

## 第2章 赤外分光法による微量成分の観測

牧野行雄\* 村松久史\* 広田道夫\*

### 2.1 はじめに

大気中微量成分を観測する目的で、太陽光を光源とする吸光法による測定方法を開発し観測を行った。この章では、装置およびその較正、観測、モデル計算について述べる。

観測対象とした微量成分は、 $\text{CFCl}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ で、これらの分子は赤外波数域の  $6000\text{--}800\text{cm}^{-1}$  (波長:  $1.6\text{--}13\mu\text{m}$ ) に、振動・回転帯をもっている。主な測定スペクトルを表2.1に示す。これらの物質は、大気中では微量でしか存在していないので、光の吸収が弱い。そこで、吸収測定の精度をあげるために、太陽光の大気中での光路が充分長い太陽天頂角が $90^\circ$ に近いところで太陽光赤外域スペクトルを測定し、これらの物質による吸収量を求めることができる。ただし、ほとんど全波数域にわたって表2.1で示したもののほかに  $\text{H}_2\text{O}$  吸収スペクトルが存在していて、その影響を小さくするため、観測に際しては航空機を用い、高度7—8 km から測定を行った。

### 2.2 装置

#### 2.2.1 赤外分光装置

赤外分光装置として、米国 Idealab 社製の赤外干渉分光計 IF-3 を使用した (図2.1)。装置の主

表2.1 主な測定スペクトル ( $\text{H}_2\text{O}$  を除く)

気体成分	波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	波長 ( $\mu\text{m}$ )	振動モード
$\text{CCl}_4$	795	12.6	$\nu_3$
$\text{CFCl}_3$	847	11.8	$\nu_4$
$\text{HNO}_3$	897	11.2	$2\nu_9$
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	923	10.8	$\nu_6$
$\text{O}_3$	1042	9.6	$\nu_3$
$\text{CO}_2$	2326	4.3	$\nu_3$
$\text{N}_2\text{O}$	2570	3.9	$2\nu_1$
$\text{CH}_4$	6004	1.67	$2\nu_3$
$\text{CO}_2$	6231	1.60	$\nu_3 + 4\nu_2 + \nu_1$
$\text{CO}_2$	6351	1.57	$\nu_3 + 2\nu_2 + 2\nu_1$

\*高層物理研究部

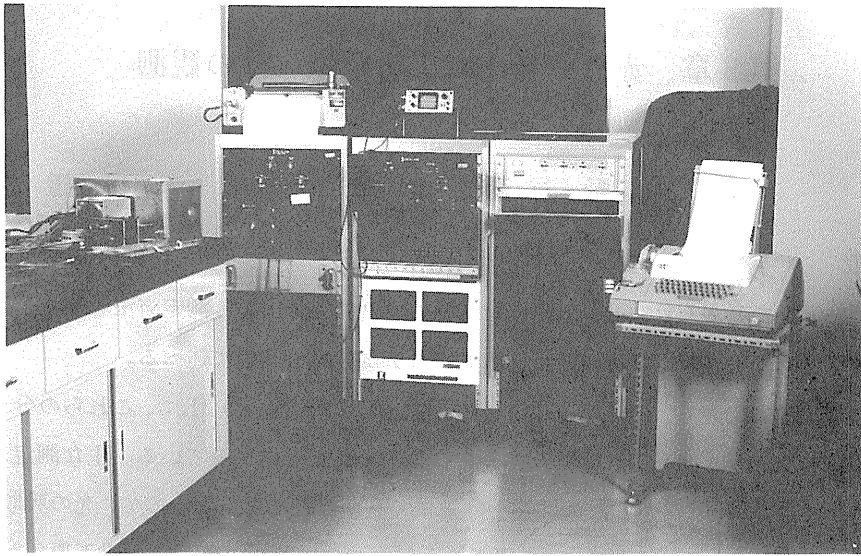


図 2.1 赤外分光装置 (IF-3) の写真

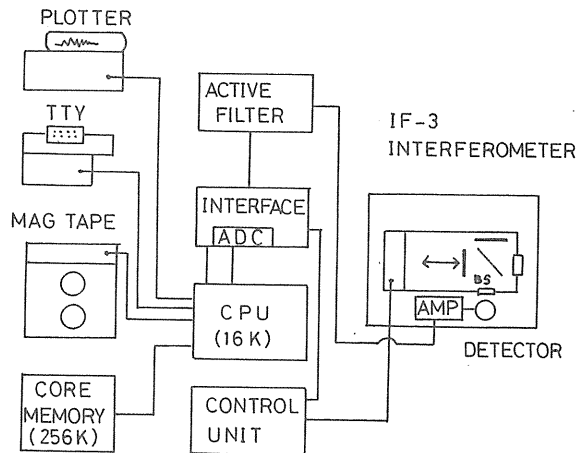


図 2.2 赤外分光装置の構成(ブロック図)

表 2.2 赤外分光装置の主な仕様

測定波数 (波長) 域	10,000 - 670 $\text{cm}^{-1}$ (1.0 - 15 $\mu\text{m}$ )		
分解能	0.5 - 10 $\text{cm}^{-1}$	サンプリング信号	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HgCdTe} : 5.5 - 15 \mu\text{m} \\ \text{InSb} : 1 - 5.5 \mu\text{m} \end{array} \right.$ He - Ne レーザ光干渉計
波数精度	0.1 $\text{cm}^{-1}$	データ処理	
最大光路差	2.0 cm	オンライン	CPU, 補助メモリによりスペクトル計算, XYプロッタに出力 野外観測の場合, 磁気テープ装置にインタフェログラムを記録し, 実験室でスペクトル計算をする。
干渉光束直径	1.0 inch	オフライン	
走査間隔	1秒 - 10分 (連続くり返し)		
ビームスプリッター	KBr (Ge 蒸着)		
検出器	Dual Sandwich 型		

な仕様を表2.2に、全体の構成を図2.2に、それぞれ示す。

マイケルソン干渉計に入射した光は、ビームスプリッタ (BS) により、固定ミラーと移動ミラーへと分割され、反射光が再び合成され検出器へ集められる。こうして得られた干渉光信号は、増幅器、アクティブフィルター、AD変換器を含むインタフェースを経由し、CPUへ送られる。CPUは、コントローラを介して移動ミラーを制御し、測定信号系と平行して送られてくる He-Ne レーザ光の干渉信号により、サンプリング点を、また白色光干渉信号によりその起点をきめる。デジタル化された干渉図形 (インタフェログラム) は、CPUによって、補助メモリを使い、FFT (高速フーリエ変換) 処理され、XYプロッタにスペクトルを出力する。

野外観測の場合には、補助メモリや XYプロッタは使用せず、インタフェログラムのみを磁気テープ装置に記録し、実験室に持ち帰ったあと、再生しスペクトル計算を行なう。

図2.3にデータ処理の流れを、図2.4に航空機上 (高度7.6km) で太陽天頂角が  $89.5^{\circ} \sim 91.6^{\circ}$  の間に観測した59回のスキャンを重ねたインタフェログラムと、得られたスペクトル (外縁をトレースしたもの) とを示す。

検出器は、 $2000\text{cm}^{-1}$  以下の波数では HgCdTe、それ以上の波数では InSb を使い、いずれも液体窒素冷却下 ( $77\text{K}$ ) で使用する。HgCdTe (MCT と略す) と InSb の切り換えは、各素子の信号増幅器からアクティブフィルターへの回線を切り換えて行なう。図2.5に各検出器のピーク値に相対的な波長感度曲線を示す。Detectivity  $D^*$  のピーク値は、MCT が、 $1.23 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{w}^{-1}$  ( $10\text{kHz}$ )、InSb が  $1.47 \times 10^{11} \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{w}^{-1}$  ( $1\text{kHz}$ ) となっている。MCT 検出器が  $5.6\mu\text{m}$  より短い波長で感度が無くなるのは、InSb 素子が MCT 素子の前に重なっている dual sandwich 型検出器のため、InSb による吸収が起るためである。

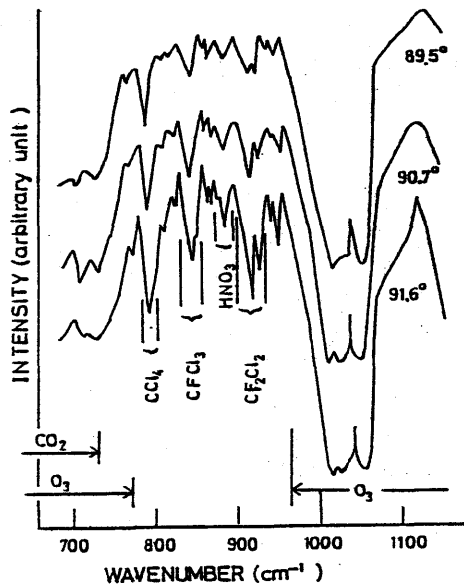
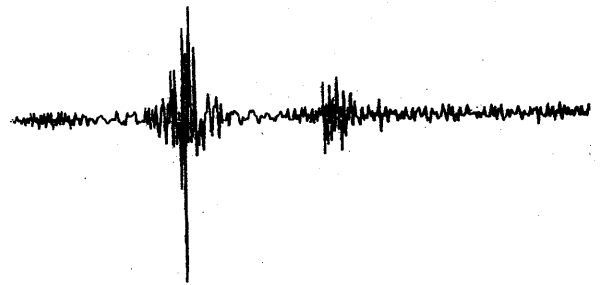


図2.4 航空機上 (高度7.6 km) で得られた太陽光インタフェログラム (上) とスペクトル (下: 1979年12月16日, 太陽天頂角  $89.5^{\circ} \sim 91.6^{\circ}$ )

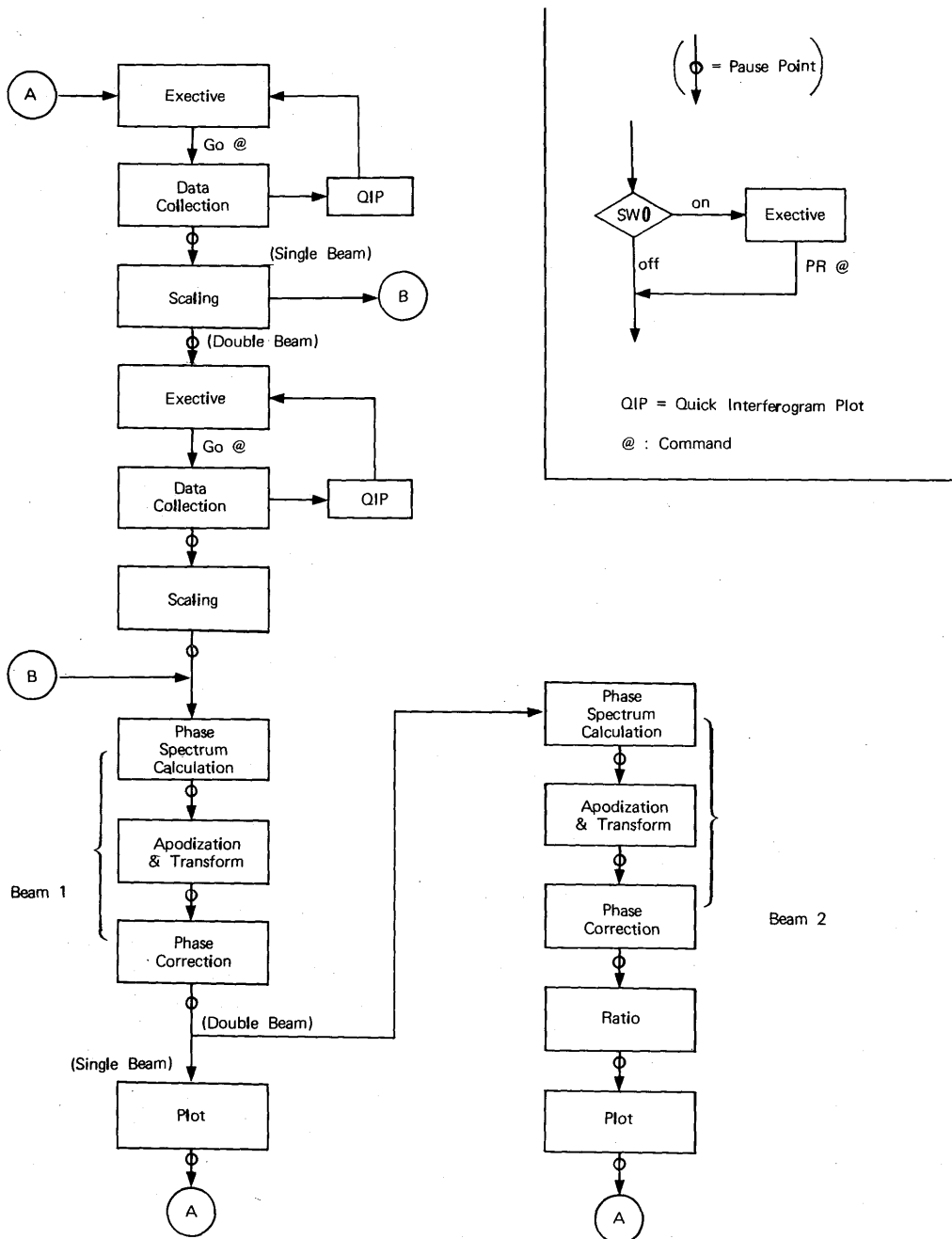


図 2.3 データ処理の流れ図 (Emission は Single Beam, Absorption は Double Beam 処理)

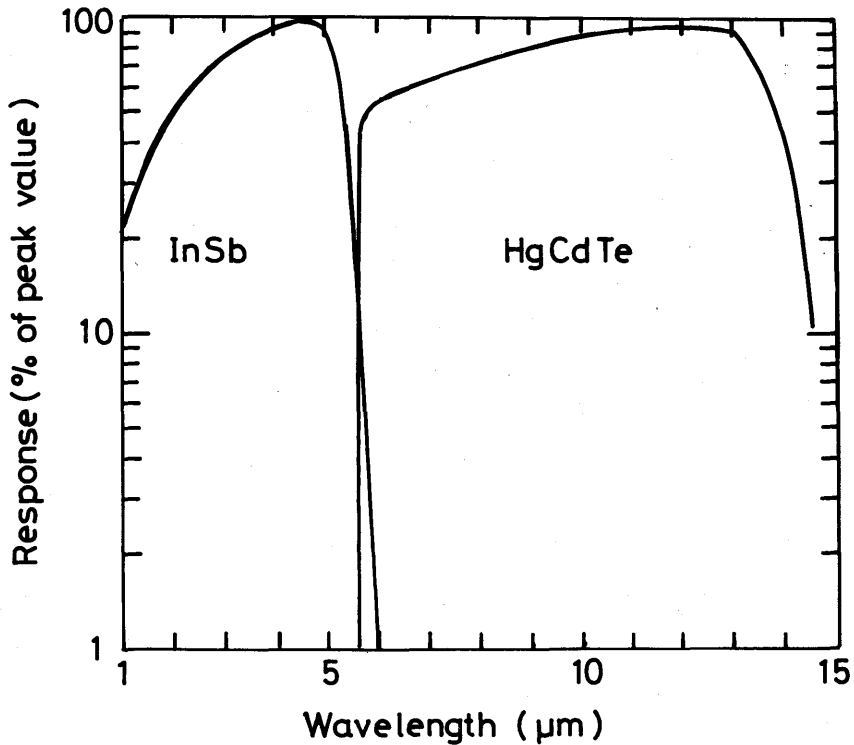


図 2.5 赤外検出器の感度特性

### 2.2.2 較正

太陽光が分光器の検出器に達するまでに、分光学的に影響を受けるものとしては、径路内の気体分子のほかに、太陽自動追跡装置の金蒸着反射鏡 2 枚、分光器の窓材 (KRS-5)、KBr のビームスプリッタとその Ge 蒸着膜、Al 蒸着の反射鏡と集光鏡各 1 枚、検出器ユニットの KRS-5 窓材がある。さらに検出器自体に感度特性があり、得られたスペクトルは光線の放射エネルギー分布を正確に表わしたものではない。従って、正しいスペクトルを得るために、あらかじめ放射スペクトルが分かっている光源を用いて、分光装置の特性関数を調べておき、それを用いて較正する必要がある。

今、標準黒体炉の温度が  $T^{\circ}\text{K}$  の時に、黒体炉から分光器へ入射するエネルギーの強度を  $R(T, \nu)$  ( $\text{w}\cdot(\text{cm}^{-1})^{-1}$ )、分光装置で得られるその測定結果を  $I(T, \nu)$  とする。ただし、 $\nu$  は波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) を表わす。この時、次の関係が成立する。

$$I(T, \nu) = C(\nu) [E(\nu) R(T, \nu) + B(\nu)] \dots\dots\dots (2 \cdot 1)$$

ここで

$C(\nu)$  : 装置特性関数

$E(\nu)$  : 黒体炉の emissivity ( $\approx 1.0$ )

$B(\nu)$  : 分光器内の壁、窓材やその他の背景放射

である。 $R(T, \nu)$  は、Planck の放射式を用いて、

$$R(T, \nu) = \frac{C_1 \nu^3}{\exp(C_2 \nu / T) - 1} \cdot A \Omega \dots (2 \cdot 2)$$

と表現される。ただし、 $C_1 = 1.1911 \times 10^{-12} \text{w} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-4}$ 、 $C_2 = 1.439 \text{K} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$ 、 $A$ ：分光器の入射孔面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $\Omega$ ：黒体炉開口の分光器からみた立体角 (sr) である。

黒体炉の温度が、 $T_1$  および  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) に設定された時に、それぞれ式 (2.1) の関係が成立するので  $H(\nu)$ 、 $B(\nu)$  は次の様になる。すなわち、

$$C(\nu) = \frac{I(T_2, \nu) - I(T_1, \nu)}{E(\nu) \{R(T_2, \nu) - R(T_1, \nu)\}} \dots (2 \cdot 3)$$

$$B(\nu) = \frac{E(\nu) \{I(T_1, \nu) R(T_2, \nu) - I(T_2, \nu) R(T_1, \nu)\}}{I(T_2, \nu) - I(T_1, \nu)} \dots (2 \cdot 4)$$

となる。こうして求めた装置特性関数  $C(\nu)$  を、MCT 検出器 ( $600\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ ) の場合について示したものを表2.3 および 図2.6 に掲げた。ピークは  $720\text{cm}^{-1}$  ( $13.9\mu\text{m}$ ) にあり、ピークを1としている。1100 K の黒体炉 (黒体炉窓直径は 25.4mm、分光器までの距離は 52cm) の放射に対する  $B(\nu)$  の相対値は、 $800\text{cm}^{-1}$  で0.06、 $900\text{cm}^{-1}$  で0.04、 $1000\text{cm}^{-1}$  で0.03であった。黒体炉放

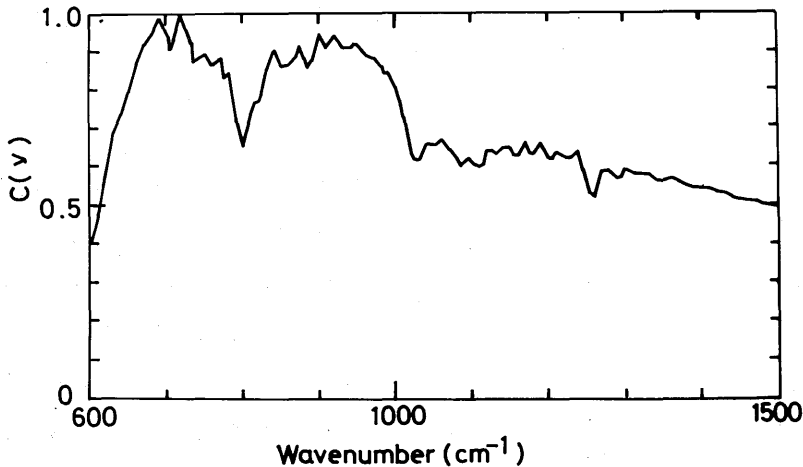


図2.6 分光装置特性関数

射 (1100 K) から直接得られたスペクトルと、これを  $600\text{--}1500\text{cm}^{-1}$  の範囲で  $C(\nu)$  および  $B(\nu)$  を用いて較正したスペクトルとの比較を 図2.7 に示した。

表 2.3 分光装置の特性関数

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	C ( $\nu$ )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	C ( $\nu$ )
600	0.405	880	0.881
610	0.480	885	0.858
620	0.578	890	0.877
630	0.684	900	0.945
640	0.734	910	0.907
650	0.793	920	0.942
660	0.863	930	0.913
670	0.917	940	0.909
680	0.944	945	0.918
690	0.983	950	0.919
700	0.939	960	0.893
705	0.907	970	0.881
710	0.931	975	0.868
720	1.000	980	0.856
730	0.926	985	0.843
735	0.875	990	0.845
740	0.877	1000	0.807
750	0.891	1005	0.774
760	0.864	1010	0.727
770	0.878	1020	0.636
775	0.831	1025	0.618
780	0.843	1030	0.621
790	0.722	1040	0.662
800	0.653	1050	0.654
810	0.735	1060	0.674
815	0.765	1070	0.640
820	0.768	1080	0.621
825	0.789	1085	0.598
830	0.845	1090	0.614
840	0.902	1095	0.617
850	0.862	1100	0.608
860	0.866	1110	0.596
870	0.886	1115	0.605
875	0.913	1120	0.639

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	C ( $\nu$ )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	C ( $\nu$ )
1125	0.643	(注2) 1310	0.583
1130	0.627	1320	0.579
1135	0.643	1330	0.581
1140	0.652	1340	0.566
1150	0.646	1350	0.563
1155	0.631	1360	0.569
1160	0.628	1370	0.561
1165	0.643	1380	0.552
1170	0.658	1390	0.544
1175	0.631	1400	0.541
1180	0.634	1410	0.543
1190	0.658	1420	0.535
1200	0.623	1430	0.527
1205	0.621	1440	0.519
1210	0.635	1450	0.516
1220	0.624	1460	0.513
1230	0.619	1470	0.511
1240	0.637	1480	0.503
1250	0.560	1490	0.496
1255	0.530	1500	0.494
1260	0.522		
1270	0.590	(注1) 変化の大きい所は5 cm <sup>-1</sup> 毎に、 その他は10 cm <sup>-1</sup> 毎に計算した。	
1280	0.591	(注2) 1310 cm <sup>-1</sup> 以上は水蒸気吸収 の影響があり、細かい変化は求めら れない。	
1290	0.570		
1295	0.573		
1300	0.587		



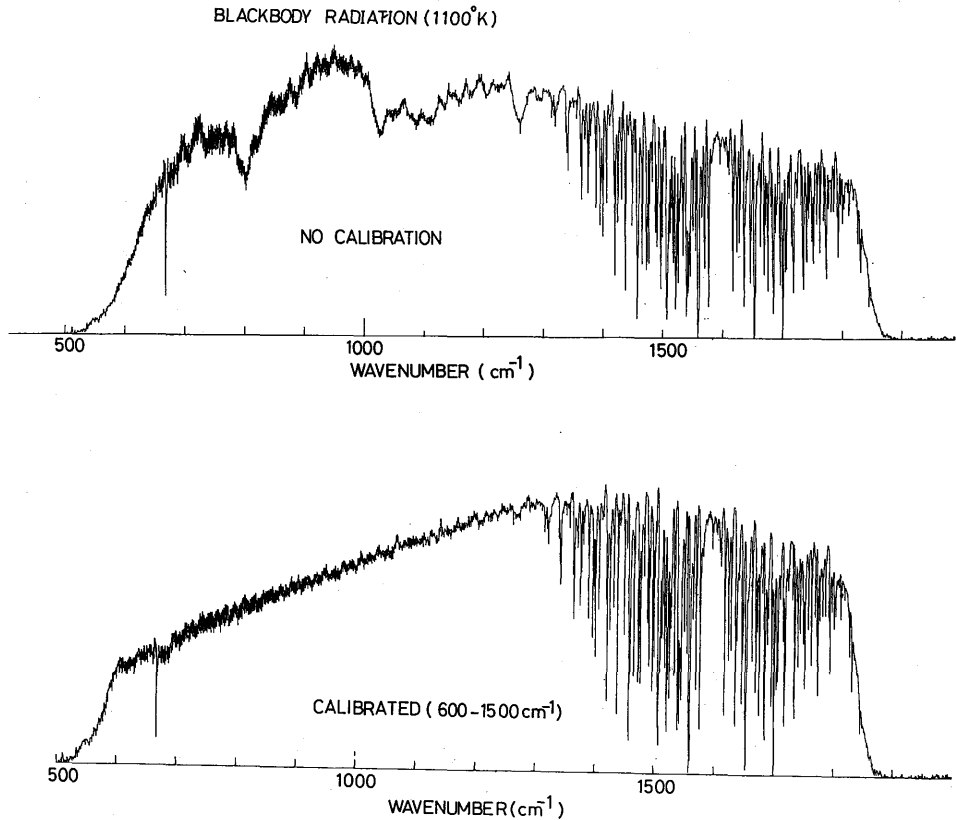


図 2.7 黒体炉(1100K)の測定スペクトル。  
上：較正なし，下：較正したもの。

## 2.3 観 測

### 2.3.1 航空機観測

地表付近に多い H<sub>2</sub>O の吸収線の影響を避け、微量成分の光路を充分長くとるために、分光器を航空機 (Cessna 404、図2.8 参照) に搭載し、高度 7 ~ 8 km で、日没時の観測を行なった。

太陽光の追尾は、初め手動で行なった(図2.9 参照)。しかし、スキャンを重ねる間に光軸がずれることもあり、後には太陽自動追跡装置 (図 2.10 参照) を使用して、追尾が正確かつ容易になった。太陽自動追跡装置の主な仕様を表2.4 に掲げた。

航空機上の環境は、低圧 (~1/3 気圧)、低温 (~0 °C 前後) でかつ振動

表 2.4 太陽自動追跡装置の主な仕様

項 目	性 能
ミ ラ ー 平 滑 度	0.1 μm 以上
メ ッ キ	金メッキ
追 尾 範 囲	{ 高度角 -10° ~ +20° 以上 方位角 ±90° 以内
追 尾 精 度	3' 以内
追 尾 速 度	両軸とも 60°/15秒

が存在するので、実験室に比べて厳しい条件である。特に、測定に最も影響を与えるものは振動であると考えられる。観測に使用した航空機の振動の大きさを示すと表2.5のようになる。観測は、高度7km以上の水平飛行で行なうので、加速度0.05g程度を受けていると考えられる。

Bell (1972)によれば、IF-3は0.2gの加速度まで正常に作動するとされているので、空気のみだれ等により航空機が特別大きく揺れないかぎり装置は正常に作動する。

観測のための飛行は、テスト飛行を入れると1979年10月から1981年1月までの間に、主として冬期に合計10回以上行なった。それらの飛行記録を表2.6にまとめた。飛行コース例を図2.11、2.12に示す。これらの観測中に行なったスキャンの数と内容、太陽光導入の正否などを表2.7にまとめた。



図 2.8 使用した航空機(Cessna 404, 昭和航空)

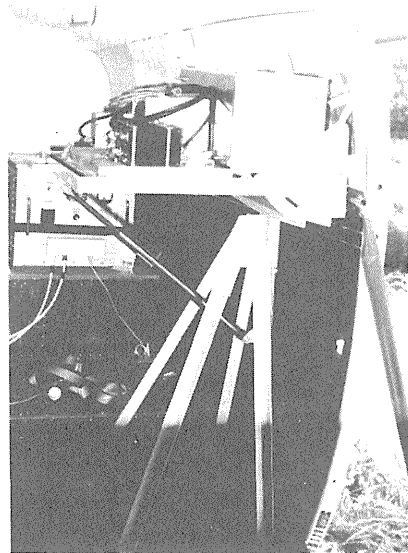


図 2.9 干渉計を回転および仰角変化の可能な台に乗せた時の写真

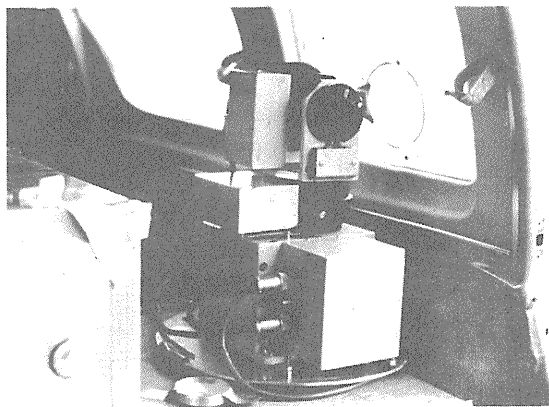


図 2.10 太陽自動追跡装置の航空機内写真

表 2.5 航空機の振動 (CESSNA 404)

高 度 km.	速 度 kt	飛行状態	上 下 振 動			左 右 振 動		
			周波数	加速度	全振巾	周波数	加速度	全振巾
			Hz	g	mm	Hz	g	mm
0		滑送離陸	70	0.15	0.015	70	0.15	0.015
2.0	128	上 昇	72	0.13	0.012	72	0.09	0.009
7.12	135	水 平	62	0.05	0.006	62	0.05	0.005
2.0	150	下 降	80	0.15	0.012	62	0.06	0.008
0		着地滑送	35	0.20	0.081	50	0.13	0.026

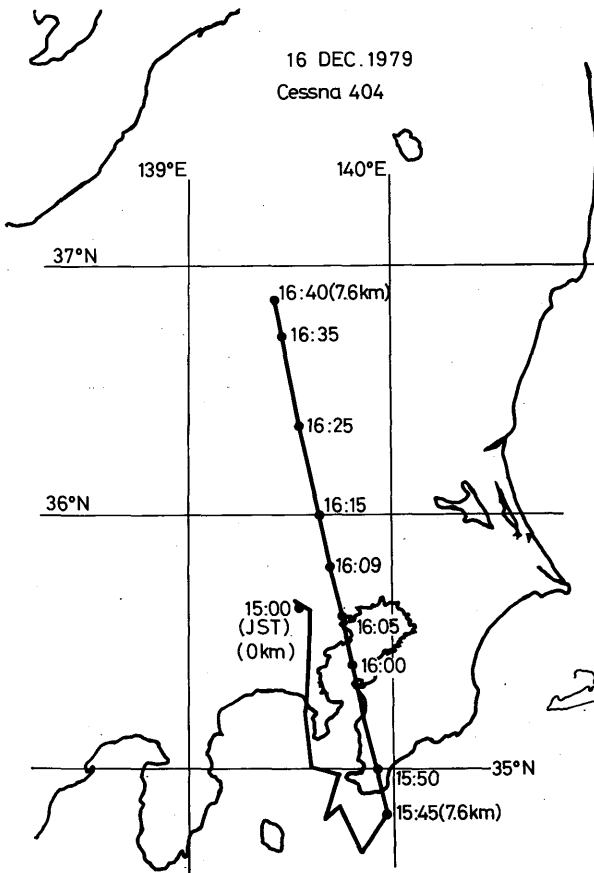


図 2.11 飛行コース(1979年12月16日)

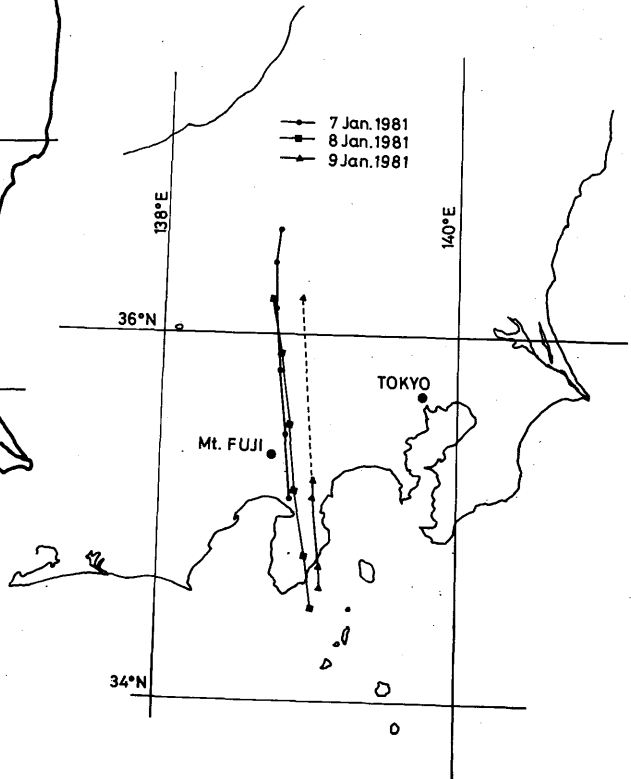


図 2.12 飛行コース(1981年1月)

表 2.6 飛行記録

(注) ( ) のついたものは内又は外挿値

日 付	時 刻 (日本標準時)	経度 (東経)	緯度 (北緯)	高度 (km)	太陽天頂角
1979. 10. 20	16:00:00	138° 45' 00"	35° 30.5'	6.95	78.2°
	16:10:00	138° 44' 36"	35° 42.5'	7.44	80.2°
	16:20:00	138° 43' 42"	35° 59.5'	7.44	82.2°
	16:30:00	138° 43' 24"	36° 20.5'	7.44	84.2°
1979. 10. 21	15:50:00	138° 51' 36"	35° 51' 30"	7.86	76.8°
	16:00:00	138° 51' 18"	36° 03' 00"	7.86	78.8°
	16:05:00	138° 51' 00"	36° 19' 18"	7.89	79.8°
	16:10:00	138° 49' 18"	36° 45' 36"	7.97	81.0°
	16:15:00	138° 53' 24"	37° 02' 00"	7.97	82.0°
	16:20:00	138° 57' 42"	37° 28' 00"	8.06	83.1°
1979. 10. 22	16:00:00	136° 10' 00"	33° 54' 00"	7.74	76.2°
	16:10:00	136° 08' 00"	34° 17' 00"	7.74	78.2°
	16:20:00	136° 06' 00"	34° 45' 00"	7.74	80.2°
	16:30:00	135° 59' 00"	35° 16' 00"	7.71	82.3°
	16:40:00	135° 56' 00"	35° 44' 00"	7.62	84.3°
	16:50:00	135° 55' 00"	36° 10' 00"	7.59	86.3°
	17:00:00	135° 53' 00"	36° 38' 00"	7.62	88.4°
	17:05:00	135° 50' 00"	36° 49' 00"	7.62	89.4°
1979. 10. 23	16:25:00	135° 44' 00"	33° 26' 00"	7.45	80.7°
	16:35:00	135° 43' 00"	33° 57' 00"	7.70	82.8°
	16:45:00	135° 42' 00"	34° 27' 00"	7.70	84.9°
	16:55:00	135° 42' 00"	34° 57' 00"	7.71	87.0°
	17:05:00	135° 42' 00"	35° 28' 00"	7.71	89.1°
	17:15:00	135° 42' 00"	35° 58' 00"	7.71	91.2°
1979. 12. 16	15:45:00	139° 59' 36"	34° 49' 28"	7.62	82.9°
	15:55:00	139° 51' 26"	35° 12' 23"	7.62	84.8°
	16:05:00	139° 44' 34"	35° 36' 41"	7.62	86.6°
	16:15:00	139° 39' 10"	35° 59' 00"	7.62	88.5°
	16:25:00	139° 32' 00"	36° 21' 00"	7.62	90.3°
	16:35:00	139° 27' 10"	36° 42' 30"	7.62	92.2°
	16:40:00	139° 25' 10"	36° 51' 30"	7.62	93.1°

日付	時刻 (日本標準時)	経度(東経)	緯度(北緯)	高度(km)	太陽天頂角
1979. 12. 17	15:40:00	140°05'13"	34°43'54"	7.62	82.0°
	15:50:00	139°55'56"	35°08'11"	7.62	83.9°
	16:00:00	139°36'05"	35°13'41"	8.20	85.4°
	16:10:00	139°27'49"	35°31'16"	8.20	87.2°
	16:20:00	139°23'20"	35°54'30"	(8.20)	89.1°
	16:30:00	139°21'15"	36°19'25"	(8.20)	91.0°
	16:39:00	139°16'37"	36°41'10"	(8.20)	92.7°
1980. 12. 28	6:58:00	133°36'37"	34°31'35"	7.96	93.2°
	7:05:00	133°42'30"	34°12'29"	8.00	91.7°
	7:11:00	133°49'04"	33°58'06"	8.05	90.4°
	7:16:00	133°55'33"	33°46'24"	8.11	89.3°
	7:18:00	133°58'00"	33°41'45"	8.11	88.9°
	7:25:00	134°05'30"	33°25'50"	8.11	87.4°
	7:30:00	134°10'47"	33°14'30"	8.11	86.3°
	7:38:00	134°19'35"	32°55'59"	8.11	84.6°
1981. 1. 7	15:53:00	138°57'13"	34°29'56"	7.86	80.9°
	16:10:00	138°51'35"	35°07'00"	7.80	84.1°
	16:20:00	138°48'23"	35°29'07"	7.80	86.0°
	16:30:00	138°46'45"	35°49'31"	7.80	87.9°
	16:40:00	138°44'42"	36°09'42"	7.80	89.8°
	16:43:00	138°44'37"	36°16'09"	7.80	90.4°
	16:48:00	138°44'45"	36°26'17"	7.80	91.3°
	16:53:00	138°45'32"	36°35'38"	7.77	92.3°
1981. 1. 8	16:12:00	139°01'40"	34°32'15"	7.53	84.1°
	16:20:00	138°57'40"	34°48'25"	7.53	85.6°
	16:30:00	138°52'04"	35°09'17"	7.53	87.5°
	16:40:00	138°48'38"	35°32'04"	7.53	89.4°
	16:50:00	138°45'51"	35°54'00"	7.47	91.3°
	16:58:00	138°43'48"	36°12'07"	7.44	92.9°

日付	時刻 (日本標準時)	経度(東経)	緯度(北緯)	高度(km)	太陽天頂角
1981. 1. 9	16:05:00	139°04'02"	34°39'40"	7.89	82.8°
	16:08:00	139°03'25"	34°45'25"	7.92	83.4°
	16:19:00	139°01'58"	35°07'35"	7.96	85.4°
	16:22:00	139°01'17"	35°14'12"	7.80	86.0°
	16:33:00	(138°58'47")	(35°38'28")	7.83	88.1°
	16:43:00	(138°56'30")	(36°00'31")	7.80	90.1°
	16:49:00	(138°55'08")	(36°13'45")	7.80	91.2°

表2.7 測定インタフェログラム内訳

日付	太陽追尾法	検出器	全スキャン数	有効スキャン数	背景光スキャン数
1979.10.20	手動	MCT*	57	0	57
10.21	"	"	100	29	71
10.22	"	"	181	148	33
10.23	"	"	168	16	152
1979.12.16	自動	"	122	110	12
12.17	"	"	217	181**	36
1980.12.28	"	MCT	97	97	0
		InSb	94	40	54
1981. 1. 7	"	InSb	183	183	0
		MCT	167	150	17
1. 8	"	InSb	247	247	0
1. 9	"	MCT	250	250	0

注) 有効スキャンは太陽光に対して光軸が合っていると見なせるもの、背景光スキャンは日没後又は、太陽光入射がないものを示す。

\* : 1979年度は、検出器は Dual Sandwich 型ではなく MCT 単一素子型を用いた。

\*\* : インタフェログラム全体が波打つ長周期ノイズが入っている。

### 2.3.2 測定スペクトル

図2.13 に測定スペクトル例を示す。検出器は MCT で(a)から(c)へと時刻を追って示している。(d)は同じ日の日没後の空へ分光器を向けて測定した時のスペクトルである。いずれも縦軸は適当に縮尺されていて、600—1500cm<sup>-1</sup>の間は較正(2.2.2参照)されたものである。(a)~(c)は太陽光に分

光器内部の壁や窓材からの放射と大気からの放射が加わったもので、(d)は壁、窓材および大気からの放射のみによるものである。

大気からの放射スペクトルの LOWTRAN 5 プログラム (Selby and McClatchey, 1975) による計算例を図2.14 に示す。大体  $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ w} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ster}^{-1} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$  のオーダーである。一方、太陽を完全黒体と考えて計算した時の放射スペクトル計算値を 図2.15 に示した。大体  $10^{-3} \text{ w} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ster}^{-1} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$  のオーダーである。分光器の視野角  $\theta$  は

$$\theta \approx \tan \theta = h/2F \dots\dots\dots (2.5)$$

ここで、 $h$  : 検出器の大きさ (2 mm)

$F$  : 集光鏡の焦点距離 (約50mm)

で表わされる (Bell, 1972)。太陽の視直径が約32' なので、全視野中に太陽が占める立体角の割合は約5%程度である。従って大気放射の影響は、太陽放射に比べて  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  のオーダーであり測定スペクトルの中では無視できる大きさである。

図2.16 に太陽光測定スペクトル(1)と、日没後の背景光スペクトル(2)とを適当に縮尺し、 $700\text{cm}^{-1}$  で一致するように描き直したものを示した。 $700\text{cm}^{-1}$  以下の  $\text{CO}_2$  吸収帯 ( $15\mu\text{m}$  帯)、 $1010 \sim 1030 \text{ cm}^{-1}$  の  $\text{O}_3$  吸収帯 ( $9.6\mu\text{m}$  帯)、 $1270 \sim 1300\text{cm}^{-1}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$  吸収帯で、2つのスペクトルは、ノイズレベルの範囲でよく一致している。すなわち、これらの吸収帯において、大気透過率はほとんど零であり、(2)のスペクトルは、分光器の壁あるいは窓材からの放射スペクトルを表わしていると考えられる。それは2.4のモデル計算でも確かめられる。従って、解析にあたっては、得られた太陽スペクトル(1)から(2)を差し引いた残りのスペクトルで大気透過率を計算しなければならないことが分る。

図2.17 に InSb 検出器を用いて測定したスペクトルの一部を示した。この場合には、太陽光スペクトルに比べて、背景光はほとんど無視できる。

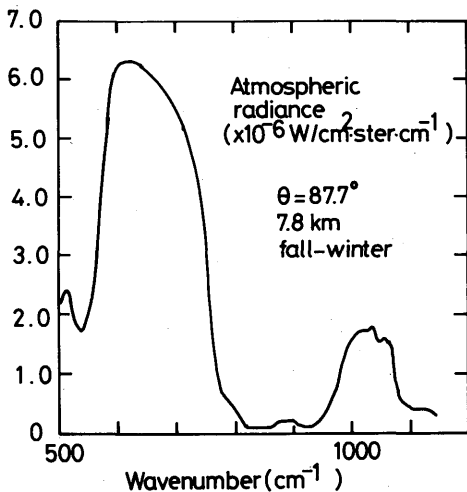


図2.14 大気放射スペクトル計算例

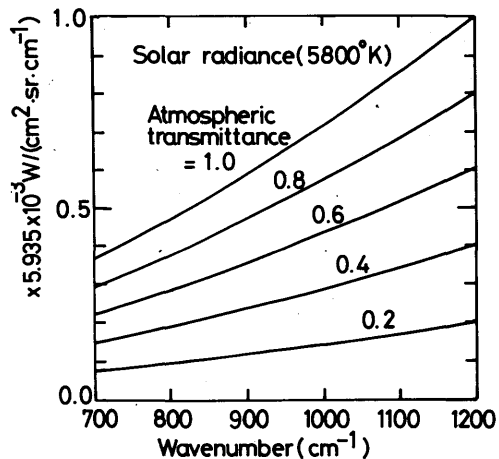


図2.15 太陽放射スペクトルと大気透過率の影響。

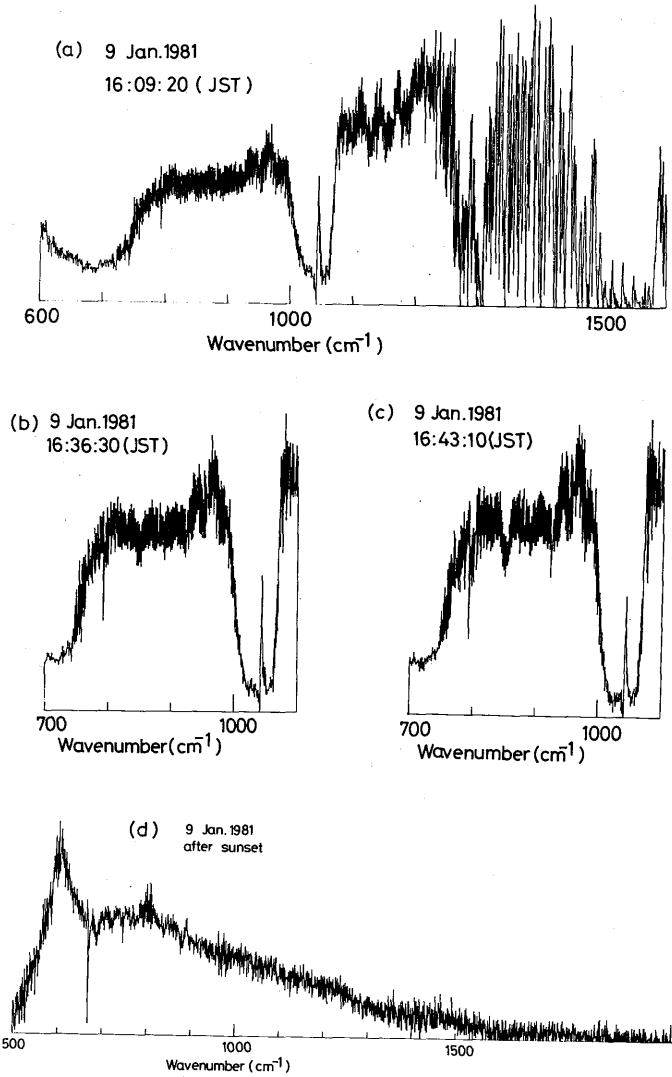


図 2.13 測定太陽スペクトル例と日没後のスペクトル。いずれも高度約 8 km から測定したもの。

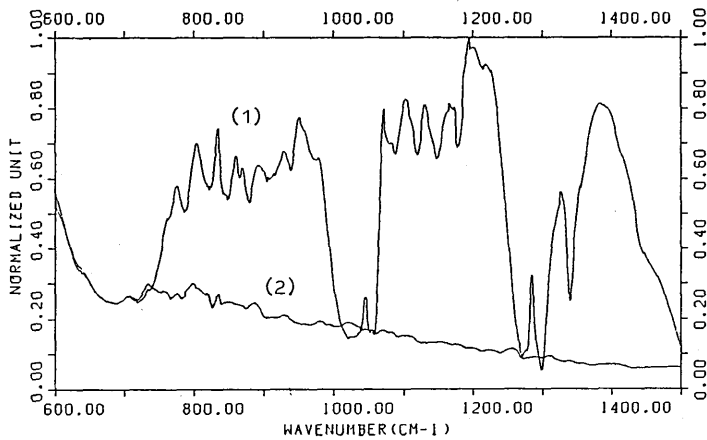


図 2.16 太陽光測定スペクトル

(1)と背景光スペクトル(2)

7 Jan. 1981

(1) 16:33.....Solar observation  
(2) 16:59.....Sunset observation



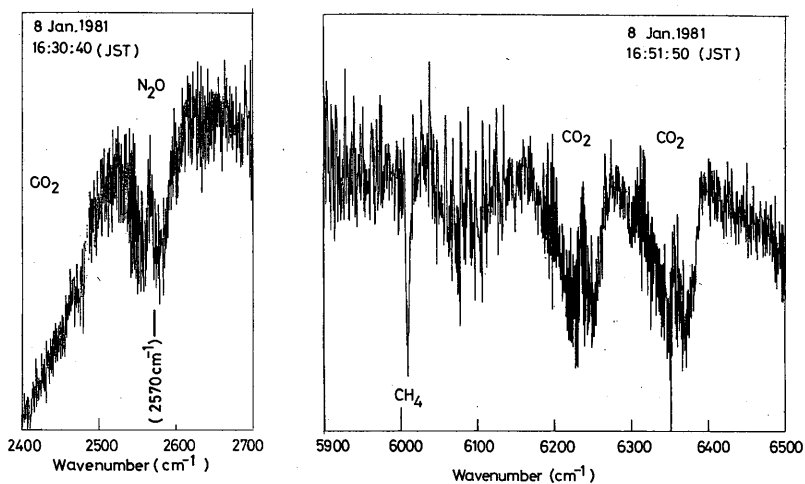


図 2.17 InSb 検出器で測定した太陽光スペクトルの一部。

## 2.4 合成スペクトル

使用した分光装置の最高分解能は  $0.5\text{cm}^{-1}$  であり、測定スペクトル中には、数多くの吸収線や吸収帯がみられるが、これらの吸収スペクトルを作る大気成分を同定し、観測対象成分による吸収と分離しなければならない。そのため、モデル大気によって透過率のモデル計算を行なった。

まず最初に、太陽光が地球大気中でどのような光路をたどるか、光路中に気体分子個数がどれくらいあるかを計算する (ray tracing)。次に、考えている波数に影響する吸収線のすべてについてその効果を計算し重ね合わせる (line by line 単色光計算)。さらに、一定の分解能とスリット関数をもつ分光器で測定された場合に得られるであろうスペクトルの計算を行なう (コンポリューション計算)。次にそれぞれについて、もう少し詳しく述べよう。

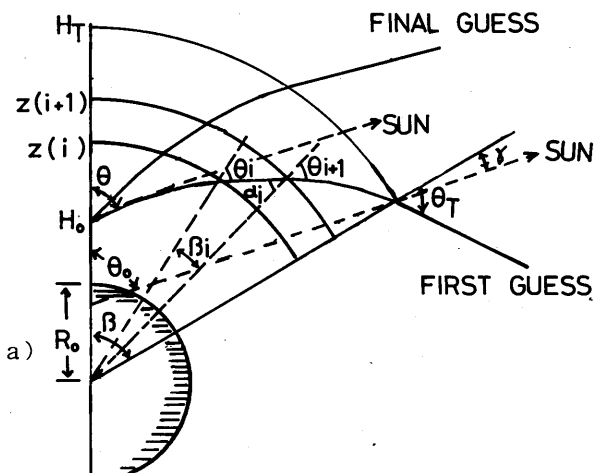


図 2.18 Ray Tracing の方法 : (a)  $\theta \leq 90^\circ$  の場合

### 2.4.1 Ray Tracing

光路中の気体分子個数を解析的に求める式は Generalized Chapman Function と呼ばれ、Green and Griggs (1963) や Fitjmaurice (1964) によって示されている。しかし、これは非屈折大気についてであり現実の観測には不十分である。一方、Selby and McClatchey (1975) が作った LOW-

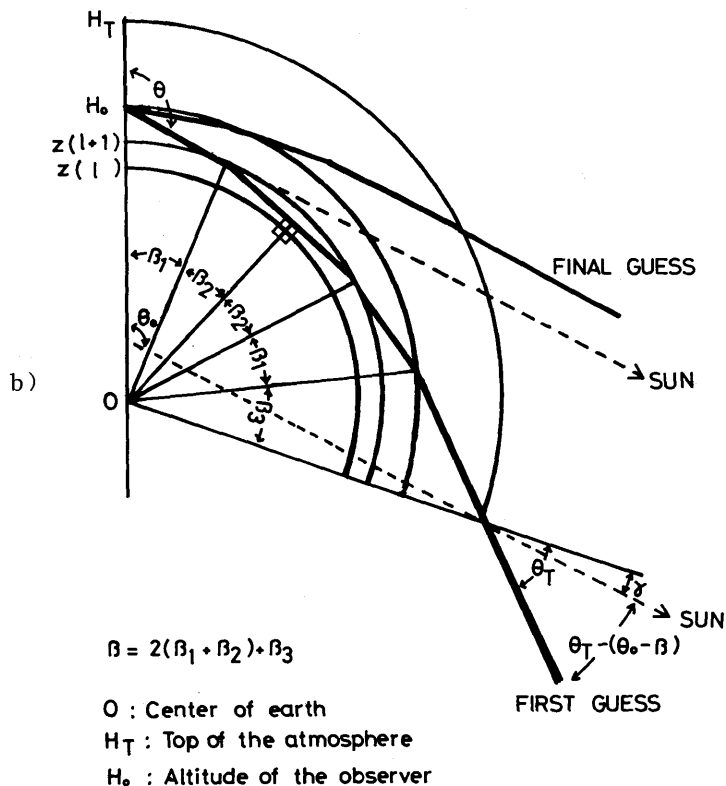


図 2.18 Ray Tracing の方法; (b)  $\theta > 90^\circ$  の場合。

TRAN プログラムでは、成層大気における屈折率の変化を考案した数値計算による光路の計算法が示されている。しかし、彼らの計算スキームは、3つのタイプの問題を扱っているのみである。すなわち、ある高度 ( $H_1$ ) から出発した光が、(1)水平方向へ進む場合、(2)別の高度 ( $H_2$ ) まで進む場合、(3)無限の彼方へ進む場合であり、いずれも出発点での天頂角 ( $\theta$ ) が与えられている。我々の観測においては、屈折がない場合には、入射天頂角 ( $\theta_0$ ) は、天文学的に時刻と位置 (緯度・経度) から求められるが、屈折してきて入射する太陽光天頂角 ( $\theta$ ) は分かっていないので Selby と Mclatchey の計算スキームは使えない。そこで、ray tracing のプログラムを我々の観測に適合するように作った (図2.18参照)。すなわち、天頂角  $\theta$  で  $H_0$  点を出発した光が層毎に屈折をして、大気外縁  $H_T$  に達した時にもつ天頂角  $\theta_T$  がそこで天文学的に計算される太陽天頂角  $\gamma$  と等しくなるまで  $\theta$  を変化させるというものである。図2.18において、高度  $Z(i) \sim Z(i+1)$  の間の層内では屈折率が一定と考えると、層の上端面での屈折角  $\alpha_i$  と下端面での入射角  $\theta_i$  の間には

$$\sin \alpha_i = (R_0 + Z(i)) \sin \theta_i / (R_0 + Z(i+1)) \dots \dots \dots (2.6)$$

の関係がある。ここで  $R_0$  は地球半径である。一方、高度  $Z(i+1)$  における Snell の法則は

$$n_i \sin \alpha_i = n_{i+1} \sin \theta_{i+1} \dots \dots \dots (2.7)$$

と表わされる。ここで  $n_i$ 、 $n_{i+1}$  はそれぞれ  $i$  番目の層 ( $Z(i) \sim Z(i+1)$ ) と  $i+1$  番目の層 ( $Z$

( $i+1$ ) ~  $Z(i+2)$  の中の屈折率、 $\theta_{i+1}$  は高度  $Z(i+1)$  での入射角を表わす。

(2.6) と (2.7) 式から

$$n_i (R_0 + Z(i)) \sin \theta_i = n_{i+1} (R_0 + Z(i+1)) \sin \theta_{i+1} \dots \dots \dots (2.8)$$

となる。同様の関係は、連続した層の間に成立するので (2.8) 式は不変量である。従って

$$\left. \begin{aligned} \sin \theta_i &= n_0 (R_0 + H_0) \sin \theta / n_i (R_0 + Z(i)) \\ \sin \alpha_i &= n_0 (R_0 + H_0) \sin \theta / n_i (R_0 + Z(i+1)) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2.9)$$

となる。ここで  $H_0$ 、 $n_0$ 、 $\theta$  は、それぞれ、観測点高度、観測点の含まれる層の屈折率、観測点での入射天頂角を表わす。

光線が  $Z(i)$  と  $Z(i+1)$  を通過する点が、地球の中心に対してなす角を  $\beta_i$  とすれば、

$$\beta_i = \theta_i - \alpha_i$$

である。地球大気上端 (高度  $H_T$ ) から観測点までの光路が地球中心に対して張る角  $\beta$  は (2.9)

を用いて

$$\beta = \sum_{i=1}^{m-1} \beta_i = \sum_{i=1}^{m-1} \left[ \sin^{-1} \left\{ A / n_i (R_0 + Z(i)) \right\} - \sin^{-1} \left\{ A / n_i (R_0 + Z(i+1)) \right\} \right] \dots (2.10)$$

と表わされる。ここで

$$A = n_0 (R_0 + H_0) \sin \theta$$

である。

大気中屈折率は

$$(n-1) \times 10^6 = (77.46 + 0.459/\lambda^2) \frac{P}{T} - \frac{P_{H_2O}}{1013} (43.49 - 0.347/\lambda^2)$$

で与えた。ここで  $n$ 、 $\lambda$ 、 $P$ 、 $T$ 、 $P_{H_2O}$  はそれぞれ屈折率、光の波長 ( $\mu\text{m}$ )、気圧 (mb)、気温 ( $^{\circ}\text{K}$ )、水蒸気圧 (mb) を表わす。i 層内の屈折率  $n_i$  は上記  $n$  を層内で平均したものをを用いる。

大気上端  $H_T$  では、入射天頂角  $\theta_T$  は (2.9) 式より求まる。一方

$$\gamma = \theta_0 - \beta$$

であり、 $(\gamma - \theta_T)$  が一定値以下 (大体  $10^{-6}$  程度) になるまで  $\theta$  を変化させ、その時の  $\theta$  を観測時の入射天頂角とする。

入射天頂角が  $90^{\circ}$  以上の時は、光線が途中で水平面に接する高度がある。この前後の層境界 ( $Z(i+1)$ ) で屈折が大きくなり、全反射を起す可能性があり、その時  $(\gamma - \theta_T)$  は収束が困難となる。このため、 $\theta > 90^{\circ}$  の場合には、最下層を含む前後の層を、さらに 1/1000 ずつ細分化して計算しなければならなかった。しかし、境界面と接する場合にはやはり収束しなかつたので、境界面をずらして計算した。細分化層の厚さは、我々のプログラムでは 1m をとった。

図2.19、図2.20、図2.21 および 図2.22 に、高度 7.6km から太陽赤外光を見た時に入射天頂角

が大気の屈折を受けて変化する様子、接水平面高度  $H_{min}$ 、光路中の大気分子個数、およびその屈折の効果を示した。光路中の分子個数は、太陽天頂角が $80^\circ$ 以下の時は、ほとんど屈折効果はないが、 $91^\circ$ になると約10%に達することが分かる。

ray tracing で求めた各層内の光路から、モデル大気(表2.8)について、全光路の気体分子数、気温と気圧の荷重平均値を計算したものを表2.9に示す。モデル大気は U. S. Standard Atmosphere、1976を用いた。

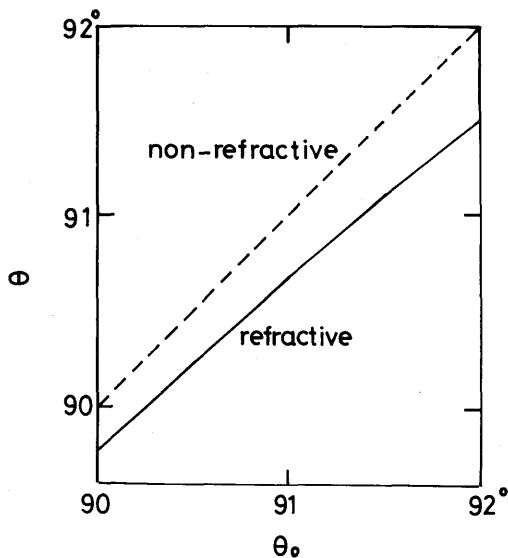


図 2.19 天文学的入射天頂角( $\theta_0$ )に対する屈折大気中入射天頂角( $\theta$ )の変化。

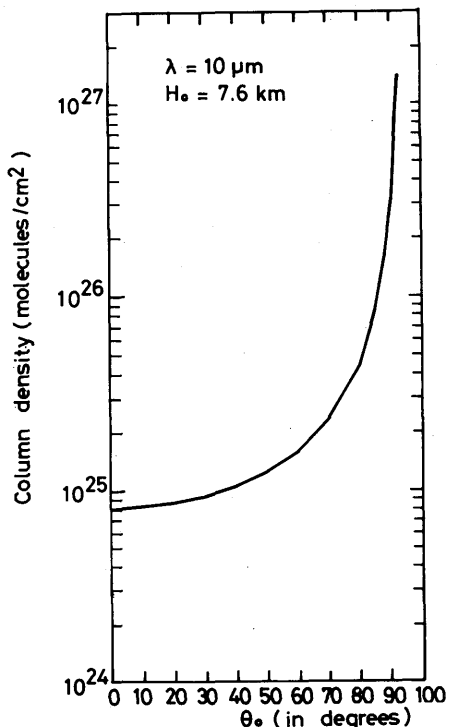


図 2.21 光路中全大気分子数の  $\theta_0$  に対する変化

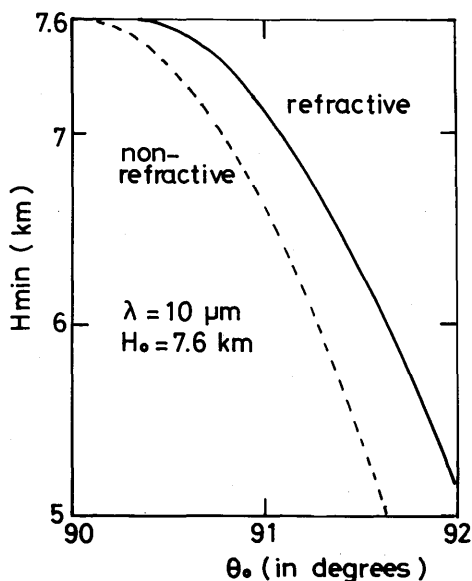


図 2.20 入射天頂角に対する接水平面高度(光路中最小高度)  $H_{min}$  の変化。

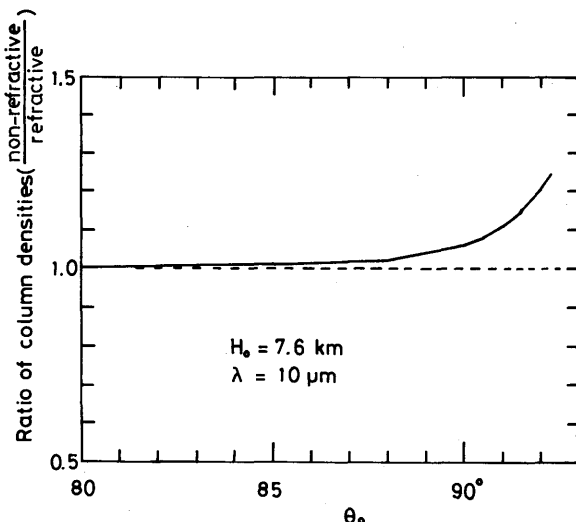


図 2.22 光路中大気分子数の屈折による補正度。

表 2.8 大気モデル：(注) (x) は  $10^x$  を略したもの

高度(km)	気圧(mb)	気温(°C)	大気分子密度( $\text{cm}^{-3}$ )	$\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\text{CO}_2$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\text{O}_3$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\text{N}_2\text{O}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\text{CH}_4$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\text{O}_2$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
0	1.013 (+3)	288.2	2.547 (+19)	1.92 (+17)	8.20 (+15)	1.0 (+12)	6.88 (+12)	4.8 (+12)	3.8 (+13)	5.335 (+18)
1	8.988 (+2)	281.7	2.311 (+19)	1.37 (+17)	7.44 (+15)	8.4 (+11)	6.24 (+12)	3.0 (+12)	3.5 (+13)	4.841 (+18)
2	7.950 (+2)	275.2	2.093 (+19)	9.56 (+16)	6.74 (+15)	6.8 (+11)	5.65 (+12)	2.7 (+12)	3.1 (+13)	4.384 (+18)
3	7.012 (+2)	268.7	1.891 (+19)	6.25 (+16)	6.09 (+15)	6.3 (+11)	5.11 (+12)	2.5 (+12)	2.8 (+13)	3.961 (+18)
4	6.166 (+2)	262.2	1.704 (+19)	3.47 (+16)	5.49 (+15)	5.8 (+11)	4.60 (+12)	2.2 (+12)	2.6 (+13)	3.569 (+18)
5	5.405 (+2)	255.7	1.531 (+19)	2.24 (+16)	4.93 (+15)	5.8 (+11)	4.13 (+12)	2.0 (+12)	2.3 (+13)	3.207 (+18)
6	4.722 (+2)	249.2	1.373 (+19)	1.22 (+16)	4.42 (+15)	5.7 (+11)	3.71 (+12)	1.8 (+12)	2.1 (+13)	2.876 (+18)
7	4.111 (+2)	242.7	1.227 (+19)	7.59 (+15)	3.95 (+15)	6.1 (+11)	3.31 (+12)	1.6 (+12)	1.8 (+13)	2.570 (+18)
8	3.565 (+2)	236.2	1.093 (+19)	3.79 (+15)	3.52 (+15)	6.5 (+11)	2.95 (+12)	1.4 (+12)	1.6 (+13)	2.290 (+18)
9	3.080 (+2)	229.7	9.711 (+18)	2.03 (+15)	3.13 (+15)	8.9 (+11)	2.62 (+12)	1.3 (+12)	1.5 (+13)	2.034 (+18)
10	2.650 (+2)	223.3	8.598 (+18)	5.97 (+14)	2.77 (+15)	1.13 (+12)	2.32 (+12)	1.1 (+12)	1.3 (+13)	1.801 (+18)
11	2.270 (+2)	216.8	7.585 (+18)	3.33 (+14)	2.43 (+15)	1.58 (+12)	1.99 (+12)	3.0 (+11)	1.1 (+13)	1.589 (+18)
12	1.940 (+2)	216.7	6.486 (+18)	1.18 (+14)	2.08 (+15)	2.02 (+12)	1.67 (+12)	2.6 (+11)	9.5 (+12)	1.359 (+18)
13	1.658 (+2)	216.7	5.543 (+18)	6.5 (+13)	1.78 (+15)	2.19 (+12)	1.39 (+12)	2.2 (+11)	8.0 (+12)	1.161 (+18)
14	1.417 (+2)	216.7	4.738 (+18)	2.5 (+13)	1.52 (+15)	2.35 (+12)	1.04 (+12)	1.9 (+11)	6.7 (+12)	9.925 (+17)
15	1.211 (+2)	216.7	4.049 (+18)	2.1 (+13)	1.30 (+15)	2.65 (+12)	7.7 (+11)	1.6 (+11)	5.7 (+12)	8.482 (+17)
20	5.529 (+1)	216.7	1.849 (+18)	1.3 (+13)	5.94 (+14)	4.77 (+12)	1.7 (+11)	7.4 (+10)	2.4 (+12)	3.873 (+17)
25	2.549 (+1)	221.6	8.334 (+17)	2.0 (+13)	2.68 (+14)	4.29 (+12)	6.2 (+10)	3.5 (+10)	9.2 (+11)	1.746 (+17)
30	1.197 (+1)	226.5	3.828 (+17)	1.1 (+13)	1.23 (+14)	2.52 (+12)	2.2 (+10)	1.7 (+10)	3.4 (+11)	8.019 (+16)
35	5.746 ( 0 )	236.5	1.760 (+17)	4.4 (+12)	5.65 (+13)	1.40 (+12)	6.8 (+9)	8.1 (+9)	1.3 (+11)	3.687 (+16)
40	2.871 ( 0 )	250.4	8.308 (+16)	1.6 (+12)	2.67 (+13)	6.07 (+11)	1.7 (+9)	4.0 (+9)	5.0 (+10)	1.740 (+16)
50	7.978 (- 1)	270.7	2.135 (+16)	2.6 (+11)	6.85 (+12)	6.64 (+10)	0	1.1 (+9)	5.3 (+9)	4.472 (+15)
60	2.196 (- 1)	247.0	6.439 (+15)	3.9 (+10)	2.07 (+12)	7.33 (+9)	0	3.6 (+8)	0	1.349 (+15)
70	5.221 (- 2)	219.6	1.722 (+15)	3.9 (+9)	5.53 (+11)	5.4 (+8)	0	1.0 (+8)	0	3.607 (+14)
80	1.052 (- 2)	198.6	3.838 (+14)	4 (+8)	1.23 (+11)	4.0 (+7)	0	2.3 (+7)	0	8.040 (+13)
100	3.201 (- 4)	195.1	1.189 (+13)	0	3.82 (+9)	7.0 (+6)	0	7.1 (+5)	0	2.491 (+12)
9999.	0	199.0	0	0	0	0	0	0	0	0

表 2.9 高度 7.8 km から  $\theta$  方向を見た時の大気成分分布による有効気圧 ( $p_e$ ) および有効気温 ( $T_e$ )

太陽天頂角 $\theta_e$ (°)	H <sub>2</sub> O		O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>	
	$p_e$ (mb)	$T_e$ (°K)	$p_e$ (mb)	$T_e$ (°K)	$p_e$ (mb)	$T_e$ (°K)
89.2	312	231	223	224	81.4	222
90.0	325	232	248	226	90.7	222
90.4	335	234	262	227	94.6	222
90.6	346	235	275	228	98.2	223
91.0	361	237	295	231	104	223

N <sub>2</sub> O		CO		CH <sub>4</sub>	
$p_e$ (mb)	$T_e$ (°K)	$p_e$ (mb)	$T_e$ (°K)	$p_e$ (mb)	$T_e$ (°K)
248	224	268	227	230	224
269	226	288	229	253	226
281	228	300	230	267	227
293	229	312	231	279	229
312	231	329	233	299	231

2.4.2 Line by Line 計算

大気中気体分子の吸収線についてのデータは、磁気テープに編集されたものが利用できる。McClatchey et al. (1973)は、7気体成分、すなわち H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> について波長 1 $\mu$ m から遠赤外の間100,000本以上の遷移線について、共鳴中心波数  $\nu_0$  (cm<sup>-1</sup>)、吸収線強度  $S$  (cm<sup>-1</sup>/molecule-cm<sup>-2</sup>: 296°K)、Lorentz 半値幅  $\alpha_0$  (cm<sup>-1</sup>·atm: 296°K)、遷移準位のうち低い方のエネルギー  $E''$  (cm<sup>-1</sup>) の4つの基本的パラメータをデータとして編集した磁気テープを作っている。我々は、このテープを利用した。

吸収線の形は、一般的には、Lorentz 型と Doppler 型を結合した Voigt 型が望ましいが、我々の観測高度では、Lorentz 型で近似しても結果を大きく変えない。図2.23 に、地上 0 km での Lorentz 半値幅 (LHW) を1とした時の各気体成分の Lorentz半値幅と Doppler 半値幅 (DHW) の高度による変化を示した。但し、H<sub>2</sub>O は 900cm<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> は 2300cm<sup>-1</sup>, O<sub>3</sub> は1000cm<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>O は 2570cm<sup>-1</sup>, CO は 2300cm<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub> は 6000cm<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> は 6300cm<sup>-1</sup> 付近で考えたものを示している。このように Lorentz 型を仮定すると吸収係数は、

$$K(\nu) = \frac{S\gamma_L}{\pi \{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2\}} \dots\dots\dots (2 \cdot 11)$$

で表わされ

$$S = \int K(\nu) d\nu, \gamma_L = \gamma_{L0} P$$

である。線強度は、Boltzman 係数と分配関数を通して温度  $T$  (°K) に依存している。すなわち、

$$S(T) = \frac{S(T_s) Q_v(T_s) Q_r(T_s)}{Q_v(T) Q_r(T)} \exp \left\{ \frac{1.439 E''(T-T_s)}{TT_s} \right\} \dots \dots \dots (2 \cdot 12)$$

で計算される。ここで  $Q_v(T)$ 、 $Q_r(T)$  は、気温  $T$  での振動および回転の分配関係 (状態和) である (Herzberg, 1945)。回転分配関数比  $Q_r(T)/Q_r(T_s)$  は  $(T/T_s)^j$  で与えられる。  $j$  および  $Q_v(T)$  は McClatchey et al, (1973) 中の Table 2 で与えられている。なお  $T_s = 296^\circ\text{K}$  である。  $\text{H}_2\text{O}$  や低い  $J$  での遷移の場合に問題があることも指摘されているが、半値幅  $\gamma_{L0}$  の温度依存性は、  $\gamma_{L0}(T)/\gamma_{L0}(T_s) = (T/T_s)^{-0.5}$  として計算する。

以上のような方法で合成した大気中での透過スペクトルを 図2.24 および 図2.25 に示す。 図2.24 の(1)と(2)は、それぞれ 図2.13 の(b)と(c)に対応した条件で計算したものである。 図2.25 は 図2.17 に対応している。用いた大気モデル (表2.8) は、主に U. S. Standard Atmosphere, 1976を参考にし、  $\text{O}_3$  の 80km 以上の分布は、J. Heicklen (1976)、  $\text{N}_2\text{O}$  は一次元光化学拡散モデル (第5章) の結果、  $\text{CO}$  は Ehhalt et al. (1975) および Shimazaki and Cadle (1973) を参考にした。なお、  $\text{H}_2\text{O}$  continuum とエーロゾルの影響について、LOWTRAN 5 で計算した例を 図2.26 に示す。これらの影響は0.5%以下で無視できるものとした。

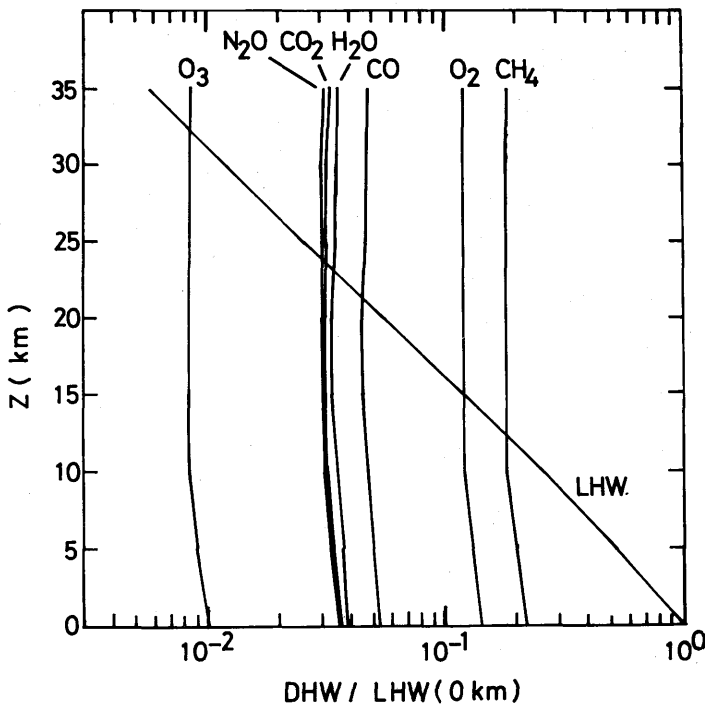


図 2.23 地上(0 km)の Lorentz 半値幅に対する各大気成分の Doppler 半値幅 (DHW) および Lorentz 半値幅 (LHW) の高度変化。

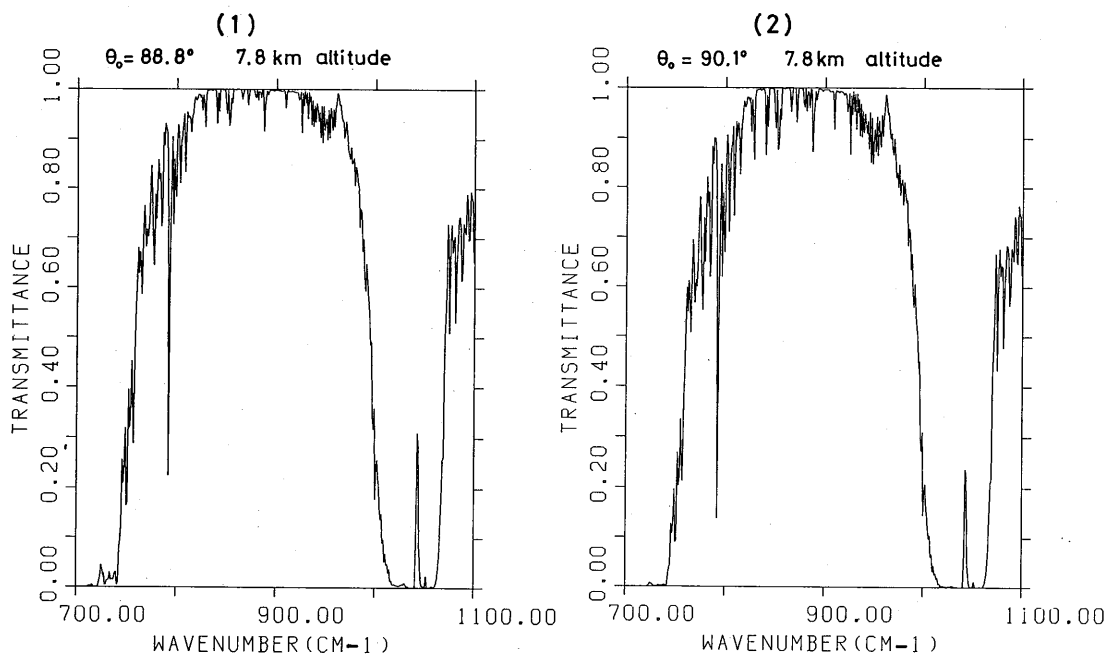


図 2.24 合成スペクトル例(1)

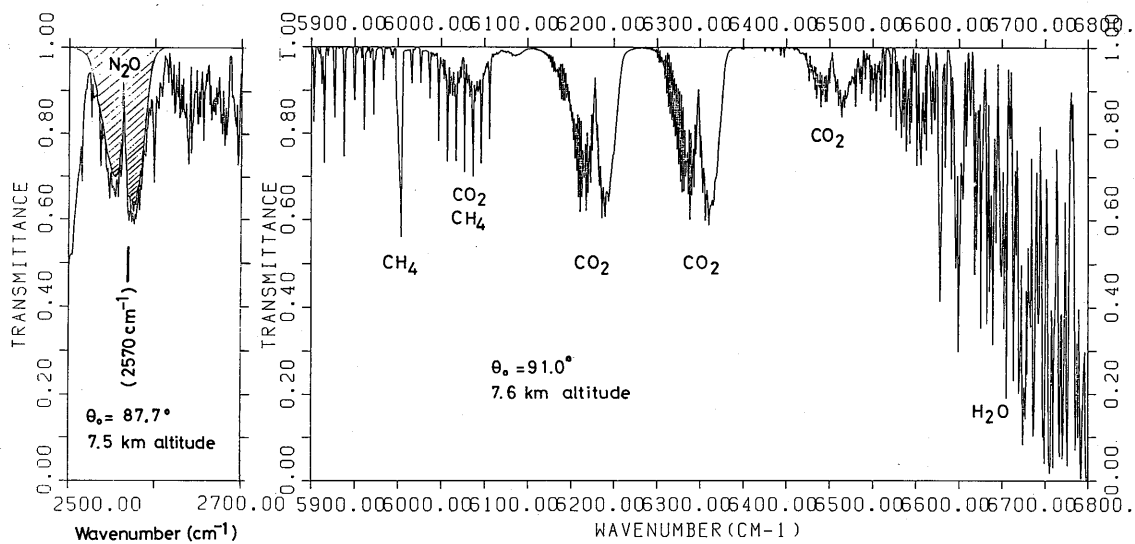


図 2.25 合成スペクトル例(2)；斜線部(N<sub>2</sub>O)はN<sub>2</sub>O吸収のみの効果を示す。



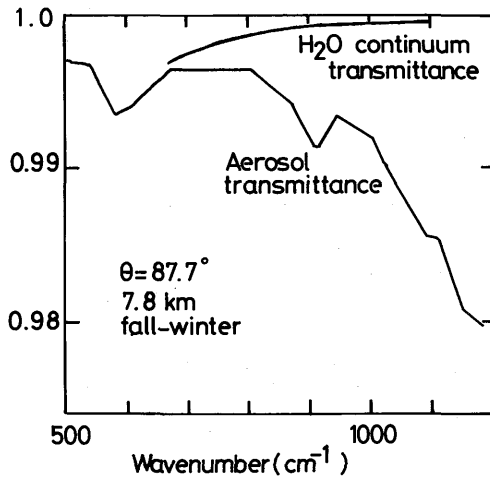


図 2.26 H<sub>2</sub>O Continuum とエアロゾルによる透過率の変化。

### 2.5 解析方法

較正された測定スペクトルから大気微量成分の量を求めるためには、(1)測定スペクトル中の太陽光スペクトル分の計算、すなわち  $B(\nu)$  ((2.4) 式) の除去、(2)吸収帯中心での透過率の算出、(3)測定対象以外の物質による透過率への影響の除去、(4)測定対象物質質量への変換の過程を必要とする。以下(2)~(4)について述べる。

基準線の引き方；測定スペクトル (図2.13 参照) の中で地球大気外での太陽スペクトルの線 (透過率  $T=1.0$  の線) がどこにあるか図からは直接は分からない。そこで 図2.27 を参考にして測定対象吸収帯 ( $\nu_0$ ) での透過率を求める。太陽放射を完全黒体と見なすと 図2.15 のようになる。 $T=1.0$  の場合  $821\text{cm}^{-1}$  で太陽放射 (相対値) は、 $0.492$ 、 $891\text{cm}^{-1}$  で  $0.575$ 、 $961\text{cm}^{-1}$  で  $0.663$  となり、 $821\text{cm}^{-1}$  と  $961\text{cm}^{-1}$  を直線で近似すると中心 ( $891\text{cm}^{-1}$ ) でのずれは  $0.4\%$  にすぎない。従って  $T=\text{const.}$  の線は、すべて直線から成っていると考える (図2.27 の破線)。

今、測定対象物質の吸収バンドの存在しない波数  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  での透過率を、それぞれ  $T_1$ 、 $T_2$  とし、スペクトル図上の零レベルからの縦軸の長さを、それぞれ  $l_1$ 、 $l_2$  とすれば、この2点を結ぶ直線 (1)を表わす式は

$$l_i = (a\nu_i + b) T_i \quad \dots\dots (2 \cdot 13)$$

となる。ここで  $a$ 、 $b$  は定数で、 $l_i$  は波数  $\nu_i$  での縦軸の長さで、 $T_i$  は  $l_i$  の表わす透過率である。(2.13) 式は、波数  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  で

$$\begin{cases} l_1 = (a\nu_1 + b) T_1 \\ l_2 = (a\nu_2 + b) T_2 \end{cases}$$

であり、これを解くと

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{l_2/T_2 - l_1/T_1}{\nu_2 - \nu_1} \\ b &= \frac{(l_1/T_1)\nu_2 - (l_2/T_2)\nu_1}{\nu_2 - \nu_1} \end{aligned} \right\} \dots\dots (2 \cdot 14)$$

が求まる。ここで (2.14) 式右辺は既知量であり  $a$ 、 $b$  が求められる。

透過率を求めるべき波数  $\nu_0$  で (2.13) 式は

$$l_0 = (a\nu_0 + b) T_0 \dots\dots (2 \cdot 15)$$

であり、一方、求める透過率  $T$  は

$$T = T_0 l / l_0 \dots\dots (2 \cdot 16)$$

で表わされる。ここで  $l$  は吸収帯の図上での縦軸の長さである。(2.15) と (2.16) 式から

$$T = l / (a\nu_0 + b) \dots\dots (2 \cdot 17)$$

が求まる。従って、波数  $\nu_0$  での図上の縦軸の長さ  $l$  が分れば、その透過率  $T$  が計算される。

波数  $\nu_0$  で測定対象以外の物質による透過率が  $T_a$  であったとすれば、対象物質による透過率は  $T' = T / T_a$  で補正されなければならない。 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_a$  は、前節で述べた理論的計算の結果を用いる。

Statistical Spectral Band Model：微量成分による吸収の結果の大気透過率  $T'$  から、その物質量を求めるために Statistical Spectral Band Model を用いる (Goody, 1964)。

一般に random に分布している吸収線の集まりに対して、一定区間 (中心の波数  $\nu$ ) の平均透過率は、

$$\bar{T} = \exp(-\bar{W}/d) \dots\dots (2 \cdot 18)$$

で与えられる。ここで  $d$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) は吸収線間隔の平均値、 $\bar{W}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) は各吸収線を完全吸収で表わした時の等価幅の平均値で、

$$\bar{W} = \int_0^\infty \int_0^\infty P(S) \{1 - \exp(-k(\nu')a)\} ds d\nu' \dots\dots (2 \cdot 19)$$

で表わされる。ここで  $P(S)$  は線強度が、

$S$  と  $S+dS$  の間にある確率、 $a$  は吸収物質質量、 $k(\nu')$  は吸収係数である。

$k(\nu')$  は Lorentz 型が仮定できるので (2.11) 式を用いる (2.4.2節参照)。 $P(S)$  は、指数分布を仮定して

$$P(S) = \frac{1}{\bar{S}} \exp(-S/\bar{S})$$

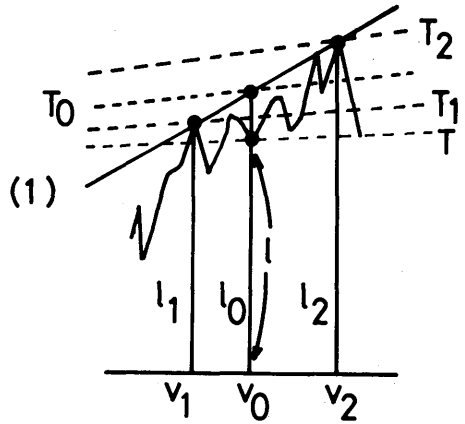


図 2.27 透過率の求め方

とおく。ここで $\bar{S}$ は線強度の $S$ の平均値である。

(2.19) 式を計算し (2.18) 式に代入すると、

$$\bar{T} = \exp\left(-\frac{\bar{S}a}{d} / \sqrt{1 + \frac{\bar{S}a}{\pi\gamma_L}}\right) \dots\dots\dots (2 \cdot 20)$$

となる。

(2.20) 式には、 $\bar{S}$ 、 $d$ 、 $\gamma_L$  という未知のパラメータがあるが、室内実験との対応から (2.20) 式が計算できるようにパラメータの変換を行なう。まず、 $\bar{S}$ 、 $\gamma_L$  のかわりに、単位圧力での平均線強度  $S_0$  ( $\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$ )、同じく平均半値幅  $\gamma_{L0}$  ( $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) を使う。すなわち

$$S_0 = \bar{S}a / pl, \quad \gamma_{L0} = \gamma_L / p$$

とする。ここで  $l$  は吸収気体の光路長である。さらに2つの基本的パラメータ、 $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) と  $\beta^0$  ( $\text{atm}^{-1}$ ) として

$$\alpha = S_0 / 2\pi\gamma_{L0} \quad \dots\dots\dots (2 \cdot 21)$$

$$\beta^0 = 2\pi\gamma_{L0} / d \quad \dots\dots\dots (2 \cdot 22)$$

を定義し、(2.20) 式を表わすと

$$\bar{T}(\nu) = \exp\left\{-\frac{\alpha(\nu)\beta^0(\nu)pl}{[1+2\alpha(\nu)l]^{1/2}}\right\} \dots\dots\dots (2 \cdot 23)$$

となる。但し、 $\bar{T}$ 、 $\alpha$ 、 $\beta^0$  は区間を適当にきめて、ずらすことにより波数  $\nu$  の関数になるので  $\bar{T}(\nu)$ 、 $\alpha(\nu)$ 、 $\beta^0(\nu)$  と表わした。

$\alpha(\nu)$  および  $\beta^0(\nu)$  は室内実験から求められる。従って透過率  $\bar{T}(\nu)$  が測定されれば、標準状態 ( $p=1\text{atm}$ ) での気体柱の長さ  $l$  (cm) が求まり、気体分子数も計算することができる。

解析にあたっては、 $\text{CFCl}_3$  は Goldman et al. (1976a) の実験値

$$\alpha(847\text{cm}^{-1}) = 1.71 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$$

$$\beta^0(847\text{cm}^{-1}) = 6.17 \times 10^3 \text{atm}^{-1}$$

を用いた。 $\text{HNO}_3$  については、Goldman et al. (1971) の実験値

$$\alpha(897.5\text{cm}^{-1}) = 1.152 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$$

$$\beta^0(897.5\text{cm}^{-1}) = 1.063 \times 10^3 \text{atm}^{-1}$$

を用いた。 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  については、文献中に  $\alpha(\nu)$ 、 $\beta^0(\nu)$  が見当らなかつたが、 $S_0(\nu)/d(\nu)$  は求められる。吸収は、まだ弱く、 $2\alpha(\nu)l \ll 1$  なので (2.21)、(2.22) を用いて

$$\bar{T}(\nu) \cong \exp\left\{-\frac{S_0(\nu)}{d(\nu)}pl\right\} \dots\dots\dots (2 \cdot 24)$$

と書き換えて計算した。 $S_0(\nu)/d(\nu)$  は、Goldman et al. (1976b) より

$$S_0/d(923\text{cm}^{-1}) = 5.2 \times 10 \text{atm}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

を用いた。なお Goldman et al. (1976b) の Fig.2 と Fig.4 より読み取った数値から見積もると、

$$\alpha (923\text{cm}^{-1}) \sim 2.55 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$$

$$\beta^{\circ} (923\text{cm}^{-1}) \sim 2.04 \times 10^3 \text{atm}^{-1}$$

が求まる。一方、太陽光観測では、 $\bar{T} (923\text{cm}^{-1}) \sim 0.82$ 程度であり、 $l \sim 0.004\text{cm}$  となり、(2.24) 式の近似が成立することが確認される。

Synthetic Spectrum：微量成分による大気透過率から、その物質量を求める方法としては、前述の Statistical Spectral Band Model を用いる方法のほかに Synthetic Spectrum と実測スペクトルとを比較し、それらの best fit から物質量をきめる方法がある。前者では吸収線の重なりが大きく、一本毎の線が分離されていないスペクトルの場合に有効であるが、吸収線が分離されている場合や、吸収線が重なっていても、一本毎の線についての十分な情報が分かっている場合には後者の方法が適用される。

大気中の成分については、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$  の各吸収線パラメータが、McClatchey et al. (1973) の編集したテープに収められていて利用することができる。

解析では、 $\text{N}_2\text{O}$  の  $2570\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{CH}_4$  の  $6004\text{cm}^{-1}$  において best fit を求めた。

測定値の精度について：測定されたスペクトルの S/N 比は10程度であるが、得られる混合比に対する誤差を Statistical Spectral Model の場合について求めてみる。体積混合比  $r$  は

$$r = Al / (22.4 \times 10^3 \int_{H_0}^{\infty} n(h) dh)$$

と与えられる。ここで、 $A$  は Avogadro 数、 $l$  は微量成分の標準状態での気柱長 (cm)、 $H_0$  は考えている大気の下層の高度、 $n(h)$  は高度  $h$  の大気分子数密度を表わす。吸収が少ない場合には(2.24) 式の近似が成り立つので、

$$l \cong \frac{\ln(1/T')}{\alpha \beta^{\circ}}$$

となり、従って

$$r = k \ln(1/T')$$

である。ここで  $k$  は、観測条件と吸収帯により決まる定数である。従って誤差  $\Delta r$  は

$$\Delta r = -k \frac{\Delta T'}{T'}$$

で表わされ、

$$\Delta r / r = (\Delta T' / T') / \ln(1/T')$$

となる。

図2.14(c)の場合に、 $\text{CFCl}_3$  について求めてみると  $k = 6.11 \times 10^{-10}$ 、 $T' = 0.738$ 、 $\Delta T' = \pm 0.05$  より  $r = 186\text{pptv}$ 、 $\Delta r = \pm 42\text{pptv}$ 、 $\Delta r / r = \pm 0.23$  となる。 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  では  $k = 1.25 \times 10^{-9}$ 、 $T' = 0.815$ 、

$\Delta T' = \pm 0.05$ として、 $r = 256 \text{ pptv}$ 、 $\Delta r = \pm 72 \text{ pptv}$ 、 $\text{HNO}_3$ では、 $k = 7.29 \times 10^{-8}$ 、 $T' = 0.913$ 、 $\Delta T' = 0.05$ として、 $r = 6.64 \text{ ppbv}$ 、 $\Delta r' = \pm 3.99 \text{ ppbv}$ である。

## 2.6 結 果

以上述べてきた装置による観測結果から、大気透過率として求めたものを、図2.28~2.31に示す。図はそれぞれ、 $847 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CFCl}_3$ )、 $923 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ )、 $897 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HNO}_3$ )、 $2570 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2\text{O}$ )における大気透過率の太陽天頂角  $\theta_0$  に対する変化を示して、いずれも  $\theta_0$  が大きくなるにつれ減少しているのが明瞭である。 $\text{CFCl}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ については、1981年1月9日、 $\text{N}_2\text{O}$ については、同1月8日に測定したものである。

この透過率から得られた  $\text{CFCl}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$  の大気中濃度を表2.10に示す。すなわち、高度 7.8km から太陽赤外吸光法によって測定した結果は、大気中混合比が一定と仮定すると、 $\text{CFCl}_3$  が  $183 \text{ pptv}$  (標準偏差  $16 \text{ pptv}$ )、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  が  $280 \text{ pptv}$  (同  $16 \text{ pptv}$ ) となり、第1章で報告した対流圏上部から成層圏下部で採集した大気的气相色谱グラフ分析値と近い値が得られた。 $\text{HNO}_3$ については、高度 18-28km にのみ混合比が一定で存在していると仮定すると  $9.06 \text{ ppbv}$  (標準偏差  $1.83 \text{ ppbv}$ ) という値が得られた。これは Murcray et al. (1973) や Lazrus and Gandrud (1974) の観測した値に比べると大きい値となるが、第5章に示した  $\text{HNO}_3$  の理論的計算値とはよく合っている。

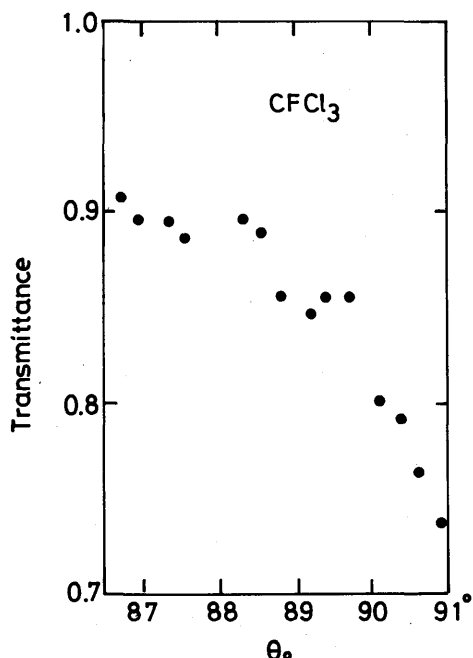


図 2.28  $847 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CFCl}_3$ ) 透過率の  $\theta_0$  に対する変化(1981年1月9日)。

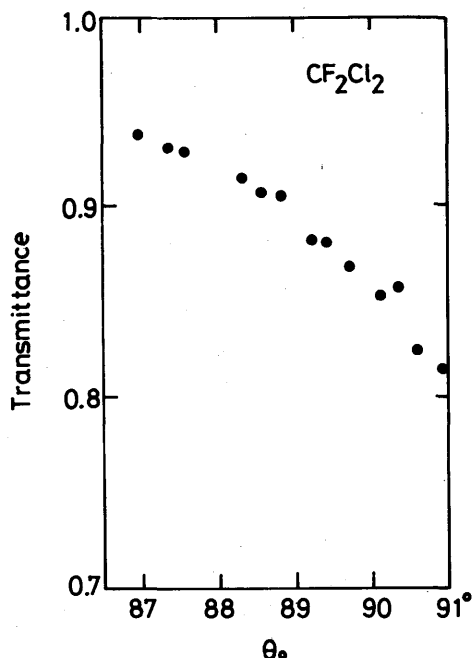


図 2.29  $923 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) 透過率変化(1981年1月9日)。

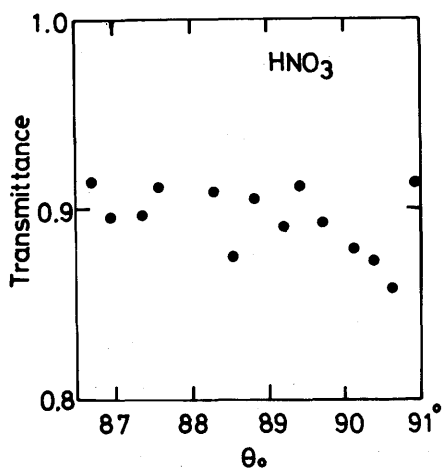


図 2.30 897 cm<sup>-1</sup> (HNO<sub>3</sub>) 透過率変化 (1981年1月9日)。

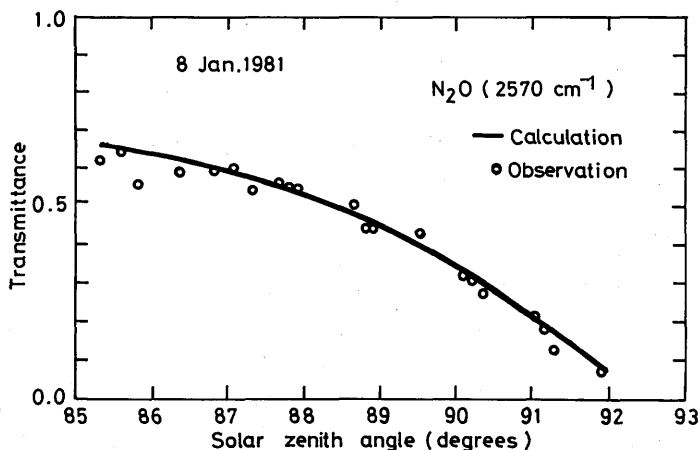


図 2.31 2570 cm<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub>O) の透過率変化(観測とモデル計算)。

表 2.10 赤外吸光法によって得られた微量成分濃度

Date	Time (JST)	Constituent	Volume mix. ratio	No. of sample
9 Jan. 1981	16:25 ~ 16:48	CFCℓ <sub>3</sub> (847 cm <sup>-1</sup> )	183 ± 16 ppt	10
		CF <sub>2</sub> Cℓ <sub>2</sub> (923 cm <sup>-1</sup> )	280 ± 16 ppt	14
		HNO <sub>3</sub> (897 cm <sup>-1</sup> )	9.06 ± 1.83 ppb	15
8 Jan. 1981	16:18 ~ 16:53	N <sub>2</sub> O (2570 cm <sup>-1</sup> )	~ 310 ppb	21
		CH <sub>4</sub> (6004 cm <sup>-1</sup> )	~ 1.5 ppm	1

## 2.7 むすび

このように赤外吸収法による微量成分の測定法は、一応確立できたといえる。しかし、まだ問題点もあり、特に測定スペクトルの雑音レベルが高く、S/N比が10程度である点が解析にあたって困難な作業をもたらすことになる。これは、ノイズ部分に細かい吸収線構造が重なっている場合が多く分離が難しく、また、単純に“ならず”こともできないからである。従って、今後は検出器と増幅回路を含む信号系を中心としたS/N比向上が望まれる。すなわち、光量をもっと増加させ、検出器からのノイズの増幅を抑える必要がある。データ処理系についても、コアメモリを始めとしてトラブルの原因となる箇所も多く、しかもその場合致命的な場合が多く、従って安定かつ小型で消費電力の少ないものが望まれる。

レーザー光源が気圧の低い(300~400mb)所で何度か故障したが、これは放電防止対策によって解決した。

太陽吸光法による微量成分の測定は、サンプリング法(第1章)に比べて、高度分解能が悪い、晴天を必要とする、水蒸気の影響があるなどの欠点がある。しかし、観測点以上の高度の全量が分かる、年間を通して晴天であれば可能である、同時に多くの成分が測定できる、サンプリングで測定していないものも測定できるという特徴もあり、サンプリング法と相補の関係にある。また、半ばルーチ的に観測することも、より分解能を落して小型で安価な装置により可能であると考えられる。その場合にも、水蒸気の影響の計算とその除去は課題のひとつである。

### 謝 辞

装置調整で日本インダストリアル㈱の、また航空機観測で昭和航空㈱の協力を得たことを記し感謝します。またLOWTRAN 5の使用にあたり、高層物理研究部主任研究官浅野正二氏から便宜を頂いたことを感謝します。

### References

- Bell, R. J., 1972 : Introductory Fourier Transform Spectroscopy, Academic Press, New York, 382p.
- Ehhalt, D. H., Heidt, L. E., Lueb, R. H., and Martell, E. A., 1975 : Concentrations of CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>O in the Upper Stratosphere, J. Atm. Sci., 32, 163-169.
- Fitzmaurice, J. A., 1964 : Simplification of Chapman Function for Amospheric Attention, Appl. Optics, 3, 640.
- Goldman, A., Kyle, T. G., and Bonomo, F. S., 1971 : Statistical Band Model Parameters and Integrated Intensities for the 5.9- $\mu$ , 7.5- $\mu$ , and 11.3- $\mu$  Bands of HNO<sub>3</sub> Vapor, Appl. Optics, 10, 65-73.
- Goldman, A., Bonomo, F. S., and Murcay, D. G., 1976a : Statistical band model analysis and integrated intensity for the 11.8- $\mu$  band of CFCl<sub>3</sub>, Appl. Optics, 15, 2305-2307.
- Goldman, A., Bonomo, F. S., and Murcay, D. G., 1976b : Statistical-Band-Model Analysis and Integrated Intensity for the 10.8 $\mu$ m Band of CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Geophys. Res. Letters, 3, 309-312.
- Goody, R. M., 1964 : Atmospheric Radiation-I, Theoretical Basis, Clarendon Press, Oxford, p122.
- Green, A. E. S. and Griggs, M., 1963 : Infrared Transmission through the Atmosphere, Appl. Optics, 2, 561-570.
- Heicklen, J., 1976 : Atmospheric Chemistry, Academic Press, New York, 406p.
- Herzberg, G., 1945 : Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman

- Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 632p.
- Lazrus, A. L. and Gandrud, B. W., 1974 : Progress Report on Distribution of Stratospheric Nitric Acid, Proceedings of the 3rd Conference on CIAP, U. S. Dep. Transp., Washington, D. C., 161-167.
- McClatchey, R. A. et al., 1973 : AFCRL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation, AFCRL-TR-73-0096, Air Force Cambridge Research Laboratories (present name : Air Force Geophysics Laboratory), Hanscom Air Force Base, Massachusetts, 78p.
- Murcray, D. G. et al., 1973 : Nitric Acid Distribution in the Stratosphere, J. Geophys. Res., **78**, 7033-7038.
- Selby, J. E. A. and McClatchey, R. A., 1975 : Atmospheric Transmittance from 0.25 to 28.5  $\mu\text{m}$  : Computer Code LOWTRAN 3, AFCRL-TR-75-0025, 109p.
- Shimazaki, T. and Cadle, R. D., 1973 : Theoretical Model of Vertical Distributions of CO and CH<sub>4</sub> in the Mesosphere and Upper Stratosphere, J. Geophys. Res., **78**, 5352-5361.
- U. S. Committee on Extension to the Standard Atmosphere(COESA), 1976 : U. S. Standard Atmosphere, 1976, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 227p.