

氏名・(本籍)	ふか 深	ぼり 堀	まさ 正	し 志
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	905	号	
学位授与年月日	昭和60年3月26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	高圧下における赤外活性気体の吸収特性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	上	山
			弘	
	教	授	近	藤
			純	正
	教	授	大	家
			寛	

## 論 文 目 次

### 第一章 序 章

### 第二章 実 験

- 2-1) 高圧気体吸収管
- 2-2) 試料気体導入系
- 2-3) 赤外分光光度計
- 2-4) 試料気体
- 2-5) 測 定

### 第三章 解 析

- 3-1) 不完全気体
- 3-2) 全吸収量
- 3-3) 吸収帯強度
  - 3-3-1) Wilson-Wells-Penner-Weber 法

3-3-2) Curve of growth 法

3-4) 吸収線パラメーター

3-4-1) 吸収線強度

3-4-2) 吸収線形

3-4-3) 吸収線幅

#### 第四章 二酸化炭素

4-1) 緒言

4-2) 結果と考察

4-2-1) 2.7 $\mu\text{m}$  帯の強度

4-2-2) 2.7 $\mu\text{m}$  帯の全吸収量とスペクトル

4-2-3) 2.0 $\mu\text{m}$  帯の強度

4-2-4) 2.0 $\mu\text{m}$  帯の全吸収量とスペクトル

4-3) まとめ

#### 第五章 一酸化二窒素

5-1) 緒言

5-2) 結果と考察

5-2-1) 2.6 $\mu\text{m}$  帯と2.9 $\mu\text{m}$  帯の強度

5-2-2) 2.6 $\mu\text{m}$  帯と2.9 $\mu\text{m}$  帯の全吸収量とスペクトル

5-2-3) 2.5 $\mu\text{m}$  帯の強度

5-2-4) 2.5 $\mu\text{m}$  帯の全吸収量とスペクトル

5-2-5) 2.1 $\mu\text{m}$  帯と2.3 $\mu\text{m}$  帯の強度

5-2-6) 2.1 $\mu\text{m}$  帯と2.3 $\mu\text{m}$  帯の全吸収量とスペクトル

5-2-7) 2.0 $\mu\text{m}$  帯の強度

5-2-8) 2.0 $\mu\text{m}$  帯の全吸収量とスペクトル

#### 第六章 一酸化炭素

6-1) 緒言

6-2) 結果と考察

6-2-1) 0 → 2 帯の強度

6-2-2) 0 → 2 帯の全吸収量とスペクトル

#### 第七章 メタン

7-1) 緒言

7-2) 結果と考察

7-2-1) 4900~3700 $\text{cm}^{-1}$  帯の強度

7-2-2) 4900~3700 $\text{cm}^{-1}$  帯の全吸収量とスペクトル

第八章 終章

謝辭

参考文献

# 論文内容要旨

## 第一章 序章

大気中の放射伝達やエネルギー収支を評価するためには、気体分子の光吸収特性即ち、吸収帯を構成する吸収線の線形、半幅値及び強度についての知識が不可欠である。近年、惑星大気の放射場を解明する研究が盛んに行なわれており、低温・高温・高圧といった極端条件下での気体分子による光吸収に関する研究が望まれている。低温及び高温下における研究は、最近徐々に行なわれており、その概要は次第に明らかにされつつある。しかし、従来高圧下における実験的研究は、主に吸収帯強度を決定することに主眼が置かれており、吸収特性を調べる目的でなされた研究は、最近 Bouanich のグループにより、一酸化炭素(CO)と一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)の幾つかの吸収帯について行なわれた程度である。このように、高圧下における気体分子の吸収特性に関する研究は、ようやく端緒が開かれた段階である。本研究においては、吸収帯強度を正確に決定するとともに、既存の理論の高圧下での有効性を検討することを目的とした。試料気体を選んだ、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、N<sub>2</sub>O、CO及びメタン(CH<sub>4</sub>)は、いずれも惑星大気中の熱収支を考える上で重要な分子である。

## 第二章

各種気体分子の高圧下における吸収特性を解明するために、100気圧以上の高圧に耐える気体吸収管を製作した。吸収管の材質はステンレス鋼の中でも特に耐食性に優れた SUS316とし、また管内壁による混合気体の選択的吸着をさけるために、内面は鏡面仕上げとした。測定には光路長5.02cm(5 cmセル)と1.004cm(1 cmセル)の2種類の吸収管を使用した。高圧実験で問題となる窓板の固定及びシール方法については、機械的強度の強い人工サファイヤに対しては、フランジシール法を採用し、機械的強度の弱い弗化カルシウムに対しては、今回新たに自己シール法を考案した。但し本研究で使用した窓板は人工サファイヤのみである。試料気体は高圧ガスシリンダーから圧力調整器を介して直接吸収管へ導入した。試料気体導入系には、全て SUS316 のステンレスパイプ及びバルブを用い、接続部には metal-to-metal シールを採用した。複光束式回折格子赤外分光光度計を用いて、吸収量を測定した。分光スペクトルを定量分析する際に最も問題となる分光光度計の透過率軸と波数軸については、細心の注意を払い調整及び検定を行なった。透過率軸の精度は0.1%以内、また波数軸の精度は $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 以内である。試料気体には、各分子の高純度気体を用い、CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oについては、さらに窒素との混合気体も使用した。混合気体の実験で問題となる吸収分子の吸着の影響は無視し得ることを確認した。吸収管の温度測定はサーミスタ温度計を用いて行ない、測定中の温度を $303 \pm 1 \text{ K}$ 以内で維持した。圧力測定は、半導体の圧電抵抗効果を利用した半導体圧力変換器を用いて行ない、測定中、圧力は設定値 $\pm 0.1$ 気圧以内で安定していたことを確認した。

### 第三章 解析

実在気体は、分子間に相互作用があるために、理想気体からのずれを見せる。このずれについて、本研究では原則として第3ビリアル係数までを用いて補正を行なった。しかし、純粋なCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oについては、約20気圧以上において第3ビリアル係数まで用いて補正した結果は、実際よりも密度を過小評価する傾向にあるために、実験値を用いて補正を行なった。吸収率を吸収帯全域にわたって波数積分を行なって得られる全吸収量を計算する方法に、line-by-line厳密計算法を用いた。使用した吸収線パラメーターは Air Force Geophysics Laboratory により1980年に改訂されたものである (AFGL テープ)。吸収帯強度を Wilson-Wells-Penner-Weber 法を用いて決定し、curve of growth 法によりその値の妥当性を検証した。既存の理論から導かれる吸収線形及び半幅値、実験から求められている吸収線形及び解析に使用した幾つかの吸収線形について説明を行なった。

### 第四章 二酸化炭素

本研究で決定した吸収帯強度は、2.7 $\mu\text{m}$ 帯と2.0 $\mu\text{m}$ 帯について、それぞれ $76.0 \pm 0.6$ ,  $1.46 \pm 0.01 \text{cm}^{-1}/(\text{atm}\cdot\text{cm})_{\text{STP}}$ である。これらの吸収帯強度と Lorentz 線形を用いて計算された全吸収量と実験から得られた全吸収量との比較を行なった。その結果、吸収物質質量が小さい低圧域においては、実験値と計算値は良く一致しているが、吸収物質質量の大きな高圧域になると、計算値の方が、常に実験値よりも大きくなる傾向を示した。この吸収物質質量が大きい領域での計算と実験の全吸収量の不一致は、計算と実験のスペクトルの比較から、計算スペクトルが吸収帯両翼(wing)における吸収を過大評価しているためであることが分かった。この原因について、半幅値の分子数密度への非直線的依存性と sub-Lorentz 線形の可能性について検討した。Lorentz 線形と半幅値の分子数密度への非直線的関係を考慮した場合、得られた半幅値は非現実的に小さな値となり、また 5 cmセルと 1 cmセルとで異なった半幅値が得られ、受け入れ難い結果となった。このことは、計算と実験のスペクトルの比較から2.7 $\mu\text{m}$ 帯で特に、両者の輪郭が異なることから裏づけられた。一方、sub-Lorentz 線形の可能性については、分子数密度へ比例する半幅値を仮定し、2以上の $\eta$ 値を持つ線 wing が $(\nu - \nu_0)^{-\eta}$ で減衰する線形(Lor+PI線形)が高圧下での吸収を良く表現することが明らかとなった。得られた線形パラメーターは、2.7 $\mu\text{m}$ 帯については $\nu_m \sim 8$ ,  $\eta \sim 3.0$ であるが、2.0 $\mu\text{m}$ 帯については、一義的に決定することは出来なかった。また、線形因子が規格化されていないという物理的欠陥があるものの Benedict 線形も吸収線中心付近の吸収が飽和し、線 wing の吸収のみが重要となる条件下では有効であった。但し、Lor+PI 線形や Benedict 線形を用いても計算と実験のスペクトルに若干の不一致が残り、また得られた線形パラメーターも吸収帯毎に異なる現象が見られた。この原因については、これらの線形が高圧下での CO<sub>2</sub> の吸収線形と完全に一致していないこと、半幅値の分子数密度への比例関係の不成立、実際の吸収帯の構造と AFGL テープの編集の違いなどが考えられた。得られた結果は、常圧下で有効とされている Impact 理論から導出される

Lorentz 線形及び高圧下で有効とされている Quasi-static 理論から予測される super-Lorentz 線形とは、全く相容れないものとなり、既存の線形理論は、全て高圧下では有効性を失い、新たな理論の展開が望まれる。

## 第五章 一酸化二窒素

本研究で決定した吸収帯強度は、 $2.9\mu\text{m}$  帯、 $2.6\mu\text{m}$  帯、 $2.5\mu\text{m}$  帯、 $2.3\mu\text{m}$  帯、 $2.1\mu\text{m}$  帯、 $2.0\mu\text{m}$  帯についてそれぞれ  $49.9\pm 0.3$ ,  $3.25\pm 0.02$ ,  $0.035\pm 0.002$ ,  $1.67\pm 0.01$ ,  $1.14\pm 0.01$ ,  $0.153\pm 0.002\text{cm}^{-1}/(\text{atm}\cdot\text{cm})_{\text{STP}}$  である。これらの値と Lorentz 線形を用いて計算された全吸収量と実験による全吸収量との比較は、 $\text{CO}_2$  の場合と全く同様の傾向を示した。即ち、吸収量が小さい低圧域においては、実験値と計算値は一致しているが、square root region またはそれに近い領域においては、計算スペクトルの吸収帯 wing の余剰な吸収によって、常に計算値が実験値よりも大きくなる。この原因について sub-Lorentz 線形の可能性のみを検討したところ、Lor+Pl 線形を用いることにより、高圧下での吸収を良く表現出来ることが分かった。5 cm セルと 1 cm セルに共通する線形パラメーターは、 $2.9\mu\text{m}$  帯について  $\nu_m=4.5$ ,  $\eta=2.4$ ,  $2.6\mu\text{m}$  帯について  $\nu_m=5.5$ ,  $\eta=2.4$  と求まった。また、 $2.3\mu\text{m}$  帯と  $2.1\mu\text{m}$  帯については、1 cm セルのデータが無いために、5 cm セルと 1 cm セルに共通する線形パラメーターは求められなかったが、 $\eta=2.4$  と仮定することにより、 $2.3\mu\text{m}$  帯について  $\nu_m=4.5$ ,  $2.1\mu\text{m}$  帯について  $\nu_m=5.5$  とすることにより高圧下での吸収を良く表現出来た。これらの線形を用いて計算されたスペクトルは、実験スペクトルと細部で異なり、また線形パラメーターは吸収帯毎に異なる結果が得られたが、これらの原因は、 $\text{CO}_2$  の場合と同様なものであることが推測される。しかし、実用上は Lor+Pl 線形で問題はない。

## 第六章 一酸化炭素

本研究で決定した  $0 \rightarrow 2$  帯の吸収帯強度は、 $2.07\pm 0.02\text{cm}^{-1}/(\text{atm}\cdot\text{cm})_{\text{STP}}$  である。この値と Lorentz 線形を仮定した計算と実験による全吸収量とスペクトルの比較には、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{N}_2\text{O}$  と全く同様の傾向が見られた。 $0 \rightarrow 2$  帯は強度が弱く 1 cm セルの実験のほとんどは、吸収量が小さく linear region にあり、線形に関する解析は出来なかったが、5 cm セルの結果から、高圧下での  $\text{CO}$  の吸収線形は sub-Lorentz 型であることが示唆された。

## 第七章 メタン

本研究で決定した吸収帯強度は  $4900\sim 3970\text{cm}^{-1}$  帯と  $3970\sim 3700\text{cm}^{-1}$  帯について、それぞれ  $22.5\pm 0.2$ ,  $0.85\pm 0.02\text{cm}^{-1}/(\text{atm}\cdot\text{cm})_{\text{STP}}$  である。1980年及び1982年に改訂された AFGL テープには、 $4900\sim 3970\text{cm}^{-1}$  帯の一部に、また  $3970\sim 3700\text{cm}^{-1}$  帯の全域について、吸収線パラメーターが未編集であったため、実験と計算による全吸収量及びスペクトルの比較などの詳細な議論を行なうことが出来なかった。実験から得られたスペクトルには、吸収線の線間距離が広い

ために、約10気圧のスペクトルには明瞭な線構造が見られた。このような線構造は、40気圧以上の高圧においても吸収帯の一部に残り、また高圧下でも鋭いQ枝による吸収が見られ、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O及びCOとは異なったスペクトルの特徴を示した。

## 第八章 終章

本章では第四章から第七章までの総合的な考察を行なった。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CO および CH<sub>4</sub> の高圧下における赤外吸収特性を実験的に明らかにしたものである。論文は 8 章から構成されており、第 1 章で研究の意義と背景、第 2 章で実験の装置と方法、第 3 章で解析手法を述べ、第 4～7 章でそれぞれ CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CO、CH<sub>4</sub> に関する研究結果が述べられている。第 8 章では結果の総合的考察と結論がとりまとめられている。その主たる内容は要約すると以下の通りである。まず CO<sub>2</sub> の 2.7 $\mu$ m 帯および 2.0 $\mu$ m 帯、N<sub>2</sub>O の 2.9 $\mu$ m 帯、2.6 $\mu$ m 帯、2.5 $\mu$ m 帯、2.3 $\mu$ m 帯、2.1 $\mu$ m 帯および 2.0 $\mu$ m 帯、CO の 0 $\rightarrow$ 2 帯、CH<sub>4</sub> の 4900 $\sim$ 3970cm<sup>-1</sup> 帯および 3970 $\sim$ 3700cm<sup>-1</sup> 帯を対象として、高圧下での吸収スペクトルを用いた Wilson-Wells-Penner-Weber 法によって、各吸収帯強度の正確な決定を行ない、得られた値の妥当性を吸収帯の全吸収量を用いた curve of growth 法によって検証している。次に各成分の各吸収帯について、吸収帯の全吸収量と吸収スペクトルの双方に対して測定値と line-by-line の厳密計算から得られる理論値を比較し、対象とした各気体成分の吸収特性は個々の吸収線(回転線)が sub-Lorentz 線形を有するとしなければ説明出来ないことを見出している。このような線形として従来から知られている Benedict 線形の欠点も指摘され、経験的ではあるが実用価値の高い新たな関数形も提案されている。これらの知見は分子分光学や惑星大気物理学の分野の発展に資するところ大であり、著者が自立して研究活動を行な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る。よって、深堀正志提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。