クローズドサイクル MHD の運転条件下でのカリウム原子 4p-4s 遷移とセシウム原子 6p-6s 遷移の換算吸収係数の決定*

河合 秀治^{*1}, 長谷川 裕夫^{*2}, 盛田 幸治^{*3}
吉川 邦夫^{*4}, 塩田 進^{*4}

Reduced Absorption Coefficients of the 4p-4s Line of K and the 6p-6s Line of Cs under the Conditions of Closed-Cycle MHD Working Gases

Hideharu KAWAI, Yasuo HASEGAWA, Kouji MORITA,
Kunio YOSHIKAWA and Susumu SHIODA

For the measurements of the fraction of seed metal (potassium or cesium) in a closed-cycle MHD (CCMHD) power generation system, the reduced absorption coefficients of the 4p-4s line of potassium (766.5 nm) and the 6p-6s line of cesium (852.1 nm) have been determined experimentally for K-Ar, K-He, Cs-Ar and Cs-He mixtures under the condition of the CCMHD working gas. The column density of the alkali metal was measured using the modified hook method which is not affected by the profile and width of the absorption coefficient. The emissivity of the blue wing of the line was obtained by the emission spectrum. From the reduced absorption coefficient, the number density of the seed metal can be measured by monitoring the change of absorption at a fixed wavelength in the wing of the line.

Key Words: MHD Power Generation, Spectroscopic Measurement, Working Fluid, Shock Tube, Reduced Absorption Coefficient, Potassium, Cesium

1. はじめに

クローズドサイクル MHD (COMHD) 発電は、化石燃料によって加熱した希ガス(アルゴンまたはヘリウム)中に導電性を高めるために、電離ポテンシャルの小さいアルカリ金属(カリウムまたはセシウム)をモル濃度で 100 ppm 程度の微量のシードとして添加して作動ガスとし、磁場中で Faraday の電磁誘導の法則により電気出力を取り出す直接発電技術の一種である。シードの非平衡電離によって作動ガスの電気伝導度が決められるために、CCMHD 発電の発電特性はシードの濃度に非常に敏感であり⁽¹⁾、作動ガス中のシード物質のモル分率で定義されるシード率を連続的に測定・制御しながら発電機を運転する必要がある。

発電機の手前では CCMHD 発電の作動ガスは熱平衡状態にあり、熱的に励起されている原子の割合は 0.1% 以下であるため、基底状態からの遷移による吸収を利用すれば、分光学的方法により非接触かつ高速

にシード率を計測できる可能性がある。カリウム原子の 5p-4s 遷移(404.4, 404.7 nm)やセシウム原子の 7p-6s 遷移(455.5, 459.3 nm)による吸収スペクトルから全吸収を求めれば、原子数密度との対応関係からシード率を測定することが可能であるが⁽²⁾、この方法は吸収スペクトルの形状を記録する必要があるために高速なシード率測定には適していない。

一方、カリウム原子の 4p-4s 遷移(766.5, 769.9 nm)、セシウム原子の 6p-6s 遷移(852.1, 894.4 nm)は、それぞれ 5p-4s 遷移、7p-6s 遷移の 100 倍程度の振動子強度をもち、CCMHD 発電の作動ガスの代表的な条件(ガス温度 ≈ 2000 K, ガス圧力 ≈ 500 kPa, シード原子数密度 $\approx 10^{21}$ m⁻³, 光路長 ≈ 0.5 m)では、吸収スペクトルが広い範囲にわたるためにスペクトル全体を測定するのは困難であるが、CCMHD 発電の作動ガス条件で Wing 領域の吸収係数と原子数密度の対応関係をあらかじめ求めておけば、作動ガス温度に比べて輝度温度の十分高い半導体レーザなどを光源として、その透過率の変化から原子数密度を連続的に測定することができる⁽³⁾。

Wing 領域の吸収係数の形状は quasi-static 理論によって表され、吸収係数を摂動原子である希ガスとアルカリ金属の原子数密度で割って定義される換算吸収

* 原稿受付 平成 5 年 3 月 31 日。

^{*1} 学生員, 東京工業大学総合理工学研究科 (〒227 横浜市緑区長津田町 4259)。

^{*2} 正員, 工業技術院機械技術研究所 (〒305 つくば市並木 1-2)。

^{*3} 日産自動車(株) (〒237 横須賀市夏島町 1)。

^{*4} 正員, 東京工業大学総合理工学研究科。

係数は摂動原子の種類とガス温度にのみ依存するが⁽⁴⁾、理論的に換算吸収係数の絶対値を求めることは困難である。また、希ガス中のカリウムやセシウムの吸収係数の形状は実験的に求められているが、いずれも 600 K 程度以下の温度領域における測定であり⁽⁴⁾、CCMHD 発電の作動ガス温度での吸収係数の形状については報告されていない。

そこで本論文では、CCMHD 発電の作動ガスとして可能性のある、希ガスとしてアルゴンまたはヘリウム、シードとしてカリウムまたはセシウムのすべての組合せについて、衝撃波管のよどみ点に CCMHD 発電の作動ガスの条件に近い状態をつくり、フック法により直接シードの原子数密度を測定し⁽⁵⁾、同時に発光スペクトルと半導体レーザの透過率の測定から吸収係数の形状を求め、カリウム原子 4p-4s 遷移とセシウム原子 6p-6s 遷移の Blue Wing における換算吸収係数を決定した。

2. 理 論

2.1 フック法によるアルカリ金属原子数密度の測定

フック法^{(6)~(9)}はスペクトル線付近での異常分散による屈折率の変化を Mach-Zehnder 干渉計で測定し、原子数密度を求める方法で、吸収係数のスペクトル形状に関して衝突近似や衝突幅の温度依存性など

の仮定を用いることなく直接原子数密度を決定することができる。

図 1 に示すような Mach-Zehnder 干渉計では、二つの平行光の重ね合わせである干渉光強度 $I_{INT}(\lambda)$ は次のように表される。

$$I_{INT}(\lambda) = I_R(\lambda) + I_T(\lambda) + 2\sqrt{I_R(\lambda) \cdot I_T(\lambda)} \cdot \cos \theta(\lambda) \quad (1)$$

ここで、 $I_T(\lambda)$ は吸収セルの透過光強度、 $I_R(\lambda)$ は参照光強度であり、 $\theta(\lambda)$ は $I_T(\lambda)$ と $I_R(\lambda)$ の位相差である。カリウム原子 4p-4s 遷移やセシウム原子 6p-6s 遷移付近での位相差 $\theta(\lambda)$ は、吸収セルの有効光路長 l 、吸収物質を取り除いたときの $I_T(\lambda)$ と $I_R(\lambda)$ の光路長差 ε (参照光より透過光の光路長が短いときを負とする) を用いると次式によって与えられる。

$$\theta(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\left\{ \frac{r_0 \cdot N_{Seed}}{2\pi} \left(\frac{f_1 \cdot \lambda_1^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{f_2 \cdot \lambda_2^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \right) \right\} \cdot l + \varepsilon \right] \quad (2)$$

ここで、 r_0 は古典電子半径、 N_{Seed} はアルカリ金属の原子数密度、 f_i 、 λ_i はそれぞれの遷移に対応する振動子強度、波長を表す。

また、透過光、参照光の測定値から算出される規格化された関数 $S(\lambda)$ を次のように定義する。

図 1 実験装置の測定系の概要

$$S(\lambda) = \frac{I_{INT}(\lambda) - I_R(\lambda) - I_T(\lambda)}{2\sqrt{I_R(\lambda) \cdot I_T(\lambda)}} \dots\dots\dots (3)$$

式(1), (2)より $S(\lambda)$ は次式で表される.

$$S(\lambda) = \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} \left\{ \frac{r_0 \cdot N_{seed} \cdot l}{2\pi} \left(\frac{f_1 \cdot \lambda_1^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{f_2 \cdot \lambda_2^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \right) + \varepsilon \right\} \right] \dots\dots\dots (4)$$

3・2節で述べるように、関数 $S(\lambda)$ に着目し、実験から求められる式(3)と計算から求められる式(4)を最小二乗フィッティングすることで、パラメータである円柱密度(column density)と呼ばれるアルカリ金属の原子数密度と有効光路長の積 $N_{seed} l$ と、 ε を決定することができる。

2・2 シード物質を添加した作動ガスにおける発 光・吸収による吸収係数のスペクトル形状の測定

非測定気体中の粒子による散乱を無視し、励起状態の原子からの自然放出と誘導放出、および基底状態の原子による吸収だけを考えると、 $J(\nu, 0)$ の強度をもつ入射光が吸収係数 $k(\nu)$ 、光路長 l の作動ガス中を通過したとき、その透過光強度 $J(\nu, l)$ はシードの濃度分布と作動ガスの温度分布が均一と仮定すれば、次のような式で表される。

$$J(\nu, l) = J(\nu, 0) \exp\{-k(\nu)l\} + B(\nu, T)[1 - \exp\{-k(\nu)l\}] \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 T は作動ガス温度、 $B(\nu, T)$ は Planck の放射式である。

半導体レーザのように輝度温度が作動ガスの温度よりも十分高い光源を用いれば、観測幅を狭くとれば、作動ガスの発光を表す式(5)の第2項は無視され、次式のように光の減衰のみで半導体レーザの発振周波数 ν_{LD} での吸収係数が決定できる。

$$J(\nu_{LD}, l) = J(\nu_{LD}, 0) \exp\{-k(\nu_{LD})l\} \dots\dots\dots (6)$$

また、発光スペクトルの測定では

$$J(\nu, l) = B(\nu, T)[1 - \exp\{-k(\nu)l\}] \dots\dots\dots (7)$$

となり、作動ガスの温度が求まれば Planck 放射が決定でき、吸収係数のスペクトル形状を求めることができる。

3. 実 験

3・1 実験装置 図1に実験装置の測定系の概要を示す。CCMHD 発電の作動ガスに相当する高温の希ガスを得るために衝撃波管を用いた。

3・1・1 衝撃波管 衝撃波管(内径 130 mm, 全長 10 m)は、アルミニウム製の隔膜により低圧部と高圧部に隔てられ、低圧部にはヘリウムまたはアルゴンにシードとしてカリウムまたはセシウムを混入し、高圧

部には水素またはヘリウムをドライバガスとして用いた。反射衝撃波により高温が得られる衝撃波管後端を擬似よどみ点とし、よどみ点に設けたポートを利用して光学測定、および圧力測定を行った。

3・1・2 光学系 光学系はフック法による原子数密度測定のための Mach-Zehnder 干渉計、半導体レーザの透過率測定用および、偏光ラインリバーサル法による作動ガス温度測定用の三つから構成されている。発光スペクトル測定用の光学系は Mach-Zehnder 干渉計の光源を消し、干渉計の出口側のハーフミラーを取り外して測定を行った。

Mach-Zehnder 干渉計の白色連続光源にはハロゲンランプ(OSRAM: HLX 64655, 250 W)を使用し、集光レンズにより $\phi 1$ mm の虹彩絞りに焦点を結んだ後、コリメータレンズにより平行光とし、虹彩絞りに適当な領域を切り出して干渉計へ導いた。また、参照光を透過光がポートによって切り出される領域と同じ大きさにするために、補償板の直前に虹彩絞りを置いた。

参照光と透過光の出口に当たるハーフミラーは X-Y 精密移動ステージ上にマウントされ、光路長差 ε を調整できるようになっている。光学窓と補償板には厚さ 5 mm の平行平面基板を、ミラーは面精度 $\lambda/10$ 、ハーフミラーは面精度 $\lambda/10$ 平行度 5" 以内のものを用いた。干渉計は He-Ne レーザを用いて無限干渉じまができるように調整した⁽¹⁰⁾。

カリウム原子 4 p-4 s 遷移とセシウム原子 6 p-6 s 遷移の Blue Wing での透過率測定の光源は半導体レーザ(カリウムシードの場合: シャープ, LTO 30 MD 0, セシウムシードの場合: シャープ, LTO 15 MD)を使用した。半導体レーザの発振スペクトル幅は今回の実験で用いた測定器の分解能以下であり直接確認することはできなかったが、レーザ素子の特性として代表的な値を仮定すると幅は 10^{-3} nm 以下であると推定される。また、参照光としてシードによる吸収の影響を受けない He-Ne レーザを半導体レーザと同じ光軸に通し、He-Ne レーザの光の透過光強度変化から吸収以外の減衰の効果を求めて、半導体レーザ光の透過光強度を補正した。

作動ガス温度の測定は偏光ラインリバーサル法⁽¹¹⁾によって行った。

3・1・3 データ収集系 干渉光と発光スペクトルは焦点距離 0.32 m の分光器(Jobin-Yvone, HR-320, 逆線分散: 4.8 nm/mm)にイメージインテンシファイアを備えたマルチチャネル検出器(東京インストルメンツ, IRY-512)を組合せて測定した。マルチチャネル

検出器はゲートパルサ(東京インスツルメンツ, PG-10)によってイメージインテンシファイアにゲートを掛け、露光時間(115~195 μ s)を制御した。検出器の相対感度は、輝度標準ランプ(EPT-1387)を用いて補正した。半導体レーザと He-Ne レーザの透過光は分光器(日本分光, CT 25 C, 逆線分散: 3.2 nm/mm)の入射スリットに集光し、光電子増倍管(浜松ホトニクス, R 1477)で検出し、プリアンプ(浜松ホトニクス, C 1053-01, 周波数帯域 DC~5 MHz)で増幅してウェーブメモリー(エレクトロニカ, ELK 7000)に取り込んだ。

偏光ラインリバーサル法に必要な作動ガスの発光と光源からの透過光の信号は光電子増倍管(浜松ホトニクス, R 636)で検出し、プリアンプ(浜松ホトニクス, C 1053-01, 周波数帯域 DC~5 MHz)で増幅してウェーブメモリーに取り込んだ。

よどみ点圧力の信号は半導体圧力計(TOYODA, PMS-05 H)を用いて検出した。半導体圧力計からの入射衝撃波の圧力波形によってウェーブメモリーとゲートパルサにトリガを掛けた。

3.2 データの測定, 解析の方法 衝撃波による

実験ではフック法による原子数密度に必要な規格化された関数 $S(\lambda)$ を算出するための干渉光 $I_{INT}(\lambda)$ と透過光 $I_T(\lambda)$ を同時に測定できないため、干渉光 $I_{INT}(\lambda)$ の波形から極値を結ぶ包絡線を求め、規格化された関数 $S(\lambda)$ を得た。図 2 (a) に干渉光スペクトルの測定の一例を示す。図 2 (b) には規格化された後の干渉光スペクトルを示す。関数 $S(\lambda)$ は周期関数であるため、実験から求められる $S(\lambda)$ と計算から求められる $S(\lambda)$ をそのままフィッティングして、パラメータである原子数密度 N_{seed} と初期光路長差 ε を一律に決定することは困難である。そこで、本報では関数 $S(\lambda)$ の逆余弦関数となる位相差の変化 $\Delta\theta(\lambda)$ に着目し実験値と計算値とのフィッティングを行った。図 2 (c) はそのフィッティングの様子を示した。図 2 (c) から、計算値とのフィッティングによってアルカリ金属の原子数密度が精度よく求められている様子が見える。すべての測定においてフィッティングの誤差は 3% 以内であった。

フック法と同時に測定した半導体レーザの透過率より式 (6) から、半導体レーザの発振波長での吸収係数が求められる。また、偏光ラインリバーサル法による

(a) 干渉光スペクトルの測定例
(b) 規格化された干渉光スペクトル
(c) 位相差の変化とフィッティングの様子

図 2 アルカリ金属原子数密度を求める過程

(a) よどみ点圧力
(b) よどみ点温度
(c) 補正後の半導体レーザの透過率

図 3 実験時の各経時変化の一例

作動ガス温度と圧力の測定値から、状態方程式を用いて希ガスの原子数密度がわかり、希ガスとシードの原子数密度で規格化された換算吸収係数を半導体レーザの発振波長において決定できる。カリウムシードの場合、半導体レーザの発振波長を 755.15 nm、セシウムシードの場合の発振波長を 839.75 nm または 843.60 nm とした。

図 3 (a)～(c) によどみ点圧力の経時変化、よどみ点温度の経時変化、半導体レーザの透過率の経時変化の様子を示す。ただし、図 3 中の網目部はマルチチャネル検出器のゲートタイミングである。なお、図 3 はすべてヘリウム-カリウムについて例を示した。

衝撃波管断面内のガス温度分布は、反射衝撃波の後では境界層の部分を除いて均一であると考えられる。層流境界層を仮定すると、アルカリ金属原子の発光スペクトル線中心付近に見られる自己吸収スペクトルの大きさから、その厚さは光路長の 5 % 以下と推定される。

カリウム原子とセシウム原子の振動子強度は Shabanoba ら⁽¹²⁾ および Pichler ら⁽¹³⁾ の値を用いた。

4. 測定結果と考察

4.1 半導体レーザの発振波長での換算吸収係数の温度依存性 アルゴン-セシウム、アルゴン-カリウム、ヘリウム-カリウム、ヘリウム-セシウムについて半導体レーザの波長における換算吸収係数とガス温度の関係をそれぞれ図 4 (a)～(d) に示す。比較のためにヒートパイプオープン形吸収セルを用いた実験から求めた低温領域での換算吸収係数の値⁽²⁾ を白丸で示した。また、実線は衝突幅の温度依存性を衝突近似に

よる 3/10 乗と仮定して低温領域のデータから計算した値を示す。それぞれの組合せにおける測定温度範囲は、アルゴン-セシウムでは 1 620～2 480 K、アルゴン-カリウムでは 1 630～3 160 K、ヘリウム-カリウムでは 1 660～2 360 K、ヘリウム-セシウムでは 1 390～2 350 K である。図 4 から、どの組合せにおいても CCMHD 発電の運転条件である 2 000 K 前後のガス温度では、換算吸収係数はガス温度によらずほとんど一定値となっていることがわかる。そこで、これらの測定値の平均値をとり、表 1 に示すように CCMHD 発電の運転条件での半導体レーザの波長における換算吸収係数の値を決定した。

また、アルゴン-セシウムの場合を除いて衝突幅の温度依存性は 3/10 乗から外れ、これまでに報告されている低温領域のデータからは、2 000 K 前後の高温領域における換算吸収係数を予測できないことがわかる。Kielkopf⁽¹⁴⁾ は、半経験的に求めた希ガス-アルカリ金属原子間の相互作用ポテンシャルを用いて、衝突近似理論により、衝突幅の温度依存性を予測しているが、ヘリウムを摂動原子とする場合には、van der Waals 形以外の相互作用の寄与が大きくなり、予測が

表 1 実験条件と半導体レーザの波長における換算吸収係数の値

Working Gas and Seed	λ_{LD} nm	Temp. K	Press. kPa	$\frac{k(\lambda_{LD})}{N_{Gas}N_{Seed}}$ m^5
Argon-Cesium	839.75	1620 ～ 2480	152 ～ 183	1.56
Argon-Potassium	755.15	1630 ～ 3160	138 ～ 162	0.554
Helium-Potassium	755.15	1660 ～ 2360	106 ～ 167	0.577
Helium-Cesium	843.60	1390 ～ 2350	96 ～ 126	1.32

図 4 半導体レーザの発振波長での換算吸収係数とガス温度の関係

図 5 CCMHD 運転条件下でのカリウム原子 4p-4s 遷移とセシウム原子 6p-6s 遷移の Blue Wing における換算吸収係数のスペクトル形状

困難であることを指摘している。

4・2 換算吸収係数のスペクトル形状 図 5 (a)～(d)に、発光スペクトルの測定値と表 1 の結果から求めた換算吸収係数を示す。アルゴンを摂動原子とする場合には、セシウムでは 840 nm 付近に、カリウムでは 732 nm 付近にサテライトと呼ばれるピーク状の構造が見られる。ヘリウムを摂動原子とする場合は、はっきりしたサテライトは認められない。ヘリウム-カリウムの組合せでは、他と異なり、短波長側に換算吸収係数が長く続き緩やかに減少する形状となっている。

いずれの場合も測定した高温領域では換算吸収係数のガス温度による顕著な変化は認められず、CCMHD 発電のガス温度の条件では換算吸収係数の温度依存性は考慮に入れなくてもよいことがわかった。

図 5 (a)～(d)から、セシウムに対しては $0.1 \sim 2.5 \times 10^{-46} \text{ m}^5$ 、カリウムに対しては $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-46} \text{ m}^5$ の範囲で換算吸収係数が波長の関数として与えられる。したがって、半導体レーザーの透過率 5～90 % を観測可能範囲とすると、この結果を用いて、1 章に述べた CCMHD 発電の代表的な作動ガスの条件において、セシウムの場合は $2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-4}$ 、カリウムの場合は $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-4}$ の広い範囲にわたってシード率を測定することができる。

5. 結 論

クローズドサイクル MHD 発電の作動ガス(アルゴンまたはヘリウム)中のシード(カリウムまたはセシウム)の原子数密度を高速に測定するための基礎データ

を得ることを目的として、

(1) 衝撃波管で CCMHD 発電の作動ガスを模擬した高温のアルゴンまたはヘリウムを作り、カリウムまたはセシウムを添加してその原子数密度をフック法によって測定した。

(2) カリウム原子 4p-4s 遷移とセシウム原子 6p-6s 遷移の Blue Wing に波長を固定した半導体レーザーの透過率とよどみ点温度、およびよどみ点圧力の測定から半導体レーザーの発振波長における換算吸収係数を求め、カリウム原子 4p-4s 遷移とセシウム原子 6p-6s 遷移の発光スペクトルの形状から、高温領域における換算吸収係数を決定した。

(3) CCMHD 発電作動ガス温度領域では換算吸収係数のガス温度による変化は考慮しなくてもよいことが明らかになった。

(4) 希ガスとしてヘリウムまたはアルゴン、シードとしてカリウムまたはセシウムとするすべての組合せについて、換算吸収係数を用いて半導体レーザーの透過率の変化から CCMHD 発電の作動ガスのシード率を高速に測定することが可能となった。

文 献

- (1) 長谷川・ほか 4 名, 機論, 58-547, B (1992), 943.
- (2) 河合・ほか 4 名, 機論, 59-560, B (1993), 1175.
- (3) Hasegawa, Y., ほか 4 名, *Proc. 10th. Int. Conf. MHD Electr. Pow. Gener.*, (1989), X I. 64, Tiruchirappalli, India.
- (4) Behmenburg, W., *Progress in Atomic Spectroscopy*, (1979), 1187, Plenum Press.
- (5) 盛田・ほか 5 名, エネルギー利用と直接発電シンポジウム講論集, ECRI-SYM-13 (1991), 87.

- (6) 上田・佐藤, 分光研究, **38** (1988), 28.
 - (7) Hill, W. T., *Appl. Opt.*, **25** (1986), 4476.
 - (8) Bachor, H. A. and Kock, M., *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, **13** (1980), 2497.
 - (9) Marlow, W. C., *Appl. Opt.*, **6** (1967), 1715.
 - (10) Price, E. W., *Rev. Sci. Instrum.*, **23** (1952), 162.
 - (11) Kayukawa, N., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **53** (1982), 1653.
 - (12) Shabanoba, L. N. and Khlyustalov, A. N., *Opt. Spectrosc.*, **59** (1985), 123.
 - (13) Pichler, G., *J. Q. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **16** (1976), 147.
 - (14) Kielkopf, J. F., *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, **9** (1976), L 547.
-