

氏名・(本籍)	ヤマノウチ 山内 恭	タカシ
学位の種類	理学博士	
学位記番号	理博第 565 号	
学位授与年月日	昭和53年3月24日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当	
研究科・専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)地球物理学専攻	
学位論文題目	大気成分の近赤外吸収帯に関する実験的研究	
論文審査委員	(主査)	
	教授 田中正之	教授 大家寛
	教授 鳥羽良明	助教授 近藤純正

論 文 目 次

- I 章 序 章
- II 章 気体分子の近赤外吸収帯
- III 章 実験及び解析
- IV 章 二酸化炭素
- V 章 水 蒸 気
- VI 章 酸素 red band
- VII 章 CO₂ 近赤外吸収帯に対する Random model 及び Quasi-random model の適用性
- VIII 章 終 章

論文内容要旨

地球大気を構成する一成分である二酸化炭素 CO_2 、水蒸気 H_2O 、酸素 O_2 は、可視から近赤外域に振動—回転の遷移にもとづく多くの吸収帯をもち、日射の吸収に支配的な役割を果たしている。吸収加熱による放射熱収支を考え、さらには気体組成の変化による気候変動の可能性を論じる上にも、これら気体の吸収特性についての正確な知識が必要である。

気体の放射吸収に関する問題は、必ずしも新しい問題ではなく、既に 20 世紀初めより日射の吸収スペクトルの観測という形で行われている。いかなる波長にどのような物質による吸収線があるか、といった点に関しては相当正確な情報が得られている。しかし、吸収強度としては弱い部類に属する $1\ \mu\text{m}$ 付近の吸収帯（日射エネルギーは強いいため、その寄与は大）に関して、吸収率の評価は未だ不十分であり、多くの問題が残されている。本論文では、これらの気体の近赤外帯の吸収特性の定量的評価を旨とした。

CO_2 、 H_2O 、 O_2 各気体について、本研究では各々 3 つの段階をとった。

- (1) 実験室での分光測定から、吸収率、全吸収量（吸収率の吸収帯全域での積分量）を求める。
- (2) 吸収スペクトルの数値積分から全吸収量理論値を導き、(1)の測定値に最小 2 乗法的に best fit するように、分光学的パラメータ、吸収帯強度を定める。この方法はパラメータ決定方法としては間接的だが、定められた値は透過関数を求める目的に対しては equivalent な値として有効なものである。
- (3) (1)、(2)から求めたパラメータを使って、計算を実際の大気中の条件に拡張し、透過関数を求める。

実験装置は、プリズム分光器及び試料を入れる吸収管として、弱い吸収の測定が可能な超長光路の気体吸収管（セル）である。この長光路セルは、実長 $6\ \text{m}$ 余のステンレスタンクで、内部両端に金蒸着の凹面鏡をおき、その間を光を多重反射させて長い光路（最大 $500\ \text{m}$ ）を得るものである。非常に長いものなので、圧力変動や温度変化による歪みの影響を受けやすいという難点があるが、改良を重ねて一応の解決をみた。

IV 章 二酸化炭素

CO_2 では、非常に強い $4.3\ \mu\text{m}$ 帯を除き、 $1.4\sim 5.2\ \mu\text{m}$ の 6 吸収帯をとり上げた。定量誤差の少ない self-broadening の実験を行った。理論計算は、吸収線型を Lorentz 型と仮定し、吸収線位置は McClatchey et al. ('73) によって編集された値、半幅値は Yamamoto et al. ('69) の値を使った。残りのパラメータ、吸収帯強度（吸収線強度）を計算値が全吸収量測定値に最適となるよう定めた。 1.4 、 1.6 、 2.0 、 2.7 、 $5.2\ \mu\text{m}$ 帯に対して、各々 0.043 、 0.031 、 1.75 、 74.5 、 0.164 、 $0.0194\ \text{cm}^{-1}/\text{atm}\cdot\text{cm}_{\text{STP}}$ と得られた。この値は、これまでに提案されている幾組かの値の中で、特に WWPW 法（高圧で吸収線を広げ、吸収帯の微細構造を

ならして吸収スペクトルの積分から吸収帯強度を直接導く)によるものと近い結果である。異った導出方法による値が一致したことは、各々の実験と共に、導出された値の妥当性を示唆している。

計算値と測定値を比べると、低圧の範囲では測定値が大きくなる傾向がある。これは吸収線が低圧では Doppler 型に近づくためであろうと予想され、両方の影響を取り入れた combined Doppler-Lorentz 型吸収線による計算値は、測定値の傾向をよく説明している。一方、取り扱った中では最も強い $2.7 \mu\text{m}$ 帯では、圧力が高い部分では Lorentz 型による計算値は過大評価になった。これは、吸収線の離れた wing の吸収が実際は Lorentz 型よりも小さいためであり、これまでに提案されている吸収係数の経験的な値による計算が試みられた。

CO_2 にさらに非吸収性の N_2 ガスを加えた foreign-broadening の実験を行った。計算と比較し、吸収帯強度の値に矛盾のないことが確認された。又、Howard et al. ('55) によって以前に行われた組織的な実験の結果(実験式)との比較を行った。 2.0 , 4.8 , $2.7 \mu\text{m}$ 帯では概ねの一致が見られたが、特に弱い 1.4 , 1.6 , $5.2 \mu\text{m}$ 帯では違いが大きく、元々の測定値の違いと併せて、実験式の問題も指摘された。

大気中で出現するような温度、圧力、 CO_2 量に対する吸収率の計算を行った。結果を比較した中で、広範囲の計算値を出している Stull et al. ('64) はかなりの相違があり、又 Golubitskiy & Moskalenko ('68) も全般的に一致するまでにはなっていない。

V 章 水 蒸 気

H_2O は凝縮性が強いという性質により、常温では圧を高くつめられない、壁面への吸着が定量の誤差を生ずる、等の実験上の困難が伴う。ここでは光路を長くとり、さらに湿度計をセル内に備え常に H_2O 量をモニターすることで困難の一端を取り除いた。

$0.7 \sim 1.9 \mu\text{m}$ の吸収帯についての測定が行われ、吸収スペクトルと共に、全吸収量を得た。 H_2O についても Howard et al. の実験結果がこれまで広範囲に引用されている。 1.4 , $1.9 \mu\text{m}$ 帯に関しては大きな相違はないが、 0.9 , $1.1 \mu\text{m}$ 帯については今回の値に比べ吸収を著しく過小評価している。

測定値と比較すべく行われた理論計算は、吸収線位置は再び McClatchey et al. の値を使った。半幅値については、 H_2O では CO_2 の場合ほど確実なものとはされていない。そこで、吸収帯強度と共に半幅値をも変えて測定値と最小 2 乗法的に一致させた。その結果、吸収帯強度は 0.7 , 0.8 , 0.9 , 1.1 , 1.4 , $1.9 \mu\text{m}$ の各吸収帯に対して、 48 , 47 , 886 , $1,450$, $21,900$, $23,900 \text{ cm}^{-1} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ と導かれた。又、半幅値は Anderson 理論から導かれた Benedict & Kaplan ('59) の計算値に比べ 20% からそれ以上に大きめの値となった。これは吸収帯強度と半幅値のみで測定値の傾向を説明しようとした結果であるが、その他に吸収係数が wing では Lorentz 型で与えられるよりも大きくなる、F-factor (振動-回転相互作用の効果)

の影響等から弱い吸収線の強度が実際とは異っていた、とすることからも導かれ得るものである。現実にそういった傾向が指摘されつつあるが、今回の方法からだけでは、いずれの効果によるものかは特定できない。今後の高分解能測定に待たねばならない。このような不確定な要因から、吸収帯強度としては若干あいまいさが残るが、 $0.9 \sim 1.9 \mu\text{m}$ 帯に関しては、他の結果とも比較して、いずれにせよ $\pm 20\%$ の幅の中にはあると予想される。

透過関数としては、全吸収量と共に、波数毎の吸収率、即ち吸収スペクトルをも極めてよく説明するものが得られた。過去の結果を比較すると、 $1.9 \mu\text{m}$ 帯以外では依然相違が大きく、短波長側の吸収帯ほど以前の評価は疑問が多い。ただ、 $0.7, 0.8 \mu\text{m}$ 帯について長年引用されてきた Fowle ('15) の結果は、いく分過小評価の方向にあるが、重大な相違は見せていない。

6 吸収帯すべてによる日射吸収率の評価は、以前の McDonald ('60) や Yamamoto ('62) に比べ、今回の結果は 1% 程度大きい見積りとなった。

VI 章 酸素 red band

O_2 $0.76 \mu\text{m}$ 帯は極めて弱い吸収帯だが、地球大気では O_2 量の多さから日射吸収に対して無視し得ぬ影響があり、又雲頂高度の推定といった応用的方面にも有用である。光路長 500 m の下で、 2 気圧までといった多量の試料による測定が行われた。

これまでに提案されている幾組かの吸収線パラメータを使って吸収量を計算した。その中で測定値の支持するものは、Miller et al. ('69) の吸収帯強度 ($532 \text{ cm}^{-1}/\text{atm. km STP}$) — Giver et al. ('74) の半幅値の組であった。

このパラメータを使った透過関数計算値に、多項式表現を当てはめたが、RMS 誤差 0.1% (透過率で) という高い近似が得られた。

VII 章 CO_2 近赤外吸収帯に対する Random model 及び Quasi-random model の適用性

本論とは若干流れを異にするが、random band model の適用性を、line-by-line の厳密計算との比較を通じて検討した。このモデルは最近になって、狭い波数幅で適用すれば、 CO_2 吸収帯にもよく当てはまると言われるようになった。しかし、すべての場合に通用するわけではなく、限界のあることが本章で指摘された。

赤外の $15 \mu\text{m}$ 帯と同様、 $5.2 \mu\text{m}$ 帯のような Q 枝をもつ band では、適用する波数幅で違いが生ずるが、狭い幅 ($2.5 \sim 5.0 \text{ cm}^{-1}$) で当てはめ、さらにある程度の幅で平均をとれば、細かな不一致は相殺され、全体的には厳密計算とよく合う。しかし、Q 枝を持たず、比較的一様性の強い $2.0 \mu\text{m}$ 帯のような band では、良い近似にはなり難い。その理由としては、吸収線配列の特徴と共に、吸収線 wing の取り入れ方に帰因するものも多いと予想される。

従って，吸収線 wing について，実際の値を取り入れているより複雑な quasi-random model ではその問題は起らず，狭い幅で当てはめれば極めて良い近似が得られることが確認された。

Ⅷ章 終 章

以上総合して，吸収線を説明するパラメータ自体については一部不確定な要素が残るが，透過関数としては，測定，計算を通じて，極端条件でない限り矛盾のない結果が得られた。

論文審査の結果の要旨

水蒸気、二酸化炭素、酸素などの大気成分は、近赤外域に多くの振動回転帯を有し、地球大気による太陽放射の吸収の主役となっている。しかるに、これら近赤外吸収帯には微弱吸収帯が多いため、実験室の通常の分光実験では吸収測定が困難であり、ために各吸収帯の吸収特性に関する知識は極めて不十分であった。

山内恭提出の学位論文は、全長 500 m におよぶ長光路気体吸収管と赤外分光器を用いて、地球大気の放射エネルギー収支の評価に関連して重要となる二酸化炭素、水蒸気、酸素の殆どすべての吸収帯について、吸収率および全吸収量の精度の良い測定を行ったものである。さらに、これらの実験結果と各吸収帯の線構造を正確に考慮した理論計算の結果とを比べることによって、吸収帯強度、半幅値等の分光学的な基礎量を決定する一方、実際の気象学の研究において利用し得る透過関数も提供している。

まず二酸化炭素については、1.4, 1.6, 2.0, 2.7, 4.8, 5.2 μm の 6 吸収帯について系統的な吸収測定を行い、吸収量（あるいは透過関数）に関する基礎資料を提供すると同時に、詳細な理論計算との比較から吸収帯強度の決定を行っている。得られた値は上の各吸収帯についてそれぞれ 0.043, 0.031, 1.75, 74.5, 0.164, 0.0194 $\text{cm}^{-1}/\text{atm}\cdot\text{cm}$ となり、これらは従来のいくつかの評価のうち WWPW 法による結果を支持するものである。さらに吸収量に関する従来の代表的結果についても検討し、従来の結果に基づく知識は 1.4, 1.6, 4.8, 5.2 μm 帯などの弱い吸収帯について特に不十分であったことを明らかにしている。

次に水蒸気については、0.7, 0.8, 0.9, 1.1, 1.4, 1.9 μm の 6 吸収帯について、二酸化炭素同様の詳細な研究を行っている。すなわちこれら各吸収帯の吸収量や水蒸気量や気圧のいろいろな値に対して精密に測定し、理論計算との比較から吸収帯強度、平均の吸収線幅を評価しているほか、従来の測定結果の吟味、実際の地球大気中での太陽放射の吸収量の評価などが行われている。従来、水蒸気の近赤外吸収帯の吸収特性の研究は特に不十分であり、この研究は将来ながく引用されるであろう。

酸素については、最も重要な 0.76 μm 帯の吸収量が測定され、その結果に基づいて、この吸収帯の線構造要素に関する従来の研究が吟味されている。その結果は従来の多くの研究の中で、Miller グループの吸収帯強度、半幅値を強く支持するもので、これについても一つの結論が得られたものと考えられる。

以上のように、この論文は精密な測定と詳細な解析によって水蒸気、二酸化炭素、酸素などの近赤外吸収帯の吸収特性を定量的に明らかにしたもので、その成果は気象学に貢献するところ大である。よって、山内恭提出の論文は、当人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すものであり、理学博士の学位論文として合格と認める。