

A-3 衛星利用大気遠隔計測データの利用実証に関する研究

(4) ILAS-II 等による測定気体の分子分光パラメータ高精度化に関する研究

国土交通省気象庁気象研究所

物理気象研究部第三研究室

深堀正志

物理気象研究部第三研究室

青木忠生

平成 11~12 年度合計予算額

12,808 千円

(うち、12 年度予算額

6,404 千円)

[要旨] ILAS-II には、大気微量気体観測のための新たな赤外チャンネルが 2 個付加されている。これらの中で、3-5.7 μm を観測するチャンネル 2 において測定対象となる気体成分には、 CH_4 、 N_2O 及び CO_2 などがある。これらの気体の赤外線に対する吸収特性を評価するため、吸収線強度や半値半幅 (γ^0) などの吸収線パラメータを室内実験から精密に決定した。本研究で得られた結果と既存の吸収線データベース (HITRAN) の値との比較を行い、データベースの妥当性を検証した。測定対象吸収帯は、 CH_4 の 3.3 μm 帯 (ν_3 帯)、 N_2O の 3.9 ($2\nu_1$ 帯)、4.1 ($\nu_1+2\nu_2$ 帯) 及び 4.5 μm 帯 (ν_3 帯)、 CO_2 の 4.3 μm 帯 (ν_3 帯) である。本研究では、先ずこれらの吸収帯を測定する光路長 1cm と 0.5cm の吸収セルを製作し、高分解フーリエ変換分光計を用いて吸収スペクトルを測定した。各分子の測定スペクトルに非線形最小二乗法を適用し、吸収線毎の線強度と半値半幅を同時に決定した。解析の結果、 CH_4 の ν_3 帯の線強度が HITRAN2000 (以後、HITRAN2K と略記) で大幅に改善されていることを確認した。また R(0) と R(1) に対して得られた $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)$ と $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ から計算した $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-air})$ は HITRAN2K の値と良く一致し、HITRAN2K が妥当であることが分かった。 N_2O の $2\nu_1$ 帯、 $\nu_1+2\nu_2$ 帯及び ν_3 帯の線強度について、本研究の値は HITRAN96, 2K と良く一致し、それらの妥当性が確認された。また半値半幅については、本研究による $\gamma^0(\text{N}_2\text{O-N}_2)$ と $\gamma^0(\text{N}_2\text{O-O}_2)$ は、HITRAN データベースの $\gamma^0(\text{N}_2\text{O-air})$ の基礎となった実験値にほぼ一致し、HITRAN データベースの $\gamma^0(\text{N}_2\text{O-air})$ が概ね妥当であることが分かった。 CO_2 の ν_3 帯に対する本研究の線強度は、HITRAN92, 96, 2K の値よりも HITRAN86 の値に近いものであった。半値半幅については N_2O の場合と同様に、HITRAN データベースの $\gamma^0(\text{CO}_2\text{-air})$ を決定する際に採用された高分解実験の結果と非常によく一致し、HITRAN データベースの $\gamma^0(\text{CO}_2\text{-air})$ は妥当であることが確認された。

[キーワード] ILAS-II、吸収スペクトル、吸収線パラメータ、線強度、半値半幅

1. はじめに

地球大気や惑星大気を研究するために有用な吸収線パラメータのデータベースは、膨大な室内実験の結果や理論計算の成果に基づいて、主に米国やフランスの研究機関において作成されている。米国で作成されている吸収線データベースの中で、HITRAN データベース (High-resolution Transmission Molecular Absorption Database) は地球大気の放射伝達の計算に世界中で最も多く用いられている。HITRAN データベースは 1973 年に磁気テープを媒体として公開されて以来数年毎に改定が繰り返され、1986 年版の HITRAN86¹⁾ で現在の保存形式が確立された。それ以降、92 年版及び 96 年版の

HITRAN92²⁾, HITRAN96³⁾が CD-ROM を媒体として公開・配布されてきた。最新版の HITRAN2000⁴⁾ (以降 HITRAN2K と略記) は、2001 年 2 月に Web 上で公開されている。これらの HITRAN データベースに編集された吸収線中心波数、吸収線強度、半値半幅などの吸収線パラメータの正確さやその精度は、最近の高分解実験や吸収理論の進展によって吸収線中心波数のそれは向上しているものの、線強度に関しては、強度の弱い吸収帯では数 10% 程度にも及ぶ不正確さが残っている。また半値半幅に関しても同様に、10-20% 程度の不確かさが存在している。このような吸収線パラメータの不正確さは微量気体成分の定量に直接的な影響を与えるため、吸収線パラメータの精密測定は ILAS-II データの解析に不可欠なものである。

ILAS-II では ILAS の測定チャンネル (可視: 753-784nm、赤外: 6-12 μ m) に加えて新たに赤外域に 2 個のチャンネル (赤外: 3-5.7 μ m、狭帯域 12.8 μ m) が付加されている。この新たに付加された 3-5.7 μ m のチャンネル 2 の中で測定対象となる CH₄、N₂O、CO₂、H₂O 及び O₃ については、CO₂ のように近年の高分解分光法を用いた実験結果に基づく改定値が HITRAN データベースに編集されている気体成分もあるが、N₂O のように 1986 年以降ほとんど改定がなされていない気体成分もある。また我々の最近の実験結果から、最新版のデータベースの編集値が必ずしも改善されたものばかりではないことが示唆されている。このため、チャンネル 2 の波長領域に存在する吸収帯の吸収線パラメータの精密決定を行い、吸収線データベースの妥当性を早急に検証する必要がある。

2. 研究目的

ILAS-II は、CH₄、N₂O、CO₂、O₃ 及び CFCs などの微量気体の成層圏内での鉛直分布などを測定することを目的に ADEOS-II 衛星に搭載されるセンサである。ILAS-II の測定原理は太陽掩蔽法であり、太陽光の可視域から赤外域までの広い波長範囲にわたる微量気体の吸収スペクトルが観測される。吸収スペクトルの解析には既存の吸収線データベース (ILAS の解析では HITRAN データベース) に編集された吸収線パラメータが用いられるが、データベースの値には正確さを大幅に欠いている箇所も少なくないのが現状である。微量気体の鉛直分布導出には吸収線パラメータの誤差が直接反映されるため、解析には正確な吸収線パラメータが不可欠である。このため、ILAS-II で測定する微量気体の吸収線パラメータの妥当性を検証する目的で、室内実験により高分解吸収スペクトルを測定し、線強度や半値半幅などの吸収線パラメータを精密に決定する。従来、HITRAN などの吸収線データベースに日本国内で得られた成果が反映されたものは数例しかなく、この研究分野に対する日本からの貢献は小さいものであった。本研究は、国際的な評価に耐えうる基礎的な分子分光パラメータの確立を目標とする。

3. 研究方法

ILAS-II のチャンネル 2 で測定対象とする CH₄、N₂O、CO₂、H₂O 及び O₃ の中で CH₄、N₂O 及び CO₂ の吸収スペクトルをフーリエ変換分光計を用いて測定し、吸収線強度や半値半幅などの吸収線パラメータを決定した。本研究では過去に実験例の多い室温を中心とした実験を行い、先ず室温付近のパラメータを確立した。測定対象吸収帯は、CH₄ の 3.3 μ m 帯 (ν_3 帯)、N₂O の 3.9 ($2\nu_1$ 帯)、4.1 ($\nu_1+2\nu_2$ 帯) 及び 4.5 μ m 帯 (ν_3 帯)、CO₂ の 4.3 μ m 帯 (ν_3 帯) で、実験から得られた結果と既存の吸収線データベースの値を比較・検証した。試料気体には吸収気体の純ガスと吸収気体と N₂ や O₂ との混合気体を用い、吸収分子のみの純気体の実験 (self-broadening)、吸収分子と N₂ の混合気体の

実験 (N_2 -broadening)、吸収分子と O_2 の混合気体の実験 (O_2 -broadening) の 3 種類を行った。吸収線パラメータの導出には非線形最小二乗法を用いて行ない、実験で得られたスペクトルと計算スペクトルの残差の二乗和が最小になるように、線強度や半値半幅を求めた。半値半幅については 3 種類の実験から、吸収分子同士の衝突幅 (γ^0 (吸収分子-吸収分子))、吸収分子と N_2 の衝突幅 (γ^0 (吸収分子- N_2)) と吸収分子と O_2 の衝突幅 (γ^0 (吸収分子- O_2)) を求め、吸収分子と空気の衝突幅を算出した。また線強度を吸収帯内の広い範囲で求め、その吸収帯内での分布から、分子の振動と回転の相互作用を表す Herman-Wallis factor (F-factor) についても解析した。特に CH_4 の吸収帯では、狭い波数範囲に数本の隣接した吸収線が現れるマニホールド (manifold) を形成する領域がある。このようなマニホールドの吸収特性についても議論した。

ILAS-II のチャンネル 2 で測定する波長領域に存在する CH_4 、 N_2O 及び CO_2 の吸収強度は非常に強いので、吸収スペクトルの測定には光路長の短い吸収セルが必要となる。このため、光路長 1cm と 0.5cm の吸収セルを製作した。1cm セルの光路長測定にはサファイヤ窓板による干渉を用いて行い、光路長 1.016cm の値を得た。また 0.5cm セルの光路長は、マイクロメーターを用いた機械的測定により、0.522cm であった。高分解フーリエ変換赤外分光計 (Bruker IFS-120HR) を用いて吸収スペクトルを測定した。本研究では分光計の波数分解を $0.01cm^{-1}$ に設定した。試料気体の温度は CH_4 、 N_2O 、 CO_2 に対し $299 \pm 1K$ であった。また圧力測定には、MKS Baratron 圧力計を用いた。表 1、2 及び 3 に、それぞれ、 CH_4 、 N_2O 及び CO_2 の実験条件を示す。

表 1 CH_4 の実験条件

P(CH_4)	P(N_2)	P(O_2)	L
torr	torr	torr	cm
7.6	0.0	0.0	1.016
15.2	0.0	0.0	1.016
38.0	0.0	0.0	1.016
76.0	0.0	0.0	1.016
15.2	364.8	0.0	1.016
15.2	744.8	0.0	1.016
38.0	342.0	0.0	1.016
38.0	722.0	0.0	1.016
15.2	0.0	364.8	1.016
15.2	0.0	744.8	1.016
38.0	0.0	342.0	1.016
38.0	0.0	722.0	1.016

表 2 N_2O の実験条件

P(N_2O)	P(N_2)	P(O_2)	L
torr	torr	torr	cm
7.6	0.0	0.0	1.016
15.2	0.0	0.0	1.016
38.0	0.0	0.0	1.016
7.6	372.4	0.0	1.016
15.2	364.8	0.0	1.016
38.0	342.0	0.0	1.016
76.0	304.0	0.0	1.016
7.6	0.0	372.4	1.016
15.2	0.0	364.8	1.016
38.0	0.0	342.0	1.016
76.0	0.0	304.0	1.016

表 3 CO₂の実験条件

P(CO ₂) Torr	P(N ₂) torr	P(O ₂) torr	L cm
1.0	227.0	0.0	1.016
1.0	379.0	0.0	1.016
3.8	376.2	0.0	0.522
3.8	756.8	0.0	0.522
1.0	0.0	227.0	1.016
1.0	0.0	379.0	1.016

表 4 に、本研究で測定した CH₄、N₂O 及び CO₂の吸収帯とその中心波数、振動遷移の表記などを示す。

表 4 測定吸収帯と吸収帯表記

分子 μm	波長 cm ⁻¹	吸収帯中心波数	振動遷移	本稿での吸収帯 の表記
CH ₄	3.3	3018.9205	00011001-00000000	ν ₃
N ₂ O	3.9	2563.3394	2000-0000	2ν ₁
N ₂ O	4.1	2461.9965	1200-0000	ν ₁ +2ν ₂
N ₂ O	4.5	2223.7568	0001-0000	ν ₃
CO ₂	4.3	2349.1429	00011-00001	ν ₃

ILAS の解析に用いられている HITRAN データベースが改定され、HITRAN2K(ν11.0)⁴⁾ が 2001 年 2 月に公開された。本研究で測定した気体の中で、CO₂と CH₄のパラメータについては公開当初には HITRAN96 からの変更は無かったが、CH₄のパラメータについてのみ公開直後において、850-4810cm⁻¹の吸収線が大幅に改定され、提供されている。CH₄の ν₃帯については、HITRAN96 で 2300 本編集されていた吸収線が HITRAN2K では 9291 本と約 4 倍の吸収線が格納され、また線強度の一部が改定され新しいデータが編集されている。また N₂O のパラメータの一部は HITRAN2K で改定されていたが、本研究で測定した吸収帯については、HITRAN96 からの変更は無かった。また CO₂の ν₃帯についても、HITRAN96 からの変更は無かった。

HITRAN データベースの線強度や半値半幅の値は、温度 T_s=296K の値であるため、これらの値と本研究の値を比較するのに、以下のような関係式を用いて実験温度 T の値から T_sの値へ変換した。

線強度 S について

$$S(T_S) = S(T) \left(\frac{T}{T_S} \right)^j \frac{Q_V(T) \exp(-hcE''/k_B T_S)}{Q_V(T_S) \exp(-hcE''/k_B T)}$$

ここで Q_V は振動の分配関数、 E'' は振動回転遷移に関わる下位準位の回転エネルギーを表す。また h 、 k_B 及び c は、それぞれプランク定数、ボルツマン定数及び光速を表す。 j は、 CH_4 に対して 1.5、 N_2O と CO_2 に対しては 1.0 をとる。

半値半幅 γ^0 について

$$\gamma^0(T_S) = \gamma^0(T) (T/T_S)^n$$

ここで、 n は半値半幅の温度依存性を表すべき指数であり、全ての吸収線について 0.75 を仮定した。また吸収気体と空気の衝突幅 ($\gamma^0(\text{吸収分子} \cdot \text{air})$) の計算は、次式を用いて行った。

$$\gamma^0(\text{吸収分子} \cdot \text{air}) = 0.79\gamma^0(\text{吸収分子} \cdot \text{N}_2) + 0.21\gamma^0(\text{吸収分子} \cdot \text{O}_2)$$

振動回転遷移に関わる下位準位の回転量子数を J'' とすると、 m 数は以下のように表される。

$$m = J'' + 1 \quad (\text{R-branch})$$

$$m = -J'' \quad (\text{P-branch})$$

本研究で測定した吸収帯の線強度を、図 1、2 及び 3 に、それぞれ CH_4 の ν_3 帯、 N_2O の $2\nu_1$ 帯、 $\nu_1 + 2\nu_2$ 帯、 ν_3 帯及び CO_2 の ν_3 帯に対して示す。これらの線強度は、HITRAN96 や HITRAN2K に編集されていたものである。

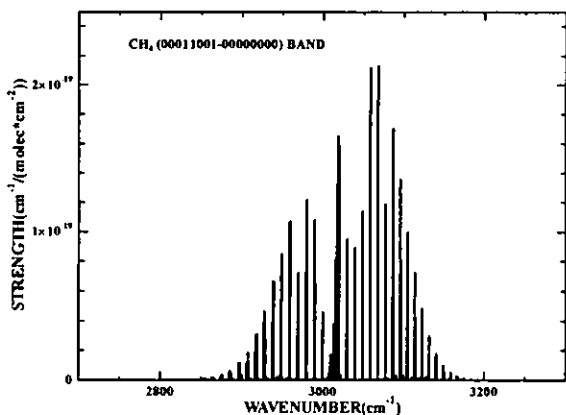


図 1 CH_4 の ν_3 帯の線強度。

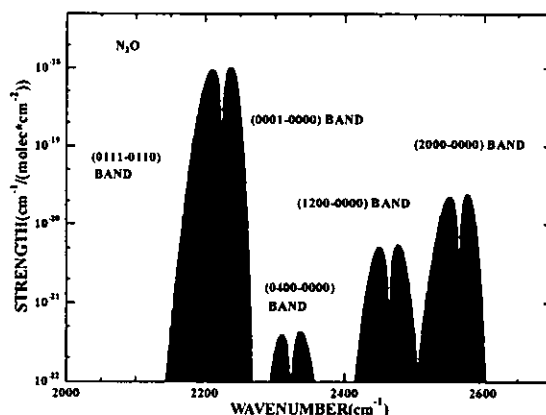


図 2 N_2O の $2\nu_1$ 、 $\nu_1 + 2\nu_2$ 及び ν_3 帯の線強度。

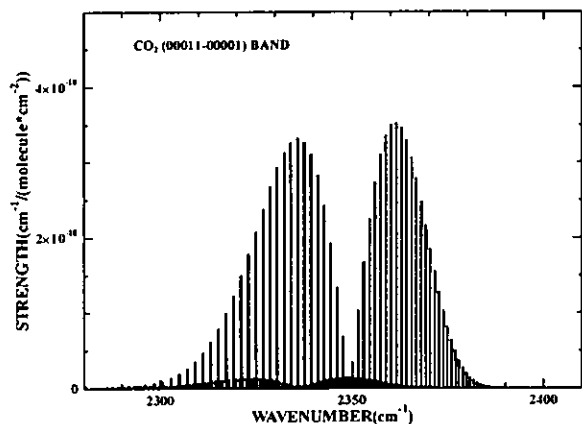


図3 CO₂のν₃帯の線強度。

4. 結果・考察

(1) CH₄

図4と5に、CH₄のν₃帯におけるR(0)とR(1)に対する非線形最小二乗法の適用結果を示す。両図の上段パネルにおいて、実線で示した実験スペクトルと波線で示した計算スペクトルの透過率は良く一致しているのが分かる。また下段パネルには、実験スペクトルと計算スペクトルの差が示されているが、その差は極めて小さい。

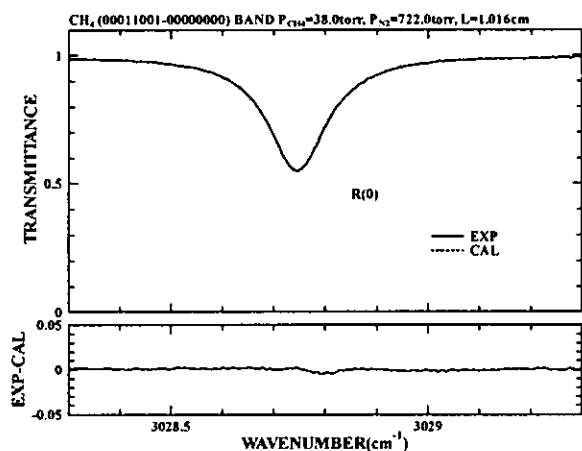


図4 CH₄のν₃帯R(0)における実験スペクトルと計算スペクトルの比較。

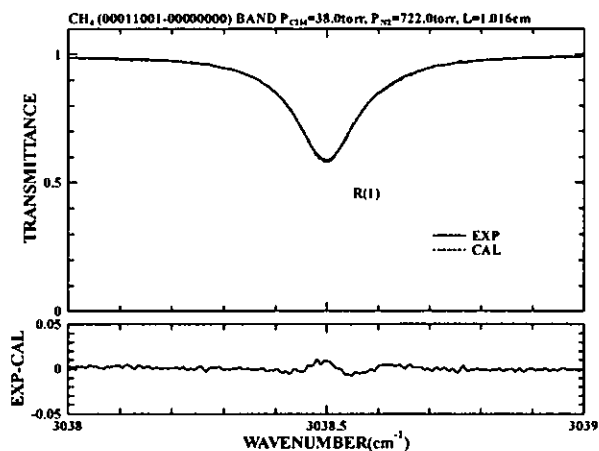


図5 CH₄のν₃帯R(1)における実験スペクトルと計算スペクトルの比較。

表5に、N₂-broadeningとO₂-broadeningの8個の実験データから得られた線強度、 $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)$ 、 $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ 及び $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-air})$ とHITRANデータベースの値との比較を示す。線強度について、本研究の値とHITRANデータベースの値は1-2%以内で一致しており、ν₃帯のR(0)とR(1)に対しては、HITRANデータベースの線強度の妥当性が確認された。また、本研究の値は、1970年代初期に行われた波数分解0.1-0.2cm⁻¹のVaranasi et al.^{5,6)}の実験結果と実験誤差の範囲内で一致した。

表 5 CH₄ の ν_3 帯 R(0) と R(1) における線強度と半値半幅の比較

Lines	S	$\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)$	$\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$	$\gamma^0(\text{CH}_4\text{-air})$
		(cm ⁻¹ /(molecules*cm ⁻²))	(cm ⁻¹ /atm)	(cm ⁻¹ /atm)
R(0) HITRAN2K	9.140E-20			0.0580
This work	9.221E-20	0.0582	0.0556	0.0577
R(1) HITRAN2K	8.788E-20			0.0635
This work	8.990E-20	0.0650	0.0606	0.0640

本研究の $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)$ と $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ は、1990 年代に行われた高分解測定による Benner et al.⁷⁾ や Malathy Devi et al.⁸⁾ の結果と良く一致した。Benner et al.⁷⁾ と Malathy Devi et al.⁸⁾ の測定は、それぞれ ¹²CH₄ と ¹³CH₄ の ν_3 帯についてなされたものである。また $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)$ について、本研究の値は 1970 年代初頭の Varanasi⁹⁾ の値と一致したが、 $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ については、本研究の値は Varanasi⁹⁾ の値より 25-35% 大きな値を示した。Varanasi⁹⁾ の実験結果から $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)$ と $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ の比 ($\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)/\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$) を求めると、R(0) と R(1) に対して、1.46 と 1.55 となる。本研究による $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)/\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ は、R(0) と R(1) に対して、1.05 と 1.07 となり、Varanasi⁹⁾ の結果とは大きな相違があった。Benner et al.⁷⁾ による $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)/\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ は、R(0) と R(1) に対して、1.07 と 1.08 であり、Malathy Devi et al.⁸⁾ による $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)/\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ は、R(1) に対して 1.07 であり、本研究の値と良く一致した。このことを考慮すると、Varanasi⁹⁾ の $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ は過小評価していると考えられる。また、アンダーソン理論を用いて Tejwani et al.¹⁰⁾ により計算された $\gamma^0(\text{CH}_4\text{-N}_2)/\gamma^0(\text{CH}_4\text{-O}_2)$ は、R(1) に対して 1.08 となり、本研究の値や近年の高分解測定の結果と良く一致した。

図 6 に、CH₄ の ν_3 帯 Q 枝における実験スペクトルと HITRAN96 を用いて計算されたスペクトルの比較を示す。両者は概ね一致しているように見えるが、吸収線の裾野付近では実験スペクトルの吸収が計算スペクトルより小さくなる傾向が見られる。また 3016.5cm⁻¹ 付近の吸収線に透過率の不一致が見られる。このことは HITRAN96 の線強度が過小評価気味であり、CH₄ の ν_3 帯のパラメータには検討の余地があることを示唆している。図 7 に、CH₄ の ν_3 帯 Q 枝における実験スペクトルと HITRAN2K を用いて計算されたスペクトルの比較を示す。3016.5cm⁻¹ 付近の吸収線の線強度は HITRAN2K で従来よりも 50% 程度大きい値に改定されており、HITRAN2K を用いた計算スペクトルは実験スペクトルとほぼ一致し、線強度が大幅に改善されたことを示している。CH₄ の ν_3 帯全体についてのスペクトルの比較から、HITRAN2K のパラメータは HITRAN96 よりも大幅に改善されていることが分かった。

また 3019cm⁻¹ 付近の吸収線の裾野付近では、実験スペクトルの吸収が計算スペクトルのそれより小さくなる傾向も見られるが、このようなスペクトルの傾向は、測定条件下において CH₄ の ν_3 帯の Q 枝に吸収線ミキシング (line mixing) の効果が現れ始めている可能性を示唆するものである。

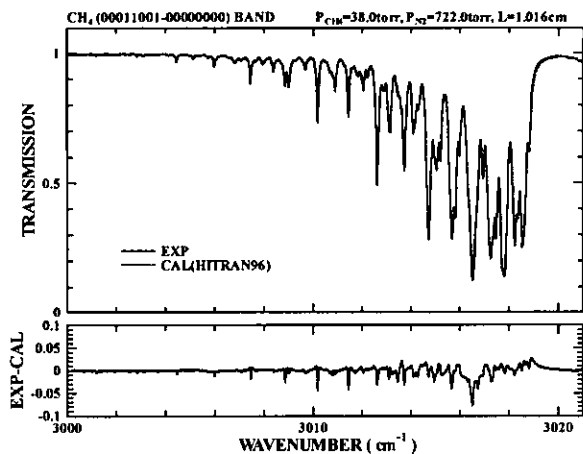


図 6 CH₄のν₃帯 Q 枝における実験スペクトルと HITRAN96 を用いて計算されたスペクトルの比較を示す。

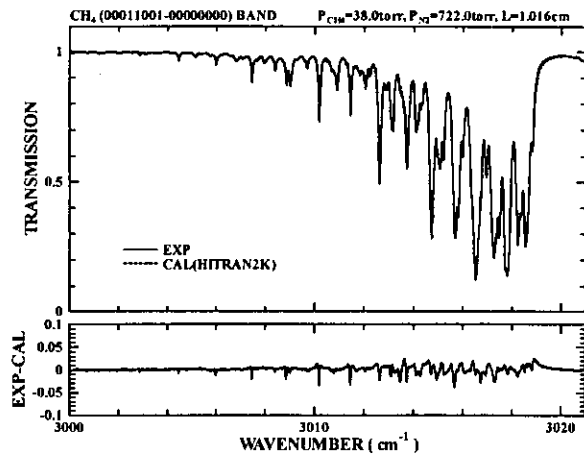


図 7 CH₄のν₃帯 Q 枝における実験スペクトルと HITRAN2K を用いて計算されたスペクトルの比較を示す。

図 8 に、マニホールド R(5)と R(6)における実験と計算スペクトルの比較を示す。また、図 9 に、マニホールド P(6)と P(7)における実験と計算スペクトルの比較を示す。これらの図から、マニホールド R(5)、R(6)、P(6)、P(7)の実験スペクトルは、HITRAN2K を用いて計算されたスペクトルと吸収線中心付近や裾野付近で明らかに異なっていることが分かる。このような両者のスペクトルの相違は、マニホールドの吸収が Lorentz 線形の重ね合わせでは表現できないことを示しており、吸収線ミキシングの影響の可能性を示唆している。

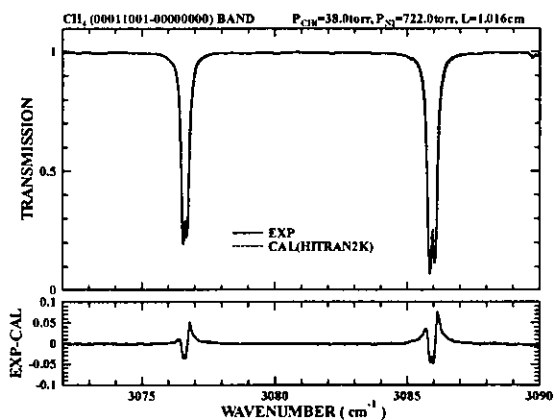


図 8 CH₄のν₃帯 R(5)と R(6)の実験スペクトルと計算スペクトルの比較。

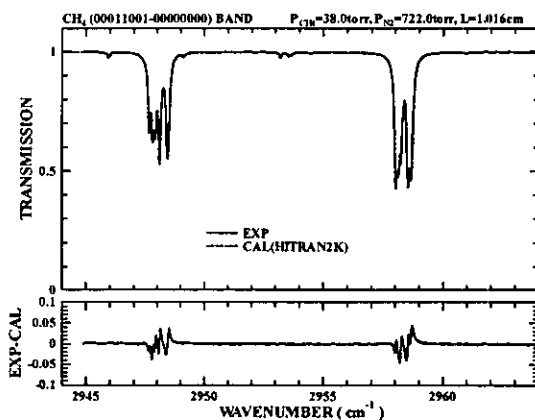


図 9 CH₄のν₃帯 P(6)と P(7)の実験スペクトルと計算スペクトルの比較。

Pieroni et al.¹¹⁾ は、気球に搭載した分光計で成層圏において測定された大気のスぺクトルから CH₄のν₃帯のスぺクトルに現れる吸収線ミキシングの影響を報告している。今後、Pieroni et al.¹¹⁾ らが用いたような吸収線ミキシングを考慮する吸収計算を行い、室内実験で得られた吸収スペクトルに及ぼす吸収線ミキシングの効果を把握する必要がある。その詳細な解析は今後の課題である。

(2) N₂O

図10に、N₂Oのν₃帯における本研究による線強度とHITRANデータベースの値との比較を示す。図2からも明らかなようにν₃帯の強度は強く、Self-broadening実験に対して低いN₂O圧でも吸収率が100%に達するため、線強度や半値半幅の解析は出来なかった。図中の線強度の値と誤差は、N₂-broadening実験とO₂-broadening実験による値の平均値と標準偏差を表す。本研究の値は、HITRAN96,2Kと良く一致し、HITRANデータベースにおけるν₃帯の線強度が妥当であることが分かった。HITRAN86以降のν₃帯の線強度は、近年報告されたToth¹²⁾による高分解実験の結果に基づいている。

図11に、N₂Oのν₃帯P枝のγ⁰(N₂O-N₂)とγ⁰(N₂O-O₂)の結果と他研究者¹³⁻¹⁶⁾との比較を示す。本研究の値は、|m|が小さい領域でバラツキや実験誤差が大きいのが、|m|が大きくなるにしたがって半値半幅の値は減少する傾向を示す。本研究のγ⁰(N₂O-N₂)値は、過去に行われた実験結果と良く一致していた。また本研究のγ⁰(N₂O-O₂)値は、Lacome et al.¹⁵⁾の値に良く一致していた。HITRANデータベースのγ⁰(N₂O-air)の値はLacome et al.¹⁵⁾によるγ⁰(N₂O-N₂)とγ⁰(N₂O-O₂)に基づくため、本研究の結果とLacome et al.¹⁵⁾の結果が良く一致していることから、HITRANデータベースのγ⁰(N₂O-air)の値はほぼ妥当であることが分かった。我々が過去に行った2.3μm帯(2ν₃帯)のR枝における解析から、HITRAN96の半値半幅は概ね妥当であることを確認していたが¹⁷⁾、今回さらにν₃帯での妥当性も確認された。

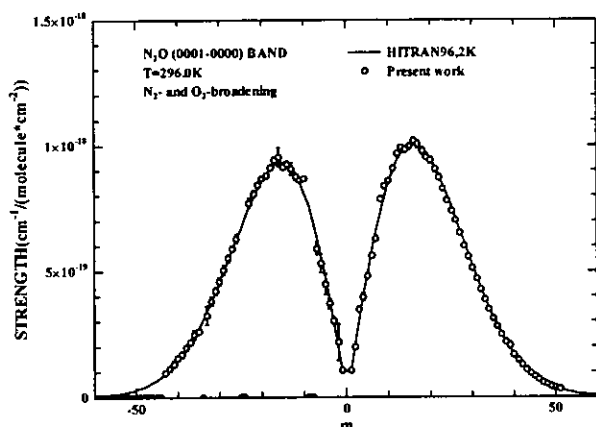


図10 N₂Oのν₃帯における線強度の比較。

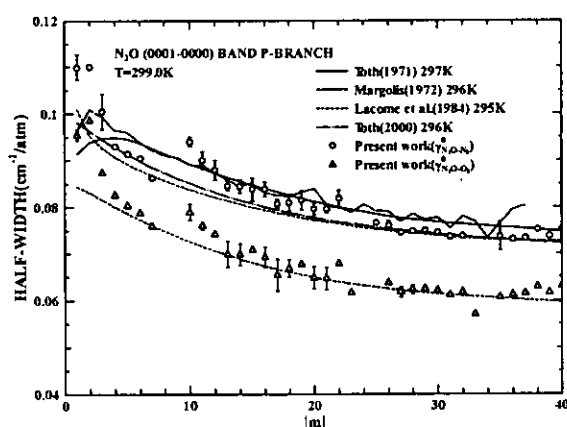


図11 N₂Oのν₃帯における半値半幅の比較。

図12と13に、N₂Oの2ν₁帯についての結果を示す。本研究の線強度はHITRAN96,2Kと良く一致し、HITRANデータベースの線強度は概ね妥当であることが分かった。また2ν₁帯のγ⁰(N₂O-N₂)とγ⁰(N₂O-O₂)はいずれもν₃帯の値とほぼ同様の値を示した。

図14と15に、N₂Oのν₁+2ν₂帯についての結果を示す。本研究の線強度はHITRAN96,2Kと良く一致し、HITRANデータベースの線強度は概ね妥当であることが分かった。またν₁+2ν₂帯のγ⁰(N₂O-N₂)とγ⁰(N₂O-O₂)は、いずれもν₃帯や2ν₁帯の値とほぼ同様の値を示した。

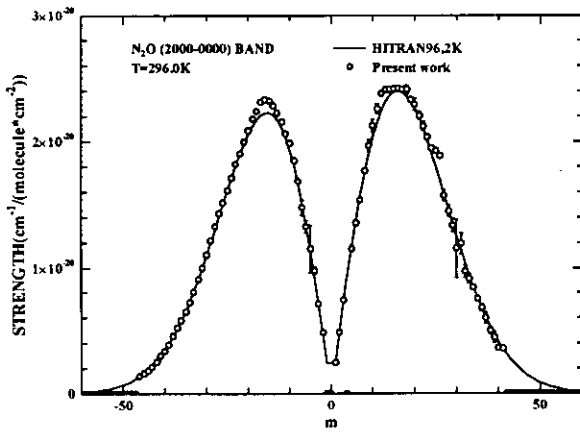


図 12 N₂O の 2ν₁ 帯における線強度の比較。

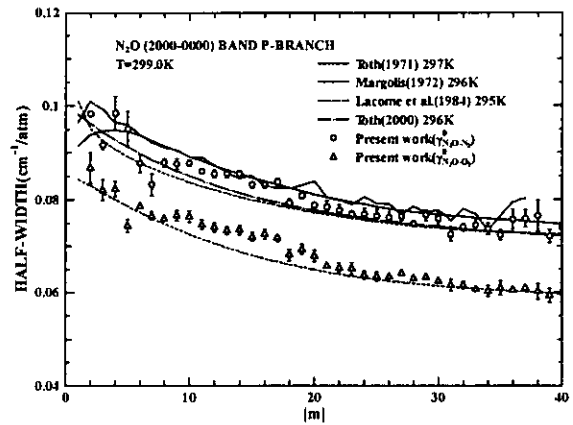


図 13 N₂O の 2ν₁ 帯における半値半幅の比較。

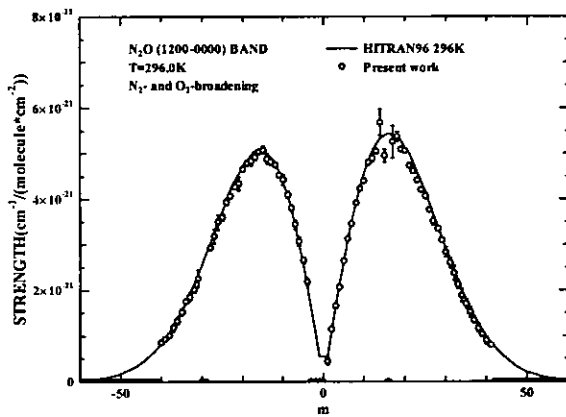


図 14 N₂O の ν₁+2ν₂ 帯における線強度の比較。

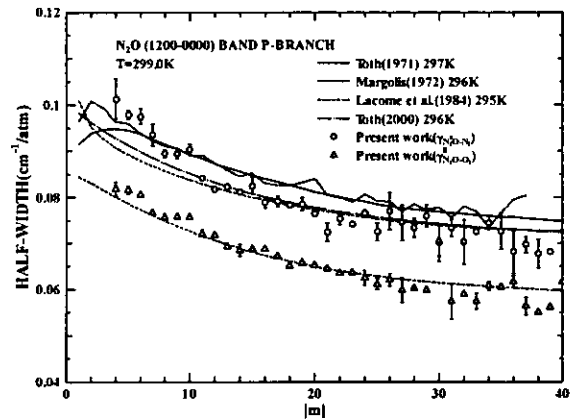


図 15 N₂O の ν₁+2ν₂ 帯における半値半幅の比較。

(3) CO₂

図 16 に、CO₂ の ν₃ 帯における線強度の比較を示す。HITRAN データベースにおける CO₂ の ν₃ 帯の線強度は HITRAN92 で改定されている。HITRAN86 と HITRAN92 以降に公開された HITRAN92, 96, 2K の線強度には、R 枝で 4.4% の相違があり、この相違は HITRAN92 以降の線強度が 1980 年代後半に Johns により行われた高分解実験の結果に基づいているためである^{18,19}。本実験による値は、実線で示された HITRAN96,2K の値よりも大きな傾向を示し、波線で示された HITRAN86 の値により近いものであった。このことは、データベースの最新版が必ずしも改善されたものばかりではないことを示唆するものである。これとほぼ同様の傾向は、我々が以前測定した CO₂ の 2.7μm 帯 (ν₁+ν₃ 帯) でも見られたものである。

図 17 に、本研究で得られた γ⁰(CO₂-N₂) と γ⁰(CO₂-O₂) を示す。γ⁰(CO₂-N₂) は γ⁰(CO₂-O₂) より大きく、両者の比 (γ⁰(CO₂-N₂)/γ⁰(CO₂-O₂)) は吸収帯を平均すると 1.21 となり、|m| 数の増加に伴い半値半幅の比も 1.15 から 1.25 付近まで増加する傾向を示した。また R 枝と P 枝の半値半幅の値に、大きな相違は無かった。

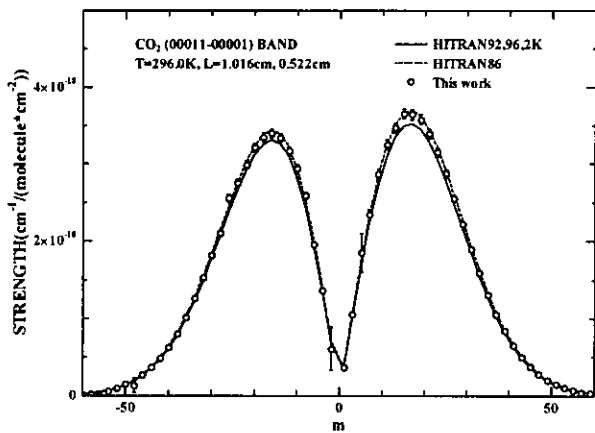


図 16 CO₂ の ν_3 帯における線強度の比較。

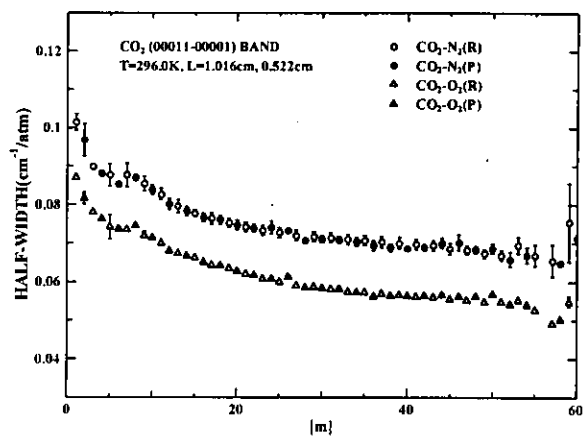


図 17 CO₂ の ν_3 帯における $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{N}_2)$ と $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{O}_2)$ 。

図 18 に、本研究の $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{N}_2)$ 及び $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{O}_2)$ と過去に報告された値との比較を示す。図中の Johns¹⁸⁾、Margottin-Maclou et al.²⁰⁾、Dana et al.²¹⁾ の値は、HITRAN92 以降の $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{air})$ を決定する際に採用されたものである。本研究の結果は、 $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{N}_2)$ と $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{O}_2)$ に対して、彼らの高分解実験の結果と非常によく一致した。この結果、HITRAN データベースに編集された $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{air})$ は妥当であることが確認された。1990 年代初期に、Malathy Devi et al.²²⁾ は CO₂ の ν_3 帯をフーリエ変換分光計で測定して得た半値半幅と圧力変移について報告している。Malathy Devi et al.²²⁾ の $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{N}_2)$ は Johns¹⁸⁾ のそれに比較して、系統的に 2-3% 大きな傾向を示していた。今後、チューナブルダイオードレーザーを用いたより高分解な測定により、このような相違が有意なものであるかを確認する必要があると思われる。

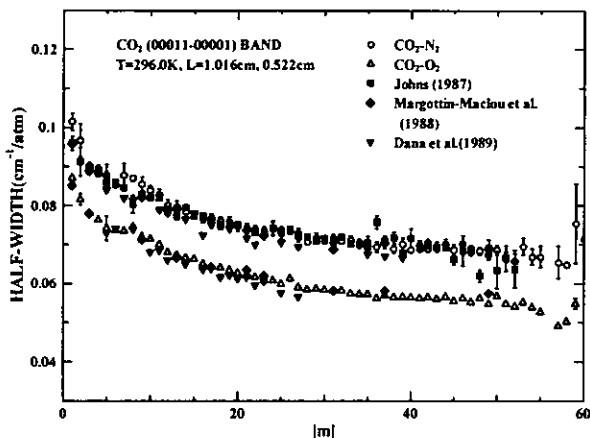


図 18 $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{N}_2)$ と $\gamma^0(\text{CO}_2\cdot\text{O}_2)$ に対する、本研究と他研究者の比較。

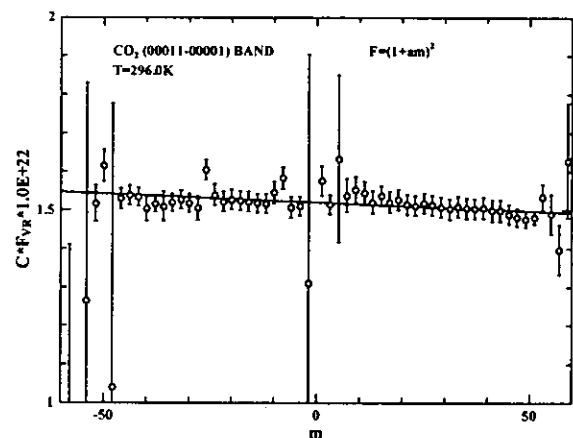


図 19 CO₂ の ν_3 帯における Herman-Wallis factor。

分子の振動と回転の相互作用を表す Herman-Wallis factor 及び遷移双極子モーメントの大きさを求めた。図 19 に、 m 数と遷移双極子モーメントの大きさの関係を示す。Herman-Wallis factor について、HITRAN データベースでは次のような関係式を用いている。

$$F(m) = (1 + a_1 m + a_2 m^2 + a_3 m^3)^2 \quad (\text{P- and R-branches})$$

$$F(m) = (1 + b_2 m^2)^2 \quad (\text{Q-branch})$$

CO₂のν₃帯に対する Herman-Wallis factor は、Johns¹⁹⁾により次式の関係が得られている。

$$F(m) = (1 - 0.000143m)^2$$

従って、P 枝と R 枝に対する上式の係数 a₂ と a₃ はゼロになっている。また、遷移双極子モ

ーメント (R_m) の 2 乗と m 数との関係は、次式で与えられている。

$$|R_m|^2 = 0.1032[1 - 0.000143m]^2$$

図 19 から、本研究による Herman-Wallis factor には、次式が得られた。

$$F(m) = (1 - 0.000150m)^2$$

また、遷移双極子モーメントの 2 乗と m 数の関係は

$$|R_m|^2 = 0.1062[1 - 0.000150m]^2$$

となり、係数 a₁ の値は、Johns¹⁹⁾の値とほぼ等しいものであった。この値は Watson²³⁾によりなされた理論計算値 (a₁ = -0.000134) とともに良く一致していた。

これまでに我々は、CO₂の 2.7μm 帯 (ν₁+ν₃帯)、2.0μm 帯 (2ν₁+ν₃帯) 及び 1.6μm 帯 (3ν₁+ν₃帯) の吸収実験を行い線強度や半値半幅などの吸収線パラメータを精密に決定し、また Herman-Wallis factor の係数を各吸収帯毎に求めてきた²⁴⁾。本研究により、nν₁+ν₃帯 (n は整数) に対する Herman-Wallis factor の係数に各吸収帯間で密接な関係のあることが示唆された。これらの結果は、Herman-Wallis factor に関する理論の構築やその妥当性の検証に非常に重要である。

5. 本研究により得られた成果

ILAS-II のチャンネル 2 (3-5.7μm) の波長領域にある CH₄の 3.3μm 帯 (ν₃帯)、N₂O の 3.9 (2ν₁帯)、4.1 (ν₁+2ν₂帯) 及び 4.5μm 帯 (ν₃帯)、CO₂の 4.3μm 帯 (ν₃帯) の吸収スペクトルを室温下で測定した。得られたスペクトルから、線強度や半値半幅などの吸収線パラメータを決定した。これらの吸収線パラメータと ILAS の解析で用いられた HITRAN データベースの値を比較し、データベースの妥当性の検証を行った。その結果、CH₄の ν₃帯の線強度は HITRAN2K で大幅に改善されていることが分かった。N₂O の 2ν₁帯、ν₁+2ν₂帯及び ν₃帯の線強度について、本研究の値は HITRAN96,2K と良く一致し、それらの妥当性が確認された。また半値半幅については、本研究による γ⁰(N₂O-N₂)と γ⁰(N₂O-O₂)は、HITRAN データベースの γ⁰(N₂O-air)に採用されている値にほぼ一致した。その結果、HITRAN データベースの γ⁰(N₂O-air)が概ね妥当であることが分かった。CO₂の ν₃帯に対する本研究の線強度は、最新の HITRAN92,96,2K よりも HITRAN86 の値に近いものであった。半値半幅については、N₂O 場合と同様に、HITRAN データベースの γ⁰(CO₂-air)を決

定する際に採用された高分解実験の結果と非常に良く一致し、HITRAN データベースの $\gamma^0(\text{CO}_2\text{-air})$ は妥当であることが確認された。

今回得られた線強度や半値半幅の値は、室温付近の値に限定されている。微量気体の濃度分布導出には、吸収線パラメータの温度依存性に関する知識が不可欠である。このために、吸収線パラメータの温度依存性を解明する目的で広い温度範囲にわたる実験を行う必要がある。特に成層圏内での気体の吸収を正確に見積もるためには、低温下でのスペクトルを取得し、吸収線パラメータの温度依存性を把握する必要がある。また、分子の振動回転相互作用を表す Herman-Wallis factor を解析し、本実験の線強度のデータベース化を容易にする必要がある。

本研究で得られた精密な吸収線パラメータは、ILAS-II の解析に直接活用されるだけでなく、地球大気の大気熱収支の評価や高分解リモートセンシングデータの解析にも活用される。正確な吸収線パラメータの知識は、大気微量気体の鉛直分布や全量測定、大気の大気熱収支計算には不可欠なものである。今後の地球環境観測衛星に搭載されるセンサの分解能は益々高まる現状にあり、気体の吸収特性に関する高精度な知識が要求されている。本研究で得られた知見は、大気微量気体のリモートセンシングの広い分野で活用され、また吸収線データベースの改善に大いに貢献すると考えられる。

6. 引用文献

- Rothman, L. S., R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith, The HITRAN database: 1986 edition, *Appl. Opt.* **26**, 4058-4097, 1987.
- Rothman, L. S., R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. Chris Benner, V. Malathy Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown, and R. A. Toth, The HITRAN molecular database: edition of 1991 and 1992, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 469-507, 1992.
- Rothman, L. S., C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J. M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. Mccann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi, The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS(HITRAN Atmospheric WorKStation): 1996 edition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, 665-710, 1998. HP address, <http://www.HITRAN.com>
- Varanasi, V., S. Saransi, and L. Pugh, Measurements on the infrared lines of planetary gases at low temperatures. I. ν_3 -fundamental of Methane, *Astrophys. J.* **179**, 977-982, 1973.
- Varanasi, P., L. A. Pugh, and B. R. P. Bangaru, Measurement of multiplet intensities and noble gas-broadened line widths in the ν_3 -fundamental of Methane, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **14**, 829-838, 1974.
- Benner, D. C., V. Malathy Devi, M. A. H. Smith, and C. P. Rinsland, Air-, N_2 -, and O_2 -broadening and shift coefficients in the ν_3 spectral region of $^{12}\text{CH}_4$, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **50**, 65-89, 1993.
- Malathy Devi, V., D. C. Benner, M. A. H. Smith, and C. P. Rinsland, Measurements of air-, N_2 -, and O_2 -broadened halfwidths and pressure-induced line shifts in the ν_3 band of $^{13}\text{CH}_4$, *Appl. Opt.* **30**, 287-304, 1991.
- Varanasi, P., Collision-broadened half-widths and shapes of Methane lines, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **11**, 1711-1724, 1971.

- Tejwani, G. D. T. and P. Varanasi, Collision-broadened linewidths of tetrahedral molecules-II. Computations for CH₄ lines broadened by N₂, O₂, He Ne and Ar, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15**, 243-254, 1975.
- Pieroni, D., J.-M. Hartmann, C. Camy-Peyret, P. Jeseck, and S. Payan, Influence of line mixing on absorption by CH₄ in atmospheric balloon-borne spectra near 3.3 μm, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **68**, 117-133, 2000.
- Toth, R. A., Line strengths (900-3600cm⁻¹), self-broadened linewidths, and frequency shifts (1800-2360cm⁻¹) of N₂O, *Appl. Opt.* **32**, 7326-7365, 1993.
- Margolis, J.S., Intensity and half width measurements of the (00⁰2-00⁰0) band of N₂O, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**, 751-757, 1972.
- Toth, R. A., Self-broadened and N₂ broadened linewidths of N₂O. *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 605-615, 1971.
- Lacome, N., A. Levy, and G. Guelachvili, Fourier transform measurement of self-, N₂-, and O₂-broadening of N₂O lines: Temperature dependence of linewidths, *Appl. Opt.* **23**, 425-435, 1984.
- Toth, R. A., N₂- and air-broadened linewidths and frequency-shifts of N₂O, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **66**, 285-304, 2000.
- Fukabori, M., Ta. Aoki, Te. Aoki, H. Ishida, and T. Watanabe, Line parameter measurements of trace gases in the near infrared region, *Adv. Space Res.* **25**, 985-988, 2000.
- Johns, J. W. C., Absolute intensity and pressure broadening measurements of CO₂ in the 4.3-μm region, *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 442-464, 1987.
- Johns, J.W.C., Absolute intensities of CO₂: The 4.3- and 2.7-μm regions revisited, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 433-439, 1989.
- Margottin-Maclou, M., P. Dahoo, A. Henry, A. Valentin, and L. Henry, Self-, N₂-, and O₂-broadening parameters in the ν₃ and ν₁+ν₃ bands of ¹²C¹⁶O₂, *J. Mol. Spectrosc.* **131**, 21-35, 1988.
- Dana, V., J.-Y. Mandin, G. Guelachvili, Q. Kou, M. Morlillon-Chapey, R. B. Wattson, and L. S. Rothman, Intensities and self-broadening coefficients of ¹²C¹⁶O₂ lines in the laser band region, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 328-341, 1992.
- Malathy Devi, V., D. C. Benner, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith, Measurements of pressure broadening and pressure shifting by Nitrogen in the 4.3-μm band of ¹²C¹⁶O₂, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 581-589, 1992.
- Watson, J. K. G., Quadratic Herman-Wallis factors in the fundamental bands of linear molecules, *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 428-441, 1987.
- Fukabori, M., Ta. Aoki, and T. Watanabe, Line strengths and half-widths in the 2.7-μm band of CO₂, to be submitted.

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術雑誌)

なし

(2) 口頭発表

- ① M. Fukabori: ADEOS/ADEOS-II Joint Symposium/Workshop ILAS/ILAS-II Science Team Meeting (1999)
“Experimental Study on the Accurate Determination of the Absorption Line Parameters Required in the Data Analysis of ILAS-II”
- ② 深堀正志、青木忠生、青木輝夫、片桐元、渡辺猛：日本気象学会春季大会 (2000)
「CO₂の2.7 μ m帯の吸収線パラメータの測定」
- ③ 深堀正志、青木忠生、渡辺猛：分子構造総合討論会 (2000)
「二酸化炭素の1.6, 2.0及び2.7 μ m帯のHerman-Wallis factor」
- ④ 深堀正志：第17回ILASサイエンスチームミーティング (2000)
「ILAS-IIのチャンネル2におけるN₂O吸収帯の吸収線パラメータ」
- ⑤ 深堀正志、青木忠生、渡辺猛：分光学会秋季講演会 (2000)
「N₂Oの3.9 μ m帯及び4.5 μ m帯の吸収線パラメータ」
- ⑥ 深堀正志、青木忠生、渡辺猛：第11回大気化学シンポジウム (2001)
「3.8-4.8ミクロン領域における一酸化二窒素の吸収線パラメータ」
- ⑦ 深堀正志：ATMOS-C1ワークショップ2001つくば (2001)
「近赤外・赤外領域における大気微量気体の吸収線パラメータの測定」
- ⑧ M. Fukabori, T. Aoki, and T. Watanabe: Spectroscopy in the 21st century, Hayama, Japan (2001)
“Measurements of the line strengths and half-widths of N₂O bands in the 3.9- to 4.5- μ m region”
- ⑨ M. Fukabori, T. Aoki, and T. Watanabe: The 18th ILAS Science Team Meeting/ The 2nd ILAS-II Science Team Meeting, Tsukuba, Japan (2001)
“Measurements of the line strengths and half-widths of the 3.9 and 4.5 micron bands of N₂O”

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし