

半導体レーザーによる酸素分子の 高速高感度吸収分光計測

京都大学工学研究科
片山 光一

アウトライン

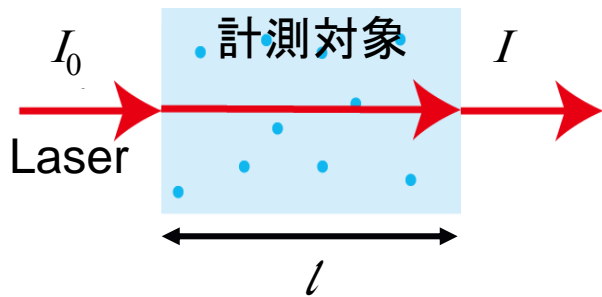
- 背景
- 大気中の酸素分子の高速高感度吸収スペクトル計測
- マイクロホローカソード大気圧プラズマ中ヘリウム原子の吸収スペクトル計測

アウトライン

- **背景**
- 大気中の酸素分子の高速高感度吸収スペクトル計測
- マイクロホローカソード大気圧プラズマ中ヘリウム原子の吸収スペクトル計測

吸収スペクトル

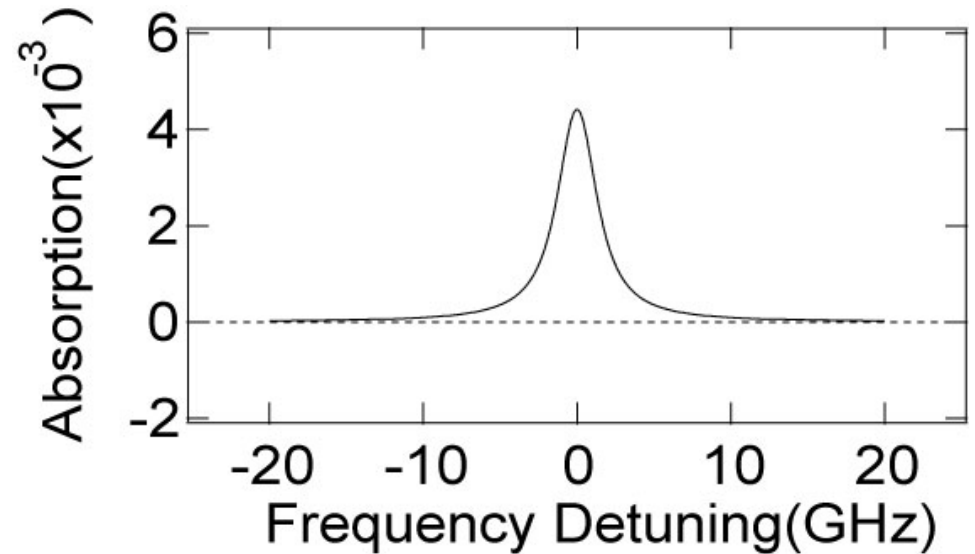
- 吸収分光とは吸収スペクトルを用いた、計測対象の物質の状態の計測手法



$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp\{-k(\nu)l\}$$



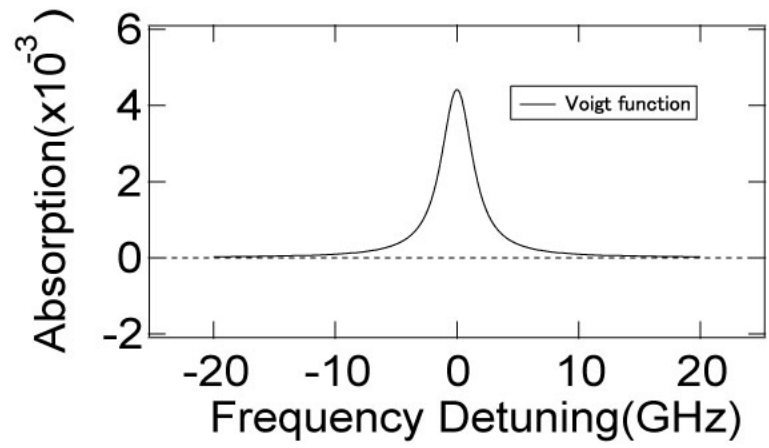
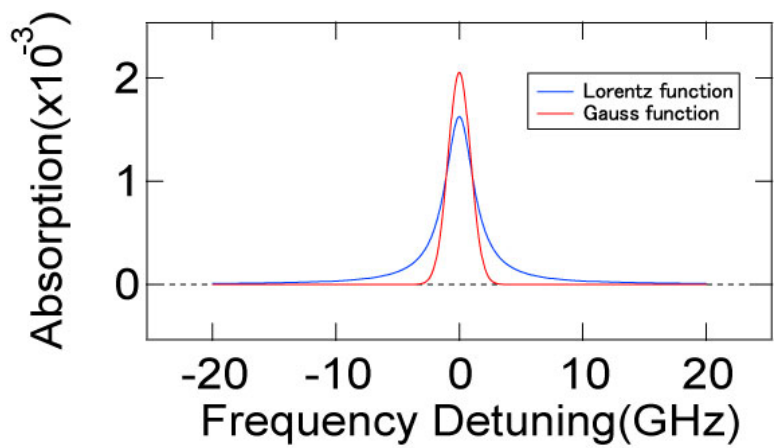
$$k(\nu)l = -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right)$$



吸収長 $l = 23$ cm での大気中酸素分子
吸収スペクトル(シミュレーション)

吸収スペクトルから得られる情報

- 吸収スペクトルはフォークト関数で近似可能
 → **ガウス関数とローレンツ関数の重畳**



ν_0 : 吸収中心周波数 [Hz] p : 圧力 [Pa]
 k : ボルツマン定数 [JK⁻¹] O_{2rate} : 酸素割合
 T : 温度 [K] N_{2rate} : 窒素割合
 c : 光速 [ms⁻¹]
 M : 分子量
 HW_{O_2} : 酸素の影響による半値全幅[m⁻¹]
 HW_{N_2} : 窒素の影響による半値全幅[m⁻¹]

- ガウス関数の半値全幅

$$\Delta \nu_G = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{c^2 M}}$$

- ローレンツ関数の半値全幅

$$\Delta \nu_L = \frac{p}{133} c_0 (O_{2rate} \cdot HW_{O_2} + N_{2rate} \cdot HW_{N_2})$$

先行研究1

◆ 吸収分光計測(分子に対して)

酸素分子と関わる分子の温度、圧力計測

- ・ エンジン内の燃焼^{4,5)}
- ・ C₂H₄-air burner^{6,7)}
- ・ C₂H₄ pulsed combustor⁸⁾

計測対象: H₂O, CO, CO₂, C₂H₄
→ 吸収が比較的大きい

例えば、CO₂(1997 nm: 赤外レーザー)で、
吸収長: 数10cm(ピーク吸収: ~10⁻¹)

参考文献

- 4) D. W. Mattison, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, R.R. Steeper, S. D. Zilwa, J. E. Dec, M. Sjoberg, and W. Hwang: Proc. Combustion Institute, 31th Int. Combustion Symp., 2007, Vol. 31, p. 791.
- 5) L. A. Kranendonk, J. W. Walewski, T. Kim, and S. T. Sanders: Proc. Combustion Institute, 30th Int. Combustion Symp., 2005, Vol. 30, p. 1619.
- 6) M. E. Webber, S. Kim, S. T. Sanders, D. S. Baer, R. K. Hanson, and Y. Ikeda: Appl. Opt. **40** (2001) 821.
- 7) M. E. Webber, J. Wang, S. T. Sanders, D. S. Baer, and R. K. Hanson: Proc. Combustion Institute, 28th Int. Combustion Symp., 2000, Vol. 28, p. 407.
- 8) E. R. Furlong, R. M. Mihalcea, M. E. Webber, D. S. Baer, and R. K. Hanson: AIAA J. **37** (1999) 732.

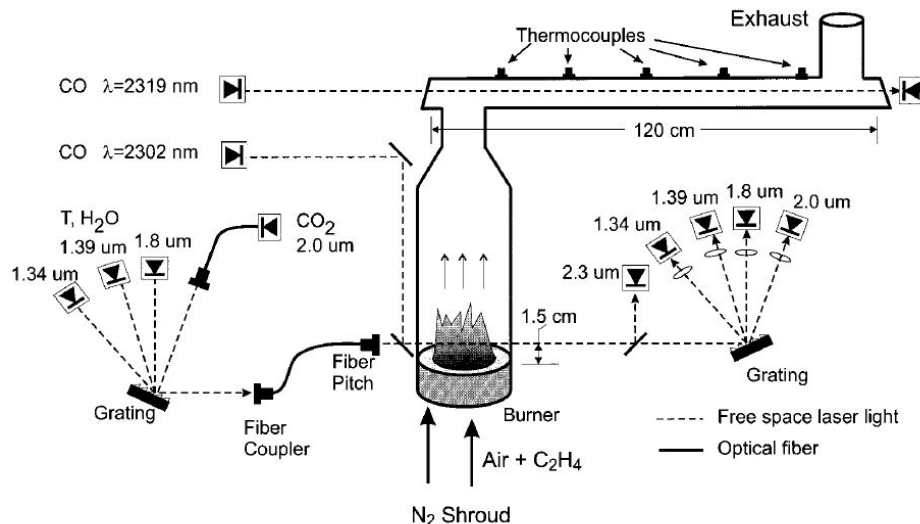
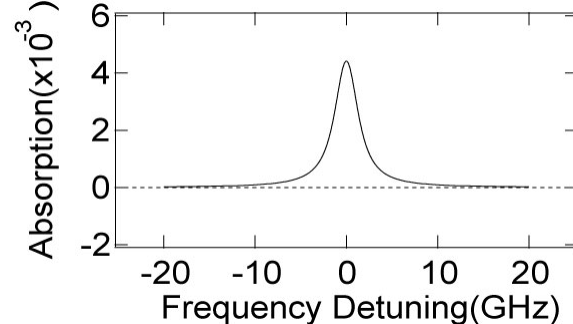
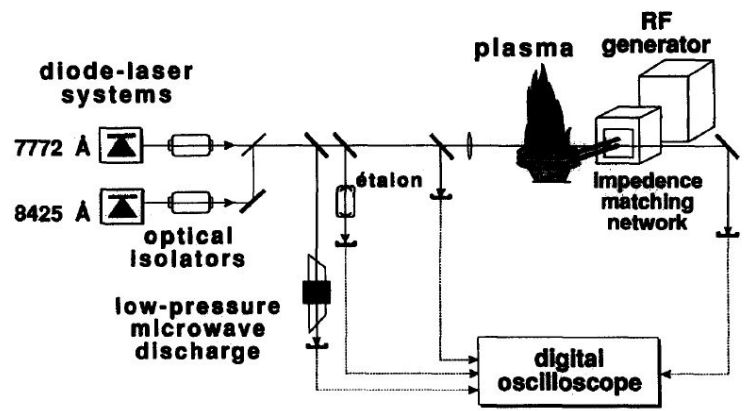
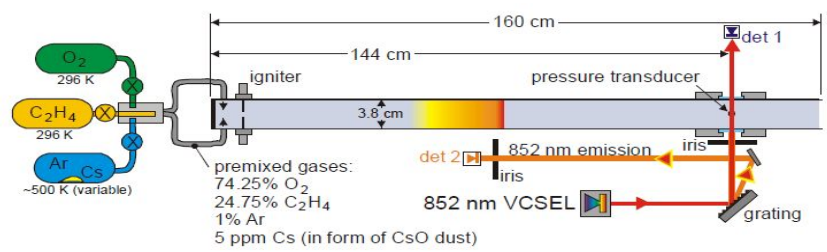
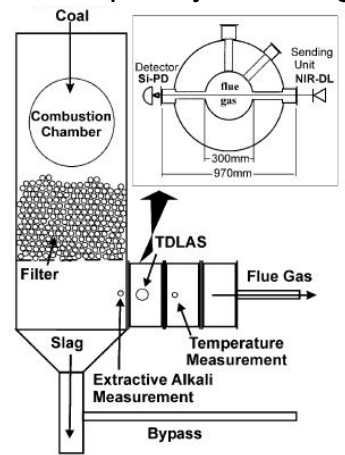
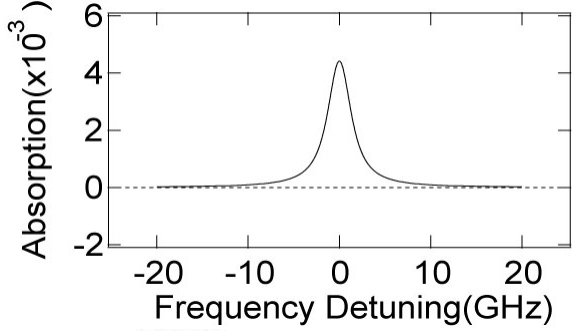


FIG. 2. Experimental schematic of the diode-laser absorption sensor for multiparameter measurements in the combustion region and stack above a premixed C₂H₄-air burner.

先行研究2

◆ 吸収分光計測(原子に対して)

- ・ 燃焼システムの温度、圧力計測
(計測のためのトレーサを混合) 1,2)
計測対象: Cs, Na → 吸収が大きい(可視・近赤外レーザ)
吸収長: 数cm(ピーク吸収: $\sim 10^{-1}$)
- ・ 大気圧酸素プラズマの温度、圧力計測 3)
計測対象: O原子における吸収の大きい遷移(近赤外レーザ)
吸収長: 数10cm(ピーク吸収: $\sim 10^{-2}$)

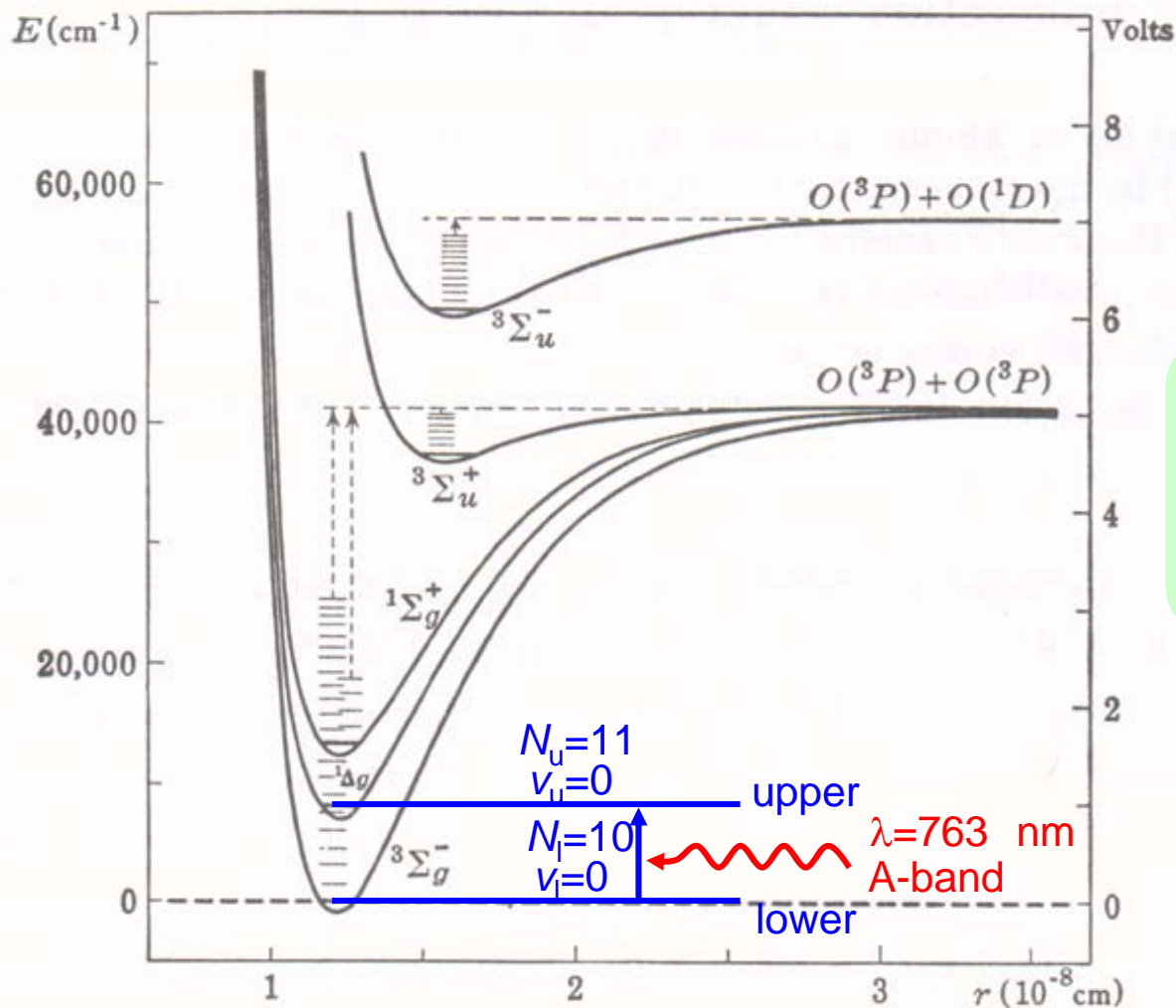


参考文献

- 1) E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert, and V. Ebert: Spectrochim. Acta, Part A **58** (2002) 2347.
- 2) S. T. Sanders, D. W. Mattison, L. Ma, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson: Opt. Express **10** (2002) 505.
- 3) D. S. Baer, H. A. Chang, and R. K. Hanson: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50** (1993) 621.

酸素分子について

◆計測対象(酸素分子)の遷移



- 電子状態遷移
 $b^1S_g^+ \leftarrow X^3S_g^-$
- 振動準位遷移
 $v_u=0 \leftarrow v_l=0$
- 回転準位遷移
 $N_u=11 \leftarrow N_l=10$

計測対象の遷移は、

磁気双極子遷移

→吸収が小さい

可視域で計測可能

- 大気中酸素分子
(吸収長100 cm)で 10^{-3} 程度の吸収
- 光強度を強くしても吸収が飽和しない

先行研究3

◆酸素分子の吸収分光計測

1927 太陽のスペクトル計測(酸素分子の吸収分光のはじまり)⁹⁾

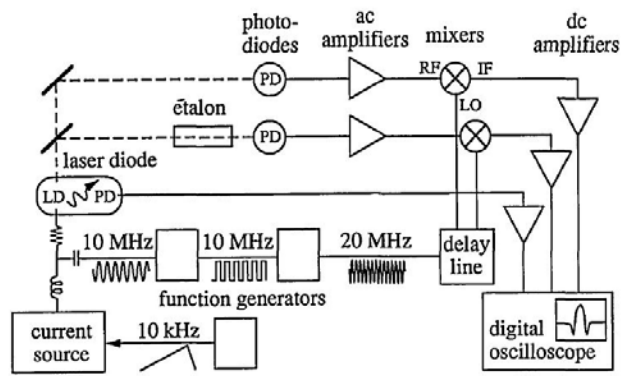
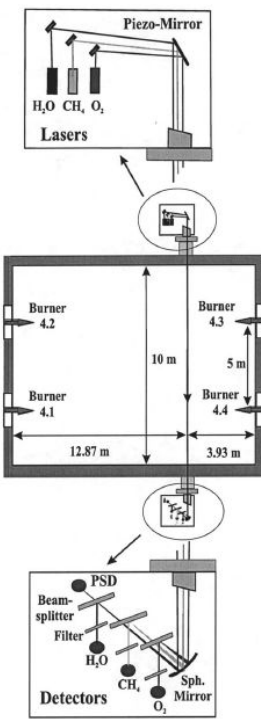
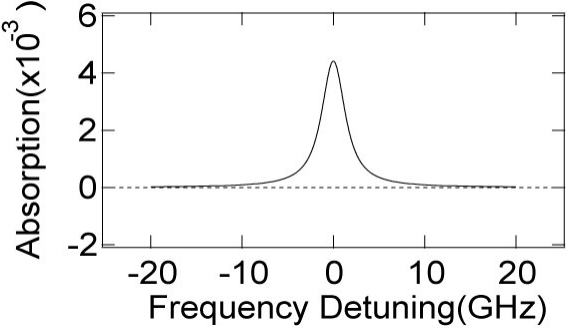
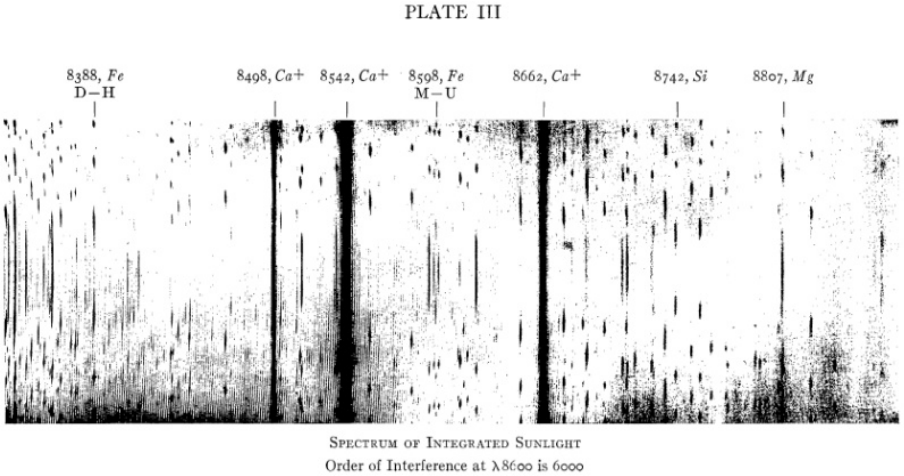


Fig. 3. Experimental apparatus: LD, laser diode; PD's, photodiodes.

1993 測定繰返し : 10 kHz、周波数掃引幅 : 35 GHz、**吸収長: 60 cm**(ピーク吸収: 3×10^{-3})、
ノイズレベル: 5×10^{-5} (second harmonic detectionを利用、**数回の平均**をとる)
(半導体レーザによる酸素分子吸収分光のはじまり)¹⁰⁾

2000 測定繰返し : 1 kHz、周波数掃引幅 : 30 GHz、**吸収長: 400 cm**(ピーク吸収: 2×10^{-2})、
ノイズレベル: 1×10^{-4} (**100回程度の平均**をとる、**燃焼を計測**)¹¹⁾

参考文献

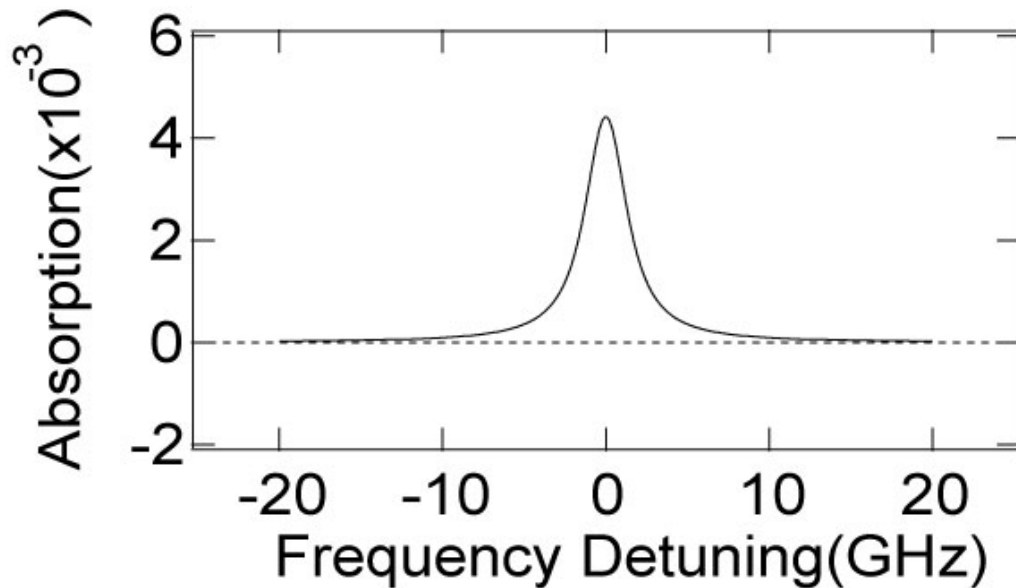
9) H. D. Badcock: Astrophys. J. **65** (1927) 140.
 10) L. C. Philippe, R. K. Hanson: Appl. Opt. **32** (1993) 6090.
 11) V. Ebert, T. Fernholz, C. Giesemann, H. Pitz, H. Teichert, J. Wolfrum, H. Jaritz: Proc. Combustion Institute, 28th Int. Combustion Symp., 2000, Vol. 28, p. 423.

アウトライン

- 背景
- 大気中の酸素分子の高速高感度吸収スペクトル計測
- マイクロホローカソード大気圧プラズマ中ヘリウム原子の吸収スペクトル計測

目的

- 高速(10 kHzの繰り返し、シングルスキャン)でかつ感度の良い(光路長:数cm(ピーク吸収: 10^{-4}), 10^{-5} 程度のノイズレベル)、周波数掃引幅40 GHzの酸素分子吸収分光システムの開発



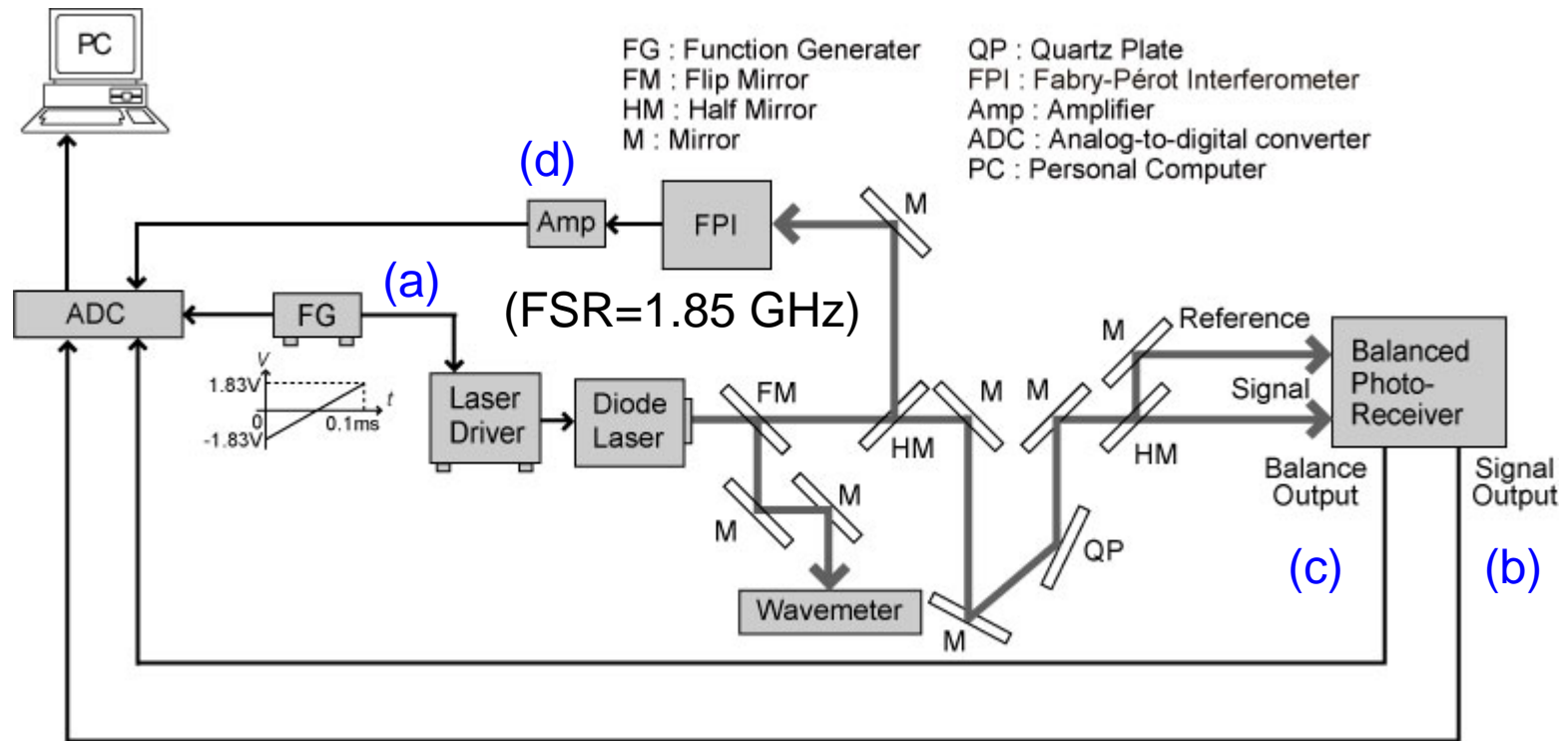
酸素分子A-band(760nm)

- ドップラー幅:0.503GHz
- ローレンツ幅:2.76GHz

吸収長 $l=23$ cmでの大気中酸素分子
吸収スペクトル(シミュレーション)

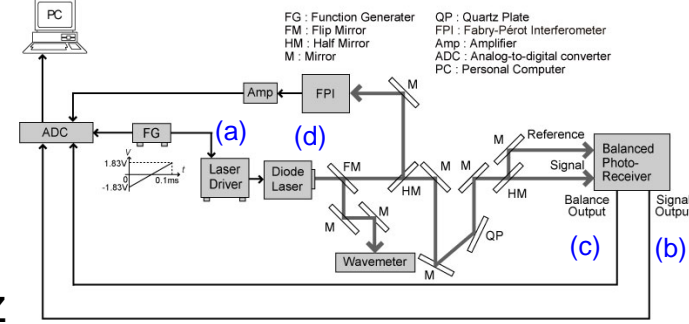
実験装置

(計測対象: 大気中酸素分子)

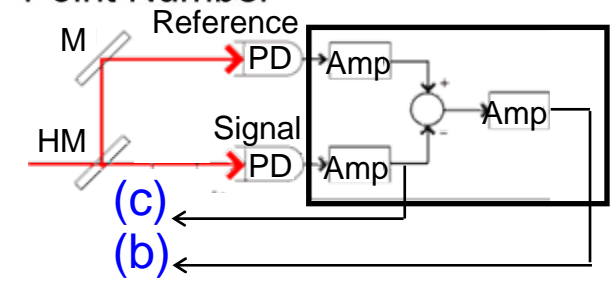
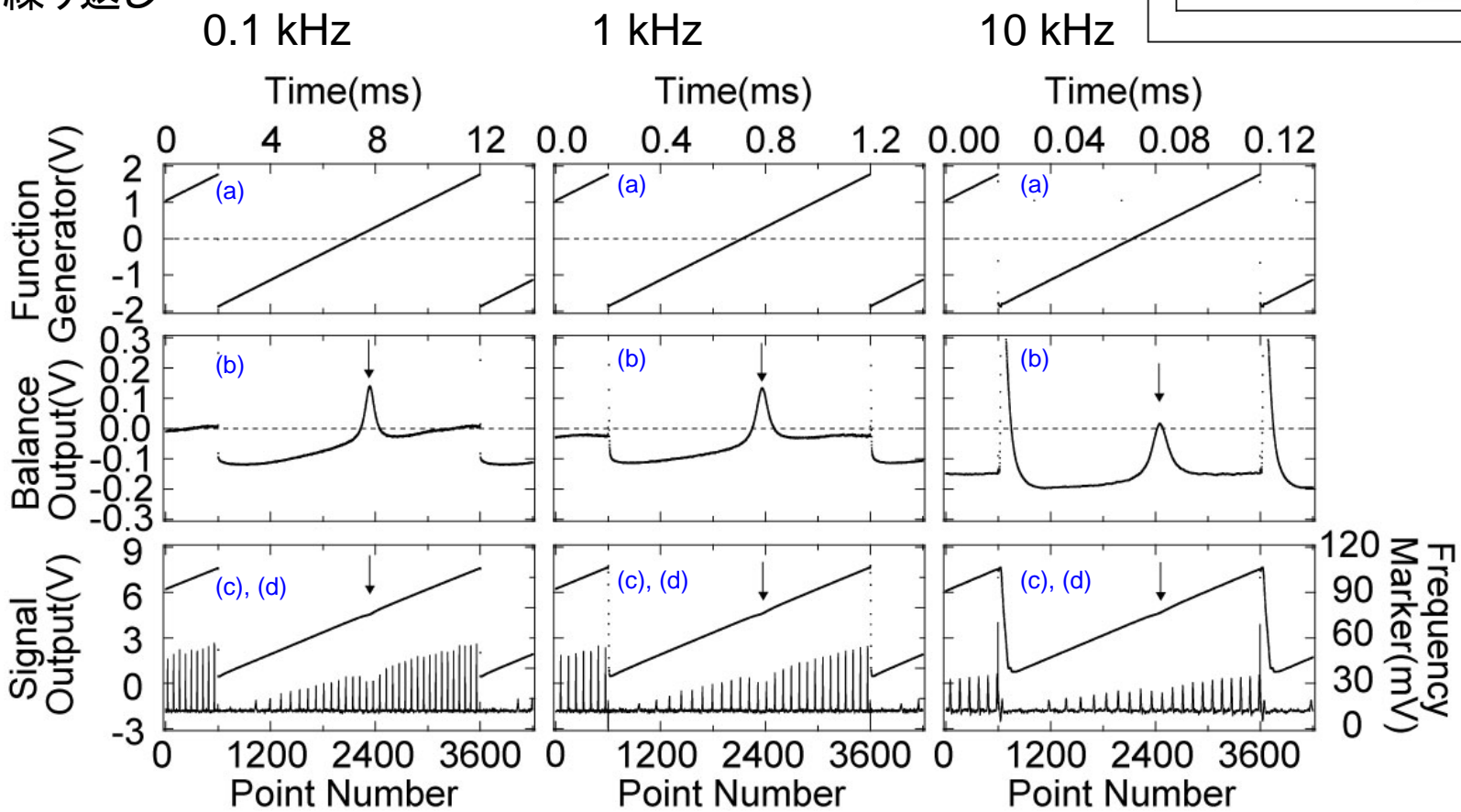


- レーザーパワー: 約 0.5 mW (バランスディテクター直前)
- バランスディテクタ吸収光路長差: 23 cm

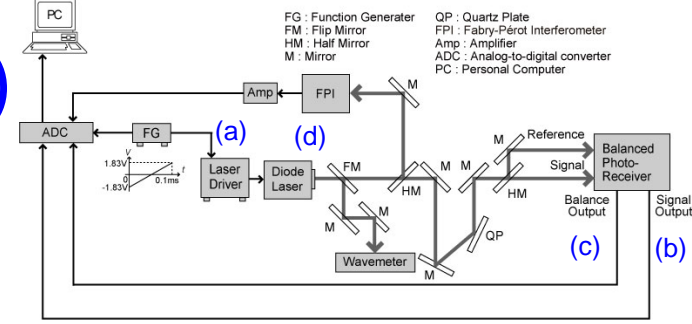
実験結果



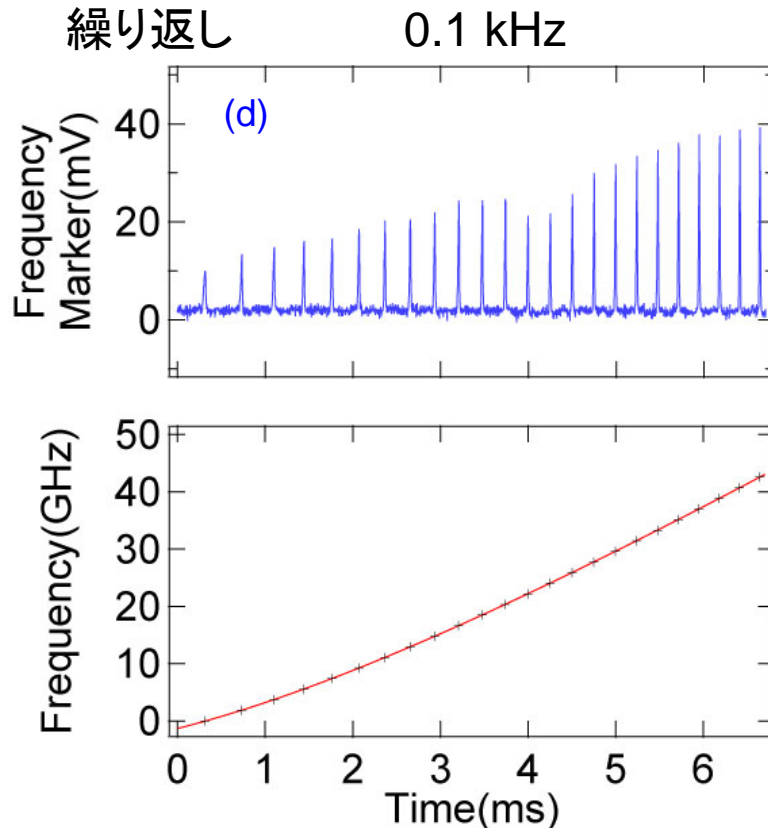
繰り返し



吸収スペクトルの計算①

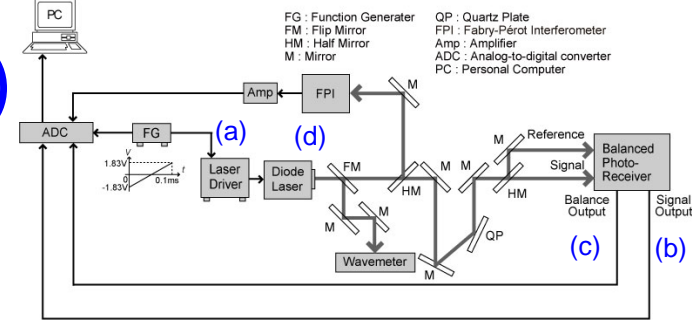


- (d) 周波数マーカからの出力においてピークをとる時間から、横軸を時間から周波数に変換



← 周波数が1.85 GHz変化することによりピークが見られる。

吸収スペクトルの計算②

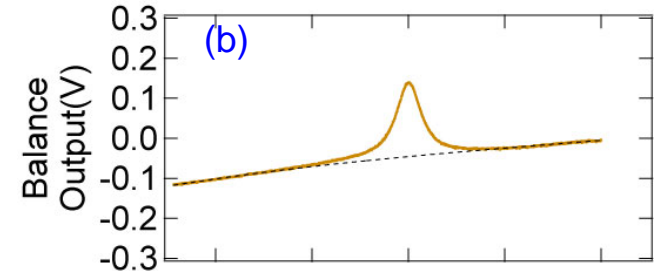


• (b) バランス出力, (c) シグナル出力より吸収を計算

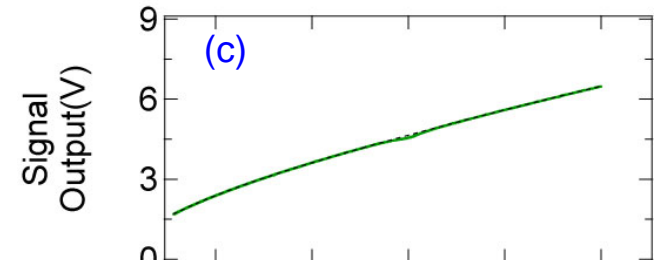
(吸収ピークの周波数を原点に取り直している)

繰り返し 0.1 kHz

① { バランス出力 : I_{BD} ((b) 黄土線)
 バランス出力のバックグラウンド : I_{0BD} ((b) 黒線)

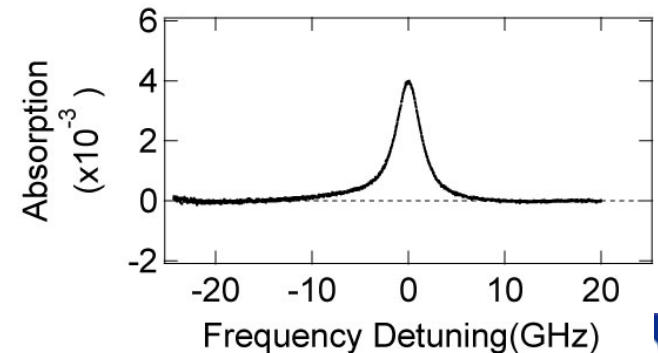


② { シグナル出力 : I ((c) 緑線)
 吸収がないときのシグナル出力 : I_0 ((c) 黒線)

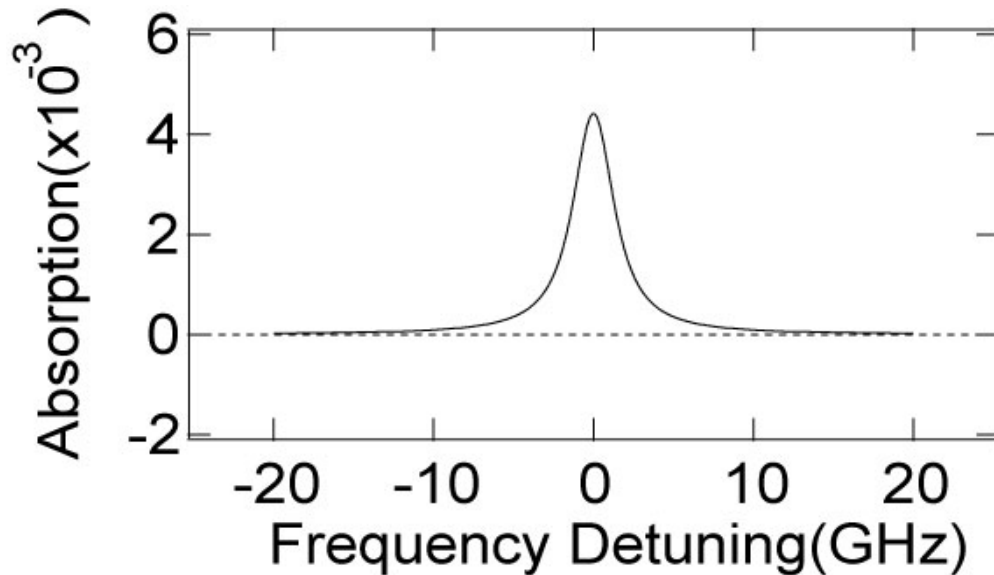


③ ①、②で得られた値を用いて吸収を計算

$$\begin{aligned} \rightarrow k(\nu)l &= -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) \approx \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} \\ &\approx \frac{I_{0BD}(\nu) - I_{BD}(\nu)}{I_0(\nu)} \end{aligned}$$



フィッティング(フォークト関数)



T 、 p 、面積

をパラメータとしてフィット

- ガウス関数の半値全幅

$$\Delta \nu_G = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{c^2 M}}$$

- ローレンツ関数の半値全幅

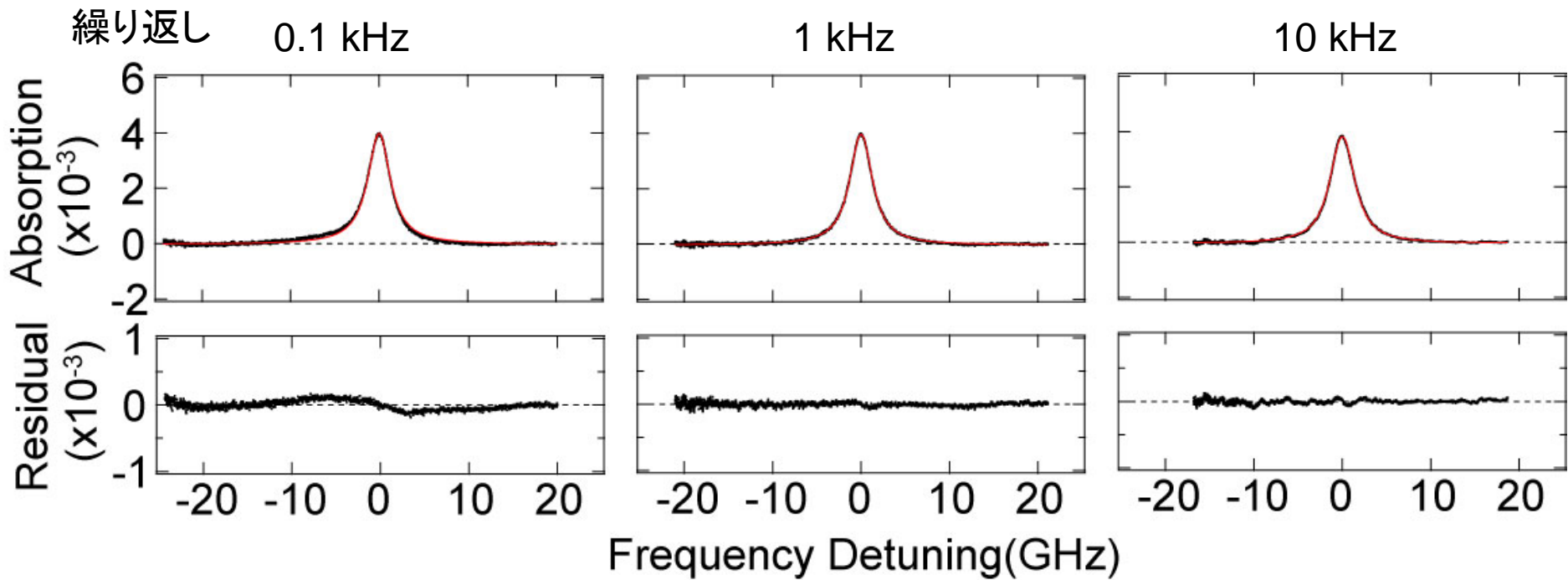
$$\Delta \nu_L = \frac{p}{133} c_0 (O_{2rate} \cdot HW_{O_2} + N_{2rate} \cdot HW_{N_2})$$

ν_0 : 吸収中心周波数 [Hz] p : 圧力 [Pa]
 k : ボルツマン定数 [JK⁻¹] O_{2rate} : 酸素割合
 T : 温度 [K] N_{2rate} : 窒素割合
 c : 光速 [ms⁻¹]
 M : 分子量
 HW_{O_2} : 酸素の影響による半値全幅[m⁻¹]
 HW_{N_2} : 窒素の影響による半値全幅[m⁻¹]

得られた吸収スペクトル

黒: 実験で得られたスペクトル
赤: 実験条件でのシミュレーション

◆ 得られたスペクトルとフィッティングとの比較



実験条件に対する、温度、圧力、面積の割合

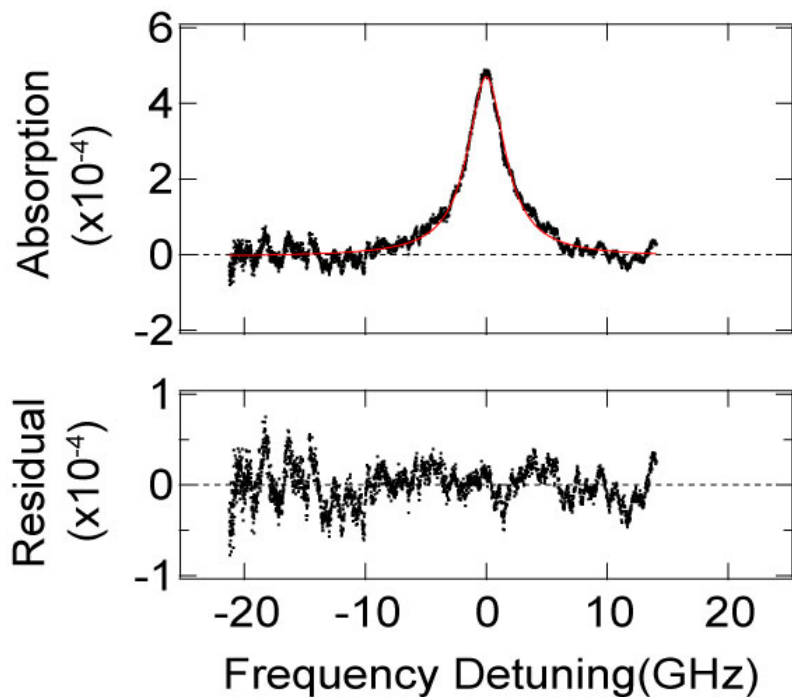
温度	37%	158%	235%
圧力	112%	105%	107%
面積	99%	97%	100%

ノイズレベル: 1.5×10^{-5} (ショットノイズの約2倍)

得られた吸収スペクトル(吸収長3cm)

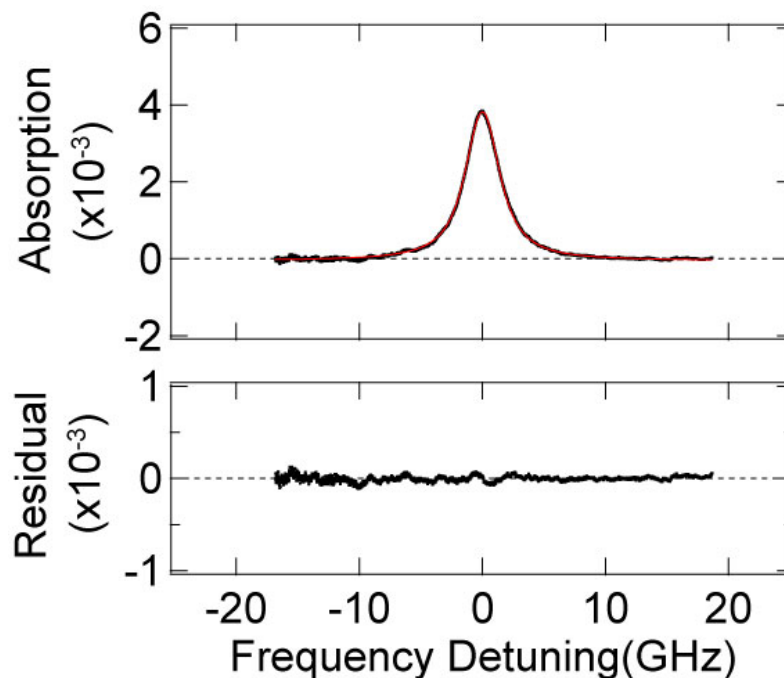
繰り返し とともに10 kHz

吸収長 3 cm



黒: 実験で得られたスペクトル
赤: 実験条件でのシミュレーション

23 cm



ノイズレベル: 1.7×10^{-5}

まとめ

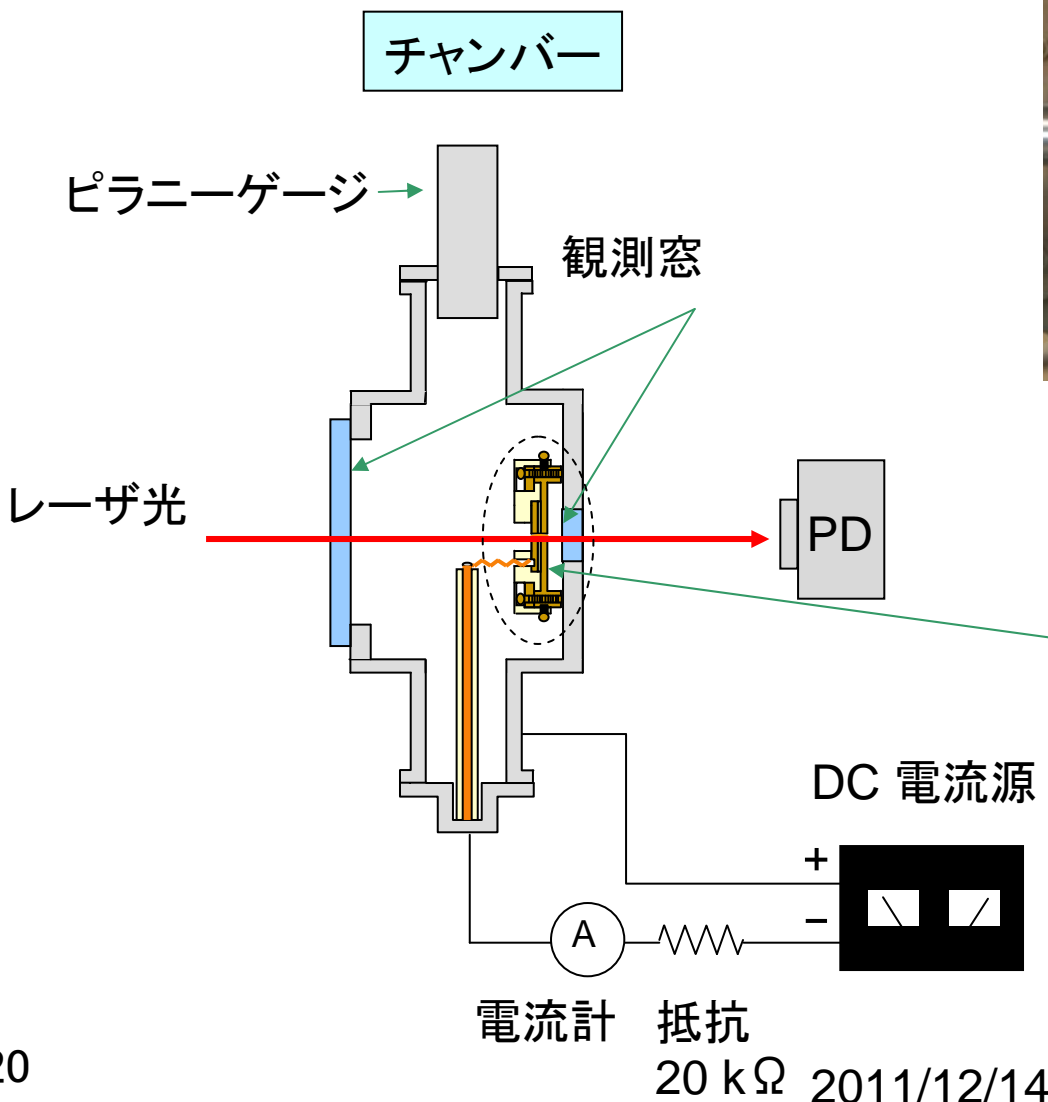
- 10 kHzの繰り返しにおいて、35 GHz程度の周波数掃引幅で、酸素分子の20 cm (10^{-3} 程度の吸収)の吸収光路長差のスペクトルを得た。
- 得られたスペクトルにおけるノイズレベルは 10^{-5} 程度であった。
- 圧力および面積について、10%程度の誤差で求め、温度については、大きな誤差を含んだ。
これは、ドップラー幅(0.503 GHz)とローレンツ幅(2.76 GHz)の違いによると考えられる。

アウトライン

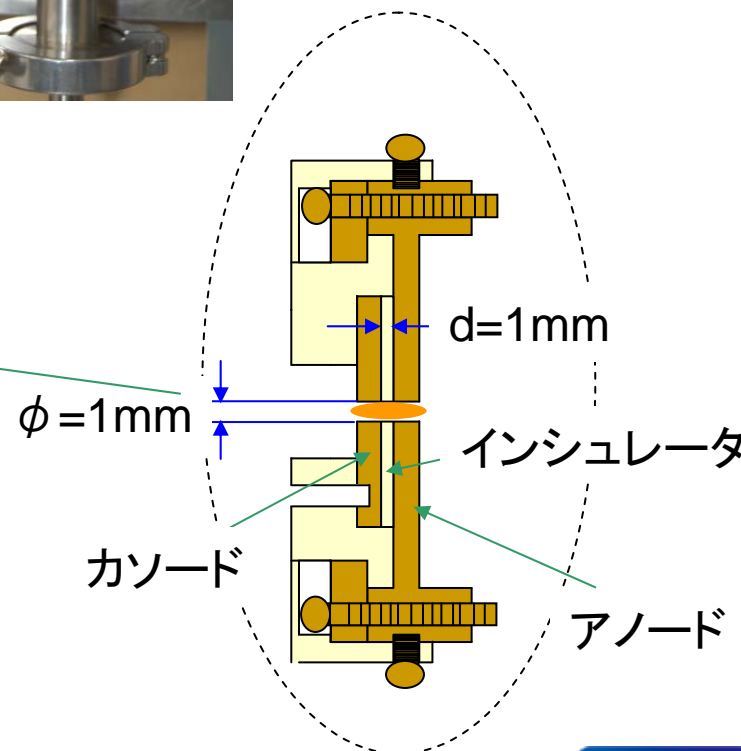
- 背景
- 大気中の酸素分子の高速高感度吸収スペクトル計測
- マイクロホローカソード大気圧プラズマ中ヘリウム原子の吸収スペクトル計測

マイクロホローカソード放電

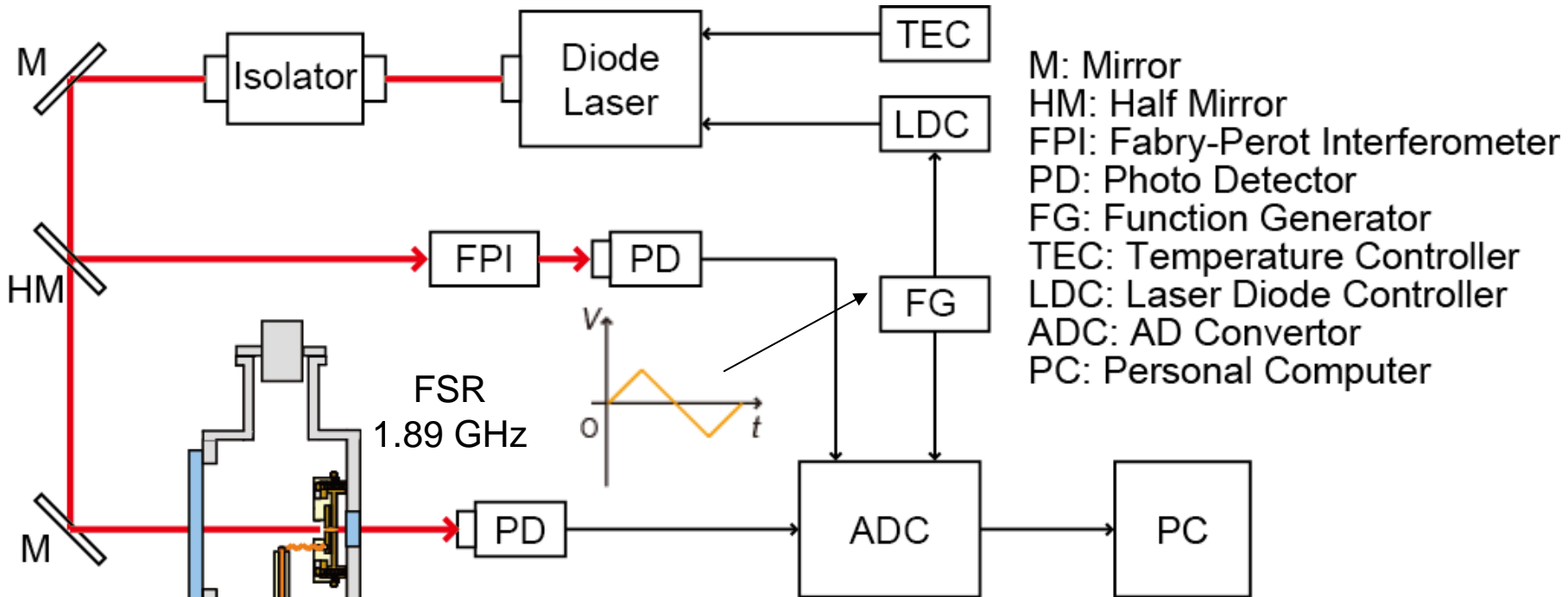
広大院工
難波先生



電極



実験装置(Heプラズマの吸収計測)

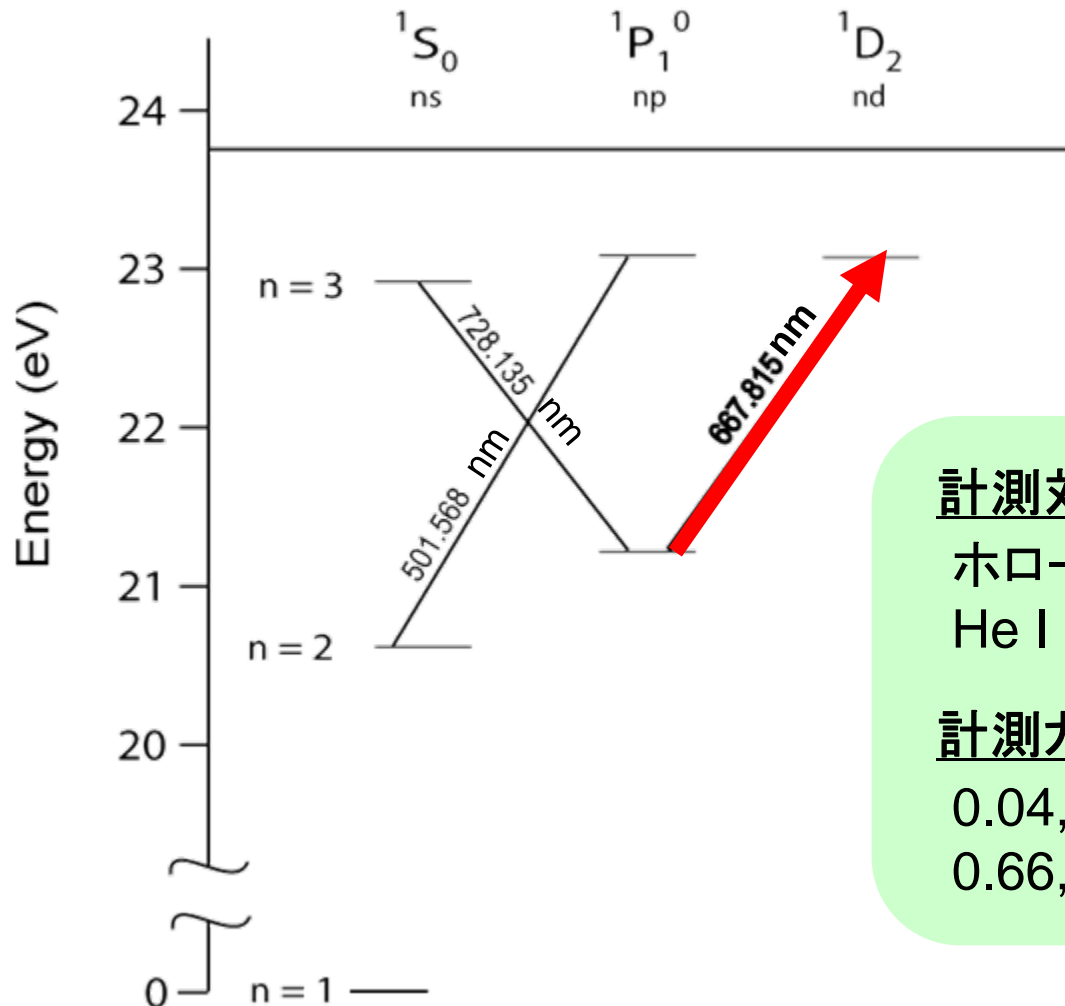


周波数掃引幅数100 GHz(半導体レーザにVCSELを使用)

繰り返し: 5 Hz
 放電電流: 15 mA
 計測対象: He(667.8nm)
 吸収長: ~1 mm

He(667.8 nm)
 ローレンツ幅 ~50 GHz
 ドップラー幅 ~数 GHz

計測対象(He)



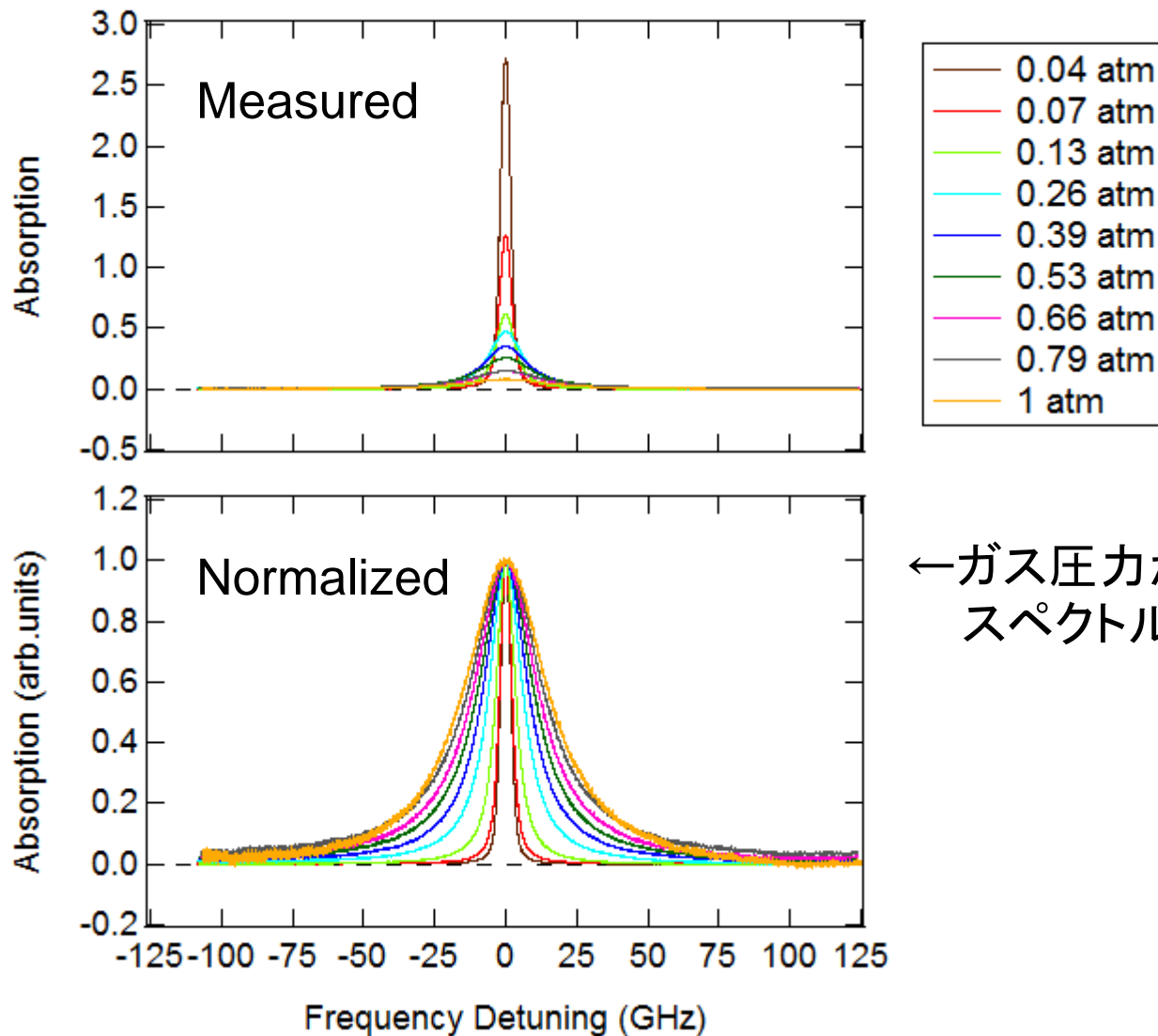
計測対象

ホローカソードHeプラズマ中
He I 2^1P-3^1D 遷移(667.8 nm)

計測ガス圧力

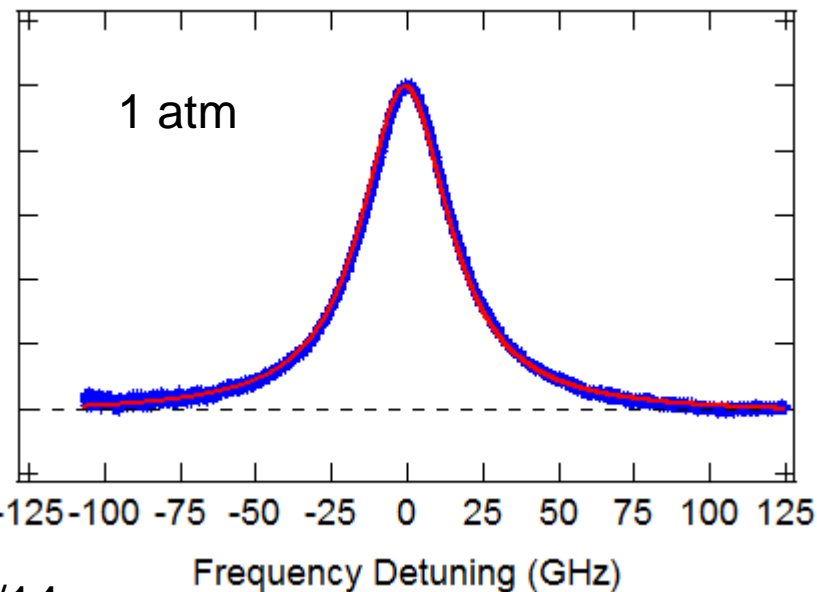
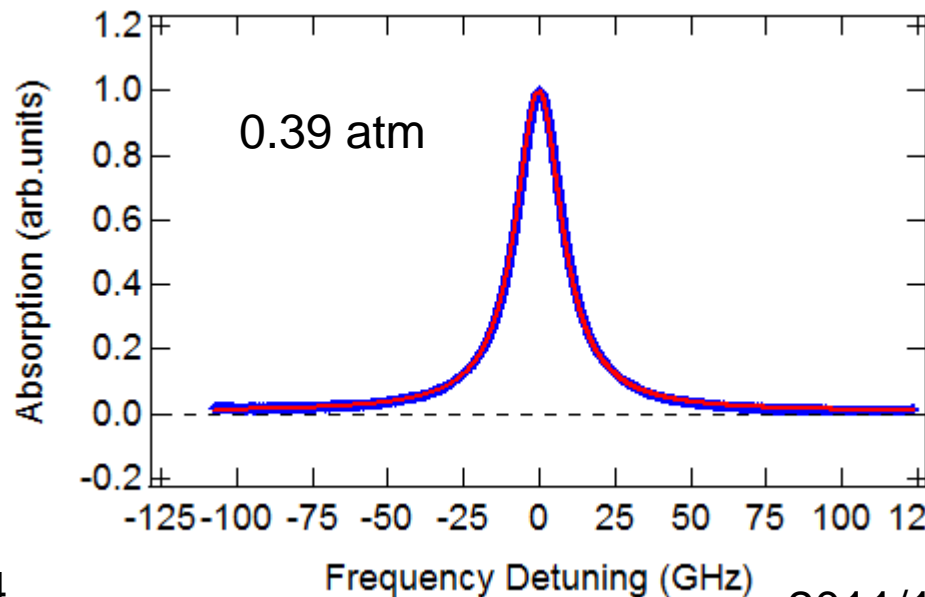
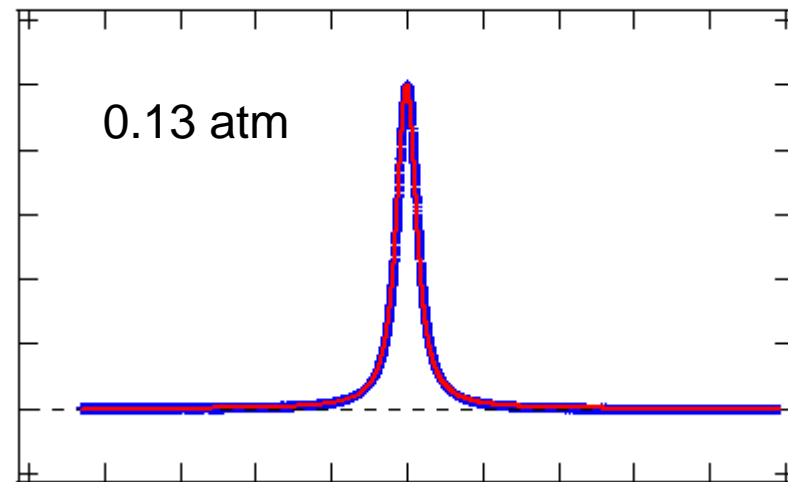
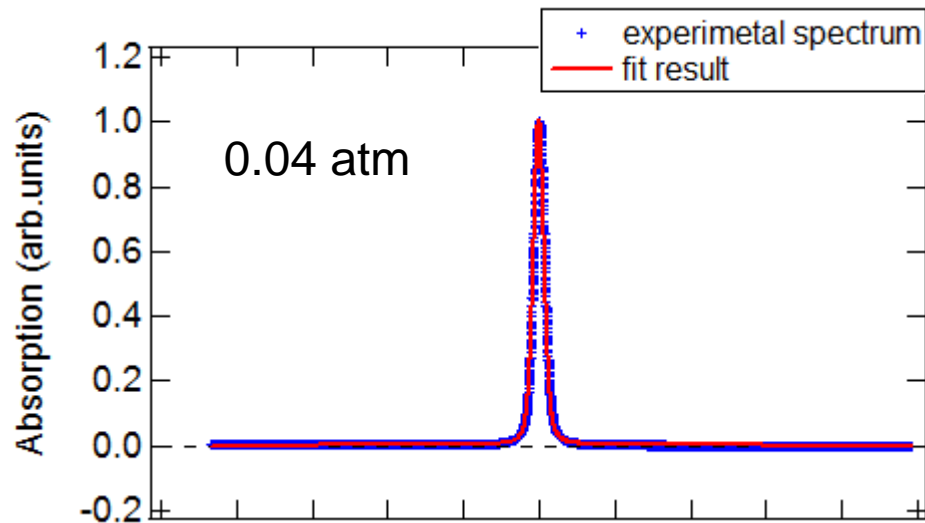
0.04, 0.07, 0.13, 0.26, 0.39, 0.53,
0.66, 0.76, 1 atm

得られた吸収スペクトル



←ガス圧力が高くなるにつれて、
スペクトルが広がる

フォークト関数によるフィット



線形状解析

ドップラー幅

$$W_D = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T_g \ln 2}{mc^2}}$$

W_D :ドップラー幅[Hz]	T_g :ガス温度[K]
ν_0 :吸収中心周波数[Hz]	m :原子量
k_B :ボルツマン定数[JK ⁻¹]	c :光速[ms ⁻¹]

ローレンツ幅

$$W_L = \frac{A}{2\pi} + W_P + W_S$$

自然幅 (~ 0.01 GHz)

W_L :ローレンツ幅[Hz]
A : A係数[Hz]
W_P :圧力幅[Hz]
W_S :シュタルク幅[Hz]

圧力幅

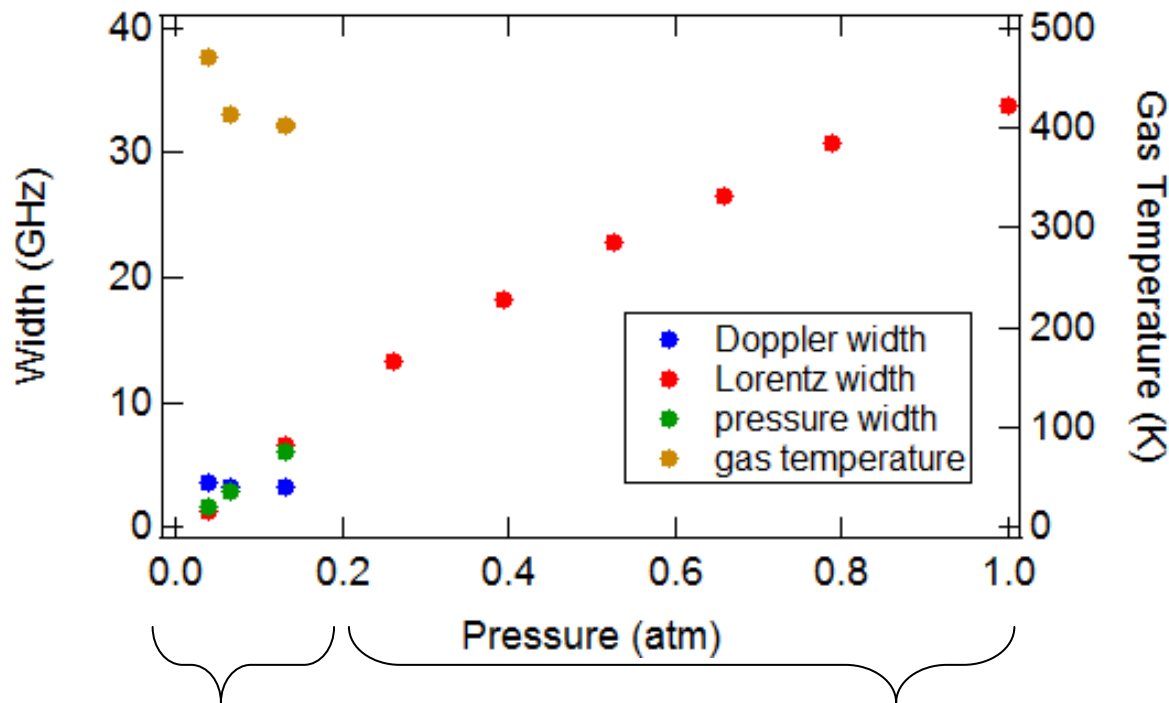
$$W_P = C_P \frac{P}{k_B T_g}$$

シュタルク幅

$$W_S = C_S n_e$$

C_P :圧力広がり係数[J(sPa) ⁻¹]
P :ガス圧力[Pa]
C_S :シュタルク広がり係数[m ³ s ⁻¹]
n_e :電子密度[m ⁻³]

結果



ドップラー幅

3.2 ~ 3.5 GHz

ガス温度

400 ~ 500 K

圧力幅

≈ ローレンツ幅

ローレンツ幅 >> ドップラー幅



ドップラー幅の評価が難しい

まとめ

- マイクロホローカソードHeプラズマ中のHe I 2^1P-3^1D 遷移 (667.8 nm)を、0.04 ~1 atmのガス圧力で、230 GHzの周波数掃引幅計測した。
- 観測されたローレンツ幅は、ガス圧力の増加とともに大きくなった。一方で、ドップラー幅は、0.2 atmより低い範囲でほぼ一定であった。
- 0.2 atmより低い範囲で、ガス温度は400~500 Kと評価された。

終わり

ご清聴ありがとうございました。