

中赤外レーザーによる軽元素同位体分析機器開発

山中 千博¹, 時田 茂樹², 橋爪 光³, 村山 純平¹, 新述 隆太¹

¹大阪大学大学院 理学研究科, ²大阪大学レーザー科学研究所, ³茨城大学 理学部

INTRODUCTION

長らく月は無水の岩石天体だと考えられてきたが、Saal et al. (2008)^[1]をはじめに、月岩石の一部の鉱物やガラスの中に水が発見され^[2]、月マントル中に、存在した内部水であると推測されている。また、リモートセンシング技術の発達により、月極域表面近傍には微量の水が存在する (0.5%~20% 推測値) ことが示唆されている^{[3][4]}。しかし正確な水の存在する位置や量は定かではなく、月面その場観測が期待されている。これは、微量水のサンプルリターンでは、多量にある地球水による汚染が回避できないからであり、さらには月面における水の起源や存在時間を知るためには水の同位体測定が望ましい。

宇宙機搭載可能な装置として、レーザー同位体分析法は、軽量に構成されるので有利である。これは同位体分子ごとによって吸収波長がわずかに異なることを利用し、測定物質の数密度決定や同位体分析を行う手法であり、既に地上では半導体レーザーを用いた光学分析計が微量水分計測用や同位体測定用として広く普及している。本研究では、惑星科学的に意味ある精度を保ちつつ、宇宙機搭載用の軽量かつ堅牢な同位体分析装置を実用化することを目的としている。安定な水素同位体は D と H の 2 種類で、蒸発時などで質量同位体分別効果が大きいことが特徴である。そのため測定では大まかに 10% 程度の精度があれば、彗星起源 (D rich) なのか地球的还是か、あるいは太陽風 (H rich) の影響が大きいかを知ることができる。より詳細には、酸素同位体 ¹⁶O と ¹⁷O、¹⁸O を用いて、それぞれの δ 値(標準海水からの偏差)をとることで、質量分別作用と太陽系における起源の違いを区別することができる。す

なわち、彗星起源を区別するためには 10‰、コンドライト隕石の起源を区別するためには 1‰の精度が要求される。

本年度は、2.7 μ m 帯の TDLAS(Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer)について、水素同位体、酸素同位体の測定精度の検証を行った。また同位体を一度測定すると、セル内に吸着残留した同位体による影響が次回の測定に発現する (memory 効果と呼ぶ) ため、その影響の調査を行った。

EXPERIMENTS

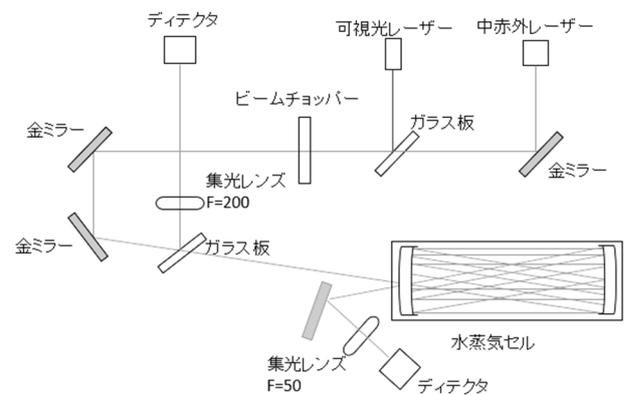


Fig.1 Configuration of TDLAS (2.7 μ m). Herriott Type mirrors with focal length of 0.2m were set for a vapor cell of 300 mm in length and at 70 mm in diameter. Typical pressure in vapor cell was set to 2000 Pa. Optical signals were detected with lock-in amplifiers at 200Hz.

実験配置図を Figure.1 に示す。レーザーは DFB-260290 (Nanoplus 社) を用い、温度制御で 2729.5 nm ~2734.5 nm を掃引する。水蒸気セル(容積 1350 cm³) には、試料投入用の inlet が設けてあり、一度に水 50 μ リットルをセルに封入することができる。レーザーは、チョッパーによる振幅変調および直接変調による周波数変調が可能であるが、以下の実験

ではすべて振幅変調 (200Hz) で位相検波計測を実施した。入射光とセルを通過した出射光についてその比をとり、吸光度とした。すなわち、

$$-\ln\left(\frac{I_{out}}{I_{in}}\right) = \sigma(\lambda)nL$$

ここで、 I_{out} : 出射光, I_{in} : 入射光, $\sigma(\lambda)$: 波長 λ における吸収断面積, n : 同位体数密度, L : 光路長. なお、今回の光路長は 240cm であった。

RESULTS

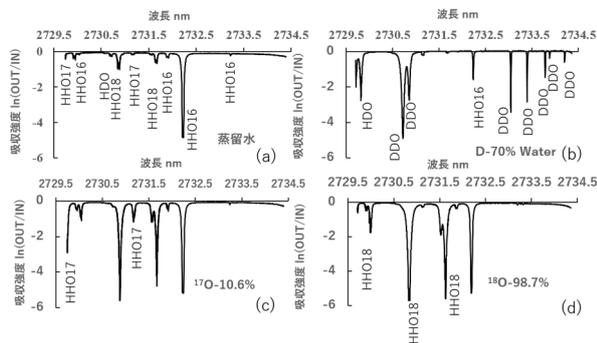


Fig. 2. Water isotope spectra for (a) distilled water, (b) D-70% (HDO42%), (c) ^{17}O enriched 10.6% and (d) ^{18}O enriched 98.7%. Temperature and pressure was set to 18°C and 2000 Pa, respectively.

蒸留水および同位体を濃縮した試料水に対する赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。得られたスペクトルを HITRAN データベースと比較しつつ、濃度に応じて増大するピークを識別した。蒸留水では弱く観察されない同位体ピークが、高濃度試料では観測されていることがわかる。

一般に光学測定では、吸収線ごとに飽和特性が異なり、高吸収域で濃度を決定する場合は、注意が必要であるが、用いるレーザーで各同位体分別能力があることは確認できた。ただし、今回使用する波長域、光路長で計測する限り、HDO の強い吸収は、2730.728nm でのみ観測でき、積分強度で計測する場合は隣接する HHO (2730.68 nm) とのピーク分離が必要である。しかしながら、ピーク位置で評価する場合は、HDO 濃度 8.4%までは濃度に対し、線形に増加する結果が得られた。一方、HH ^{18}O に対しては、2730.915 nm および 2731.718 nm の吸収で同様な濃度

に対する線形性が見られた。

一方、定量性については、2931.920 nm にある HH ^{16}O のピークを基準に、2731.143 nm の HH ^{17}O 、2731.675nm の HH ^{18}O の吸収線を用いて、研究室の蒸留水の標準海水(SMOW)からのずれを評価すると、 $\delta^{17,18}\text{O}_{\text{試料}} = \{(^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{試料}} / (^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}})\} - 1 \times 1000 = \text{‰ permil (千分率)}$ で表せ、およそ $\delta^{17}\text{O} \sim -1.30\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} \sim -15.5\text{‰}$ 程度の値が得られた。ただし、温度や圧力の変動に伴いバラツキが大きくなることも確認できた。

また濃度の異なる試料を連続測定する際に問題となるいわゆる「メモリー効果」を検証した。

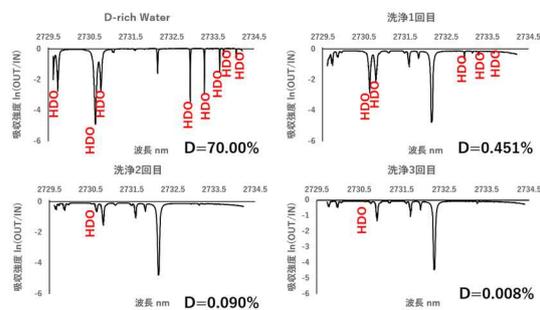


Fig.3. Investigation of memory effects for HDO lines.

D $_2$ O70%の試料を測定した後、蒸留水試料を繰り返し測定して、HDO の吸収線の変化を追跡した結果を Fig. 3. に示す。結果は、3回の蒸留水測定後に、吸収スペクトルが、蒸留水のものと同じになった。実際は、加熱した乾燥ヘリウムガスを通過させるなどして、光学セルを洗浄することを考えている。

ACKNOWLEDGEMENT(S)

本研究は科研費 16K13875、ILE 共同研究費、および JAXA イノベーションハブなどの支援を受けた。

REFERENCES

- [1] A. E. Saal et al. (2008), *Nature*, **454**, 192-195.
- [2] K. L. Robinson and G. J. Taylor, (2014), *Nature geoscience*, **7**, pp.401-408.
- [3] M. T. Zuber et al., (2012) *nature* **486**, 378-381.
- [4] J. Haruyama et al., (2008) *Science* **322**, 5903.