

Terahertz time-domain spectroscopy of gas molecule and temperature examination in flames

テラヘルツ時間領域分光法による燃焼中のガス分子と温度解析

雑誌会 2013 年前期

M2 中村 翔太

Abstract

I present absorption measurement of flames by THz-TDS. These papers are examined the absorption spectrum of the substance produced by the chemical reaction of combustion of ethylene or propane. In addition, the absorption spectrum of water vapors at high pressure and temperature in industrially.

Contents

1. Introduction
2. 火炎の分光学的計測 (従来技術・共通技術)
 - 2.1 火炎の構造と分光
 - 2.2 火炎の発光スペクトル
3. テラヘルツ時間領域分光法による燃焼現象の解析 (Far-infrared terahertz time-domain spectroscopy of flames)
 - 3.1 イントロダクション
 - 3.2 実験装置
 - 3.3 基本特性評価
 - 3.4 計測結果
 - 3.5 結論
4. 燃焼中の水の基底状態の回転吸収スペクトル (Observation of pure rotational absorption spectra in the ν_2 band of hot H₂O in flames)
 - 4.1 イントロダクション
 - 4.2 実験装置
 - 4.3 基本特性評価
 - 4.4 計測結果
 - 4.5 結論

5. テラヘルツ時間領域分光法による高圧燃焼化における解析(Terahertz time-domain spectroscopy of high-pressure flames)

5.1 実験装置

5.2 テラヘルツ帯における吸収バンド (計算)

5.3 計測結果

5.4 結論

6. 総括

7. リファレンス

1. イントロダクション

地球環境とエネルギー確保の両面から、燃焼は今、世界的に最も注目を集めている研究対象の一つである。燃焼から発生する NO_x やすすの問題が解決されているとは言えないところへ、CO₂ による地球温暖化問題が大きくなってきた。しかし、これらの大きなマイナス面があっても燃焼はエネルギー変換として重要な要素である。

燃焼の化学反応と、熱や流れが密接に絡み合っており、それぞれの空間位置における温度や化学種の分布を工業炉や内燃機関では作り出している。そして、NO_x やすすの生成は、このような局所的な温度、化学種、流れ場の分布に依存している。火炎の空間、時間位置における計測は最近ようやく実現的になってきた段階である。これにはレーザーの発展が大きく寄与している。レーザーのコヒーレンスにより波としての規則性が高く、時間的・空間的なコヒーレンスがランプ光源よりも大きく改善された。したがって燃焼現象、中でも火炎の計測に基づく解析が可能となり、初めてエネルギーを有効に変換・活用して、同時に大気汚染や地球温暖化などのマイナス面を回避できるかを検討することができるだろう。しかし、これらのレーザー分光は多くが赤外の波長帯にある。この波長帯での火炎の計測での問題点は1つが火炎と同じような波長帯にあることにより、火炎の熱ノイズを受ける可能性がある。2つ目の理由としては火炎燃焼中に発生するすすによる影響である。すすにより散乱や吸収の影響を受けやすい。この問題を解決するために注目されているのが THz 帯である。THz パルスは他の波長帯と比べて、火炎の熱ノイズの影響を受けず（電場検出器）すすの影響（散乱や吸収）を受けづらい。そのため、より工業的観点からの計測が可能である。

今回紹介する論文では、THz パルスを用いた火炎計測を紹介する。また、温かい水蒸気を用いて、高次基底状態 $v_2=1$ における吸収スペクトルを示す。最後の雑誌では、より工業的な観点から、高温高圧下における燃焼現象を THz パルスで計測したものを紹介する。

2. 火炎の分光学的計測 (従来技術・共通技術)

2.1 火炎の構造と分光学

火炎を用いた分光の歴史は近年、レーザーや分光学一般の技術的進歩の結果が現在、多彩な分光学の1つとして展開されている。燃焼系において、燃料・酸化剤ガスの流れ、化学反応、熱・反応生成物の移動などの現象が存在し、かつそれらが相互に関連し合っている。燃焼過程を明らかにするためには各現象を個別に解析し、それらの間の関係を理解する必要がある。代表的な分光学上の方法を表1に示す。火炎中の温度分布は、分子や原子

測定対象	測定原理	代表的な例
温度	基底電子状態の分子の振動、回転分布に熱平衡を仮定、準位分布を測定して温度を計算する	吸収分光法 ラマン散乱法 コヒーレント反ストークスラマン散乱法 (CARS) レーザー誘起蛍光法 (LIF)
	電子励起状態原子、分子の発光の準位依存性から、電子状態間で決まる温度や、電子励起状態の温度を求める。	発光分光法
	固体粒子からの発光スペクトル測定、固体の表面温度	発光スペクトル分布測定
	温度による密度変化を測定する	レーザー誘起レイリー散乱法
化学種濃度	化学種の吸収、散乱、発光等の強度測定により濃度を求める	吸収分光法 ラマン散乱法 CARS,LIF

表1 火炎の分光学的計測法

のエネルギー準位間の分布に基づいて決定される点で、分光学的な物質の一つである。熱平衡が仮定できる場合、いくつかのエネルギー準位にある適当な分子種の分布数を測定すれば温度を決定することができる。また、密度の温度依存性に基づき、レイリー散乱強度の変化や干渉縞の移動として密度変化を求めることから温度を間接的に決定することができる。蛍光法では原子、分子の共鳴遷移を利用して励起準位に励起し、それによって生じる自然放出光、蛍光を測定する。図1に最も単純な二準位系での励起・放出過程を示す。蛍光強度 I_{FL} は、吸収の飽和効果がない場合に

$$I_{FL} = \phi \left(\frac{A}{A+Q} \right) N_1 B \left(\frac{I_0}{c} \right) \quad (1)$$

で表される。ここで、 A, B はそれぞれアインシュタインの A 係数、 B 係数、 Q は無放射遷移速度定数、 I_0 は励起光強度、 N_1 は基底準位にある原子、分子の数密度、 ϕ は定数である。従って、 I_{FL} を測定すれば N_1 を求めることができる。蛍光法では、無放射遷移速度定数、あるいは量子収率 $A/(A+Q)$ が重要である。通常の大気圧火炎では、共存する気体分子との衝突が激しく起こり、衝突による無放射遷移の速度はきわめて大きい。

蛍光法は検出限界を決める雑音の要因は背景光である。火炎を対象とする場合には火炎発光が背景光となり、通常のランプ光源では蛍光、散乱光の観測はほとんど不可能であった。レーザー光源を使用することで初めて実用的な計測法となる。図2に蛍光法における分光法の概念図を示す。これらの方法では励起光に対して直角方向から信号光を検出する。

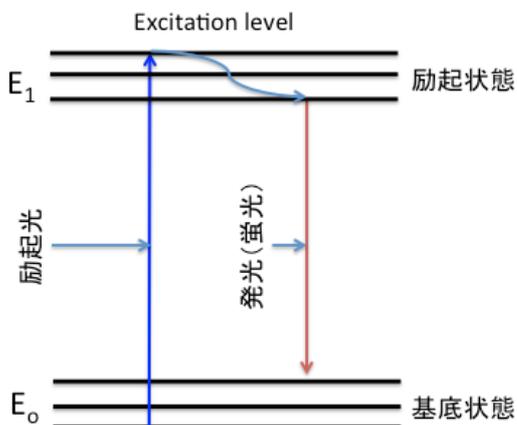


図1 遷移過程

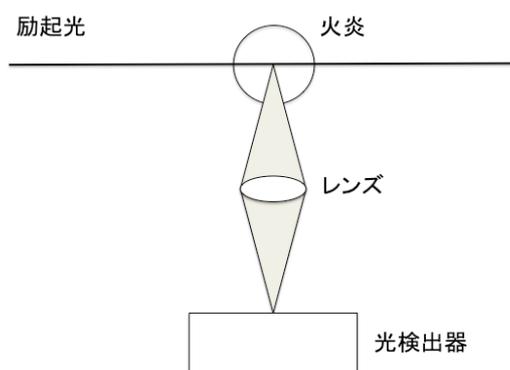


図2 蛍光法測定系概念図

また、ラマン分光法では分子に光を照射し、生じた散乱光のうちの振動や回転エネルギー分だけ周波数のずれたラマン散乱光を検出する。ラマン分光法では、励起光の波長は分子の固定遷移に共鳴している必要がない。ラマン散乱光強度 I_{SRS} は

$$I_{SRS} = \phi' \sigma_S N I_0 \quad (2)$$

σ_s は散乱断面積、 N は分子数密度、 I_0 は励起光強度、 Φ' は定数である。

しかし、これらの方法では、実際の燃焼現象によって起こる“すす”による熱放射の影響で計測結果に影響を与えてしまう[1]。

化学種について必要なのは、同定、濃度分布の決定である。化学種の同定に分光学的果たす役割は大きく、ラジカル類などの不安定化学種について、各化学種の内部エネルギー準位分布はそれらが熱平衡にあるならば温度の情報を与える。また、分子内外の緩和速度が遅く、その結果熱平衡に達していないならば、その化学種がどのようにして生成したかに関する反応論上の情報を読み取ることができる[1]。

火炎中の粒子状物質として現在非常に注目されているのは、すす粒子である。火炎中のすす粒子は、その固体放射によって火炎からの放射伝熱を支える重要な存在である。しかし一方、そのまま火炎外に排出されると大気環境に大きな悪影響をもたらす。

分子の回転状態分布はボルツマン分布に従う。分子の回転状態分布はボルツマン分布に従う。これを利用することで分子スペクトルから温度を決定することができ、非接触温度計にも応用される。圧力 P 、体積 V 、分子数 N 、ボルツマン定数 k とすると

$$PV = NkT \quad (3)$$

単位面積当たりの分子数を n とすると

$$n = \frac{N}{V} \quad (4)$$

従って

$$P = nkT \quad (5)$$

(5)を微分すると

$$\frac{dP}{dn} = kT \quad (6)$$

圧力差 $\Delta P = P_{h+dh} - P_h = -mgx$ (m は分子量、 g は重力、 x は分子数、 $x = ndh$)

分子数は単位体積に n 個の分子があるので $1 \times 1 \times dh$ の柱の体積中には分子数は ndh となり、

$$\Delta P = -mgndh \quad (7)$$

微分すると

$$\frac{dP}{dh} = -mgn \quad (8)$$

(6)/(8)より

$$\frac{dn}{dh} = -mgn/kT \quad (9)$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgn}{kT}} \quad (10)$$

ポテンシャルエネルギー

$$E = mgn \quad (11)$$

よって

$$n = n_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (12)$$

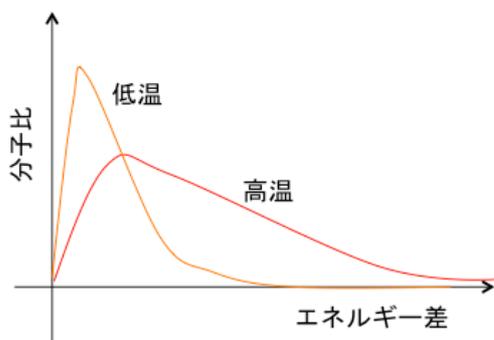


図 3 ボルツマン分布

ここから単位体積中の分子数が分かれば圧力 P が分かり、逆に圧力 P が分かれば単位体積中の分子の数が分かる。

ボルツマン分布の数は温度とエネルギー差に依存する。エネルギー差は既知として得られ、分布は吸収の強度がわかるので逆に温度が得られる。

2.2 火炎の発光スペクトル

高温の火炎では火炎中の原子、分子が運動エネルギーをもっているが、運動エネルギーの値が小さいため、多くの場合可視領域で発光スペクトルを得ることができない。しかし、遷移エネルギーが小さい場合には、他の原子、分子から運動エネルギーをもらって発光することが可能である。塩化ナトリウムの黄色の炎色反応はこのことである。火炎中で OH ラジカルの発光スペクトルが観測されるが、次式で表される。



水素原子と酸素原子から OH ラジカルが生成したとき、反応の余剰エネルギーが OH を誘起し、その励起準位からより低い準位へ遷移するときのエネルギー差が光エネルギーとなって現れる。[1]

* ラジカルとは

ラジカルとは不対電子をもつ原子や分子、イオンを指す。燃焼を始めとした化学反応(光や熱等)はラジカルが関与するものが数多く存在する。通常、原子や分子の軌道電子は2つずつ対になって存在し、安定な物質やイオンを形成する。ここに熱や光などの形でエネルギーが加えられると、電子が励起されて移動や、化学結合が解裂することによって不対電子ができ、ラジカルが発生する。ラジカルは通常、反応性が高いため、生成するとすぐに他の原子や分子との間で酸化還元反応を起こし安定な分子やイオンとなる。

[2]

3. テラヘルツ時間領域分光法による燃焼現象の解析 [3]

3.1 イントロダクション

工業的な観点だけでなく、科学的な理由からでも燃焼プロセスは調査の対象となっている。炎の空間的分布や温度、分子種のモデリングを検証するためにレーザーを用いることで検証されてきた。従来技術としては 1.1 で説明したものに大別される。従来技術では、赤外レーザーを使用しているため炎やすすの影響を受けやすい。このような問題点を解決するためテラヘルツ帯が注目されている。また、この帯域では水蒸気の回転状態の集団が密集しているため、火炎の温度を相対的に比較することができる。

3.2 実験装置

テラヘルツ時間領域分光法は SN 比が $10^4:1$ (パワーでは $10^8:1$) と感度がよく常温状態で使用できる。実験装置図を図 4(a) に示す。レーザーはパルス幅 100fs、中心波長 820nm、テラヘルツ発生素子にはスプリットライン型 PCA、検出素子にはダイポール型 PCA を使用

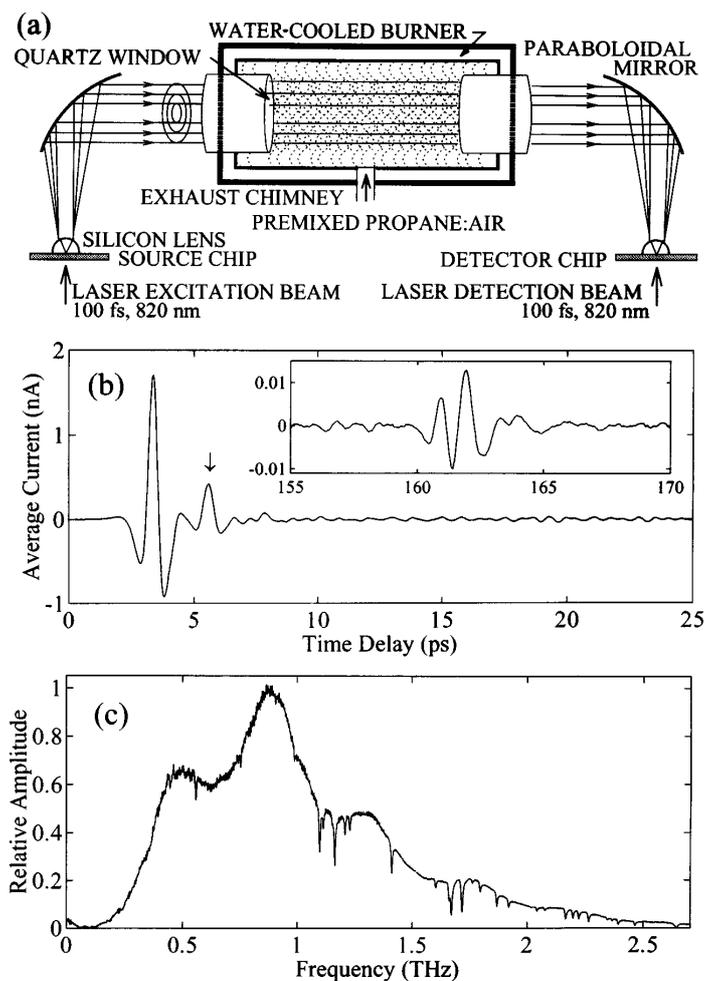


図 4

(a) 実験装置図

(b) テラヘルツ時間波形

(c) スペクトル波形

している。発生したテラヘルツパルスは自由空間を伝搬後、直径 1 cm にコリメートされ、長さ 12.5cm のセル内の予混合火炎内を伝搬し、軸外し放物面鏡で集光され検出側 PCA へ

入射する。セル内では長さ 10cm のバーナーで燃焼し、周りを水によって冷やしている。また、燃料としてプロパン(C_3H_8)を使用し、セル内の乾燥空気との比は 1:22、流量は 20L/min である。バーナー内では乾燥空気とプロパンとの燃焼で様々な化学反応がおり、物質が生成する。

3.3 基本特性評価

図 4(b)に研究室空気におけるテラヘルツ時間波形を示す。取得領域は 290ps、圧力は 360Pa である。メインパルスから 1.71ps、160ps にあるエコーは窓材による反射の影響であると考えられる。スキャン時間は 20 分であった。図 4(c)にスペクトル波形を示す。取得帯域は 0.2~2.6THz、空気中の水蒸気によるシャープな吸収線が得られた。また、0.6~1THz 付近に窓材の影響による正弦波振動成分が見られる。

3.4 計測結果

図 5(a)は研究室空気中の吸収、(b)にプロパンガス燃焼中における吸収を示す。図 5(a)では水蒸気のシャープな吸収線が得られており、それぞれを $T_1 \sim T_5$ と置いた。図 5(b)ではプロパンと乾燥空気との化学反応で、水と二酸化炭素生成が大部分を占めるが、二酸化炭素は永久双極子モーメントを持っていないので、ほとんどが水の吸収線を得る結果となった。また、乾燥空気との化学反応で、 NH_3 や CH といった新しい吸収線が得られた。1150K の測定温度と NH_3 の測定データ[4]の相対的な吸収の大きさとピーク間隔から妥当である。また、燃焼現象から未知の吸収線(W)が得られた。これらは燃焼反応中に発生したメチレン CH_2 のフリーラジカルが要因であると考えられるが確認はデータ不足により断言できない。

回転状態の相対的な密度はボルツマンスタックス(章 1)によって与えられ、火炎の温度は吸収線の得られた相対的な変化によって得られる。遷移状態 A', B' の 2 つの吸収線 $\alpha_A(T_0)$ 、 $\alpha_B(T_0)$ の比 $R_{AB}(T_0)$ と吸収強度 $I(T_0)$ より

$$I(T_0) = R_{AB}(T_0) = \frac{\alpha_A(T_0)}{\alpha_B(T_0)} \quad (14)$$

ここで式(12)より分子数と吸収の関係は

$$\alpha_A = \frac{n_A}{n_0} = e^{-\frac{E'_A}{kT}}, \alpha_B = \frac{n_B}{n_0} = e^{-\frac{E'_B}{kT}} \quad (15)$$

従って

$$R_{AB}(T_0) = e^{-\frac{(E'_A - E'_B)}{kT_0}} = e^{\frac{E'_B - E'_A}{kT_0}} \quad (16)$$

同様に未知の温度 T の 2 つの吸収線 $\alpha_A(T)$ 、 $\alpha_B(T)$ の比 $R_{AB}(T)$ と吸収強度 $I(T)$ より

$$R_{AB}(T) = e^{-\frac{(E'_A - E'_B)}{kT}} = e^{\frac{E'_B - E'_A}{kT}} \quad (17)$$

従って式(16)と(17)より

$$\frac{R_{AB}(T_0)}{R_{AB}(T)} = \exp \left[\frac{E'_B - E'_A}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (18)$$

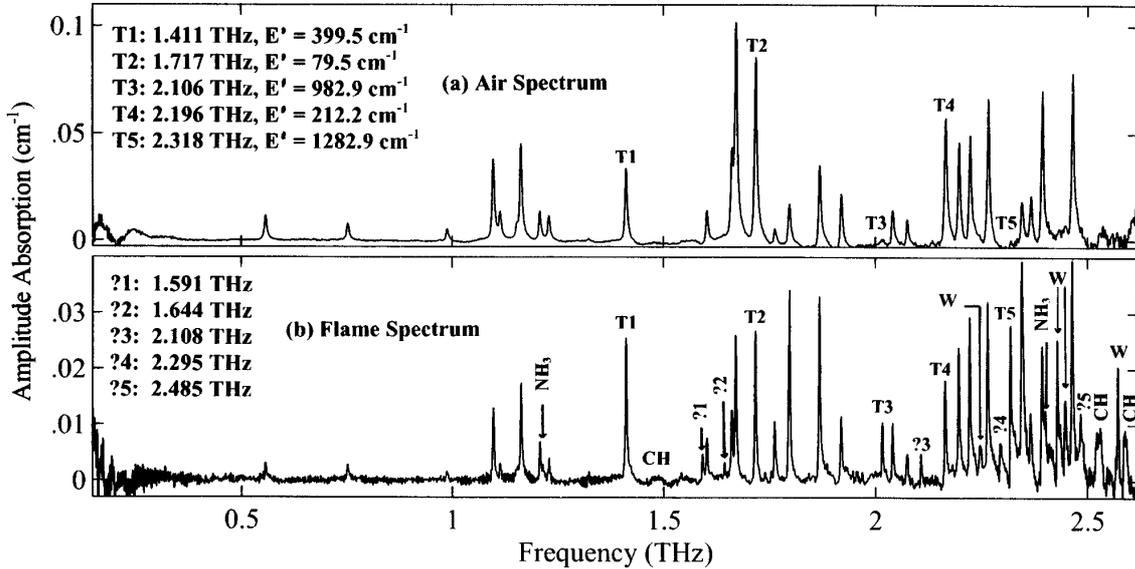


図5 (a)研究室空気中における吸収線
(b)プロパン燃焼中における吸収線

で表される。データを更を得るためセル長さを 11.5cm 延ばしデータを取得した。データ点数 10 点から、式(18)より導出し、温度を決定するために空気とプロパン燃焼によるエネルギー差からのプロットを図 6 に示す。得られた近似曲線から $T=1150\text{K}$ であった。また、近似曲線との誤差は $\pm 7\%$ であり、したがって $T=1150 \pm 80\text{K}$ と決定された。(このとき $T_0=300\text{K}$) また、バーナー口上 1cm からの熱電対による抵抗から得られた温度は $T=1150\text{K} \pm 40\text{K}$ であり、一致している。

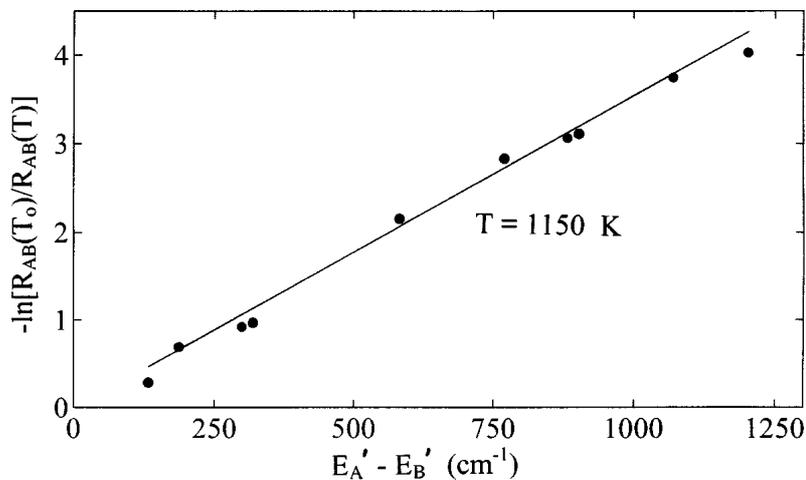


図6 温度を決定するためにエネルギー差からのプロット

3.5 結論

この雑誌ではテラヘルツ時間領域分光法を利用した燃焼現象を計測した。シャープな水蒸気の吸収線を計測し、燃焼現象による化学反応から得られた水蒸気吸収線から、温度を決定した。誤差は±7%であり、テラヘルツパルスでも精度よく温度計測できることが可能である。また、燃焼の化学反応によって発生した NH_3 や CH の両方とも文献値と一致していることから、分子種解析においても利用できる。

4. 燃焼中の水の基底状態の回転吸収スペクトル[5]

4.1 イントロダクション

太陽活動を観測する上で黒体の活動は密接に関わっている。太陽の黒体放射の燃焼プロセスを解析することで、太陽活動を把握することができるだろう。黒体の放射スペクトルは太陽の燃焼過程で発生した高温水蒸気と関係がある。この高温水蒸気 $v_2=1$ からの遷移を計測することで太陽の燃焼プロセスが理解できるのではないか？という仮定で高温状態を見るために水蒸気の回転状態の集団が密集しているテラヘルツ帯が利用されている。

4.2 実験装置

図7に実験装置図を示す。テラヘルツ発生素子にはスプリットライン型 PCA、検出素子にはダイポール型 PCA を使用している。発生したテラヘルツパルスは自由空間を伝搬後、直径 5cm にコリメートされ、長さ 24.8×17.8cm のセル内の予混合火炎内を伝搬し、軸外し放物面鏡で集光され検出側 PCA へ入射する。セル内では長さ 20.7×12.5cm のバーナーで燃焼し、周りを水によって冷やしている。テラヘルツパルスの SN 比は 5000:1 である。窓材には石英ガラス (厚さ 100 μm)、また、燃料としてプロパン(C_3H_8)を使用している。(プロパンと乾燥空気との比=1:30)

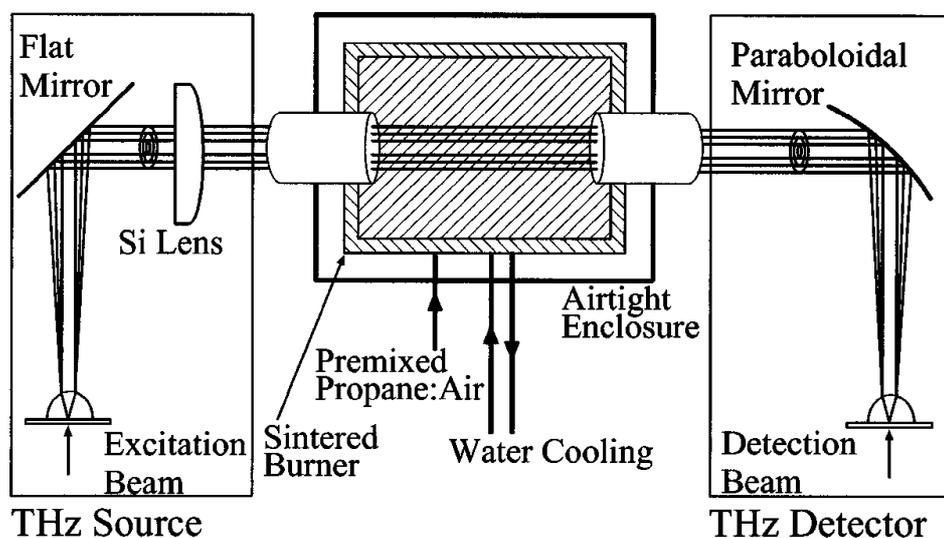


図7 実験装置図

4.3 基本特性評価

テラヘルツ時間領域分光法によって得られた電場波形を図 8(a)に示す。T=300K（研究室温度）、取得領域は 154ps である。図 8(b)はメインの THz パルスの前のノイズ領域をクローズアップした。燃焼を ON と OFF 時のノイズの波形を示す。ON/OFF を比べてもノイズレベルにあまり変化がないことから THz-TDS の感度の良さが伺える。図 8(c)に(a)をフーリエ変換したときのスペクトル波形を示す。取得帯域は 0.1~3.5THz である。

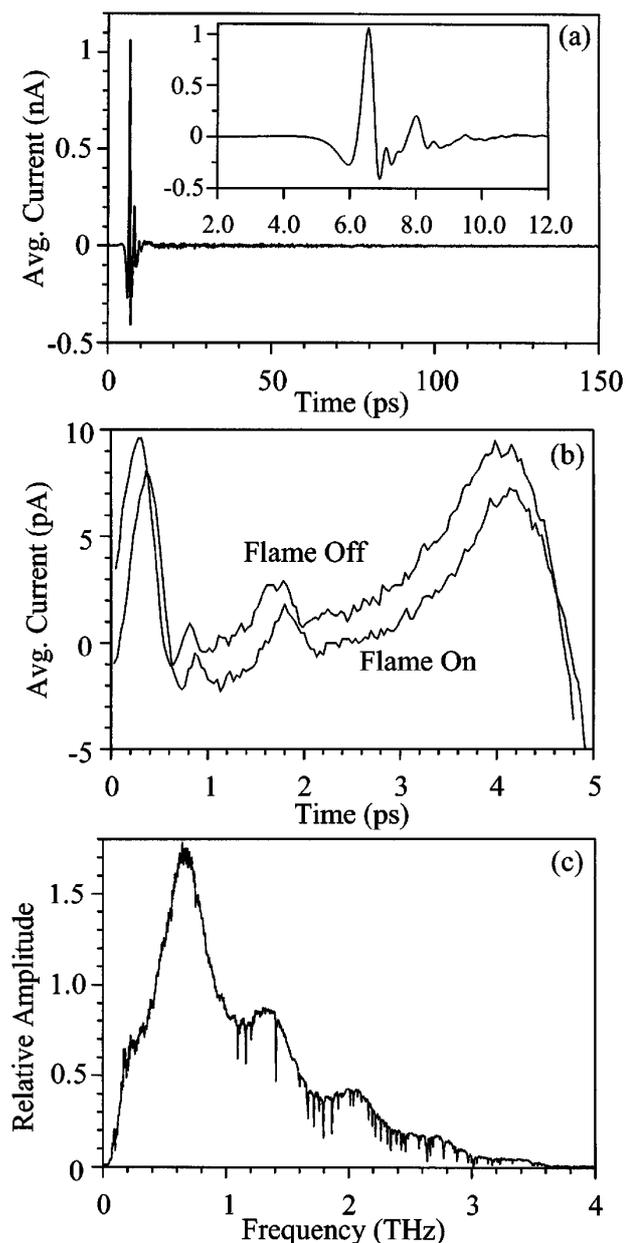
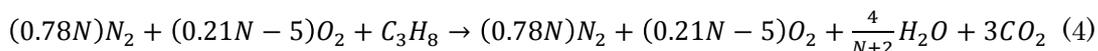


図 8

- (a) テラヘルツ時間波形
- (b) 火炎の有無によるメインの THz パルス前のノイズのクローズアップ
- (c) (a)をフーリエ変換したスペクトル波形

4.4 計測結果

プロパンとの化学反応式を式(4)に示す。



ここで、生成された N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O のうち H_2O のみが THz 帯での吸収の影響を受ける。また、線幅は H_2O-N_2 、 H_2O-CO_2 、 H_2O-O_2 、 H_2O-H_2O の衝突により広がる。また、温度依存性も考慮し、これらから FWHM は 2.26GHz と計算された。図 9 に空気:プロパン=1:30 における (1300K) 水蒸気の吸収を示す。点は測定されたデータ、実線は $\nu_2=0$ におけるボルツマン分布によるモデル (0.01)、さらに $\nu_2=1$ (-0.01) におけるモデルの吸収位置を示す。まず、 $\nu_2=0$ と測定データについて線幅、吸収強度ともに計算と合理的に一致している。また、 $\nu_2=1$ についても 22 本の吸収線において一致している。このうち計算と吸収との間の観測可能でありかつ不一致だった吸収線は、高周波側でより大きくなる。これは線幅の状態によって起因しているものであると考えられる。また、2.864THz 付近における未知の吸収線は化学反応により生じた OH ラジカルであると考えられる。(文献値と一致)

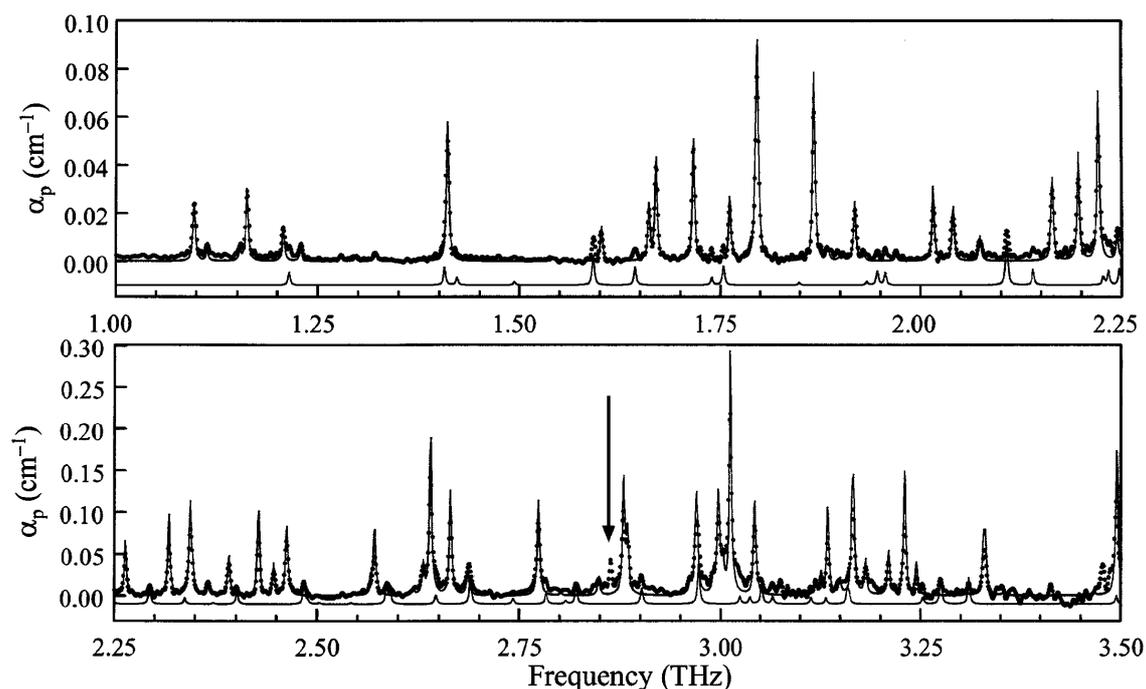


図 9 測定データ (黒丸) と $\nu_2=0$ (0.01) (実線) と $\nu_2=1$ (-0.01) (実線) における吸収線のプロット (1~3.5THz)

4.5 結論

テラヘルツパルスは炎の有無にノイズが関係しない(図 8b)ことから、より実現に近いデータが取得できると考えられる。燃焼現象における化学反応から水蒸気の吸収線を求

めた。 $\nu_2=0$ 、 $\nu_2=1$ における吸収バンドが計算結果と一致し、また、化学反応中に生じたと考えられる OH ラジカル (2.864THz) を得ていることから、高い精度での計測を示す結果となった。また、温度が上昇することで、常温状態で見える $\nu_2=0$ と高温状態である $\nu_2=1$ の両方のデータが取得していることがわかる。

5. テラヘルツ時間領域分光法による高圧燃焼化における解析 [6]

5.1 イントロダクション

ジェットエンジンのような高圧燃焼の場合すす粒子が発生するので可視や近赤外では不透明であるためビームステアリング(空間分解能)やスペクトル線(時間分解能)が下がる。燃焼システム内での分子種形成のメカニズムから燃焼効率が分かるので、省エネルギー化による温暖化の防止に貢献できると考えられる。この論文では、高温・高圧化における実際の工業的観点からエチレンと空気と窒素の混合体を加熱したものを利用している。また、燃焼反応によって発生する分子種を JPL のデータベースと比較し、実際の計測ではどういった結果になるのかを示している。

5.2 実験装置

高圧力チャンバーの構造を図 10-1 に示す。このチャンバーは圧力 0.1~1.6MPa まで可変可能である。チャンバーは高さ 600mm、光学経路の直径が 120mm である。排気口は直径 1.5mm、排気口付近では水を循環させ、冷やしてから排気する。また燃料は直径 4.57mm のノズルからエチレン (C₂H₄) を用いて空気と窒素とを混合し、窒素の流量を増加させ、

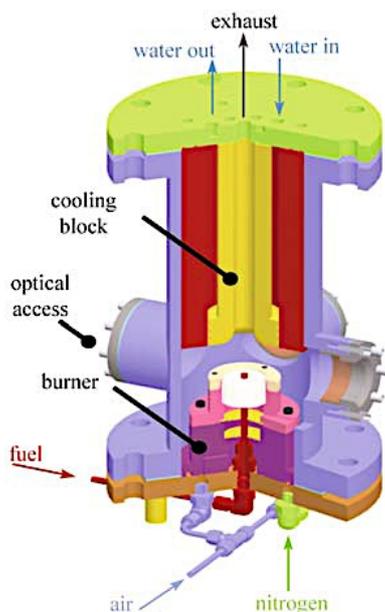


図 10-1 チャンバーの構造

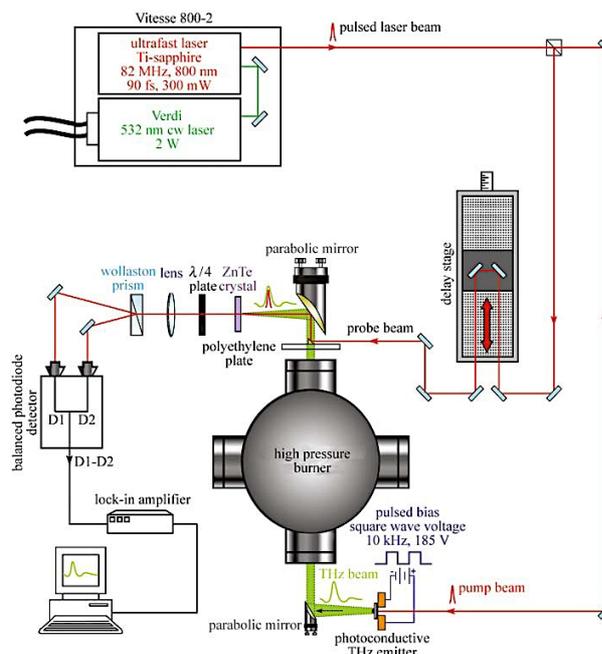


図 10-2 THz-TDS のセットアップ

同時に排気ガスの流量を減少させることで（調整弁）任意の圧力に維持する（精度 1%）。

テラヘルツ時間領域分光装置図を図 10-2 に示す。コヒーレント社”Verdi”のグリーンレーザー（波長 532nm、CW レーザー、パワー2W）を励起光源とした”Vitesse800-2”のチタンサファイアレーザー（繰り返し周波数 82MHz、波長 800nm、パルス幅 90fs、パワー300mW）を光源として使用している。パルス光を BS によって 9:1 に分ける。ポンプ光側は光伝導アンテナに入射して THz パルスを発生させる。発生した THz パルスは軸外し放物面鏡でコリメートされバーナー内を通る。その後、機械式ステージを通ったプローブ光側と重なり、ポンプ光側は ZnTe 結晶の電界として作用する。プローブ光側はバランス検出されパソコンで取り込まれる（EOS）。

5.3 テラヘルツ帯における吸収バンド（計算）

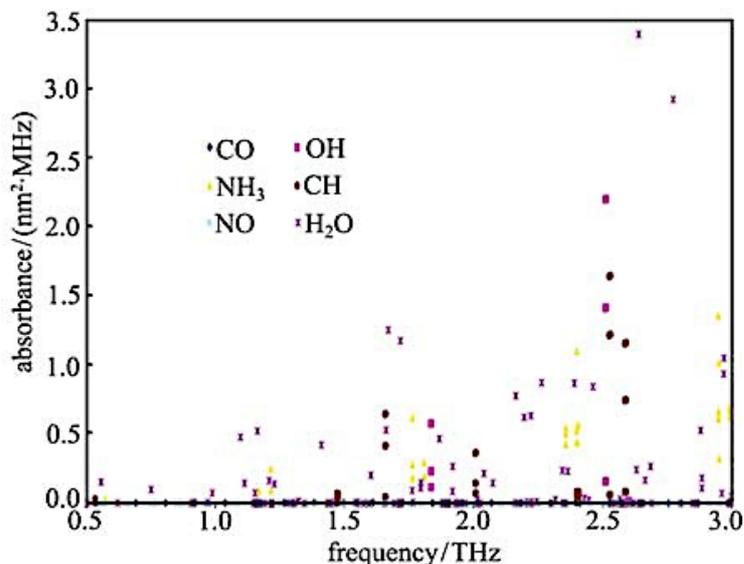


図 11 テラヘルツ帯における JPL のデータベース

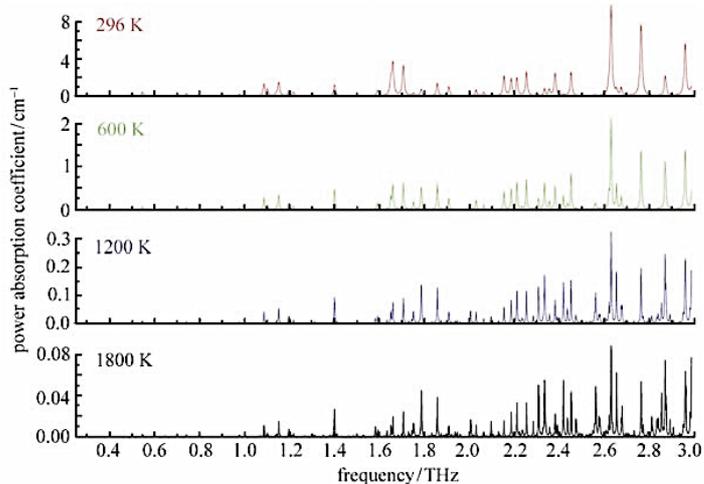


図 12 計算によって算出された圧力 100kPa における各温度の水蒸気吸収線

テラヘルツ帯の各物質の吸収線を図 11 に示す。この吸収線は JPL のデータベースから得られたものである。[6]JPL のデータから OH では 1.84, 2.51 THz に CH では 2.58 THz、NH₃ では 1.77, 2.95 THz、H₂O ではほとんどの帯域で吸収をみることができます。水蒸気のスペクトルはテラヘルツ帯において明らかに多くの吸収線を持っている（図 12）。また、ラインの数は温度上昇とともに増加する。最も顕著な吸収線は水の基底状態 ($\nu_2=0$) に対応している。また、より高温となると高い遷移状態 ($\nu_2=1$) からの吸収を見ることができる。温度が上昇すると、ライン数が増加する。これは、高い遷移状態が現れていることに起因す

る。また、それぞれの遷移からの影響でセル内での水蒸気の回転モードの複雑性が増し、全体の吸光度が低下していることを示している。図 12 における 1200K の吸収スペクトルは図 9 で得られた測定データと非常に良く一致している。

図 13 に計算により算出された 100kPa-1800K、800kPa-1600K、1600kPa-1400K における水蒸気の水蒸気の吸収線を示す。これらの高温高圧下におけるスペクトルから高圧にするほど水蒸気の吸収線幅が広がっているのが分かる。圧力の増加により衝突拡がりによる効果が大きくなるためスペクトルの位置を決めることが難しくなる。高圧ほど内部の濃度が高くなるため吸収が大きくなる。

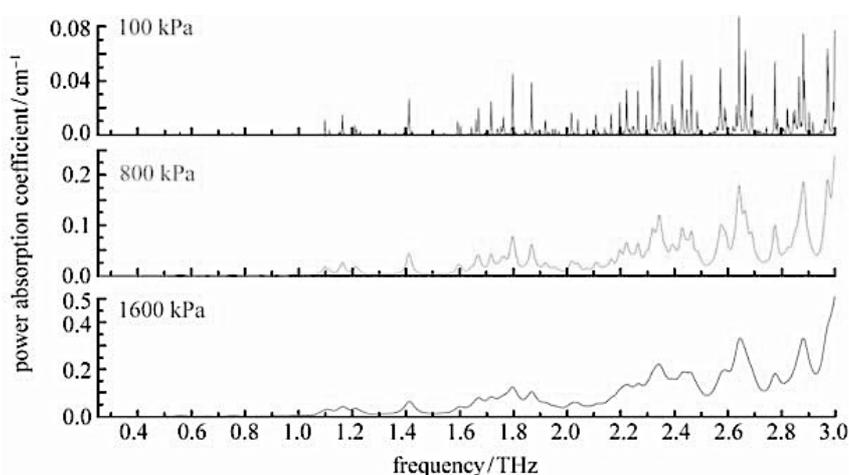


図 13 100kPa-1800K、800kPa-1600K、1600kPa-1400K における水蒸気の吸収線

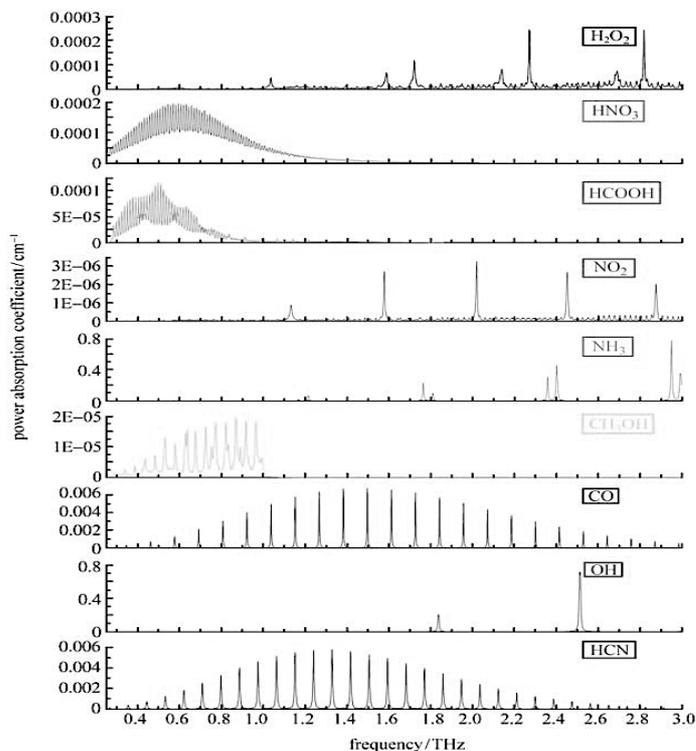


図 14 100kPa-300K における計算によって算出された H_2O_2 、 HNO_3 、 HCOOH 、 NO_2 、 NH_3 、 CH_3OH 、 CO 、 OH 、 HCN における吸収線

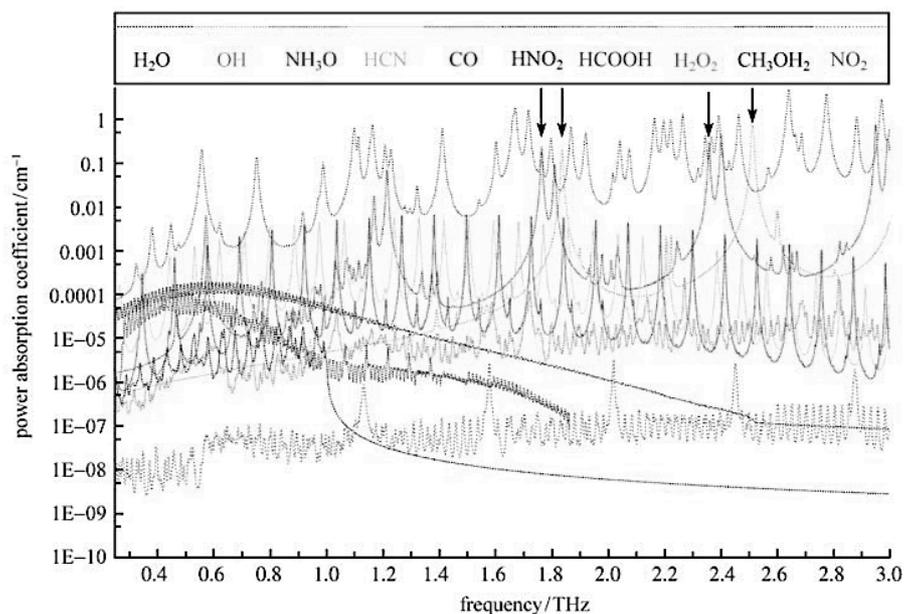


図 15 計算によって算出された 300K における各物質の吸収線と吸収強度

図 14 に 100kPa-300K における計算によって算出された H₂O₂、HNO₃、HCOOH、NO₂、NH₃、CH₃OH、CO、OH、HCN における吸収線を示す。これらはエチレンと乾燥空気との燃焼による化学反応で生成する物質である。しかし、明らかに水の吸収が大きいため直接計測することはできない。しかし、OH の 2.51THz や NH₃ の 1.78THz ではわずかに吸収を確認することができる (図 15-300K)。また図 16 (1800K) では、驚くべきことに CO の吸収線 (2.76THz) を確認することができる。しかし、実際の測定では SN のしきい値に近いこともあり計測することは難しいだろう。

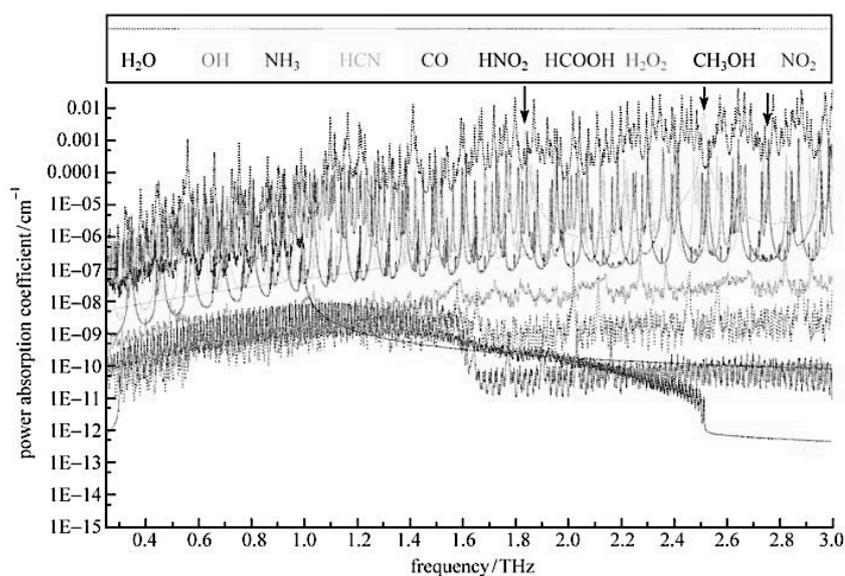


図 16 計算によって算出された 1800K における各物質の吸収線と吸収強度

5.4 計測結果

テラヘルツ時間領域分光法によって得られた各圧力下における時間波形を図 17 に示す。また、圧力とピーク位置のプロットを図 18 に示す。このピーク位置は圧力増加によりリニアに変化している。この遅延は単にバーナー内の密度の高い雰囲気による屈折率の増加によるものである。

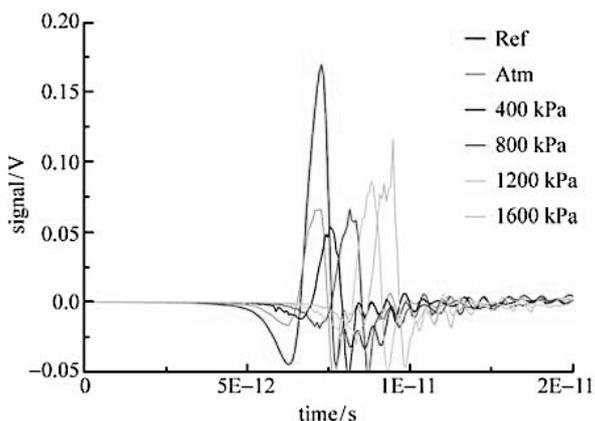


図 17 各圧力下における時間波形

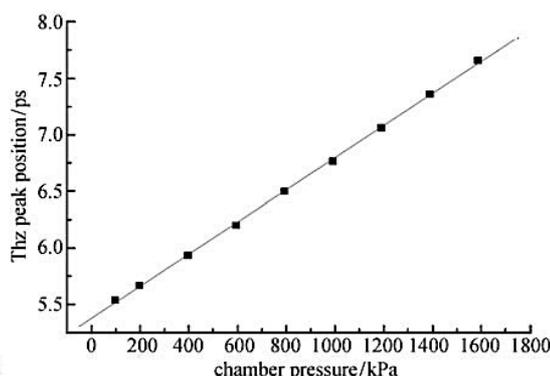


図 18 圧力とピークの遅延のプロット

図 19 にスペクトル波形を示す。実際は 2.5THz 付近に CH や OH の吸収線が存在しなければならないが、このような小さな信号は、残念ながら高いノイズ成分により区別することができない。また、図 18 にエチレンガスにおける吸収を示す。高周波側の低 SN 比により得られた帯域は 2THz 程度となった。また、圧力が高いほど濃度が高くなり吸収が大きくなるためその効果が反映されている。

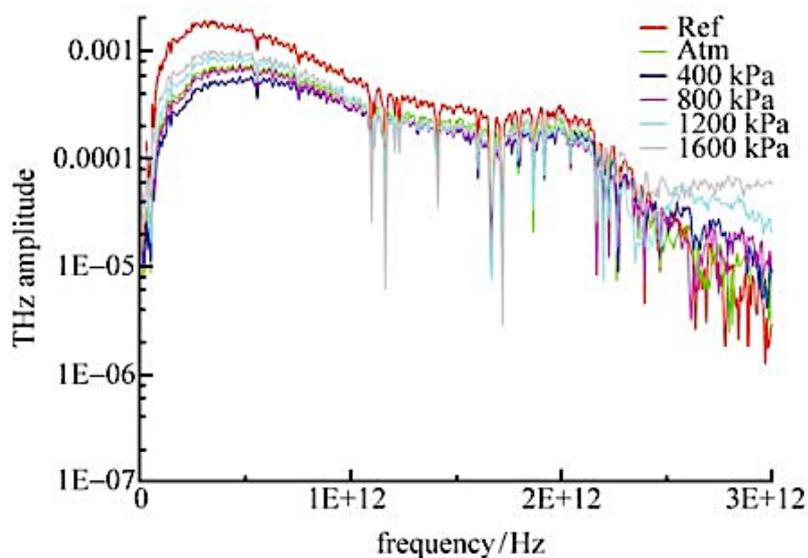


図 19 スペクトル波形

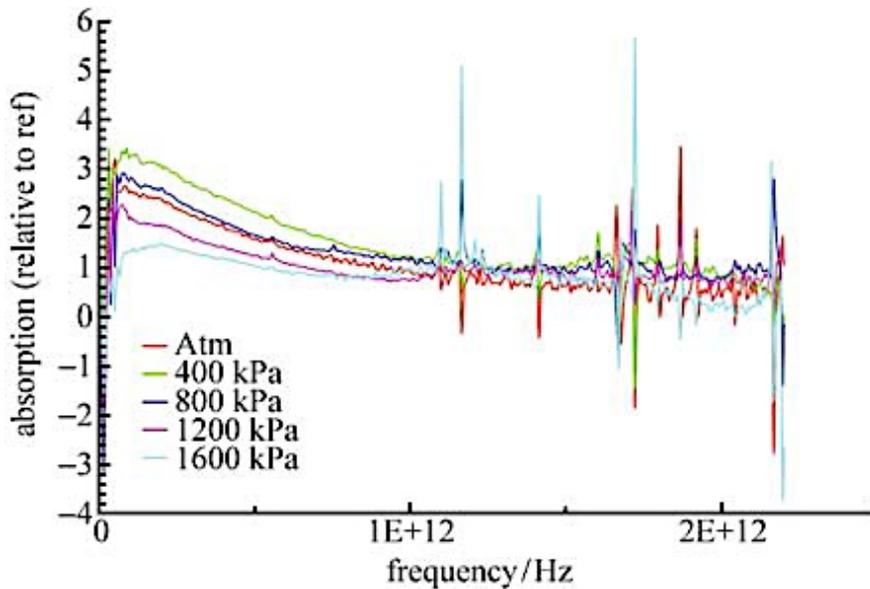


図 20 エチレンガスにおける吸収

5.5 結論

エチレンガスにおける水蒸気の吸収線をテラヘルツ時間領域分光法により計測した。温度を高くするほど (1800K) 水蒸気の吸収強度は弱まるが、高次の遷移状態 $v_2=1$ の影響により、水蒸気吸収線のラインの数は増加する。また、数値モデルでは OH と CH のラインが 2.5THz 近傍に観察され、 NH_3 では 1.77THz と 2.95THz、CO も 2.76THz に微弱であるが観測することができる。しかし、今回の実験では低ダイナミックレンジのために観測することができなかった。著者は THz-TDS 技術が発展し高ダイナミックレンジが可能となれば、テラヘルツ燃焼診断の遷移観測がさらに現実的になっていくだろうと述べている。しかし、テラヘルツ帯において水蒸気の吸収は他の物質の吸収線を確認する上で大きな問題となっていく。燃料であるプロパンやエチレンには必ず元素 H が含まれているため、燃焼反応によって水蒸気の発生は必然である。したがってすすの生成を解明するための計測に THz を利用することは、難しいと思う。

6. 総括

今回の雑誌紹介でガス分光および熱や圧力による水蒸気の変化過程を理解できた。一つ目の論文[3]では、初めて燃焼反応と THz パルスを組み合わせ、非接触温度測定を行った。この非接触温度測定は水蒸気の吸収線から、遷移状態の変化と温度の変化との関係式であるボルツマン式から求めており、接触型温度測定である抵抗から温度を計る計測と比べて同等の精度を発揮しており、非接触温度測定が THz パルスでも可能であることを示している。二つ目の論文[4]は、高温水蒸気の吸収を計測している。高温になると遷移状態が1つ

上がる。これを THz パルスで計測することで、 $\nu=0,1$ の 2 つの遷移を同時に計測している。高い精度で計測したことを示すデータとなっている。3 つ目の論文[5]では、実際の工業的観点に基づいて THz パルスを計測している。しかし、実際に工業的観点から計測を行おうとすると、燃焼による化学反応で水蒸気のほかにもさまざまな物質が含まれているが、THz パルスでは水蒸気の吸収が大きいため、その他の物質を区別することは多分できない。従って、工業的観点から THz パルスを用いた計測はダイナミックレンジや SN を向上しない限り難しいと言える。研究的観点としては、一機械工学科学生として、他の研究室との共同研究の一つとして、燃焼過程における温度の変化等を THz パルスで計測する研究を進めていくのも面白いかもしれない。

7. リファレンス

- [1]幸田清一郎、“火炎の分光学的計測とその応用”、日本分光学会(1990)
- [2] <http://ja.wikipedia.org/wiki/>
- [3] R. A. Cheville and D. Grischkowsky, "Far-infrared terahertz time-domain spectroscopy of flames", *Opt.Lett.*20, pp.1646-1648 (1995)
- [4] R.Alan Cheville and D.Grischkowsky, "Observation of pure rotational absorption spectra in the ν_2 band of hot H₂O in flames", *Opt.Lett.*23, pp.531-533 (1998)
- [5] Jason.B, Mark.S, Bob.M, Yang.Z, "Terahertz time-domain spectroscopy of high-pressure flames", *Front.Energy Power Eng.*3, pp.123-133 (2009)
- [6] Pickett H M, Poynter R L, Cohen E A, et al, "Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog" *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60(5), pp.883-890 (1998)