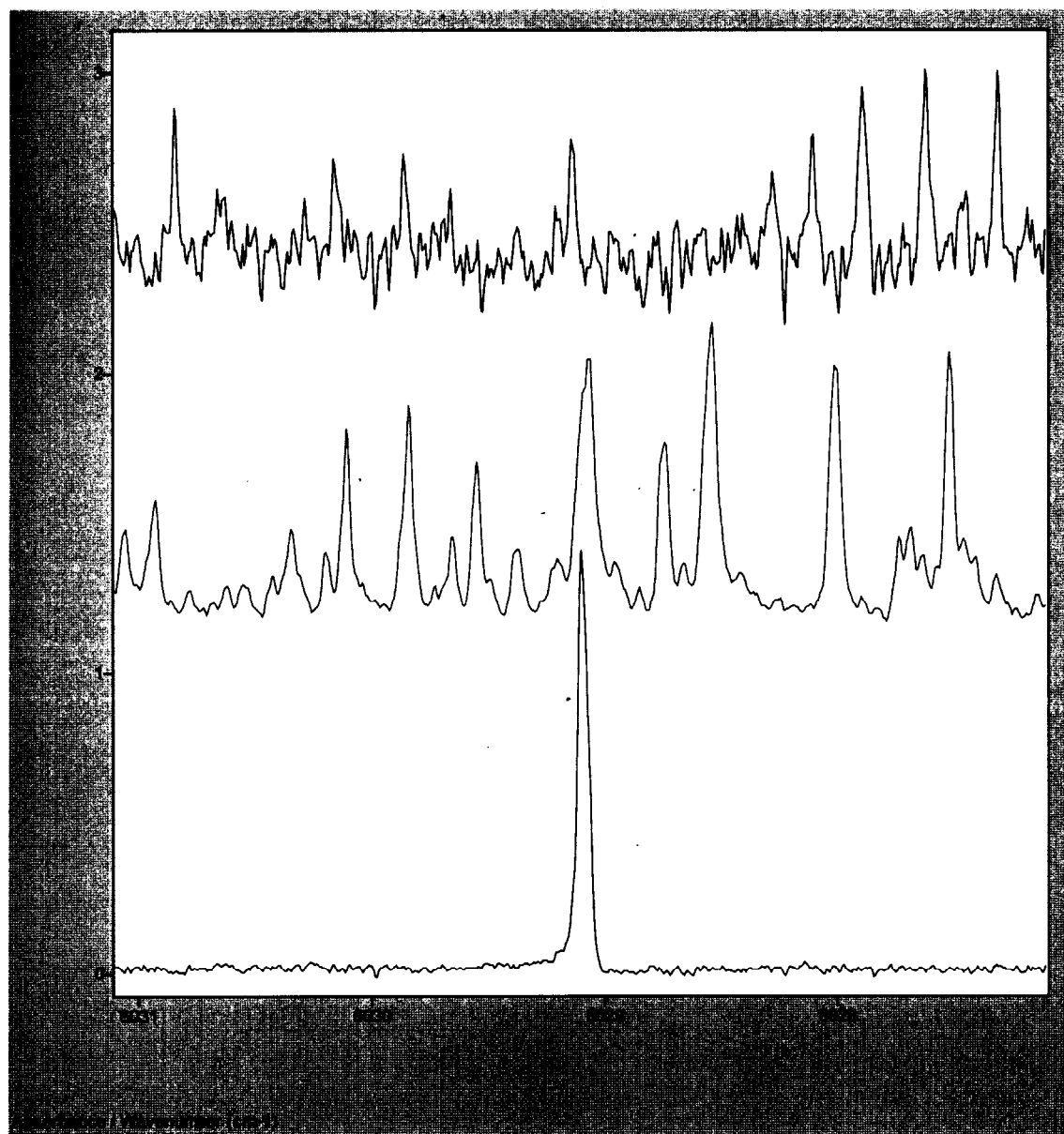


Fig. 2.4.17 : FT-IR Spectra of $^{13}\text{CH}_4$ R(3), natural-abundance methane, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 6029.0 cm^{-1}

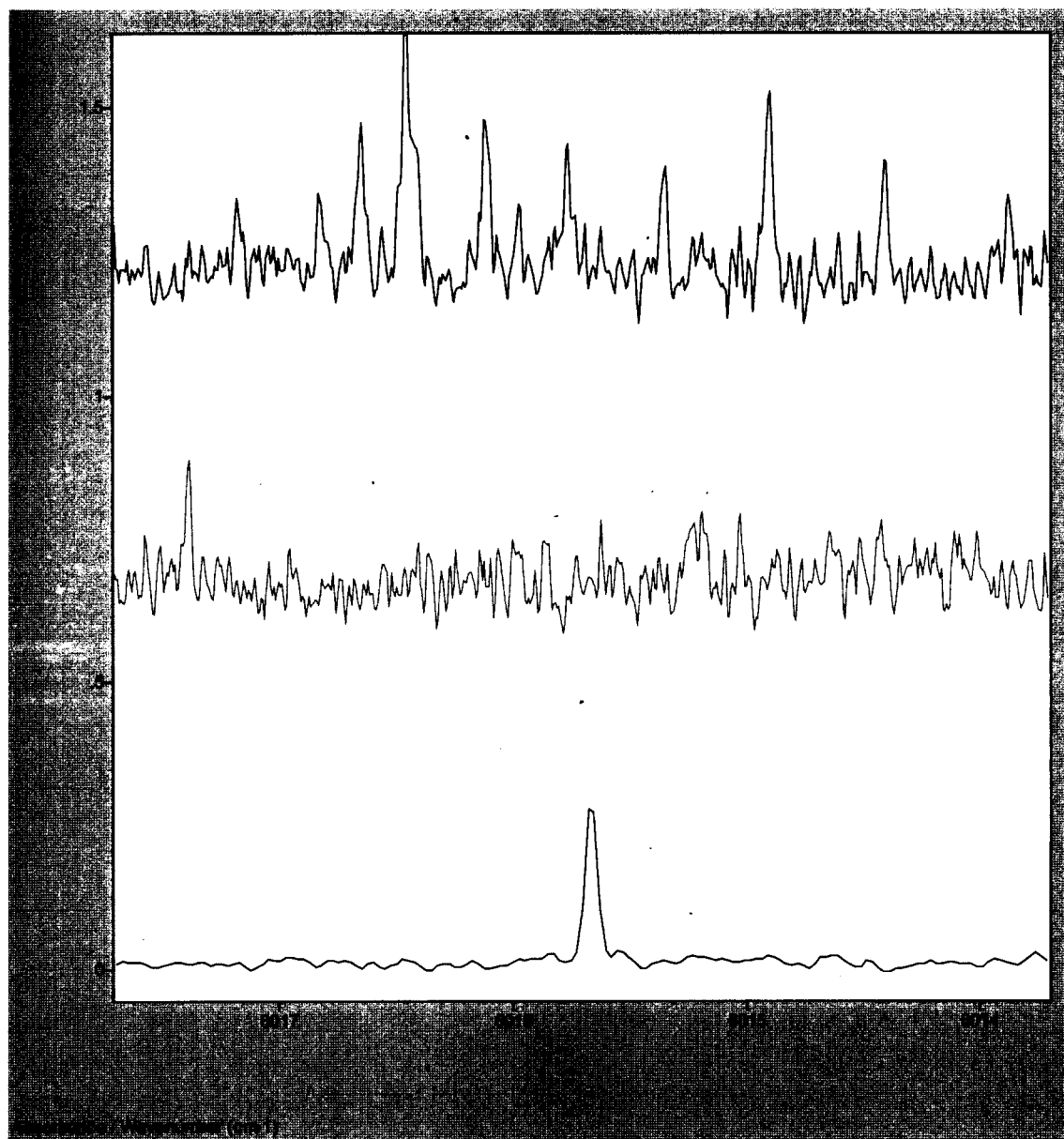


Fig. 2.4.18 : FT-IR Spectra of $^{12}\text{CH}_4$ R(0), $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 6015.7 cm^{-1}

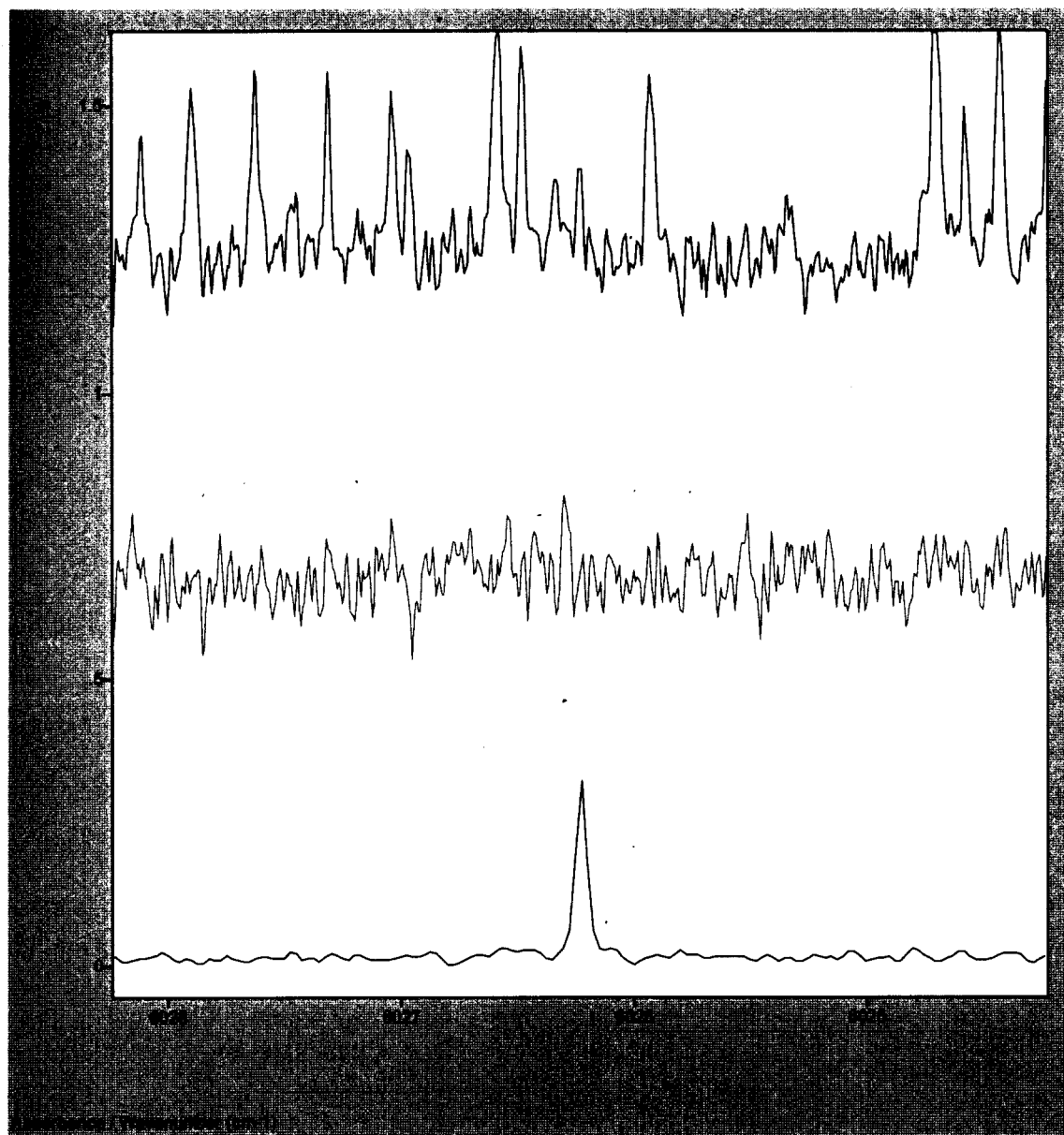


Fig. 2.4.19 : FT-IR Spectra of $^{12}\text{CH}_4$ R(1), $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 6026.2 cm^{-1}

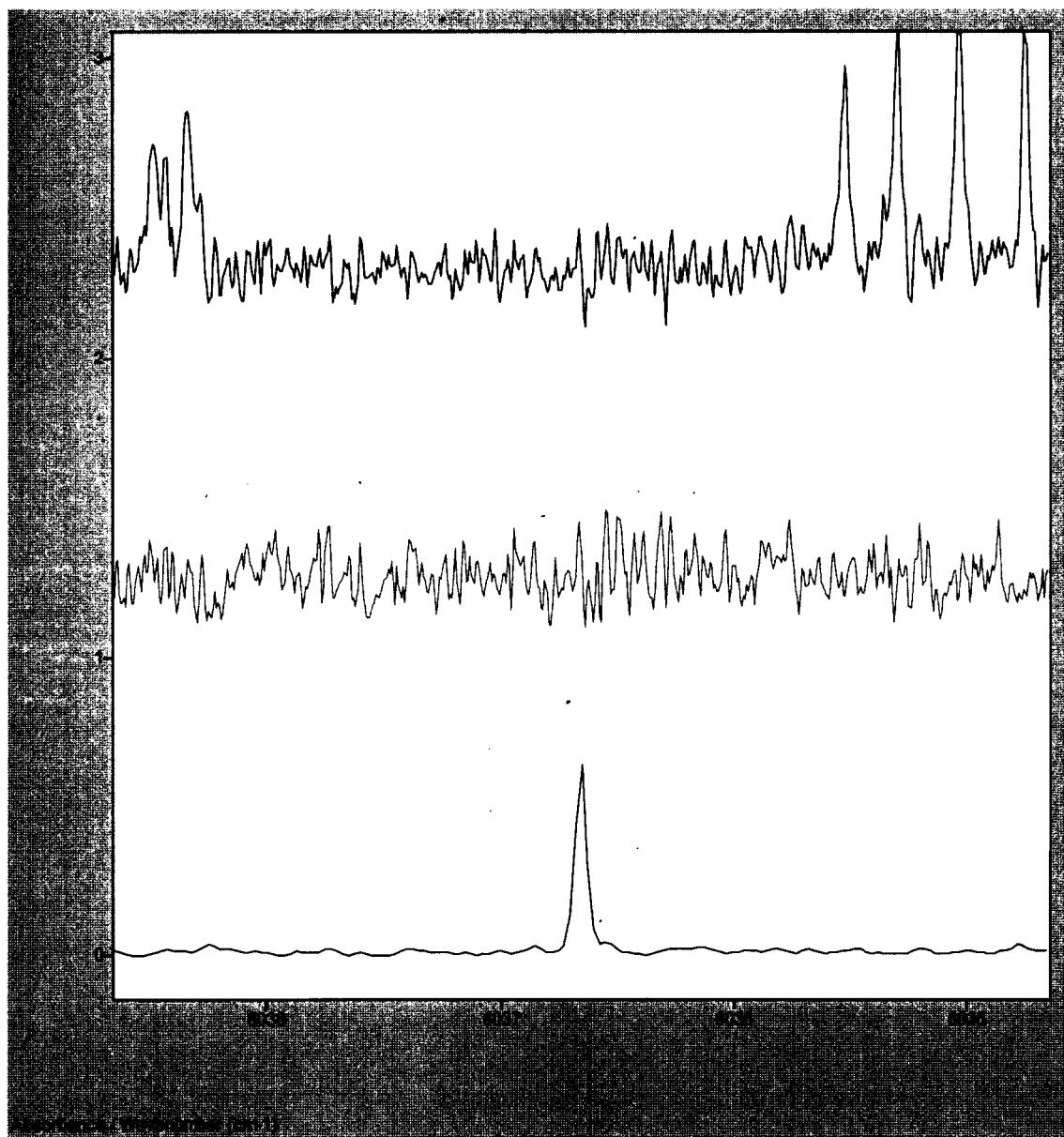


Fig. 2.4.20 : FT-IR Spectra of $^{12}\text{CH}_4$ R(2), $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 6036.6 cm^{-1}

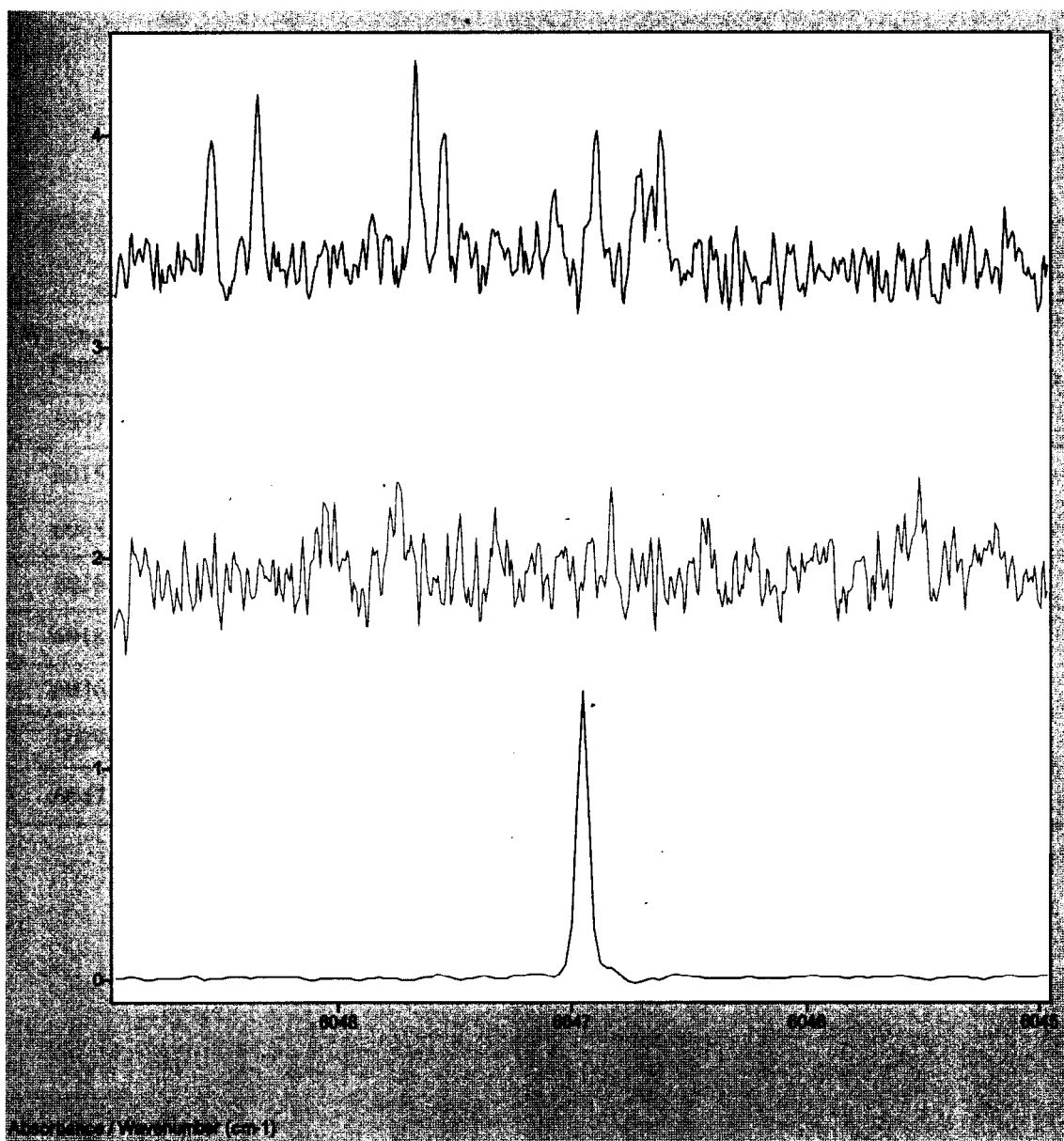


Fig. 2.4.21 : FT-IR Spectra of $^{12}\text{CH}_4$ R(3), $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ at 6047.0 cm^{-1}

Table 2.4.4 : Characteristics of $^{13}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_4$ on low pressure

Wavenumber [cm^{-1}]	Line		Overlap with $^{12}\text{CH}_4$	Overlap with $^{13}\text{CH}_4$	Overlap with $^{12}\text{CH}_3\text{D}$
	$^{12}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$			
5997.9		R(0)	▲	-	▲
6015.7	R(0)		-	×	▲
6008.5		R(1)	●	-	×
6026.2	R(1)		-	×	●
6018.8		R(2)	▲	-	●
6036.6	R(2)		-	×	×
6029.0		R(3)	●	-	▲
6047.0	R(3)		-	×	▲

● : much overlap exist; ▲ : little overlap exist; × : not exist

2.5 $^{12}\text{CH}_3\text{D} \cdot ^{12}\text{CH}_4$ 吸収線の選択

Fig. 2.5.1 に低圧での天然存在度のメタンと $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の FT-IR スペクトルを示す。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の存在度は 0.06% であるため、 $^{13}\text{CH}_4$ の吸収線選択の場合よりさらに $^{12}\text{CH}_4$ の吸収線の影響、特に高次モードの吸収線の影響を受けやすくなり、影響の少ない吸収線の選定が不可欠であるが、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の存在度からすると事実上、 $^{12}\text{CH}_4$ 吸収線の影響は避けられないと考えるべきである。

$^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の分子は CH_4 の分子に比べて対称性が崩れているため、 CH_4 に比べ $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線は非常に多くの吸収線に分かれている (Fig. 2.2.6)。よって、選択に先立ち $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ のレーザーによる分光を実施した。分光には外部共振器型半導体レーザー (External Cavity Diode Laser: ECDL) を構築し、スペクトルを取得した。これは従来、DFB 単一モード半導体レーザーにより波長掃引を行いスペクトルを取得していたが、掃引幅が数 nm 程度であり、非常に多数の DFB 半導体レーザーが必要となるため、1 システムのレーザーで同等のスペクトルを得るためである。構造その他は第4章で述べるため、ここでは省略する。取得した $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ のスペクトルの 1 例を付録 Fig. A.1~Fig. A.12 に示す。従来、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $2\nu_4$ バンドの研究はいくつかなされている[2.17, 2.18]が、このように広範囲にしかも詳細に単一モードレーザーにより取得されたスペクトルの報告は今のところなく、吸収線の帰属等を行うことで対称コマ分子の研究が進むと考えられるが別の機会に行うことにする。

はじめに、 $^{12}\text{CH}_4 / ^{13}\text{CH}_4$ の測定に選択した $2\nu_3$ $\text{R}(2)$ 線に温度の影響が似ている吸収線を考える。この場合、下位準位のエネルギーと回転の量子数 J より該当する $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線は $2\nu_4$ $\text{R}_0(2)$ 線である[2.17, 2.18]。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ $\text{R}_0(2)$ 線を使用することができれば $^{12}\text{CH}_4$ $\text{R}(2)$ 線の光源を共通化でき、光学系、計測系共に簡略化が可能となる。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ $\text{R}_0(2)$ 線付近の ECDL によるスペクトルを Fig. 2.5.2 に示す。この付近の波長ではレーザー光源として安定しており、この ECDL を用いて、十分アイソトポマー分析が可能と考えられる。しかし、この吸収線に ECDL の発振波長を安定化させて予備的な計測を実施したが、取得した I_{2f} 信号は安定していなかった。そこで、さらに DFB 半導体レーザーにより取得した天然存在度のメタンと $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ $\text{R}_0(2)$ 線付近の I_{2f} 信号スペクトルを Fig. 2.5.3 に示す。図中、メタンのスペクトルでは $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ $\text{R}_0(2)$ 線のところで信号が凹んでいる。よって、この吸収線では周囲の $^{12}\text{CH}_4$ の高次モードの吸収線の強度の方が相対的に強いことになる。この吸収線においても測定は可能であるが、高次モードの温度依存性等を考慮して補正等が必要になると考えられる。

そこで、もう一度 FT-IR にてメタンと $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の両スペクトルを取得した。さらに、メタンに $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ を少量混合した調整ガスを2種類、調整し併せて FT-IR スペクトルを取得した。2種類の調整ガスは Table 2.5.1 のとおりでメタン 80 hPa (60 Torr) に $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 0.4 hPa (0.3 Torr) を混合したものと、メタン 80 hPa (60 Torr) に $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 0.2 hPa (0.15 Torr) を混合したものである。これらはそれぞれ天然存在度の8倍、4倍の $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 濃度になるようにしたものである。このようにすることで微小な $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線を区別しやすくしたものである。このうち測定に用いることができそうな候補を8本選択した。この結果を、Fig. 2.5.4～ Fig. 2.5.11 に示す。このうち、特に測定に向いているのは 6108.52 cm^{-1} の吸収線であり、次に 6022.63 cm^{-1} 、 6007.65 cm^{-1} の順であると結論された。以上の測定から得られたデータを Table 2.5.2 にまとめた。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の 6108.52 cm^{-1} の吸収線は、帰属の結果、 $^{\text{R}}\text{R}_6(7)$ 線であった[2.17, 2.18]。この吸収線付近の DFB 半導体レーザーによるスペクトルを Fig. 2.5.12、Fig. 2.5.13 に示す。FT-IR スペクトルでは明確でなかった $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ $^{\text{R}}\text{R}_6(7)$ 線が明確に観測されている。

この吸収線と温度の依存性の近い $^{12}\text{CH}_4$ の吸収線は、 $\text{R}(6)$ 、 $\text{R}(7)$ 線である。このうち、 $\text{R}(6)$ 線は低圧の Doppler 広がりでは微細構造により分裂していて、6本の要素線のうち3本ずつが一塊になり、その一塊の中でも構造が観測されており、この配置では測定に向いていない(参考 Fig. 2.5.14)。 $\text{R}(7)$ 線も微細構造により分裂しているが、6本の成分線のうち4本が緩く重なり合い、2本がほとんど重なっている。このほとんど重なった2本の成分線であれば測定が可能である(参考 Fig. 2.5.15)。

よって、アイソトポマー存在度を考慮すると低圧での測定には $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $2\nu_4$ $^{\text{R}}\text{R}_6(7)$ 線と $^{12}\text{CH}_4$ の $2\nu_3$ $\text{R}(7)$ 線の吸収線対が最適といえる。その波長は

$$^{12}\text{CH}_3\text{D} : 1637.1\text{ nm}$$

$$^{12}\text{CH}_4 : 1642.9\text{ nm}$$

である[2.19]。

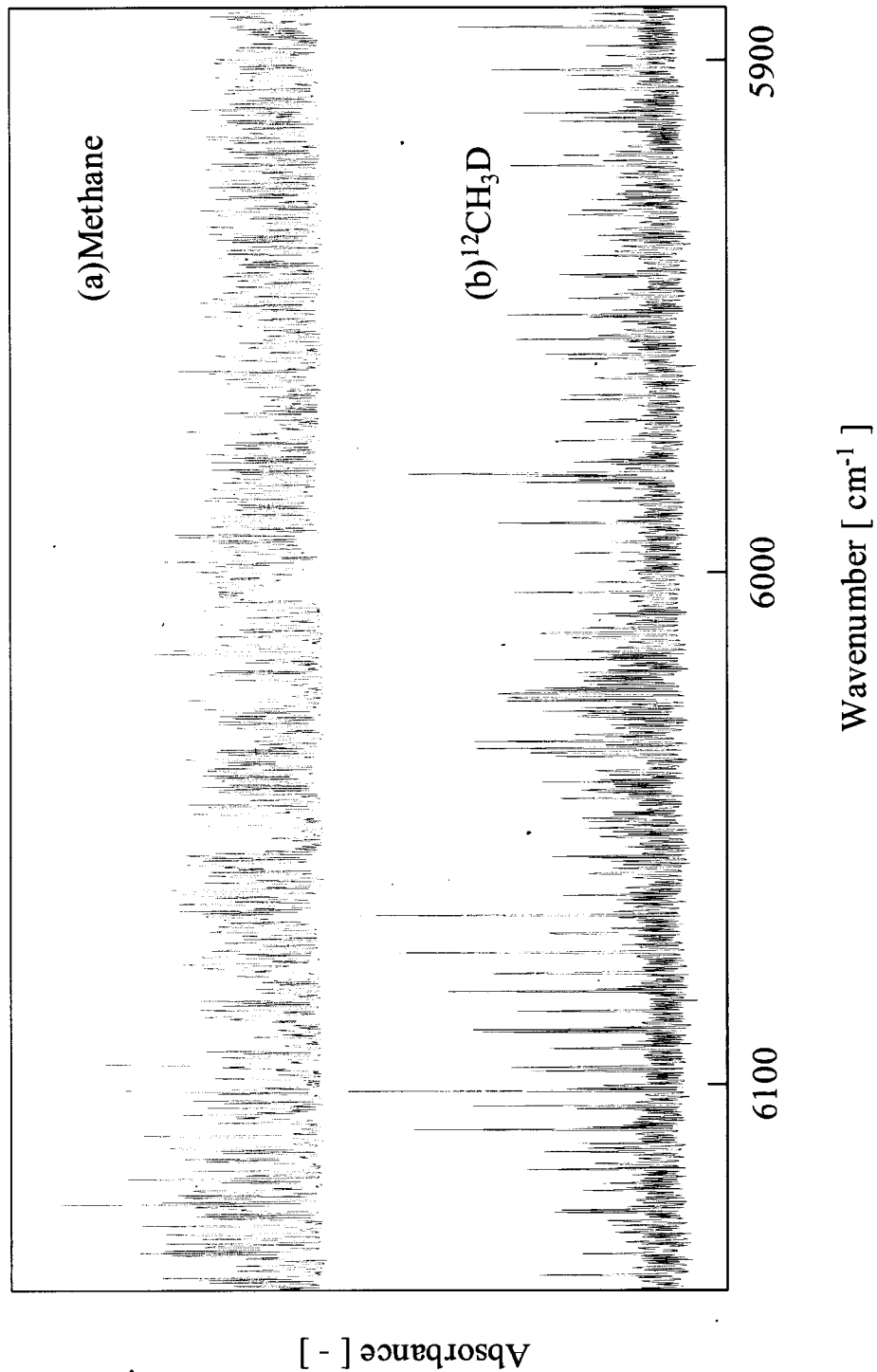


Fig. 2.5.1 : FT-IR spectra of (a) natural-abundance methane and (b) $^{12}\text{CH}_3\text{D}$

(a) Pressure : 80 hPa, Pathlength : 100m

(b) Pressure : 100 hPa, Pathlength : 154mm

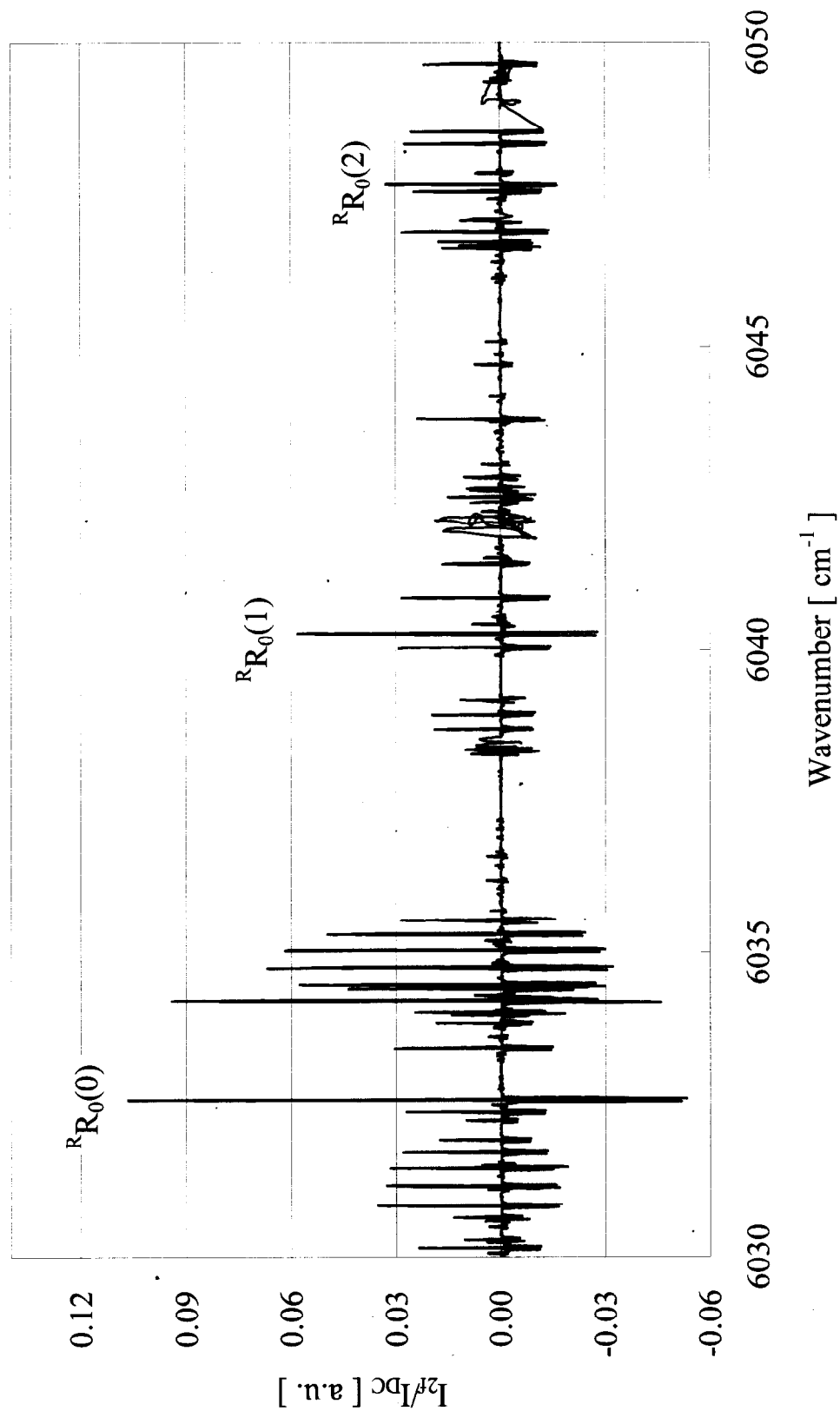


Fig. 2.5.2 : ECDL-laser spectra $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about $^{\text{R}}\text{R}_0(2)$.

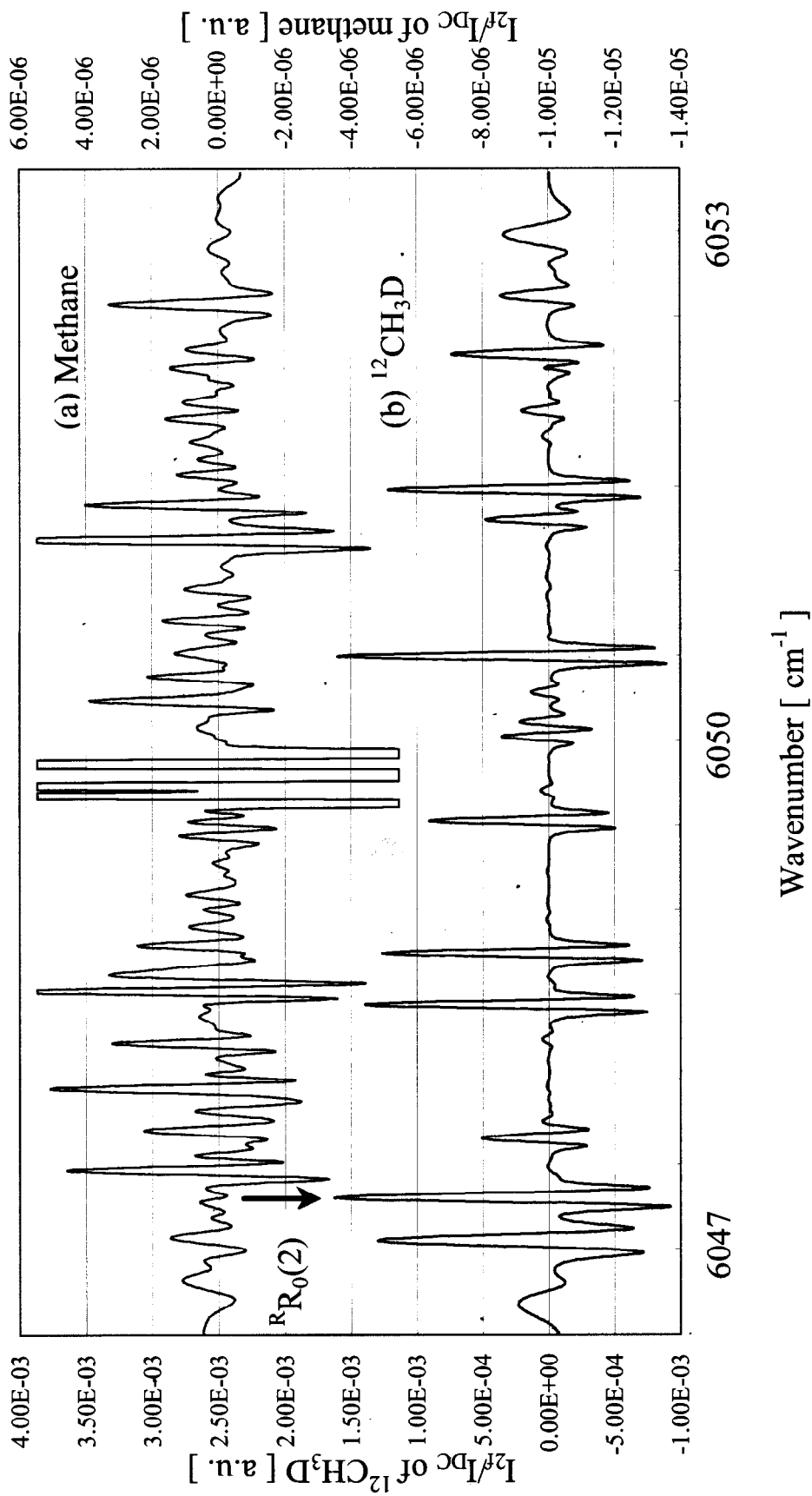


Fig. 2.5.3 : DFB-laser spectra of (a) natural-abundance methane and (b) $^{12}\text{CH}_3\text{D}$

(a) Pressure : 0.63 hPa, Pathlength : 100 m

(b) Pressure : 63 hPa, Pathlength : 200 mm

Table 2.5.1 : Sample date of FT-IR spectra for CH₃D or/and CH₄

	File	CH ₃ D	CH ₄	Cell	Pathlength	Line color
CH ₃ D	ch3d6015.spc	76 Torr	–	CaF ₂	154 mm	
CH ₄	ch4_l60a.spc	–	60 Torr	White	100 m	
CH ₃ D : 0.15	ch4dl60b.spc	0.3 Torr	60 Torr	White	100 m	
CH ₃ D : 0.3	ch4dl60a.spc	0.15 Torr	60 Torr	White	100 m	

Table 2.5.2 : Absorbance and judgment of possible CH₃D lines.

Wavenumber [cm ⁻¹]	Absorbance CH ₃ D : 76 Torr	Judgment
6116.33	0.162	△
6108.52	0.274	◎
6081.53	0.270	△
6043.79	0.126	△
6023.12	0.191	△
6022.63	0.161	○
6007.65	0.097	○
5973.78	0.137	△

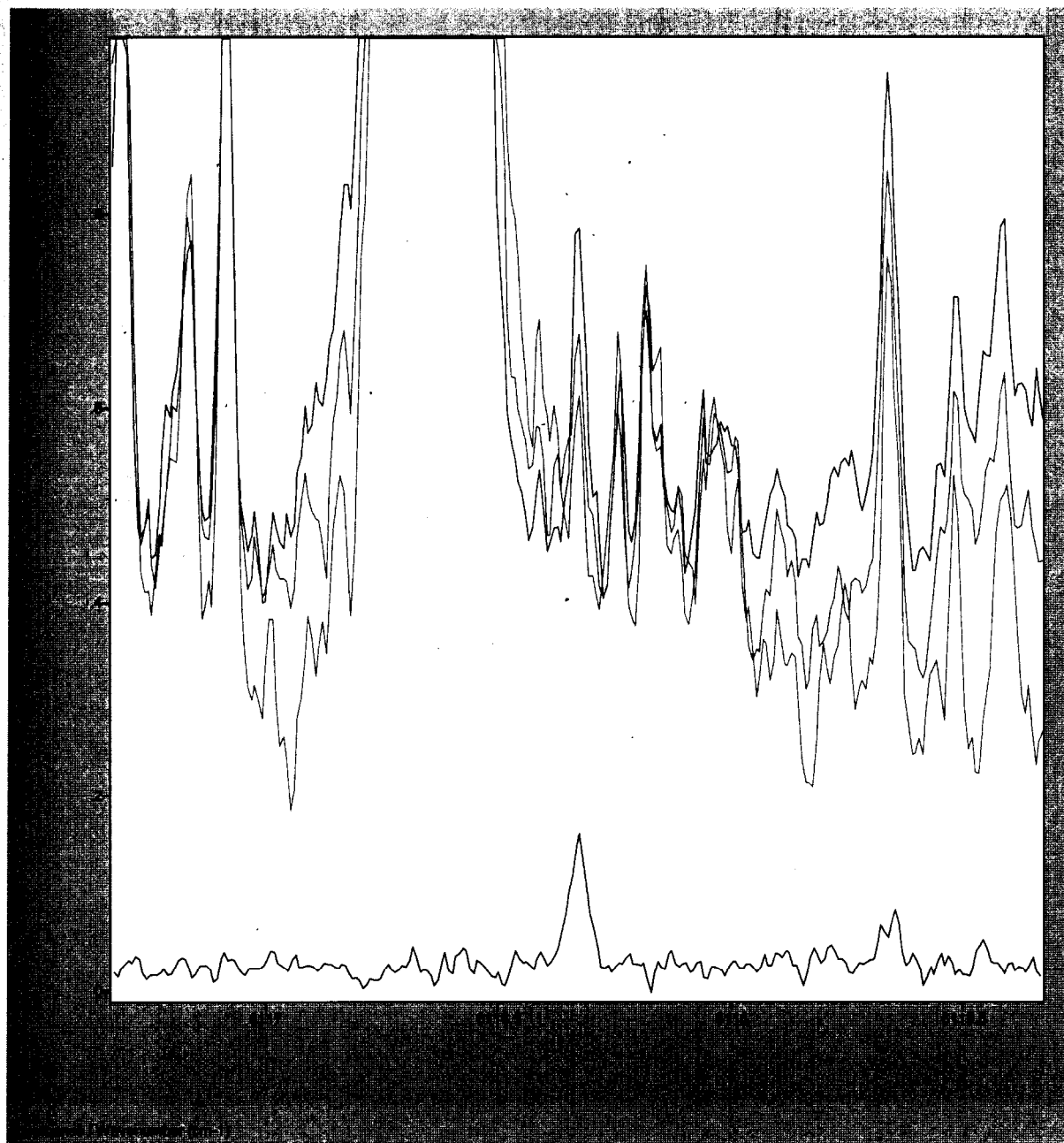


Fig. 2.5.4 : FT-IR Spectra of CH_3D , CH_4 at 6116.33 cm^{-1}

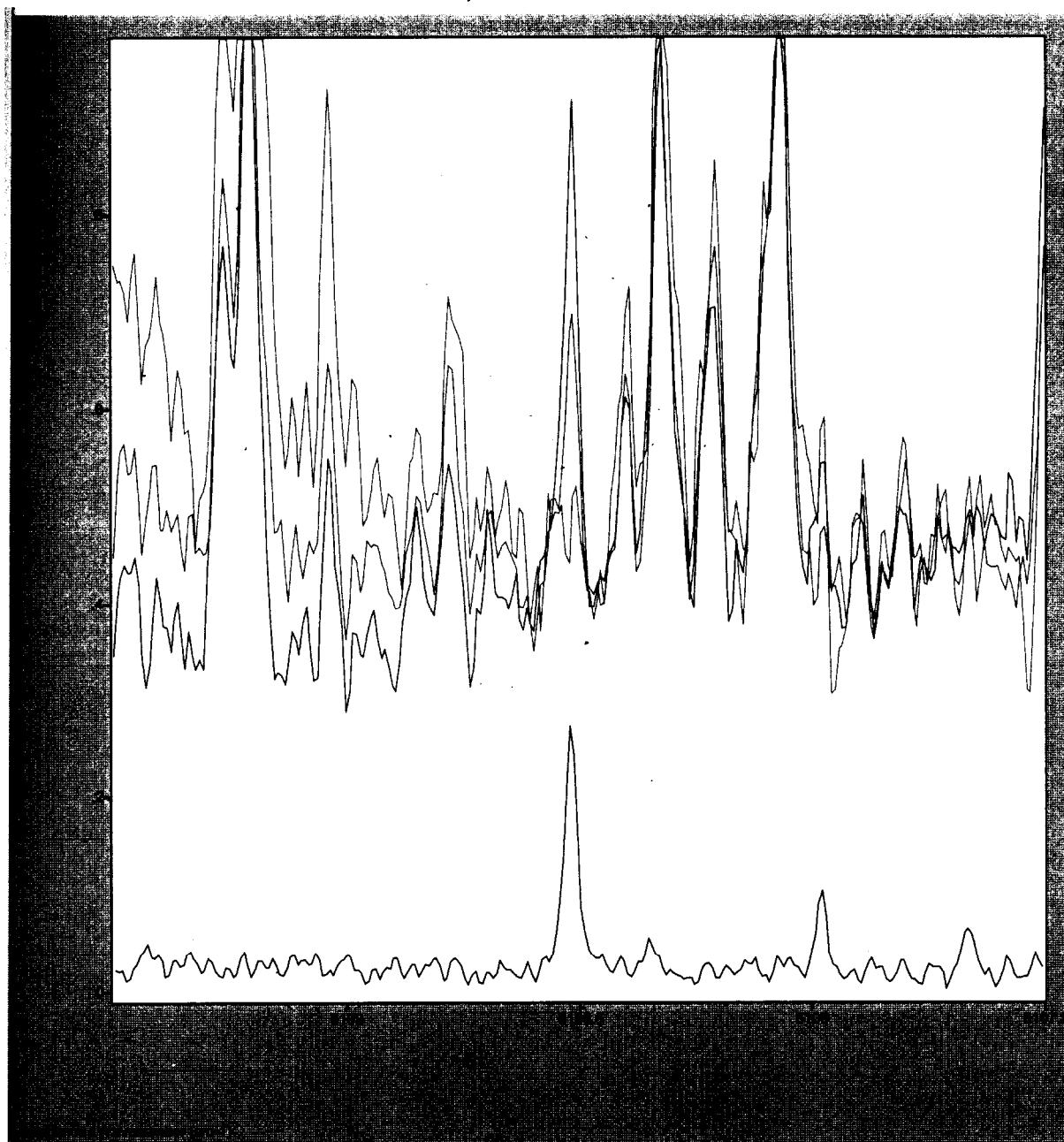


Fig. 2.5.5 : FT-IR Spectra of CH_3D , CH_4 at 6108.52 cm^{-1}

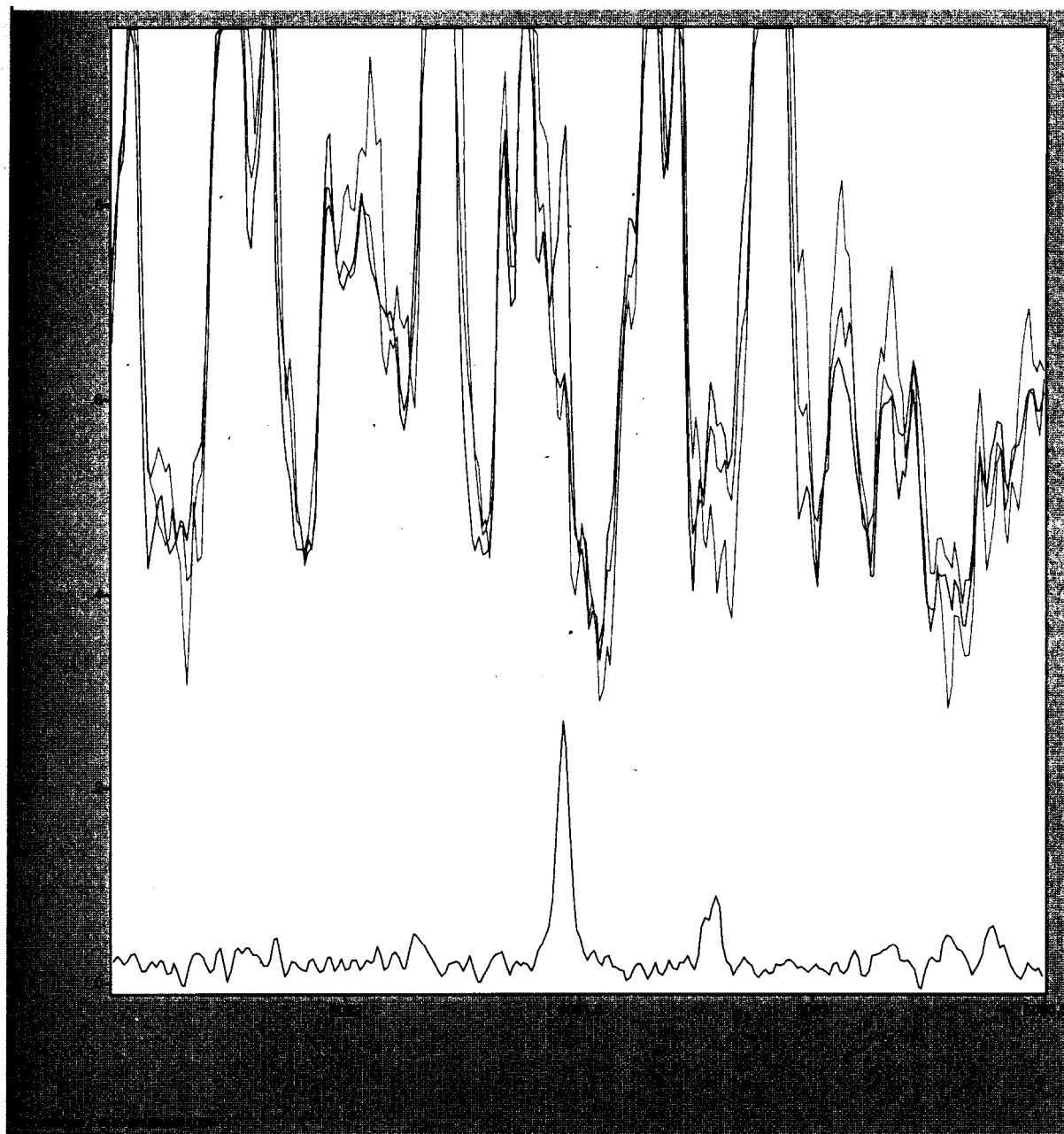


Fig. 2.5.6 : FT-IR Spectra of CH₃D, CH₄ at 6081.53 cm⁻¹

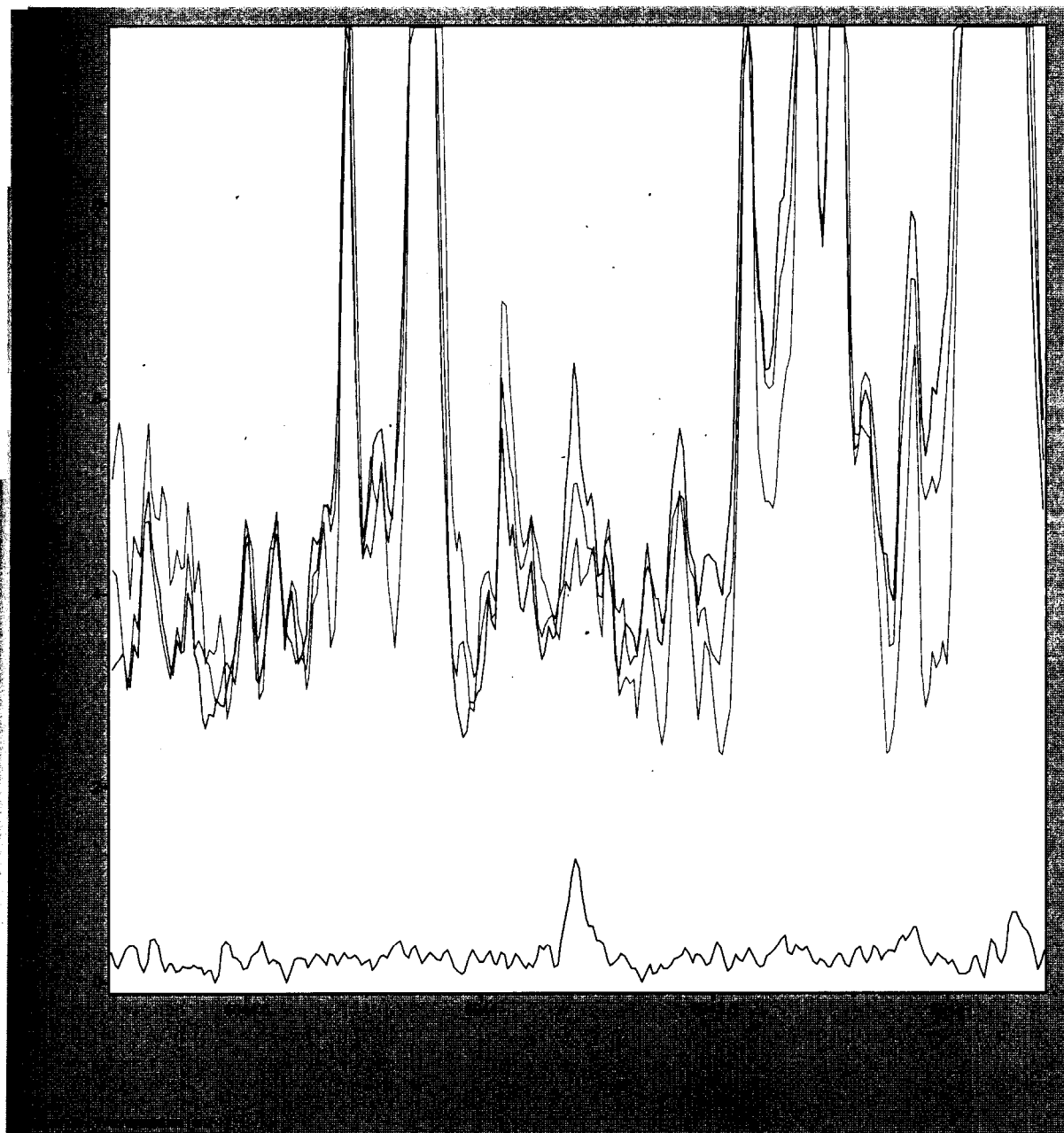


Fig. 2.5.7 : FT-IR Spectra of CH_3D , CH_4 at 6043.79 cm^{-1}

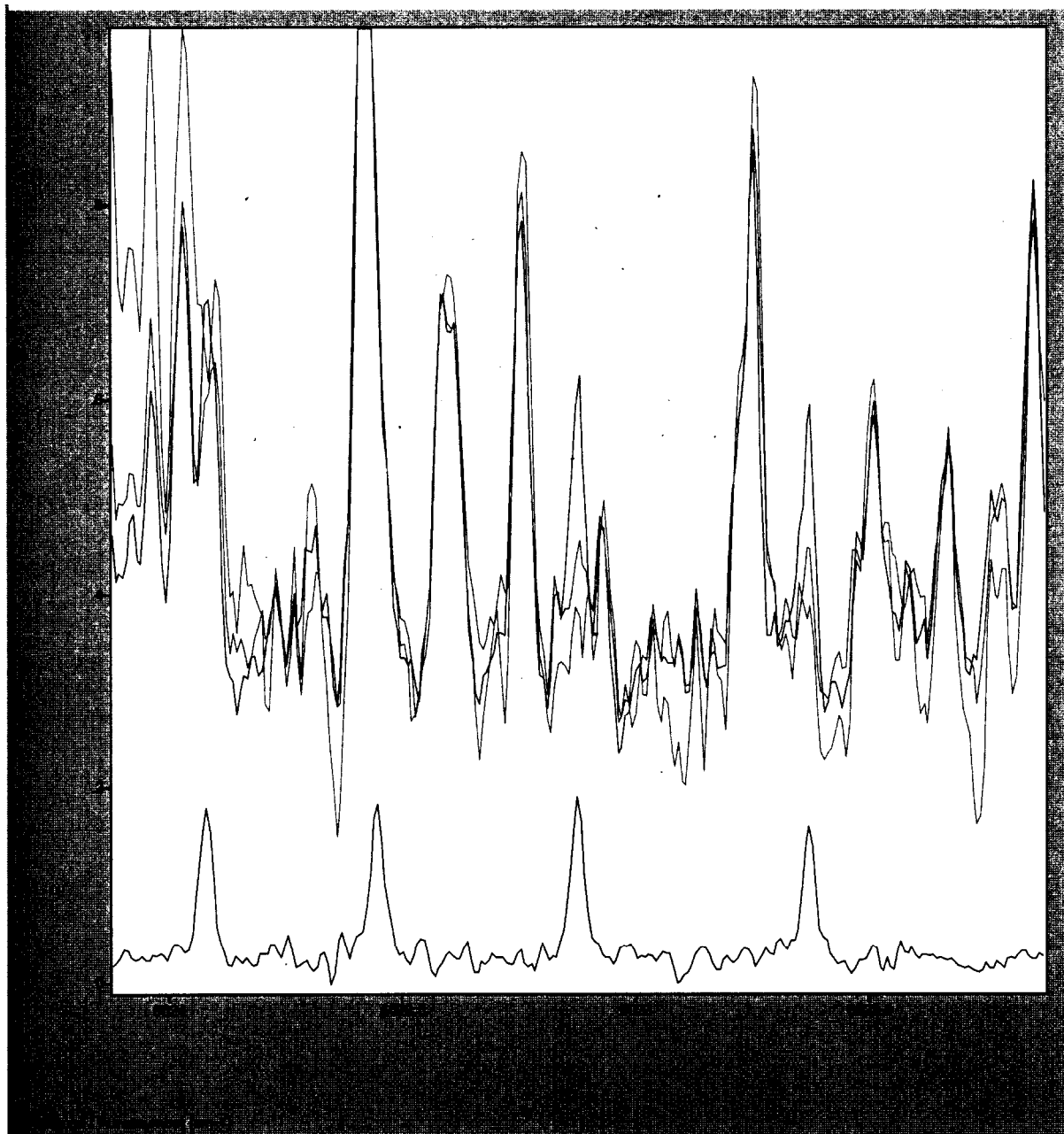


Fig. 2.5.8 FT-IR Spectra of CH_3D , CH_4 at 6023.12 cm^{-1}

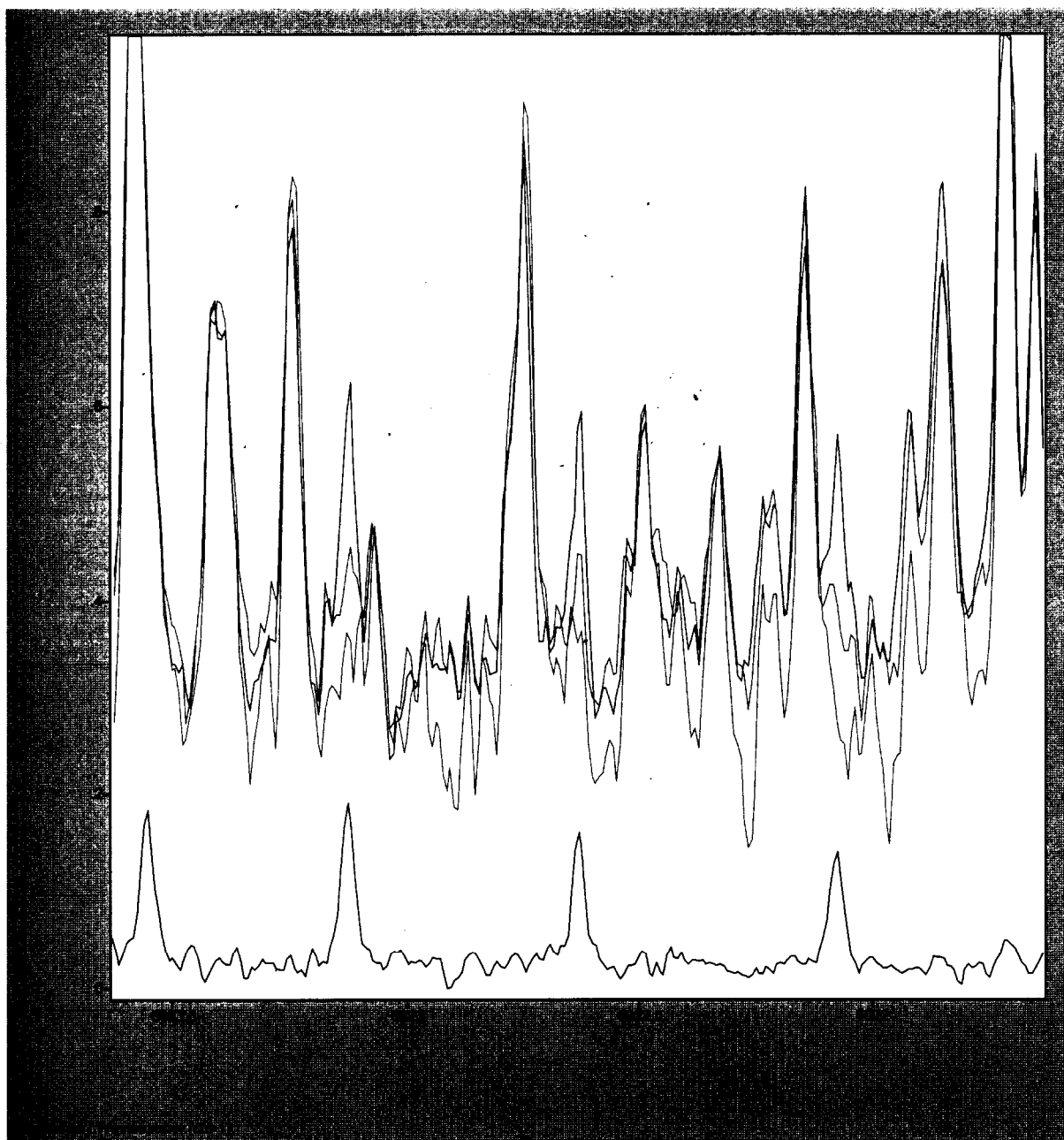


Fig. 2.5.9 : FT-IR Spectra of CH_3D , CH_4 at 6022.63 cm^{-1}

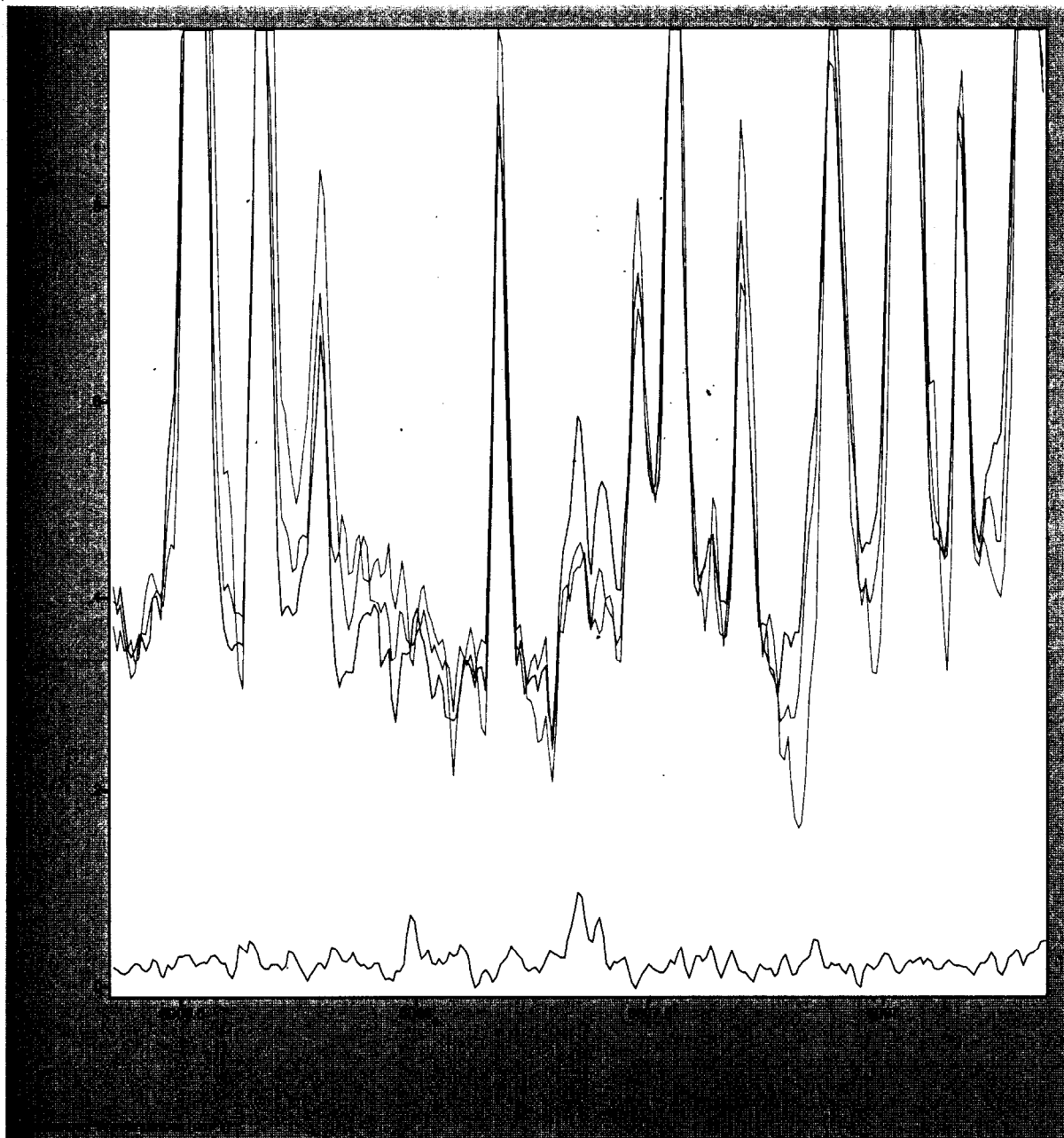


Fig. 2.5.10 : FT-IR Spectra of CH_3D , CH_4 at 6007.65 cm^{-1}

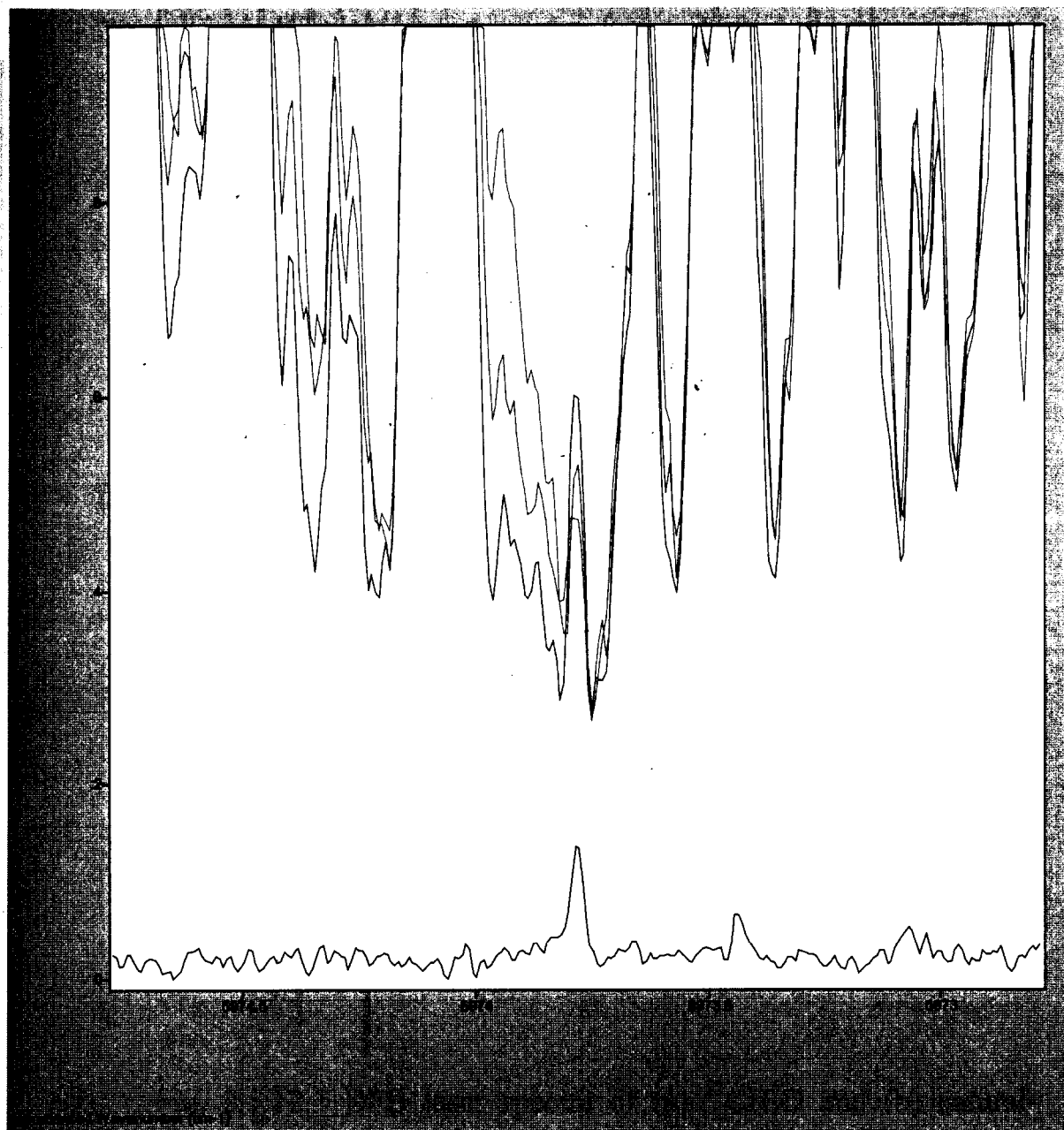


Fig. 2.5.11 : FT-IR Spectra of CH_3D , CH_4 at 5973.78 cm^{-1}

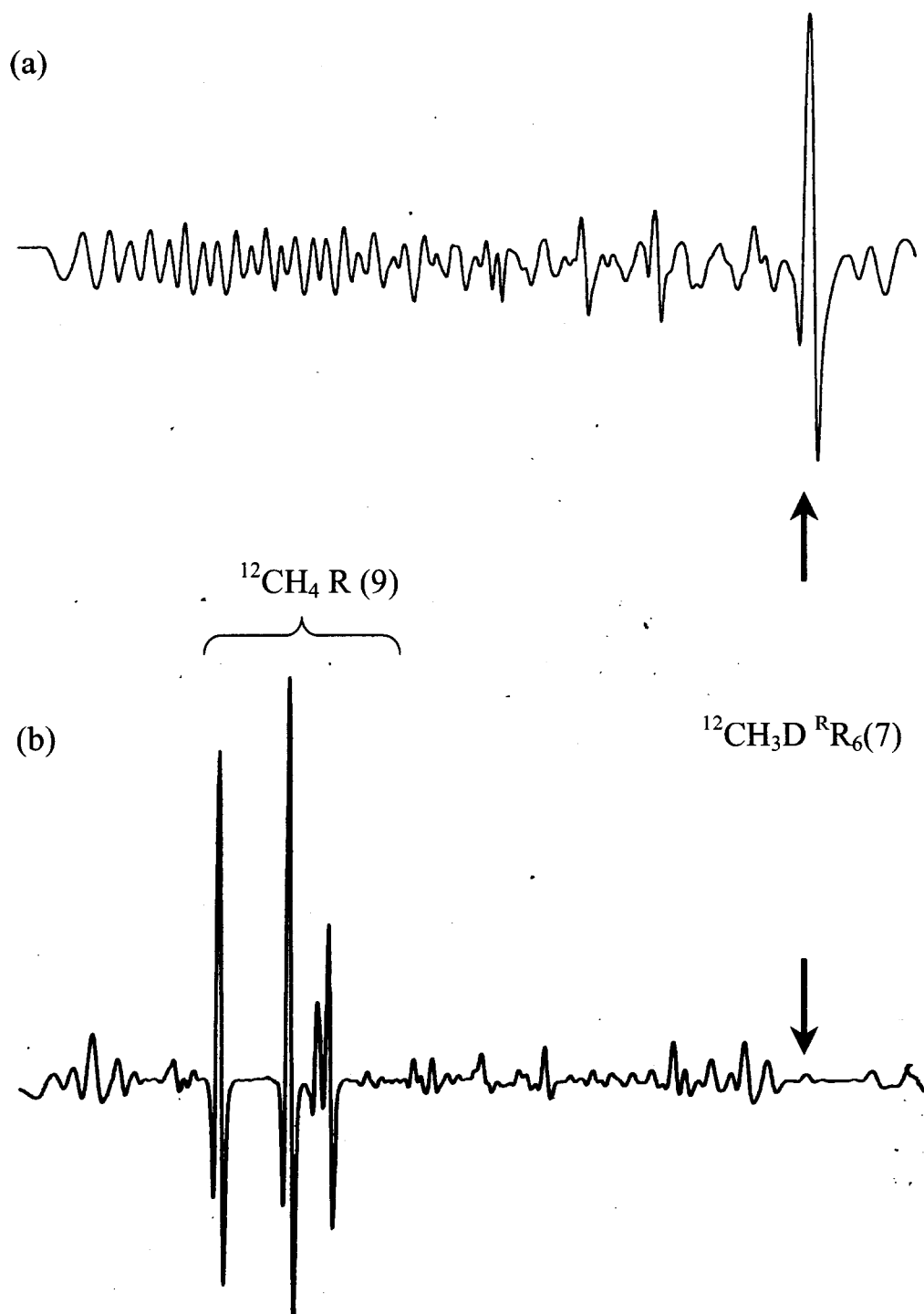


Fig. 2.5.12 : DFB laser spectra of (a) $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ and (b) natural-abundance methane

(a) Pressure : 27 hPa, Pathlength : 30 mm

(b) Pressure : 74 hPa, Pathlength : 100 m

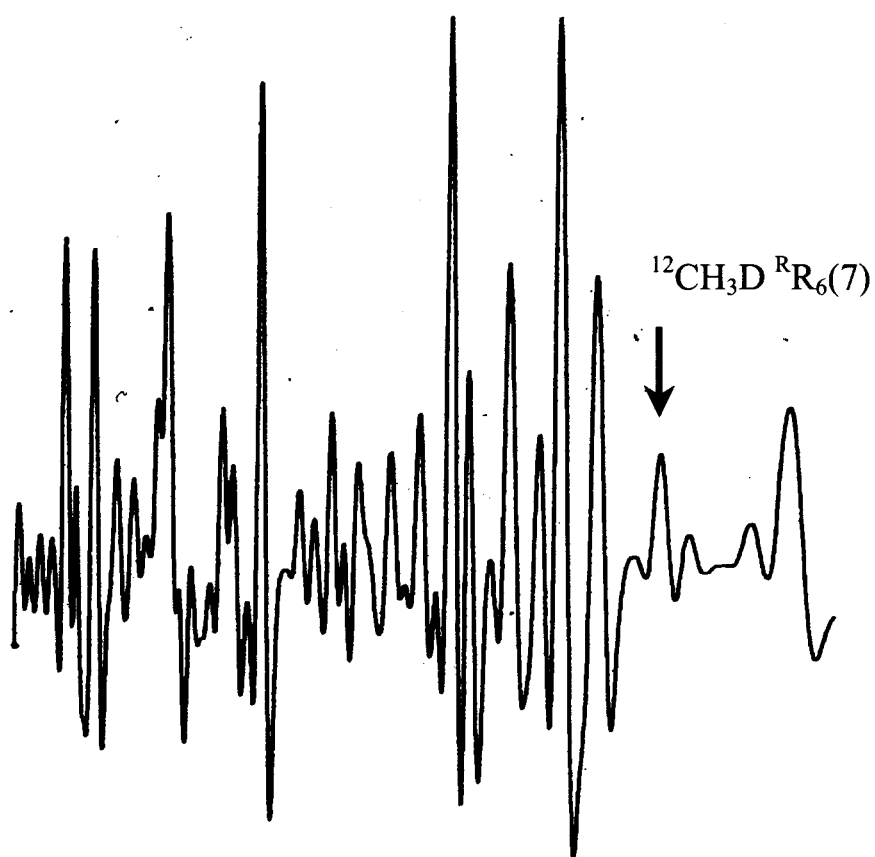


Fig. 2.5.13 : DFB laser spectrum of methane

Expanded of right hand of Fig. 2.5.24 (b)

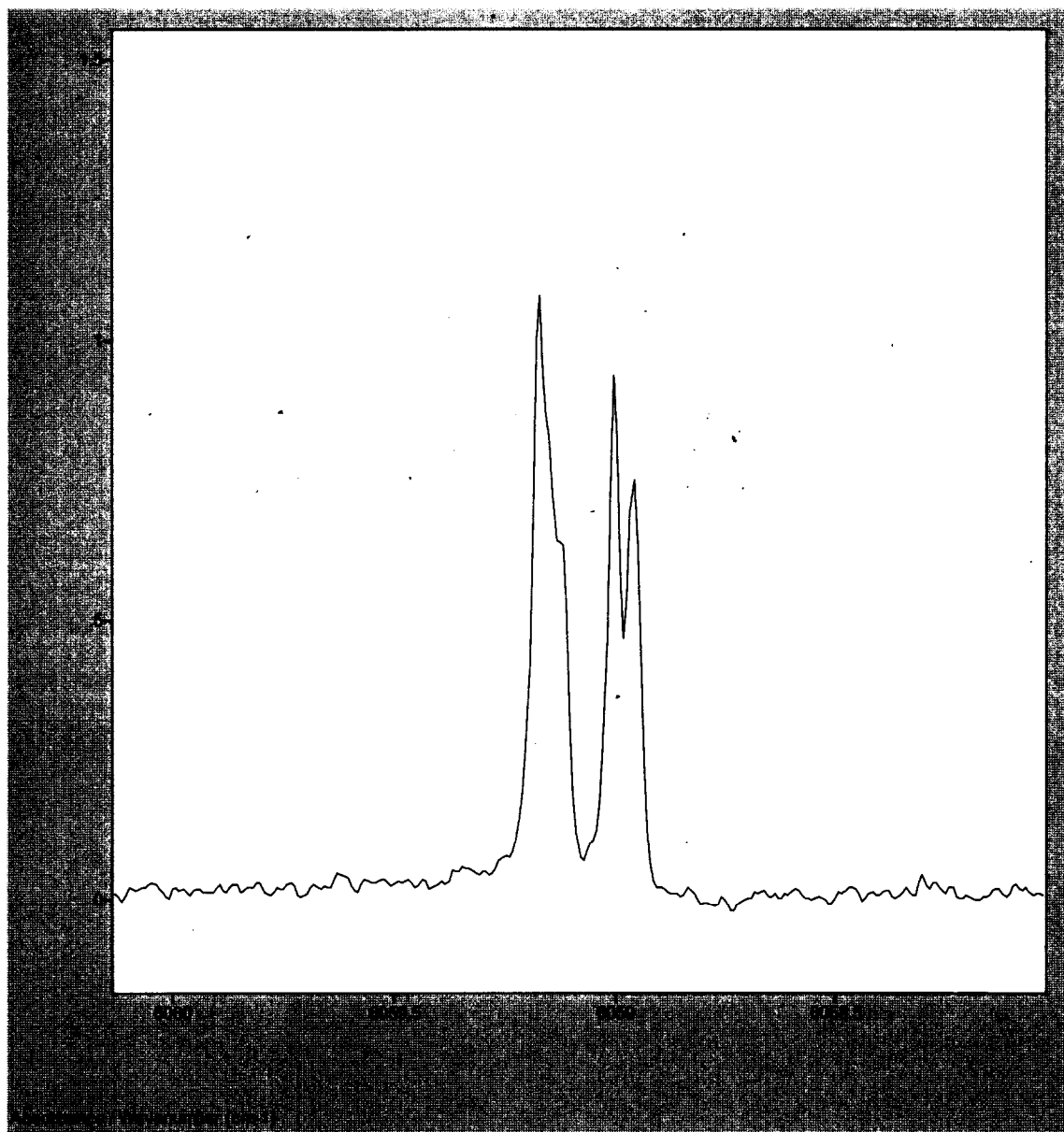


Fig. 2.5.14 : FT-IR spectrum at $^{13}\text{CH}_4$ R(6) line

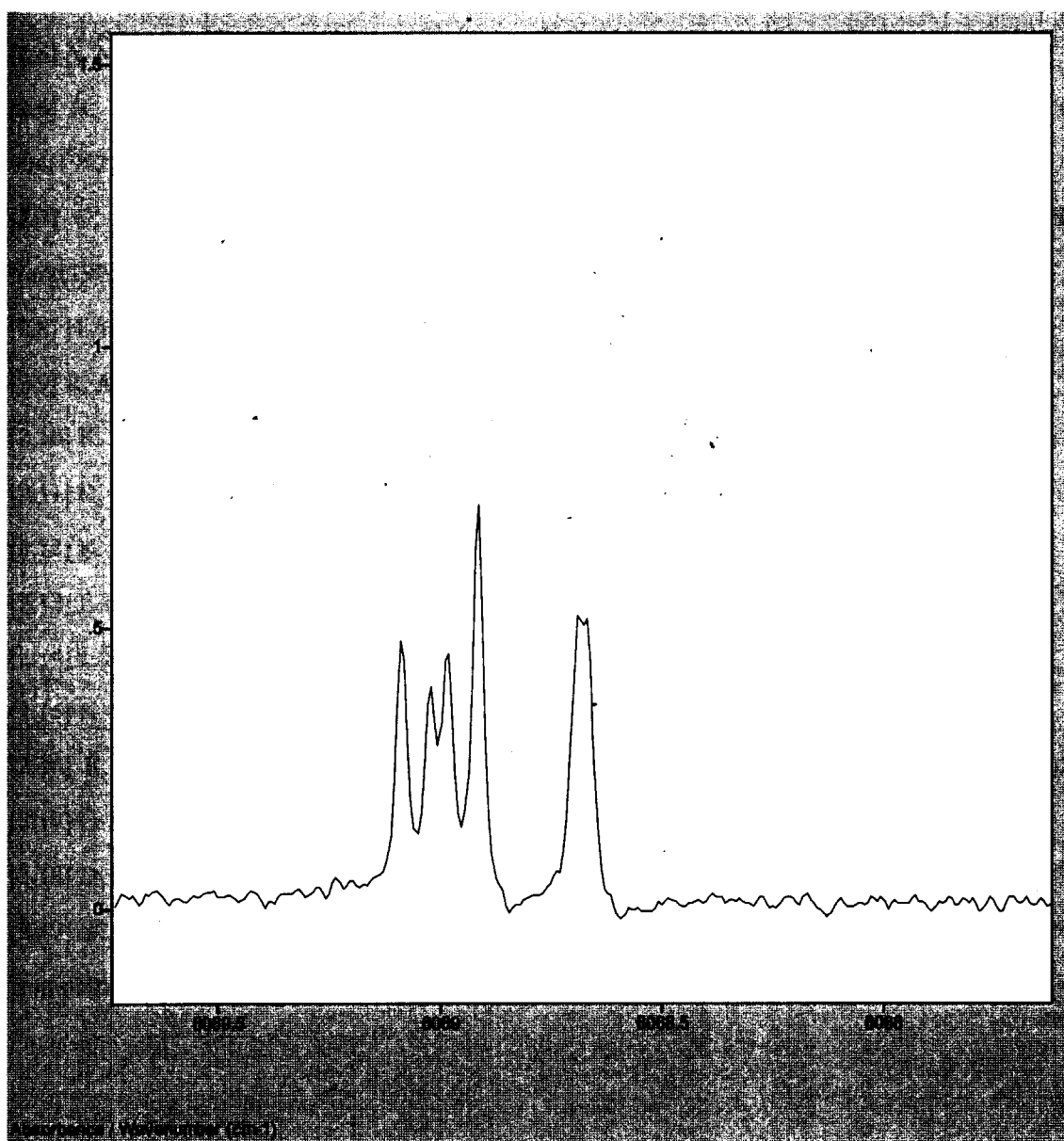


Fig. 2.5.15 : FT-IR spectrum at $^{13}\text{CH}_4$ R(7) line

第2章 引用文献

- [2.1] K. Uehara; Appl. Phys. B **67**, 517(1998).
- [2.2] C. B. Moore; Appl. Opt. **4**, 252 (1965).
- [2.3] R. Koga, M. Kosaka, H. Sano; Opt. Laser Tech., Jun. 1985, p.139 .
- [2.4] K. Chan, h. Ito, H. Inaba; Appl. Phys. B **38**, 11 (1985).
- [2.5] A. Mohebbati, T. A. King; J. Mod. Opt. **35**, 319 (1988).
- [2.6] H. Tai, K. Yamamoto, M. Uchida, S. Osawa, Kiyoji Uehara; IEEE Photo. Tech. Lett. **4**, 804(1992).
- [2.7] C. H. Townes, A. L. Schawlow; “Microwave Spectroscopy”, Dover Publications, New York(1975).
- [2.8] H. Wahlquist; J. Chem. Phys. **35**, 1708(1961).
- [2.9] R. Arndt; J. Appl. Phys. **36**, 2522(1965).
- [2.10] K. Uehara, H. Tai; Appl. Opt. **31**, 809(1992).
- [2.11] D. T. Cassidy, J. Reid; Appl. Opt. **21**, 1185(1992).
- [2.12] K. Uehara, H. Tai, K. Kimura; Sensors and Actuators B **38-39**, 136(1997).
- [2.13] P. Bergamaschi, M. Schupp, G. W. Harris; Appl. Opt. **33**, 7704(1994).
- [2.14] J. S. Margolis; Appl. Opt. **27**, 4038(1988).
- [2.15] K. Shimoda; “Introduction to Laser Physics”, Springer-Verlag, Berlin(1986).
- [2.16] K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, N. Yoshida; Sensors and Actuators B **74**, 173(2001).
- [2.17] C. Alamiciel, G. Graner; C. R. Acad. Sc. Paris **265**, B-549(1967).
- [2.18] D. L. Gray, A. G. Robiette; Molec. Phys. **37**, 1901(1979).
- [2.19] K. Yamamoto, K. Uehara, T. Kikugawa, N. Yoshida; 1st International Symposium on Isotopomers, Proceedings, Yokohama, Japan, 2001.

第3章 メタンの炭素同位体比の測定

この章では、まずメタンの炭素同位体比 ($^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ ($\delta^{13}\text{C}$)) の測定に用いた装置のうち、光源として用いた分布帰還型 (DFB) 半導体レーザー、長光路セルとして用いた変形 Herriot セル等について概説した。DFB 半導体レーザーは、一般の多モード発振する Fabry-Perot 型半導体レーザーの内部に周期的な屈折率を設け、単一モード発振を行うものである。スペクトル幅が狭いこともあり、狭帯域であるが高分解分光に適した光源の1つである。DFB 半導体レーザーは従来より、長距離や高速光ファイバ通信に用いられてきたが、一般にサーミスタと電熱素子であるペルチェ素子の組み合わせにより波長安定化を行ってきた。しかし、本研究ではアイソトポマー分析を行うために2段のペルチェ素子を用い、下段のペルチェ素子はサーミスタを用い吸収線付近の温度に安定化を行い、上段のペルチェ素子によって参照セルと位相敏感検波第3高調波信号を用いて吸収線の中心に高精度に波長安定化を行った。

変形 Herriot セルはレーザー分光用に考案された多重反射セルである。セルに入射したレーザー光は2枚の非点収差の鏡により Lissajous のパターンを鏡上に作って反射を繰り返す。このため、セル内の空間を従来の White セルに比べ格段に効率よく使用できる。また、本研究では多重反射させたレーザー光とは別に、浅い入射角によって1往復だけさせたレーザー光を $^{12}\text{CH}_4$ の測定光路に用い、多重反射させたレーザー光を $^{13}\text{CH}_4$ または $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の測定光路に用い、両者の存在度の違いを相殺して光学深度を同等または近付けた。

次に測定システムとしての精度向上、再現性確認実験について述べ、実際の $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験について述べた。精度向上実験ではレーザー光の干渉性に起因する雑音であるエタロンフリッジを抑えるために変形 Herriot セルに振動子を取り付けることで精度向上を図った。再現性確認実験では2種類の試料に対して再現性があるかと、同一試料に対して再現性があるかの2点について実験の行い、同一試料に対する実験により測定環境に日較差があるような場合でも問題なく測定できることを実証した。これは回転の量子数 J が同一の吸収線 (R(2)線) を用いたことによっている。

$^{13}\text{CH}_4$ の R(2)線は $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線の影響を受けているが、その影響度を定量測定した。その上で実際の $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験では、 $\delta^{13}\text{C}$ および δD の値が判っている標準試料があり、未知試料の δD の概略値がわかれば、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線の影響を排除し、データ処理により未知試料の $\delta^{13}\text{C}$ が精度 $\pm 0.027\%$ で測定できることを実証した。

3.1 $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定装置

3.1.1 分布帰還型 (DFB) 半導体レーザー

半導体レーザーは固体レーザー、気体レーザー等に比べると構造も発振原理も異なっている。特徴として小型で量産性があり、電流を流すだけで高効率で発振する等が挙げられる。発振は半導体の禁制帯を挟む伝導帯と価電子帯の電子の遷移を利用している (Fig. 3.1.1)。このため発振可能な波長 λ は主に半導体のエネルギーレベル、屈折率 n 、共振器長 L に依存する。

$$E_g < hc / \lambda < F_c - F_v \quad (3.1)$$

$$m\lambda = nL \quad (m: \text{整数}) \quad (3.2)$$

発振波長は大まかに素子の組成により決まるが、エネルギーと屈折率は温度に依存するので、温度が変化するとある範囲内で波長も変化する。さらに注入する電流によって接合部に熱が生じるため、注入電流によっても波長が変わる。また圧力や磁場等を加えても変化するが、通常は温度と注入電流によって同調を行う。

通常の半導体レーザーは劈開面を利用した Fabry-Perot 共振器を持つ。このため縦モードは単一モードではなく、発振波長も流す電流によって急激に変化する。このことを改善したのが分布帰還型 (distributed feedback : DFB) レーザーである。DFB 半導体レーザーは光軸に沿って周期的構造が作られているので屈折率も周期的に変化している。屈折率が変わっているとその部分で反射が起こる。そして各部分からの反射されてくる光の位相が一致するような波長 λ で反射率が高くなりレーザー発振が起こる。この条件は周期 Λ が屈折率 n の媒体内の波長の半整数倍になっていると満足される。

$$n\Lambda = (1/2)m\lambda \quad (3.3)$$

したがってこの周期を変えることで発振波長を選択することができる[3.1] (Fig. 3.1.2)。

従来から通信用光源として市販されている半導体レーザーの波長は 1.33 μm 、1.48 μm 、1.55 μm 付近に限られている。本研究ではアンリツ社製のメタンの分光に特化した 1.66 μm 付近で単一モードで発振する InGaAsP-DFB 半導体レーザーを用いた。本研究で用いた $^{12}\text{CH}_4$ 、

$^{13}\text{CH}_4$ DFB 半導体レーザーの特性を Fig. 3.1.3～Fig. 3.1.6 に示す。

3.1.2 波長変調と波長制御

半導体レーザーはその素子温度と注入電流により発振波長を変えることができる。本研究では $^{13}\text{CH}_4$ のような存在度の少ないガスを測定するため、微小な吸収を感度良く測定する必要があり、位相敏感検波法を導入した。このため、DFB 半導体レーザーに注入する電流は、直流電流に交流電流を重畳した変調電流とした。以下、吸収線の中心に波長制御を行う方法について Fig. 3.1.7 で説明する。

DFB 半導体レーザーの素子温度を制御するためにペルチェ素子を用いた。通常、温度制御に使用するペルチェ素子は1段で用いられているが、2段ペルチェ素子構造とし、しかも、それぞれのペルチェ素子を独立に制御した。下段のペルチェ素子は吸収線中心付近の波長を発振するような温度になるようサーミスタにより制御を行った[3.2]。

一方、上段のペルチェ素子は目的の吸収線の中心に波長安定化するために用いられている。DFB 半導体レーザーの出力光の一部をウェッジ基板で分け、参照ガスセルを透過させ、光検出器で受光する。受光された信号は Lock-in Amp. によって 3f 検波される。3f 検波信号は吸収線の中心でゼロクロスする傾きを持った信号であるため（2.2 節）、吸収線の中心から発振波長がずれた場合 3f 検波信号は誤差信号となる。この誤差信号が常にゼロになるように PID 制御回路によって制御を行い、制御信号を電流制御器に加え、上段のペルチェ素子により、DFB 半導体レーザーの素子温度を高精度に吸収線の中心に安定化した。

3.1.3 変形ヘリオットセル

変形 Herriot セルは限られた体積の中でいかに多くの光路長を稼ぐかという問いに対して1つの独創的な答えといえる[3.3]。Fig. 3.1.8 に変形 Herriot セルと従来の White セルを改良した変形 White セル[3.4]の写真を示す。両者とも光路長は 100m であるが、変形 Herriot セルの容積が 3.2 リットルであるのに対し変形 White セルでは 63 リットルと 20 倍近くになっている。

Herriot セルでは非点収差の鏡を用い、この鏡は直行する 2 軸に対して 10% 程度異なる曲率半径を持っている。セルではこの 2 枚の鏡がこれらの曲率半径に近い距離で対峙されており、前方の鏡に開いた穴を通してセル内にレーザー光は導入される。レーザー光は水平面である角度を持って入射し、鏡間を複数回反射する。そして最終的には入射角と同じ角

度で反対方向に出射する。

このセルの非点収差の鏡によりレーザー光は Lissajous のパターンを鏡上に作って反射を繰り返す。数学的にはレーザー光は x 軸と y 軸に対して正弦波的に動くが、それぞれ異なる周波数を持っているといえ、次のように表すことができる。

$$x_i = X_0 \sin(i \Theta_x), \quad (3.4)$$

$$y_i = Y_0 \sin(i \Theta_y), \quad (3.5)$$

$$\Theta_x = \pi M_x / N, \quad (3.6)$$

$$\Theta_y = \pi M_y / N. \quad (3.7)$$

ここにおいて X_0 、 Y_0 は鏡上で形成される反射点のパターンの大きさによって決まり、 N はセルの反射回数である。ここで、 N を偶数と仮定するとレーザー光は同じ鏡をとおり入射し、出射する。 i は 1 から N まで変化する変数で、鏡上のそれぞれの反射点が現れる順序を示している。 M_x 、 M_y は整数で反射点のパターンの形状を決めるもので、この変数は鏡の曲率半径と鏡の間隔に関係している。

$\{N, M_x, M_y\}$ の多くの可能な組み合わせにより、取り得る反射点のパターンは数多くある。これらのパターンとセルの大きさを決めると反射パターンが決まり、鏡の軸の値も決まる。反射パターンは長方形の境界を持つが、それぞれのパターンはユニークな形をしている。

長い光路長を持ち、反射点同士が干渉しないようなパターンを探索すると、 $\{N = 182, M_x = 80, M_y = 76\}$ の変数を持つ 91 の反射点のパターンが最適と考えられる。理論的な 91 の反射点のパターンを Fig. 3.1.9 に示す。ここで反射点の大きさは反射によるレーザー光の減衰を反映している。

上記の議論とは別に、変形 Herriot セルはレーザー光を浅く入射させると 1 往復で出射してくる。100m の多重反射した光路を $^{13}\text{CH}_4$ の測定に用い、1.1m の 1 往復の光路を $^{12}\text{CH}_4$ の測定に用いると同位体存在度より両者の光学深度がほぼ同等となるため、精度の高い測定が可能となる (2.3.2 節)。

3.1.4 測定系

DFB 半導体レーザーより出射される波長安定化されたレーザー光は変形 Herriot 型長光路セルに導入される。

その光路長は測定対象ガスにより決められ、変形 Herriot セルの場合、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ でそれぞれ 100m と 1.1m である (3.1.3)。長光路セルを出射したレーザー光は光検出器で受光され、Lock-in Amp.によって 2f 検波 (I_{2f}) と Digital Multimeter で直流成分 (I_{DC}) を検出する (Fig. 3.1.10)。

検出された信号は GP-IB を用いてパーソナルコンピュータに取り込み、 I_{2f} を I_{DC} で規格化する等のデータ処理を行った。

3.1.5 試料導入・排気系

長光路セルへの試料導入や排気のために高精度圧力計 (Baratron 社製) を用いた。また排気のために油拡散ポンプを用いた。今回試料導入や排気のための配管を Pyrex ガラス管を用いたが、試料導入と排気を同じ配管で共用したため途中に入っているスクリュウcockによるオリフィスによって排気効率があまり良くなかった。実験終了後、試料導入系と排気系を分け、排気系には 12.5mm の内径をもつフレキシブル管をベローズバルブ (Edwards 社製) を介してターボ分子ポンプとつなげた。このことにより、セルの排気に要する時間は 15 分から 5 分以内に短縮された。

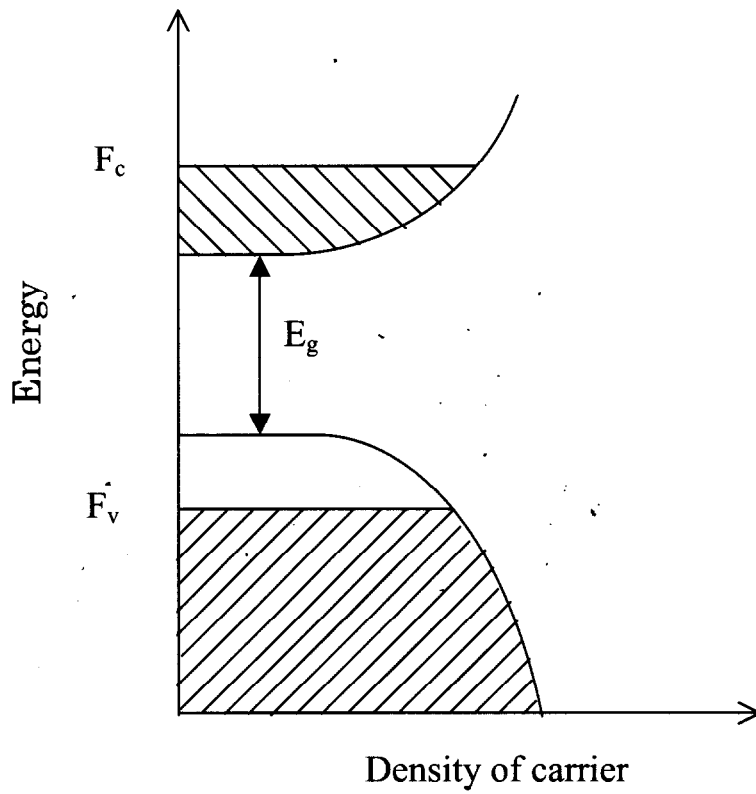


Fig. 3.1.1 : Energy level of semiconductor

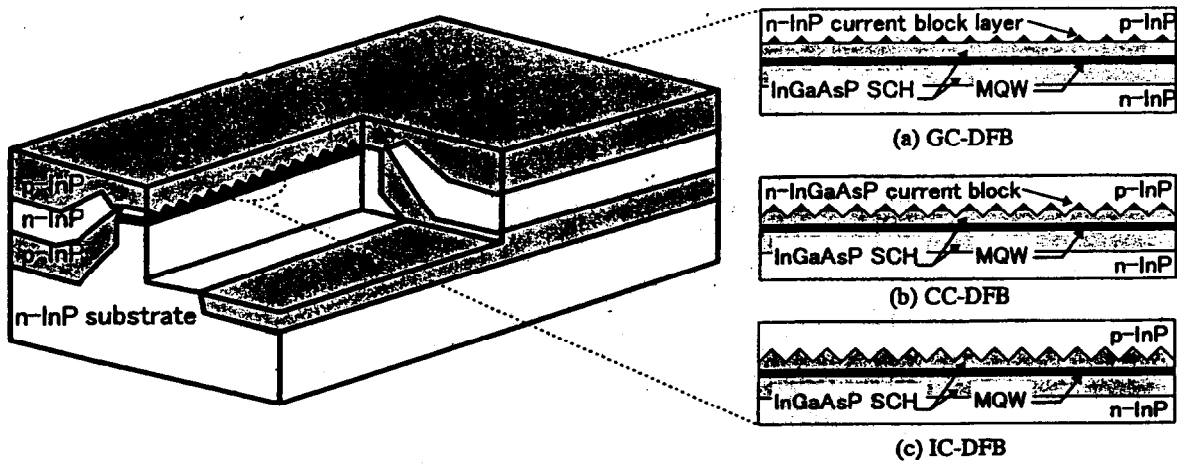


Fig. 3.1.2 : Schematic diagram of DFB lasers

- (a) pure gain-coupled DFB
- (b) complex-coupled DFB
- (c) index-coupled DFB

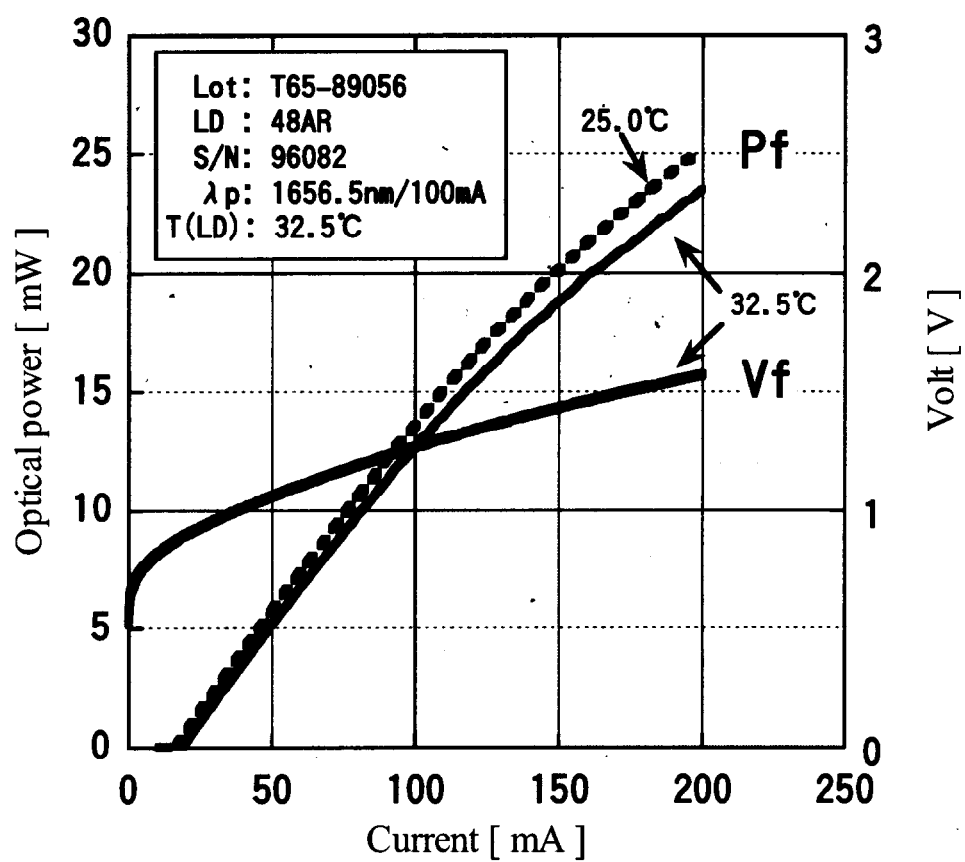
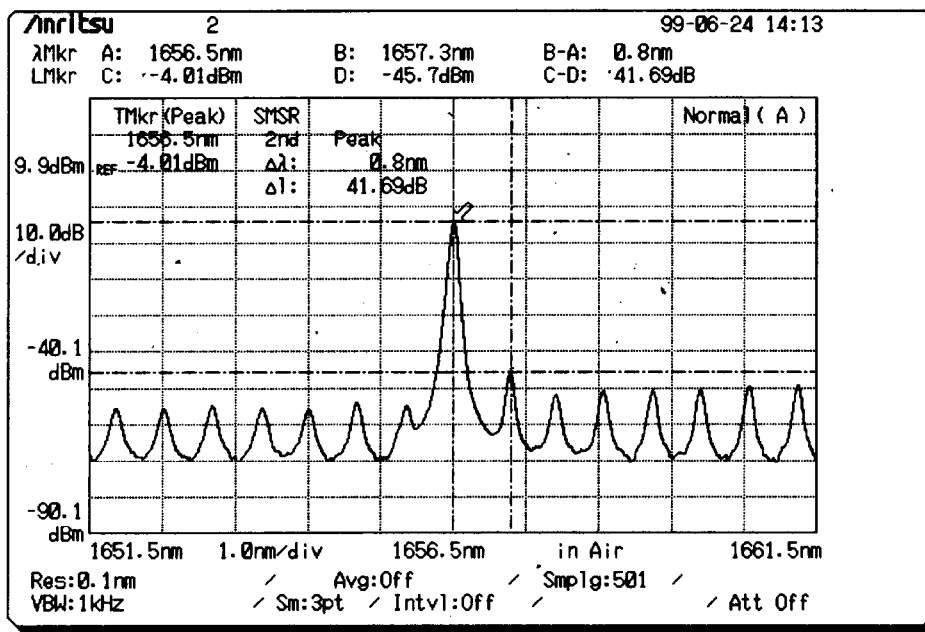


Fig. 3.1.3 : Characteristic of DFB laser for $^{12}\text{CH}_4$



LD : 48AR / Pf=12.7mW / 100mA / 32.5℃

Fig. 3.1.4 : Spectrum of DFB laser for $^{12}\text{CH}_4$

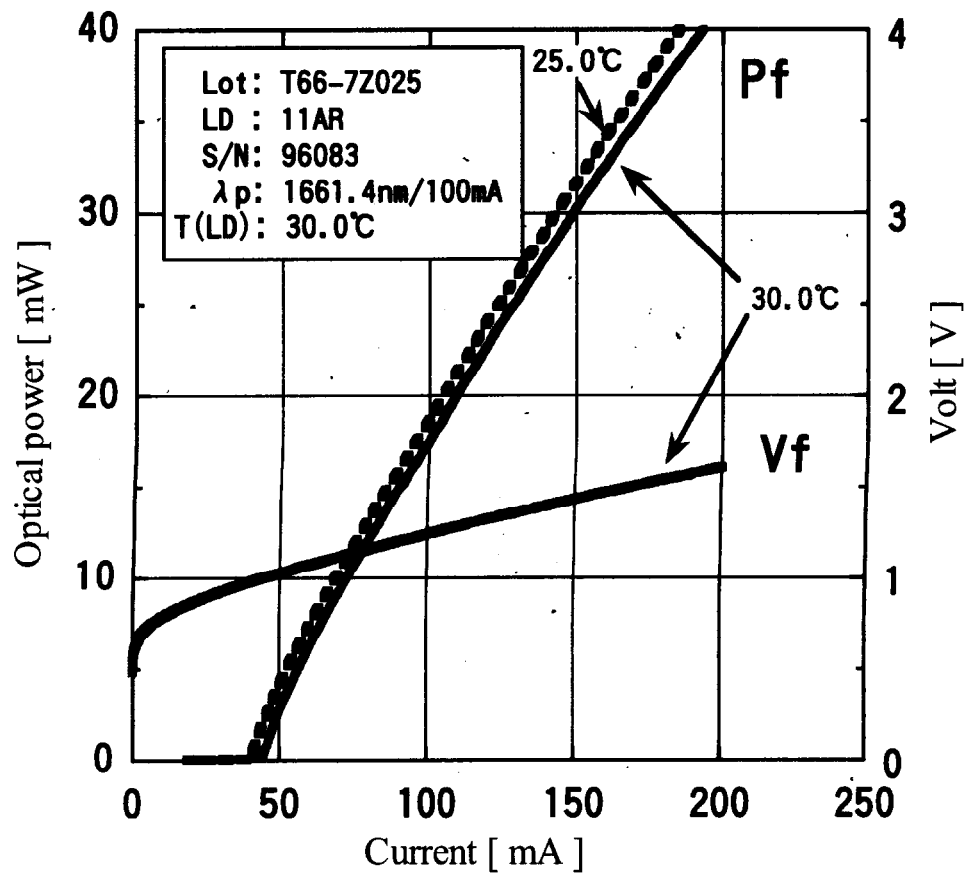
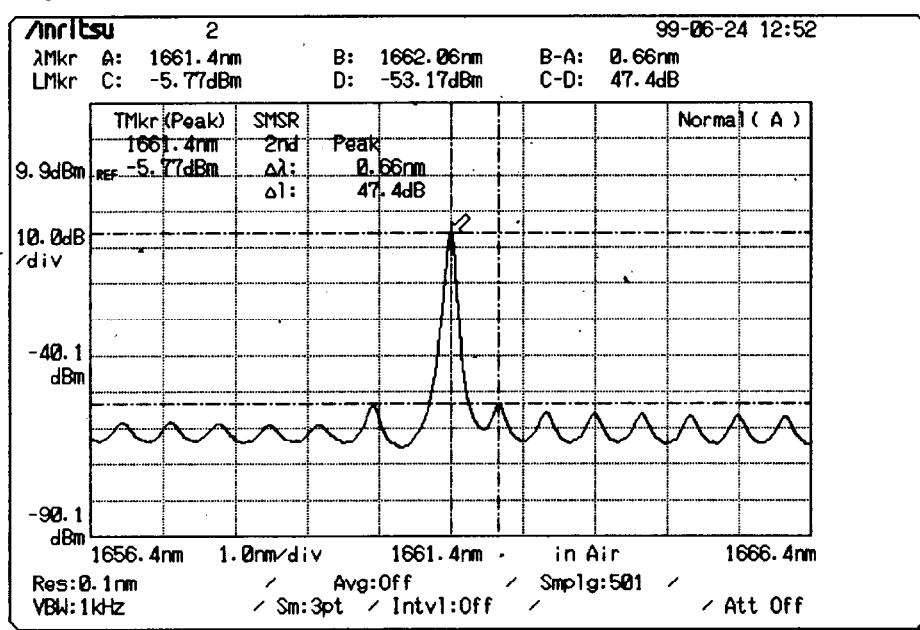


Fig. 3.1.5 : Characteristic of DFB laser for $^{13}\text{CH}_4$



LD : 11AR / Pf=17.5mW / 100mA / 30.0 °C

Fig. 3.1.6 : Spectrum of DFB laser for $^{13}\text{CH}_4$

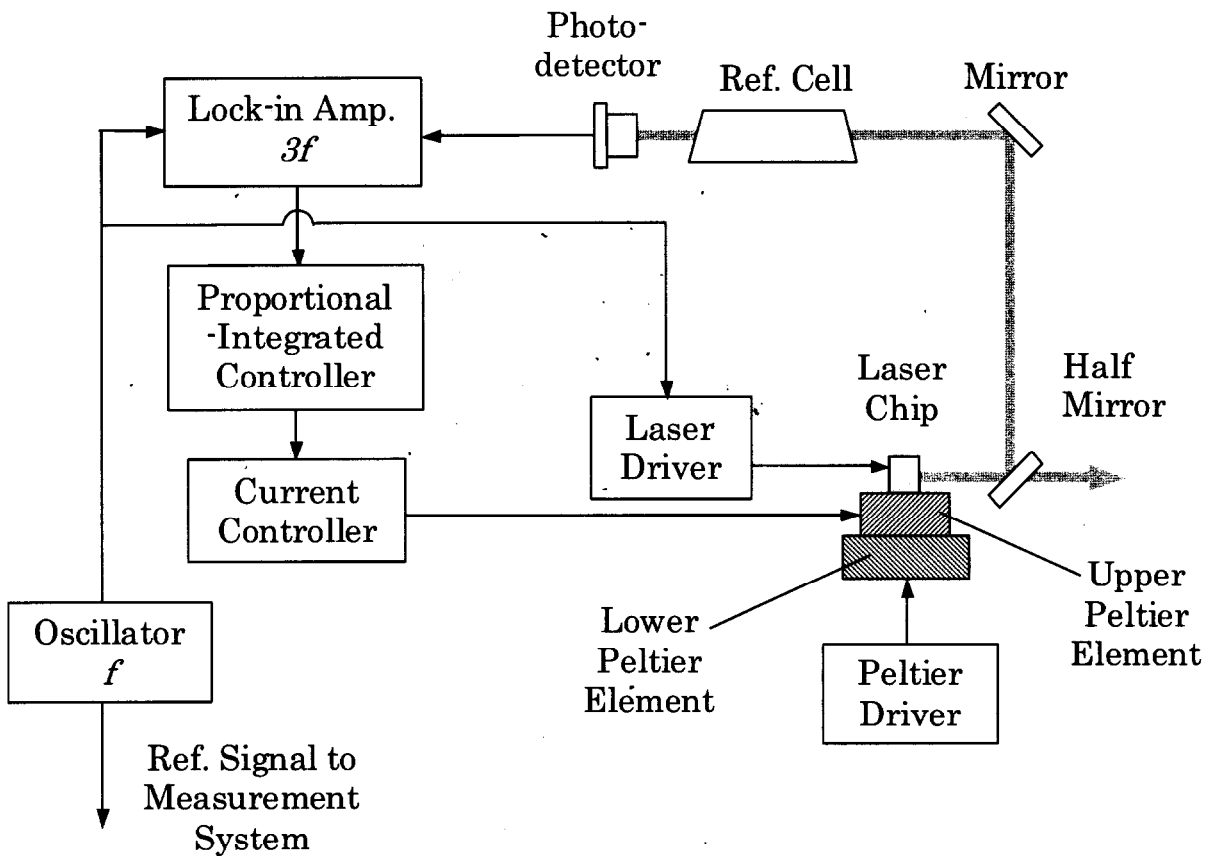


Fig. 3.1.7 : Schematic diagram of wavelength stabilization for DFB-LD

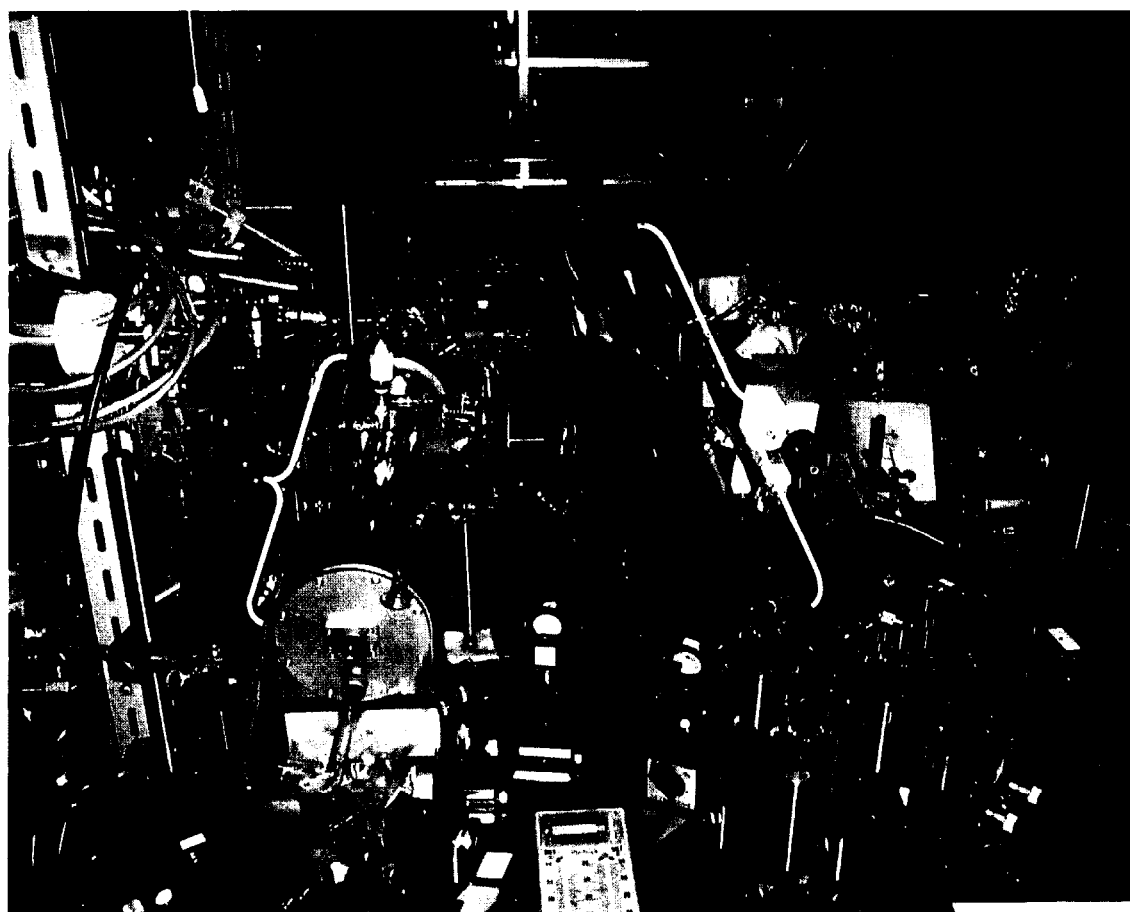


Fig. 3.1.8 : Modified Herriot cell (left) and modified White cell (right)

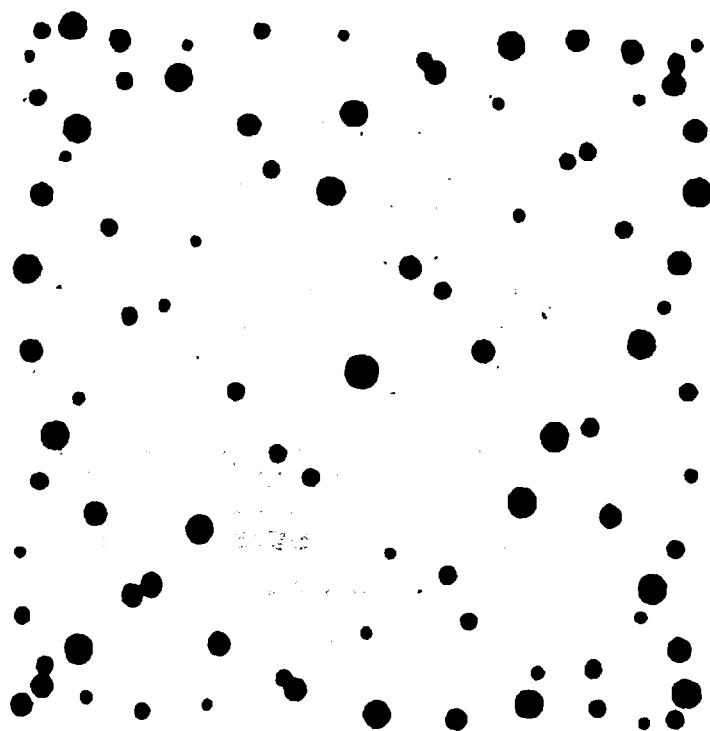


Fig. 3.1.9 : Reflection pattern of modified Herriot cell

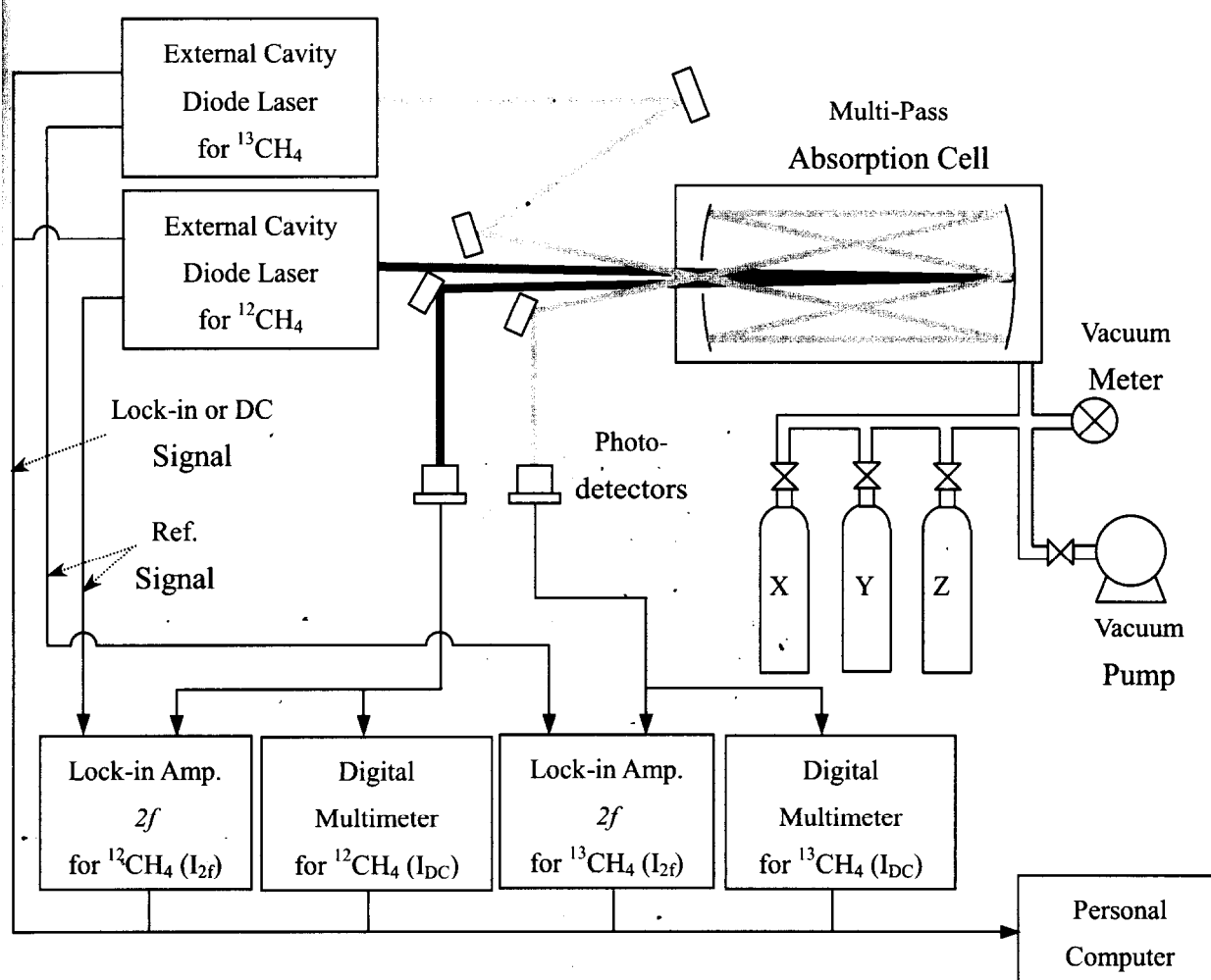


Fig. 3.1.10 : Schematic diagram of $\delta^{13}\text{C}$ measurement system

3.2 $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験

$^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ 測定実験は主に 3 種の実験を行った。それらは

- ① 精度向上実験
- ② 再現性確認実験
- ③ 同位体比測定実験

である。

再現性確認実験では

- ②-1 2 種類の試料に対して再現性があるか、
- ②-2 同一の試料に対して再現性があるか

の 2 点について実験を行った。

同位体比測定実験では 3 種類の δD 、 $\delta^{13}\text{C}$ のあらかじめ質量分析計で測定された試料に対して 1 つの試料を標準ガスとして他の 2 つの試料が質量分析計の値と一致するかについて実験を行った。このとき、 $^{13}\text{CH}_4$ の吸収線に $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線の影響があることが判明したため、データ処理によってこの影響を相殺した。

3.2.1 精度向上実験

レーザー光は空間的・時間的に位相の揃った光であるため、指向性や直進性があると共に、波長あたりの光強度も他の白色光源と比べると格段に高いものである。そして、位相が揃った光であるため干渉性が高く、各種干渉計の光源として用いられている。しかし、その反面吸収分光計測等に用いる場合、光源より光検出器までの光路上の光学系に平行面が存在すると、その平行面間で共振器（エタロン）が構成され吸収スペクトルに周期的な雑音（エタロンフリッジ）が生じてしまう。このエタロンフリッジは温度変化等により、平行面間の光路長が変化することでその位相が変化し、ゼロ点のドリフトとして観測される。

このため、このエタロンフリッジが光路上にできないように光学系をなるべく平行に配置しないことや反射防止膜を光学系に施す等の方策がとられている。また、光学系の全てについて平行反射面をつくらないようにすることは不可能なため、該当する光学系を積極的に前後に移動させ、エタロンフリッジを減少させる試みが従来よりある[3.5]。Fig. 3.2.1 においてはレーザー光源（Laser Dewar）、コリメーションレンズ（Aspheric Lens）と 1 枚目の鏡との反射面および 2 枚目の鏡と光検出器（HgCdTe Detector）との反射面について、そ

れぞれ1枚目の鏡と光検出器に電歪素子であるピエゾ素子 (piezoelectric transducer : PZT) を取り付け、平行面間の光路長変化による位相変化を複数回引き起こすに十分な移動を行い、フリンジを抑制している。その結果を Fig. 3.2.2 に示す。図からも明らかなようにエタロンフリンジは 1/25 以上に減少している。

長光路セルを用いる場合、セル内の鏡間で多重反射を行うが、鏡の反射点同士が重ならないようにしなければならない。しかし、特殊な光学系を用いない限りレーザー光を完全に平行光だけにすることは不可能で、平行光の成分の他に拡散していくいわゆる迷光と呼ばれる成分が僅かに残ってしまう。このため、見かけ上反射点が重なっていない場合であっても、迷光が反射点と重なったり、迷光同士が重なったりしてエタロンフリンジを起こす場合がある。そこで Herriot 型セルの2枚の鏡のうち入出射とは反対側の鏡に PZT を取り付け、鏡を積極的に前後させエタロンフリンジを抑える取り組みがある (Fig. 3.2.3) [3.6]。その結果を Fig. 3.2.4 に示す。図からも明らかなようにエタロンフリンジは 1/10 程度に減少している。

本研究でも、Herriot 型セルを用いているが、セルを特別な改造なしに鏡を振動させるため、入出射と反対側の鏡を収めたハウジングにモータを取り付け振動を与えた (Fig. 3.2.5、Fig. 3.2.6)。モータは AC、DC 両モータを試みた。また、振動の振幅やモードを変えるためにモータの回転軸に偏芯錘をつけ、いくつかにおいて試した。

実験結果の一例を Fig. 3.2.7 に示す。図から明らかなように振動を止めた状態では明確にフリンジが観測されるが、振動を加えた時点でフリンジは抑制されている。Fig. 3.2.5 からわかるようにモータの取り付け方により、モータからセルに加わる振動はセルの長手方向に対して前後の振動と上下の振動も加わっている。ここにおいて前後方向の振動は Silver の示したように、フリンジに対して有効であるが、上下の振動はあまり有効とはいえない。

実験では AC モータと DC モータを用い、さらに DC モータでは駆動電圧を何パターンか変化させてみた。また、偏芯錘についても何種類か偏芯の度合いや重さ、大きさを変えたものを試してみた。結果としては AC モータによってある錘について一番フリンジの抑制効果があったが、この組み合わせにおいてもモータに対して錘の取り付け方により抑制の度合いが著しく変化した。これは、モータ、錘およびその取付金具が発生する振動の振幅とモードとが、セル全体 (鏡を収めたハウジングやハウジング同士を固定する板、ガラス管) に起き得る振動モードとのマッチングによりフリンジの抑制を決定しているものと考えられる。

3.2.2 再現性確認実験

2種類の試料に対して再現性があるかを確認するために、Fig. 3.2.8 のように2種の純メタン試料 A,B を交互に3回ずつ測定した。その手順は以下のとおりである。

真空排気状態の長光路セルにおいて、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ それぞれに対して

- ① 標準ガス導入 (0.63hPa) 、
- ② 標準ガス測定 $I_{2f:St}$ 、 $I_{DC:St}$ (約3分間の測定値を平均化) 、
- ③ 真空排気 (約15分； $^{12}\text{CH}_4$ の I_{2f} がベースラインレベルまで減少するまで)

を1サイクルとして、24分間隔で測定を行った。

同一の試料に対して再現性があるかを確認するために、純メタン試料を100回測定を行い平均化(R_n)、約8分経過後、100回の測定を行い平均化(R_{n+1})

$$\delta = (R_{n+1} / R_n - 1) \times 1000 [\text{‰}] \quad (3.8)$$

の計算により δ 値換算の値の変化を観測した。

再現性確認実験結果のうち②-1：2種類の試料に対して再現性があるかについての結果をFig. 3.2.9に示す。図中、はじめに測定した $R(A)$ の値を基準 (=1) として後の5回の測定を規格化した。図より明らかのように非常に良い再現性を示している。 $R(B)/R(A)$ の値を計算してみると、レーザーによる測定では

$$R(B)/R(A) = 1.0083 \pm 0.0003 \quad (3.9)$$

となり、質量分析計による測定結果が

$$R(B)/R(A) = 1.0085 \pm 0.0002 \quad (3.10)$$

であるため、両者は極めて良い一致をしていることになる。よってこの時点でレーザー分光法による再現性は0.3‰と考えた。

次に、再現性確認実験結果のうち②-2：同一試料に対して再現性があるかについての結果をFig. 3.2.10に示す。実験では約60時間に渡って測定を実施した。この間、夜間は空調を止めているため温度差で15度近くを2回経験しているが、測定値にこの温度変化に対する

影響は観測されず、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ それぞれの測定に対して吸収線として R(2)線を選択したことが正解といえる。 R_n の測定毎に 100 回の測定値の平均値を用いているがこの 100 回の測定値に対する標準偏差は 0.06 %以下に収まっているため、Fig. 3.2.10 より ± 0.1 %以下の精度で δ 値換算の測定が可能であることが実証された。

3.2.3 同位体比測定実験

(a) 試料

$^{13}\text{CH}_4$ / $^{12}\text{CH}_4$ の測定のために 3 種類の天然存在度の試料を用意した。3 種類の天然存在度の試料は慶応義塾大学・上原研究室において使用されているものであり、質量分析計によって、その δD や $\delta^{13}\text{C}$ があらかじめ測定されたものである (Table 3.1)。

(b) 同位体比測定実験

同位体比測定実験では、真空排気状態の長光路セルにおいて、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ それぞれに対して

- ① 標準ガス導入 (試料 X : 0.63hPa) 、
- ② 標準ガス測定 $I_{2f:St}$ 、 $I_{DC:St}$
- ③ 真空排気 (約 15 分; $^{12}\text{CH}_4$ の I_{2f} がベースラインレベルまで減少するまで)、
- ④ 試料ガス導入 (試料 Y、Z : 0.63hPa) 、
- ⑤ 試料ガス測定 $I_{2f:Sa}$ 、 $I_{DC:Sa}$
- ⑥ 真空排気

を 1 サイクルとして測定を行う。

(c) $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響

外部共振器型半導体レーザーによって $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響度合いを $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ に対して観測を行った。その結果、 $^{13}\text{CH}_4$ では $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の影響が測定値に及ぼすことが判明した。その影響度合いは δD が約 100 %変化すると、 $\delta^{13}\text{C}$ で約 0.6 %変化するものであった (Fig. 3.2.11)。当初、 $^{13}\text{CH}_4$ / $^{12}\text{CH}_4$ の測定において精度を 0.3 %と見積もったが $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の存在度により測定値が変化するため、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ による補正が必要であり、データ処理によって対応した。

(d) データ処理

本測定に用いられた $^{13}\text{CH}_4$ の吸収線には $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線が影響しているため、光学深度に比例する $r(^{13}\text{CH}_4)$ は

$$r'(^{13}\text{CH}_4) = r(^{13}\text{CH}_4) - A_D[^{12}\text{CH}_3\text{D}] \quad (3.12)$$

のように書き改められ、 $A_D[^{12}\text{CH}_3\text{D}]$ は $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ に対する未知係数と標準ガスに対する試料ガスの存在度（標準ガスの場合、1）の積とする。よって、 $\delta^{13}\text{C}$ は

$$R = r'(^{13}\text{CH}_4) / r(^{12}\text{CH}_4) \quad (3.13)$$

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{Sample}} / R_{\text{Standard}} - 1) \times 1000 \quad [\text{‰}] \quad (3.14)$$

より、求めることができる。

ここにおいて式(3.12)は未知係数を含んでいるため、試料 X に対する試料 Y の $\delta^{13}\text{C}$ の測定より未知係数 A_D を求めた。求める際には、2000/3/18 の測定において試料 X に対する試料 Y の 1 回目の $\delta^{13}\text{C}$ の測定より

$$A_D = 4.944\text{e-}5 \quad (3.15)$$

となった。この係数を 2000/6/24 の測定を含む、これ以降の 5 回の測定に適用した。この係数は実際の $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ の光路長により変化するため、光路長を変えたとき前に求めた値を光路長により補正することも可能であるが、精度の点からすると光路長を変えるごとに決めなおすのが実用的である。

(e) 測定結果と考察

測定のうち、2000/3/18 および 2000/6/24 の 2 回について、その結果を Table 3.2 に示す。この結果、レーザーによる測定では、

$$\delta^{13}\text{C} = 8.796 \pm 0.027 \quad [\text{‰}] \quad (\text{試料 Y}) \quad (3.16)$$

$$\delta^{13}\text{C} = 29.329 \pm 0.024 [\text{‰}] \quad (\text{試料 Z}) \quad (3.17)$$

(1 回の測定 (2 秒間隔 100 回) の標準偏差: $\leq 0.03\text{‰}$)

となり、質量分析計による測定では

$$\delta^{13}\text{C} = 8.8 \pm 0.2 [\text{‰}] \quad (\text{試料 Y}) \quad (3.18)$$

$$\delta^{13}\text{C} = 29.3 \pm 0.2 [\text{‰}] \quad (\text{試料 Z}) \quad (3.19)$$

である。レーザーによる測定はいずれも質量分析計による測定に誤差の範囲内に収まっており、再現性の点ではるかに良い結果を示している[3.7]。

今回試料圧力は 0.63hPa であるが、吸収線の全圧に関する形状変化は 100hPa 程度まではガウス型吸収線として取り扱うことができ、今回の実験結果をそのまま当てはめることができる。今回の試料は純粋 CH_4 であるため、同程度の光学深度を得ることができる 0.63% の濃度の CH_4 試料が 100hPa あれば精度 0.027‰を維持できるといえる。さらに精度を現行質量分析計の 0.3‰程度まで緩和すれば 600ppm 弱の濃度で測定が可能といえる。

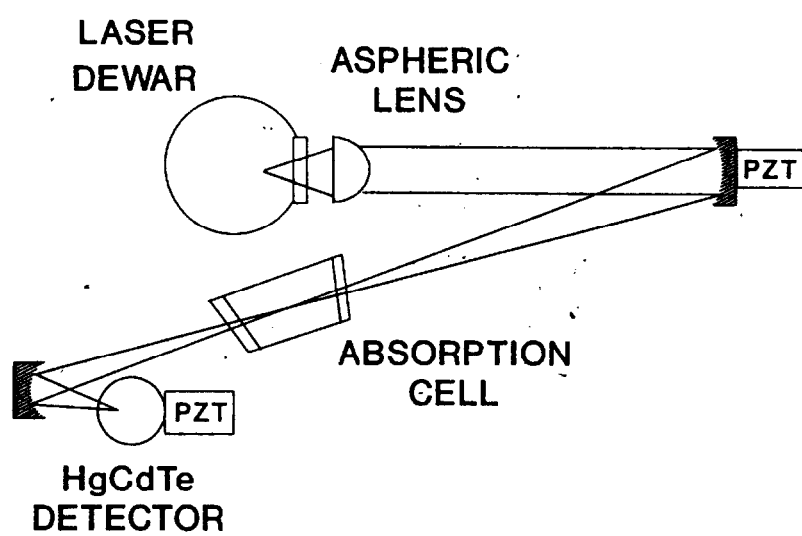
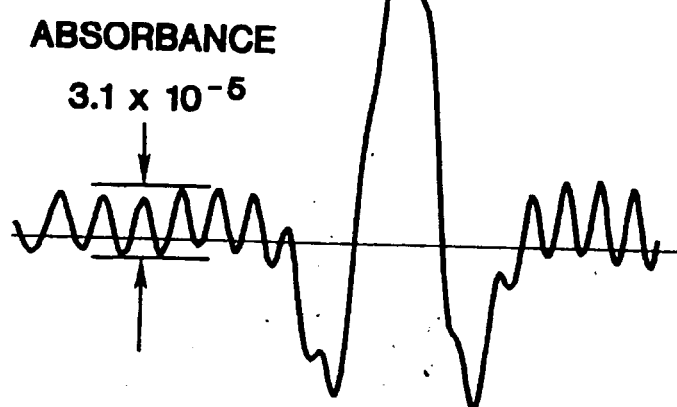


Fig. 3.2.1 : Schematic diagram of etalon reduction scheme by using PZTs [3.5]

(a) PZTs Off



(b) PZTs On

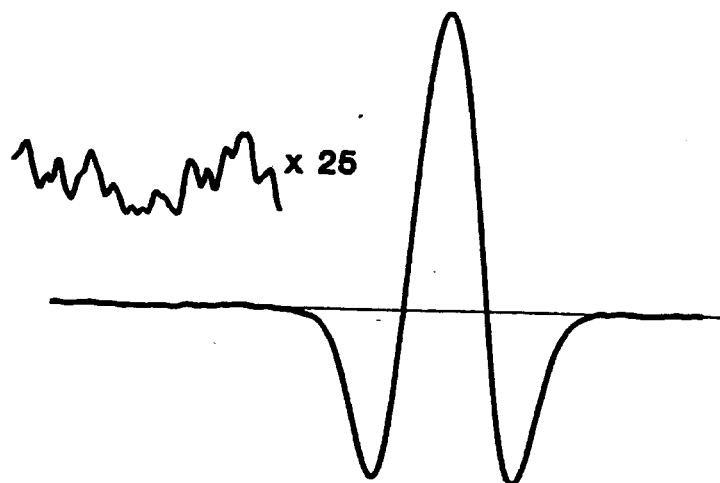


Fig. 3.2.1 : Effect of PZT [3.5]

(a) PZT off

(b) PZT on

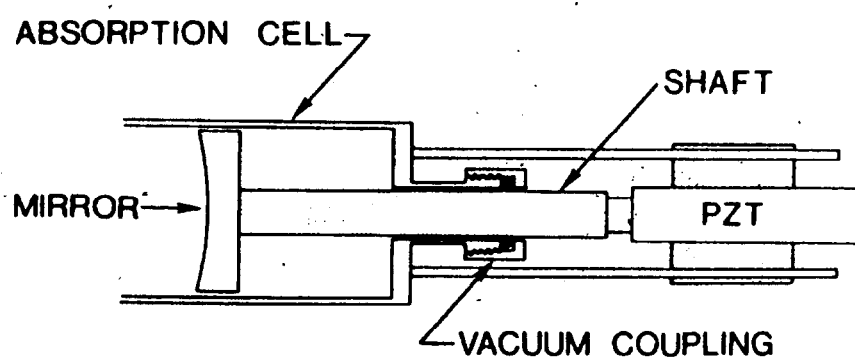


Fig. 3.2.3 : Schematic diagram of etalon reduction scheme by using PZTs for Herriot cell [3.6]

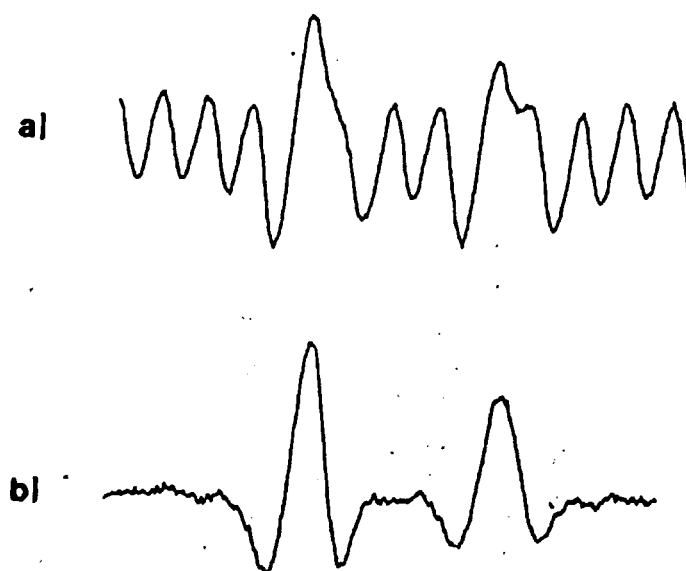
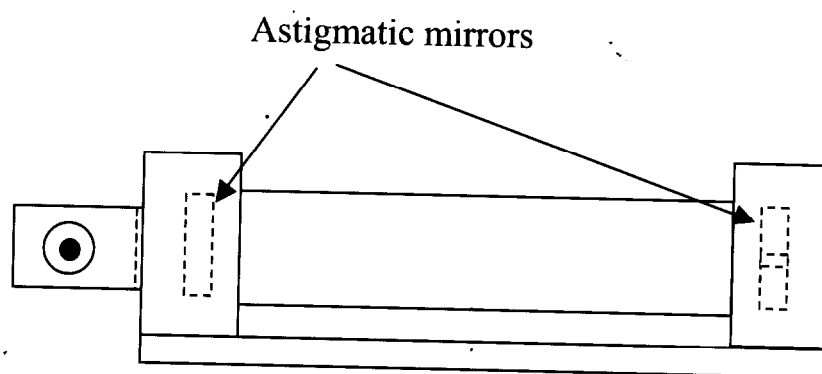


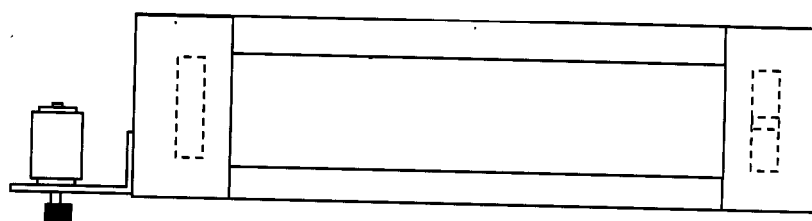
Fig. 3.2.4 : Effect of PZT for Herriot cell [3.6]

(c) PZT off

(d) PZT on



(a) Side view.



(b) Upper view

Fig. 3.2.5 : Vibrator setting for Herriot cell 1

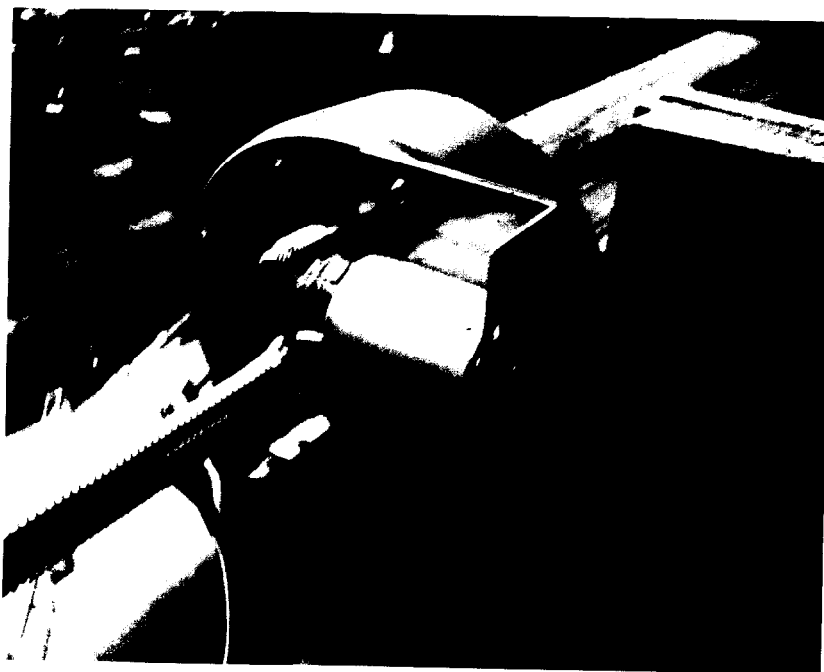


Fig. 3.2.6 : Vibrator setting for Herriot cell 2

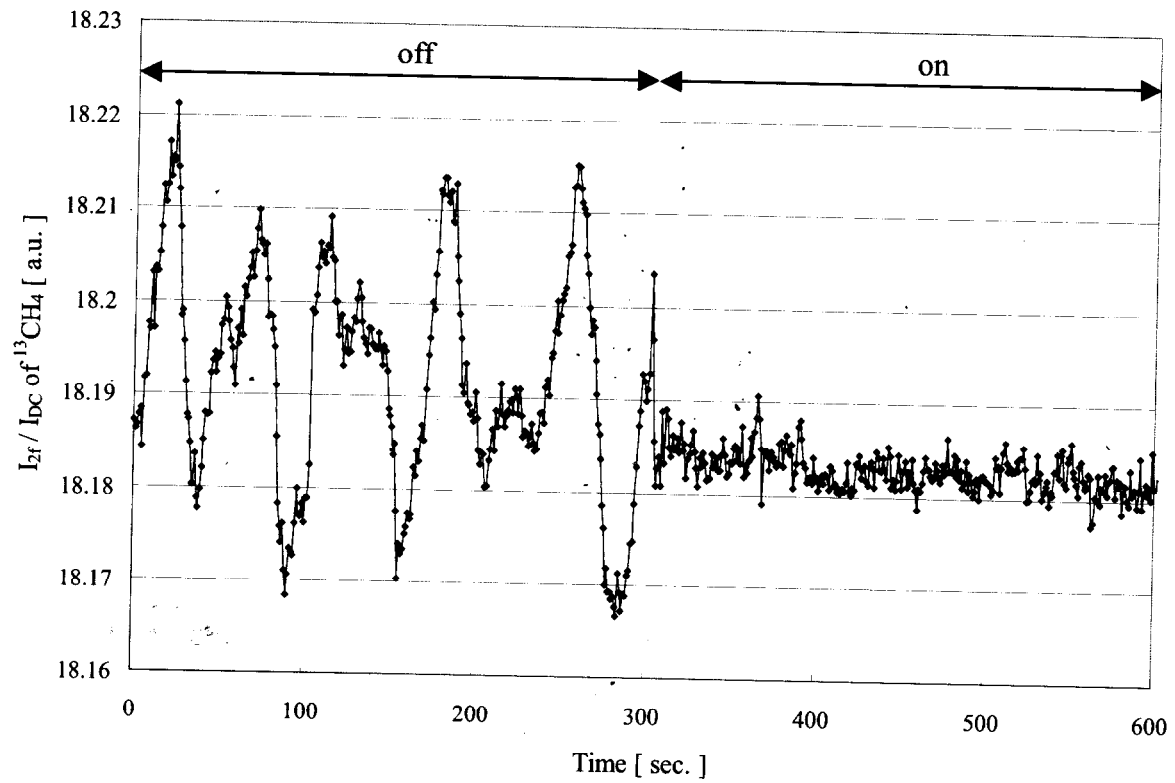


Fig. 3.2.7 : Effect of vibrator for Herriot cell

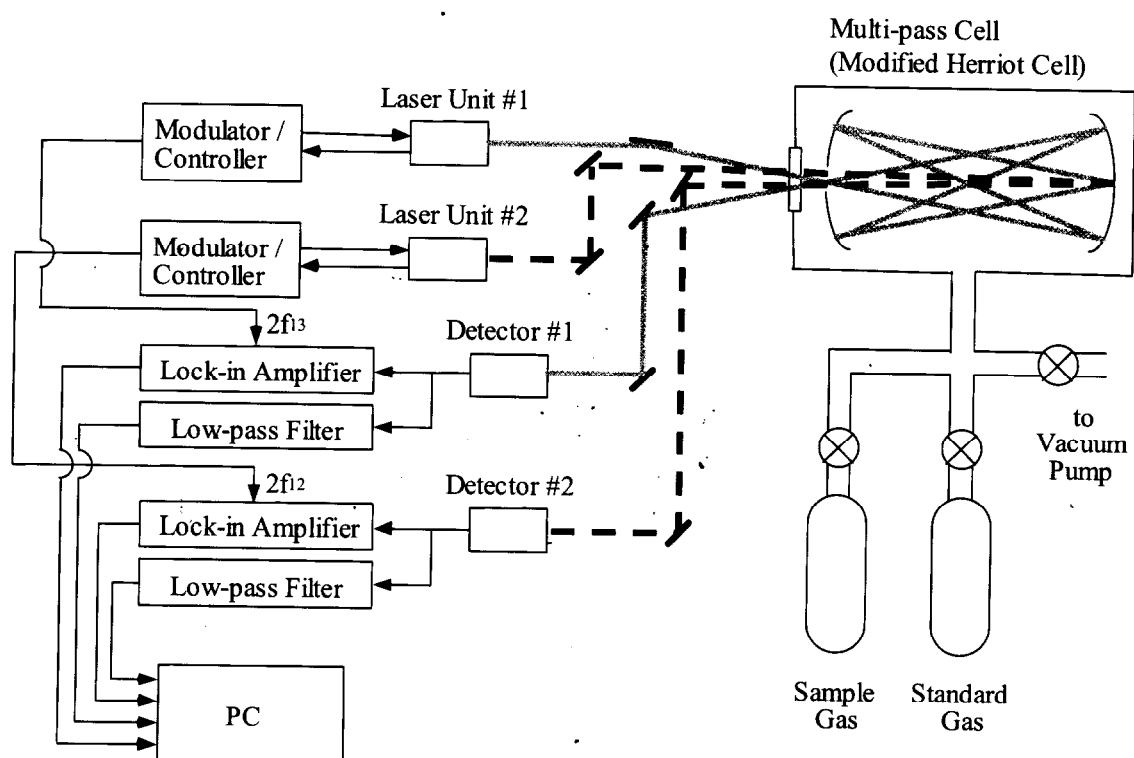


Fig. 3.2.8 : Schematic diagram of reappearance

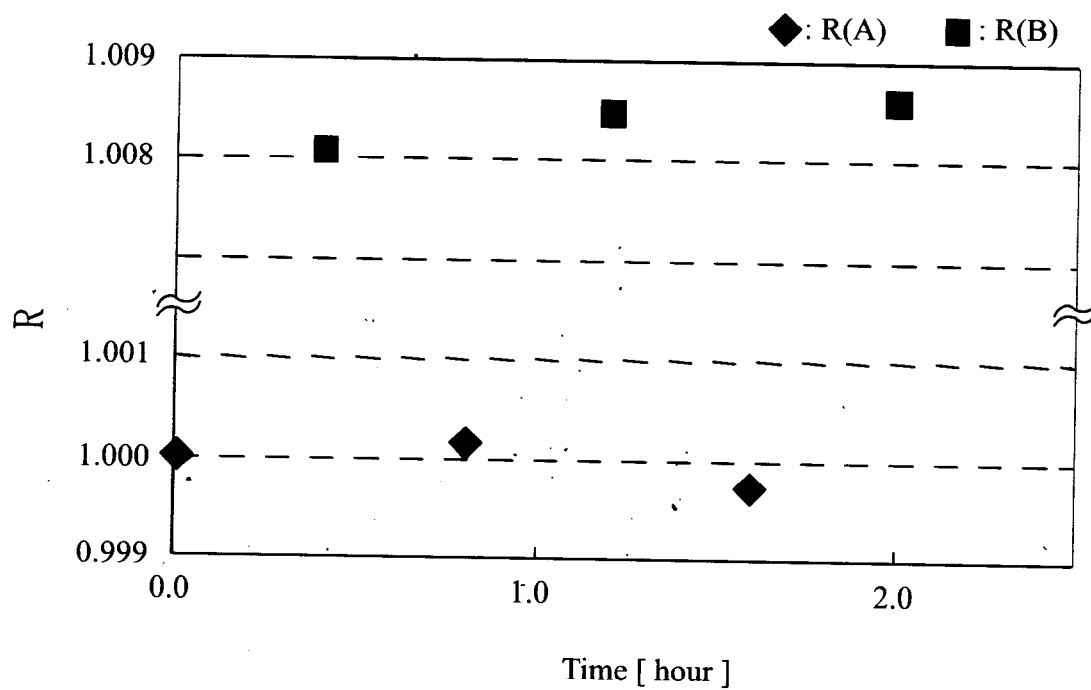


Fig. 3.2.9 : Result of reproducibility ①
Normalized by the first of R(A)

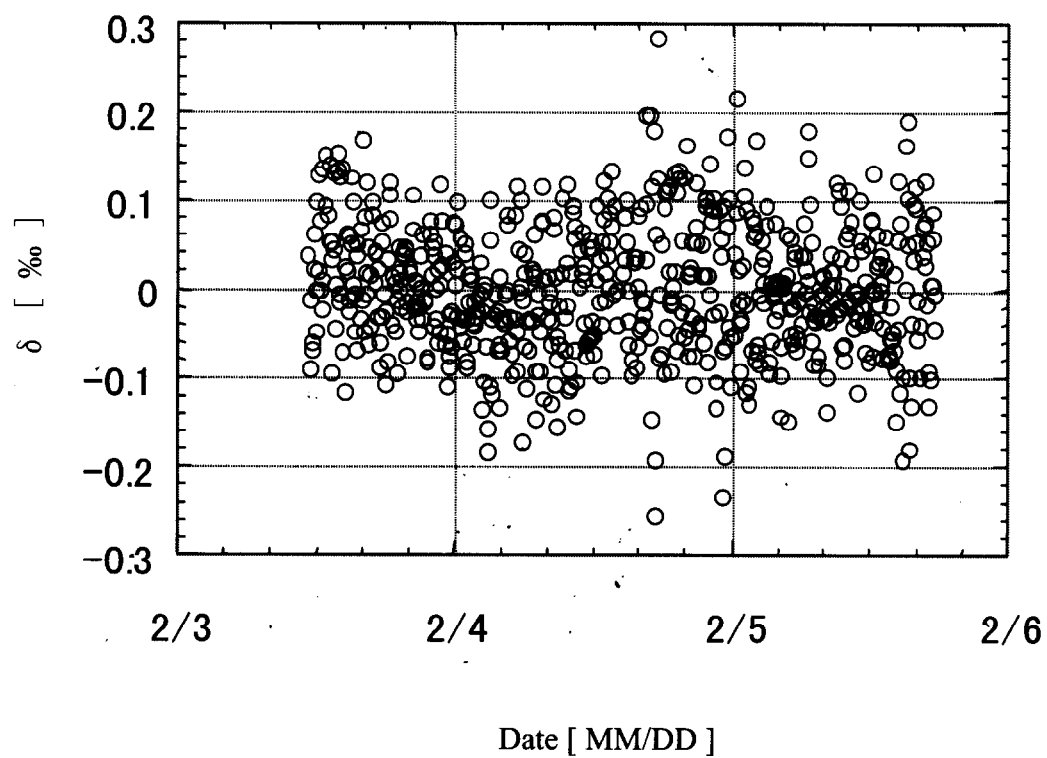


Fig. 3.2.10 : Result of reproducibility ②

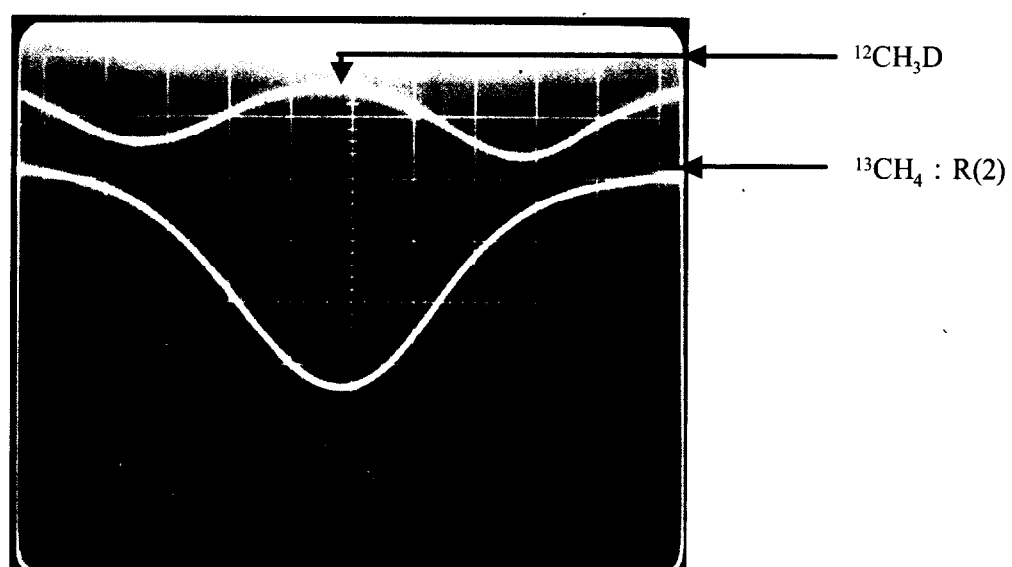


Fig. 3.2.11 : Interference of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about $^{13}\text{CH}_4$ R(2) line

Table 3.1 : δD and $\delta^{13}C$ of sample X, Y, and Z by mass spectrometry

	[‰]		
Sample	X	Y	Z
δD (V-SMOW scale)	-191.8	-289.9	-190.3
Precision		+/- 2.8	
$\delta^{13}C$ (V-PDB scale)	-66.6	-58.4	-39.2
Precision		+/- 0.2	

Table 3.2 : Results of $\delta^{13}C$: $^{13}CH_4/^{12}CH_4$ ratio measurement

		[‰]		
Scale		X	Y	Z
GC-MS	V-PDB	-66.6	-58.4	-39.2
Sample X		0.0	8.796	29.323
	Date	Run		
Laser spectroscopy (modified Herriot-type Cell)	2000/3/18	1	-	8.796
		2	-	8.798
	2000/6/24	1	-	8.822
		2	-	8.768
		3	-	29.346
		4	-	29.312
	Mean value		8.796	29.329
	Precision		+/- 0.027	+/- 0.024

第3章 引用文献

- [3.1] 中島尚男;「半導体レーザー入門」秋葉出版(1984).
- [3.2] K. Yamamoto; Tokyo Gas ITRI Report, 94-005 (1994).
- [3.3] J. B. McManus, P. L. Kebabian, M. S. Zahniser; Appl. Opt. **34**, 3336(1995).
- [3.4] J. U. White; J. Opt. Soc. Am. **66**, 411(1976).
- [3.5] D. S. Bomse, A. C. Stanton, J. A. Silver; Appl. Opt. **31**, 718(1992)
- [3.6] J. A. Silver, A. C. Stanton; Appl. Opt. **27**, 1914(1988).
- [3.7] K. Yamamoto, K. Uehara, T. Kikugawa, N. Yoshida; 1st International Symposium on Isotopomers, Proceedings, Yokohama, Japan, 2001.

第4章 メタンの水素同位体比の測定

この章では、まずメタンの水素同位体比 ($^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ (δD)) の測定に用いた装置のうち、光源として用いた外部共振器型半導体レーザー、長光路セルとして用いた開発した Matrix 型セル等について概説した。外部共振器型半導体レーザーは、通常の Fabry-Perot 型半導体レーザーの一方の劈開面に無反射コーティングしたものをレーザー媒質として用い、もう一方の高反射の劈開面と回折格子とでレーザー共振器を構築したものである。高反射の劈開面と回折格子とのなす角により、発振波長が決定されるため、レーザー媒質の発振利得の範囲でレーザー発振が可能となる。このため、単一モードでありながら広帯域の発振が可能となり、分光に適した光源といえる。本研究ではアイソトポマー分析を行うための $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線の選択のための分光と共に、実際の $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定の光源として、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ それぞれの測定に用いた。

開発した Matrix 型セルは、Chernin の提案した Multipul Optical Matrix System という長光路セルを振動や温度変化等にも強くしたものである。Chernin の提案したセルは2枚の視野鏡と4枚の対物鏡を用い、視野鏡上に行列型の反射点が並び、その反射点の内の2行1列を除いた反射点は2回づつ反射するというものでセル内容積を非常に効率よく使用する画期的な長光路セルである。しかし、Chernin 自身が認めるようにこのセルは振動や温度変化等が加わると、入射光に対して出射光がずれてしまう欠点があった。これは Chernin のセルが奇数番目の往復点に相当する反射光が出射光になるためであり、これを偶数番目に出射するように工夫したのが本研究に用いた開発した Matrix 型セルである。本研究ではアイソトポマー分析、特に存在度の少ない $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の測定に用いるため少ない容積でありながら、長光路を実現するため、本研究で新たに設計をし直したものである。この結果、内容積 540cc で、300m の光路長を実現した。

実際の $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験について述べた。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ は存在度が少ないため、その主要吸収線も CH_4 の高次の吸収線の影響を受けており、測定に用いた $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $2\nu_4$ $^{\text{R}}\text{R}_6(7)$ 線も、影響度は、分光を実施した波長域中では最も少ないが、 $^{12}\text{CH}_4$ および $^{13}\text{CH}_4$ の両吸収線の影響を受けている。このため、実際の $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験では、 δD および $\delta^{13}\text{C}$ の値が判っている標準試料があり、未知試料の $\delta^{13}\text{C}$ の概略値がわかれば、 $^{12}\text{CH}_4$ および $^{13}\text{CH}_4$ の吸収線の影響を排除し、データ処理により未知試料の δD が精度 $\pm 0.7\text{‰}$ で測定できることを実証した。

4.1 $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定装置

4.1.1 外部共振器型半導体レーザー

従来、レーザー光を用いた分光法を行う場合、そのレーザー光の波長に制限される面があった。気体レーザーや固体レーザー単体では、発振波長は固定であり、 $3.39\mu\text{m}$ の He-Ne レーザーとメタンの ν_3 バンド P(7)線のようにレーザーの発振波長と吸収線波長が一致している場合のみ可能であった[4.1]。このため、波長を変化させるいくつかの方法があるが、最近近赤外領域で用いられる試みのひとつが本研究に用いられた外部共振器型半導体レーザーである。

単体の半導体レーザーは、通常その対面する劈開面を反射鏡としてレーザー共振器を構成する。このとき、発振する波長はレーザー媒質の利得の最大付近で発振形態により 1 本あるいは数本の縦モードで決定される。 $\delta^{13}\text{C}$ の測定に用いた distributed feedback (DFB) 半導体レーザーは 3.1.1 で述べたように単一モードで発振するが、温度や電流による波長変化度は 0.1nm/K 、 0.001nm/mA 程度と特定の狭い波長域に対して高精度に用いるには非常に好都合である。反面、分子の 1 つの吸収帯に渡るような波長域を分光する場合、複数の DFB 半導体レーザーを用いなければならない。

外部共振器型半導体レーザーでは、通常の Fabry-Perot 型半導体レーザーの一方の劈開面を無反射コーティングしたもの（アンリツ社製、全長 $830\mu\text{m}$ 、 $n = 3.3$ ）をレーザー媒質として用いた（Fig. 4.1.1, 4.1.2）。回折格子には格子密度 600 line/mm 、ブレイズ波長 $1.6\mu\text{m}$ 、Au 蒸着を用いた。共振器内および出力光のコリメートには GELTECH 社製 1.55mm 帯反射防止膜付非球面レンズ（Code 350230、 $f = 4.51\text{ mm}$ 、直径 4.95 mm および Code 350150、 $f = 2.00\text{ mm}$ 、直径 2.00 mm ）を用いた。レーザー媒質からの共振器内への放射光は回折格子に対して高度に平行光になっていないと単一モードで発振しないため、XYZ ステージ $\theta\phi$ おり付の専用治具で半導体レーザーの無反射コーティングを施した劈開面とコリメーションレンズとの位置を調整した（Fig. 4.1.3）。アームに支持された回折格子の回転軸はレーザー媒質およびレンズの屈折率を考慮し、さらに回折条件と共振条件が常に一致するように決定した[4.2]。このとき、Fabry-Perot 型半導体レーザーのもう一方の高反射側の劈開面と回折格子との間でレーザー共振器を構築する。

このように構成された外部共振器型半導体レーザーの発振波長 λ は

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.1)$$

d : 回折格子の間隔 600 line/mm

θ : Fabry-Perot 型半導体レーザーの高反射側の劈開面と回折格子とのなす角

によって決定される (Fig. 4.1.4)。ちなみに θ が 30° のとき、発振波長 λ は $1.6667\mu\text{m}$ である。

波長を変化させるために PZT (トウキン社製) とマイクロメータ (New Focus 社製) を用いて回折格子を支持するアームを回転させた。マイクロメータは波長掃引や大きく波長を動かすために 1 : 14 の外部ギアを介して 1/2000 のギアモーター (オリンパス社製) に連動させた。PZT は微妙に波長を動かしたり、波長安定化のために用いた。

製作した外部共振器型半導体レーザーは $1.59 \sim 1.67\mu\text{m}$ の波長範囲で単一モード発振を得た。しかし、実質共振器長が 40 mm であるため縦モード間隔は 40 pm となり、これに相当するモードホップ (利得や共振条件の変化によって、レーザーの発振波長が不連続に変化すること) が観測された。この一因はコリメーションレンズの反射防止膜に依存していると考えられる。コリメーションレンズの反射防止膜は $1.55\mu\text{m}$ 用の汎用のものを採用し、これが $1.60\mu\text{m}$ 以上の波長域では効果が落ちてくるためにモードホップが起こっていると考えられる。

レーザー素子の温度が変化すると発振波長が変動する。これを防ぐためレーザー媒質コリメーションレンズを取り付けたレーザーマウントにサーミスタを取り付けペルチェ素子を介して温度安定化を実施した (ILX Light wave LDT-5412)。さらに回折格子を支持するアームを含め外部共振器型半導体レーザーをアクリルのケースで被い温度変化を抑制した (Fig. 4.1.5, 4.1.6)。

今回製作した外部共振器型半導体レーザーは CH_3D の $2\nu_4$ バンドの吸収線の波長掃引による分光に使用すると共に波長安定化により測定に用いるため回折の 1 次光を凹面鏡により集光させ光アイソレータを通過させて外部に取り出している。取り出されたレーザー光は参照セルを通過して光検出器によって受光される (Fig. 4.1.7)。

波長安定化のためには参照セルを通過し光検出器で受光されたレーザー光の強度変化を Lock-in Amp. によって 3f 検波する。3f 検波の出力は吸収線中心で 0 になる (2.2 節) ため、この出力を比例積分器につなげ、制御信号を PZT ドライバーを介して PZT に加え、波長安定化を行っている (Fig. 4.1.8)。

4.1.2 開発した Matrix 型長光路セル

従来より、ガス分析において吸収係数の小さなガスや濃度の低いガスを測定する場合、光学系を組み合わせることで実光路長が長い長光路セルを用いてきた。古典的には、ホワイト (White) が提案した1枚の視野鏡と2枚の対物鏡をもちいたシステム[4.3]があり、今でもその変形を含めて[4.4]、主流をなしている。最近では、Herriot の提案したセルも用いられるようになり、本研究でも用いている。しかし、現行の White セルや Herriot セルでは 0.5 m 程度のミラー間隔では 100 m 程度が限界である。

一方、Chernin は Multipul Optical Matrix System という画期的な長光路セルを提案[4.5]している。しかし、このセルは Chernin 自身が認めるように振動や温度変化に弱いシステムとなっている。そこで、Chernin のセルを工夫し、振動にも強いセルを開発した[4.6]。この開発したセルを用いて日露共同のシベリア永久凍土研究プロジェクトにも参加した[4.7, 4.8]。

まず Chernin の技術についてはじめに述べる。Fig. 4.1.12 において、円筒状のセルにハウジング 4 が形成されたもので、このハウジングの長手方向の一端側には主視野鏡 24 と主視野鏡に隣接した補助の視野鏡 25 とが設置されている。一方、ハウジングの長手方向の他端側には互いに等しい曲率半径を有する 4 個一組の対物鏡 39, 40, 41, 42 が視野鏡に対向するようにマウント 34 を介して設置されている。主視野鏡の曲率は対物鏡の曲率と同じであり、その曲率中心は 4 個の対物鏡の対称中心とハウジングの長手方向の軸線に沿って一致している。光源を出た光束が視野鏡側に設けられた入口開口 2 からハウジング内に入り、4 つの対物鏡と 2 つの視野鏡とのいずれか一組毎の間において複数回の反射を繰り返した後、最後に入口開口側に形成された出口開口 27 から出光させられ、光強度が測定される。

このシステムにおける反射作用を Fig. 4.1.13 のイメージマトリックスに関連して次に説明する。光源から出た光束が、入口開口を通して、4 個の対物鏡の一つである第 1 対物鏡 39 へ向けられる。その光束が最初の 1 往復を行うように第 1 対物鏡から反射されて主視野鏡に向けて反射され、イメージマトリックスの一端に第 1 スポット 1 を作る。さらに、光束は主視野鏡の第 1 スポット 1 から別の第 2 対物鏡 40 に向けられ、そこから反射されて、主視野鏡を介して第 1 対物鏡へ再び反射される。このような、第 1 対物鏡と主視野鏡との間および第 2 対物鏡と主視野鏡との間の反射を交互に複数回繰り返しながら、反射光束が主視野鏡上に形成されるイメージマトリックスにおける第 1 スポット 1 を含む一側端の第 7

スポット 7 に到達した直後に、第 1 対物鏡を介して、主視野鏡に隣接して配置され、かつ曲率が各対物鏡の曲率と同じであり、第 1 および第 3 対物鏡の対称点に一致する曲率中心を有する補助の視野鏡 25 に通される。そして、補助の視野鏡から反射された光束はここで第 3 対物鏡 41 に向けられ、第 3 対物鏡から再び主視野鏡へ向けられ、そこから最後の第 4 対物鏡 42 に向けられる。以上のような反射をさらに複数回繰り返した後、ハウジング内で第 1 対物鏡による最後の反射によって奇数番目の往復 (Fig. 4.1.13 では 45 番目) に相当するスポットを含む出口開口を通してハウジングの外に出されて光センサで受光される。

ところが、実際問題として、このシステムを走行中の自動車や飛行中の航空機などのように極めて強い振動を発生する環境のなかで使用すると、セルの歪みにより光路が変動し、出射開口において透過光を安定して受光することができない。これを Fig. 4.1.14 で説明する。このシステムを使用中に、振動によるセルの歪みによって視野鏡または対物鏡のいずれかの鏡 M が角度 $\Delta\alpha$ だけ傾いたとすると、この鏡 M に向かってきた光束 1 の鏡 M からの反射光 1b は正常状態時の反射光 1a に対して角度 $2\Delta\alpha$ ずれてしまう。つまり、反射光 1b はセルの歪みによる鏡の傾斜角度の 2 倍の角度でずれることになる。従って、セルの歪みの大きさおよびハウジングの長さ如何で、ハウジング内における最終反射光束が出射開口から大きくずれてしまい、透過光の受光が不可能になる事がある。セルの最大歪みをあらかじめ予測しておいて、ずれに対処できる程の大きい開口面積を持つ出射開口を形成する事も考えられるが、セル自体の大きさに制限があると共に、そのような大きい開口面積に対応し得る光センサを用いた場合にはセンサ精度が著しく落ちてしまい、ガスの成分分析等の目的を達せられない事になる。さらに、飛行中の航空機内で大気を採取しながら移動する場合、高速で移動しているため、特定の地点におけるデータのサンプリングを再び行うことが困難になるので、透過光の受光ミスは許されない。

そこで、多重反射光学セルが振動等により歪んだ場合でも、最終的に反射する光束の位置を所定位置から少しもずらすことなく安定して受光することができる長光路セルを開発した。このセルでは、主視野鏡と、補助の視野鏡、4 つの対物鏡をもちいる点では Chernin のシステムと同様であるが、主および補助の視野鏡上に形成されるイメージマトリックスにおける最後の反射光が偶数番目でかつ最大数であって、しかも第 3 対物鏡からの反射光束となるように、主視野鏡に投影された 4 つの対物鏡の各々の曲率中心位置が調整されている。

Fig. 4.1.9 は開発したセルの概略斜視図であり、Fig. 4.1.12 に示した Chernin のものとは、

反射光束の出口開口（出射窓）の形成位置の違いと、後述するように主視野鏡上における各対物鏡のそれぞれの曲率中心の位置の違いとを除けば、ほとんど変わるところはない。よって装置に関する詳しい説明は省略する。この配置によって主視野鏡および補助の視野鏡の鏡面上に形成されたイメージマトリックスの一例を Fig. 4.1.10 に示す。Fig. 4.1.10 から明らかなように、この例による反射光の採取方法においては、入射窓を介してハウジング内に導入された光束は 36 往復目（偶数番目の往復）の反射光束が出射窓からハウジング外に出されるようになっている。

この開発した長光路セルの反射光の採取方法が最終反射光束を偶数番目の往復に相当する反射光束スポットを含む出射窓から取り出す理由は、振動などにより入射光束と視野鏡との相対的位置ならびに各対物鏡の主視野鏡上に投影された曲率中心の相対的位置が変わらなければ、奇数番目の往復に相当する視野鏡上の反射光束スポットはずれても、偶数番目の往復に相当する視野鏡上の反射光束スポットはずれないからである。何故そうなるのかについて Fig. 4.1.11 を参照して説明する。

Fig. 4.1.11 において、入射窓から入射した光束が第 1 対物鏡で反射して主視野鏡上のスポット 1（奇数番目）に結像するとき、例えば、水平方向の振動による装置の歪みによって、主視野鏡上に投影された対物鏡の曲率中心 A の位置が Δd だけ右にずれて A' になったとすると、スポット 1 の主視野鏡上における結像位置は $2\Delta d$ だけ右にずれて 1' の位置になる。続いて、 $2\Delta d$ だけずれたスポット 1' から出た光束が、主視野鏡上に曲率中心 B を投影する第 2 対物鏡で反射されて、再び主視野鏡上にスポット 2（偶数番目）を結像させる場合は、曲率中心 B も前以て Δd だけずれているので、ずれが相殺され、振動による装置の歪みのあるなしに拘らずスポット 2 の結像位置はずれない。以降の反射においても、上記のとおり奇数番目と偶数番目の往復を交互に繰り返すだけである。また、反射が第 3 および第 4 対物鏡に移っても同様である。

本研究では、アイソトポマー分析のためなるべく少ない容積のセルを構築するため、視野鏡と対物鏡との間隔を 0.5m とし、内径 37mm のガラス管内でイメージマトリックスが効率よく形成されるようにした。対物鏡の調整を最適に行えば、設計上 13 行 13 列の 300m の光路長が干渉を起こすことなく実現する。しかし、今回、ECDL よりのレーザー光の平行度があまりよくないため、イメージマトリックス上の干渉を抑えるよう 11 行 10 列の 189m の光路長とした (Fig. 4.1.15, 4.1.16)。

この Matrix 型セルの容積はおよそ 540cc で、Herriot セルの 3,200cc に比べ 1/6 であり、光

路長が3倍あるため、特に $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ や大気試料のような存在度の少ない計測に向いている。

4.1.3 測定系

Fabry-Perot 型半導体レーザーの高反射側の劈開面より出射、コリメーションされ、波長安定化されたレーザー光は変形 Herriot セルまたは今回新たに製作した Matrix 型長光路セルに導入される。

その光路長は測定対象ガスにより決められ、変形 Herriot セルの場合、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ でそれぞれ 100m と 1.1m である。Matrix 型長光路セルでは $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の場合には今回 189m、 $^{12}\text{CH}_4$ には 1m となる。長光路セルを出射したレーザー光は光検出器で受光され、Lock-in Amp. によって 2f 検波 (I_{2f}) と Digital Multimeter で直流成分 (I_{DC}) を検出する (Fig. 4.1.17)。

検出された信号は GP-IB を用いてパーソナルコンピュータに取り込み、 I_{2f} を I_{DC} で規格化する等のデータ処理を行った。

4.1.4 試料導入・排気系

長光路セルへの試料導入や排気のために高精度圧力計 (Edwards 社製) を用いた。また排気のためにターボ分子ポンプを用いた。さらに長光路セルからの排気効率を上げるため変形ヘリオットセルでは 12.5mm、Matrix 型セルでは 21mm の内径をもつフレキシブル管をベローズバルブ (Edwards 社製) を介してターボ分子ポンプとつなげた (Fig. 4.1.18)。

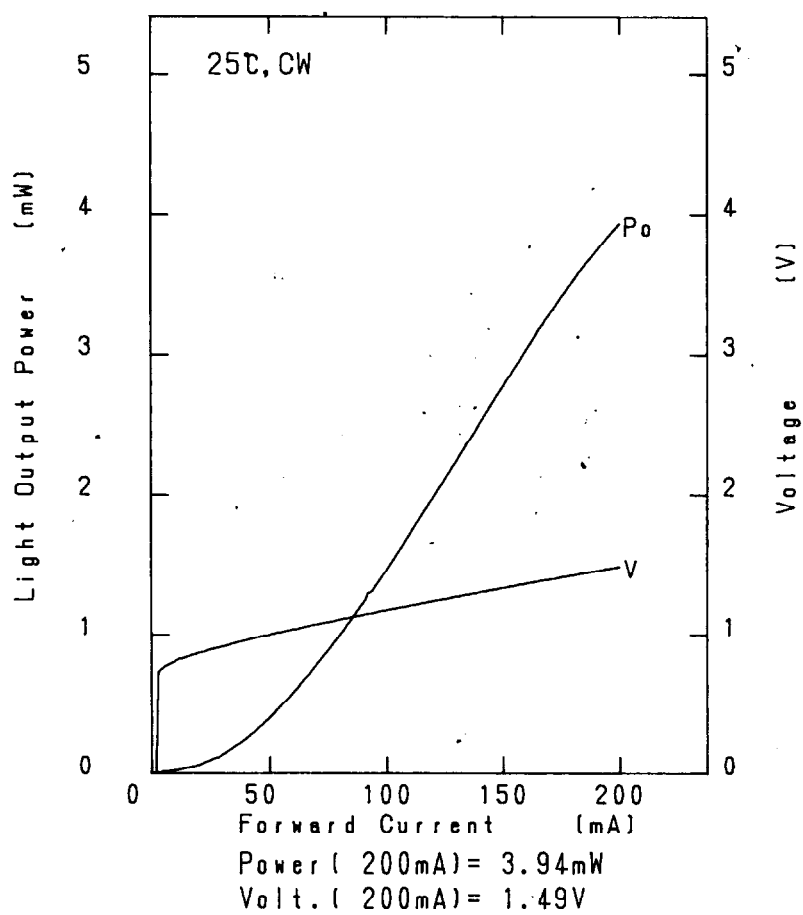


Fig. 4.1.1 : Characteristic of antireflection coating diode laser 1

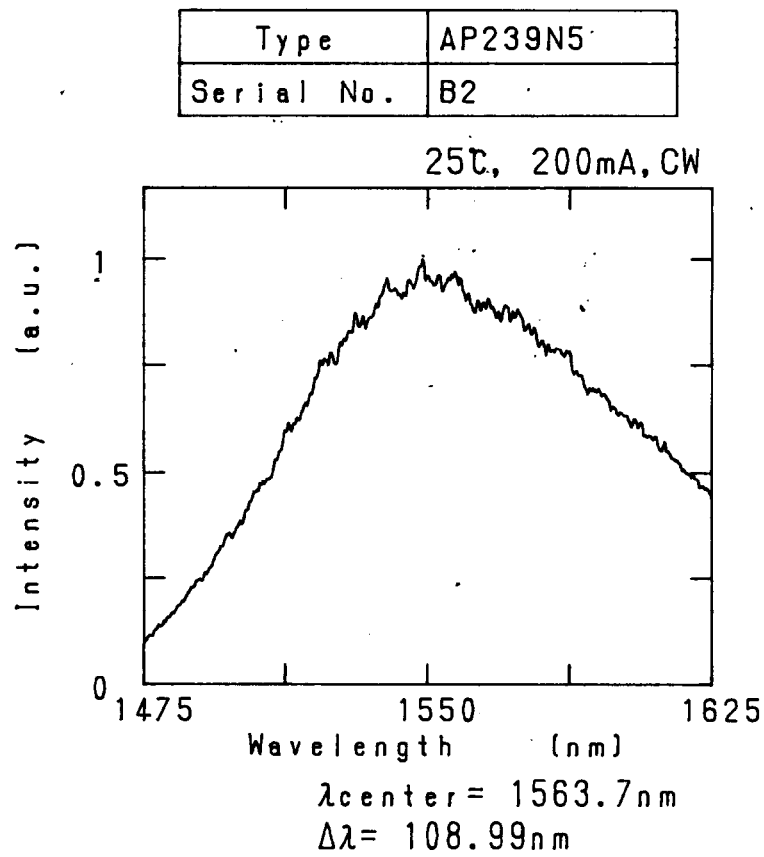


Fig. 4.1.2 : Characteristic of antireflection coating diode laser 2

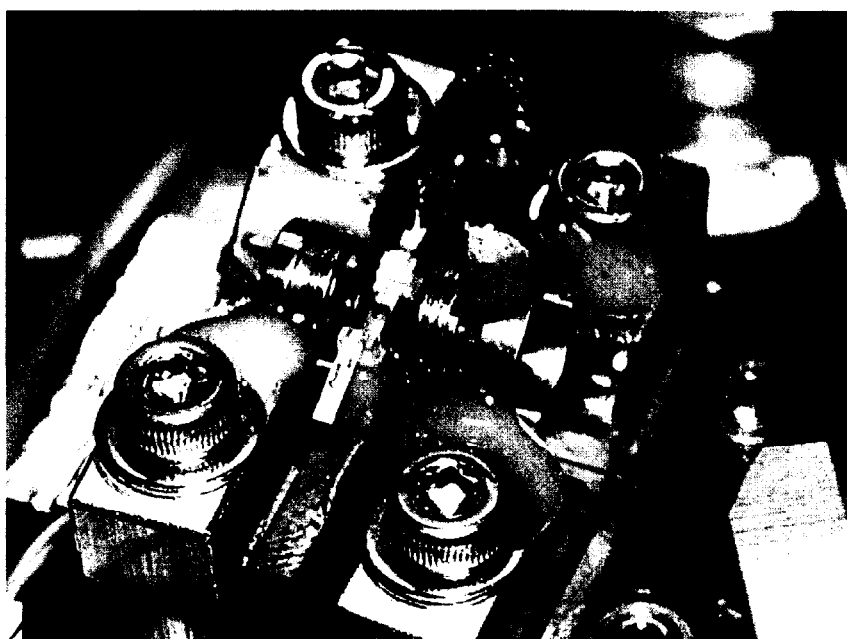


Fig. 4.1.3 : Layout of antireflection coating diode laser and collimation lens

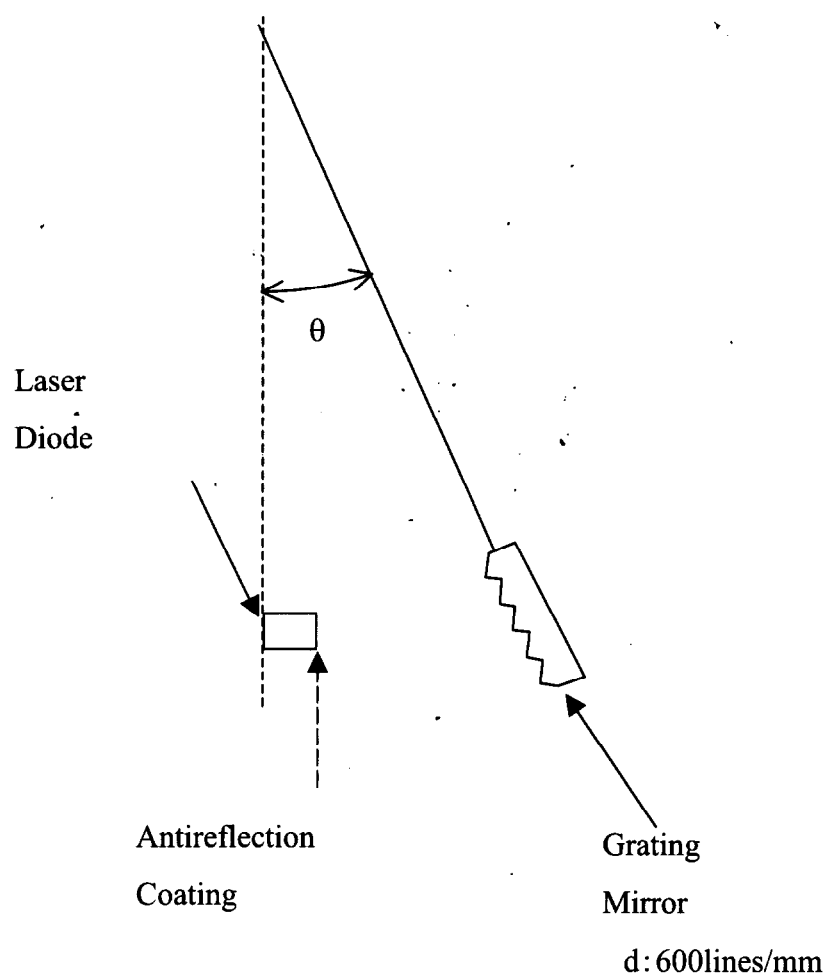


Fig. 4.1.4 : Optical layout of external cavity diode laser

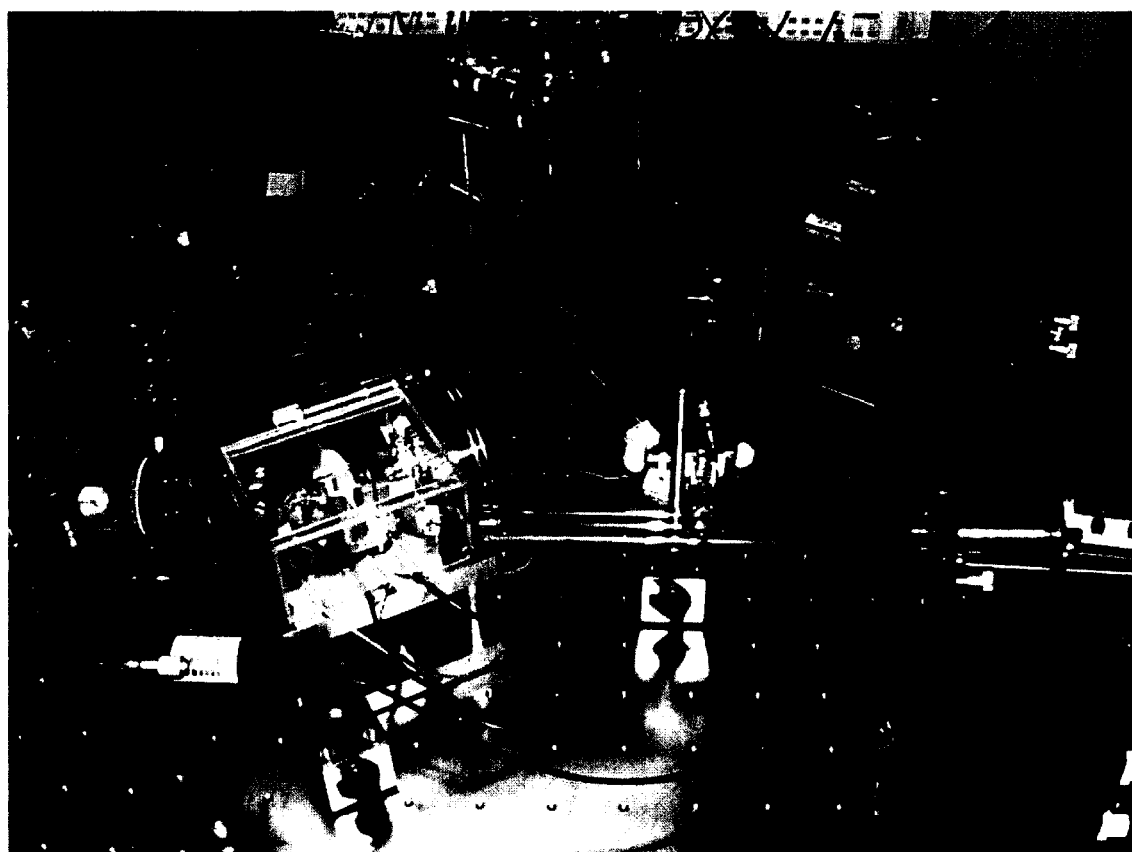


Fig. 4.1.5 : Layout of external cavity diode laser 1

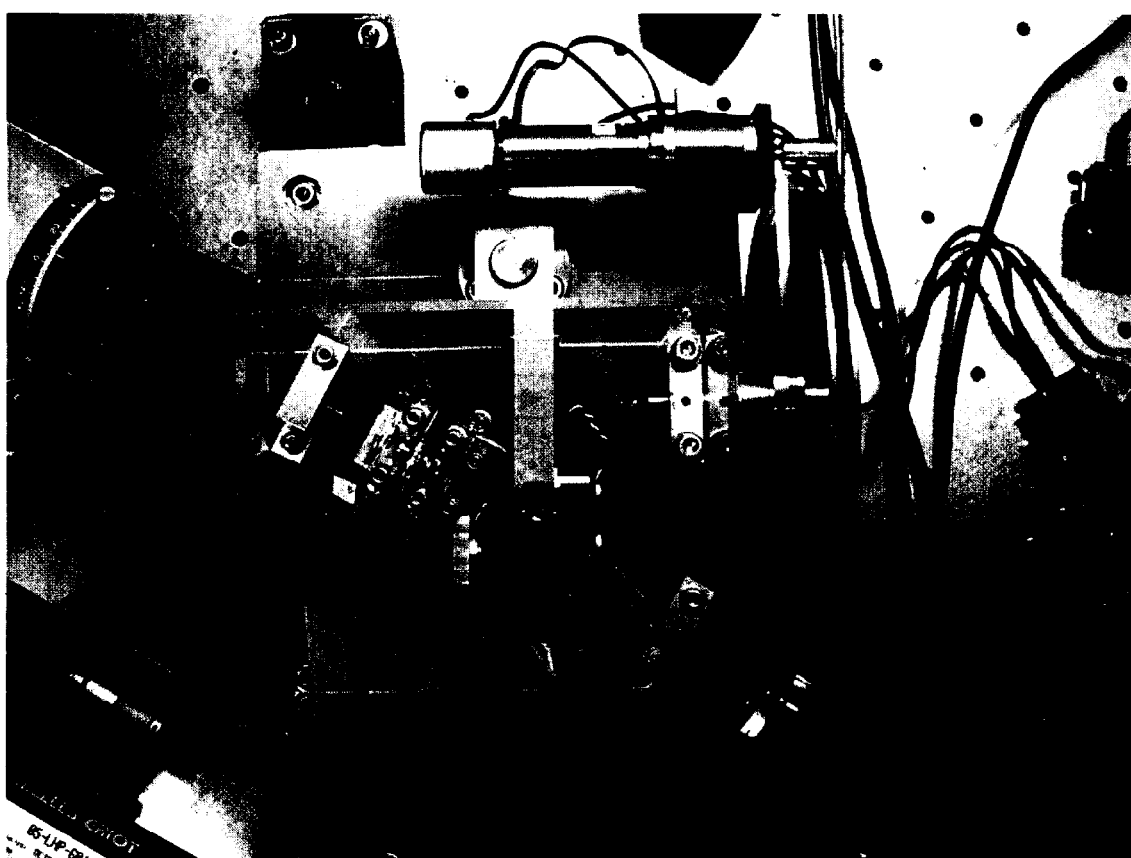


Fig. 4.1.6 : Layout of external cavity diode laser 2

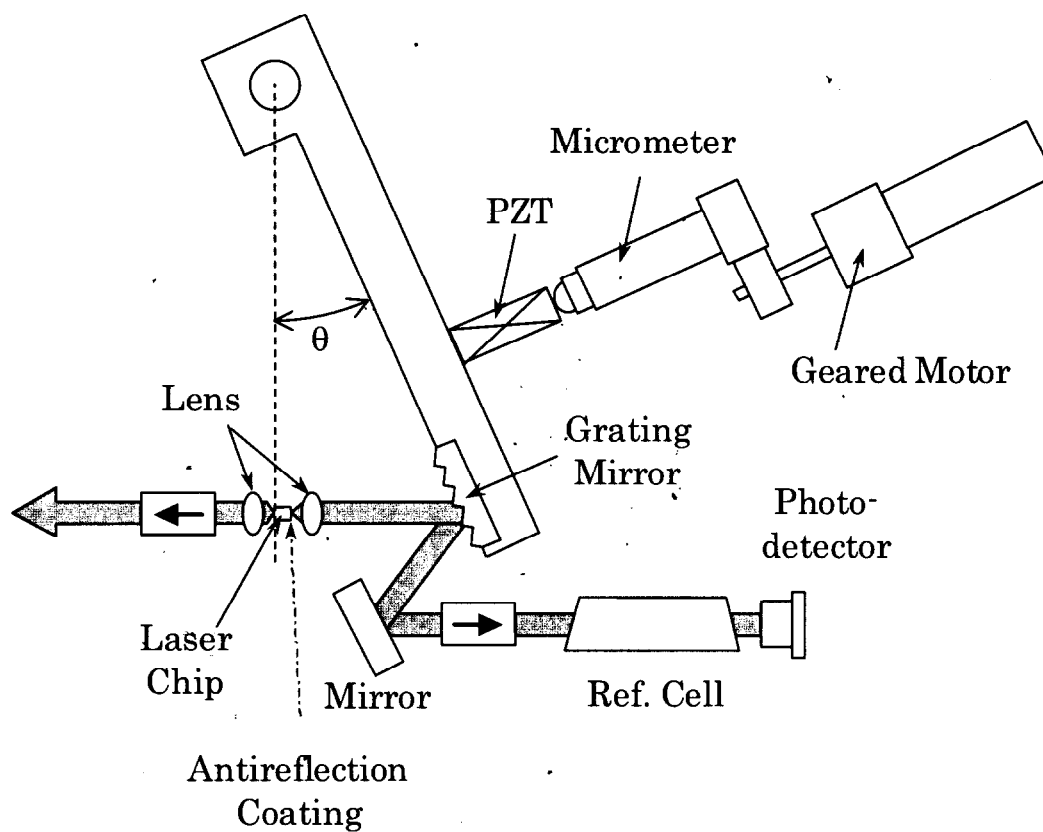


Fig. 4.1.7 : Layout of wavelength stabilization for external cavity diode laser

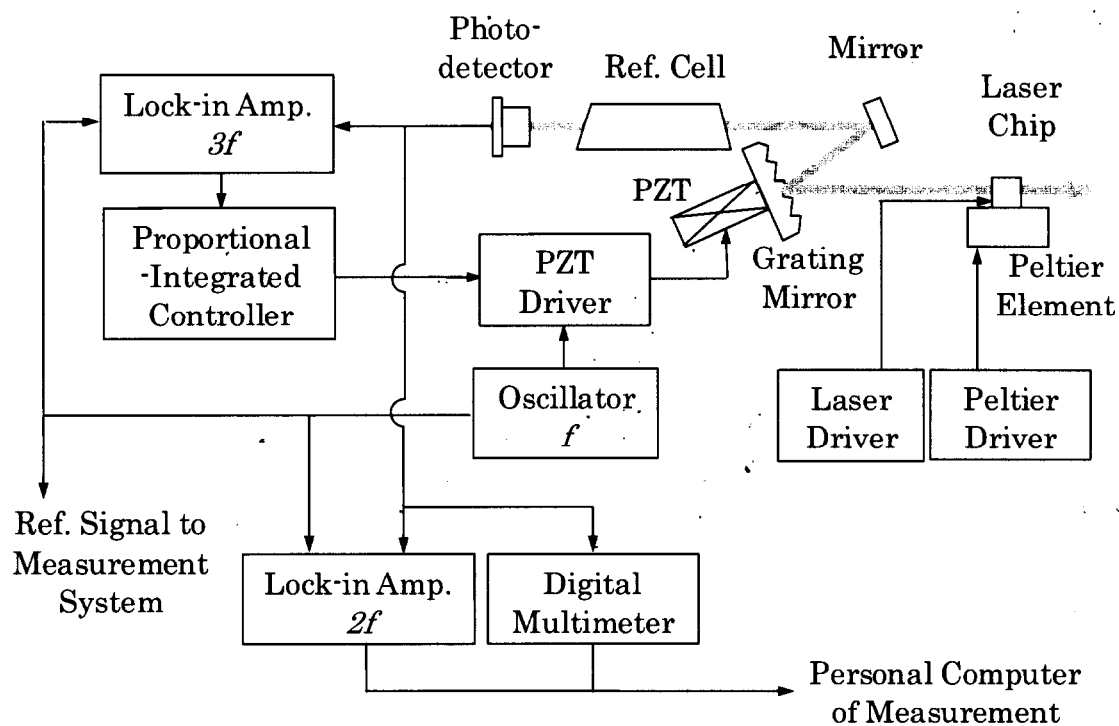


Fig. 4.1.8 : Schematic diagram of wavelength stabilization for external cavity diode laser

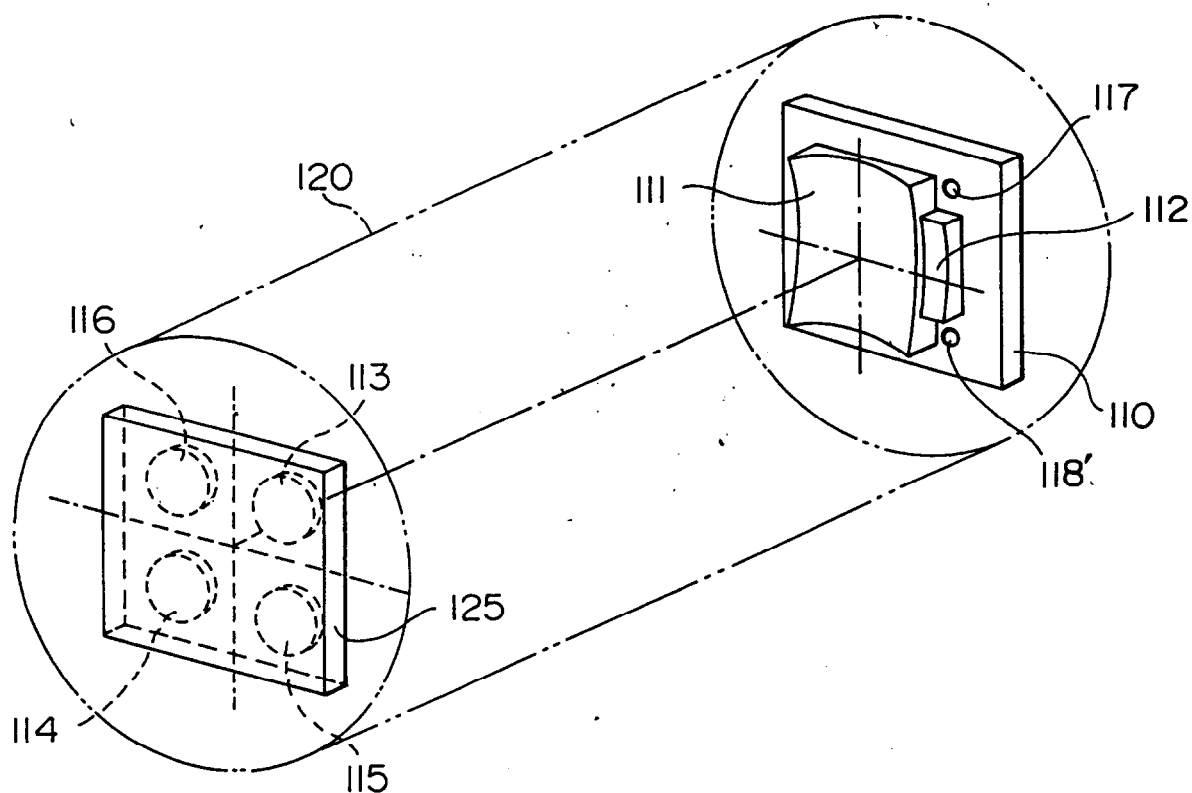


Fig. 4.1.9 : Schematic perspective view showing a first embodiment of
a multiple reflection optical instrument of the present development

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 110: mount | 111: main field mirror |
| 112: auxiliary field mirror | 113: first objective mirror |
| 114: second objective mirror | 115: third objective mirror |
| 116: fourth objective mirror | 117: inlet window |
| 118': outlet window | 120: housing |
| 125: holder | |

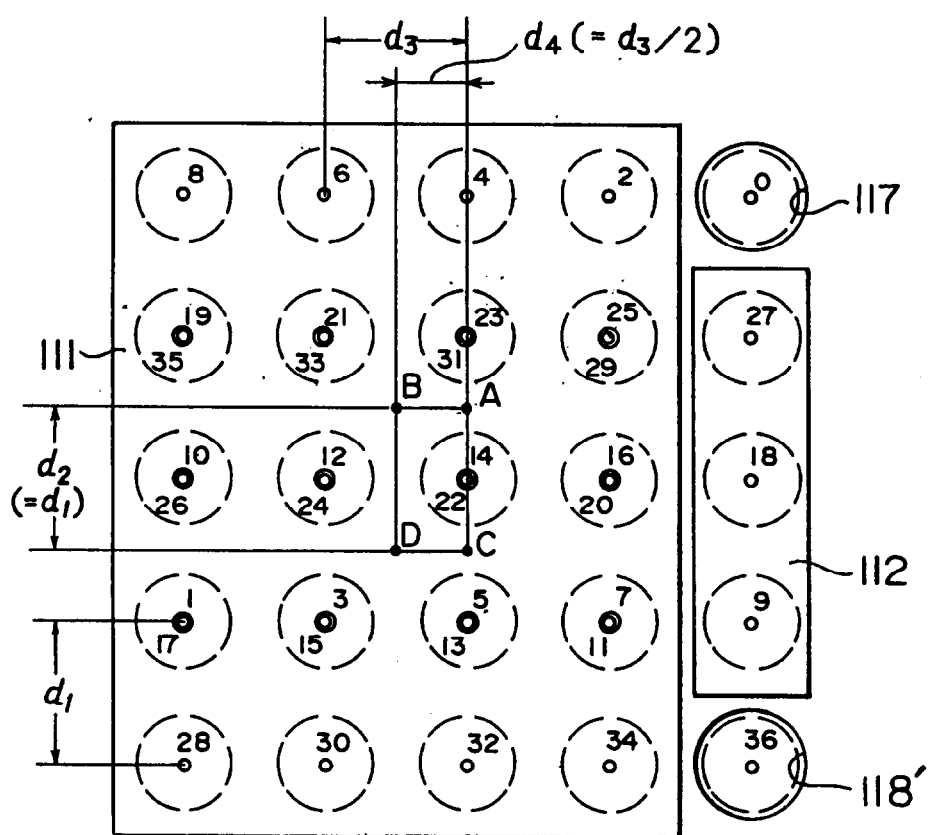


Fig. 4.1.10 : Explanatory view showing an image matrix in a method of catching the reflected light using the embodiment shown in Fig.4.1.12

111: main field mirror

112: auxiliary field mirror

117: inlet window

118': outlet window

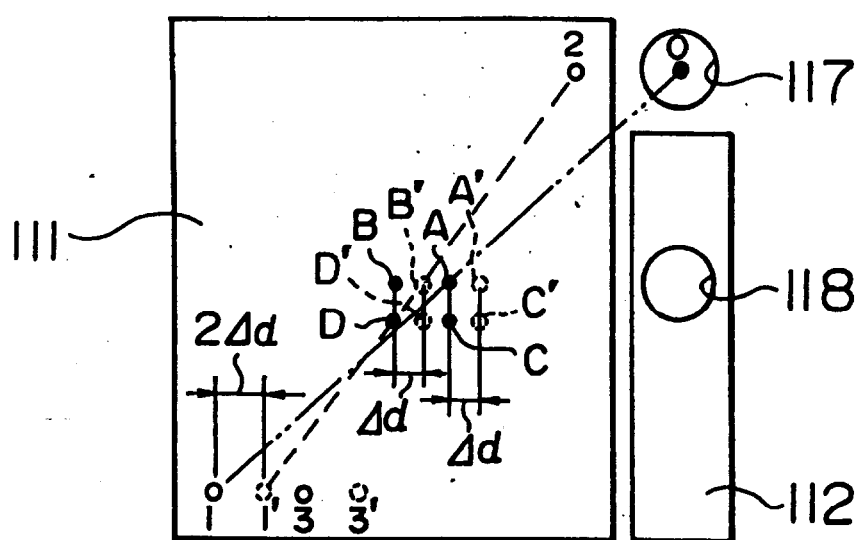


Fig. 4.1.11 : Explanatory view showing the relationship between the shift of the centers of curvature of objective mirrors and the shift of spots on the main field mirror

111: main field mirror

112: auxiliary field mirror

117: inlet window

118: outlet window

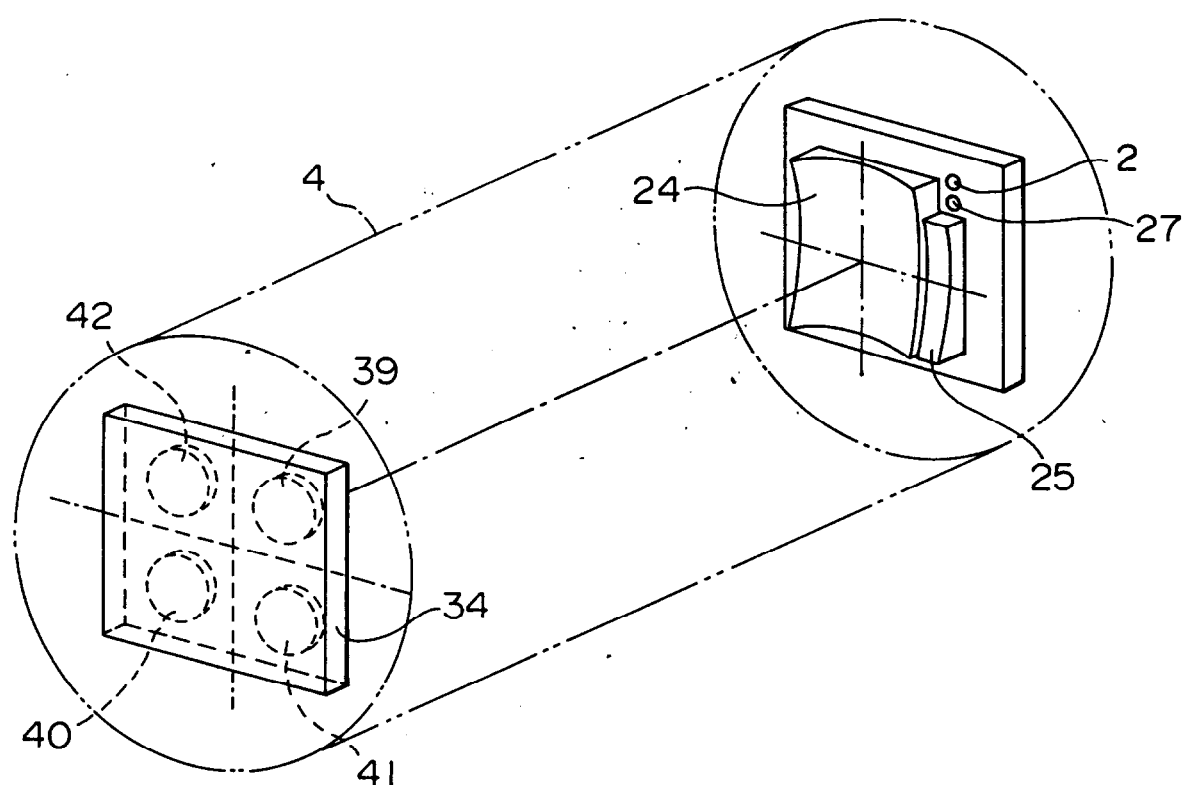


Fig. 4.1.12 : Schematic perspective view showing Chernin's multiple reflection optical instrument

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| 2: inlet window | 4: housing |
| 24: main field mirror | 25: auxiliary field mirror |
| 27: outlet window | 34: holder |
| 39: first objective mirror | 40: second objective mirror |
| 41: third objective mirror | 42: fourth objective mirror |

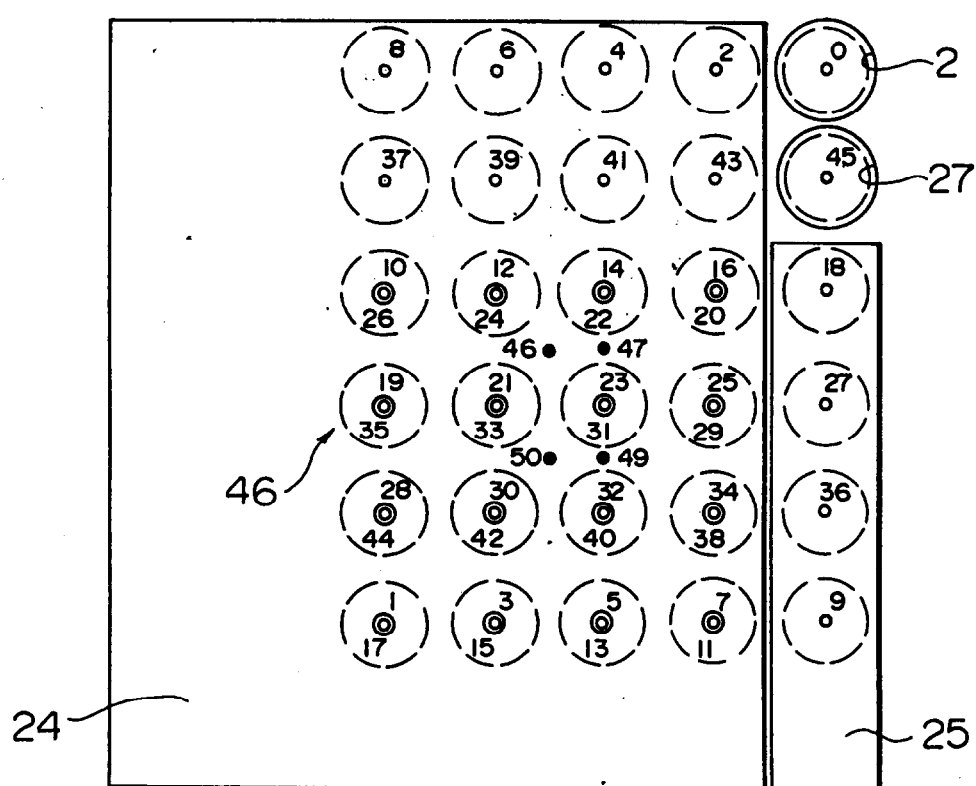


Fig. 4.1.13 : Image matrix by Chernin's reflected light catching method

2: inlet window

24: main field mirror

25: auxiliary field mirror

27: outlet window

46: reflection spot

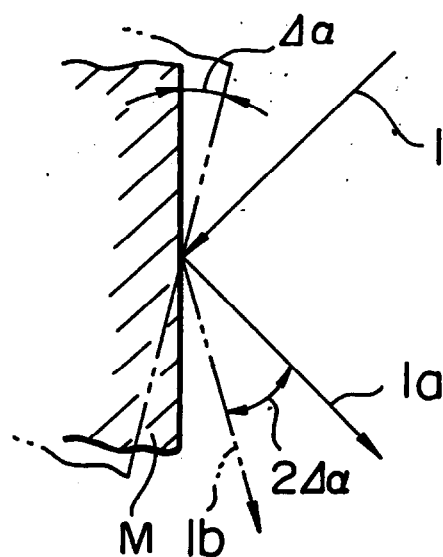


Fig. 4.1.14 : Explanatory view related to the shift of a reflected light beam in the multiple reflection optical instrument

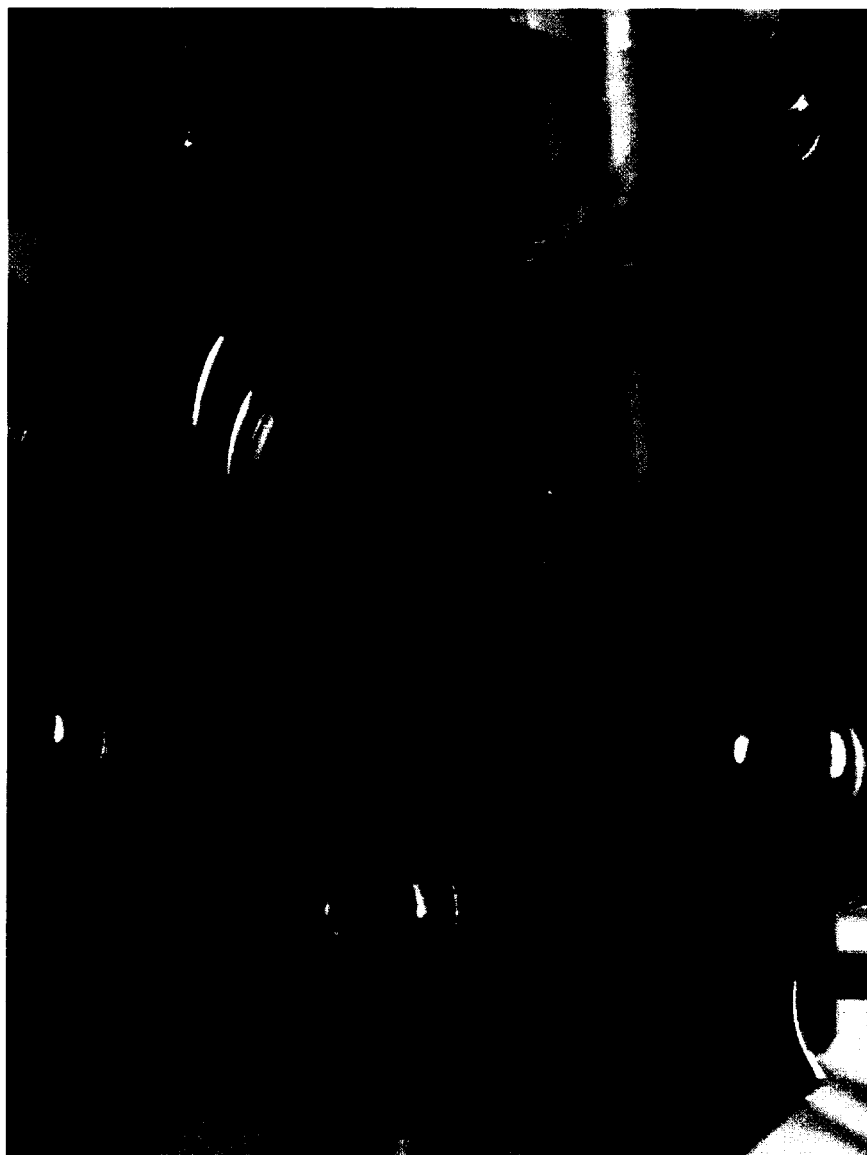


Fig. 4.1.15 : Image matrix on field mirrors
(11 rows $\times$ 10 columns)



Fig. 4.1.16 : Image on objective mirrors

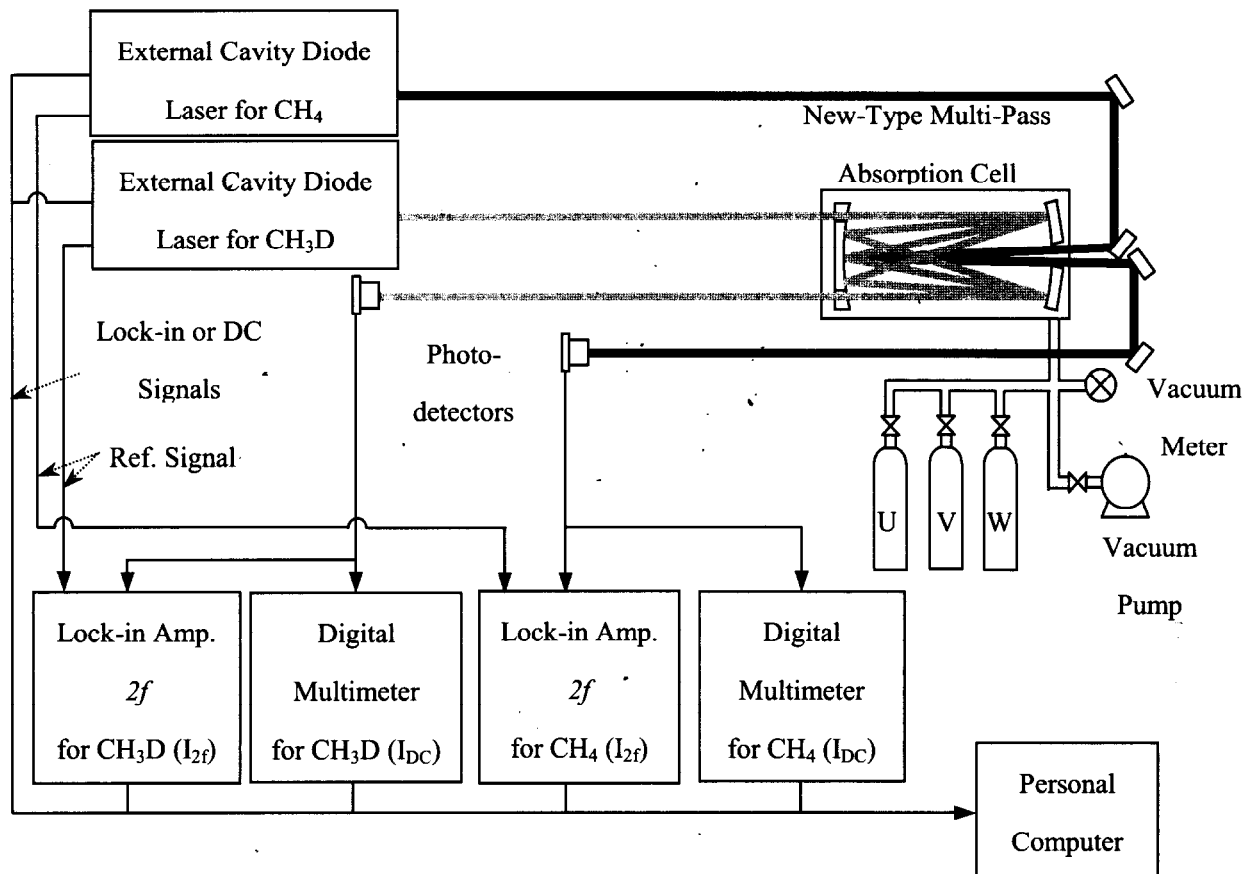


Fig. 4.1.17 : Schematic diagram of δD measurement system



Fig. 4.1.18 : Layout of cell and exhaust tubes

4.2 $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験

4.2.1 試料

$^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定のために 3 種類の天然存在度の試料と $^{13}\text{CH}_4$ が 99.8% の濃縮ガスを用意した。3 種類の天然存在度の試料は東京工業大学・吉田研究室において標準ガスとして使用しているものであり、質量分析計によってその δD や $\delta^{13}\text{C}$ があらかじめ測定されたものである (Table 4.1)。

4.2.2 同位体比測定実験

同位体比測定実験では、真空排気状態の長光路セルにおいて、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ それぞれに対して

- ① ベースライン測定 $I_{2f:0_n-1}$ 、 $I_{DC:0_n-1}$ (2 秒間隔 100 回)、
- ② 標準ガス導入 (試料 U : 63hPa)、
- ③ 標準ガス測定 $I_{2f:St}$ 、 $I_{DC:St}$
- ④ 真空排気 (約 5 分; $^{12}\text{CH}_4$ の I_{2f} がベースラインレベルまで減少するまで)、
- ⑤ ベースライン測定 $I_{2f:0_n}$ 、 $I_{DC:0_n}$ (2 秒間隔 100 回)、
- ⑥ 試料ガス導入 (試料 V、W、 $^{13}\text{CH}_4$ 濃縮ガス : 63hPa)、
- ⑦ 試料ガス測定 $I_{2f:Sa}$ 、 $I_{DC:Sa}$
- ⑧ ベースライン測定 $I_{2f:0_n+1}$ 、 $I_{DC:0_n+1}$ (2 秒間隔 100 回)、
- ⑨ 真空排気

を 1 サイクルとして測定を行う。

4.2.3 データ処理

光学深度に比例する r は前節よりベースライン補正を行うと、標準ガスの場合

$$r[\text{Std}] = I_{2f:St} / I_{DC:St} - (I_{2f:0_n-1} / I_{DC:0_n-1} + I_{2f:0_n} / I_{DC:0_n}) / 2, \quad (4.4)$$

試料ガスの場合

$$r[\text{Sam}] = I_{2f:Sa} / I_{DC:Sa} - (I_{2f:0_n} / I_{DC:0_n} + I_{2f:0_n+1} / I_{DC:0_n+1}) / 2 \quad (4.5)$$

となる。

本測定に用いられた $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線には $^{12}\text{CH}_4$ および $^{13}\text{CH}_4$ の吸収線が影響しているため、光学深度に比例する $r(^{12}\text{CH}_3\text{D})$ は

$$r'(^{12}\text{CH}_3\text{D}) = r(^{12}\text{CH}_3\text{D}) - A_{12}[^{12}\text{CH}_4] - A_{13}[^{13}\text{CH}_4] \quad (4.6)$$

のように書き改められ、 $A_{12}[^{12}\text{CH}_4]$ 、 $A_{13}[^{13}\text{CH}_4]$ はそれぞれ $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ に対する未知係数と標準ガスに対する試料ガスの存在度（標準ガスの場合、1）の積とする。よって、 δD は

$$R = r'(^{12}\text{CH}_3\text{D}) / r(^{12}\text{CH}_4) \quad (4.7)$$

$$\delta\text{D} = (R_{\text{Sample}} / R_{\text{Standard}} - 1) \times 1000 \text{ [‰]} \quad (4.8)$$

より、求めることができる。

ここにおいて式(4.6)は未知係数を 2 つ含んでいるため、試料 U に対する試料 V、 $^{13}\text{CH}_4$ 濃縮ガスの δD の測定より 2 つの未知係数 A_{12} 、 A_{13} を求めた。求める際には、試料 U に対する $^{13}\text{CH}_4$ 濃縮ガスの δD の測定より A_{13} を A_{12} で表し、試料 U に対する試料 V の δD の測定より A_{12} を求めた。2001/6/12 の測定において試料 U に対する試料 V の 1 回目と $^{13}\text{CH}_4$ 濃縮ガスの δD の測定より

$$A_{12} = -0.19081 \quad (4.9)$$

$$A_{13} = -2.2277\text{e-}4 \quad (4.10)$$

となった。この係数を 2001/6/12 のこれ以降の 5 回の測定に用いた。この係数は実際の $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ の光路長により変化するため、光路長を変えたとき前に求めた値を光路長により補正することも可能であるが、精度の点からすると光路長を変えるごとに決めなおすのが実用的である。よって、2001/8/4 の測定においても試料 U に対する試料 V の 1 回目と $^{13}\text{CH}_4$ 濃縮ガスの δD の測定より求めなおした。

4.2.4 測定結果と考察

測定のうち、2001/6/12 および 2001/8/4 の2回について、その結果を Table 4.2 に示す。この結果、レーザーによる測定では、変形 Herriot 型セルを用いた場合、

$$\delta D = 6.2 \pm 0.1 [\text{‰}] \quad (\text{試料 V}) \quad (4.11)$$

$$\delta D = 8.5 \pm 1.2 [\text{‰}] \quad (\text{試料 W}) \quad (4.12)$$

(1回の測定 (2秒間隔 100回) の標準偏差: $\leq 0.3\text{‰}$)

となり、Matrix 型セルを用いた場合、

$$\delta D = 6.9 \pm 0.7 [\text{‰}] \quad (\text{試料 V}) \quad (4.13)$$

$$\delta D = 8.5 \pm 0.5 [\text{‰}] \quad (\text{試料 W}) \quad (4.14)$$

(1回の測定 (2秒間隔 100回) の標準偏差: $\leq 0.3\text{‰}$)

となった。質量分析計による測定では

$$\delta D = 6.2 \pm 2.0 [\text{‰}] \quad (\text{試料 V}) \quad (4.15)$$

$$= 9.7 \pm 2.0 [\text{‰}] \quad (\text{試料 W}) \quad (4.16)$$

である。レーザーによる測定はいずれも質量分析計による測定に誤差の範囲内に収まっている[4.9]。

ここで、変形 Herriot 型セルを用いた場合の精度を $\pm 1.2\text{‰}$ 、Matrix 型セルを用いた場合の精度を $\pm 0.7\text{‰}$ とすると光路長がそれぞれ 100m と 189m であるため、この比の逆数と誤差の比が同程度である ($1.2/0.7 \div 1/(100/189)$) ため、光路長が伸びた分、精度は改善されていると考えられる。しかし、両測定において1回の測定 (2秒間隔 100回) の標準偏差

は 0.3‰ 以内であり、変わらない。この理由について次に考察する。

δD の測定と $\delta^{13}C$ の測定において両者とも $r(^{12}CH_4)$ の測定を実施している。このとき、精度に関係する条件や結果を比較してみると

$$^{12}CH_4 \text{ 吸収強度} \quad R(7) : R(2) = 1 : 1.1, \quad (4.17)$$

$$\text{試料圧力} \quad \delta D : \delta^{13}C = 1 : 0.01, \quad (4.18)$$

$$r(^{12}CH_4) \text{ の標準偏差} \quad \delta D : \delta^{13}C = 1 : 0.12 \quad (4.19)$$

となる。よって、外部共振器型半導体レーザーの安定度は DFB 半導体レーザーの安定度の 750 倍近く悪いことになる。この原因の主なものは 2 点あり、まず第 1 点は ECDL を構築する際に用いた Fabry-Perot 型半導体レーザーの無反射コーティング側出射光を平行光にするために用いた非球面レンズの無反射コーティングである。本来、使用領域において一定して低い反射率を持っていなければならないが、今回、汎用品を用いたため反射率に波長特性が現れ、エタロンフリンジを生じさせてしまったと思われる。第 2 点として PZT による制御に問題があったためである。PZT による制御においてまず第一に、PZT の伸びる場合と縮む場合にヒステリシスがあり、Lock-in 検波の 2f 成分にオフセットが比較的大きく存在するため、零点のドリフトが大きい点が挙げられる。また、PZT は逆電圧をかけられないため、PZT の変位を実験開始時に有効変位幅の半分の変位をあらかじめ与えて置き、制御幅を大きく取っている。一方、PZT は電圧印加により発熱するが、その素子温度により変位幅が変わるため、制御をかけていても発熱による効果のために比較的緩やかな変動が残ってしまう。これらを改善するためには今現在用いている PZT をヒステリシスの小さなものに替えることが考えられる。今現在用いている PZT は $1 \mu m / 10 V$ の変位能力を持っているが、これを $1 \mu m / 100 V$ のものに変えると同じ変位を加えたとしてもヒステリシスは小さくなる。しかし、発熱を抑えるために実験開始時のあらかじめ与える変位を小さくすると制御幅は狭くなってしまう欠点がある。

δD の測定において外部共振器型半導体レーザーの安定度が DFB 半導体レーザーに並に上げることができれば、天然存在度である $^{12}CH_3D : ^{12}CH_4 = 0.06 : 1.1$ を考慮したとしても、試料圧力を 1/50 程度に下げても精度が維持できると考えられる。

Table 4.1 : δD and $\delta^{13}C$ of sample U, V, and W by mass spectrometry

[‰]			
Sample	U	V	W
δD (V-SMOW scale)	-177.9	-183.0	-185.9
Precision		+/- 2.0	
$\delta^{13}C$ (V-PDB scale)	-39.0	-67.8	-74.0
Precision		+/- 0.5	

Table 4.2 : Results of δD : $^{12}CH_3D/^{12}CH_4$ ratio measurement

				[‰]	
Scale		U	V	W	
GC-MS	V-SMOW	-177.9	-183.0	-185.9	
	Sample U	0.0	-6.2	-9.7	
Date		Run			
Laser Spectroscopy	2001/6/12	1	-	-6.2	-
	(modified	2	-	-6.1	-
	Herriot-type	3	-	-	-7.6
	cell)	4	-	-	-10.0
		5	-	-	-8.7
		6	-	-	-7.6
	Mean value			-6.2	-8.5
	Precision			+/- 0.1	+/- 1.2
	2001/8/4	1	-	-6.2	-
	(developed	2	-	-7.0	-
new-type cell)	3	-	-7.6	-	
	4	-	-	-9.0	
	5	-	-	-8.6	
	6	-	-	-7.9	
Mean value			-6.9	-8.5	
Precision			+/-0.7	+/- 0.6	

第4章 引用文献

- [4.1] A. C. Lunts, R. G. Brewer; J. Chem. Phys. **54**, 3641(1971).
- [4.2] M. de Labachellerie, H. Sasada, G. Passedat; Appl. Opt. **33**, 3817(1994).
- [4.3] J. U. White; J. Opt. Soc. Am. **32**, 285(1942).
- [4.4] J. U. White; J. Opt. Soc. Am. **66**, 411(1976).
- [4.5] S. M. Chernin, E. G. Barskaya; Appl. Opt. **30**, 51(1991).
- [4.6] K. Yamamoto; U.S. Pat. 5798880 (1998), Canadian Pat. 2119711 (2001), Japanese Pat. Publication No. 06-273672(1994), 07-311148 (1995).
- [4.7] K. Yamamoto; Proceedings of First Symposium on Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1992, Tsukuba, Japan, 1993, p.38.
- [4.8] K. Yamamoto, Proceedings of Second Symposium on Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1993, Sapporo, Japan, 1994 p.50
- [4.9] K. Yamamoto, K. Uehara, T. Kikugawa, N. Yoshida; 1st International Symposium on Isotopomers, Proceedings, Yokohama, Japan, 2001.

第5章 結論

この章では、本研究の結果についてまとめ、本研究の意義と今後の展開について述べる。

5.1 アイソトポマー分析に用いるメタンの吸収線の選択

本研究の基礎となるアイソトポマー分析に用いる CH_4 の吸収線の選択について述べた。

- まず、アイソトポマー分析に必要となる高感度計測のための位相敏感検波と光学深度について述べた。
- $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定において、発生源に近い比較的高い濃度の高い試料を採取可能な現場測定で用いられることが予想される 1 気圧付近での測定では吸収線を Lorentz 型の扱いができるため、位相敏感検波第 2 高調波信号が圧力の変動に対して影響がない。また、精度の面で、1‰程度で良い場合には、レーザー光源を 1 つの DFB 半導体レーザーにて、レーザー素子温度を変えることで $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ のそれぞれの吸収線に波長安定化が可能となり、光学系を大幅に少なくすることができる等の利点がある。反面、試料量は圧力の分、多量となる。この場合、吸収線を選択として、 $^{13}\text{CH}_4$ の測定には $2\nu_3$ R(3)線、R(8)線の主要線、R(5)線、R(2)線の順に適しており、 $^{12}\text{CH}_4$ の測定には $2\nu_3$ R(3)線と R(0)線が適していると結論した。
- $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定において大気試料を測定する場合、精度の良い測定をするためには、濃縮が必要となる。このような場合、濃縮による同位体効果等を最小限にするため、測定に用いる絶対的な試料量は少ないほうが良いため、測定は低圧となる。この場合、吸収線は圧力とともに温度の影響を受ける。このとき、アイソトポマー計測をする場合、回転の量子数 J を同一にすることで温度の影響を相殺することができるため、圧力さえ管理すれば高精度の計測が予測される。この場合の吸収線を選択として、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{12}\text{CH}_4$ の両測定に $2\nu_3$ R(2)線が最適と結論した[5.1]。
- $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定に用いる吸収線を選択については、まず、外部共振器型半導体レーザーを構築し、 $1.59 \sim 1.67 \mu\text{m}$ に渡り詳細な $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ のスペクトルを取得した。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線は大なり小なり CH_4 の高次モードの吸収線の影響を受けているため、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ とメタンについて FT-IR データを取得した。このデータより $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線では $2\nu_4$ $^{\text{R}}\text{R}_6(7)$ 線がアイソトポマー計測に適しており、この吸収線と温度の影響が同等と考えられる $^{12}\text{CH}_4$ の $2\nu_3$ R(7)線が適していると結論した[5.2]。

5.2 メタンの炭素同位体の測定

$^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ ($\delta^{13}\text{C}$) の測定において測定システムとしての精度向上、再現性確認実験について述べ、実際の $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定実験について述べた。

- ・ 光学測定においてレーザー光を用いるとレーザーの可干渉性のために引き起こされるエタロンフリンジにより測定精度を低下させる場合がある。このエタロンフリンジを抑制し、測定システムとしての精度向上を行うため、測定に用いた変形 Herriot セルに振動子としてモーターを取り付け、その効果を実証した。
- ・ また、低圧の場合に吸収線の回転の量子数 J を同一にすることで温度の依存性を長時間に渡って相殺できることを示し、再現性を確認した。
- ・ さらに、精度に影響を与える $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ 吸収線の影響をデータ処理により排除し、 $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定において0.63%の濃度の CH_4 試料が100hPaあれば精度 $\pm 0.027\%$ が実現できることを実証した[5.2]。

5.3 メタンの水素同位体の測定

実際の $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ (δD) の測定実験について述べた。

- ・ 吸収線選択とともに測定に用いる光源として外部共振器型半導体レーザーの構築について概説するとともに、長光路セルとして用いた振動等に強い開発した Matrix 型セルについて詳細に述べた。
- ・ 実際の測定で問題となる高次モードの $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ 吸収線の影響をデータ処理により排除し、 $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定において純 CH_4 試料が63hPaで精度 $\pm 0.7\%$ が実現できることを実証した。さらに、外部共振器型半導体レーザーの安定度がこの精度を決めていることを示し、その改善策を示すことで精度向上を予想した[5.2]。

5.4 本研究の意義と今後の展開

本研究の重要な成果として、第一に従来、精度を見込むことができなかった近赤外領域でレーザー分光法によるメタンのアイソトポマー分析法を開発したことである。従来は測定を実現するため、中赤外領域の $3.4\mu\text{m}$ 帯や $7.7\mu\text{m}$ 帯の基本吸収帯の大きな吸収係数をもつ吸収線を用いていた。しかし、この領域では光源である半導体レーザーとともに光検出器も液体窒素で冷却して使用しなければならない。また、光学系に用いる部品も特殊なガ

ラス等を用いる必要がある。さらに今現在もメタンのアイソトポマー分析を行う場合、近赤外領域でなく中赤外領域の吸収帯を用いているもう一つの理由は妨害物質の存在である。ここでの妨害物質とは測定対象物質以外のものであり、他のアイソトポマーをも含んでいる。 $^{13}\text{CH}_4$ を測定する場合、 $^{12}\text{CH}_4$ はもちろん $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ も妨害物質となる。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ は $^{12}\text{CH}_4$ に比べ分子の対称性が崩れているため、より複雑な吸収線が多数存在し、その吸収帯は $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ それぞれの吸収帯に重なっている。また、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ を測定する場合、存在度が非常に低いため、微量の妨害物質が影響し、特に CH_4 の高次モードの吸収線が問題となる。 CH_4 には赤外吸収帯として基本振動帯である ν_3 帯 ($3.3\mu\text{m}$)、 ν_4 帯 ($7.7\mu\text{m}$) があるが、基本振動帯としては不活性である ν_1 帯 ($3.4\mu\text{m}$)、 ν_2 帯 ($6.5\mu\text{m}$) が存在する。これらの不活性の振動帯も他の振動帯との混合振動帯となった場合、活性を示す場合がある。よって、基本振動帯の複数倍の周波数振動帯や混合振動帯である高次モードの吸収帯が数多く存在し、特に近赤外領域ではアイソトポマー分析を行う場合無視できない大きさの吸収係数を持った吸収線が非常に多数存在する。中赤外領域ではある程度、これらの高次モードの吸収帯も分光が進んでおり、存在する吸収線の数に限られているため、アイソトポマー分析を行うための吸収線の選択も比較的容易に実施することができる。しかし、近赤外領域では高次モードの吸収帯の分光が進んでおらず、これらの吸収線も多数存在するためアイソトポマー分析のような高精度測定は行われてこなかった。

本研究で用いた $1.66\mu\text{m}$ 帯の吸収線を用いる場合、吸収係数は例えば $3.4\mu\text{m}$ 帯の $1/25$ 程度となってしまいが、室温動作の DFB 半導体レーザーおよび光検出器を使用できるため、特に DFB 半導体レーザーの発振波長を高度に吸収線の中心に安定化が可能となった。このため、ある程度の光路長さ確保できれば高精度の計測が可能となった。そこで本研究ではアイソトポマー分析を近赤外領域で行うための条件を整理し、これらの条件にそって詳細な分光を行い、最適な吸収線対の探索をし、上記結論を得た。

また、本研究で用いた波長は光ファイバ通信に用いられる波長であることから、光ファイバを利用し光源と測定部を数 km、場合によっては数十 km 離しての測定も可能であり[5.3]、また、光ファイバの光路の切り換えも容易なことから 1 つの光源で多数（例えば 16 点）の観測点の計測も可能である[5.4]。

第二に、精度のおよび時間的に再現性の高い計測を実現したことである。Uehara[5.5]が提唱した位相敏感検波第 2 高調波信号を直流信号で割ることで、光学深度に相当する信号が得られることを利用し、さらにアイソトポマー分析において存在度を考慮し、 $^{13}\text{CH}_4$ の光路

長を 100m、 $^{12}\text{CH}_4$ の光路長を 1.1m にすることで光学深度を同等にし、高精度の計測を実現した。さらに、回転の量子数 J を同一の吸収線を採用することで温度の影響を受けずに計測が可能となった。

第三に、開発した Matrix 型セルを用いれば視野鏡と対物鏡との間隔が 0.5m で 540cc の容積と 300m の光路長を実現できたことである。これは例えば鏡の間隔を 2m に取れば、2,160cc の容積で 1,200m の光路長が実現できることを意味している。この数字を $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定に適用した場合、50ppm の CH_4 試料が 100hPa あればよいことになり、0.5 μmol の試料量があれば精度 $\pm 0.3\%$ が実現できることを意味している。

今後の展開としては、 $^{12}\text{CH}_3\text{D} / ^{12}\text{CH}_4$ の測定において課題として挙げた外部共振器型半導体レーザーの安定度を上げるか、または、DFB 半導体レーザーを用いることで、少量の試料に対しても測定精度を確保し、 $^{13}\text{CH}_4 / ^{12}\text{CH}_4$ の測定と合せて環境試料に適用することが、まず挙げられる。従来のサンプリング法では発生源において、時間的、空間的に不均一な可能性もあり得るため、大きな誤差を生み出す危険性がある。また、大気試料についても、気象条件等により、時々刻々変化するものであり、将来的に気象データとあわせたモデル化を行うためには、なるべく気象データに近い時空間分解能を持つ同位体比データが必要になってくる。よって、現場にて連続測定可能なシステムに発展させていきたいと考えている。

第 5 章 引用文献

- [5.1] K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, N. Yoshida; Sensors and Actuators B **74**, 173(2001).
- [5.2] K. Yamamoto, K. Uehara, T. Kikugawa, N. Yoshida; 1st International Symposium on Isotopomers, Proceedings, Yokohama, Japan, 2001.
- [5.3] H. Tai, K. Yamamoto, M. Uchida, S. Osawa, K. Uehara; IEEE Photonics Technology Lett. **4**, 804(1992).
- [5.4] K. Yamamoto; Tokyo Gas Production Engineering Technology Report **17**, 151(1998).
- [5.5] K. Uehara; Appl. Phys. B **67**, 517(1998).

謝辞

本研究を行うにあたり、寛大にも社会人博士課程の機会を与えていただき、熱心なご指導と適切なご助言をいただきました東京工業大学の吉田尚弘教授には心から感謝申し上げます。また、本研究をここまでまとめ上げることができたのは、暖かく忍耐強いご指導をいただきました慶應義塾大学の上原喜代治教授のおかげだと思っています。ここに深くお礼申し上げます。

慶應義塾大学の佐々田博之助教授、米 NIST の石橋爾子研究員には外部共振器型半導体レーザーの構築その他で貴重なご助言をいただきました。東京工業大学の豊田栄助手、山田桂太助手、辻潔助手、中川書子研究員、地球観測フロンティアの栗田直幸研究員には本研究を進めるにあたりいろいろな相談にのっていただき、また、援助をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

東京工業大学の石川忠晴教授、吉川邦夫教授、渡邊眞紀子助教授、大場武助教授には、本論文に関する貴重なご助言をいただき、大変参考になりました。

本研究は科学技術振興事業団戦略的基礎研究の助成により行われました。

お世話になりました多くの方々に、この場を借りてお礼申し上げます。

最後に、本研究のために費やした週末と深夜の時間に何一つ不満をいわず、ただ健康を気遣い励まし続けてくれた家族に感謝して、本論文の結びといたします。

A.1 外部共振器型半導体レーザーによる $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $2\nu_4$ 振動帯の分光例

従来、赤外領域の吸収帯の分光を行う場合、FT-IR が用いられてきた。 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ は CH_4 に比べ対称性が崩れているため複雑な吸収線が観測される。さらに近赤外領域では、高調波モードや混合モード等の高次モードの吸収線が存在するため、2 倍高調波モードの $2\nu_4$ 振動帯においては、基本吸収帯に増して分光はあまり進んでいなかった。

本研究ではアイソトポマー分析を行うための吸収線の選択を行うにあたり、存在度の少ない $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の吸収線を振動帯の広域に渡って分光するために単一モード発振する外部共振器型半導体レーザーを構築した。取得した $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ のスペクトルの 1 例を付録 Fig. A.1～Fig. A.12 に示す。従来、 $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ の $2\nu_4$ 振動帯の研究はいくつかなされている[A.1, A.2]が、このように広範囲にしかも詳細に単一モードレーザーにより取得されたスペクトルの報告は今のところなく、吸収線の帰属等を行うことで対称コマ分子の研究が進むと考えられるが別の機会に行うことにする。

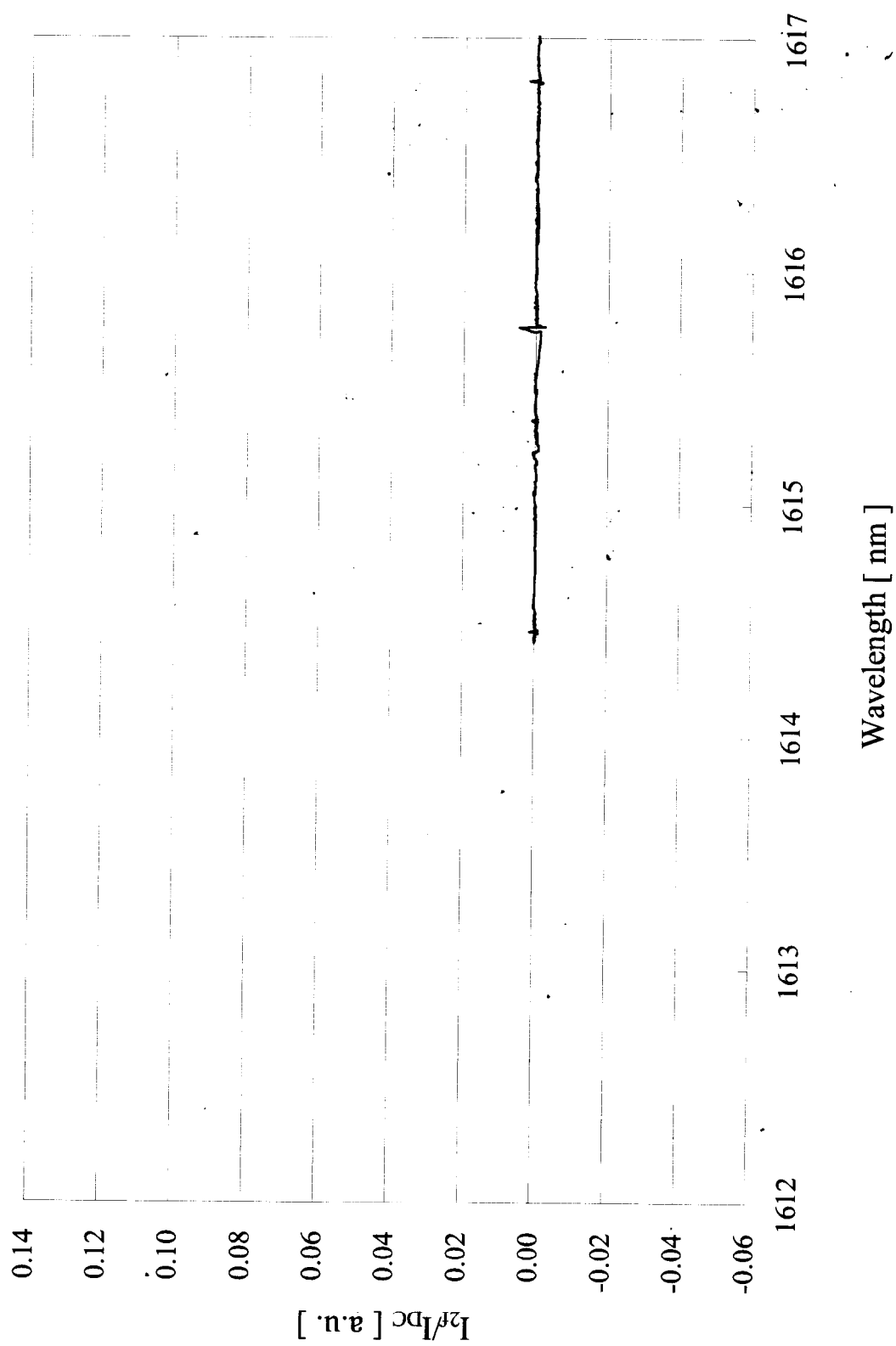


Fig. A.1 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1614.5 nm

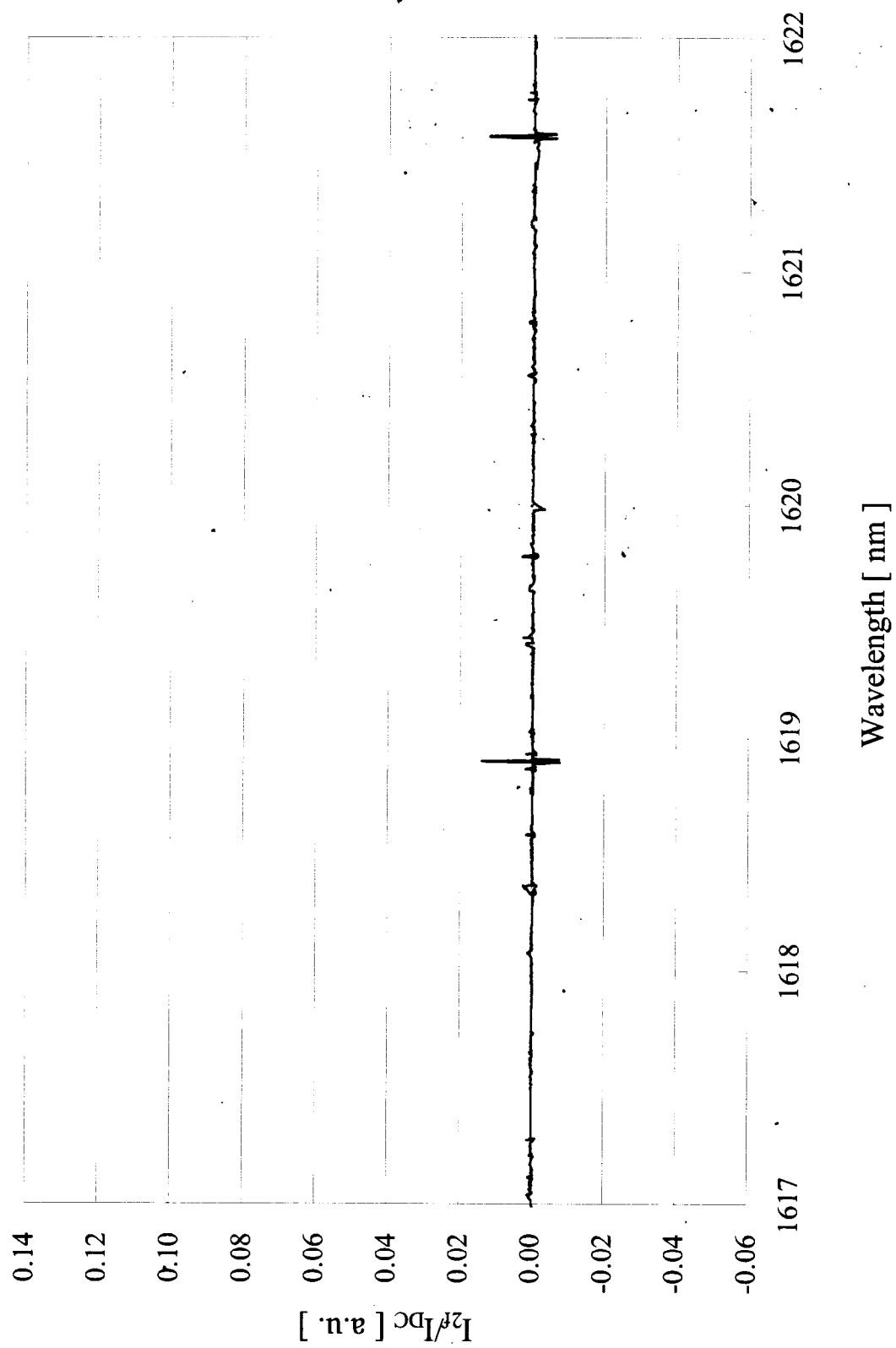


Fig. A.2 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1619.5 nm

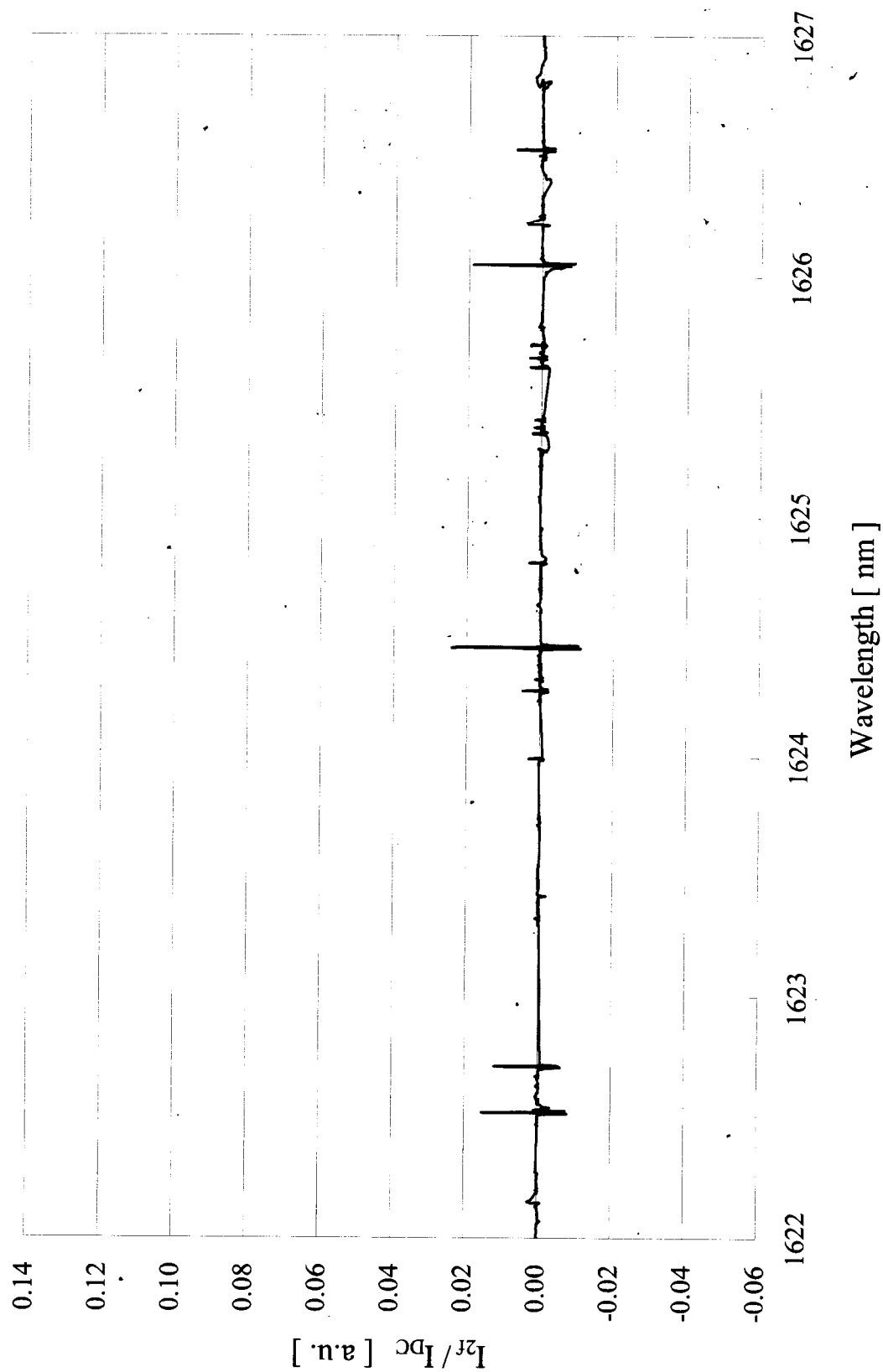


Fig. A.3 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1624.5 nm

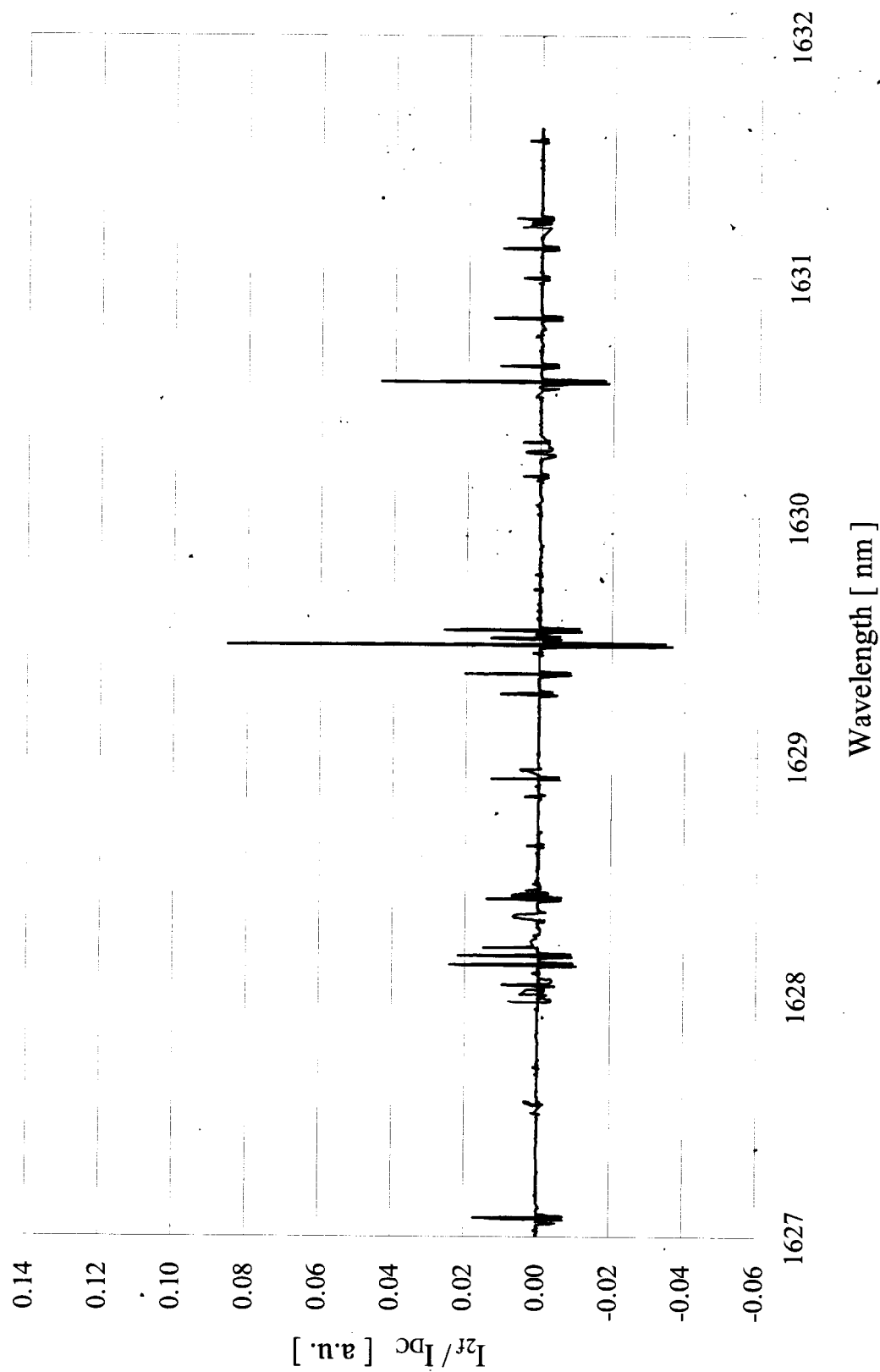


Fig. A.4 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1629.5 nm

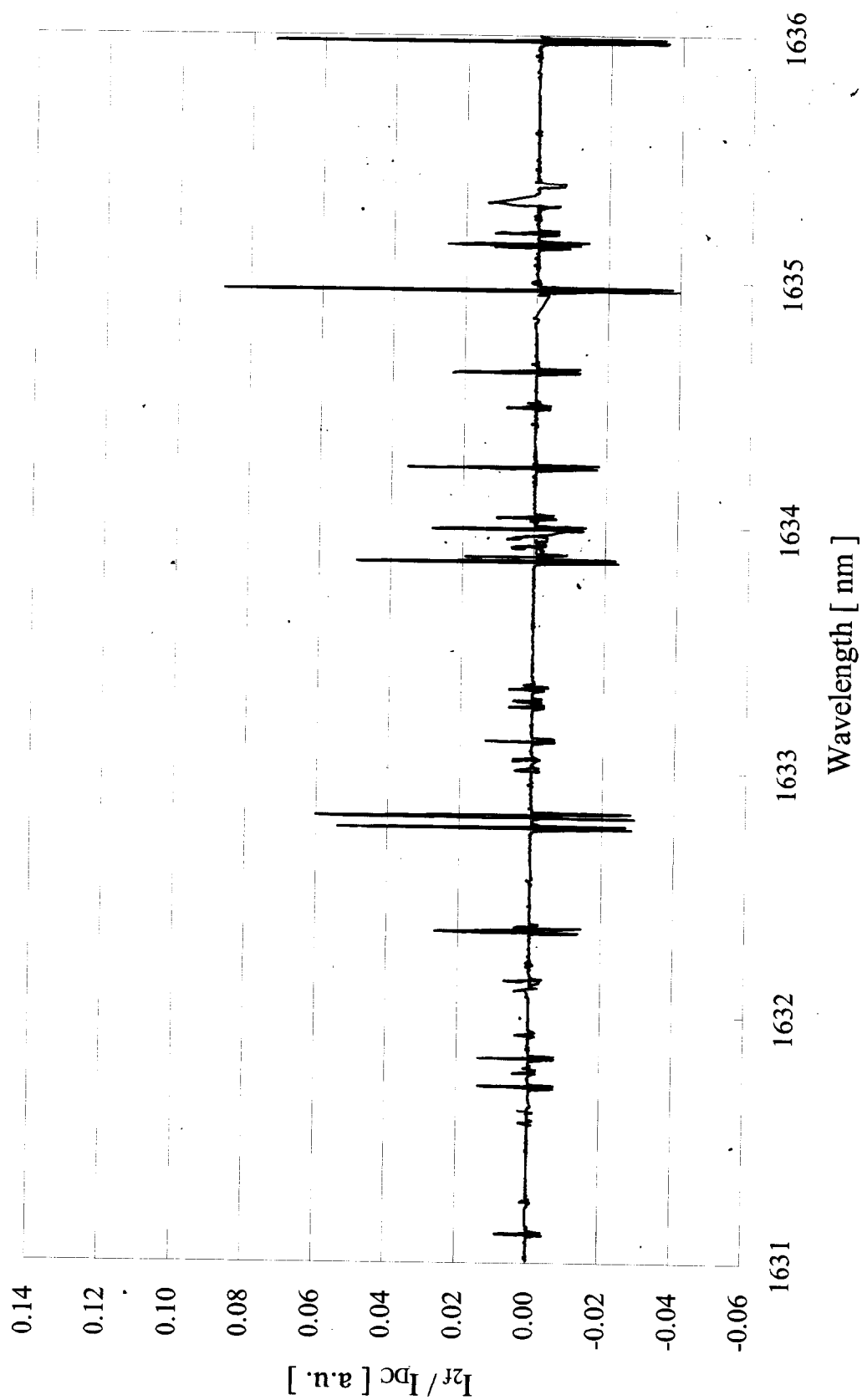


Fig. A.5 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1633.5 nm

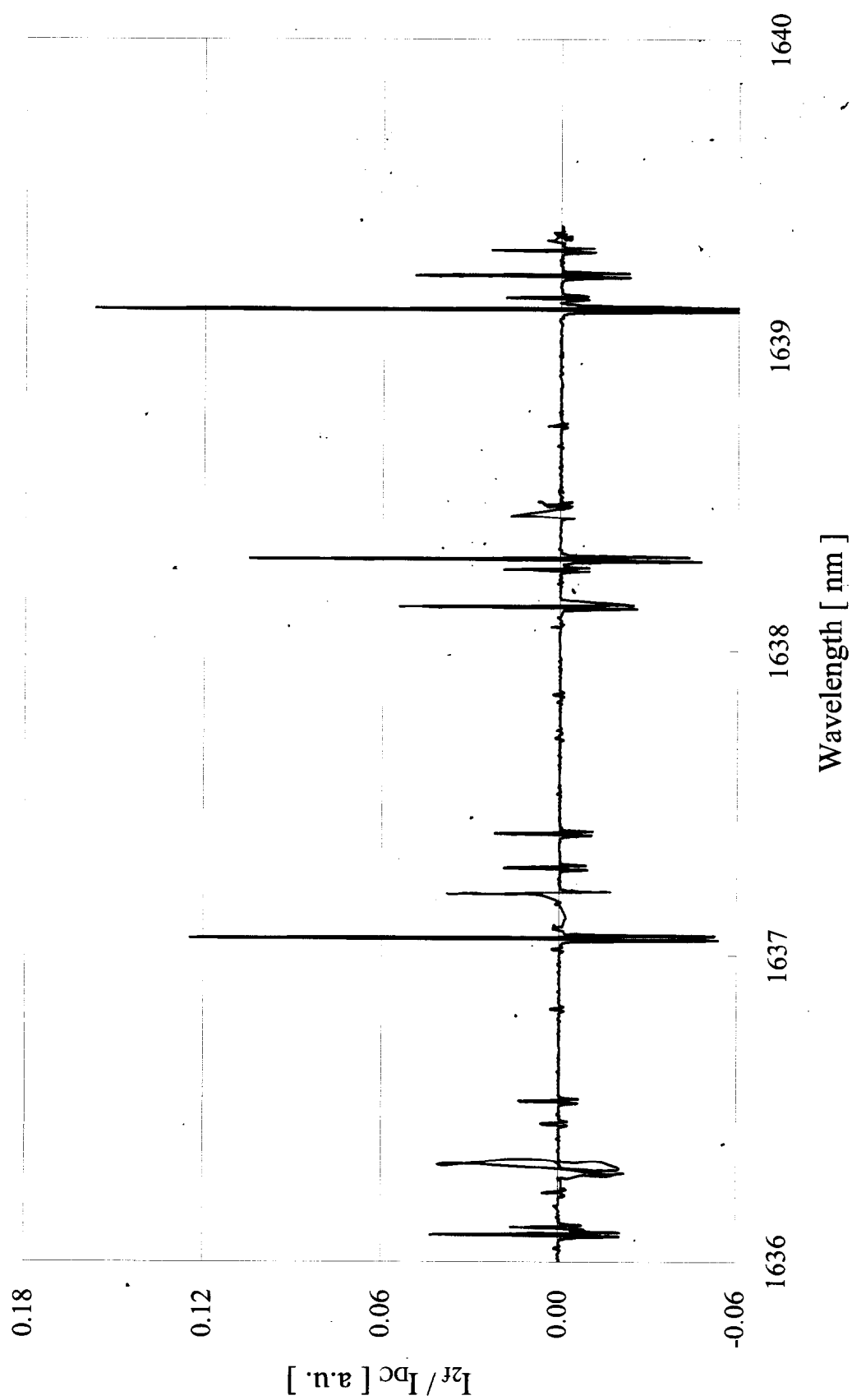


Fig. A.6 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1638 nm

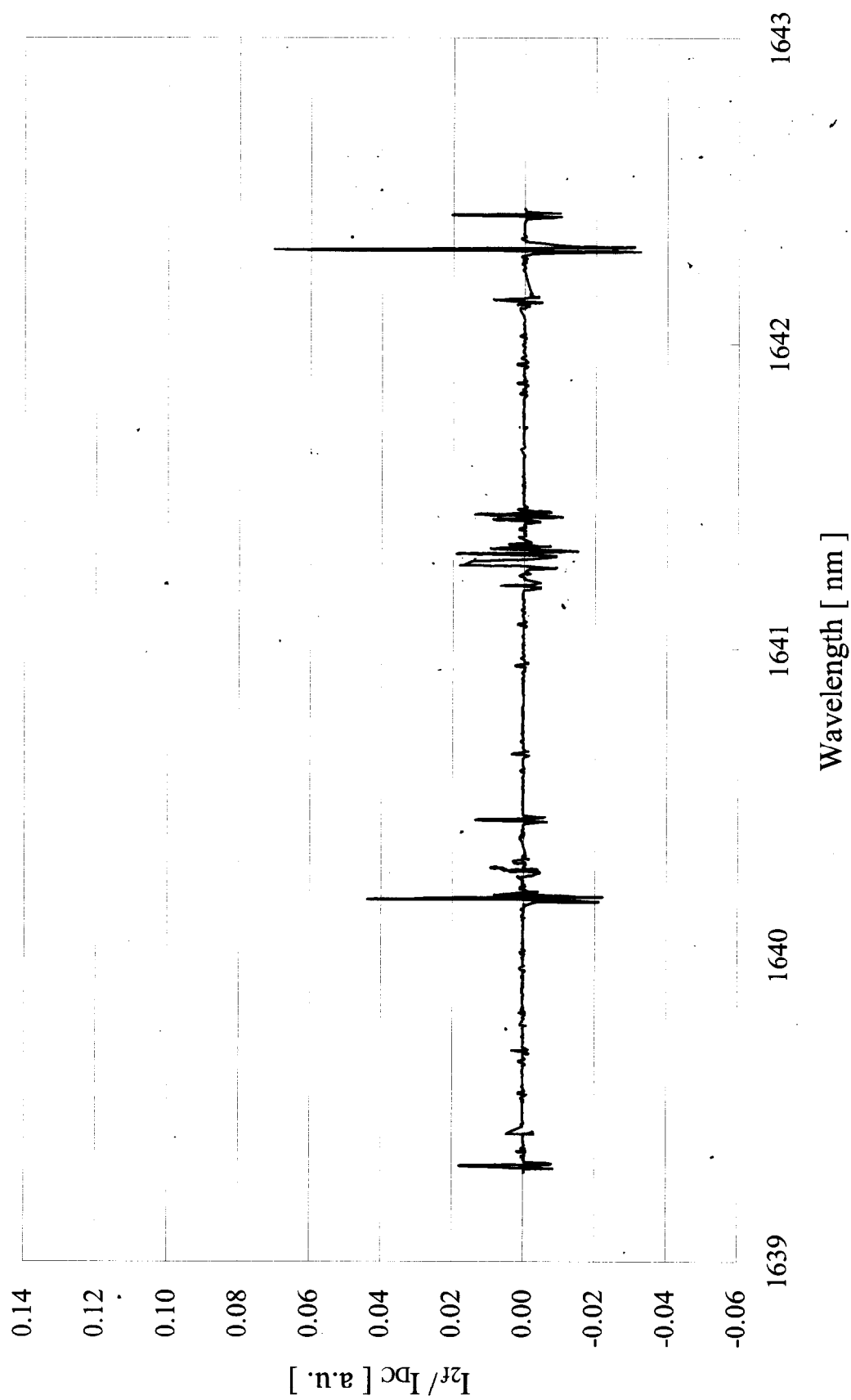


Fig. A.7 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1641 nm

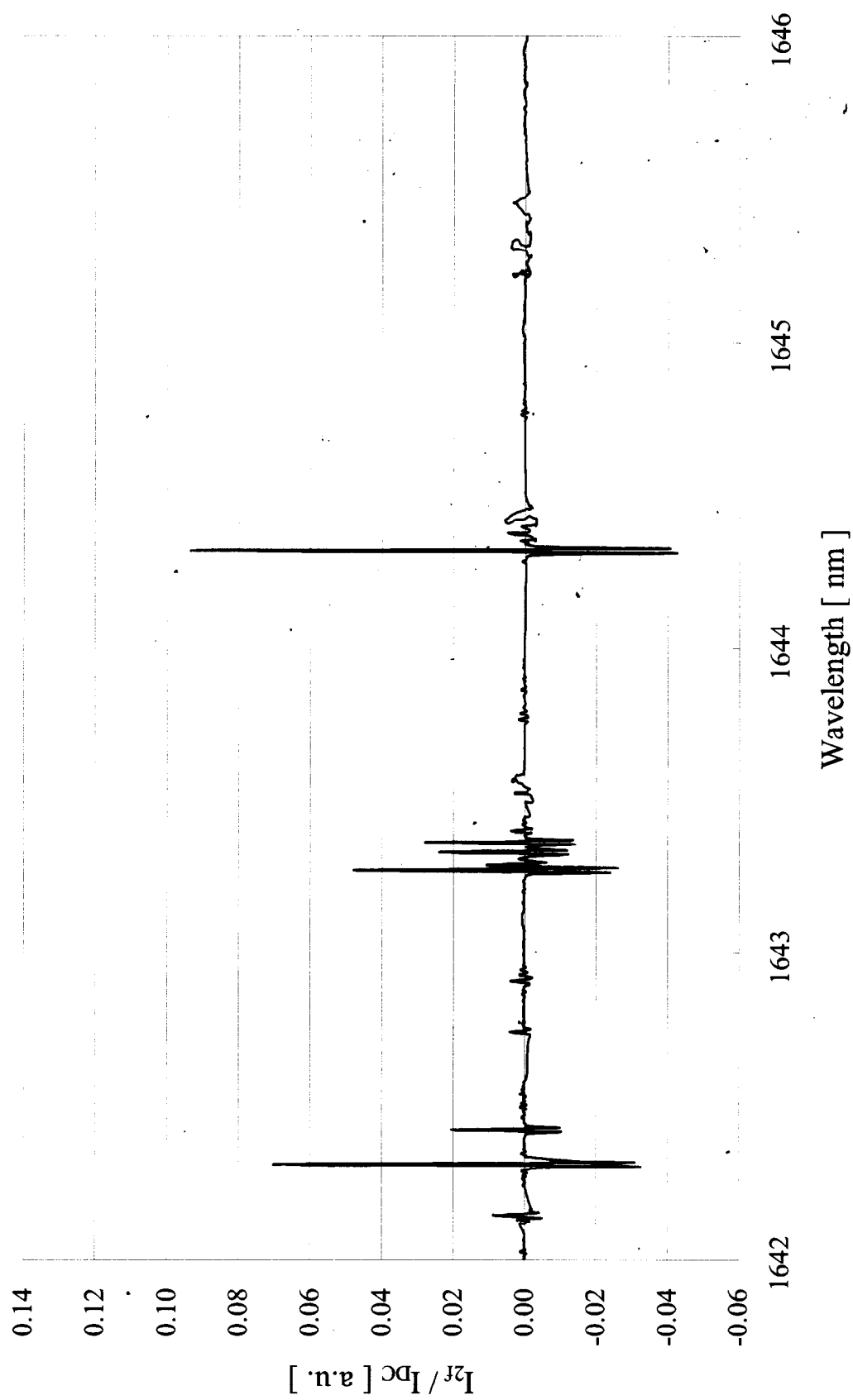


Fig. A.8 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1644 nm

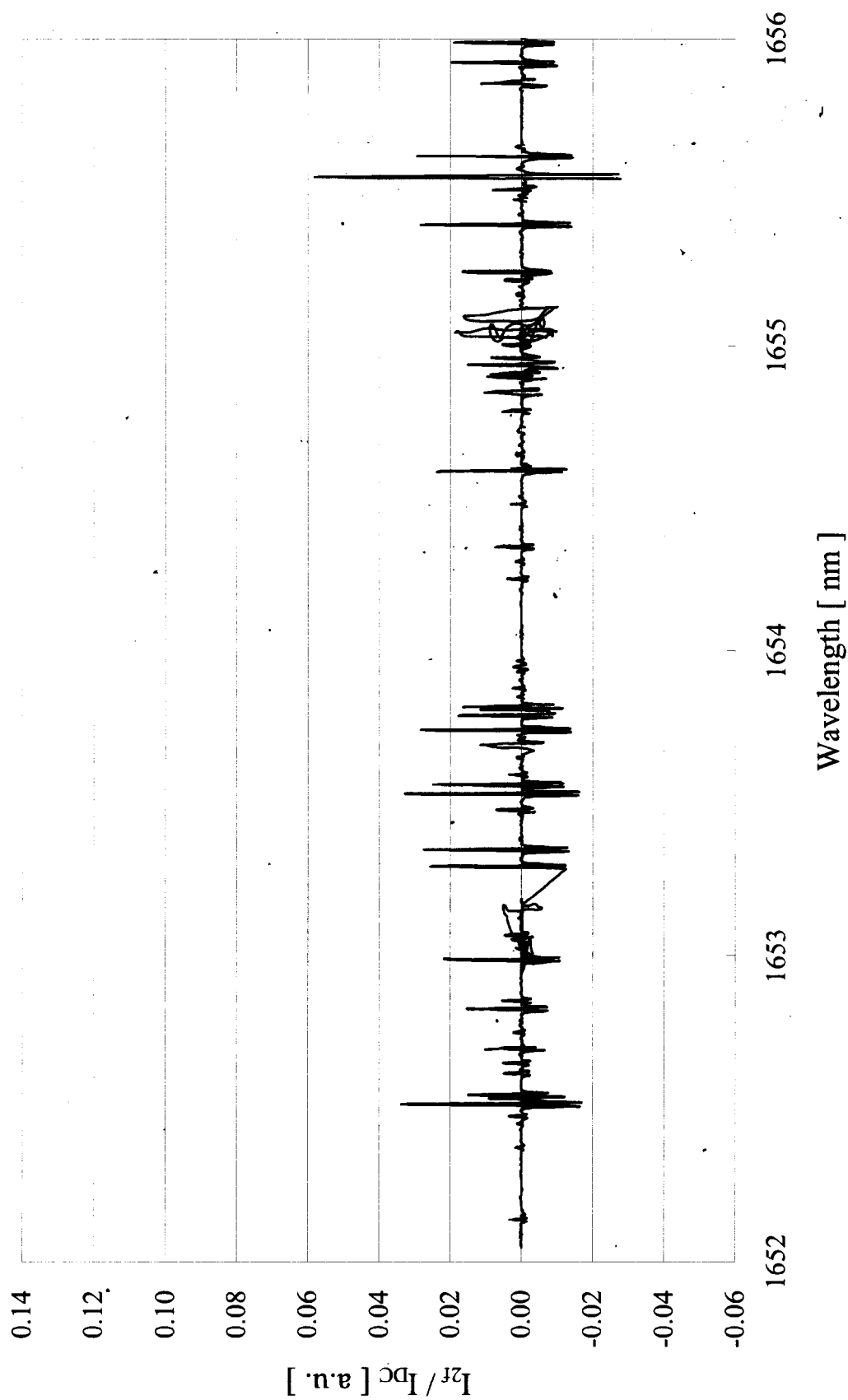


Fig. A.9 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1654 nm

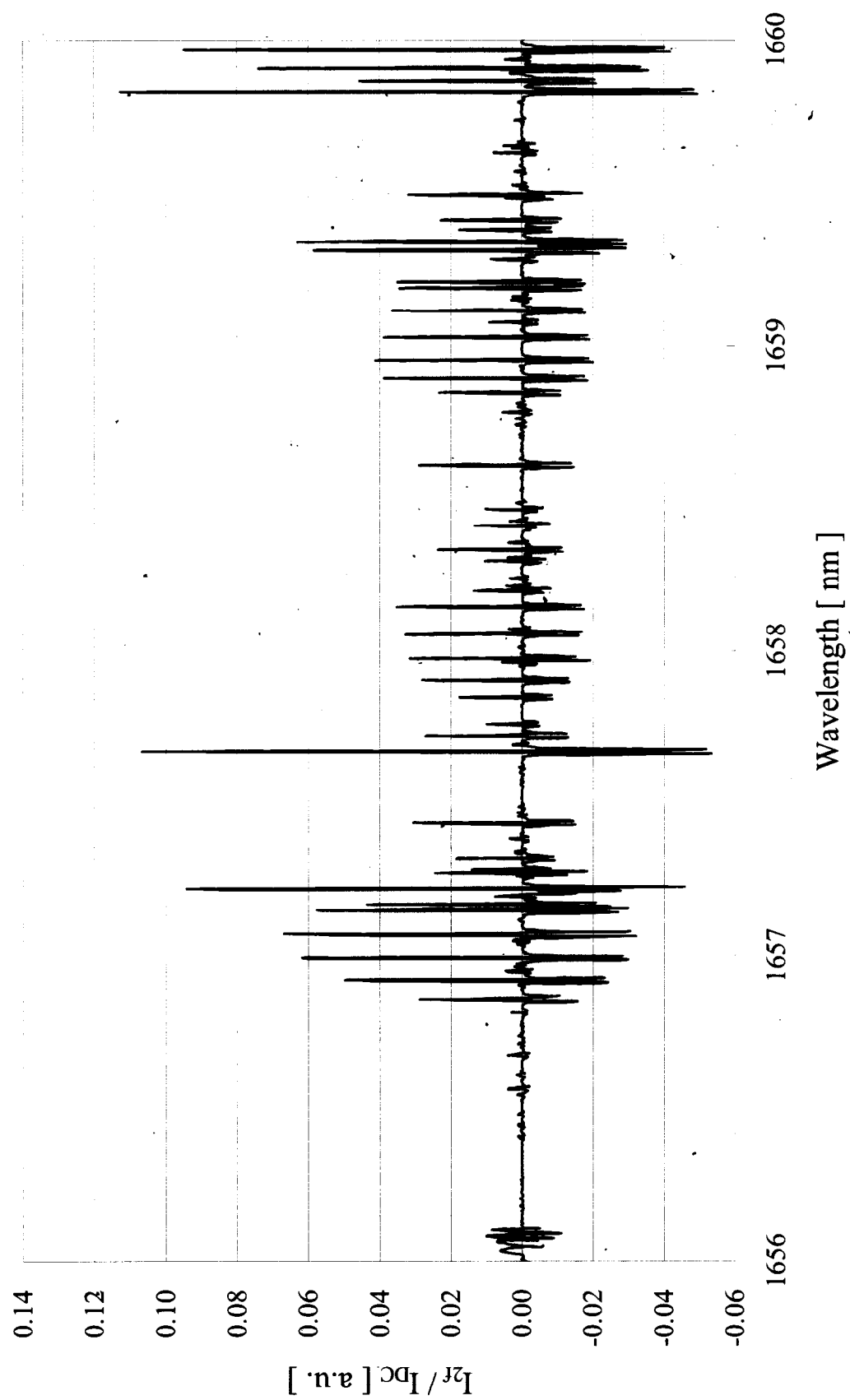


Fig. A.10 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1658 nm

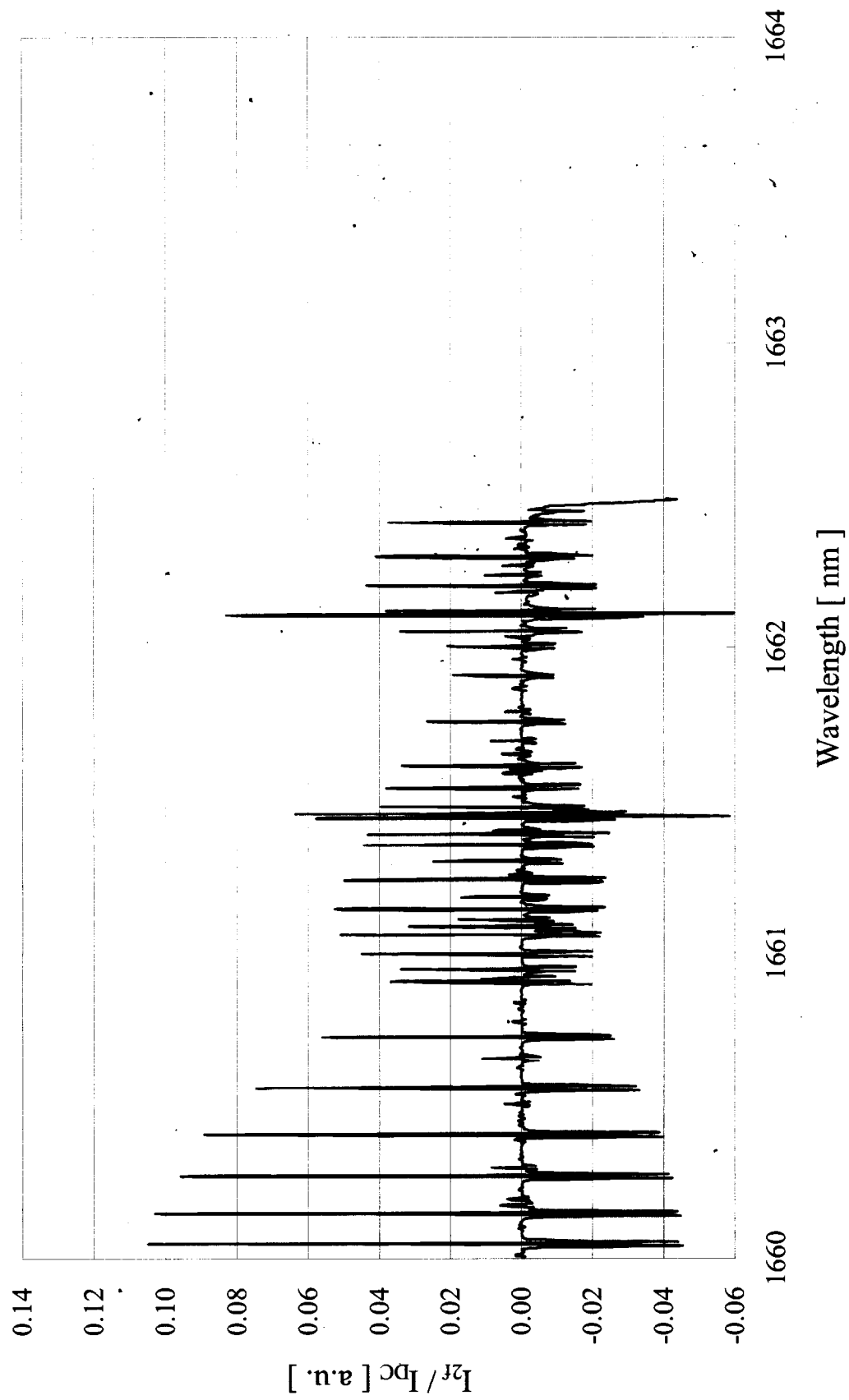


Fig. A.11 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1661 nm

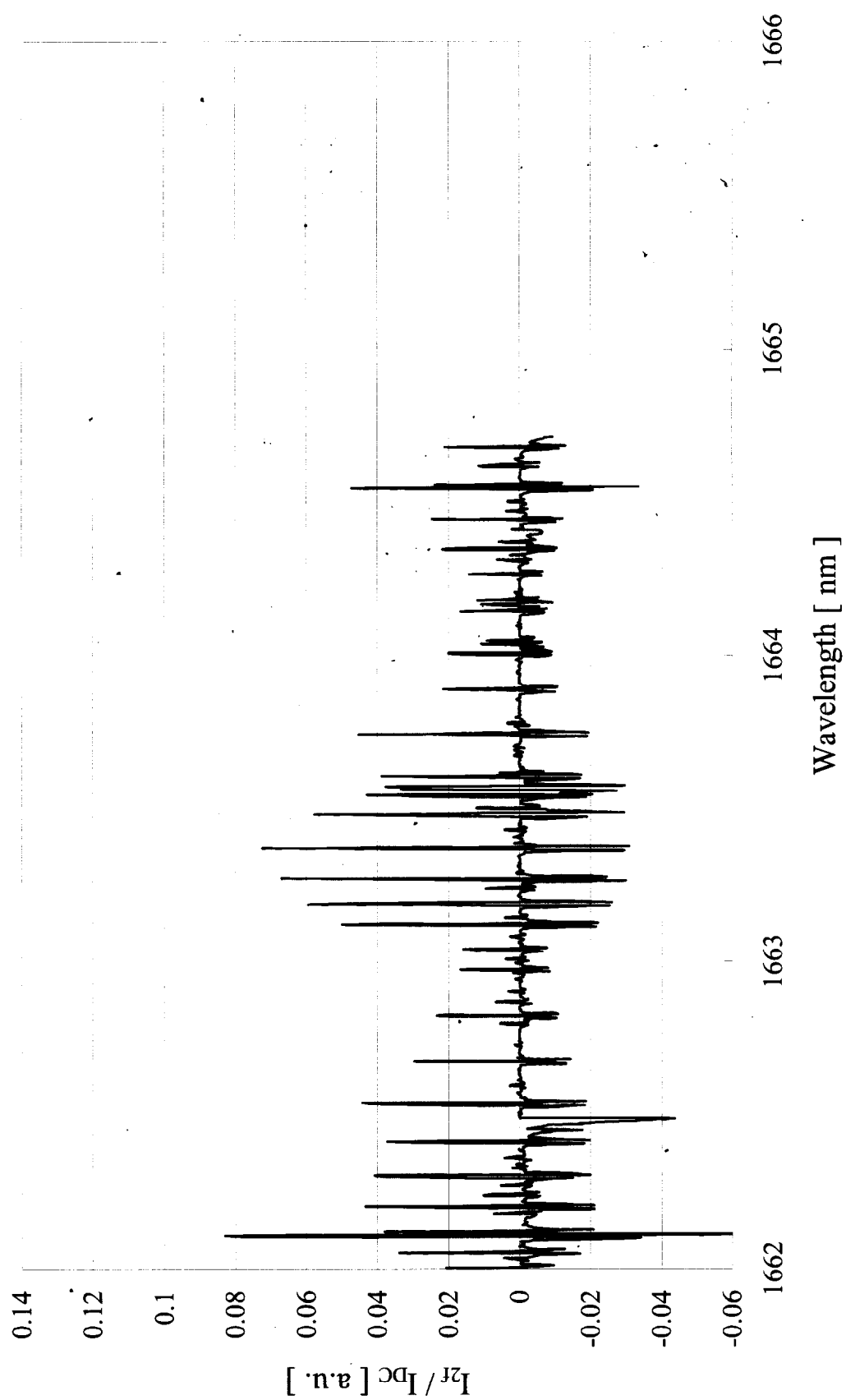


Fig. A.12 : ECDL spectrum of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ about 1663.5 nm

付録 参考文献

[A.1] C. Alamiciel, G. Graner; C. R. Acad. Sc. Paris **265**, B-549(1967).

[A.2] D. L. Gray, A. G. Robiette; Molec. Phys. **37**, 1901(1979).