半導体レーザ赤外線吸収スペクトルを用いた水蒸気の温度・濃度測定*

小宮山 正治^{*1}, 中 田 武 男^{*2}, 堂 浦 康 司^{*3}
松 浦 大 輔^{*4}, 高 城 敏 美^{*1}Temperature and Concentration Measurement of Water Vapor
by Diode Laser Infrared Absorption SpectroscopyMasaharu KOMIYAMA^{*5}, Takeo NAKATA, Yasushi DOUURA,
Daisuke MATSUURA and Toshimi TAKAGI^{*5} Osaka University, Dept. of Mechanophysics Engineering,
2-1 Yamada-Oka, Suita-shi, Osaka, 565-0871 Japan

Temperature and concentration measurement of water vapor based on infrared absorption spectroscopy was conducted by a diode laser of 1392.1 nm. The measured water vapor absorption spectra agreed better with the calculated absorption spectra based on Toth's database than those based on HITRAN 96 in the wavelengths of this study. Relation between temperature and intensity ratio measured by the proposed pair of absorption spectra agreed well with those calculated by the Toth's database. The water vapor concentration measured by the absorption spectroscopy using the Toth's database agreed with those measured by a probe hydrometer.

Key Words: Spectroscopic Measurement, Laser, Thermal Radiation, Infrared Absorption, Water Vapor, Temperature, Concentration

1. ま え が き

近年各種波長の赤外線半導体レーザが比較的安価に製作でき、計測用光源としても利用できるようになり、簡便で応用性の高い気体の温度・濃度測定法としてその半導体レーザを利用した赤外線吸収スペクトル測定法⁽¹⁾⁻⁽³⁾が期待されている。半導体レーザは電流値制御で、発振波長を変化されることができ、温度測定に必要な二つの異なる波長でのレーザ光発振が1台の半導体レーザで可能であり、そのため装置およびその位置調整が簡便になる。本研究では中心波長1392.1 nmの半導体レーザ波長走査による水蒸気の赤外線吸収スペクトル測定を行い、水蒸気の温度濃度測定への適用性を検討した。また、実測した吸収スペクトルの形状とHITRAN96とTothの双方による吸収係数のデータベースを用いた吸収スペクトルの比較検討を行った。

2. 測定方法

波数 ν 、強度 $I_0(\nu)$ の入射レーザ光が光路長 L の様な吸収系を通過したときの透過光強度 $I(\nu)$ は式(1)のランベルト・ベール(Lambert-Beer)の法則により表される。

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-k(\nu)L] \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中、 $k(\nu)$ は吸収係数を意味し、式(2)で表される。

$$k(\nu) = P_{abs} S(T, \nu_0) \Phi(\nu - \nu_0) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 P_{abs} は吸収化学種の分圧、 $S(T, \nu_0)$ は ν_0 を中心とする吸収線強度、 $\Phi(\nu - \nu_0)$ は線形状関数を表す。波数 ν_0 を中心とする吸収線の温度 T における吸収線強度は式(3)で与えられる⁽¹⁾。

$$S(T, \nu_0) = S(T_0, \nu_0) \frac{T_0}{T} \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \exp \left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \times \left[\frac{1 - \exp(-hc\nu_0/kT)}{1 - \exp(-hc\nu_0/kT_0)} \right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

* 原稿受付 2001年4月13日。

^{*1} 正員、大阪大学大学院(☎565-0871 吹田市山田丘2-1)。^{*2} (株)住友金属工業(☎660-0891 尼崎市扶桑町1-8)。^{*3} (株)川崎重工業(☎673-8666 明石市川崎町1-1)。^{*4} (株)三菱重工業(☎455-8515 名古屋市港区大江町10)。

E-mail: komiyama@mech.eng.osaka-u.ac.jp

3. 吸収スペクトルの検討

ここで、 h はプランク定数、 k はボルツマン定数、 c は光速、 E'' は遷移前の状態エネルギー、 $Q(T)$ は温度 T における分配関数、 T_0 は基準温度をそれぞれ表す。

吸収線強度比 R は式(4)で与えられる。これは温度 T のみに依存する関数となり、よって強度比 R がわかれば温度を求めることができる。複数の吸収線を考慮する場合には、個々の吸収線強度の和を用いる。

$$\begin{aligned} R &= \frac{S(T, \nu_1)}{S(T, \nu_2)} \\ &= \frac{S(T_0, \nu_1)}{S(T_0, \nu_2)} \exp \left[-\frac{hc}{k} (E_1'' - E_2'') \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \\ &= \frac{K_1}{K_2} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

式中の K は式(5)で表される。

$$K = \int_{\nu} k(\nu) d\nu = P_{abs} S(T, \nu) \dots\dots\dots (5)$$

測定においては式(1)より吸収体を含む気体を透過する前後の光強度を計測して、吸収係数 $k(\nu)$ を求める。さらに式(3),(4)より線強度比 R を算出する。これから温度がわかれば式(5)より吸収体の分圧 P_{abs} が求まるので、全圧 P が既知の場合吸収化学種の体積分率 X は式(6)より得られる。

$$X = \frac{P_{abs}}{P} \dots\dots\dots (6)$$

吸収スペクトルの形状を決定する関数 $\Phi(\nu - \nu_0)$ としてはVoigt関数⁽⁴⁾を用いた。また、吸収線スペクトルの衝突広がり半値半幅 γ_c は式(7)で、ドップラ広がり半値半幅 γ_d は式(8)で表される。

$$\gamma_c = P \cdot \sum_i \left[\chi_i \cdot \gamma_i \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_i} \right] \dots\dots\dots (7)$$

式(7)中、 γ_i は水蒸気と成分 i の温度 T_0 における衝突広がり半値半幅、 χ_i は成分 i のモル分率、 n_i は広がり幅の温度依存係数を表す。

$$\gamma_d = \frac{\nu}{c} \sqrt{2kT \cdot \ln 2 / m} \dots\dots\dots (8)$$

式(8)中、 m は分子の質量を表す。

本研究では後述の吸収線強度比の感度に関する検討と温度測定に必要な二つの吸収波長が接近して存在していることを考慮し、中心波長1392.1nmの半導体レーザを用いて測定を行った。図1は本研究で使用した半導体レーザの発振波長領域での水蒸気の吸収スペクトルを求めたものである。この吸収スペクトルはHITRAN96⁽⁵⁾を用いて数値シミュレーションを行っている。図中の縦軸は吸収係数、横軸は波数を表し、水蒸気の体積分率 C_w が10%で、全圧が1気圧、水蒸気の温度 T を変化させて求めた吸収スペクトルを示している。室温からの温度の上昇により、図中のスペクトル1と4は増加し、スペクトル2と3は減少している。次に、HITRAN96の代わりにTothらによる吸収係数のデータベース^{(6),(7)}とDelaysらによる衝突広がりに関するデータベース⁽⁸⁾(以下の文中ではTothによるデータベースと表す。)を用いて、図1に対応する上述の半導体レーザの発振波長領域での水蒸気の吸収スペクトルを求めた。図2は図1と同様に水蒸気の体積分率 C_w が10%で、全圧が1気圧、水蒸気の温度 T を変化させて求めた吸収スペクトルを示している。室温からの温度の上昇により、図中のスペクトル1と4は増加し、スペクトル2と3は減少している。この傾向は図1のHITRAN96を用いた場合と同様である。

図3はHITRAN96とTothによる吸収係数のデータベースを用いた水蒸気吸収スペクトルの比較を示している。図は水蒸気の体積分率 C_w が10%、全圧が1気圧の場合で、図(a)は水蒸気の温度が296Kの場合、(b)は1000Kの場合である。これからHITRAN96とTothのデータベースを用いた吸収スペクトルはピークが存在する波数が両方で異なる箇所が認められること、またTothによる吸収係数のデータベースに基づく吸収スペクトルはHITRAN96に比較してそのピーク値が小さいことが分かる。

次に吸収線の組み合わせの特性を考える。ここでは以下の式(9)で示す感度 $(dR/dT)/R$ を用いることにする。

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{hc}{k} (E_1'' - E_2'') \frac{1}{T^2} \dots\dots\dots (9)$$

線強度比の温度依存性が強い吸収線の組み合わせを用いることで、温度に対する感度を上げることができる。式(9)より、感度 $(dR/dT)/R$ は二つの吸収線の遷移前の状態エネルギー E'' の差によって決まる。すなわち、この

Fig. 1: Calculated water vapor absorption spectra based on HITRAN96 at a water vapor concentration of 10% near 7180cm^{-1} .

Fig. 2: Calculated water vapor absorption spectra based on Toth's database at a water vapor concentration of 10% near 7180cm^{-1} .

状態エネルギーの差が大きいほど感度は高くなる。図4に強度比の温度変化を、図5には感度の温度変化を示す。図4および図5より温度に対する吸収線強度の変化が同じような吸収線の組み合わせ(2/3, 4/1)は吸収線強度の変化が異なる吸収線の組み合わせ(1/2, 1/3, 4/2, 4/3)と比べて、感度があまり良くないことが分かる。これらの結果より本研究では感度の比較的良い(1/2)の組み合わせを中心に考察する。

4. 実験装置と方法

図6に実験装置概略図を示す。レーザー光は半導体レーザー(NTTエレクトロニクス, NT-L200-HLD)から光ファイバを経て発振される。関数発生器からの周期20Hz

(a) $T=296\text{ K}$

(b) $T=1000\text{ K}$

Fig. 3: Graphical comparison between calculated water vapor absorption spectra based on HITRAN96 and Toth's database.

Fig. 4: Intensity ratio versus temperature for selected line pairs.

Fig. 5: Intensity ratio versus temperature for selected line pairs.

Fig. 6 Experimental schematic.

Fig. 7: Calculated and experimented intensity ratio versus temperature.

の変調信号によりレーザー光の波長を1回に7182.2～7186.4cm⁻¹の範囲で走査した。また、レーザーの線幅は約10MHzである。光路長は約30cmで、内測定光路長は10cmである。受光系にはGeフォトダイオードを1台用いて測定光強度を検出した。最初に参照光強度を測定光路場に純粋窒素を流入し、水蒸気を排除して測定した。次に水蒸気を含む加熱空気を測定場に流し、半導体レーザーの吸収媒体通過後の測定光強度を得た。検出された参照光強度と測定光強度からランベルト・ベールの法則(式(1))を用いて吸収スペクトルを測定した。また、エタロンを通した後のレーザー光強度を測定し、受光強度が一定周波数で変化することを用いて、測定波長の校正を行った。さらに、C-A熱電対による温度計測と同時に参照用としてプローブ型水蒸気濃度計による測定も行った。

5. 実験結果と考察

図7には吸収スペクトル測定結果より得られた線強度比Rと温度との関係を点で示す。図中、測定結果についての温度は熱電対による値を示す。図からTothとHITRAN96を用いた計算による線強度比は室温近くではほぼ等しいが高温域では差異が大きくなっている。また、測定結果による線強度比と温度の関係は図中の実線で示したTothのデータベースによる計算結果と比較的近い値を示しているが、破線で示したHITRAN96を用いた計算結果とは差異が大きくなる傾向にある。高温域では吸収線強度が低下し、吸収線強度比に対する温度測定値とTothのデータベースを用いた計算値との偏差は高温域領域ほど大きく900～1000Kの範囲では約4%である。これは吸収線強度の低下に伴う測定信号のS/N比の低下および温度に対する吸収線強度比の感度が高温域ほど小さくなることが主要因であると考えられる。

図8には、吸収スペクトル測定結果より得られた水蒸気濃度と水蒸気濃度計(probe hygrometer)による測定結果の対比を示す。図中濃度は大気圧に対する絶対湿度で表している。ここでは吸収スペクトル測定結果にTothによるデータベースを用いて水蒸気濃度の算出を行っている。図の横軸には吸収スペクトルから測定された水蒸気濃度を、縦軸には水蒸気濃度計による値を示す。両者の測定結果のばらつきは比較的少ない。

図9は、実験で得られた組み合わせ(1/2)に関する吸収スペクトルと、HITRAN96による計算からの吸収スペクトルの形状を比較したものである。図中の温度は熱電対により測定された値を示している。数値計算での吸収スペクトルは熱電対による温度値と測定によ

Fig. 8: Concentration by diode laser versus by probe hygrometer.

Fig. 9: Comparison between experimental spectra and calculated water vapor absorption spectra based on HITRAN96.

Fig. 10: Comparison between experimental spectra and calculated water vapor absorption spectra based on Toth's database.

る吸収スペクトルの大きさに対応する水蒸気濃度 (C_w) を与えて求めたものである。スペクトル1のピークに対応させる場合には C_w を12.5%に、スペクトル2に対応させる場合には8%となり、両者の差が大きい。また、水蒸気濃度計による値とも異なる結果となる。図から吸収線の広がりや測定結果よりも少なく線強度が大きいと考えられる。また、計算と実験との間に吸収線の位置が一致しない領域が生じている。HITEMPのデータベースを用いた計算結果もHITRAN96と同様の結果となった。この傾向は実験において測定した300～1000Kの範囲における結果に関しても同様のことがいえる。図10にはTothによる吸収線データベースに基づいた計算と実験結果の吸収スペクトルの形状比較を示す。この計算による吸収スペクトルは熱電対による測定温度値を用い、水蒸気濃度 C_w を18%として求めたものである。この濃度値は水蒸気濃度計によるものとほぼ一致する。図10から水蒸気のこの波長領域では実験結果と計算結果に差異は生じておらず、吸収線の広がり幅も良く一致している。

6. むすび

- (1) 半導体レーザ波長走査により水蒸気の 7182.95 cm^{-1} と 7185.60 cm^{-1} を中心とする赤外線吸収スペクトル測定を行い、水蒸気の温度濃度測定へ適用可能であることを示した。
- (2) 実験結果による水蒸気の吸収スペクトルは測定された波長領域に関して、HITRAN96のデータベースを用いて計算された吸収スペクトルよりもTothのデータベースを用いたものに近い結果となることを示した。
- (3) 測定された温度と線強度比の関係はTothのデータベースにより求められた結果にほぼ一致した。しかし、高温領域では吸収線強度の低下に伴い、測定値のばらつきが大きくなる。
- (4) 吸収スペクトル計測に基づいた水蒸気濃度と水蒸気濃度計より得られた計測値とを比較し、Tothのデータベースを用いた場合には両者が比較的一致することを示した。

文 献

- (1) Arroyo, M. P. and Hanson, R. K., *Applied Optics*, **32-30**, (1993), 6104-6116.
- (2) Baer, D. S., Nagali, V., Furlong, E. R. and Hanson, R. K., *AIAA Journal*, **34-3**, (1996), 489-493.
- (3) Upschulte, B. L. and Allen, M. G., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59-6**, (1998), 653-670.

- (4) Whiting, E. E., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **8**, (1968), 1379-1384.
 - (5) Rothman, L. S., Rinsland, C. P., Goldman, A., Massie, S. T., et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60-5**, (1998), 665-710.
 - (6) Toth, R. A., *Applied Optics*, **33-21**, (1994), 4851-4867.
 - (7) Toth, R. A., *J. Opt. Soc. Am. B*, **8-11**, (1991), 2236-2255.
 - (8) Delaye, C., Hartmann, J.-M. and Taine, J., *Applied Optics*, **28-23**, (1989), 5080-5087.
-