

0.94 μm 付近における水蒸気の吸収断面積測定

高橋文穂・平尾邦雄・伊藤富造

Measurements of Absorption Cross Sections of Water Vapor in the 0.94 μm Region

By

Fumiho TAKAHASHI, Kunio HIRAO, and Tomizo ITOH

Abstract: The absorption cross sections of water vapor have been measured in the 0.94 μm spectral region for the purpose of observing the stratospheric water vapor concentration.

The present work led to a value of $5 \pm 2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ for the strongest absorption line at 944.089 nm in the σ -band of water vapor.

Some problems on the measuring techniques and instruments are also discussed.

概 要

成層圏の水蒸気観測を行う目的で、我々は、観測の基本量となる水蒸気の 0.94 μm 付近の吸収断面積を測定した。水蒸気の近赤外領域における比較的強い吸収帯の σ -band の中でも最も強い中心波長 944.089 nm の吸収線に対して、 $5 \pm 2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ という値を得た。さらに、この測定に関する 2, 3 の問題点について、議論を行う。

1. はじめに

水蒸気ほど我々の日常の生活に深いつながりを持っている大気成分も少ないであろう。地球上の大気現象（例えば、雲、雨、フェーン現象など）や光学的現象（例えばハロー、コロナ、真珠母雲、夜光雲など）の多くは、何らかの形で、水蒸気の影響を受けている。しかし、そのあまりに近い存在が故に、一旦、それを測定しようとした時、大きな困難に直面する。即ち、大気微量成分を測定する質量分析器や、ガスクロマトグラフにおいては、水蒸気が、所謂、contamination となって、誤った測定値を出したり、思わぬトラブルを誘発したりするし、また、1942 年に、イギリスの Dobson 等 [1] が初めて、大気上層の水蒸気密度を観測して以来、現在に至るまで、成層圏水蒸気の観測者達 [2], [3], [4] の最も大きな関心が、如何にして自然の物でない、外来の（例えば、気球や測定装置等から浸み出てくる）水蒸気の影響を取り除くか、という一点にあった事からも、魔物と言われる水蒸気の観

測のむずかしさが、容易に推察できよう。一方、 H_2O は、地球コロナを形成する H , H_2 の原始的原因と言われ [5], 派生物 HO_x は、成層圏における一連の光化学反応において、オゾンや原子酸素を、直接触媒的に破壊するのみならず、 $\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ の様に遊離せられた Cl_x がさらに、オゾン破壊に拍車をかけるという二重の効果によって、いよいよその重要性を増してくる [6]。さらに、Manabe and Wetherald (1967) の精確な理論計算は、大気の大気構造に関して、成層圏 H_2O が、現在の 3 ppm (重量比) から 5 倍の 15 ppm になったと仮定すると、地表面の温度を約 2°C 上昇させることになるであろうと予想している [7]。従って、もし多数の超音速旅客機 (SST) が成層圏飛行をすることになれば、それから排出される NO_x のオゾン破壊の問題と共に、 H_2O 量の増大に伴う大規模な気候変動がもたらされる可能性も否定できないであろう。

以上に見た様に、水蒸気の高層観測は、困難な対象ではあるが、見過ごすことのできない大きな意義をはらんでいる。我々は、この様な観点に立って、昨年来、成層圏水蒸気を観測する目的で、光学的吸収法に基づく、新しい水蒸気観測器の開発を進めてきた [8]。近赤外領域における水蒸気の高分解吸収スペクトルは、すでに著者 [9] によって報告済みなので、この論文においては、観測の最も基本的な量となる、水蒸気の $0.94\mu\text{m}$ 付近の吸収断面積の測定を行ったので、その結果と考察について、報告する。

2. 測定原理

吸収断面積測定の基本的な原理は次の様なものである。Beer の減光法則によれば、波長 λ の光は、吸収気体 (水蒸気) の存在によって、

$$I = I_0 \exp(-N\sigma R) \quad (1)$$

で示される吸収を受ける。但し、 I , I_0 は、それぞれ、受信光、入射光出力、 N は、吸収気体 (水蒸気) の数密度、 σ は、波長 λ における吸収気体 (水蒸気) の吸収断面積、 R は吸収を受ける光路長である。従って、今、入射光出力 I_0 と、水蒸気数密度 N が解っていれば、受信光出力 I を測定する事によって、水蒸気の吸収断面積を次式により計算することができる。

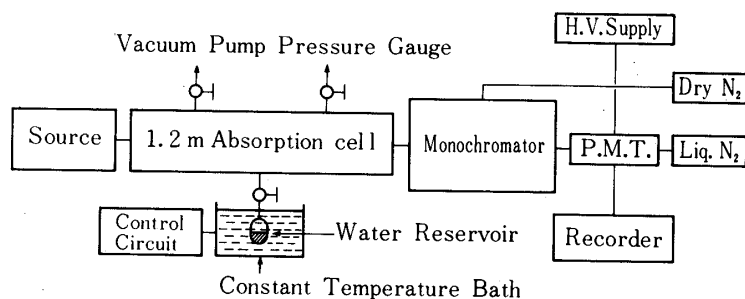
$$\sigma = \frac{\ln I_0/I}{NR} \quad (2)$$

さらに、水蒸気吸収による減光量を $\Delta I (= I_0 - I)$ とすれば、 $\Delta I/I \ll 1$ が成り立つ様に、実験時に N , R を決めてやる事によって、

$$\sigma = \frac{\Delta I/I}{NR} \quad (3)$$

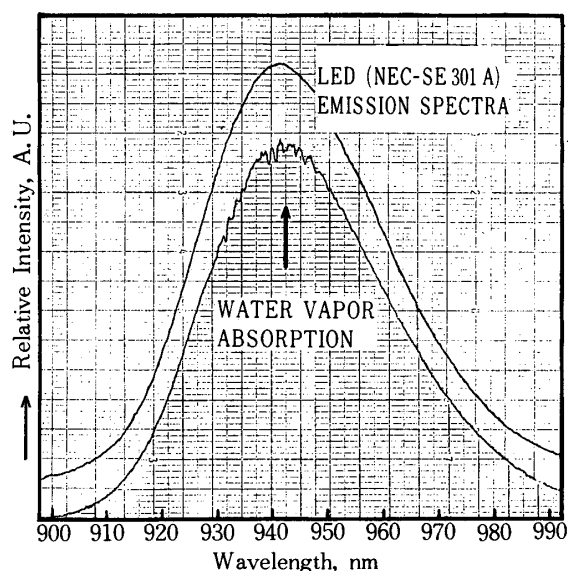
という、単純な表式により、 σ を決定することができる。

3. 実験装置



第1図 実験装置のブロック図

実験に用いられた装置のブロック図を、第1図に示す。光源は、940 nm 付近に発光極大をもち、全強度で3mWを越す高出力 Ga-As 発光ダイオード (NEC製 SE 301 A) を用いた。これは、(1) 出力が非常に安定 (2) H_2O 吸収の強い所に発光ピーク (3) 立上りが $1\mu\text{sec}$ と速いので、電気的なチョッピングが容易 (4) 指向性が強い、等の利点を有し、何よりも、第2図に示す様に、(1) 式での I, I_0 を正確に測定することができるという点で、理想的な光源と言える。この光源から出た近赤外光は、両端がサファイア窓で閉じられた 1.2 m の吸収セルに導かれる。吸収セルは、一度、真空ポンプで排気された後、セル温度での飽和水蒸気圧に等しくなる様に、マクラウド真空計を見ながら、恒温槽 (Komatsu-YAMATO製 COOLNICS-Model CTR-1B) の温度が調節される。水溜には、もち

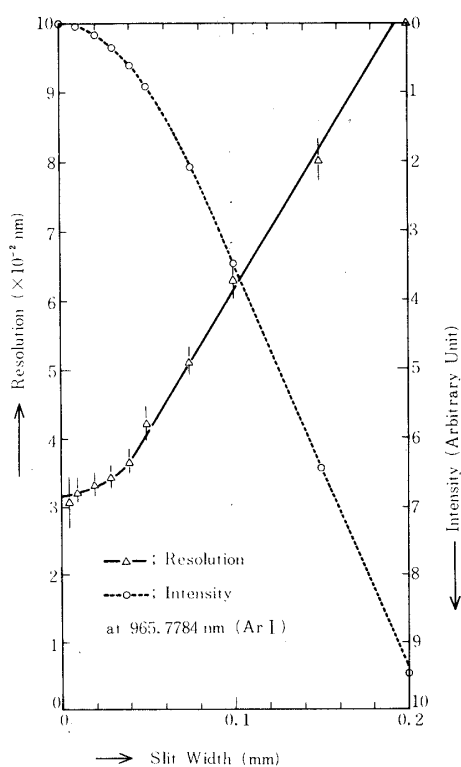


第2図 発光ダイオードの発光曲線。上は吸収セルを真空にした場合、下は吸収セルに水蒸気を導入した場合、を示す。

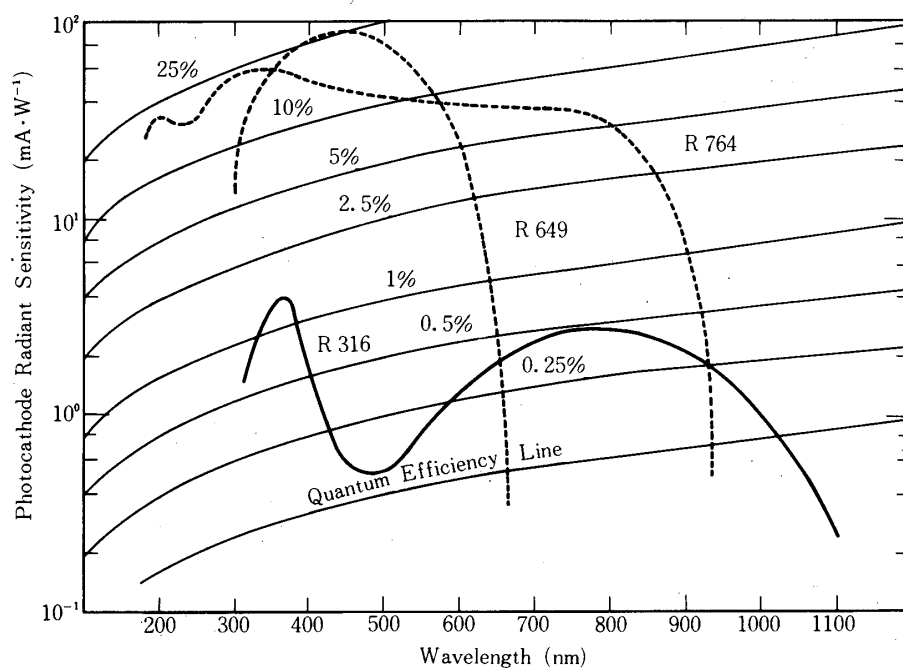
ろん、蒸留水が使われた。このセルを真空にした時の発光曲線が第 2 図の上方の曲線、水蒸気の吸収がある時の発光曲線が第 2 図の下方の曲線で表わされるが、セル温度 20℃（飽和水蒸気圧 17.53 mmHg）における吸収量は、大略数パーセントの程度の量となる。吸収セルを通った光は、超乾燥窒素ガスで置換された分光器に入り、その後、検知器（光電子増倍管）の方へと導びかれ、記録されることになる。用いられた分光器の諸元を第 1 表に、実際に得られた、分解能特性と、光量特性を第 3 図に示す。

第 1 表 分光器の諸元

名 称	日本分光 CT-80D ダブルモノクロメーター
光 学 系	ツェルニーターナーマウント
焦 点 距 離	800 mm
明 る さ	f/7
ス リ ッ ト	入出射連動、中間独立、高さ V 型シボリ
波 長 範 囲	200 ~ 1 200 nm
逆 分 散	1.46 nm/mm at 750 nm プレーズ
回 折 格 子	刻線数 1200 本/mm 有効面積 102 × 102 mm ² 波長送り サインバー方式、波長直読



第 3 図 アルゴン原子線を用いた、分光器のスリット幅を変えた時の分解能、光量の変化曲線図。

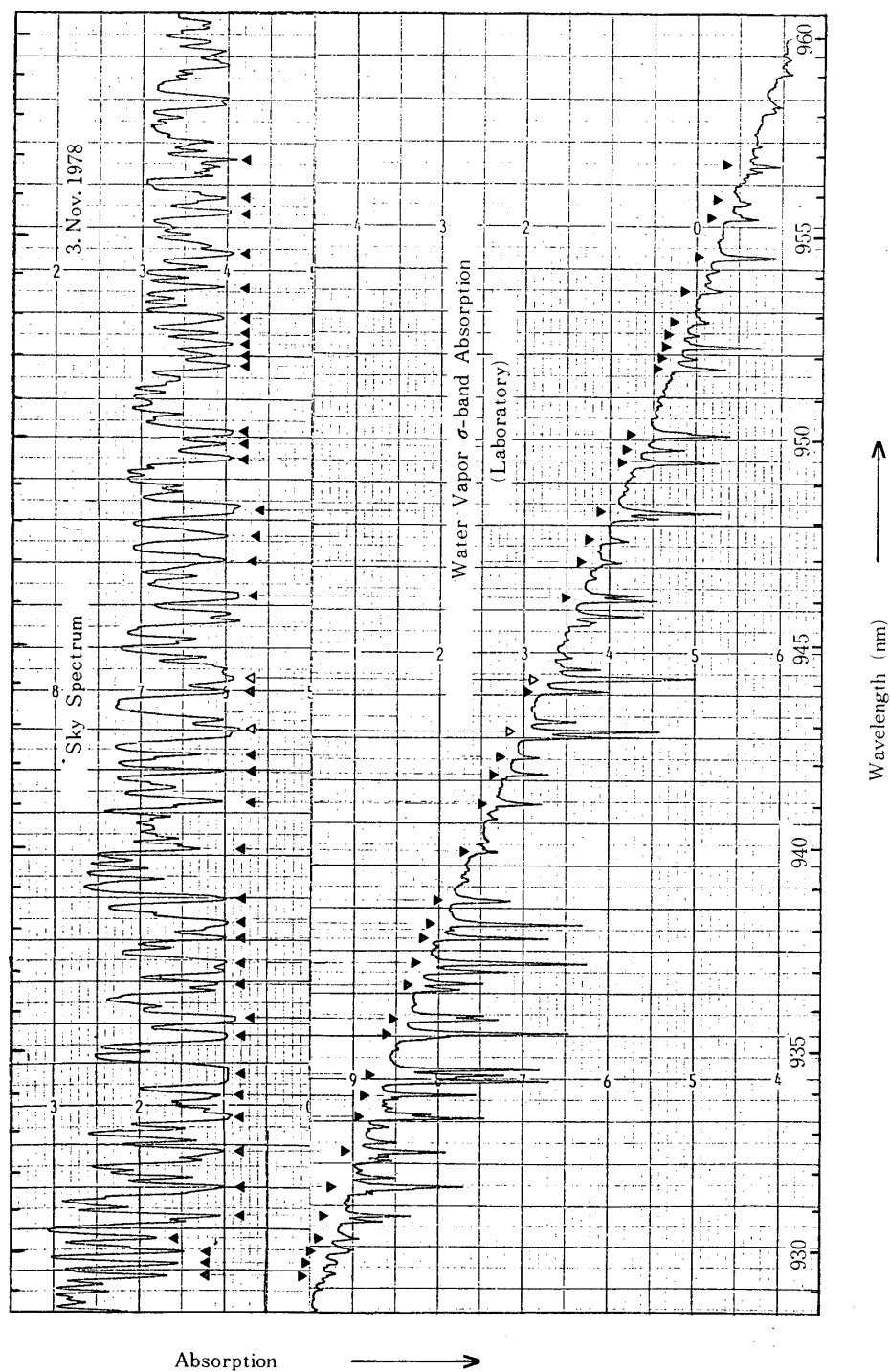


第4図 HTV-R 316 光電子増倍管の放射感度曲線

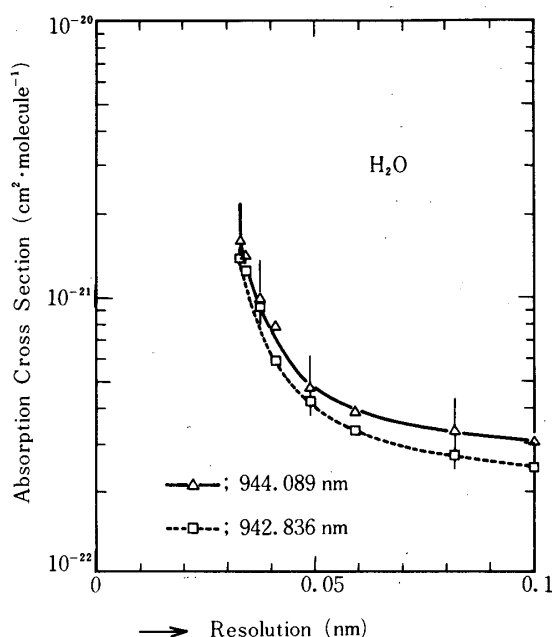
これより明らかに、光量、分解能いずれも、入出射スリット幅が、 $40 \sim 50 \mu\text{m}$ 付近から非線型性が現われてくる。用いられた光電子増倍管は、ヘッドオンタイプの HTV-R 316 (S-1 相当) で、受光口径 28 mm ，供給電圧 -1250 V ，暗電流が結構大きい (数 nA ~ 数 10 nA) ので、液体窒素で冷却して使う。この光電子増倍管は、波長 900 nm より大きいスペクトル領域における分光研究においては、使用に耐える数少ないものの一つであり、光電面の感度曲線は第4図に示される様に、広い波長域にわたって、感度を持つが、量子効率、R 649, R 764 などに比べて、極端に劣る。

4. 実験結果

第5図に、波長 $930 \text{ nm} \sim 960 \text{ nm}$ 領域における水蒸気の吸収スペクトルと、その各 line に対応した太陽散乱光スペクトルを示す。この図に見られる様に、このスペクトル領域における吸収線は、そのほとんどが、水蒸気によるものであることが解る。第5図の水蒸気吸収スペクトルは、光源が、タングステンランプであり、この波長域で、強度が変化しているこ



第 5 図 水蒸気の 930-960nm 領域における吸収スペクトル (下) と対応する (▼印) 太陽散乱光吸収スペクトル (上). 吸収断面積は, ▽印で示された, 2 つの吸収線について求められた.



第 6 図 水蒸気吸収断面積の分解能依存性

と、また、光電子増倍管の感度がどんどん悪くなって行くこと、等があつて、各々の吸収線の深さがそのまま、吸収断面積比になっているとはいひ難い。しかし、一応の目安としては、利用できるであろう事を考え、ここでは、二つの強い吸収線、 λ_1 , 942.836 nm と λ_2 , 944.089 nm を選んで、その吸収断面積を求めた。得られた吸収断面積は、第 2 表、第 6 図に見られる様な分解能依存性を示し、この分光器の分解能極限である、0.033 nm において、各々の吸収断面積は、 $\sigma_{\lambda_1} = 1.42 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 、 $\sigma_{\lambda_2} = 1.54 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ と求められた。

実際の吸収プロファイルは、ドップラー幅が

$$\Delta\lambda_D = \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ nm} \quad \text{at } 293^\circ \text{ K}$$

の程度、衝突幅が、Goody [10] によれば、衝突理論から、 $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ 衝突に対して、

$$\Delta\lambda_p \sim 3 \times 10^{-3} \text{ nm} \quad \text{at S.T.P.}$$

の程度と見積もられるが、今の場合、さらに、水蒸気圧のみの圧力効果が加わって [11]、

$$\Delta\lambda_p \cdot \frac{p}{p_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \sim 7 \times 10^{-5} \text{ nm} \ll \Delta\lambda_D$$

となる。但し、 p , T ; p_0 , T_0 はそれぞれ、実験時、標準時の圧力、温度を表わす。従っ

第 2 表 吸収断面積の分解能依存性

スリット幅(μm)	分解能(nm)	line	吸収断面積($\times 10^{-22} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$)
200	0.110	λ_1	2.38
		λ_2	2.85
150	0.082	λ_1	2.61
		λ_2	3.33
95	0.059	λ_1	3.33
		λ_2	3.80
70	0.049	λ_1	4.33
		λ_2	4.74
50	0.041	λ_1	5.88
		λ_2	7.84
40	0.037	λ_1	9.72
		λ_2	9.82
30	0.034	λ_1	12.62
		λ_2	13.28
20	0.033	λ_1	14.22
		λ_2	15.44

て、吸収プロファイルの半値幅は、大略 $2 \times 10^{-3} \text{nm}$ の程度と見られるが、第 6 図において、この値で、外挿する事は、實際上、困難である。しかし、分解能を 0.03 nm 以上に上げる事も、なかなか容易な事ではないので、ここでは、

$$\sigma_{\lambda_1} = 3.5 \pm 2 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}, \quad \sigma_{\lambda_2} = 5 \pm 2 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$$

という値を報告しておく。

5. 考察とまとめ

近赤外領域での分子吸収による吸収断面積測定において、最も本質的な点は、第 4 章で述べた様に、分光器の分解能が、実際の吸収線幅よりも、およそ 1 桁悪いことから、実験的に、通常の分光器によって、吸収断面積そのものの値を求めることが著しく困難であるという点にある。吸収断面積は、前章で見た様に、分解能依存性を示すと共に、實際上、分光器のスキャン速度にもよるので、ある分解能での測定には、その分解能に合わせた最適のスキャン速度を採用する事が、重要である。もっとも、スキャン速度に関しては、ゆっくりスキャンするに越したことはないので、時間さえ余分にかけられればそれで解決される事であり、本質的なことではない。今回得た吸収断面積の値は、以前に報告した値 [12] よりは 50 % 程度大きい。これは、第 6 図に見られる様に、分解能が 0.05 nm 付近から、急激に値が大きくなっている為であり、以前の分解能より、およそ 1 桁良くなっている事から、ある程度当然の結果と言える。しかし、今回報告する値 $\sigma_{\lambda_2} = 5 \pm 2 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ も厳密な値とはいえないので、参照の折には、注意を要する。次に、吸収セルの水蒸気に関しては、

液相—気相の平衡状態において、水蒸気圧が飽和状態になるとは言っても、実際は、液相(水溜)部分が、吸収セル部分に比べ、かなり表面積が小さい為、平衡状態になるまでかなりの時間(1日程度)を費やす必要がある。理想的には、吸収セル部分も、すっぽり恒温槽の中に入れて、温度コントロールを行えば良いのだが、実際上は、数日程度のタイムスケールでは、温度変化に伴う実験誤差は、大略無視できる。この他、実験上、注意を要する点としては、吸収セル内の2個のサファイア窓が、飽和水蒸気によって、曇ることのない様に、水の温度コントロールを行い、できるだけ、ゆっくりと時間をかけて飽和させて行かなければならないことである。

以上、水蒸気の吸収断面積測定についての若干の考察と注意点を述べてきたが、結論的に言えることは、通常の分光器による厳密な吸収断面積測定は、特に近赤外領域では、分解能が悪いため、著しく困難であり、何か他にうまい方法が見つからない限り、30%程度の不確定性は避けられないということである。我々は、成層圏水蒸気観測用の観測器を製作したが[8]、現在、逆にこの水蒸気観測器の他の要素(水蒸気密度、圧力変化、干渉フィルターの温度変化、その他)から、水蒸気の吸収断面積が計算できないかを模索中である。

1979 年 1 月 18 日 新設部(科学)

参 考 文 献

- [1] Dobson, G.M.B., A.W. Brewer, and B. Cwilong; Meteorology of the lower stratosphere, Proc. Roy. Soc. London A, 185, 144~175, 1946.
- [2] Mastenbrook, H.J.: Water vapor distribution in the stratosphere and high troposphere, J. Atm. Sci., 25, 299~311, 1968.
Mastenbrook, H.J: Water vapor measurements in the lower stratosphere, Can. J. Chem., 52, 1527~1531, 1974.
- [3] Heidt, L.E.: NCAR Reports Results from cryogenic sampling balloon flight, preprint, 3, 1978.
- [4] Harries, J.E.: The distribution of water vapor in the stratosphere, Rev. Geophys. and Space Phys., 14, 565~575, 1976.
- [5] 上山弘: "中間圏における水蒸気の光解離と地球コロナとの関係について," 第5回 IASY シンポジウム報告, 421-428, 1972 (昭47).
- [6] Liu, S.C., T.M. Donahue, R. J. Cicerone, and W.L. Chameides: Effect of water vapor on the destruction of ozone in the stratosphere perturbed by CIX or NOx Pollutants, J. Geophys. Res., 81, 3111~3118, 1976.
- [7] Manabe, S. and R.T. Wetherald: Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity, J. Atm. Sci., 24, 241~259, 1967.
- [8] Takahashi, F. and K. Hirao: Determination of water vapor concentration and its application to balloon observation in the stratosphere, in preparation, 1979c.
- [9] Takahashi, F. and K. Hirao: Absorption spectra of water vapor in the near infrared region, ISAS Research Note RN-72, 1979a.

- [10] Goody, R.M.: Theory of gaseous absorption, in **Atmospheric Radiation**, edited by P.A. Sheppard, pp. 67~121, Oxford University Press, London, 1964.
- [11] Howard, J.N., D.E. Burch, and D. Williams: Infrared transmission of synthetic atmosphere. IV. Application of theoretical band models, *J. Opt. Soc. Am.*, **46**, 334~338, 1956.
- [12] 高橋文穂, 平尾邦雄: “対流圏・成層圏 H_2O の観測計画”, 大気球シンポジウム報告, 13-16, 1977 (昭 52).