

# 地球大気サブミリ波リモートセンシング観測のための実験室分子圧力幅測定

## *The laboratory measurement of pressure broadening parameter for atmospheric remote sensing*

山田真澄 笠井康子 天埜行儀

YAMADA Masumi, KASAI Yasuko, and AMANO Takayoshi

### 要旨

我々は国際宇宙ステーション搭載超伝導サブミリ波サウンダ JEM/SMILES の開発を行ってきた。ミリ波サブミリ波分光リモートセンシングでは大気中微量分子の存在量高度分布導出のために、観測対象分子の圧力幅データが必要である。これまでに JEM/SMILES で観測予定のターゲットである、BrO、O<sub>3</sub> とその同位体種 <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O の実験室圧力幅観測が茨城大学、NICT、JPL (Jet Propulsion Laboratory) 共同で行われた。これらによってそれぞれ有益なデータが得られ、SMILES 観測に限らず様々な大気観測データの解析に利用されている。ここでは、これまでに得られた実験室分光観測による圧力幅データとその観測手法を紹介する。

The upcoming JEM/SMILES (a Superconducting Submillimeter-wave Limb Emission Sounder) and EOS-MLS (Earth Observing System-Microwave Limb Sounder) missions are planned to continually monitor key atmospheric species, which play a crucial role in the chemistry of the upper atmosphere. For reliable retrieval of spatial distributions of key species from observational data, various types of spectroscopic parameters should be known with high accuracy. In this investigation, the pressure broadening parameters and their temperature dependences of BrO, HO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> have been critically examined.

### [キーワード]

圧力幅係数, BWO, サブミリ波, SMILES

Pressure Broadening Parameter, BWO, Submillimeter-wave, SMILES

## 1 分子スペクトルの圧力幅観測

サブミリ波領域での気相分子スペクトル線幅は、分子自体の運動によるドップラー効果や他分子との衝突などを主な起源としている。サブミリ波領域の実験室分光実験では多くの場合、ガウス型関数にローレンツ型関数を畳み込んだ Voigt 関数形(図 1)のスペクトルが観測される。

気相分子の運動速度はマクスウェル-ボルツマン分布に従って分布するので、ドップラー効果によるスペクトル線幅の広がり(ドップラー幅)はガウス型関数(正規分布)の形で現われ、温度が上昇するにつれて大きくなる。

一方、他分子との衝突によって引き起こされる

スペクトル線幅は、分子同士の衝突によって分子の量子状態が乱れることが原因でありローレンツ型関数の形で現われる。これは気体圧力の上昇とともにスペクトル線幅が広がるので、圧力幅と呼ばれている。分子同士の衝突と言っても、ここで言う衝突とは分子間で起こる様々な相互作用(互いに量子状態が変わってしまうような激しいものから状態の位相が揺らぐだけの穏やかなものまで)を含んでいるため、圧力幅の精密な理論的予測は非常に難しく実験による観測が不可欠である。

圧力幅は分子同士の衝突回数(単位時間当たり)、すなわち気体圧力の増加に比例して大きくなる。1気圧を超えるような高い気圧では2体以上の多

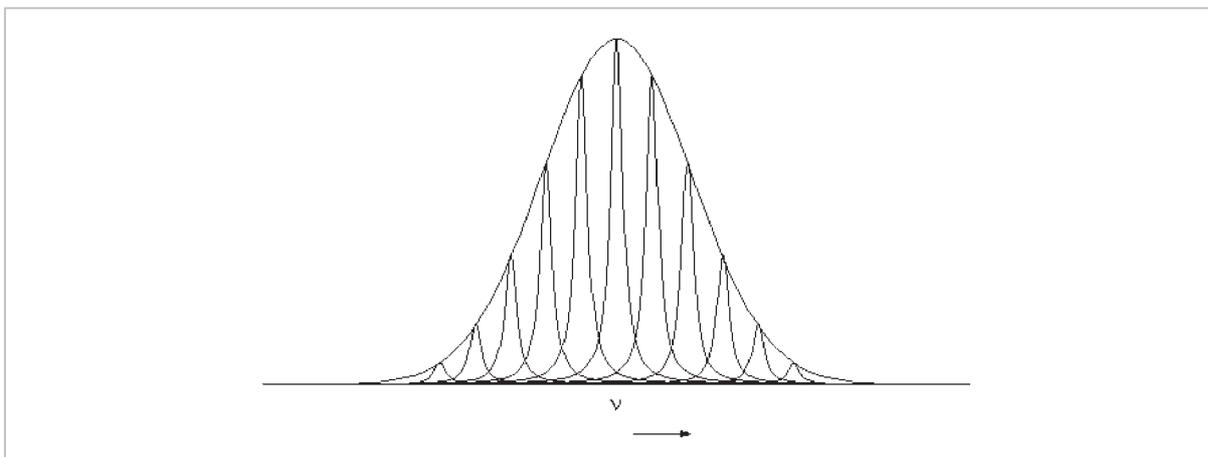


図1 ローレンツ幅がガウス幅よりも小さいときのスペクトル形は、多くのローレンツ型コンポーネントが正規分布した関数 (Voigt 関数) で表すことができる

体衝突の頻度が増え、これに当てはまらなくなってしまうが、成層圏以上の大気を対象とした場合にはそれ以上の気圧になることはないので、スペクトル線幅(半値半幅)  $\Delta\nu$  を、 $p$  を気体圧力として

$$\Delta\nu = \Gamma \cdot p \quad (1)$$

と表すことができる。式中の  $\Gamma$  が圧力幅定数である。

圧力幅定数は温度に依存する性質を持ち、温度が低下するに従って大きくなる。このことは単位体積あたりの分子数が温度に反比例するのに対し、分子の運動速度は温度の平方根に比例することから比較的イメージしやすい。つまり、 $N$  を単位体積あたりの分子数、 $u$  を分子の速度、 $\sigma$  を衝突断面積、 $T$  を温度として、

$$\Delta\nu \propto Nu\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (2)$$

ということができそうである。しかし現実には  $\sigma$  の値が分子速度に依存するのでこのとおりにはいかず、これもまた実験による観測が精密な値を得るための一番の近道である。そこで温度  $T$  での圧力幅定数を、 $\Gamma_0$  を温度 296 K における圧力幅定数として、

$$\Gamma = \Gamma_0 \left( \frac{T}{296} \right)^n \quad (3)$$

で表し、 $n$  の値を圧力幅定数の温度依存性を示す指標として観測する。

## 2 試験装置と解析手法

JEM/SMILES 計画で観測予定の分子のうち、BrO、O<sub>3</sub> といった不安定な分子を扱う分光実験では、ターゲット分子の生成と観測を同時に行う必要がある。BrO は臭素と酸素の混合気に DC 放電を行うことで、O<sub>3</sub> は専用の発生装置に酸素ガスを入れて生成した。観測中はガラスセル内を真空ポンプで連続排気し、生成されたサンプルはそこからガラスセル内に引き込まれる(図2)。セルの温度とサンプル量を可能な限り一定に保った状態で、O<sub>2</sub> 又は N<sub>2</sub> ガスをバッファガスとして注入していき高圧状態でのスペクトルを観測した。

ガラスセル内に入ったサンプルは瞬時に熱平衡に達すると仮定して、ガラスセル自体の温度を内部のガス温度とした。ガラスセルは循環式冷凍機につながれた銅製のジャケットに覆われており、-70~+20℃の範囲で温度調節可能である。ガラスセルの全長は 180 cm で、そのうち 150 cm がジャケットに覆われている。両端のむき出し部分を観測に含まないために、図のようなくぼんだ形の窓をサンプル取入口側に用いた。排気口側に同様の窓を用いていないのは BrO のようなラジカル種は排気口にたどり着く前に壊れてしまうからで、O<sub>3</sub> のような分子を観測する場合には排気側にも同様の窓を使うか、観測データに補正を加え

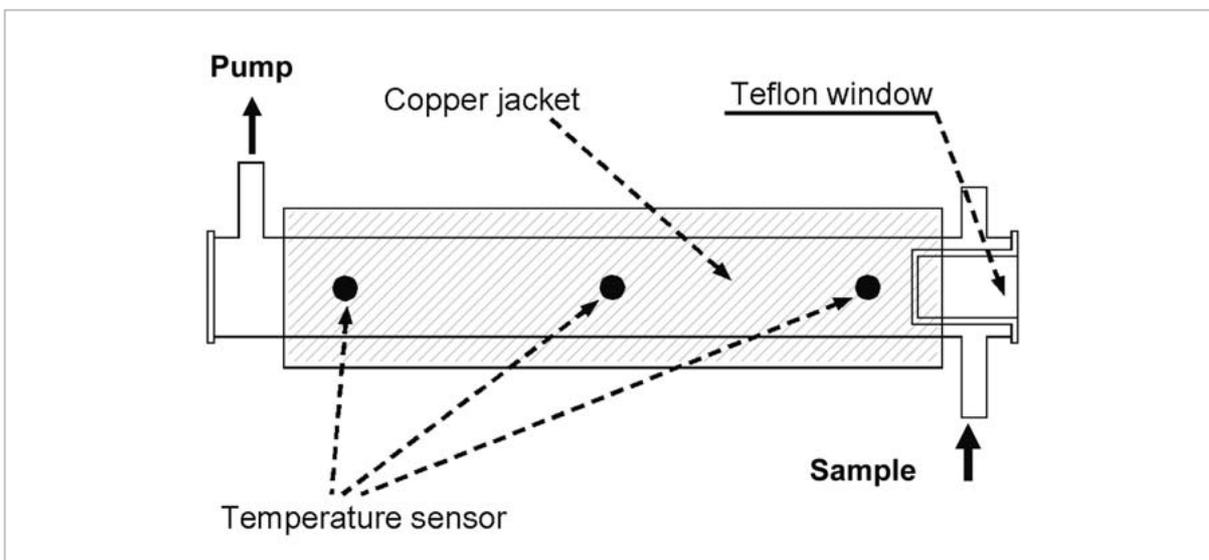


図2 本研究の実験に用いたガラス製セルの模式図

外部で生成されたサンプルは真空ポンプによってセル内に引き込まれる。セルの温度は3か所でモニタし、その平均を全体の温度とした。剥き出し部分を観測から除くために、サンプル取入口側にはくぼんだ形のテフロン製窓を用いている。

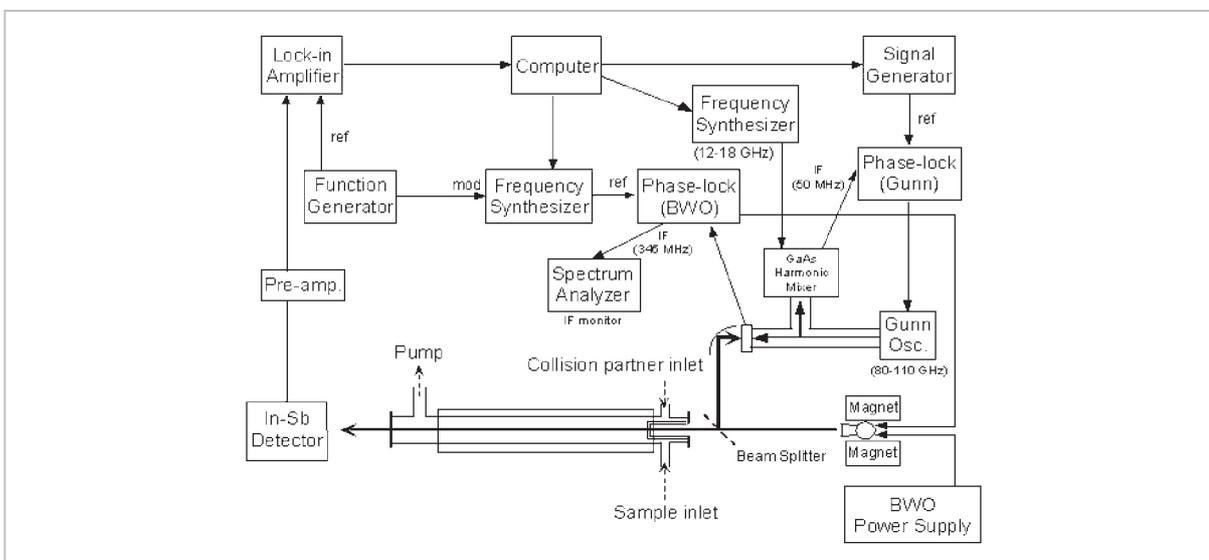


図3 サブミリ波吸収分光器のブロックダイヤ

BWO (Backward Wave Oscillator) は GaAs ハーモニックミキサで Gunn 発振器にフェーズロックされる。

る必要がある。

サブミリ波源には、Gunn 発振器にフェーズロックされた BWO (Backward Wave Oscillator) を用い、ガラスセルを通った光線を対面に置いた液体ヘリウム冷却の InSb ボロメータで検出することで吸収スペクトルを観測した(図3)。

観測したラインプロファイルの解析には、Pickett が提案した convolution method を用いた<sup>[1]</sup>。低い圧力条件下で観測したスペクトルと高い圧力条件

で観測したスペクトルがあるとき、この方法では低い圧力で観測したスペクトルを基準にとってローレンツ幅とベースライン要素のみをパラメータとして最小二乗フィットを行う(図4)。この方法の優れた点は基準スペクトルが実際に観測したスペクトルデータであることで、これによって観測装置の分解能やドップラー幅等の影響を考慮しなくても、圧力幅データを得ることができる。

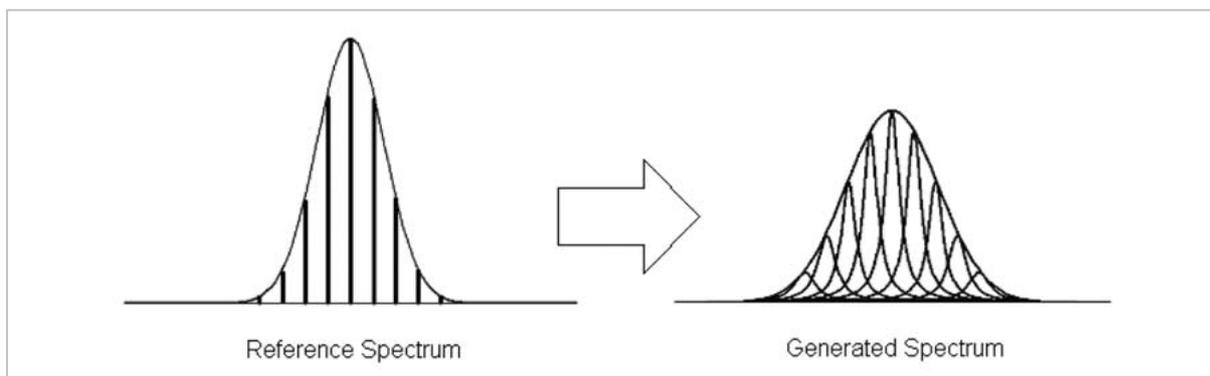


図4 低圧条件下での実測スペクトルを基準とするので、圧力(ローレンツ)幅データは基準スペクトルとの差として得られる

### 3 結果

SMILES の観測バンド内の遷移 624.77 GHz ( $J = 23.5 \leftarrow 22.5$ ) と 650.18 GHz ( $J = 25.5 \leftarrow 24.5$ ) の実験室観測は 2003 年に JPL のグループと共同で行った [2]。BrO のスペクトルには Br 原子核スピンによる超微細分裂が現れるが、Convolution method [1] はこのようなものでもパラメータを増やすことなくフィッティングが可能であった。この場合には超微細構造間で圧力幅の違いを見ることはできないが、ここではそれを無視できると仮定している。この実験ではバッファガスとして  $N_2$ 、 $O_2$  を用いた圧力幅観測をそれぞれ行い、表 1 に示すとおりの結果を得た。表中の空気による圧力幅係数は実験で得られた結果と地球の大気組成比より、

$$\Gamma_{\text{air}} = 0.79\Gamma_{N_2} + 0.21\Gamma_{O_2} \quad (4)$$

として導いた値である ( $\Gamma_{N_2}$ : 窒素による圧力幅

定数、 $\Gamma_{O_2}$ : 酸素による圧力幅定数)。共同で研究を進めた JPL グループでは別の装置を用いた観測を行い、その結果はよく一致していた。

続いて  $O_3$  についての観測も行われ [3]、表 2 に示す結果を得た。観測した遷移は  $^{16}O^{16}O^{16}O$  の  $3_3 1 \leftarrow 2_2 0$  (544.8575 GHz)、 $15_6 10 \leftarrow 16_5 11$  (625.371 GHz) と対称同位体  $^{16}O^{18}O^{16}O$  の  $27_{1 27} \leftarrow 26_{0 26}$  (647.691 GHz) である。 $3_3 1 \leftarrow 2_2 0$  (544.8575 GHz) の遷移は Odin ミッションで観測されており、その解析にはそれまで推定値を使用していた。しかしこの研究によって初めて実測の値がもたらされ、それまで使用していた推定値と大きく違ったため大気研究へのインパクトは大きかったといえる。また、 $^{18}O$  の同位体比は 0.2% 程度であるため同位体種  $^{16}O^{18}O^{16}O$  のスペクトルは通常の  $O_3$  と比較してかなり小さいが、根気強く観測を続けることでオゾン同位体種の圧力幅定数を求めることができた。表中の空気による圧力幅定数は同じく (1) 式より求めた値である。625.371 GHz の遷移については Drouin et

表1 BrO の圧力幅観測の結果 (Reference [2] より)。括弧内は標準偏差

Line / Gas	624.768 GHz ( $J = 23.5 \leftarrow 22.5$ )		650.178 GHz ( $J = 24.5 \leftarrow 23.5$ )	
	$\Gamma_0$ [MHz / Torr]	$n$	$\Gamma_0$ [MHz / Torr]	$N$
$N_2$	3.24 (5)	-0.76 (5)	3.20 (7)	-0.84 (7)
$O_2$	2.33 (6)	-0.93 (7)	2.41 (6)	-0.70 (7)
Air	3.05 (5)	-0.80 (5)	3.03 (7)	-0.81 (7)

表2 実験室オゾン圧力幅観測の結果(Reference [3] より)。括弧内は標準偏差

Line/Gas	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$				$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$
	544.8575 GHz		625.371 GHz		647.691 GHz
	$\Gamma_{296\text{K}}$	$n$	$\Gamma_{296\text{K}}$	$n$	$\Gamma_{294\text{K}}$
N <sub>2</sub>	3.239(05)	-0.821 (07)	2.934 (08)	-0.930 (13)	3.29 (4)
O <sub>2</sub>	2.806(05)	-0.855 (10)	2.448 (07)	-0.983 (16)	2.39 (4)
Air	3.148 (05)	-0.828 (08)	2.832 (08)	-0.941 (14)	3.10 (4)

al. [4]によって観測されており、結果を比較した。しかしながらそこには違いがみられ、その原因はまだ分かっていない。実験は数か月の期間を空けて繰り返し行ったが結果は同じであった。

#### 4 まとめ

これまでに BrO、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  の圧力幅とその温度依存性をサブミリ波領域で観測し、圧力幅定数については 1~3 %の精度で値を得ることができている。しかし、オゾンの圧力幅観測

では同じ遷移の観測結果に食い違いが見られるなど、課題もある。特にガス温度の管理方法は正確でない可能性があるため、ガス温度の直接計測が必要かもしれない。このように、ガスの温度管理やセル内圧の管理、さらにそれぞれの時間安定性など、現状の圧力幅観測には非常に繊細な側面があるため、今後も慎重に実験を繰り返すことはもちろんのこと、観測装置・方法の改良も大切である。

#### 参考文献

- 1 H. M. Pickett, Appl. Opt., 19, 2745-2749, 1980.
- 2 M. M. Yamada, M. Kobayashi, H. Habara, T. Amano, and B. J. Drouin, J. Quant. Spectrosc. Radiation Transfer., 82, 391-399, 2003.
- 3 M. M. Yamada and T. Amano, J. Quant. Spectrosc. Radiation Transfer., 95, 221-230, 2005.
- 4 B. J. Drouin, J. Fisher, and R. R. Gamache, J. Quant. Spectrosc. Radiar. Transfer, 83, 63-81, 2004.

やま だ ま まみ  
**山田真澄**

自然科学研究機構国立天文台ALMA推進室 Ph.D.  
電波／サブミリ波天文学・分子分光学

かき い やす こ  
**笠井康子**

電磁波計測研究センター環境情報センシング・ネットワークグループ主任研究員 博士(理学)  
テラヘルツ波リモートセンシング

あま の たか よし  
**天竺行儀**

ウオータールー大学 Ph.D.  
分子分光