

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19710011  
 研究課題名（和文） 赤外半導体レーザーを用いた安定同位体のリアルタイム計測装置の開発  
 研究課題名（英文） Development of real time measurement system of stable isotopes using an infrared diode laser  
 研究代表者  
 中山 智喜 (NAKAYAMA TOMOKI)  
 名古屋大学・太陽地球環境研究所・助教  
 研究者番号：40377784

研究成果の概要：

連続光キャビティリングダウン法を一酸化二窒素 ( $N_2O$ ) のアイソトポマー（同位体分子種）計測に初めて応用した。開発した装置を用いて、 $N_2O$  アイソトポマーの吸収スペクトルを様々な条件下で測定し、 $1.5\mu m$  領域における振動回転線の圧力広がり係数、分光パラメータ、および積分吸収断面積を決定した。また、得られた分光データを用いることにより、アイソトポマーの存在比を20分程度の時間分解能でリアルタイム計測することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	2,700,000	390,000	3,090,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測、地球温暖化、温室効果気体、安定同位体、一酸化二窒素、レーザー分光、キャビティリングダウン法

## 1. 研究開始当初の背景

N<sub>2</sub>Oは、重要な温室効果気体の一つであり、地球温暖化に寄与している。また、成層圏においては、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の主要な生成源となっており、オゾン破壊に関与している。N<sub>2</sub>Oの発生源として、土壌や海洋における微生物活動による自然起源と、農業・工業などによる人為起源がある。大気中のN<sub>2</sub>O濃度は、人為活動により年々増加しており、農業における肥料使用量の増加が、主な原因であると考えられている。しかし、N<sub>2</sub>Oの放出量は、地域的な偏りが非常に大きく、各発生源の寄与を見積もるのは、困難であった。各発生源の寄与を見積もるために、大気中N<sub>2</sub>Oのアイソトポマー比が利用されている。大気中には主に、<sup>14</sup>N<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O、<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O、<sup>15</sup>N<sup>14</sup>N<sup>18</sup>O、<sup>14</sup>N<sup>14</sup>N<sup>17</sup>O、<sup>14</sup>N<sup>14</sup>N<sup>18</sup>O（以降それぞれ、141416、141516、151416、141417、141418と記述）の5種類のアイソトポマーが存在する。アイソトポマー比は、分子の履歴に関する情報を保持しているため、アイソトポマー比を測定することにより、大気中の窒素循環過程に関する定量的な情報を得ることが可能である。

従来、大気中に存在する安定同位体の分析は、主に質量分析法を用いて行われてきた。しかし、質量分析法では装置が大きく、ガスクロマトグラフィーによる分離、CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oの除去など、煩雑な前処理が必要であるため、装置を持ち運び、発生源で直接計測することは難しかった。また、質量分析法では、N<sub>2</sub>Oの141516と151416といった同じ質量数を持つアイソトポマーを分離して測定することは原理的に困難である。そのため、N<sub>2</sub>Oのアイソトポマー比を、「その場」で測定可能な、新しい計測装置の開発が望まれていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、赤外半導体レーザーを光源に用いた分光学的手法によるN<sub>2</sub>Oのアイソトポマー比計測装置を開発することを目的とした。高分解能分光技術を利用することにより、アイソトポマーを非破壊で分離して検出することが可能である。赤外吸収スペクトルにおけるN<sub>2</sub>O分子の振動回転線の同位体シフトを利用し、近傍のいくつかの安定同位体による振動回転線を同時に観測することによりアイソトポマー比を決定することを目指した。分子を直接検出するため、ガスクロマトグラフ法による分離など複雑な前処理が必要ない利点がある。また、質量数が同じアイソトポマー(141516と151416)を分離し、検出することが可能である。

## 3. 研究の方法

分光法による同位体計測においては、計測に用いる振動回転線を選択するために、当該波長領域の各アイソトポマーの分光データが必要である。そこで、本研究では、1) 同位体計測装置の開発、2) 近赤外領域におけるN<sub>2</sub>Oアイソトポマーの分光データの測定、および3) N<sub>2</sub>Oアイソトポマー比の計測試験を行った。

### (1) 赤外半導体レーザーとキャビティーリングダウン(CRD)分光法を組み合わせた同位体計測装置の開発

CRD分光法は、2枚の高反射率ミラーで構成した光学キャビティー内に、レーザー光を閉じ込めることにより、光パルスが数十センチの光学キャビティーの間を数千から数万回往復することを利用して、数km-数10kmに及ぶ実効光路長を実現する高感度吸収分光法である。CRD分光法では、分子の光吸収の有無による、光学キャビティーからの漏れ出した光の減衰速度の変化から、吸収スペクトルを得る。漏れ出し光の「強度」ではなく、「減衰速度」を測定することから、CRD分光法の測定精度は、原理的にレーザー光強度のふらつきに依存しない。そのため、高い感度に加え、精度の高い測定が可能となる。近年、半導体技術の進歩により、十分な出力・安定性・耐久性を持つ近赤外領域のレーザー光源が比較的安価に利用できるようになってきている。半導体レーザーを用いることにより、装置の小型化・軽量化に加え、高いデータ取得効率を実現することが可能である。

そこで、同位体比の計測に十分な高波長分解能を持つ赤外半導体レーザーとCRD分光法を組み合わせた同位体計測装置を製作した。

### (2) N<sub>2</sub>Oアイソトポマーの振動回転線の分光データの決定

赤外吸収分光法による同位体比計測のためには、計測に用いる吸収線の「圧力広がり係数」、「分光パラメータ」、「積分吸収断面積」などの分光データが必要となる。しかしながら、近赤外領域におけるN<sub>2</sub>Oのこれらの分光データは、これまでにほとんど測定例がない。そこで、本研究では、開発したCRDS装置を用いて、N<sub>2</sub>Oのアイソトポマーの分光データを測定した。

ここで得られた結果から、アイソトポマー計測に適切な振動回転線を選択した。141416は、1520 nm付近を中心とする(0, 0<sup>0</sup>, 3)←(0,

0°, 0)遷移に起因する強い吸収を持つ。他のアイソトポマーによる吸収は、同位体シフトにより、長波長側に存在することが予想されることから、1530–1550 nm 付近をアイソトポマー計測の候補とした。この波長領域の141516 および 151416 の振動回転スペクトルの計測および同定を行い、同位体比計測に用いる振動回転線を選択した。振動回転線を選択にあたっては、1) 各アイソトポマーの振動回転線が近傍に存在し分離可能であること、2) 温度変化による影響を抑えるため回転量子数が近い振動回転線であること、を条件とした。

### (3) N<sub>2</sub>O アイソトポマー比の計測

決定した振動回転線を用いて、アイソトポマー比のリアルタイム計測試験を行った。試験には NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> から合成された市販の N<sub>2</sub>O ボンベを用いた。本研究で決定した積分吸収断面積を用いることにより、含有される N<sub>2</sub>O アイソトポマー141516 および 151416 の存在比を計測し、測定精度を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) CRD 分光装置の開発

本研究では、連続光 CRD 分光法を N<sub>2</sub>O の安定同位体の計測に初めて応用した。N<sub>2</sub>O アイソトポマーの検出には、1.5 μm 付近の 3ν<sub>3</sub> バンドを用いた。開発した装置の概略図を図 1 に示した。装置は試料ガス導入部分と CRD 分光法による検出部分により構成される。

検出光光源には、近赤外半導体レーザー (Ando electronics, 1520–1620 nm、パワー 6mW、線幅 0.2 MHz) を用いた。光ファイバーから出力したレーザー光を音響光学素子 (AOM) によって屈折させた後、光学キャビティに導入した。光学キャビティから漏れ出した光をフォトダイオード検出器を用いてモニターした。漏れ出し光の強度がある一定のレベルまで到達すると、AOM により、入射レーザー光を遮断した。その時点から、キャビティ内に定存していた光はリングダウンを開始し、信号強度は指数関数的に減衰する。漏れ出し光の減衰速度を指数関数フィッティングにより決定し、各波長における減衰速度の変化から、吸収スペクトルを得た。

本研究では検出光光源に半導体レーザーを用いるため、パルスレーザーを用いた場合に比べて、高い繰り返し周期でのデータ取得が可能となる。そのため、高いデータ取得効率が得られ、検出感度を向上できる。この特徴を生かすため、高い繰り返しに対応できるデータの取得・解析プログラムを LabVIEW (National Instruments) を用いて独

自に開発し、300 Hz 程度の高い繰り返し周期でのデータ取得を実現した。

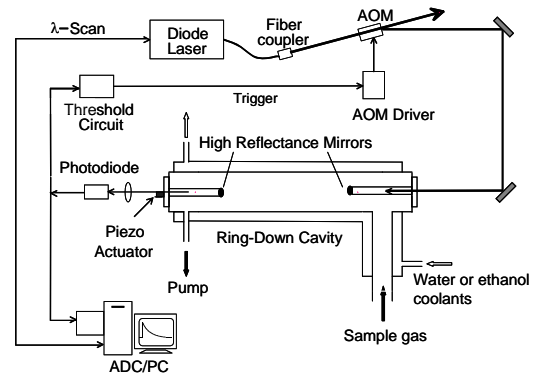


図 1. 開発した装置の概略図 (AOM: 音響光学素子、ADC/PC: アナログデジタル変換器/パーソナルコンピュータ)

### (2) N<sub>2</sub>O アイソトポマーの振動回転線の分光データの決定

#### ① 圧力広がり定数の測定

開発した装置を用いて、N<sub>2</sub>O (141416) の 3ν<sub>3</sub> バンドの振動回転線の空気分子 (N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub>) による圧力広がり定数 (γ) の測定を行った。個々の振動回転線を Voigt 関数でフィットし、圧力幅を測定した。様々な圧力において、圧力幅を測定することにより、圧力広がり係数を決定した。図 2 に室温条件下で得られた圧力広がり係数の回転量子数依存性を示した。本研究の 3ν<sub>3</sub> バンドに対する結果は、

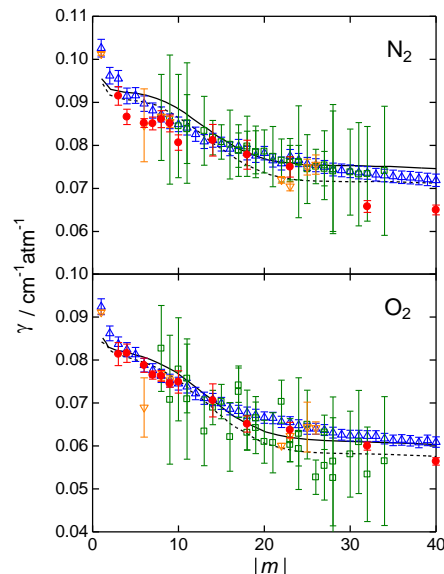


図 2. N<sub>2</sub>O の N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> との衝突における圧力広がり係数の回転量子数依存性 (●: 3ν<sub>3</sub> バンド(本研究), △: ν<sub>3</sub> バンド, □: 2ν<sub>3</sub> バンド, ▽: 純回転バンド, 実線および破線: 理論計算, 誤差は 1σ)

これまでに報告されている  $N_2O$  の他の振動バンドの圧力広がり係数とよく一致することがわかった。さらに、いくつかの振動回転線 ( $|m| = 4, 14, 32$ ) について、圧力広がり係数の温度依存性の測定を行った。

### ②分光パラメータの決定

次に、 $N_2O$  アイソトポマー (141516 および 151416) それぞれの高純度ガス (ICON, 純度 99.9%以上) を測定セルに導入し、各アイソトポマーの吸収スペクトルを測定した。141516 および 151416 の振動回転スペクトルを、 $6400\text{--}6463\text{ cm}^{-1}$  および  $6465\text{--}6532\text{ cm}^{-1}$  の波長領域で測定し、それぞれ 76 および 78 本の振動回転線の同定に成功した。得られた振動回転スペクトルの例を図 3 に示した。各振動回転線の吸収波数およびその間隔から、分光パラメータ「中心周波数 ( $G_v$ )」、「回転定数 ( $B_v$ )」、「遠心力ひずみ定数 ( $D_v$ )」を決定した。これらの分光パラメータの決定には、 $H_2O$  や  $CO_2$  による光吸収の影響のない 74 本 (141516) および 72 本 (151416) の振動回転線を用いた。

その結果、141516 および 151416 のそれぞれに対し、 $G_v = 6446.8987(21)$ ,  $B_v = 0.408995(49)$ ,  $D_v = 1.67(32) \times 10^{-7}$ 、および  $G_v = 6515.9814(24)$ ,  $B_v = 0.394850(35)$ ,  $D_v = 1.52(18) \times 10^{-7}$  (括弧内は下二桁の  $1\sigma$  誤差、単位はすべて  $\text{cm}^{-1}$ ) が得られた。

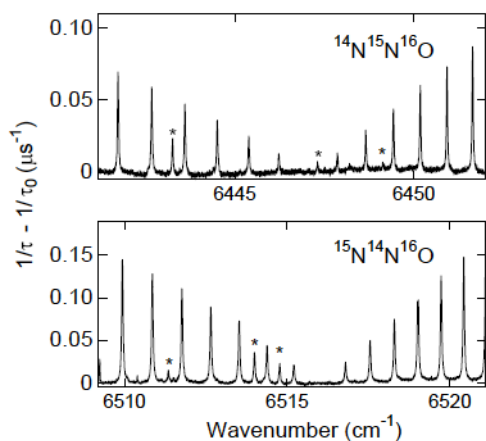


図 3.  $N_2O$  アイソトポマー-141516 (上段) および 151416 (下段) の CRD スペクトル (\*印は水蒸気による光吸収)

### ③積分吸収断面積の決定

次に、 $H_2O$  などによる影響のない 141516 の 64 本の振動回転線と、151416 の 59 本の振動回転線について、積分吸収断面積 ( $S$ ) を決定した。まず、141516、151416 それぞれについて、3 本の振動回転線 (141516: P(13), R(13), R(19)、151416: P(13), P(19), R(13)) の  $S$  値の絶対測定を行った。 $N_2$  バッファーを用いて、全圧は一定に保ちつつ、 $N_2O$  の分圧を変

化させ、各振動回転線の信号強度の変化を測定した (図 4)。また、その傾きから  $S$  値を決定した。次に、絶対測定を行った振動回転線と比較することにより、他の振動回転線の  $S$  値を決定した。得られた 141516 および 151416 の  $S$  値を図 5 に示した。これらの  $N_2O$  アイソトポマーの  $3\nu_3$  バンドの  $S$  値の決定は本研究が初めてである。

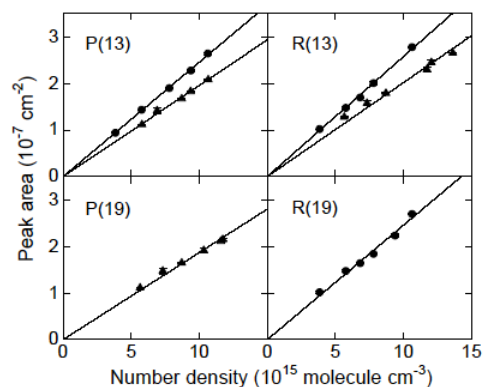


図 4.  $N_2O$  のアイソトポマー-141516 および 151416 の  $3\nu_3$  バンドの振動回転線 (P(13), P(19), R(13), R(19)) の面積強度の  $N_2O$  濃度依存性 (●: 141516, ▲: 151416)

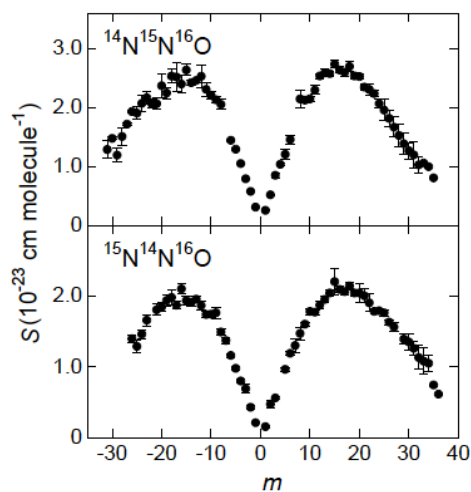


図 5.  $N_2O$  のアイソトポマー-141516 (上段) および 151416 (下段) の積分吸収断面積の回転量子数依存性

上記のように、分光法を用いた  $N_2O$  アイソトポマー計測に不可欠な基礎的なデータを取得することができた。これらのデータから、積分吸収断面積が大きく、回転量子数が近く、また、 $H_2O$  や  $CO_2$ 、 $N_2O$  (141416) の吸収の影響のない、アイソトポマー計測に適切な振動回転線を選択した。その結果、141516 および 151416 の計測に用いる振動回転線として、R(19) 遷移 ( $6459.49\text{ cm}^{-1}$ ) および P(19) 遷移 ( $6497.17\text{ cm}^{-1}$ ) を採用することに決定した。

### (3) N<sub>2</sub>O アイソトポマー比の計測

決定した振動回転線 (141516 : R(19) および 151416 : P(19)) を用いて、アイソトポマー比のリアルタイム計測試験を行った。試験には NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> から合成された市販の N<sub>2</sub>O ボンベを用い、含有されるアイソトポマー (141516 および 151416) の比を計測した。測定したスペクトルの例を図 6 に示した。141516 および 151416 の 1 セットの測定を、約 20 分間で行った。その結果、標準ガス中の 151416/141516 比は、 $1.0041 \pm 0.0051$  と決定された。また、繰り返し測定を行った結果、アイソトポマー比の測定精度 5.1% が得られた。

本研究では、N<sub>2</sub>O アイソトポマー-151416 および 141516 の存在比を 20 分程度の時間分解能でリアルタイムに計測することに成功した。また、振動回転線の積分吸収断面積を、室内実験により独自に決定することで、参照ガスを用いないアイソトポマー比の絶対測定が初めて可能となった。

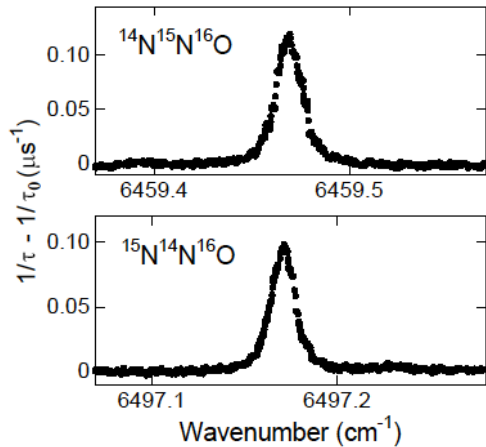


図 6. N<sub>2</sub>O のアイソトポマー-141516 の R(19) (上段) および 151416 の P(19) (下段) の CRD スペクトル

### (4) 今後の展望

本研究により、従来の質量分析法では測定が困難な、N<sub>2</sub>O の同質量のアイソトポマー (141516 と 151416) の分光法によるリアルタイム計測が可能となった。今後、中赤外領域のレーザー光源や、より反射率の高いミラーを適用することにより、アイソトポマー計測の更なる高感度化が見込まれ、実大気中の N<sub>2</sub>O 同位体の計測が可能となると期待される。

また、本研究で得られた同位体計測技術は、CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> の安定同位体など、他の大気微量気体の同位体計測にも適用可能であり、様々な温室効果気体の放出および除去過程の理解に加え、製造プロセスにおける同位体のモニタリングなど工業分野での応用が期待される。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- (1) Y. Sakamoto, T. Nakayama 他 (5 名中 4 番目), Optical properties and chemical compositions of iodine-containing aerosols produced from the atmospheric photolysis of methylene iodide in the presence of ozone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (in press). 査読有
- (2) Y. Kondo, T. Nakayama 他 (13 名中 9 番目), Stabilization of the mass absorption cross section of black carbon for filter-based absorption photometry by the use of a heated inlet, *Aerosol. Sci. Technol.*, 43, 741-756 (2009). 査読有
- (3) T. Ide, T. Nakayama 他 (4 名中 2 番目), Thermal decomposition rate of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> measured by cavity ring-down spectroscopy, *Int. J. Chem. Kinet.*, 40, 679-684 (2008). 査読有
- (4) P. Zhang, T. Nakayama 他 (6 名中 5 番目), Approach to thermal equilibrium in atomic collisions, *Phys. Rev. Lett.* 100, 103001 (2008). 査読有
- (5) T. Nakayama, Y. Matsumi 他 (6 名中 1 番目), Nighttime measurement of ambient N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, and O<sub>3</sub> in a sub-urban area, Toyokawa, Japan, *Atmos. Environ.*, 42, 1995-2006 (2008). 査読有
- (6) E. Iwasaki, T. Nakayama 他 (7 名中 2 番目), Kinetics and mechanism of the reaction of chlorine atoms with n-pentanal, *J. Phys. Chem. A*, 112, 1741-1746 (2008). 査読有
- (7) T. Nakayama, M. Kawasaki 他 (8 名中 1 番目), Buffer-gas pressure broadening for the (0 0<sup>0</sup> 3) - (0 0<sup>0</sup> 0) band of N<sub>2</sub>O measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Phys.*, 334, 196-203 (2007). 査読有
- (8) T. Nakayama, M. Kawasaki 他 (7 名中 1 番目), Measurements of the 3ν<sub>3</sub> band of <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O and <sup>15</sup>N<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O using continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, *Appl. Phys. B*, 88, 137-140 (2007). 査読有
- (9) T. Nakayama, M. Kawasaki 他 (10 名中 1 番目), Effective interaction energy of water dimer at room temperature: An experimental and theoretical study, *J. Chem. Phys.*, 127, 134302 (2007). 査読有
- (10) M. Andachi, T. Nakayama 他 (5 名中 2 番目), A fiber-optic ring-down spectroscopy using a tunable picosecond

gain-switched diode laser, *Appl. Phys. B*, 88, 131-135 (2007). 査読有

- (11) S. Enami, T. Nakayama他(6名中3番目), A gas-phase kinetic study of the reaction between bromine monoxide and methylperoxy radicals at atmospheric temperatures, *J. Phys. Chem. A*, 111, 3342-3348 (2007). 査読有
- (12) K. Takahashi, T. Nakayama他(5名中3番目), Vacuum ultraviolet laser-induced fluorescence kinetic study of the reactions of Cl atoms with fluoroalkenes ( $C_xF_{2x+1}CH=CH_2$ ,  $x=1, 2, 4, 6$ , and 8) at low pressures, *Int. J. Chem. Kinet.*, 39, 328-332 (2007). 査読有
- (13) T. Nakayama, Y. Matsumi, T. J. Wallington他(9名中1番目), Atmospheric chemistry of  $CF_3CH=CH_2$  and  $C_4F_9CH=CH_2$ : Products of the gas-phase, reactions with Cl atoms and OH radicals, *J. Phys. Chem. A*, 111, 909-915 (2007). 査読有

[学会発表] (計 14件)

- (1) T. Nakayama他、Measurements of optical properties of aerosols by cavity ring-down spectroscopy in mega-city Tokyo, Japan, First SELIS International Workshop, 2009年1月26-27日、名古屋大学
- (2) J. Pearce, T. Nakayama他, Measuring ambient carbon dioxide isotope ratios in Nagoya university campus, Japan, with a mid-IR QC laser instrument, First SELIS International Workshop, 2009年1月26-27日、名古屋大学
- (3) T. Nakayama他、Measurements of optical properties of aerosols by cavity ring-down spectroscopy in mega-city Tokyo, Japan, American Geophysical Union, 2008 Fall meeting, 2008年12月15-19日、San Francisco, USA.
- (4) J. Pearce, T. Nakayama他, Measuring ambient carbon dioxide isotope ratios in Nagoya university campus, Japan, with a mid-IR QC laser instrument, American Geophysical Union, 2008 Fall meeting, 2008年12月15-19日、San Francisco, USA.
- (5) Y. Matsumi, T. Nakayama他, Real-time measurements of atmospheric  $CO_2$  isotope ratios ( $^{13}C$ ,  $^{18}O$ ) using mid-IR QCL laser absorption spectroscopy, First International Symposium on the Arctic Research, 2008年11月4-6日、日本科学未来館
- (6) J. Pearce, T. Nakayama他, Real-time measurements of atmospheric  $CO_2$  isotope

ratios ( $^{13}C$ ,  $^{18}O$ ) using a mid-IR QC laser, The 4th International Symposium on Isotopomers, 2008年10月4-8日、日本科学未来館

- (7) J. Pearce, T. Nakayama他, Real-time measurements of atmospheric  $CO_2$  isotope ratios ( $^{13}C$ ,  $^{18}O$ ) using a mid-IR QC laser, The 4th International Conference on Laser Probing, 2008年10月6-10日、名古屋大学
- (8) 中山智喜他、エアロゾル光学特性計測における従来法の問題点：レーザーキャビティリングダウン法との同時観測、日本地球惑星科学連合2008年大会、2008年5月25-30日、幕張メッセ
- (9) 坂本陽介、中山智喜他、圧力広がり測定によるNOの二量体ポテンシャル深さの推定、第8回分子分光研究会、2008年5月16-17日、神戸大学
- (10) I. Morino, T. Nakayama他, Foreign-gas Pressure broadening for the  $(0\ 0^0\ 3) \leftarrow (0\ 0^0\ 0)$  band of  $N_2O$  measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, HRMS, 20th colloquium, 2007年9月3-7日、Dijon, France.
- (11) I. Morino, T. Nakayama他, Continuous-wave cavity ring-down spectroscopy of the  $3\nu_3$  band of  $^{14}N^{15}N^{16}O$  and  $^{15}N^{14}N^{16}O$ , HRMS, 20th colloquium, 2007年9月3-7日、Dijon, France.
- (12) 坂本陽介、中山智喜他、キャビティリングダウン分光法による大気エアロゾルの光学特性計測、エアロゾル学会、2007年8月9-11日、国立保健医療科学院
- (13) 松見豊、中山智喜他、キャビティリングダウン法を用いた大気  $NO_3$  および  $N_2O_5$  の計測装置の開発、日本地球惑星科学連合2007年大会、2007年5月19-24日、幕張メッセ
- (14) 坂本陽介、中山智喜他、キャビティリングダウン分光法を用いた大気エアロゾルの光学特性の実験的研究、日本地球惑星科学連合2007年大会、2007年5月19-24日、幕張メッセ

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中山 智喜 (NAKAYAMA TOMOKI)  
名古屋大学・太陽地球環境研究所・助教  
研究者番号：40377784