

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                            |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 半導体レーザー吸収分光法による燃焼計測に関する研究                                                                                                                                                                  |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                            |
| 著者(和文)            | 相澤哲哉                                                                                                                                                                                       |
| Author(English)   | TETSUYA AIZAWA                                                                                                                                                                             |
| 出典(和文)            | 学位:工学博士,<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第4318号,<br>授与年月日:2000年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:                                                                                                    |
| Citation(English) | Degree:Doctor of Engineering,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第4318号,<br>Conferred date:2000/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                       |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                            |

半導体レーザー吸収分光法による  
燃焼計測に関する研究

平成 11 年度

相澤 哲哉

## 目次

|                               | page |
|-------------------------------|------|
| 第1章 緒 論                       | 1    |
| 1.1 まえがき                      | 1    |
| 1.2 半導体レーザー                   | 3    |
| 1.3 従来の研究                     | 6    |
| 1.4 研究の目的                     | 8    |
| 1.5 各章の概要                     | 9    |
| 参考文献                          | 10   |
| 第2章 半導体レーザー吸収分光法              | 13   |
| 2.1 まえがき                      | 13   |
| 2.2 測定の理論                     | 13   |
| 2.2.1 直接吸収による化学種濃度測定          | 13   |
| 2.2.2 2f スペクトルによる化学種濃度測定      | 16   |
| 2.2.3 2 ライン法による温度測定           | 17   |
| 2.3 実験装置                      | 19   |
| 2.3.1 半導体レーザー                 | 19   |
| 2.3.1.1 分布帰還型半導体レーザー          | 19   |
| 2.3.1.2 外部共振型半導体レーザー          | 20   |
| 2.3.2 測定光学系及び信号処理系            | 21   |
| 2.3.3 2次元多孔質円筒対向流バーナー         | 22   |
| 2.4 レーザー動作パラメータの検定            | 26   |
| 2.4.1 分布帰還型半導体レーザーの動作パラメータ    | 26   |
| 2.4.2 外部共振型半導体レーザーの動作パラメータ    | 28   |
| 2.5 OH 吸収線の同定及び選択             | 30   |
| 2.6 まとめ                       | 38   |
| 参考文献                          | 38   |
| 第3章 燃焼ガス中の OH 濃度及び温度の計測       | 41   |
| 3.1 まえがき                      | 41   |
| 3.2 異なる当量比における燃焼ガス中の OH 濃度の計測 | 41   |
| 3.2.1 実験条件                    | 41   |
| 3.2.2 実験結果及び考察                | 42   |
| 3.3 燃焼ガス中の温度分布及び OH 濃度分布の同時計測 | 52   |
| 3.3.1 実験条件                    | 52   |
| 3.3.2 実験結果及び考察                | 53   |
| 3.4 OH 濃度及び温度の測定誤差の検討         | 61   |

|       |                                |     |
|-------|--------------------------------|-----|
| 3.4.1 | 透過率誤差                          | 61  |
| 3.4.2 | 線強度誤差                          | 62  |
| 3.4.3 | 吸収線形状誤差                        | 66  |
| 3.4.4 | 吸収光路長誤差                        | 66  |
| 3.4.5 | 温度誤差                           | 69  |
| 3.4.6 | 誤差要因の比較                        | 70  |
| 3.5   | まとめ                            | 71  |
|       | 参考文献                           | 72  |
| 第4章   | OH 濃度及び温度の測定結果の検討              | 73  |
| 4.1   | まえがき                           | 73  |
| 4.2   | レーリー散乱法測定値との比較による測定温度の検討       | 73  |
| 4.2.1 | 測定の理論                          | 73  |
| 4.2.2 | 実験装置                           | 74  |
| 4.2.3 | 実験条件                           | 76  |
| 4.2.4 | 測定温度の比較                        | 76  |
| 4.3   | 数値解析結果との比較による OH 濃度及び温度測定結果の検討 | 79  |
| 4.3.1 | 計算対象                           | 79  |
| 4.3.2 | 支配方程式                          | 80  |
| 4.3.3 | 輻射モデル                          | 82  |
| 4.3.4 | 化学反応モデル及び化学・輸送物性値              | 82  |
| 4.3.5 | 境界条件                           | 83  |
| 4.3.6 | 計算方法                           | 84  |
| 4.3.7 | 数値解析結果と測定結果の比較                 | 84  |
| 4.4   | まとめ                            | 90  |
|       | 参考文献                           | 91  |
| 第5章   | 結 論                            | 93  |
| 5.1   | 各章結論の総括                        | 93  |
| 5.2   | 半導体レーザー吸収分光法の欠点・利点及び将来の発展性     | 97  |
|       | 参考文献                           | 104 |
| 付録 A  | GRI-Mech3.0 化学反応モデル            | 105 |
| 付録 B  | 博士論文発表会での質問に対する回答              | 111 |
|       | 関連発表論文                         | 116 |
|       | 謝辞                             | 117 |

## 第1章 緒 論

### 1.1 まえがき

環境保全及び地球温暖化に対する社会的意識の高まりや、化石燃料枯渇への懸念から、再生可能エネルギー源への転換への取り組みは世界各国で積極的に進められている。しかし、世界のエネルギー供給の約90%は未だ化石燃料によって占められており、また発展途上国のエネルギー需要は今後も急速に増えると予測されている。このような状況において、将来的に再生可能エネルギーがエネルギー供給の主たる役割を果たせるようになるまでの間、環境に与える影響を最小限に抑えつつ、化石燃料を有効に活用するためには、燃焼機器の高効率化、有害排出物低減への取り組みが必要不可欠である。

高効率化及び有害排出物低減を目指した近年の新燃焼法及び燃焼機器の開発においては、レーザー等を応用した高度な計測技術と、化学反応を考慮した数値解析を併用し、燃焼現象の詳細を理解することが重要なアプローチの一つであると考えられている。また、燃焼状態をリアルタイムにモニターし、この情報を燃焼器の動作パラメータにフィードバックする燃焼制御技術の応用も、高効率化及び有害排出物低減に有効な手段であると考えられる。

レーザーを用いた燃焼診断では、従来よりコヒーレント反ストークスラマン分光法(CARS法)やレーザー誘起蛍光法(LIF法)などが用いられてきており、燃焼に関与する様々な分子種の濃度や温度の計測で成果を上げてきている<sup>1)</sup>。しかしこれらの計測法は高価な高出力レーザー光源を必要とし、多くの場合、その応用は実験室レベルに限定される。燃焼制御用の化学種濃度センサーとして利用することも困難である。

本研究で着目している半導体レーザー吸収分光法は、1960年代後半に直接電流駆動による赤外半導体レーザーの発振が確認されて間もなく研究されるようになった。しかしこれらのレーザー素子を動作させるには液体ヘリウム或いは液体窒素による冷却が必要であり、また素子の信頼性が十分でなかったため、高度に発展した高出力レーザーを用いたCARS法やLIF法に比べ、半導体レーザー吸収分光法の燃焼診断の分野への応用は進まなかった。しかし近年の光通信及び光ディスク技術の進歩に伴い、特に可視～近赤外域の室温動作半導体レーザーの信頼性が飛躍的に向上し、大量生産

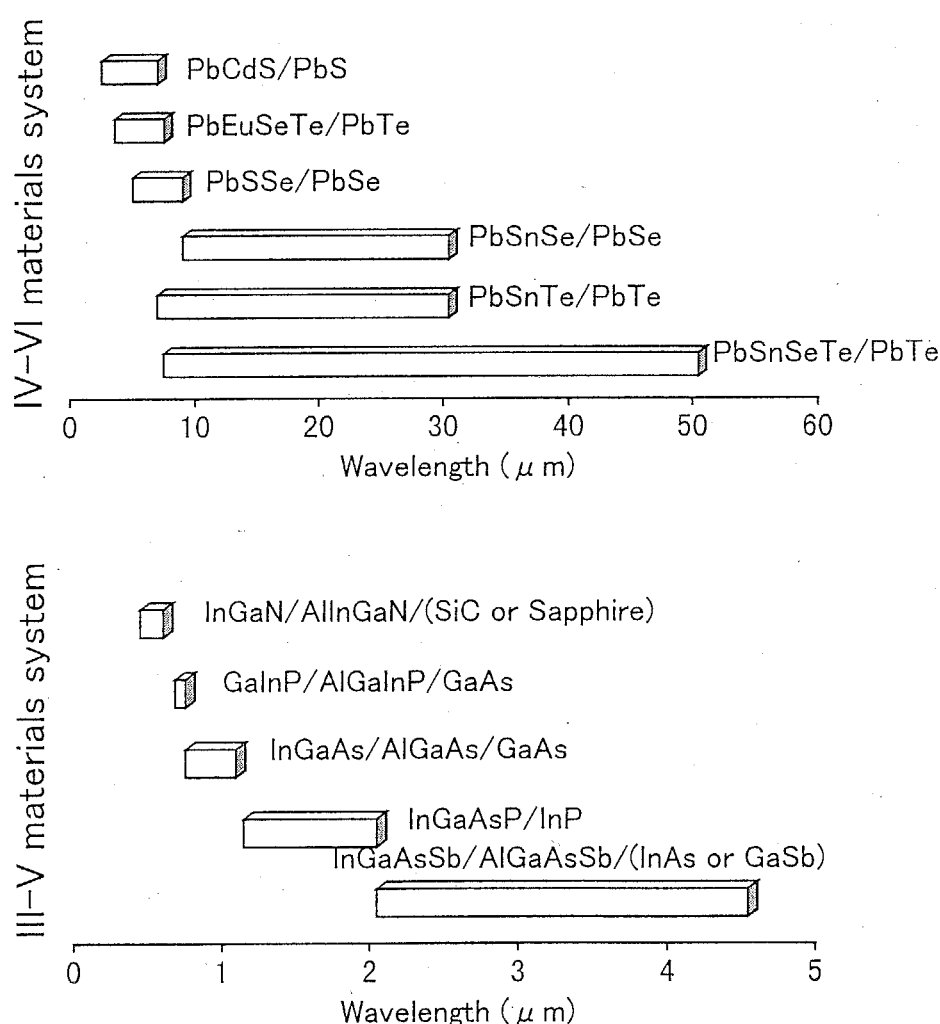
によりレーザー素子が安価に入手可能となったことで、半導体レーザー吸収分光法は再び注目されるようになってきている。

半導体レーザーは動作電流や動作温度を変えることで発振波長を連続的に容易に変化させることができる。単色性に優れたレーザー光源であるため、波長を掃引しながら被測定ガスにレーザー光を照射し透過光を検出すると、各気体分子に固有の吸収スペクトルを高精度に測定できる。これにより、化学種選択性及び定量性に優れた濃度測定が可能となる。また、半導体レーザーを光源とするため装置が比較的安価で小型軽量となるうえ、波長域によっては光ファイバーの応用も可能となる。さらに、動作電流により波長を変化させる場合、各種の波長変調分光法の応用により検出吸収感度  $10^{-6}$  程度、あるいはそれ以上の非常に高い感度での吸収測定が可能となる。GHz オーダーの高速変調も可能であり、高感度、高時間分解能を要求される測定にも用いることができる。

これらの特徴を背景として、半導体レーザー吸収分光法は従来の CARS 法、LIF 法などに代わる、或いはその測定結果のクロスチェックの手段となる簡便な燃焼診断技術として、また燃焼制御用の化学種濃度及び温度センサーとして、研究のみならず産業用としても発展が期待される。

## 1.2 半導体レーザー

半導体レーザーの分光計測への応用は、1960年代後半に直接電流駆動による鉛カルコゲナイド系半導体レーザーの発振が確認されて間もなく、研究されるようになった。最初に開発されたこれらの赤外半導体レーザーを初めとして、現在までに近赤外、可視、及び近紫外に至る広い波長域で発振する半導体レーザーが開発され、分光計測にも盛んに用いられるようになってきている。図(1.2-1)に現在、産業用及び分光研究用として製造されている半導体レーザーの発振波長の概略を示す。



図(1.2-1) 産業用及び研究用として製造されている半導体レーザーの発振波長の概略 (上図は IV-VI 族元素(主に鉛塩)を用いた長波長レーザー，下図は III-V 族元素を用いた短波長レーザー)

図(1.2-1)上図の  $2\sim 50\mu\text{m}$  の長波長域をカバーする鉛塩(鉛カルコゲナイド)系赤外半導体レーザーは、化学分光分析等で古くから用いられてきている。これらの半導体材料はバンドギャップエネルギーの温度依存性が大きいため、動作温度を変化させることにより同一素子での発振波長を  $2\mu\text{m}$  程度の広い範囲で変えられるという利点がある。またこれらの長波長域での吸収は振動及び回転遷移の基底準位によるものであり、倍音及び結合音にあたる可視～近赤外域のスペクトルにくらべ  $2\sim 4$  桁も吸収が強いため、微量化学種等の超高感度検出が可能である。しかしこれらのレーザーはバンドギャップエネルギーが狭く熱エネルギーの影響を受けやすいため、液体ヘリウムもしくは液体窒素により冷却しないと動作しない。また可視～近赤外域のレーザーに比べ、光出力が小さい、素子の信頼性が低い、マルチモードで発振(複数の波長で同時発振)するため分光分析ではモードセレクトアとして分光器を併用する必要があるといった実用面での問題があり、用途は主に分光研究用に限られている。

図(1.2-1)下図中の短波長レーザーは材料別に 5 種類に大別されているが、このうち産業用として現在用いられているものは上から  $2\sim 4$  番目にあたる GaAs ベースの可視～近赤外レーザーである。発振可能な波長域としては  $0.6\sim 2\mu\text{m}$  をカバーしているが、産業用として大量生産されているものは、レーザーポインタやバーコードリーダーに用いられる  $0.6\mu\text{m}$  周辺の赤色可視レーザー、光ディスク用ピックアップやレーザープリンタに用いられる  $0.7\sim 0.9\mu\text{m}$  周辺の近赤外レーザー、長距離通信用エルビウムドープファイバーアンプのポンピング光源として用いられる  $1.0\mu\text{m}$  周辺の高出力近赤外レーザー、光通信用光源として普及している  $1.31\mu\text{m}$  及び  $1.55\mu\text{m}$  近赤外レーザーのみであり、その他の波長域で発振する素子は生産量も少なく、主に分光研究用に用いられている。

これらの可視～近赤外域の半導体レーザーは室温で動作し、光ファイバーの応用も可能である。また、近年の光通信及び光ディスク技術の進歩に伴い信頼性が飛躍的に向上している。さらに、分布帰還 (DFB) 型、分布反射 (DBR) 型レーザーといった、素子内部にモードセレクトアの機能を内蔵したレーザーが大量生産され、分光分析用光源としても極めて優れた単色性を持つ素子が安価に入手できるようになってきている。

前述のように、これらの可視～近赤外域に存在する分子の吸収スペクトルは主に電子遷移、及び振動・回転遷移の倍音及び結合音に基づくもので、吸収強度が必ずしも強いとは言えない。しかし上記の光源としての優れた特徴、及び小型軽量という工学

的利便性を理由として、可視～近赤外域の半導体レーザー吸収分光法は、産業応用も可能な簡便な化学種濃度測定法として注目され、燃焼に関与する化学種の測定を含む数多くの研究が行われている<sup>3</sup>。本研究では燃焼診断ツール及び燃焼制御用センサとしての可視～近赤外域の半導体レーザー吸収分光法の可能性に着目し、光通信用として普及している  $1.5\mu\text{m}$  帯の半導体レーザーを光源に用い、燃焼ガス中の OH ラジカル濃度及び温度の同時定量測定を行っている。

最後に、現在開発段階にあり、今後発展が期待されるいくつかの半導体レーザー光源について触れておく。近赤外域の振動回転吸収スペクトルの吸収強度が小さいことで検出感度が十分確保できないような場合、近赤外域をはさむ長短両波長域、すなわち紫外域の電子遷移及び赤外域の基底振動回転遷移にアクセスすることで、検出感度を向上させることができると考えられる。このため新たな半導体レーザー光源としては、製造技術が成熟している近赤外半導体レーザーに匹敵する実用性と信頼性を有し、かつ紫外及び赤外域で使用可能なものが求められている。

図(1.2-1)下図中の短波長レーザーのうち、 $0.4\mu\text{m}$  周辺の近紫外域をカバーする GaN 系レーザーは、次世代光ディスクの大容量化の鍵となる技術として注目されており、世界各国で開発競争が繰り広げられている。1995 年末に中村ら<sup>4</sup>は室温での青紫色半導体レーザーのパルス発振に世界で初めて成功、翌年には室温連続発振に成功しており、分光研究用レーザー光源として用いることができるようになるのは時間の問題であると見られている。

紫外域をカバーできる半導体レーザーベースの光源として、各種の波長変換結晶により発生する高調波の利用も進められている。特に最近では、近赤外高出力半導体レーザーの出力レーザー光を波長変換結晶に入射し、シングルパスでの透過光に含まれる高調波をプリズム等で分離して用いる高速波長変調可能な紫外レーザー光源が考案され、燃焼診断への応用も研究され始めている<sup>5</sup>。

同じく図(1.2-1)下図中の短波長レーザーのうち、 $2\mu\text{m}$  より長い波長域をカバーするアンチモナイド系半導体レーザーは、分光分析用光源として今後の発展が期待されている。これらの波長域では基底準位に近い振動回転遷移を捉えることができるため、近赤外域に比べ吸収強度が強く、上記の鉛カルコゲナイド系赤外レーザーに近い超高感度での微量化学種等の検出が可能となる<sup>6,7</sup>。またこれらのレーザーは液体窒素を用いなくても、ペルチェ素子を用いた電子冷却により  $250\text{K}$  程度の温度で動作可能であ

る。価格、性能、信頼性などが向上すれば、今後、分光分析用光源として普及する可能性がある。

### 1.3 従来の研究

本研究で着目している可視～近赤外域の半導体レーザー吸収分光法により、これまでに測定されている燃焼に関与する化学種を列举してみる。まず各種のサンプルガスセル等を用いた化学種の検出の例としては、 $O_2^{8,9}$ ,  $CO^{9,10,11}$ ,  $CO_2^{9,10,11}$ ,  $NO^9$ ,  $NO_2^{12,13}$ ,  $N_2O^9$ ,  $CH_4^{14}$  及びその他の炭化水素<sup>15,16</sup>の計測が報告されている。火炎及び各種の反応炉内部における in-situ 計測の例としては、 $O_2^{17}$ ,  $H_2O^{18,19,20,21}$ ,  $CO^{22}$ ,  $CO_2^{21}$ ,  $NO^{23}$ ,  $CH_4^{18}$ ,  $OH^{22,24}$ ,  $HCO^{24}$  及び  $HO_2^{24}$  の計測が報告されている。これらの例から分かることは、従来の研究では安定分子種を測定対象としている例が多く、燃焼反応において重要な役割を果たす中間化学種の測定例が数少ないということである。冒頭で述べた、計測技術と数値解析の比較による燃焼現象の詳細な理解という観点から見た場合、火炎中の中間化学種を計測できる簡便な定量測定法が、もっと積極的に研究されるべきであると言える。本研究では、水素及び炭化水素を燃料とする燃焼反応において最も重要な役割を果たす中間化学種の一つである OH ラジカルの濃度を、半導体レーザー吸収分光法により測定している。

次に測定法に着目して従来の研究をみってみる。大気中の酸素や燃焼ガス中の水蒸気などのように、測定化学種の濃度が高く、吸収強度が十分であれば、直接吸収法によるシングルパスでの測定を行うことができる。直接吸収スペクトルの形状は吸収線強度、吸収線形状関数、測定化学種濃度、吸収光路長の積として与えられるため、Lambert-Beer 則から測定光路長での吸収強度が求められ、絶対温度が与えられれば、容易に化学種濃度を定量測定できる。これに対し OH 等の中間生成物を含む、濃度が低く吸収の微弱な多くの化学種を直接吸収法により測定する場合は、測定に十分な吸収光路長を確保するため、しばしば Herriott ミラー<sup>25</sup>等の多重反射光学系が用いられてきている。しかし、排気計測等の大気解放での測定が可能な場合にはこのような多重反射光学系を用いることができるが、実用燃焼器等への応用も念頭に置いた燃焼診断ツールとして本測定法を用いる場合、シングルパスの簡便な光学系で燃焼器内部の測定を行えることが望ましい。そのためには比較的短い光路長での微弱な吸収も精度良

く測定できる, 波長変調分光法(WMS 法)やその他の高感度検出法を用いる必要がある。

レーザー発振波長を周波数  $f$  (kHz~MHz) で変調し, 検出信号を周波数  $2f$  で位相検波する  $2f$  検波は, WMS 法のなかでも広く用いられている検出法である。  $2f$  検波では, 検出周波数帯域をレーザーから発生する  $1/f$  雑音より高い周波数帯にシフトしつつ, 検出信号の AC 成分のみを選択的に増幅することで, 微弱な吸収による信号強度の変化分のみを捉えることができるため, 吸収率  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  あるいはそれ以上の検出感度を容易に実現できる<sup>26</sup>。本研究では  $2f$  検波の応用により, 燃焼ガス中の OH 吸収線による  $10^{-4}$  オーダーのレーザー光の吸収を捉え, 吸収光路長 60mm での OH 濃度及び温度の非接触定量測定を行っている。

$2f$  検波で得られる  $2f$  スペクトルは元となる直接吸収スペクトルの 2 次微分波形に類似しているが, 厳密な 2 次微分とは異なる。このため, 元の直接吸収スペクトルを得るには何らかのキャリブレーションを行わなければならない。

$2f$  検波を応用したこれまでの研究例の多くは,  $2f$  スペクトルのピーク値を, 測定化学種の濃度, あるいは直接吸収強度に対してキャリブレートしている例が多い。この場合, 測定化学種の濃度が既知であるサンプルガスセル等によるキャリブレーションを前もって行うか, あるいは直接吸収スペクトルを同時に測定して  $2f$  スペクトルピーク値との関係を求めておく必要がある。さらに吸収スペクトルの形状に影響を与える温度, 圧力, 及びガスの組成も考慮されなければならない。しかし本研究のように測定化学種が火炎中の微量中間生成物の場合, 濃度が既知のサンプルガスを準備することは容易ではない。また吸収が微弱であるため, キャリブレーションの基準となる直接吸収スペクトルを精度良く測定することが困難な場合も多い。

濃度や直接吸収に対するキャリブレーションによらない方法として,  $2f$  スペクトルの理論形状と測定形状の最小 2 乗フィッティングから, 化学種濃度や温度を求める方法が挙げられる。Philippe ら<sup>27</sup>はこの方法を用いて, 吸収スペクトル形状に関するパラメータが比較的良く知られている酸素を測定対象ガスとし, 衝撃波管内でのガスの温度及び圧力を半導体レーザー吸収分光法により測定している。しかし本研究で測定対象としている燃焼ガス中の OH のように, 吸収スペクトルの形状に関する過去のデータが少ない化学種の測定には, この方法をそのまま適用することはできない。

そこで本研究では, 1) 吸収スペクトルの強度及び線幅を 2 つの独立変数とする最小 2 乗フィッティングを行う, あるいは 2) 吸収線幅を別途測定し, 吸収スペクトル

強度を独立変数とする最小2乗フィッティングを行うという、2種類の方法を用いて、2f スペクトル測定値のみから元の直接吸収スペクトルの形状を求め、燃焼ガス中のOH濃度を測定している。

また半導体レーザー吸収分光法では、化学種の濃度計測のほかにも、複数の吸収スペクトルの強度比、線形状、ドップラーシフトの変化に着目した、熱流体の温度、圧力、流速、及び質量流束の測定<sup>17,18,19,20,21</sup>が可能である。簡便な装置でこれらの複数の物理量を同時測定できることは本測定法の優れた特徴の一つである。また、化学種の濃度測定を行う場合にも、吸収線強度及び吸収線形状を求めるため、また測定される化学種数密度を分圧等に変換するために温度の情報が必要であり、温度と濃度は同時に計測できることが望ましい。本研究では半導体レーザー吸収分光法により、OHの2本の吸収線の吸収強度比から燃焼ガス中の温度を、さらにこの温度を用いてOHの濃度を同時に求めている。

最後に応用面に着目して従来の研究を見してみる。半導体レーザー吸収分光法は、レーザー光源が小型で安価であるため、比較的容易に複数のレーザー光源を準備することができる。このため、波長の多重化や変調周波数の多重化などの様々なマルチプレックス技術を応用した、複数化学種の同時検出<sup>11,28</sup>が報告されている。これらの研究は、燃焼場に存在する多数の異なる化学種の濃度を同時に非接触定量測定できる燃焼診断技術としての半導体レーザー吸収分光法の可能性を示すものであり興味深い。また、燃焼制御用センサーとして半導体レーザー吸収分光法を応用し、パルス燃焼器の燃焼制御を行った研究も報告されている<sup>29</sup>。本研究は、これらの応用へ向けての火炎内中間化学種濃度測定法の基礎を確立するためのものであると位置付けられる。

燃焼診断用及び燃焼制御用のほかにも、航空機や気球、及びロケットを用いた in-situ での高空大気環境計測<sup>30,31,32</sup>、波長変調吸収分光法等を応用した大気中の微量化学種の高感度検出<sup>33</sup>、あるいは各種の産業用モニタリング技術など、様々な用途への半導体レーザー吸収分光法の応用が研究されている。

#### 1.4 研究の目的

本研究は、従来より燃焼診断に用いられてきている CARS 法、LIF 法等に代わる、或いはその測定結果のクロスチェックの手段となる簡便な燃焼診断ツールとして、ま

た燃焼制御用センサー技術としての、半導体レーザー吸収分光法の実用性及び信頼性を検証することを目的とする。

従来の半導体レーザー吸収分光法による燃焼ガス中の化学種濃度測定では、安定分子種を測定対象としている例が多く、燃焼反応において重要な役割を果たす中間化学種の測定例は数少ない。そこで本研究では、水素及び炭化水素を燃料とする燃焼反応において最も重要な役割を果たす中間化学種の一つである OH ラジカルの濃度を、燃焼ガスの温度と同時に、半導体レーザー吸収分光法により非接触定量測定する。

## 1.5 各章の概要

第 1 章「緒論」では、半導体レーザー吸収分光法を用いた燃焼計測及び燃焼制御に関する従来の研究について概説すると共に、本研究の目的と各章の概要を述べている。

第 2 章「半導体レーザー吸収分光法」では、半導体レーザー吸収分光法の測定の理論、実験装置、半導体レーザーの動作パラメータの検定について説明すると共に、本研究で用いた波長域の選択、OH 濃度及び温度の測定に用いる OH 吸収線の同定及び選択のプロセスについて述べている。

第 3 章「燃焼ガス中の OH 濃度及び温度の計測」では、第 2 章で同定・選択した OH 吸収線を用いた半導体レーザー吸収分光法により、2 次元対向流双火炎間の燃焼ガス中の OH 濃度及び温度を同時非接触定量測定すると共に、測定誤差について詳細に検討している。

第 4 章「OH 濃度及び温度の測定結果の検討」では、レーリー散乱法による測定温度との比較、詳細反応及び輻射熱損失を考慮した数値解析結果との比較により、半導体レーザー吸収分光法による燃焼ガス中の OH 濃度及び温度の測定結果の信頼性について検討している。

第 5 章「結論」では、各章で得られた結論を総括して記述すると共に、半導体レーザー吸収分光法の欠点・利点、将来の発展性について述べている。

## 参考文献

- <sup>1</sup> A.C.Eckbreth, "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species," Abacus Press, Energy & Engineering Science Series Vol.7 (1988)
- <sup>2</sup> J.O.Dimmock, I.Melngailis, A.J.Strauss, "Band structure and laser action in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ," Phys. Rev. Lett. 16, 1193-1196 (1969)
- <sup>3</sup> 総論として, M.G.Allen, "Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows," Meas. Sci. Technol. 9, 545-562 (1998)
- <sup>4</sup> S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwasa, T.Yamada, T.Matsushita, H.Kiyoku, Y.Sugimoto, "InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes," Jpn. J. Appl. Phys. 35, Part 2, No.1B, L74-L76 (1996)
- <sup>5</sup> K.A.Peterson, D.B.Oh, "High-sensitivity detection of CH radicals in flame by use of a diode-laser-based near-ultraviolet light source," Opt. Lett. 24, 667-669 (1999)
- <sup>6</sup> R.U.Martinelli, "Mid-infrared wavelengths enhance trace-gas sensing," Laser Focus World 32 (3), 77-81 (1996)
- <sup>7</sup> D.B.Oh, A.C.Stanton, "Measurement of nitric oxide with an antimonide diode laser," Appl. Opt. 36, 3294-3297 (1997)
- <sup>8</sup> Q.V.Nguyen, R.W.Dibble, T.Day, "High-resolution oxygen absorption spectrum obtained with an external-cavity continuously tunable diode laser," Opt. Lett. 19, 2134-2136 (1994)
- <sup>9</sup> R.M.Mihalcea, D.S.Baer, R.K.Hanson, "A diode-laser absorption sensor system for combustion emission measurements," Measurement Science and Technology 9, 327-338 (1998)
- <sup>10</sup> D.M.Sonnenfroh, M.G.Allen, "Observation of CO and  $\text{CO}_2$  absorption near  $1.57\mu\text{m}$  with an external-cavity diode laser," Appl. Opt. 36, 3298-3300 (1997)
- <sup>11</sup> D.B.Oh, M.E.Paige, D.S.Bomse, "Frequency modulation multiplexing for simultaneous detection of multiple gases by use of wavelength modulation spectroscopy with diode lasers," Appl. Opt. 37, 2499-2501 (1998)
- <sup>12</sup> R.M.Mihalcea, D.S.Baer, R.K.Hanson, "Tunable diode-laser absorption measurement of  $\text{NO}_2$  near 670 and 395nm," Appl. Opt. 35, 4059-4064 (1996)
- <sup>13</sup> D.M.Sonnenfroh, M.G.Allen, "Ultrasensitive, visible tunable diode laser detection of  $\text{NO}_2$ ," Appl. Opt. 35, 4053-4058 (1996)
- <sup>14</sup> V.Nagali, S.I.Chou, D.S.Baer, R.K.Hanson, "Tunable diode-laser absorption measurements of methane at elevated temperatures," Appl. Opt. 35, 4026-4032 (1996)
- <sup>15</sup> D.B.Oh, D.C.Hovde, "Wavelength-modulation detection of acetylene with a near-infrared external cavity diode laser," Appl. Opt. 34, 7002-7005 (1995)

- <sup>16</sup> S.I.Chou, V.Nagali, D.S.Baer, R.K.Hanson, "Hydrocarbon measurements using diode-laser absorption near  $1.65 \mu\text{m}$ ," AIAA Paper 96-0746 (1996)
- <sup>17</sup> M.F.Miller, W.J.Kessler, M.G.Allen, "Diode laser-based air mass flux sensor for subsonic aeropropulsion inlets," Appl. Opt. 35, 4905-4912 (1996)
- <sup>18</sup> J.A.Silver, D.J.Kane, P.S.Greengerg, "Quantitative species measurements in microgravity flames with near-IR diode lasers," Appl. Opt. 34, 2787-2801 (1995)
- <sup>19</sup> M.G.Allen, W.J.Kessler, "Simultaneous water vapor concentration and temperature measurements using  $1.31 \mu\text{m}$  diode lasers," AIAA J. 34, 483-488 (1996)
- <sup>20</sup> D.S.Baer, V.Nagali, E.R.Furlong, R.K.Hanson, M.E.Newfield, "Scanned- and fixed-wavelength absorption diagnostics for combustion measurements using multiplexed diode lasers," AIAA J. 34, 489-493 (1996)
- <sup>21</sup> R.M.Mihalcea, D.S.Baer, R.K.Hanson, "Advanced diode laser absorption sensor for in-situ combustion measurements of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and gas temperature," AIAA Paper 98-0237 (1998)
- <sup>22</sup> D.M.Sonnenfroh, M.G.Allen, "Diode laser sensors for combustor and aeroengine emission testing: Applications to  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OH}$ , and  $\text{NO}$ ," AIAA Paper 96-2226 (1996)
- <sup>23</sup> D.M.Sonnenfroh, M.G.Allen, "Absorption measurements of the second overtone band of  $\text{NO}$  in ambient and combustion gases with a  $1.8 \mu\text{m}$  room-temperature diode laser," Appl. Opt. 36, 7970-7977 (1997)
- <sup>24</sup> D.B.Oh, M.E.Paige, A.C.Stanton, J.A.Silver, "Quantitative, in situ monitoring of combustion radicals using visible and near-infrared diode lasers and high frequency wavelength-modulation spectroscopy," Paper No.96F-084, presented at the Western States Section of the Combustion Institute Meeting, Los Angeles, CA, October 1996
- <sup>25</sup> D.Herriott, H.Kogelnik, R.Kompfner, "Off-axis paths in spherical mirror interferometers," Appl. Opt. 3, 523-526 (1964)
- <sup>26</sup> D.S.Bomse, A.C.Stanton, J.A.Silver, "Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser," Appl. Opt. 31, 718-731 (1992)
- <sup>27</sup> L.C.Philippe, R.K.Hanson, "Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows," Appl. Opt. 32, 6090-6103 (1993)
- <sup>28</sup> D.S.Baer, R.K.Hanson, M.E.Newfield, N.K.L.M.Gopaul, "Multiplexed diode-laser sensor system for simultaneous  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , and temperature measurements," Opt. Lett. 19, 1900-1902 (1994)
- <sup>29</sup> E.R.Furlong, R.M.Mihalcea, M.E.Webber, D.S.Baer, R.K.Hanson, "Diode-laser sensors for

real-time control of pulsed combustion systems," AIAA Journal 37, 732-737, (1999)

<sup>30</sup> J.A.Silver, D.C.Hovde, "Near-infrared diode laser hygrometer for airborne measurements," Ninth Symposium on Meteorological Observations and Instrumentation, the American Meteorological Society, 311-316 (1995)

<sup>31</sup> D.C.Scott, R.L.Herman, C.R.Webster, R.D.May, G.J.Flesch, E.J.Moyer, "Airborne laser infrared absorption spectrometer (ALIAS-II) for *in situ* atmospheric measurements of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, HCl, and NO<sub>2</sub> from balloon or remotely piloted aircraft platforms," Appl. Opt. 38, 4609-4622 (1999)

<sup>32</sup> F.J.Lübken, F.Dingler, H.V.Lucke, J.Anders, W.J.Riedel, H.Wolf, "MASERATI: a rocketborne tunable diode laser absorption spectrometer," Appl. Opt. 38, 5338-5349 (1999)

<sup>33</sup> 総論として, M.Fehér, P.A.Martin, "Tunable diode laser monitoring of atmospheric trace gas constituents," Spectrochimica Acta Part A 51, 1579-1599 (1995)

## 第2章 半導体レーザー吸収分光法

### 2.1 まえがき

第1章で述べたように、半導体レーザーは動作電流や動作温度を変えることで発振波長を連続的に容易に変化させることができる。単色性に優れたレーザー光源であるため、波長を掃引しながら被測定ガスにレーザー光を照射し透過光を検出すると、各気体分子に固有の吸収スペクトルを高精度で測定できる。これにより、化学種選択性及び定量性に優れた濃度測定が可能となる。本章ではこの半導体レーザー吸収法について詳述する。まず測定の背景となる理論、測定に用いる実験装置、半導体レーザーの動作パラメータの検定について説明し、続いて本研究で用いた波長域の選択、第3章のOH濃度及び温度の測定で用いるOH吸収線の同定及び選択のプロセスについて述べる。

### 2.2 測定の理論

本節では半導体レーザー吸収分光法による分子種濃度及び温度測定の理論を、直接吸収による化学種濃度測定、2f スペクトルによる化学種濃度測定、2 ライン法による温度測定の順に詳述する。

#### 2.2.1 直接吸収による化学種濃度測定

本研究では直接吸収スペクトルではなく2fスペクトルを用いてOH濃度の測定を行っているが、ここではまず2f スペクトルによる測定の基礎となる直接吸収スペクトルについて説明する。

分子による光の吸収に関する理論については、Saleh 及び Teich<sup>1</sup>ら、Mitchell 及び Zemansky<sup>2</sup>らの著書に詳述されている。ここでは本研究で必要となる部分についてのみ説明する。

吸収係数  $\alpha_{(\nu)}$  cm<sup>-1</sup>、吸収光路長  $L$  cm の均質な吸収媒体中を透過する波数(波長の逆数)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> の光の透過率  $\tau_{(\nu)}$  は、Lambert-Beer の法則により以下のように与えられる。

$$\tau_{(\nu)} = \frac{I_{(\nu)}}{I_{0(\nu)}} = \exp[-\alpha_{(\nu)} L] \quad (2.2.1-1)$$

ここで  $I_{0(\nu)}$  及び  $I_{(\nu)}$  はそれぞれ媒体透過前後のレーザー光強度である。分子の特定の吸収遷移による吸収係数  $\alpha_{(\nu)}$  は以下の式により与えられる。

$$\alpha_{(\nu)} = S_{(T)} g_{(\nu-\nu_0)} N \quad (2.2.1-2)$$

ここで  $S_{(T)}$  cm molecules<sup>-1</sup> は温度  $T$  K における吸収遷移の線強度,  $g_{(\nu-\nu_0)}$  cm は吸収線中心波数を  $\nu_0$  cm<sup>-1</sup> としたときの吸収線形状関数,  $N$  molecules cm<sup>-3</sup> は測定化学種の濃度(数密度)である。線強度  $S_{(T)}$  は以下の式により計算される。

$$S_{(T)} = S_{(T_0)} \frac{Q_{(T_0)}}{Q_{(T)}} \exp\left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \times \left[\frac{1 - \exp(-hcE''/kT)}{1 - \exp(-hcE''/kT_0)}\right] \quad (2.2.1-3)$$

ここで  $S_{(T_0)}$  cm molecule<sup>-1</sup> は絶対温度  $T_0$  (=296 K) における吸収線強度,  $Q_{(T)}$  は絶対温度  $T$  K における分配関数,  $E''$  cm<sup>-1</sup> は吸収遷移の下準位のエネルギーである。本研究では OH 吸収線の  $S_{(T_0)}$  及び  $E''$  の値として, 表(2.2.1-1)に示す Goldman らによる 1998 年の理論計算値<sup>3</sup>を用いた。吸収線は後述(2.5 節)のように OH の P11.5 ( $\nu', \nu''$ ) = (2,0) 及び P5.5 ( $\nu', \nu''$ ) = (3,1) 振動回転遷移による吸収線を用いている。

表(2.2.1-1) 本研究で用いた OH 吸収線の分光パラメータ

| Transition                      | Line position<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Line intensity<br>(cm molecules <sup>-1</sup> ) | Low state energy<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| P11.5 ( $\nu', \nu''$ ) = (2,0) | 6421.356                             | $9.509 \times 10^{-25}$                         | 2413.614                                |
| P5.5 ( $\nu', \nu''$ ) = (3,1)  | 6434.613                             | $2.957 \times 10^{-28}$                         | 4093.219                                |

分光データベースとして広く用いられている HITRAN 1996 データベース<sup>4</sup>に記載されている OH 吸収線パラメータは Goldman らの 1982 年の理論計算値<sup>5</sup>であり, 今回計測に用いた 1998 年の OH 吸収線パラメータの方がより高度な理論計算に基づくもので信頼性が高い。これらの新たなパラメータは HITRAN データベースの次期改訂版に掲載される予定である。 $Q_{(T)}$  の温度多項式近似の各項の係数は HITRAN 1996 データベース記載値<sup>6</sup>を用いている。

大気圧下の燃焼ガス中での吸収線形状関数  $g_{(\nu-\nu_0)}$  は一般的に, 吸収線の衝突拡がり

とドップラー拡がりを考慮した Voigt 関数  $K_{(a,x)}$  を用いて以下のように与えられる.

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} K_{(a,x)} \quad (2.2.1-4)$$

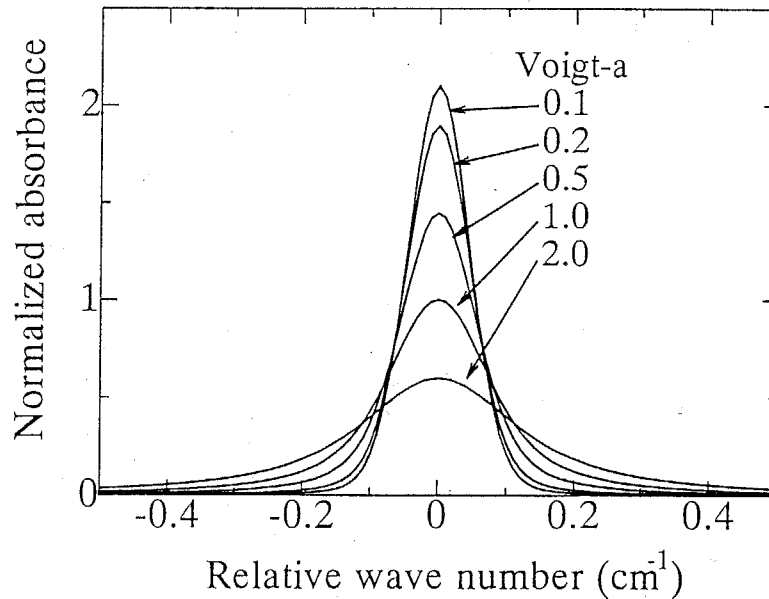
$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \quad (2.2.1-5)$$

$$K_{(a,x)} = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{a^2 + (x-t)^2} dt \quad (2.2.1-6)$$

$$x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \quad (2.2.1-7)$$

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_c}{\Delta\nu_D} \quad (2.2.1-8)$$

ここで  $\Delta\nu_D$   $\text{cm}^{-1}$  及び  $\Delta\nu_c$   $\text{cm}^{-1}$  はそれぞれ衝突拡がり及びドップラー拡がりの半値全幅(FWHM),  $x$  は吸収線中心波数からの無次元相対位置,  $m$  は分子質量,  $a$  は衝突拡がり  
とドップラー拡がりの寄与率を示す Voigt- $a$  パラメータである. 異なる Voigt- $a$  値に  
おける直接吸収スペクトルの形状を図(2.2.1-1)に示す. Voigt 関数は 1 本  
の吸収線に関する積分が 1 となる標準関数であり, スペクトル形状の囲む面積が吸収  
強度  $S_{(T)}NL$  に相当する. 本研究では Armstrong のプログラム<sup>7</sup>により Voigt 関数の形状  
を計算した.



図(2.2.1-1) 異なる Voigt- $a$  値における直接吸収スペクトルの形状

式(1)中の透過率  $\tau_{(\nu)}$  は 2 つの独立なパラメータ, すなわち吸収強度  $S_{(T)}NL$  と Voigt-

$a$  値により一義的に決まる。これら 2 つのパラメータを独立変数として、吸収スペクトル形状の理論計算値と測定値の最小 2 乗フィッティングを行うことにより  $S_{(T)}NL$  が求められる。絶対温度  $T$  と吸収光路長  $L$  が既知ならば、求められた  $S_{(T)}NL$  の値から化学種濃度  $N$  を求めることができる。

## 2.2.2 2f スペクトルによる化学種濃度測定

1.3 節でも述べたように、レーザー発振波長を周波数  $f$  (kHz~MHz) で変調し、検出信号を周波数  $2f$  で位相検波すると、 $2f$  スペクトルと呼ばれる信号波形を得ることができる。この  $2f$  検波では検出周波数帯域をレーザーから発生する  $1/f$  雑音より高い周波数帯にシフトしつつ、検出信号の AC 成分のみを選択的に増幅することで、微弱な吸収による信号強度の変化分のみを捉えることができ、吸収スペクトルの検出感度を大幅に向上させることができる。

$2f$  スペクトルは元となる直接吸収スペクトルの 2 次微分波形に類似しているが、厳密な 2 次微分とは異なる。このため、元の直接吸収スペクトルを得るには何らかのキャリブレーションを行わなければならない。本研究では、1) 吸収スペクトルの強度及び線幅を 2 つの独立変数とする最小 2 乗フィッティングを行う、あるいは 2) 吸収線幅を別途測定し、吸収スペクトルの強度のみを独立変数とする最小 2 乗フィッティングを行うという、2 種類の方法を用いて、 $2f$  スペクトル測定値のみから元の直接吸収スペクトルの形状を求め、燃焼ガス中の OH 濃度を測定している。

Philippe 及び Hanson<sup>8</sup>によれば、 $2f$  スペクトルの形状  $Y_{2(\bar{\nu})}$  は以下の式を用いて計算することができる。

$$\nu_{(t)} = \bar{\nu} + \Delta\nu \cos(\omega_m t) \quad (2.2.2-1)$$

$$I_{0(t)} = \bar{I}_0 + i_0 \cos(\omega_m t + \psi) \quad (2.2.2-2)$$

$$\tau_{(\nu_{(t)})} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} H_{k(\bar{\nu}, \Delta\nu)} \cos k \omega_m t \quad (2.2.2-3)$$

$$H_{k(\bar{\nu}, \Delta\nu)} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \tau_{(\bar{\nu} + \Delta\nu \cos u)} \cos k u du \quad (k > 0) \quad (2.2.2-4)$$

$$Y_{2(\bar{\nu})} = \frac{i_0}{4} H_{3(\bar{\nu}, \Delta\nu)} \cos(2\psi + \phi) - \frac{\bar{I}_0}{2} H_{2(\bar{\nu}, \Delta\nu)} \cos(\psi + \phi) + \frac{i_0}{4} H_{1(\bar{\nu}, \Delta\nu)} \cos \phi \quad (2.2.2-5)$$

ここで  $\nu_{(t)}$  及び  $I_{0(t)}$  はそれぞれレーザー光の波数及び入射光強度を周波数  $\omega_m$  で変調したときの瞬時値である。  $\bar{\nu}$  及び  $\bar{I}_0$  はそれぞれ波数と光強度の DC 成分であり、吸収スペクトルをカバーする一定の波数域にわたって、周波数  $\omega_m$  に比べて低い周波数で掃引される。  $\Delta\nu$  は変調深さ、  $i_0$  はレーザー光の強度変調の振幅である。  $\psi$  はレーザー光の強度変調と発振波数変調の間の位相シフト (AM-FM シフト)、  $\phi$  は任意に設定可能なロックインアンプの検出位相である。

透過レーザー光強度の瞬時値  $I_{(\nu)}$  は、式(2.2.2-1)～(2.2.2-4)を式(2.2.1-1)に代入して求めることができる。  $2f$  スペクトル形状  $Y_{2(\bar{\nu})}$  は  $I_{(\nu)}$  に  $\cos(2\omega_m t + \psi + \phi)$  を掛け、時間変動成分を消去することで求められる。

上記 1)の方法では、式(2.2.1-1)及び(2.2.1-2)中の吸収強度  $S_{(T)}NL$  及び式(2.2.1-8)中の Voigt-a 値を 2 つの独立変数とし、式(2.2.2-5)を用いて  $2f$  スペクトル理論波形を求め測定値との最小 2 乗フィッティングを行う。

上記 2)の方法では吸収線幅を別途測定し Voigt-a 値を既知として、 $S_{(T)}NL$  のみを独立変数とする最小 2 乗フィッティングを行う。本研究では以下の式<sup>9</sup>を用い、 $2f$  スペクトルピーク値が最大となる変調深さ  $\Delta\nu_{opt}$  から、測定対象とする吸収線の半値半幅  $\Delta\nu_{HWHM}$  を求め、Voigt-a パラメータを決定している。

$$\frac{\Delta\nu_{opt}}{\Delta\nu_{HWHM}} = 2.2 \quad (2.2.2-6)$$

絶対温度  $T$  と吸収光路長  $L$  が既知ならば、直接吸収の場合と同様、フィッティングから求められた  $S_{(T)}NL$  から化学種濃度  $N$  を求めることができる。

### 2.2.3 2 ライン法による温度測定

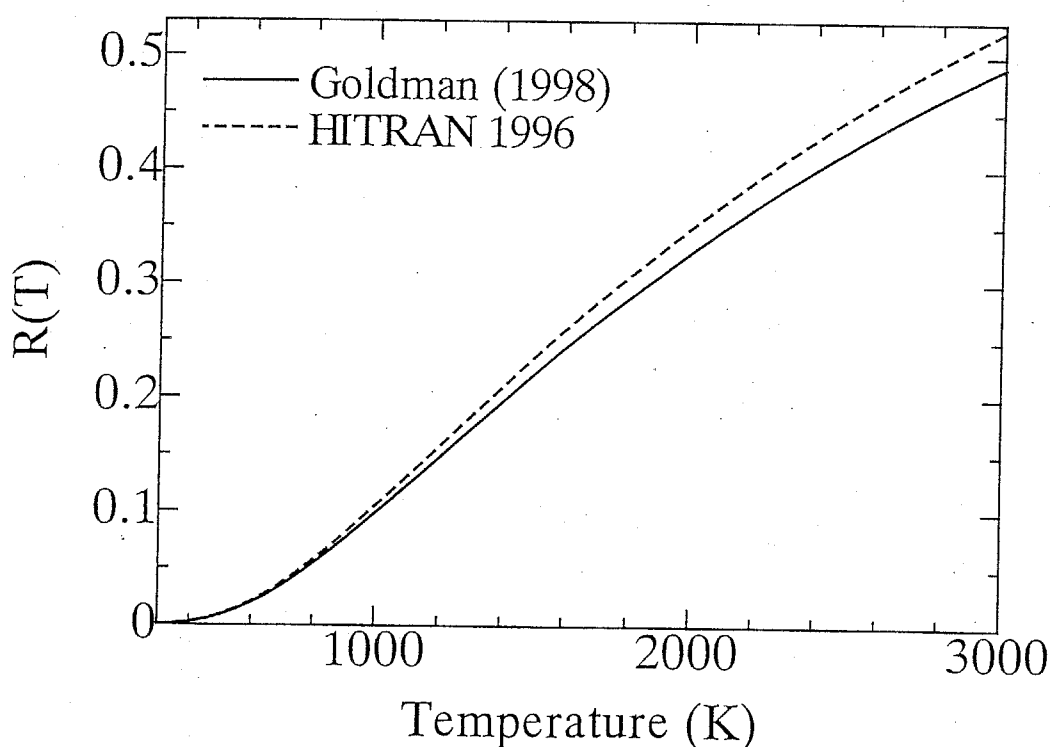
温度は下準位のエネルギー  $E''$  の異なる 2 本の吸収線の線強度比  $R_{(T)}$  を用いて求めることができる。

$$R_{(T)} = \frac{S_{1(T)}}{S_{2(T)}} \quad (2.2.3-1)$$

添字 1 及び 2 は 2 本の異なる吸収線を示す。本研究では後述(2.5 節)のように吸収線 1 として OH の P5.5 ( $\nu', \nu''$ ) = (3,1) 振動回転遷移による吸収線 ( $\nu_0 = 6434.61 \text{ cm}^{-1}$ ,

$E''=4093.219\text{cm}^{-1}$ ), 吸収線 2 として P11.5 ( $v',v''$ ) = (2,0) 遷移による吸収線( $\nu_0 = 6421.35\text{cm}^{-1}$ ,  $E''=2413.613\text{cm}^{-1}$ )を用いている. これらの吸収線について式(2.2.3-1)から  $R_{(T)}$  を求め, 絶対温度  $T$  に対してプロットしたものが図(2.2.3-1)である. 参考のため, 今回測定に用いた Goldman らの分光データ及び HITRAN 1996 データベース記載値の双方に基づく曲線を示してある. 実験により  $R_{(T)}$  が求められれば, それに対応する絶対温度  $T$  が図(2.2.3-1)より得られる.

2 本の吸収線強度比を用いた温度測定では  $R_{(T)}$  の絶対温度に対する感度が重要となる. 2 本の吸収線の下準位エネルギー  $E''$  の差を  $\Delta E'' \text{ cm}^{-1}$  としたとき,  $R_{(T)}$  は絶対温度  $T = 0.72 \Delta E'' \text{ K}$  において温度変化に対する感度が最大となる<sup>10</sup>. 本研究で用いた 2 本の OH 吸収線の組み合わせでは,  $T = 1205 \text{ K}$  で  $R_{(T)}$  の温度変化に対する感度が最大 ( $dR/dT=2.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , すなわち  $R_{(T)}$  測定誤差 1% は  $T$  誤差 40K に相当) となり, より高温の広い燃焼温度領域でもこれに近い感度が維持されている.



図(2.2.3-1) 線強度比  $R_{(T)}$  の絶対温度  $T$  に対する変化

## 2.3 実験装置

### 2.3.1 半導体レーザー

本研究では分布帰還型及び外部共振型の2種類の半導体レーザーを吸収分光測定用光源として用いている。分光測定に用いるレーザー光源には発振スペクトルの高い単色性が要求されるが、これら2種類のレーザーは発振スペクトルの単色性を高めるためのモードセレクトの機能をレーザー素子の内部に有するか、外部に有するかという点で異なる。

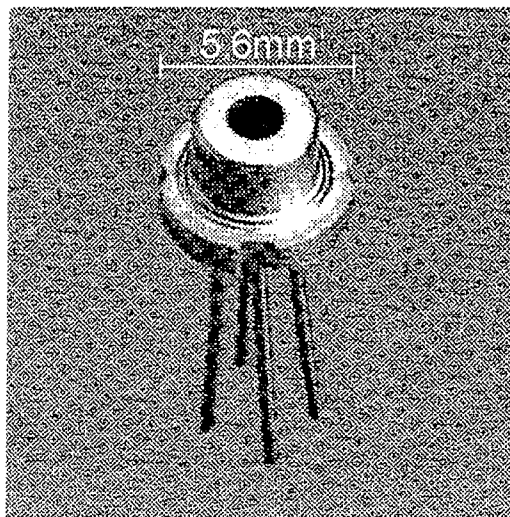
#### 2.3.1.1 分布帰還型半導体レーザー

分布帰還(DFB-Distributed Feed Back)型半導体レーザーは光通信用として普及している半導体レーザーである。モードセレクトの機能を半導体素子内部に有するため、動作電流及び動作温度さえ制御すれば、電極のついた直径 5mm 程度のキャンタイプレーザーパッケージ自体が単色性に優れた分光用レーザー光源として機能する。小型軽量で信頼性が高く低価格であるため、産業応用にも適している。また動作電流による波長変調が可能のため、GHz オーダーでの波長変調分光による高速かつ高感度な計測への応用も可能である。

本実験で用いた分布帰還型半導体レーザー(日立 HL1551AC)の外観を図(2.3.1-1)に示す。室温では波長  $1.559\mu\text{m}$  周辺で発振し、発振スペクトル半値幅は約  $1\times 10^3\text{cm}^{-1}$ 、サイドモード比は約-40dB、光出力は動作電流 80mA で約 9mW である。レーザー素子は熱電素子を用いた温度コントロールヘッド(ILX Lightwave LDM-4412)に収められる。

発振波長は動作電流及び動作温度により変化させることができる。発振波長変化の温度係数は $-0.41\text{cm}^{-1}/\text{K}$ 、電流係数は $-0.02\text{cm}^{-1}/\text{mA}$  である。本研究での動作条件である動作温度-32~40℃に対応する波長可変レンジ約  $30\text{cm}^{-1}$  に対し、動作電流 40~90mA に対応する波長可変レンジは  $1.0\text{cm}^{-1}$  程度と狭い。このため本研究では、広い波長域でのスペクトルの全体像をとらえる際には温度による波長掃引を用い、特定のスペクトル近傍で短時間に高波長分解能の測定を行う際には電流による波長掃引を用いた。動作温度及び動作電流はそれぞれ専用のコントローラ(ILX Lightwave LDT-5412 及び

LDX-3525)により制御される。発振波長を大きく変化させる必要がある場合(後述の OH P5.5 ( $\nu', \nu''$ ) = (3,1)吸収線測定時)には冷却に液体窒素を併用する。



図(2.3.1-1) 分布帰還型半導体レーザー(日立 HL1551AC)

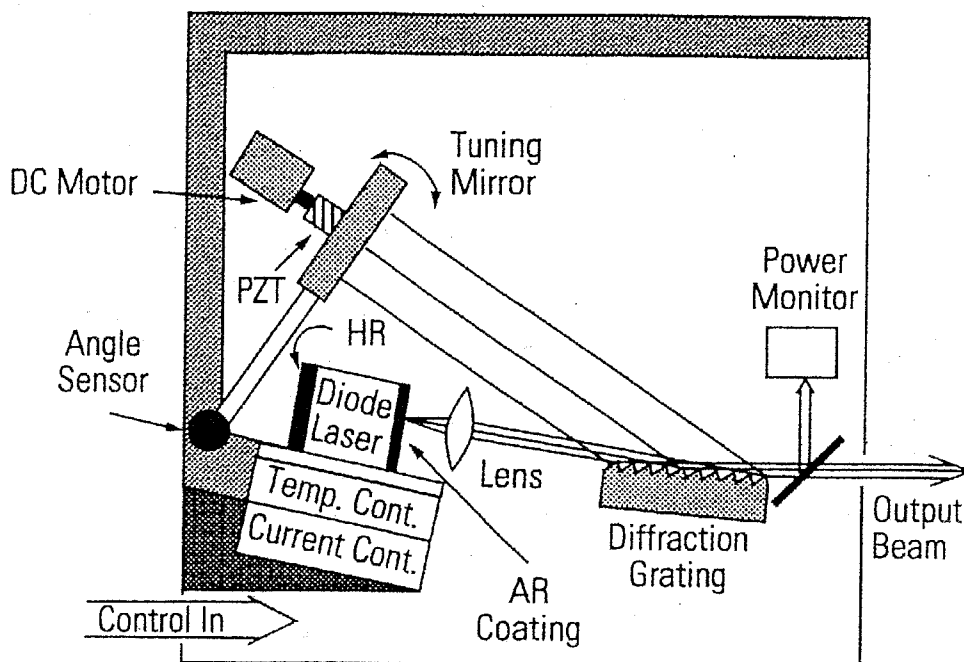
#### 2.3.1.2 外部共振型半導体レーザー

外部共振型半導体レーザーは主に分光研究用として製造販売されているレーザー光源である。このレーザーは片面に反射防止コートを施したマルチモードの半導体レーザー素子、グレーティング、キャビティエンドミラーから成るキャビティ内で発振し、グレーティングとキャビティエンドミラーの相対角度を機械的に調節することで発振波長を広い範囲で選択することができる。

外部共振型レーザーは機械的なコンポーネントから構成されるため、上述の分布帰還型に比べ小型軽量性、信頼性に劣り、高価格であるため、直接に産業用として応用することは難しい。しかし動作波長レンジは上述の液体窒素冷却を併用した場合の分布帰還型に比べて10倍以上も広く、より多くの吸収線に容易にアクセスできるため、実験研究用の光源としては非常に優れている。本研究では、今回入手した分布帰還形レーザーではアクセスが容易ではない吸収線を用いた測定に、この外部共振形レーザーを用いている。

本実験で用いた外部共振型半導体レーザー(NewFocus Model 6328)のレーザーヘッド内部の概略を図(2.3.2-1)に示す。発振波長レンジは1500~1595nm、発振スペクトル半値幅は約 $2 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ (5 sec)、光出力は動作電流80mAで約6.5mWである。キャビテ

ィエンドミラーには波長微調整用ピエゾアクチュエータが取り付けられており，専用コントローラの入力端子に正弦波を入力することで変調周波数 2kHz までの波長変調をかけることができる。

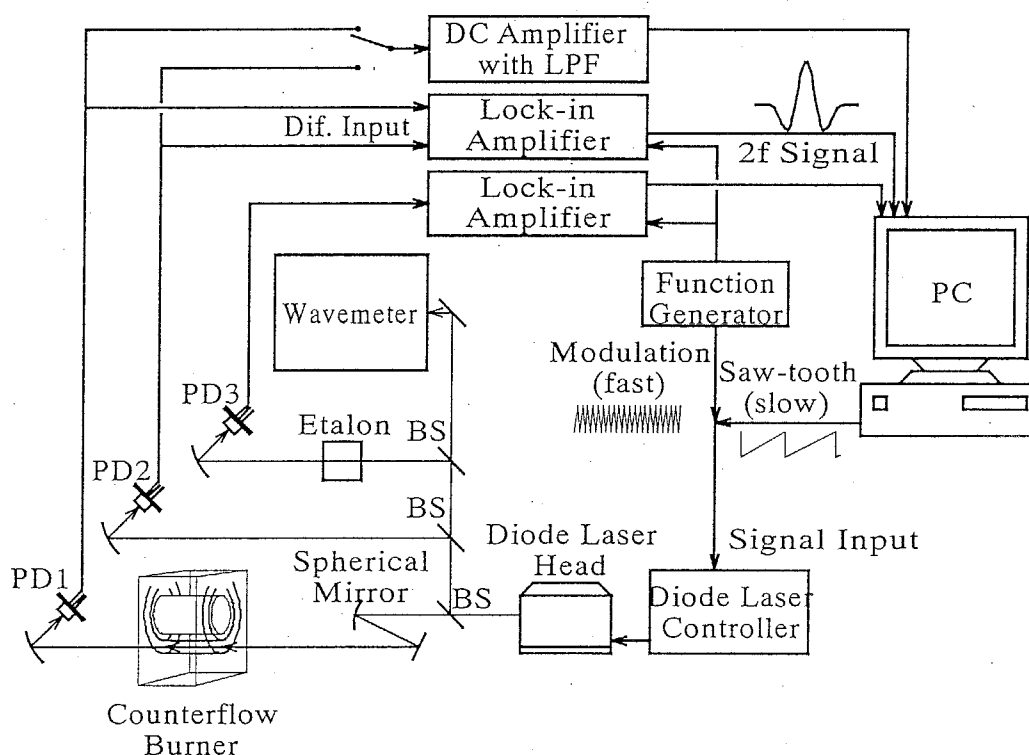


図(2.3.2-1) 外部共振型半導体レーザー(NewFocus Model 6328)<sup>11</sup> (PZT:ピエゾトランスデューサ，HR:高反射コーティング，AR:反射防止コーティング)

### 2.3.2 測定光学系及び信号処理系

本研究で用いた測定光学系及び信号処理系の概略を図(2.3.2-1)に示す．半導体レーザー(分布帰還形あるいは外部共振形)からのレーザー光はビームスプリッタにより対向流バーナーを含む吸収測定系と，波長計(Burleigh WA-1000)及び石英エタロン( $\text{FSR}=0.0508\text{cm}^{-1}$ )から成る波長較正系に分配され，各々のフォトダイオード(浜松ホトニクス B2144-01)で検出される．検出信号は低ノイズ直流アンプ(Stanford Research Systems SR560)及びロックインアンプ(SR830 及び SR530)を用いて増幅され，AD 変換及びデータ処理のためにパーソナルコンピュータに送られる．DC アンプからの信号はレーザー光出力と検出器利得の較正，レーザー出力変動の影響を除去するための 2f 信号の標準化，及び直接吸収測定に用いられる．レーザー発振波長はファンクション

ジェネレータからの正弦波信号(分布帰還形レーザーの場合 50kHz, 外部共振型レーザーの場合 1kHz)により変調されると同時に, 変調周波数に比べ低い周波数(～数 Hz)の鋸歯状信号を印可することで測定吸収スペクトル周辺の一定の波長範囲を掃引される。分布帰還形レーザー使用時の変調周波数は今回使用したロックインアンプの最高検波周波数により 50kHz に制限されているが, レーザー自体は 2.3.1.1 節で述べたように GHz オーダーの波長変調も可能であり, 信号処理系を改良すれば数 10kHz 程度の時間分解能での測定も可能となる。

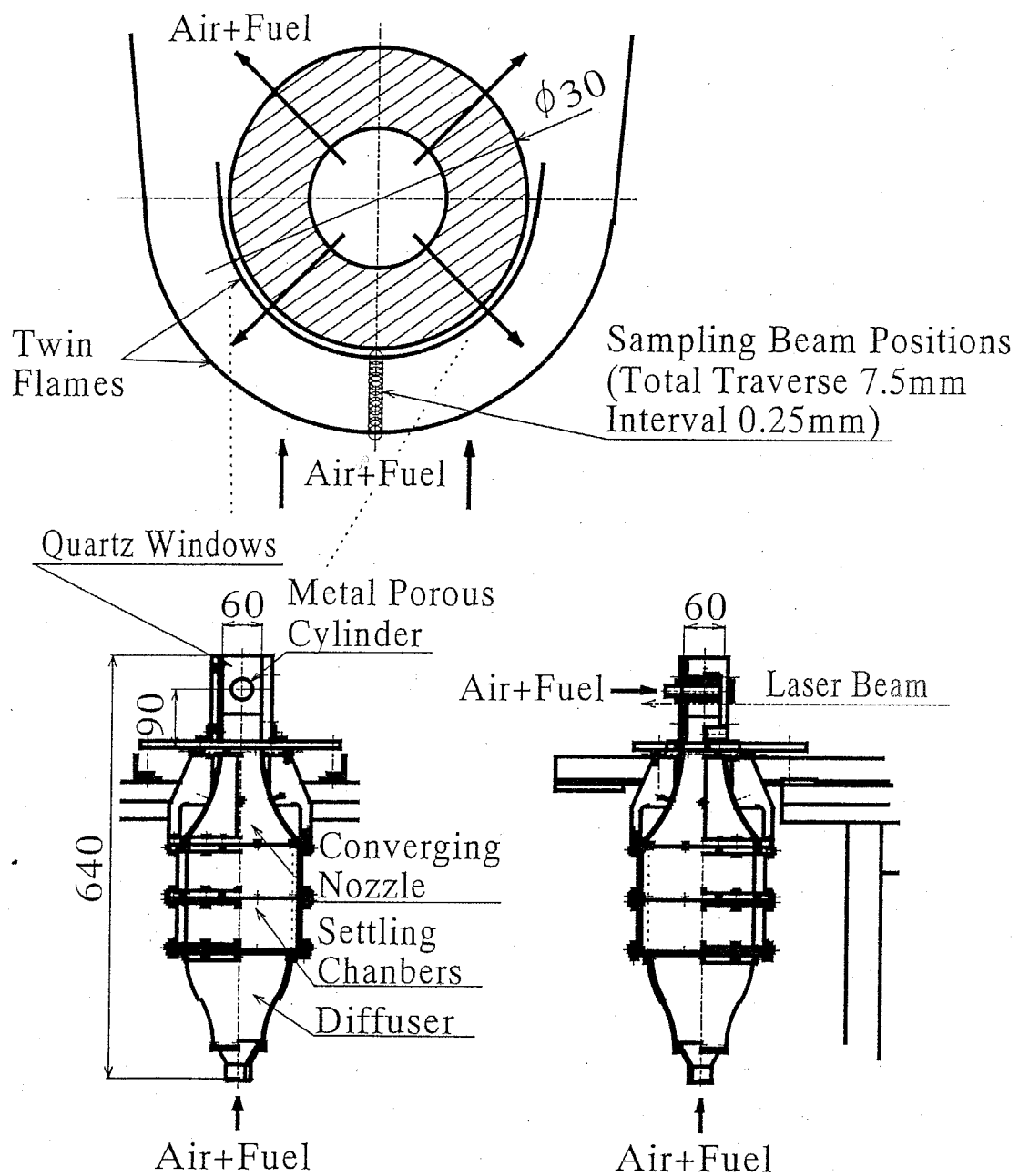


図(2.3.2-1) 吸収分光測定光学系(BS=ビームスプリッタ, PD=フォトダイオード)

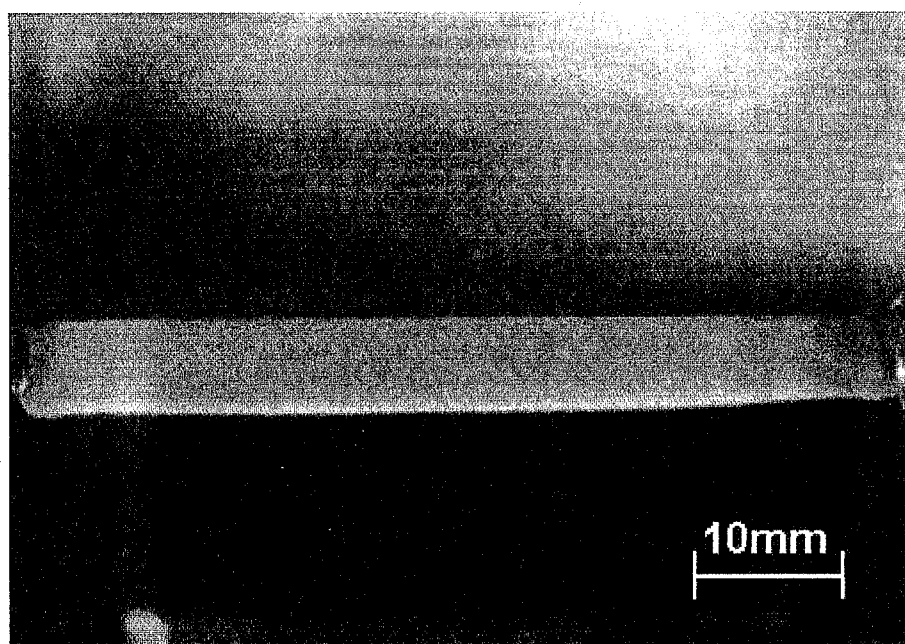
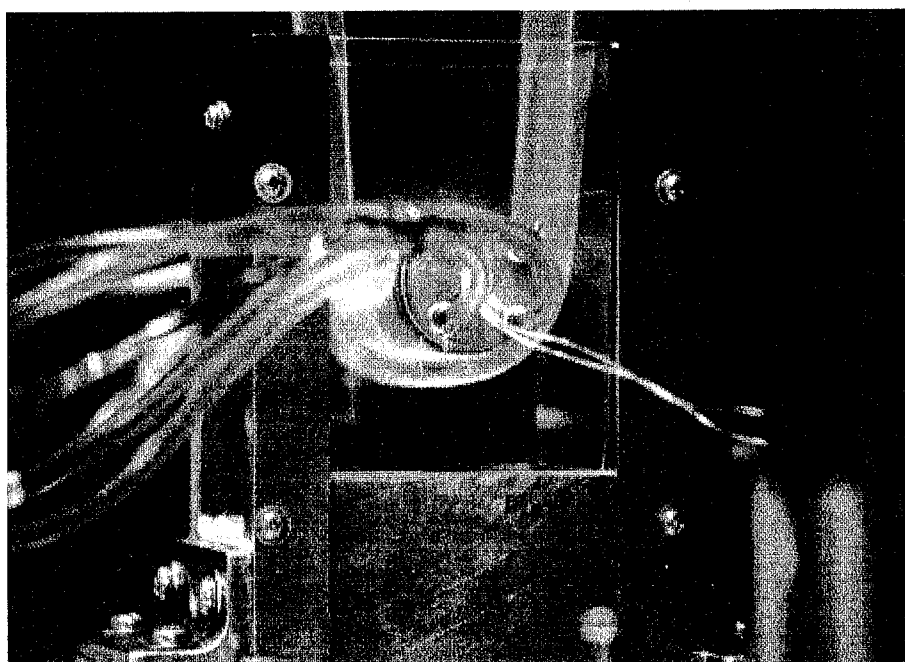
### 2.3.3 2次元多孔質円筒対向流バーナー

燃焼ガス中での吸収分光測定を行うため, 2次元多孔質円筒対向流バーナー(辻バーナー<sup>12)</sup>)を新たに製作した。本研究は半導体レーザー吸収分光法による温度及び OH 濃度測定値の信頼性の検証を目的としているため, 双火炎間の測定領域での高い断熱性と 2次元性を実現でき, 燃焼場の理論解析が容易で過去の研究データが豊富なこのバーナーを選択した。バーナーの概略を図(2.3.3-1), 外観及び対向流火炎の側面写真を図(2.3.3-2)に示す。バーナーは下部整流筒と上部燃焼室で構成される。燃焼室は一辺

60mm の正方形断面流路で、流れに垂直に外径 30mm の銅製多孔質円筒が挿入されている。正方形流路と円筒内部の双方に同当量比の燃料－空気予混合気を供給することで、多孔質円筒上流よどみ面近傍に安定な対向流双火炎が形成される。燃料にはメタン及びプロパンを用いた。2つの火炎面の位置及び間隔は予め直接写真により測定し、内火炎～円筒表面間の距離、及び火炎面間隔は予混合気流速により調節した。レーザー光は焦点距離 750mm の球面鏡により細い円錐状ビームとなって燃焼室中央に焦点を結びつつ、円筒軸と平行に2つの火炎面間の燃焼ガス中を通過する。吸収光路長は燃焼室幅と等しい 60mm で、測定はすべてシングルパスで行われる。火炎面のガスがよどみ点に達するのに要する時間は数 ms 程度と概算される。測定光路端にあたる燃焼室内壁位置でのビーム直径は約 0.5mm である。バーナーは上下方向にトラバース可能であり、第3章で詳述する OH 濃度分布及び温度分布の測定では、レーザー位置を固定しつつ、2つの火炎面間(5～7.5mm)を 0.25mm 間隔で計測している。



図(2.3.3-1) 2次元多孔質円筒対向流バーナー



図(2.3.3-2) 2次元多孔質円筒対向流バーナーの外観(上)及び火炎の側面写真(下)

## 2.4 レーザー動作パラメータの検定

2.2.2 節で述べた 2f スペクトルの最小 2 乗フィッティングを行うには、任意の吸収強度  $S_{\text{TH}}NL$  及び Voigt-a 値における理論 2f スペクトル波形が求められなければならない。そのためには式(2.2.2-1)~(2.2.2-5)に含まれる  $\bar{\nu}$ ,  $\Delta\nu$ ,  $\bar{I}_0$ ,  $i_0$  及び  $\psi$  の全てのレーザー動作パラメータを、OH 吸収測定時と同じ条件で求めておく必要がある。レーザー動作パラメータは分布帰還形レーザーと外部共振形レーザーでは特性が異なる。ここではそれぞれの動作パラメータの検定について順に述べる。

### 2.4.1 分布帰還型半導体レーザーの動作パラメータ

本研究における分布帰還形レーザーを用いた測定では、レーザー動作電流を変化させることにより、レーザー発振波長を 50kHz の正弦波で変調すると同時に 3Hz の鋸刃状信号で波長掃引している。波長掃引時の平均波数  $\bar{\nu}$ , 変調深さ  $\Delta\nu$ , レーザー光平均出力  $\bar{I}_0$ , レーザー光出力振幅  $i_0$ , 及び波長と光出力の位相遅れ(FM-AM シフト)  $\psi$  の値は、波長を掃引すると同時に変化する。

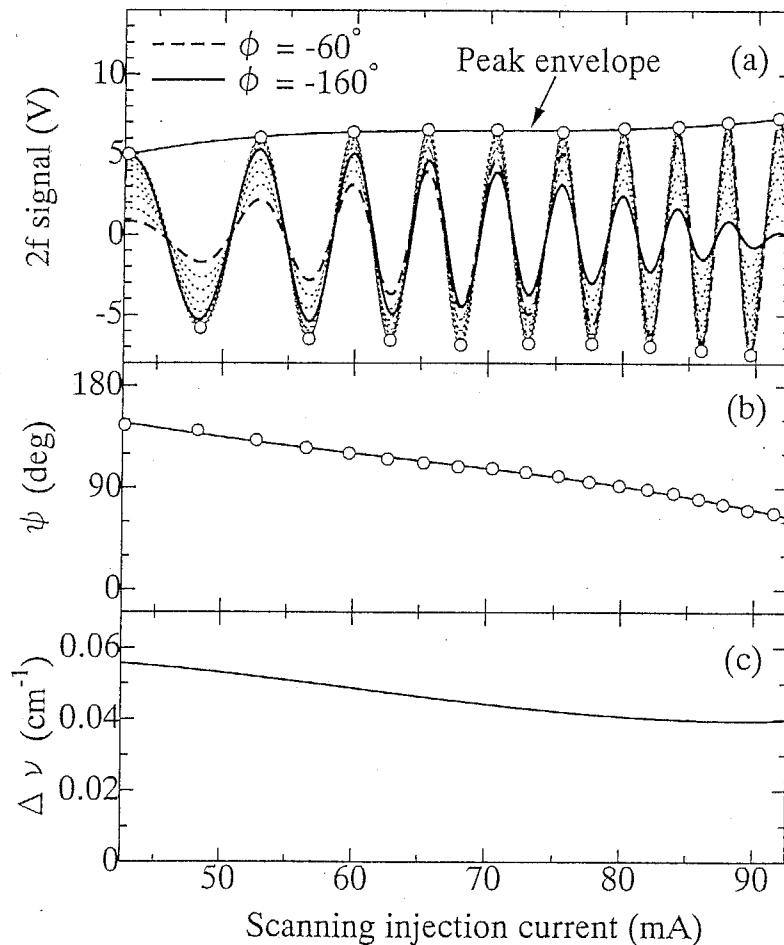
動作電流による波長変調時の半導体レーザーの発振波長の変化は、主に動作電流によるジュール熱でレーザー素子寸法(すなわちキャビティ長)が変化することに起因するため、 $\bar{\nu}$ ,  $\Delta\nu$ , 及び  $\psi$  の変化は動作電流に対し必ずしも線形であるとは限らない。そこで本測定ではこれらのパラメータを、レーザー動作電流の鋸刃状掃引値に対してキャリブレートした。 $\bar{\nu}$ ,  $\Delta\nu$ , 及び  $\psi$  の値は、図(2.4.1-1)に示すエタロン透過光の 2f 信号を解析することで求めている。

$\bar{\nu}$  については、相対波数をエタロン透過光の 2f 信号に対してキャリブレートし、絶対波数を OH 及び水蒸気吸収線中心波長の波長計による測定値に対してキャリブレートした。図(2.4.1-1)(a)に、レーザー動作電流の鋸刃状掃引値に対する石英エタロン (FSR=0.0508cm<sup>-1</sup> 及びフィネス  $F^*=0.44$ ) 透過光の 2f 信号を示す。エタロンフリンジの間隔は一定ではなく、レーザー発振波長の変化が掃引動作電流に対しリニアでないことが分かる。

さらに図(2.4.1-1)(a)から、エタロンフリンジの 2f 信号の振幅も、掃引動作電流及びロックインアンプ検出位相  $\phi$  に対して変化していることが分かる。これは前述の

AM-FM シフト  $\psi$  及び変調深さ  $\Delta\nu$  が、共に掃引動作電流に対し変化していることに起因するものである。

図(2.4.1-1)(b)に示す AM-FM シフト  $\psi$  は、エタロンフリンジの  $2f$  信号振幅が最大となるロックインアンプ検出位相  $\phi$  を(図(a)中の白丸)をトレースすることにより得た。エタロンフリンジ  $2f$  信号のピーク周辺では、式(2.2.2-5)の右辺に示されている  $2f$  信号  $Y_{2(\bar{\nu})}$  への1次及び3次の項による寄与は2次の項に比べて無視できるため、エタロン信号振幅が最大となる点は、 $\cos(\psi + \phi) = 1$  すなわち  $\psi = -\phi$  に対応する。図(2.4.1-1)(b)から、本研究でのレーザー動作条件における波長掃引中に、AM-FM シフトは  $60^\circ$  近く変動していることが分かる。



図(2.4.1-1) 分布帰還形半導体レーザーの掃引動作電流に対する (a) ロックインアンプ検出位相  $\phi$  ( $-60 \sim -160^\circ$ )におけるエタロン( $\text{FSR}=0.0508\text{cm}^{-1}$ )透過光の  $2f$  信号測定値, (b) AM-FM シフト  $\psi$ , 及び(c)変調深さ  $\Delta\nu$  の変化

$\cos(\psi + \phi) = 1$  となる際に 2 次の項が支配的であるという点に着目すると、図(2.4.1-1)中(c)に示される変調深さ  $\Delta\nu$  は、図(2.4.1-1)(a)に示されるエタロンフリンジ 2f 信号のピークエンベロープから求めることができる。ピークにおけるエタロンフリンジ 2f 信号の 2 次のフーリエ成分  $H_{2(\Delta\nu)@peak}$  は、エタロン透過率の理論値(Airy の式)を、 $k=2$  として式(2.2.2-4)に代入することで求められる。よって任意の変調深さ  $\Delta\nu$  におけるエタロンフリンジ 2f 信号のピーク値、すなわち上述のピークエンベロープは、下式により計算することができる。

$$Y_{2(\Delta\nu)@peak} = C \frac{\bar{I}_0}{2} H_{2(\Delta\nu)@peak} \quad (2.4.1-1)$$

ここで  $C$  は検出器及びロックインアンプの利得である。式(2.4.1-1)を用いれば、図(2.4.1-1)(c)に示される変調深さ  $\Delta\nu$  を求めることができる。図(2.4.1-1)(c)から、本研究でのレーザー動作条件における波長掃引中に、変調深さは  $0.016\text{cm}^{-1}$ (最大値の約 29%) も変動していることが分かる。

レーザー光出力  $\bar{I}_0$  及び  $i_0$  は、レーザー動作電流と良好な線形関係にあり、また検出器出力電圧とも良好な線形関係にある。そこで本測定では双方の利得を同時に含み、レーザー動作電流と検出器出力電圧を直接関係づける総利得を、OH 吸収測定と同じレーザー動作条件で測定し、データ処理に用いた。

以上により、レーザー動作電流の鋸刃状掃引値に対し検定された各レーザー動作パラメータを用いて、2f スペクトルの最小 2 乗フィッティングに用いる理論 2f スペクトル波形を計算することができる。

## 2.4.2 外部共振型半導体レーザーの動作パラメータ

本研究における外部共振形レーザーを用いた測定では、レーザー発振波長を 1kHz の正弦波で変調すると同時に 0.15Hz の鋸刃状信号で波長掃引している。外部共振型レーザーを用いた場合の 2f スペクトルの計算も、前節の分布帰還形レーザーの場合と同様の計算が適用できるが、外部共振形レーザーはキャビティ長を機械的に変化させて波長変調を行っているため、動作パラメータの検定は分布帰還形レーザーに比べ容易になる。まず、後述する本研究でのレーザー動作条件では、波長変調に伴うレーザー光強度変化の振幅  $i_0$  はレーザー光強度の平均値  $\bar{I}_0$  に対し無視できる(1.2%以下)。

また、波長掃引時のレーザー光強度変調と波長変調の位相シフト(AM-FM シフト)  $\psi$  の変化は最大で $\pm 5^\circ$  程度であり、ロックイン検出位相を  $2f$  信号が最大となるよう調節した場合、AM-FM シフトによる  $2f$  スペクトル形状への影響は無視できる(0.4%以下)。よって  $2f$  信号波形  $Y_{2(\bar{\nu})}$  は以下の式により計算することができる。

$$Y_{2(\bar{\nu})} = -C \frac{\bar{I}_0}{2} H_{2(\bar{\nu}, \Delta\nu)} \quad (2.4.2-1)$$

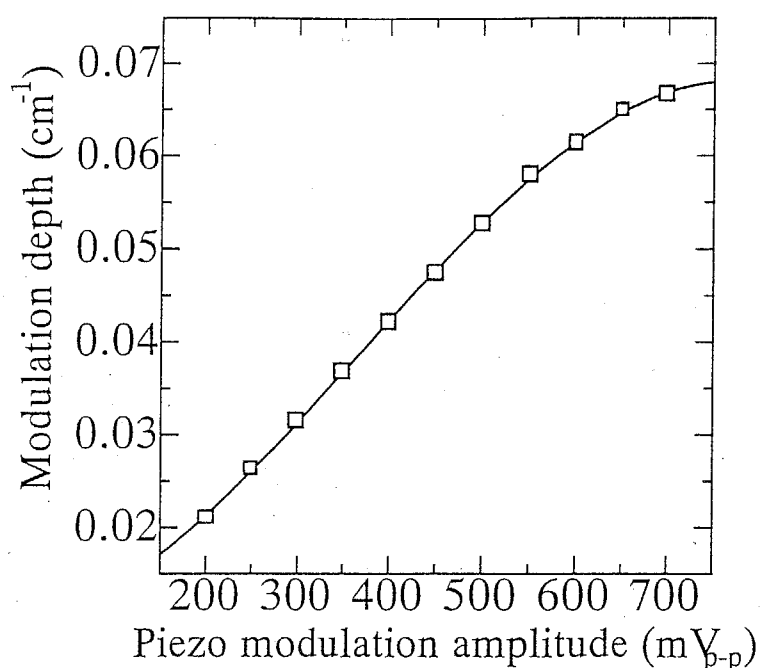
$C$  は検出器及びロックインアンプの利得である。すなわち検定の必要なパラメータは  $\bar{I}_0$ ,  $\bar{\nu}$ ,  $\Delta\nu$  のみとなる。

レーザー光平均出力  $\bar{I}_0$  としては透過光強度の測定値を用いた。本実験での OH 及び水蒸気による吸収は  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  のオーダーであり、 $2f$  スペクトルの計算において透過光強度を入射光強度として用いても問題はない。波長掃引時の  $\bar{I}_0$  の変化は最大で 4% 程度であった。

波長掃引時の平均波数  $\bar{\nu}$  については、分布帰還形レーザーの場合と同様に相対波数をエタロンフリンジの  $2f$  信号に対してキャリブレートし、絶対波数を OH 及び水蒸気吸収線中心波長の波長計による測定値に対してキャリブレートした。

変調深さ  $\Delta\nu$  は光スペクトラムアナライザ(Melles Griot Superband, フィネス $\geq 200$ , FSR=10GHz)を用いて直接測定し、波長変調用ピエゾアクチュエータのコントローラに入力する正弦波信号電圧の振幅に対してキャリブレートした。結果を図(2.4.2-1)に示す。これにより実験時に設定する正弦波信号電圧から変調深さ  $\Delta\nu$  を求めることができる。

以上の動作パラメータを用いて、 $2f$  スペクトルの最小 2 乗フィッティングに用いる理論  $2f$  スペクトル波形を計算することができる。



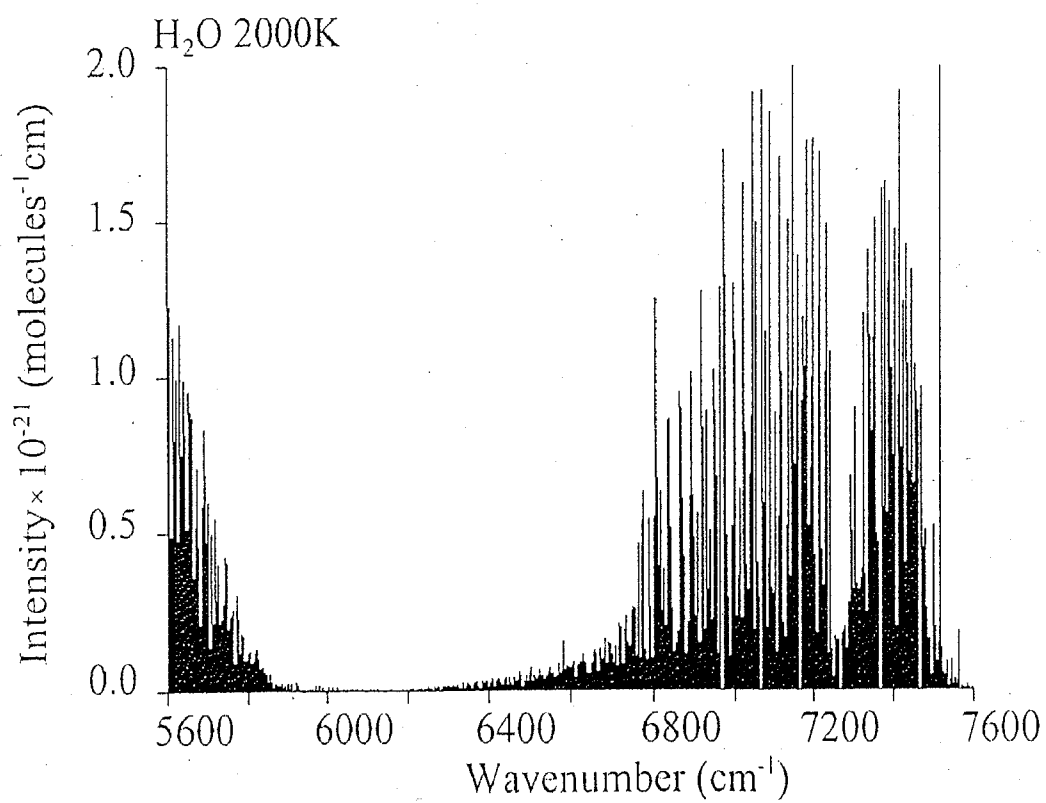
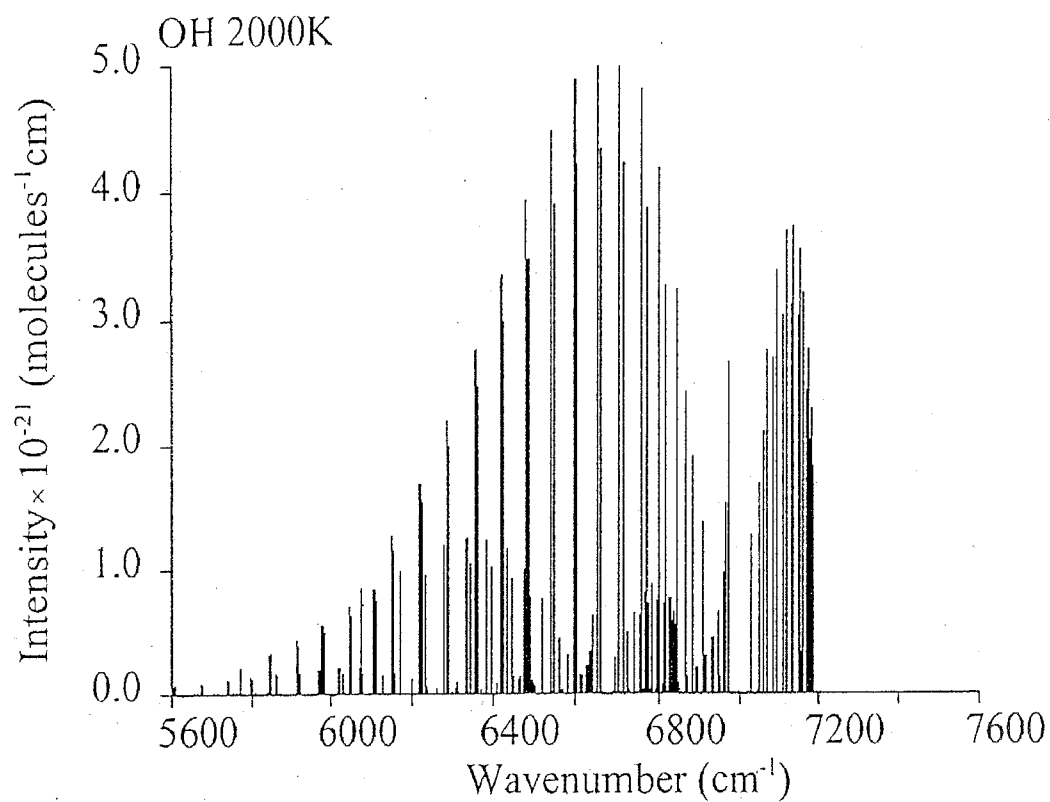
図(2.4.2-1) 外部共振型レーザーのピエゾアクチュエータ入力信号電圧振幅に対するレーザー波長変調深さの変化

## 2.5 OH 吸収線の同定及び選択

前述の通り本研究では光源である半導体レーザーの工学的利便性に着目し、近赤外域での測定を試みている。近赤外域での燃焼ガスの吸収分光測定では多くの場合、同波長域に無数に分布する高温水蒸気の吸収線による干渉が問題となる。本研究では標準的な半導体レーザーによりアクセスが可能で、かつ  $\text{H}_2\text{O}$  吸収線に対する OH 吸収線の相対的な線強度が大きく、燃焼ガス中での OH の測定に有利な波長として  $1.5\mu\text{m}$  帯に着目した。図(2.5-1)は近赤外域の OH 及び  $\text{H}_2\text{O}$  の 2000K における吸収スペクトルを、HITRAN 1996 及び HITEMP<sup>13</sup> データベースの分光パラメータを基に予測したものである。(HITRAN は 31 化学種を対象とし、常温で比較的吸収強度の大きな吸収線のデータを掲載している分光データベースである。これに対し HITEMP は、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  及び CO のみについて、1000K の高温域で吸収強度の大きな吸収線のデータを掲載している) 図(2.5-1)において、 $1.5\mu\text{m}$  周辺( $6200\sim 6600\text{cm}^{-1}$ )の波長域は、 $\text{H}_2\text{O}$  吸収線に対する OH 吸収線の相対的な線強度が大きく、他の波長域に比べ燃焼ガス中の OH 測定に有利な波長域であることが分かる。この波長域にはこのほかにも CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$

など燃焼に深く関わる分子種の振動回転に基づく吸収線が分布しており、燃焼診断への応用が期待される。

次に、今回用いた半導体レーザーの波長可変レンジ内でアクセスが可能な複数の OH 吸収線の中心波長近傍での吸収スペクトルを実際に燃焼ガス中で測定し、その中で比較的スペクトルの形状が明瞭でデータ解析が容易と思われる  $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$  及び  $P_{5.5}(v',v'')=(3,1)$  振動回転遷移による吸収線を、測定用吸収線の候補として選択した。



図(2.5-1) 2000KにおけるOH及びH $_2$ Oの近赤外吸収スペクトル線強度予測値

$P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$ 振動回転遷移による吸収線は主に OH 濃度の測定に用いるための候補とした。この吸収線は絶対温度 2450K で線強度のピークを有するため、1600～2300K の温度域で線強度が温度変化に鈍感 (100K の温度差に対する線強度変化は最大 5%)であり、燃焼ガスの測定温度誤差に起因する測定濃度の誤差が小さく、濃度測定に適している。

一方、 $P_{5.5}(v',v'')=(3,1)$ 振動回転遷移による吸収線は主に温度の測定に用いるための候補とした。この吸収線は 3500K 近辺で線強度のピークを有し、燃焼ガス温度域で線強度が温度変化に敏感であり、温度に鈍感な上述の  $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$ 吸収線との線強度比を測定することで温度を測定することができる(2.2.3 節参照)。

次に、燃焼ガス中で測定されたこれらの吸収スペクトルが、確かに OH によるものであるかどうかを同定した。図(2.5-2)(a)及び(2.5-3)(a)は当量比  $\phi=0.7\sim0.9$  のプロパン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中(淀み点近傍)で測定された OH  $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$ 及び  $P_{5.5}(v',v'')=(3,1)$ 吸収線周辺の波長域の 2f スペクトルである。ここでは光源に分布帰還型半導体レーザーを用いた。平均動作電流は 80mA で一定とし、鋸歯状電流による波長掃引は行わず、動作温度を変化させることで広い波長域の吸収スペクトルを概観している。1回の波長スキャンに要する時間は約 1 分であり、測定されたスペクトルのアベレーシングは行っていない。波長変調周波数は 50kHz とし、変調深さは 2f 信号強度が最大となるよう調節した。

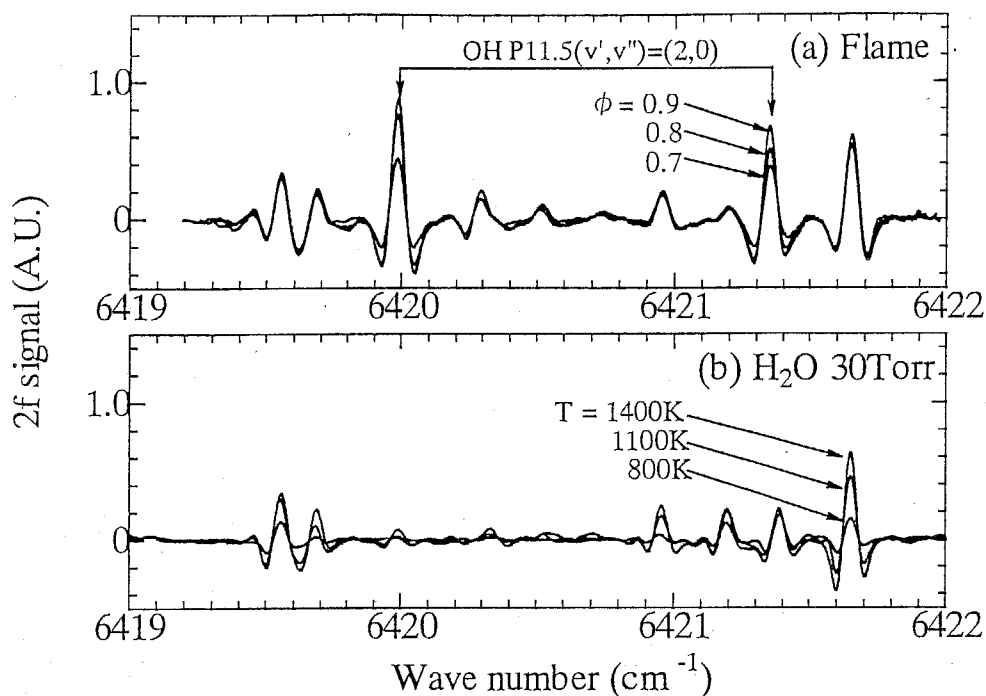
図(2.5-2)(a)及び(2.5-3)(a)中の矢印で示される 2 本 1 組のピークは、以下の理由から  $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$ 及び  $P_{5.5}(v',v'')=(3,1)$ 振動回転遷移の  $\Lambda$ -ダブリングによる 2 本 1 組の OH 吸収線であると同定される。

- 1) 波長計により測定された 2f スペクトルのピーク位置は、Goldman らによる OH 吸収線の中心波長予測値と完全に一致した(下表(2.5-1))。

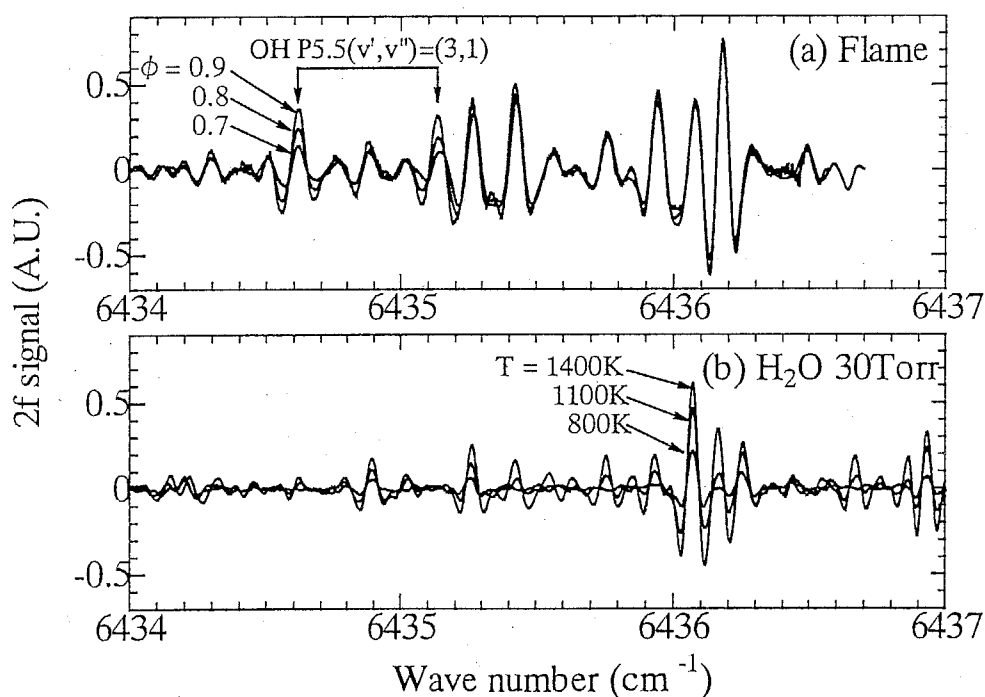
表(2.5-1) OH 吸収線中心波長の測定値と文献値の比較

|                        | $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$ lines |                          | $P_{5.5}(v',v'')=(3,1)$ lines |                          |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
|                        | Left line                      | Right line               | Left line                     | Right line               |
| Measurements           | 6419.99cm <sup>-1</sup>        | 6421.35cm <sup>-1</sup>  | 6434.61cm <sup>-1</sup>       | 6435.13cm <sup>-1</sup>  |
| Predictions by Goldman | 6419.994cm <sup>-1</sup>       | 6421.356cm <sup>-1</sup> | 6434.613cm <sup>-1</sup>      | 6435.128cm <sup>-1</sup> |

- 2)  $\Lambda$ -ダブリングによる 2 本 1 組の吸収線は同一の線強度を有することが知られている。図中に矢印で示した 2 本 1 組の吸収スペクトルは、高温水蒸気吸収線の干渉の可能性を考慮しても同程度の強度、及び当量比の変化に対する同様の強度変化を示していると言える。
- 3) これらの吸収スペクトルの強度変化の傾向は、当量比に対する OH 濃度変化の予測傾向と一致する(高温になるに従い急激に増大する)。



図(2.5-2) 対向流双火炎間のプロパン-空気燃焼ガス中(a)及び低圧サンプルガスセル中の加熱水蒸気中(b)で測定された OH P11.5( $v', v''$ )=(2,0)吸収線周辺波長域の 2f スペクトル

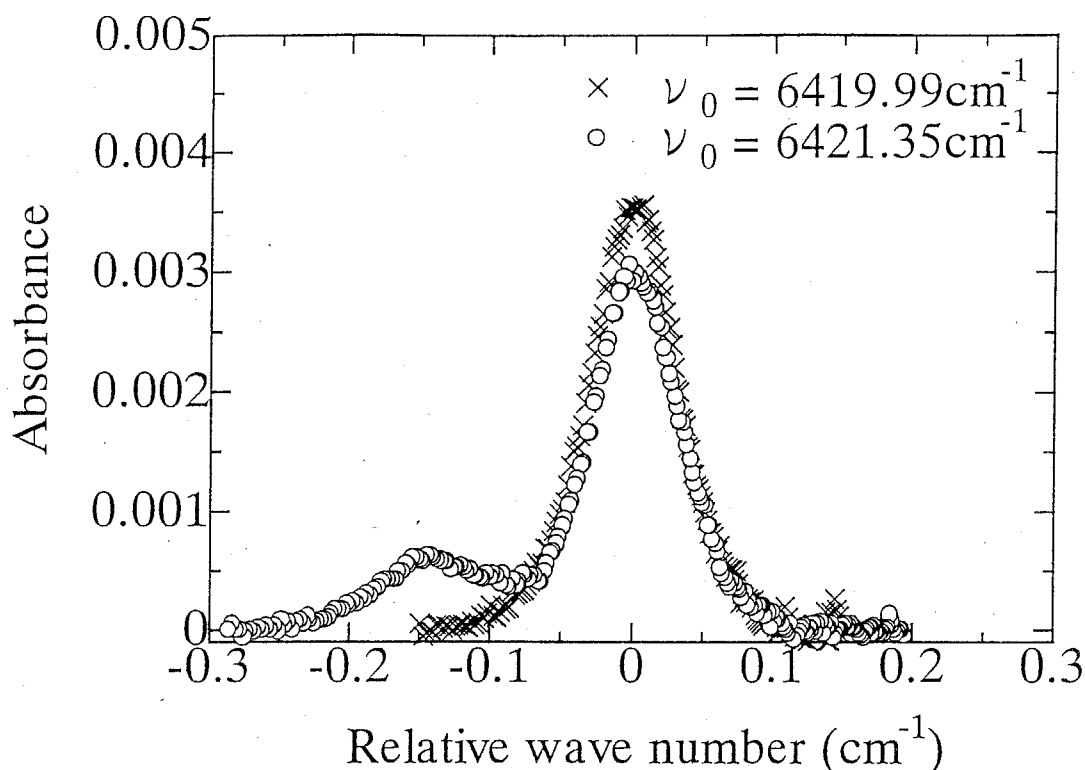


図(2.5-3) 対向流双火炎間のプロパン-空気燃焼ガス中(a)及び低圧サンプルガスセル中の加熱水蒸気中(b)で測定された OH P5.5( $v', v''$ )=(3,1)吸収線周辺波長域の 2f スペクトル

次に、同定されたこれらの OH 吸収線に対する水蒸気吸収線の干渉の影響を調べるため、燃焼ガスの 2f スペクトル測定値を、加熱水蒸気の 2f スペクトル測定値と比較した。図(2.5-2)(b)及び(2.5-3)(b)は、電気ヒーターにより加熱した低圧サンプルガスセル(Lindberg 55035, 吸収光路長 25cm, 最高温度 1400K)中に水蒸気を封入し、温度 800~1400K で測定した 2f スペクトルである。本測定では図(2.3.2-1)に示す光学系中の対向流バーナーをこの加熱セルに置き換えて測定した。図(2.5-2)(a)と(b), 及び図(2.5-3)(a)と(b)をそれぞれ比較すると、2本1組の OH 吸収線の周辺に分布する吸収線が主に水蒸気によるものであることが分かる。

まず  $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$  吸収線について水蒸気吸収線の干渉の影響を見てみると、図(2.5-2)(b)に示すように、 $6420\text{cm}^{-1}$  近傍に水蒸気による弱い吸収線が確認でき、その中心波数は OH 吸収線の中心波数  $6419.99\text{cm}^{-1}$  と非常に近接している。この水蒸気吸収線の強度は温度 800~1100K に比べて 1100~1400K の間で急激に大きくなっており、2000K 近い燃焼ガスの温度域では OH 吸収線への干渉が問題となるものと予測される。これは図(2.5-2)(a)の(特に当量比 0.8 及び 0.9 の条件において)中心波数  $6419.99\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線のスペクトルの強度が見かけ上、中心波数  $6421.35\text{cm}^{-1}$  の吸収線より大きいこととも符合する。図(2.5-4)に示す直接吸収スペクトル測定値からも、中心波数  $6421.35\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線の方が、燃焼ガス中での水蒸気の干渉の程度が小さいことが分かる。すなわち、 $\Lambda$ -ダブリングによる 2本1組の吸収線は同一の線強度を有するため、図(2.5-4)は見かけ上の吸収強度の大きな中心波数  $6419.99\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線が、水蒸気の干渉をより強く受けていることを示している。この直接吸収測定では分布帰還型半導体レーザーを光源とし、鋸歯状動作電流による波長掃引を行い、1000 波形以上の吸収スペクトルをアベレーシングし、必要な S/N 比を確保した。

一方、中心波数  $6421.35\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線周辺の  $6421.2\sim 6421.4\text{cm}^{-1}$  付近にも水蒸気吸収線が分布しているが、これらの吸収線の強度変化の傾向は温度に対して比較的鈍感であり、燃焼温度域における OH 吸収線への干渉は、中心波数  $6419.99\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線の場合に比べて小さいと予測される。またこれらの水蒸気吸収線の中心波数は OH 吸収線中心波数の  $6421.35\text{cm}^{-1}$  から外れており、OH 吸収線のスペクトルと水蒸気吸収線のスペクトルを後述(第3章 3.2.2 節)するマルチラインフィッティングによって分離することができる。



図(2.5-4) 当量比  $\phi=0.9$  のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中で測定された P11.5 ( $v',v''$ )=(2,0) OH 吸収線の直接吸収スペクトル

過去に報告されている外部共振形半導体レーザーを用いた OH 吸収スペクトルの測定データ<sup>14,15</sup>でも、今回着目している吸収スペクトルと同程度の水蒸気の干渉が見られることを踏まえ、本研究では最終的に中心波数  $6421.35\text{cm}^{-1}$  の OH P11.5 ( $v',v''$ )=(2,0) 吸収線を濃度測定に用いることにした。

P5.5 ( $v',v''$ )=(3,1) 吸収線については、図(2.5-3)(a)に示されているように中心波数  $6435.13\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線が右隣の水蒸気吸収線による強い干渉を受けているため、中心波数  $6434.61\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線を測定に用いることにした。中心波数  $6434.61\text{cm}^{-1}$  の OH 吸収線も複数の比較的弱い水蒸気吸収線の干渉を受けているものと見られるが、これらの影響は後述のマルチラインフィッティングでできる限り除去できるよう配慮した。

以上により、第3章で詳述する OH 濃度及び温度の測定には、OH P11.5 ( $v',v''$ )=(2,0) 吸収線(中心波数  $6421.35\text{cm}^{-1}$ )、及び P5.5 ( $v',v''$ )=(3,1) 吸収線(中心波数  $6434.61\text{cm}^{-1}$ )の2本を用いることとした。

## 2.6 まとめ

本章で得られた結果を以下に列挙する.

- 1) 2f スペクトルの測定波形と理論波形の最小 2 乗フィッティングによる化学種濃度測定の方法を示し, 理論波形の計算に必要なレーザー動作パラメータを, 本研究で用いた分布帰還形及び外部共振形半導体レーザーの双方について検定した.
- 2) 分布帰還形半導体レーザーの動作パラメータの検定において, 波長掃引時の平均波長, 波長変調深さ, 光出力変調と波長変調の位相遅れ(AM-FM シフト)が, エタロン透過光信号の解析により測定できることを示した. また本研究でのレーザー動作条件における波長掃引中に, 波長変調深さは最大値の約 29%, AM-FM シフトは約  $60^\circ$  変動することを明らかにした.
- 3) 2次元多孔質円筒対向流バーナーを新たに製作し, プロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガスの 2f 吸収スペクトルを,  $1.5\mu\text{m}$  帯半導体レーザーを光源とする波長変調吸収分光法により測定した.
- 4) スペクトルのピーク波長の測定, 及び異なる当量比での燃焼ガスのスペクトルの比較により, スペクトルに含まれる 2 本 1 組の吸収線を, OH の  $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$  及び  $P_{5.5}(v',v'')=(3,1)$  振動回転遷移の  $\Lambda$ -ダブリングによる吸収線と同定した.
- 5) 燃焼ガスと加熱水蒸気のスペクトル測定値とを比較することにより, OH 吸収線に対する高温水蒸気吸収線の干渉の影響を調べ, 干渉の影響の小さい OH の  $P_{11.5}(v',v'')=(2,0)$  吸収線 ( $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ ), 及び  $P_{5.5}(v',v'')=(3,1)$  吸収線 ( $\nu_0=6434.61\text{cm}^{-1}$ ) の 2 本を, OH 濃度及び温度測定用として選択した.

## 参考文献

- <sup>1</sup> B.E.A.Saleh and M.C.Teich, *Fundamentals of photonics*, Wiley, New York (1991)
- <sup>2</sup> A.C.G.Mitchell and M.W.Zemansky, *Resonance and radiation and excited atoms*, University Press, Cambridge (Eng.) (1971)

- <sup>3</sup> A.Goldman, W.G.Schoenfeld, D.Goorvitch, C.Chackerian Jr., H.Dothe, F.Mélen, M.C.Abrams, J.E.A.Selby, "Updated line parameters for OH  $X^2\Pi-X^2\Pi(v'',v')$  transitions", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 59, 435-469 (1998) and private communication with Professor A.Goldman at Department of Physics and Astronomy, University of Denver, Colorado 80208, U.S.A., email: goldman@acd.ucar.edu
- <sup>4</sup> L.S.Rothman, C.P.Rinsland, A.Goldman, S.T.Massie, D.P.Edwards, J.-M.Flaud, A.Perrin, C.Camy-Peyret, V.Dana, J.-Y.Mandin, J.Schroeder, A.Mccann, R.R.Gamache, R.B.Wattson, K.Yoshino, K.V.Chance, K.W.Jucks, L.R.Brown, V.Nemtchinov, P.Varanasi, "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 60, 665-710 (1998)
- <sup>5</sup> A.Goldman, "Line parameters for the atmospheric band system of OH," Appl. Opt. 21, 2100-2101, (1982)
- <sup>6</sup> R.R.Gamache, R.L.Hawkins, L.S.Rothman, "Total internal partition sums in the temperature range 70-3000K: Atmospheric linear molecules," J. Molec. Spectrosc. 142, 205-219 (1990)
- <sup>7</sup> B.H.Armstrong, "Spectrum line profiles: the Voigt function," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 7, 61-88 (1967)
- <sup>8</sup> L.C.Philippe, R.K.Hanson, "Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows," Appl. Opt. 32, 6090-6103 (1993)
- <sup>9</sup> J.Reid, D.Labrie, "Second-harmonic detection with tunable diode lasers—comparison of experiment and theory," Appl. Phys. B26, 203-210 (1981)
- <sup>10</sup> M.P.Arroyo, R.K.Hanson, "Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature, and line-shape parameters using a tunable InGaAsP diode laser," Appl. Opt. 32, 6104-6116 (1993)
- <sup>11</sup> "The Velocity tunable diode laser user's manual," NewFocus, Inc., <http://www.newfocus.com/>
- <sup>12</sup> H.Tsuji, "Counterflow diffusion flames," Prog. Energy Combustion Sci. 8, 93-119 (1982)
- <sup>13</sup> L.S.Rothman, R.B.Wattson, R.R.Gamache, D.Goorvitch, R.L.Hawkins, J.E.A.Selby, C.Camy-Peyret, J.-M.Flaud, A.Goldman, J.Schroeder, "HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer (投稿中)
- <sup>14</sup> D.M.Sonnenfroh, M.G.Allen, "Diode laser sensors for combustor and aeroengine emission testing: Applications to CO, CO<sub>2</sub>, OH, and NO," AIAA Paper 96-2226 (1996)
- <sup>15</sup> D.B.Oh, M.E.Paige, A.C.Stanton, J.A.Silver, "Quantitative, in situ monitoring of

combustion radicals using visible and near-infrared diode lasers and high frequency wavelength-modulation spectroscopy," Paper No.96F-084, presented at the Western States Section of the Combustion Institute Meeting, Los Angeles, CA, October 1996

## 第3章 燃焼ガス中の OH 濃度及び温度の計測

### 3.1 まえがき

本章では第2章で説明した測定の理論、実験装置及び OH 吸収線を用いて行った燃焼ガス中での OH 濃度及び温度の測定について述べる。

測定される吸収スペクトルから OH 濃度を決定するには温度の情報が必要であるが、3.2 節ではまず燃焼ガス温度として、燃料-空気予混合気の当量比から求まる既燃ガスの断熱化学平衡温度を仮定し、OH の  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線(中心波数  $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )の 2f スペクトルを用いて、当量比を変化させたときの淀み点近傍での OH 濃度の変化を非接触定量測定した。

次に3.3 節では当量比を一定とし、OH の上記の  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線と、 $\Pi_{3/2}$  P5.5f( $v',v''$ )=(3,1)吸収線( $\nu_0=6434.61\text{cm}^{-1}$ )の2本の吸収線の線強度比から温度を、さらにこの温度を用いて OH 濃度を、同時非接触定量測定した。またここではレーザービーム位置を固定しつつ対向流バーナーを上下にトラバースさせることで、対向流双火炎間の温度及び OH 濃度の分布を測定した。

### 3.2 異なる当量比における燃焼ガス中の OH 濃度の計測

本節ではまず燃焼ガスの温度として既燃ガスの断熱化学平衡温度を仮定し、OH の  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線( $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )の 2f スペクトルを用いて、予混合気の当量比を変化させたときの淀み点近傍での OH 濃度の変化を非接触定量測定した。燃焼ガス中の OH 濃度は当量比によって非常に大きく変化するが、水蒸気の濃度は OH に比べ当量比に対する変化が小さいため、本実験により OH と水蒸気の相対濃度を大きく変化させ、OH 吸収線への水蒸気吸収線による妨害の影響を調べることができる。

#### 3.2.1 実験条件

OH の  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線は、今回用いた分布帰還型レーザーの室温動作波長域で容易に捉えることができるため、本節での測定は全て分布帰還型レーザーを

用いて行った。測定光学系は第2章 2.3.2 節、レーザーの動作条件は 2.4.1 節で既に説明している。

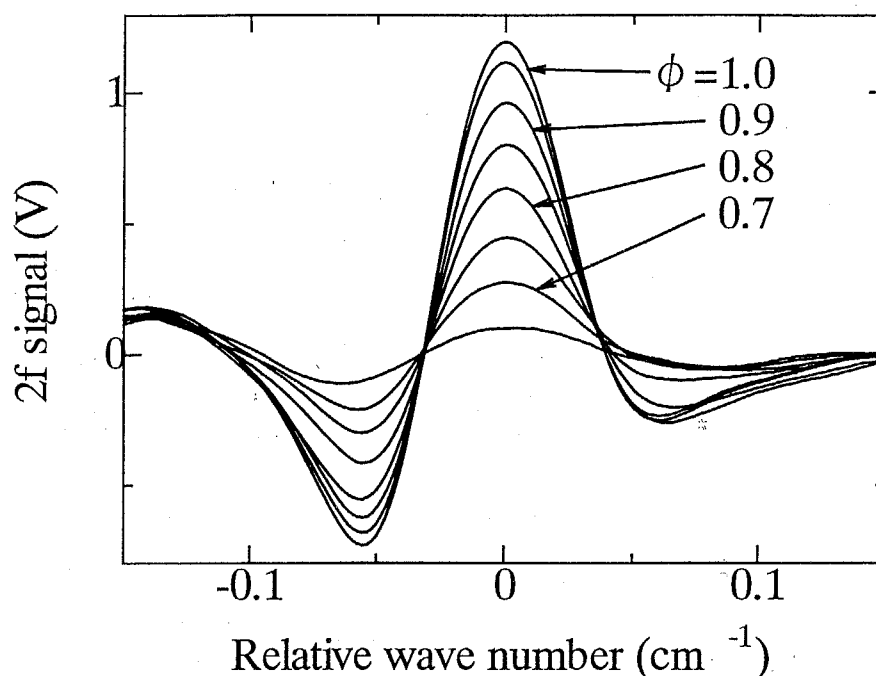
2次元多孔質円筒対向流バーナーの動作条件を表(3.2.1-1)に示す。燃料はプロパンを用い、当量比は 0.65~1.0 とした。2つの火炎面の位置及び間隔は予め直接写真により測定し、内火炎~円筒表面間の距離は約 1mm、火炎面間隔は約 5mm で一定となるよう、予混合気流速を調節した。レーザービーム及び対向流バーナーの位置は一定とし、淀み点近傍のみでの測定を行った。

表(3.2.1-1) 2次元多孔質円筒対向流バーナー動作条件

| equivalence<br>ratio | propane-air mixture mean velocity (cm/s) |                     |
|----------------------|------------------------------------------|---------------------|
|                      | at square chamber inlet                  | at cylinder surface |
| 0.65                 | 56                                       | 21                  |
| 0.70                 | 79                                       | 25                  |
| 0.75                 | 104                                      | 29                  |
| 0.80                 | 127                                      | 33                  |
| 0.85                 | 153                                      | 37                  |
| 0.90                 | 178                                      | 41                  |
| 0.95                 | 208                                      | 44                  |
| 1.00                 | 240                                      | 46                  |

### 3.2.2 実験結果及び考察

まず図(3.2.2-1)に、当量比 0.65~1.0 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中で測定された  $\Pi_{3/2} \text{ P11.5e } (v', v'') = (2, 0) \text{ OH}$  吸収線 ( $\nu_0 = 6421.35 \text{ cm}^{-1}$ ) の 2f スペクトルを示す。本測定ではレーザー発振波長は鋸歯状動作電流により 3Hz で掃引し、30 波形をアベレーシングしたため、1 波形の測定に要する時間は 10 秒である。

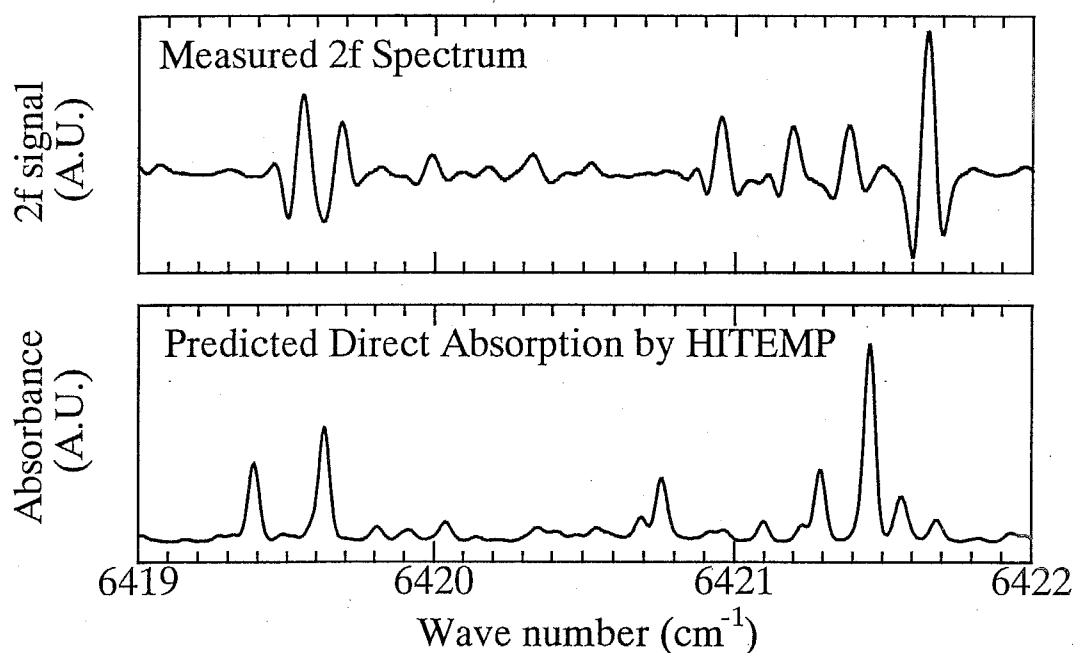


図(3.2.2-1) 当量比 0.65~1.0 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中で測定された  $\Pi_{3/2} P11.5e(v',v'')=(2,0)$  OH 吸収線( $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )の 2f スペクトル

図(3.2.2-1)から、OH 吸収線による 2f スペクトルの強度が当量比に対して敏感に変化していることが分かる。スペクトルの非対称性は主に OH 吸収線周辺の高温水蒸気吸収線の妨害の影響によるものである。第 2 章 2.5 節に示したように、なるべく水蒸気吸収線の妨害の影響の小さな OH 吸収線を選択していても、ある程度の妨害は避けることができない。第 2 章で示した図(2.5-2)(b)の加熱セル中での高温水蒸気の 2f スペクトル及び図(2.5-4)の火炎中での直接吸収スペクトルを参照すると、 $6421.2\text{cm}^{-1}$  及び  $6421.4\text{cm}^{-1}$  周辺の比較的強い吸収線を含む複数の高温水蒸気吸収線が OH 吸収線を妨害していることが分かる。このスペクトルの中から着目する OH 吸収線による吸収のみを取り出して定量化するため、本測定では第 2 章 2.2 節の理論に基づくマルチライン 2f Voigt フィッティングを試みた。マルチラインフィッティングは互いに重なり合う吸収線スペクトルの解析に一般的に用いられている方法である。以下にその手順について述べる。

もしフィッティングに影響を与える高温水蒸気吸収線を中心波長、線強度及び線幅などの情報が分光データベース等によりあらかじめ正確に与えられれば、これらの情

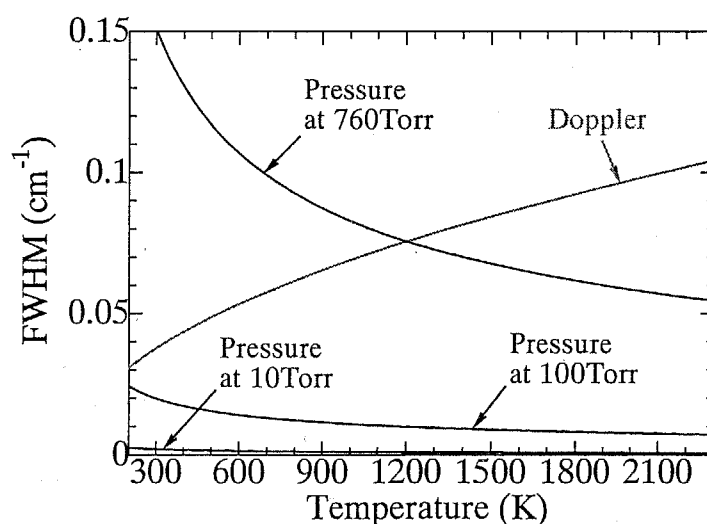
報をもとに精度の高いマルチラインフィッティングを行うことができ、OH 吸収線による吸収を正確に定量化することができる。そこで OH 吸収線周辺の水蒸気吸収線の同定を試みるため、図(2.5-2)(b)の水蒸気吸収線の 2f スペクトル測定値と HITEMP データベース<sup>1)</sup>による水蒸気の予測スペクトルを比較してみた。結果を図(3.2.2-2)に示す。図(3.2.2-2)から分かるように、HITEMP 予測スペクトルにおける吸収線の分布は測定結果と一致していない。OH 吸収線の中心波長測定値  $6419.99\text{cm}^{-1}$  及び  $6421.35\text{cm}^{-1}$  が Goldman らによる予測値と完全に一致していることを踏まえると、図(3.2.2-2)の測定 2f スペクトルの横軸波数に誤りがあるとは考えられず、現段階での HITEMP データベースの記載データが不正確であると結論づけられる(付録 B 質問 8 参照)。すなわち、現段階で入手可能な文献値を用いて OH 吸収線と妨害する水蒸気吸収線を同定することは困難であり、2f スペクトルの最小 2 乗フィッティングにおいて考慮すべき水蒸気吸収線の本数、吸収線の位置、線幅の情報を、文献値を用いてあらかじめ与えることはできない。



図(3.2.2-2) 高温水蒸気(30Torr, 1400K)の 2f スペクトル測定値(上図)と HITEMP データベースによる直接吸収スペクトル予測値(下図)の比較

このように文献値を用いることができない場合、次に考えられる方法は実際に測定される燃焼ガスあるいは純粋な加熱水蒸気の吸収スペクトルから水蒸気吸収線の本

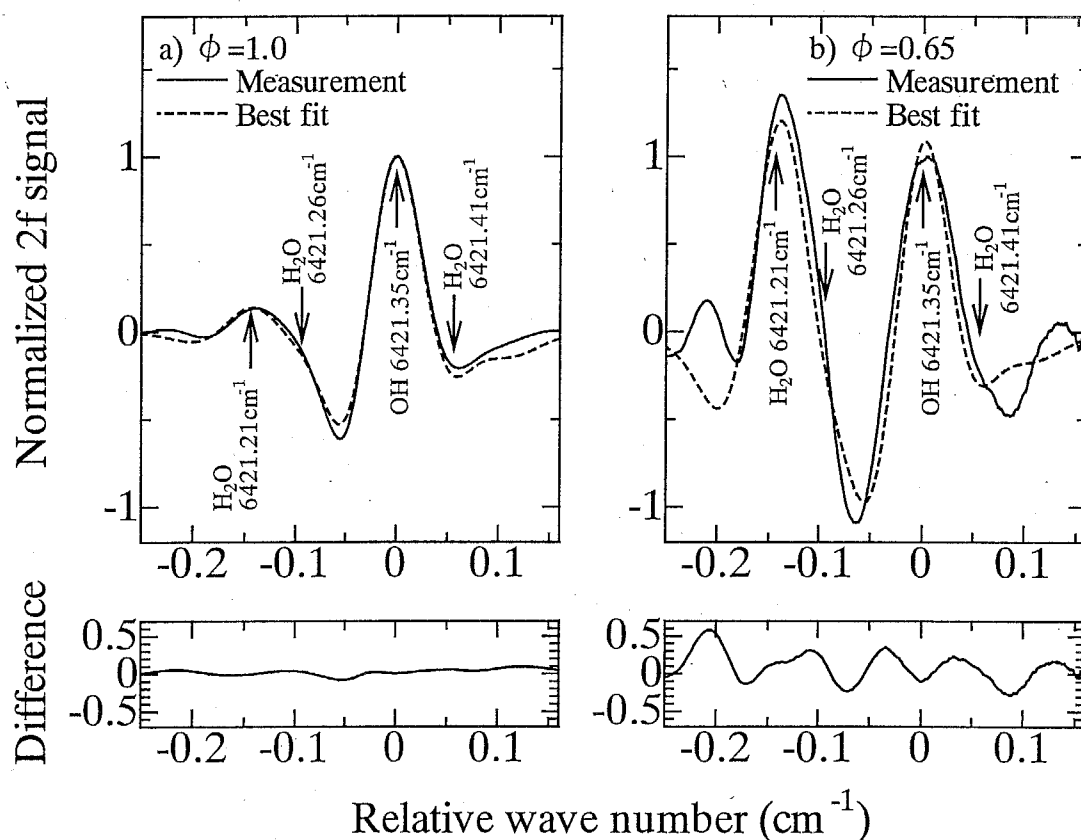
数、位置、強度及び線幅を求めることである。水蒸気吸収線は互いに重なり合うことでスペクトルの形状を複雑にしているため、各吸収線のデータをできるだけ正確に測定するには低圧条件での測定を行うことで高温水蒸気吸収スペクトルの衝突幅をできるだけ小さくし、各高温水蒸気吸収線を分離して測ることが望ましい。そこで第2章2.5節で使用した高温光学セルを用い、圧力を数 Torr まで下げた高温水蒸気の吸収スペクトルを測定した。しかしながらこれらの低圧下での測定水蒸気スペクトルの線幅には、第2章図(2.5-2)及び(2.5-3)の 30Torr での測定スペクトルの線幅と比べて明確な差が認められなかった。この理由は図(3.2.2-3)により説明できる。図(3.2.2-3)は高温水蒸気吸収線の衝突幅(圧力幅)とドップラー幅の予測値を温度に対してプロットしたものである。まず常温(300K)付近での圧力幅とドップラー幅に着目すると、大気圧(760Torr)での圧力幅はドップラー幅の3倍以上の幅を持ち、圧力を数 Torr にまで下げることによってドップラー支配の狭い線幅( $0.04\text{cm}^{-1}$ 程度)を実現できることが分かる。しかしながら、ドップラー幅は絶対温度の平方根に比例、圧力幅は反比例するため、本研究で高温光学セルを用いて測定された 1400K 付近では、圧力幅は大気圧でも既にドップラー幅と同程度となり、圧力 100Torr 程度で線幅はドップラー支配となる。このため高温光学セルで圧力を数 Torr に下げても、高温水蒸気吸収線の線幅は第2章図(2.5-2)及び(2.5-3)の 30Torr での測定結果とほとんど変わらないことになり、またその線幅は  $0.08\text{cm}^{-1}$  程度となる。サブドップラー領域での測定には測定装置の大幅な改造を要するため、現在のところ測定は困難である。



図(3.2.2-3) 異なる温度及び圧力における水蒸気吸収線のドップラー幅及び圧力幅の予測値

HITEMP データベースの高温水蒸気データはこの波長域でフィッティングに影響を与える可能性のある  $\text{H}_2\text{O}$  吸収線 (燃焼ガス温度 2000K で線強度  $10^{-24} \text{cm molecule}^{-1}$  以上とした場合) が, 平均で波数  $1 \text{cm}^{-1}$  当たり 50 本以上もあることを示唆している。以上の内容を踏まえると, これらの多数の妨害  $\text{H}_2\text{O}$  吸収線を実験で得られる高温水蒸気の 2f スペクトル測定値のみから正確に分離し最小 2 乗フィッティングに反映させることは事実上不可能であることがわかる。

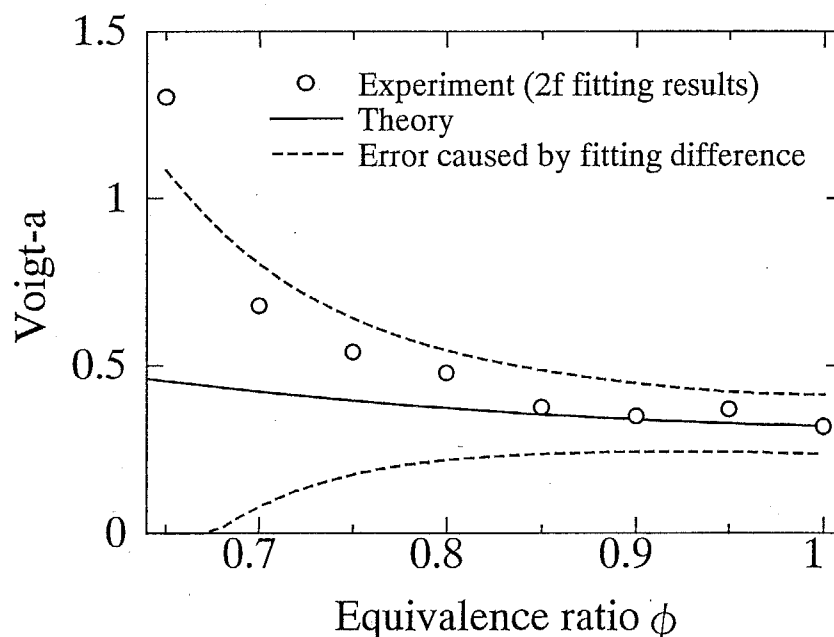
そこで本研究ではまず, OH 吸収線への妨害の程度が比較的大きく, 測定スペクトルからその位置及び線幅の類推が可能な 3 本の水蒸気吸収線 (各吸収線の中心波数位置を図(3.2.2-4)中に矢印で示してある) を考慮し, これら 3 本の吸収線の吸収強度, OH 濃度, OH 吸収線の Voigt- $a$  値の計 5 つの独立変数を用いて 4 ラインフィッティングを行った。このためここで考慮し切れていない比較的吸収の小さな水蒸気吸収線の影響により, ある程度のフィッティング誤差が生じることは免れ得ない。



図(3.2.2-4) 当量比 (a) 1.0 及び (b) 0.65 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中での 2f スペクトル測定値(実線), 4 ラインフィッティング結果(破線), 及び測定値とフィッティング結果の差異(下図)

図(3.2.2-4)(a)及び(b)は、当量比 1.0 及び 0.65 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中での 2f スペクトル測定値、4 ラインマルチフィッティングの結果、及び測定値とフィッティング結果の差異である。縦軸は各当量比での OH 吸収線の測定ピーク値で標準化してある。図 (a)の当量比 1.0 の条件では、中央の OH 吸収線の 2f スペクトルの測定値とフィッティング結果は良く一致している。フィッティングにより得られた OH 吸収線の吸収強度は  $S_{(T)}NL=2.51 \times 10^4$ 、Voigt- $a$  値は 0.318 であった。吸収強度は図(2.6-4)に示した直接吸収測定で得られた  $S_{(T)}NL=2.66 \times 10^4$  (+6%)とほぼ一致しており、2f スペクトルの最小 2 乗フィッティングと直接吸収測定の間のリニアリティを確認することができた。しかしながら、図(b)に示す当量比 0.65 での 2f スペクトル測定値とフィッティング結果の間には、当量比 1.0 の場合に比べて大きな差異が見られる。この差異は主に、位置の類推及び同定の困難な高温水蒸気吸収線の妨害に起因するものであると考えられる。

この 2f フィッティングから各当量比における OH 吸収線の吸収強度  $S_{(T)}NL$  と Voigt- $a$  値の 2 つのデータが得られる。ここではこれらのデータから OH 濃度を求める前に、フィッティング結果の信頼性を検証するため、2f フィッティングで得られた Voigt- $a$  値の当量比に対する変化を調べてみた。図(3.2.2-5)に結果を示す。



図(3.2.2-5) 燃焼ガス吸収スペクトルの 2f フィッティングで得た Voigt- $a$  測定値(白丸), 量論比における測定値を基準として求めた Voigt- $a$  理論値(実線), 及び水蒸気吸収線の妨害による 2f フィッティング誤差に起因する理論値からの最大誤差予測値(破線)

図(3.2.2-5)に示すように、2f フィットティングにより得られた OH 吸収線の Voigt- $a$  値は、プロパン-空気双火炎の当量比が小さくなるにしたがい急激に増大している。この増大傾向は、吸収線のバンドは異なるが過去の文献<sup>2,3</sup>で報告されている種々の雰囲気ガス中での OH 吸収線の線幅の傾向と大きくかけ離れている。当量比が小さくなるに伴い OH による吸収が急激に小さくなり、水蒸気の妨害の影響が相対的に大きくなることを考慮すると、この Voigt- $a$  値の増大、すなわち線幅増大の傾向の原因は、上述の高温水蒸気吸収線の妨害によるフィッティング誤差が原因であると考えられる。これを確認するため、高温水蒸気吸収線の妨害による 2f フィッティング誤差が Voigt- $a$  測定値に与える影響をシミュレーションにより調べた。

まず純粋な OH 吸収線の理論 2f スペクトル形状を計算し、これにスペクトルピーク値の 0~50%の振幅、0~180° の位相差、0.06~0.08cm<sup>-1</sup>の周期を持つ正弦波を、高温水蒸気吸収線の模擬スペクトルとして重畳し、これらのスペクトルに対する 2f フィットティングで得られる Voigt- $a$  値の真値からの最大誤差を求めた。次にこれらの水蒸気模擬スペクトルの振幅と後述の当量比 0.65~1.0 での燃焼ガス吸収スペクトルの 2f フィットティング残差を対応させ、各当量比における Voigt- $a$  値の理論値(後述)からの最大誤差予測値を求めた。結果は図(3.2.2-5)中の破線で示してある。図中の白丸で示される Voigt- $a$  測定値は正の最大誤差を生じたときの Voigt- $a$  理論値に似た傾向を示し、当量比が小さくなるに従い急激に増加している。この結果から、高温水蒸気吸収線の妨害に起因する 2f フィットティング誤差は、低当量比における Voigt- $a$  値測定の大きな誤差要因となっていることが分かる。

このように、当量比の低い条件では 2f フィットティングから Voigt- $a$  値及び吸収強度を同時に正確に求めるのは難しいことが分かる。しかし量論比近傍では状況は異なる。図(3.2.2-4)の  $\phi=0.65$  及び 1.0 でのフィッティング残差に着目すると、 $\phi=1.0$  では  $\phi=0.65$  に比べて OH 吸収線へのフィッティング精度が大きく向上していることが分かる。これは OH 吸収線と H<sub>2</sub>O 吸収線の相対強度の差によるものである。すなわち  $\phi=1.0$  の条件では  $\phi=0.65$  に比べ燃焼ガス中の OH 濃度が高く、OH 吸収線の吸収強度は  $\phi=0.65$  よりも 1 桁大きい。このため、妨害 H<sub>2</sub>O 吸収線の影響は相対的に小さくなり、OH 吸収線への 2f フィットティングの精度は  $\phi=0.65$  に比べ大幅に向上する。結果として得られる Voigt- $a$  値及び OH 吸収強度も、低当量比の場合に比べ正確な値になると予測される。

以上の内容を踏まえ、ここでは 2f フィッティングから得られる低当量比条件での Voigt- $a$  値の精度は不十分であると判断してその後のデータ解析には用いず、当量比 1.0 で求められた Voigt- $a$  値を基準値として、その他の当量比での Voigt- $a$  値は OH 吸収線の衝突幅  $\Delta\nu_c$  が  $T^{-0.5}$  に比例すると仮定して推算することにした。以下にこの仮定の理論的根拠について説明する。

Voigt- $a$  値と衝突幅  $\Delta\nu_c$  の関係は第 2 章でも示した以下の式により与えられる。

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu_c}{\nu_D} \quad (3.2.2-1)$$

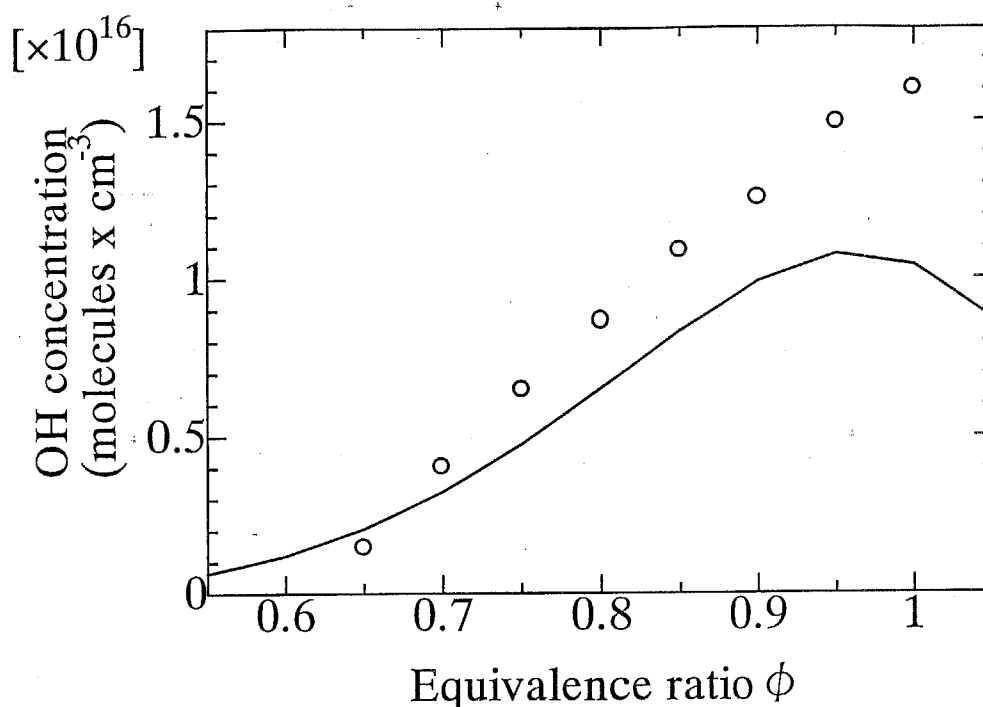
$\nu_D$  はドップラー幅であり、絶対温度と分子質量から理論的に計算できる。 $\nu_c$  は実際は 1) 衝突分子のモル組成と 2) 温度によって変化することが知られているが、本論文では 2) の温度の影響のみを考慮し、Voigt- $a$  値の推算を行った。

1) のモル組成依存性の影響を考慮するには、燃焼ガス中の主な分子種毎の衝突幅への寄与率を知る必要があるが、今回着目している OH の吸収線についてはこれらの各分子種の衝突幅への寄与率は知られておらず、燃焼ガスのモル組成変化が衝突幅に与える影響を考慮することは難しい。しかしながら、紫外域の OH 吸収線衝突幅への分子種毎寄与率の文献値を参考にして概算される当量比 0.65~1.0 間でのモル組成変化による衝突幅の変化は数%程度であり、下記の温度の影響に比べ無視できる。

2) の温度依存性については、過去の実験により各衝突分子種について得られている  $\nu_c$  の温度依存性は一般に  $\nu_c \propto T^{-n}$  の形で記述され、温度指数  $n$  の値は -0.1~1.0 の値が測定されている。これらの値は異なる分子同士が衝突するに際してどのような分子間力が支配的であるかによって衝突線幅が異なることを示している。本論文で用いた  $n=0.5$  は最も古典的な気体分子運動論から導かれる値であり、今回のように各衝突分子種毎の  $n$  の測定値が知られていない場合には広く用いられている仮定である。

以上の仮定を用い、当量比 1.0 で求められた Voigt- $a$  値を基準点としてその他の当量比での Voigt- $a$  値を推算したものが図(3.2.2-5)中の実線である。OH 濃度はこの Voigt- $a$  仮定値を用いて 2f スペクトルを再度フィッティングすることにより測定した。

図(3.2.2-6)に、2f スペクトルのフィッティングから最終的に求められた OH 濃度測定値を示す。吸収光路長は  $L=60\text{mm}$ 、光路中の温度及び OH 濃度は均一と仮定した。図中の実線は参考のために STANJAN 断熱化学平衡計算コード<sup>4</sup>を用いて求めた OH 濃度の予測値である。測定値と予測値の当量比に対する定性的傾向は概ね一致している。



図(3.2.2-6) 半導体レーザー吸収分光法によるプロパン-空気対向流予混合双火炎間の燃焼ガス中の OH 濃度の測定値(白丸)と断熱化学平衡濃度計算値(実線)との比較

OH 濃度の化学平衡予測値が当量比 0.95 でピークを示し過濃側では減少しているのに対し、測定値は当量比 0.95~1.0 でも増大するという異なる傾向を示しているが、これは火炎面位置を固定しつつ当量比を変えて実験を行ったため、量論比付近の条件では流速が大きくなり、火炎面下流でピークを示す非平衡状態の OH 濃度が淀み点にも影響を与えているためと考えられる。第 4 章 4.3.7 節に示す詳細反応を考慮した 2 次元数値解析結果でも、淀み点での OH 濃度が当量比 0.95~1.0 で増大する傾向が示されている。

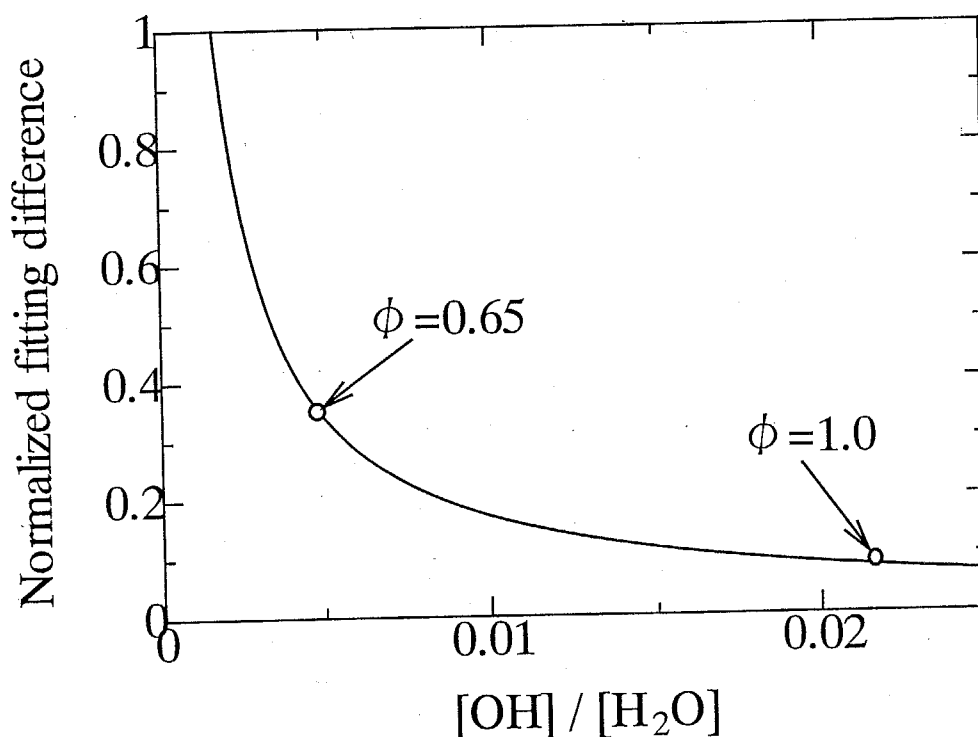
当量比 0.65 及び 0.7 での OH 濃度測定値は予測値に比べ急激に減少しているが、これには実際の OH 濃度の低下に加え、上述のように OH の吸収強度が小さくなるに従い高温水蒸気吸収線の妨害が相対的に大きくなり、フィッティング精度が低下したことも影響していると考えられる。

OH 濃度測定値の定量評価については 3.4 節及び第 4 章 4.3.7 節で詳細に検討するが、量論比付近を除き、測定値は概ね断熱化学平衡値に近い値を示していると言える。

3.4 節で後述するように、今回の測定で OH 濃度検出限界を決める要因は OH 吸収線に対する高温水蒸気の妨害の影響である。ここで本測定における OH 濃度検出限界

を概算してみる．図(3.2.2-4)に示すフィッティング結果をもとに，2f スペクトルのフィッティング残差の最大値を，OH と  $\text{H}_2\text{O}$  の相対濃度(モル分率)に対しプロットしたものを図(3.2.2-7)に示す．縦軸のフィッティングの差異が OH と  $\text{H}_2\text{O}$  の相対濃度に反比例するとしたときに図(3.2.2-4)から得る 2 点を通過する曲線を実線で示してある．本測定における OH 濃度検出限界を仮にフィッティング残差 = 1 と定義すると，OH と  $\text{H}_2\text{O}$  の相対濃度 1/500 を得る．

当量比 0.65 の条件での燃焼ガス中の OH によるレーザー光の吸収率(光路長 60mm)は約  $3 \times 10^{-4}$  であった．これに対し 2f 検波で一般に実現可能とされる吸収検出感度はおよそ  $10^{-6}$  であり，測定法自体の持つ検出感度には十分な余裕がある．高温水蒸気吸収線の分光パラメータに関する詳細な情報が得られれば，マルチラインフィッティングによって OH 吸収線と水蒸気吸収線を分離し解析する精度を向上させ，本吸収線を用いた OH 濃度測定限界を向上できる可能性がある．



図(3.2.2-6) OH と  $\text{H}_2\text{O}$  の相対濃度(モル分率)と  
2f スペクトルフィッティング残差の関係

### 3.3 燃焼ガス中の温度分布及び OH 濃度分布の同時計測

本節では OH の  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線と  $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線の 2 本の吸収線の線強度比から温度を, さらにこの温度を用いて OH 濃度を, 同時非接触定量測定した. この波長域の OH 吸収線による温度・OH 濃度の同時非接触定量測定は, 筆者の知る限り本研究が初めてである. ここでは当量比の条件を一定とし, レーザービーム位置を固定しつつ対向流バーナーを上下にトラバースさせることで, 対向流双火炎間の温度及び OH 濃度の空間分布を測定している.

#### 3.3.1 実験条件

今回の研究にあたって入手した分布帰還型レーザーを用いて  $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線にアクセスするには, レーザー動作温度を液体窒素等を用いて  $-30^{\circ}\text{C}$  程度にする必要があり, 実験が煩雑となる. そこで本節では, 発振波長レンジが広く  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)及び  $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線の双方に容易にアクセスできる外部共振型レーザーを光源に用いた. 測定光学系は第 2 章 2.3.2 節, レーザーの主な動作条件は 2.4.2 節で既に説明している. レーザー波長の変調深さは  $\Delta\nu = 0.053\text{cm}^{-1}$  で一定とした.

2次元多孔質円筒対向流バーナーの動作条件を表(3.3.1-1)に示す. 燃料はメタン及びプロパンを用い, 2つの火炎面の位置及び間隔は予め直接写真により測定した.

メタン-空気火炎の測定では当量比を 0.85 とし, この当量比において火炎面間隔が最大となりかつ火炎が安定する予混合気流速を探し, 最終的に内火炎~円筒表面間の距離が約 1mm, 火炎面間隔が約 6mm となる下表(3.3.1-1)(a)の条件を選択した.

プロパン-空気火炎の測定では当量比を 0.8 及び 0.9 とし, メタンの場合と同様に火炎面間隔が最大かつ火炎が安定する予混合気流速を探し, 最終的に内火炎~円筒表面間の距離が約 0.5mm, 火炎面間隔が約 7.5mm となる下表(3.3.1-1)(b)の条件を選択した.

表(3.3.1-1) 2次元多孔質円筒対向流バーナー動作条件

a) methane-air

| equivalence<br>ratio | Methane-air mixture mean velocity (cm/s) |                     |
|----------------------|------------------------------------------|---------------------|
|                      | at square chamber inlet                  | at cylinder surface |
| 0.85                 | 187                                      | 29                  |

b) propane-air

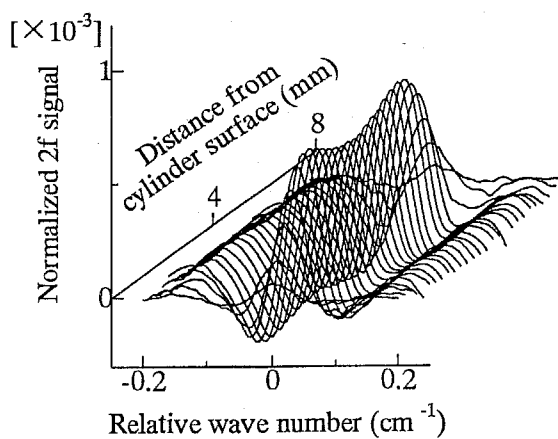
| equivalence<br>ratio | Propane-air mixture mean velocity (cm/s) |                     |
|----------------------|------------------------------------------|---------------------|
|                      | at square chamber inlet                  | at cylinder surface |
| 0.8                  | 120                                      | 24                  |
| 0.9                  | 163                                      | 31                  |

本節では対向流双火炎間の温度及び OH 濃度の空間分布を測定するため、レーザービーム位置を固定しつつ対向流バーナーを上下に 0.25mm 間隔でトラバースさせながら測定を行った。測定点数はメタン-空気火炎間で 25 点、プロパン-空気火炎間で 31 点である。

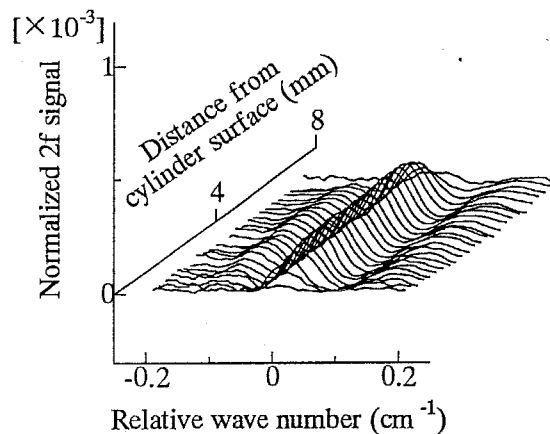
### 3.3.2 実験結果及び考察

まず図(3.3.2-1), (3.3.2-2), 及び(3.3.2-3)に, それぞれ当量比 0.85 のメタン-空気対向流双火炎間, 当量比 0.8 及び 0.9 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中で測定された  $\Pi_{3/2} P11.5e(v',v'') = (2,0)$  ( $\nu_0 = 6421.35\text{cm}^{-1}$ ) 及び  $\Pi_{3/2} P5.5f(v',v'') = (3,1)$  ( $\nu_0 = 6434.61\text{cm}^{-1}$ ) OH 吸収線の 2f スペクトルを示す. 本測定ではレーザー発振波長を 0.15Hz で掃引し, 5 波形をアベレージングしたため, 1 波形の測定に要する時間は約 30 秒である. 図の縦軸は, 2f 信号強度を透過レーザー光信号強度で標準化したものである. 斜め奥へ伸びる軸が円筒表面からの距離(レーザー光強度が円筒に遮られて半分になる点を 0mm としている)であり, メタン-空気火炎では 0.5mm 及び 6.5mm 付近, プロパン-空気火炎では 0mm 及び 7.5mm 付近が 2 つの火炎面位置に相当する.  $\Pi_{3/2} P5.5f(v',v'') = (3,1)$  吸収線の信号強度は  $\Pi_{3/2} P11.5e(v',v'') = (2,0)$  吸収線のおよそ 1/3 程度である. スペクトルの非対称性は OH 吸収線近傍の高温水蒸気吸収線の妨害によるものである. 吸収線中心波長での吸収率は  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  のオーダーである. いずれの条件,

吸収線においても、2f 信号強度は OH 濃度の非平衡状態を反映し、2つの火炎面近傍でピークを有し、淀み点に向かってなだらかに下がっている。この傾向は特に  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ ) = (2,0) 吸収線のスペクトルに顕著に現れている。また2つの火炎面の間隔がメタン-空気火炎の場合より大きいプロパン-空気火炎で、同様の傾向がさらに顕著に現れている。

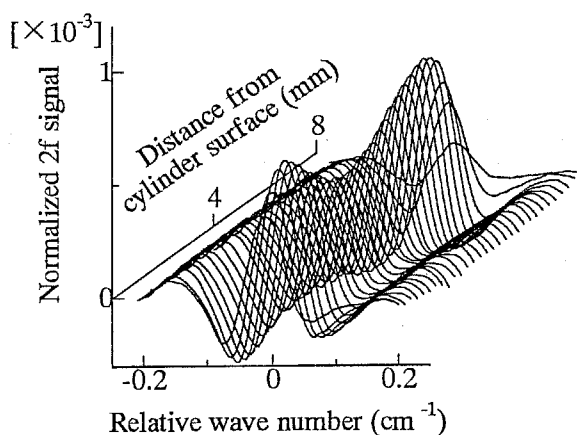


(a)  $\Pi_{3/2} P11.5e (v', v'') = (2, 0)$

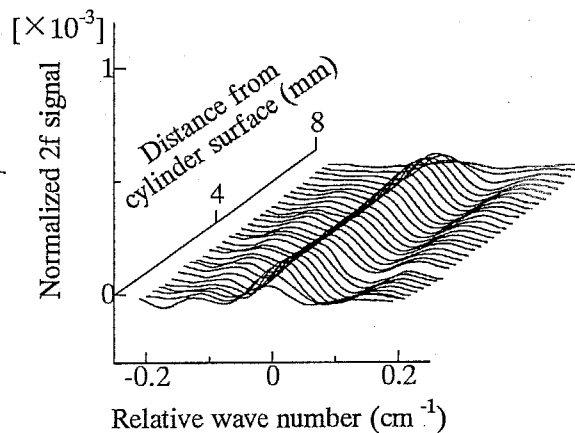


(b)  $\Pi_{3/2} P5.5f (v', v'') = (3, 1)$

図(3.3.2-1) 当量比 0.85 のメタン-空気対向流双火炎間燃焼ガス中の異なる位置で測定された  $\Pi_{3/2} P11.5e (v', v'') = (2, 0)$  及び  $\Pi_{3/2} P5.5f (v', v'') = (3, 1)$  OH 吸収線 2f スペクトル

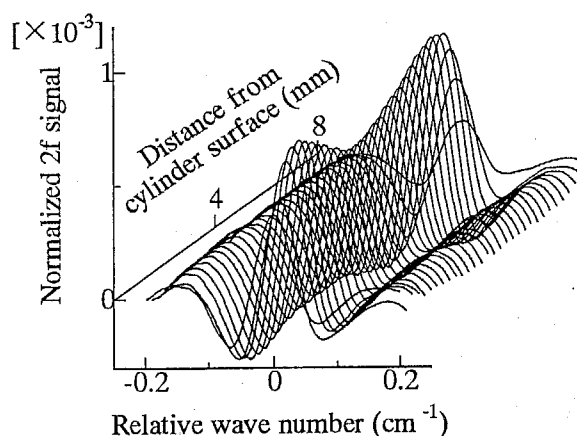


(a)  $\Pi_{3/2} P11.5e (v', v'') = (2, 0)$

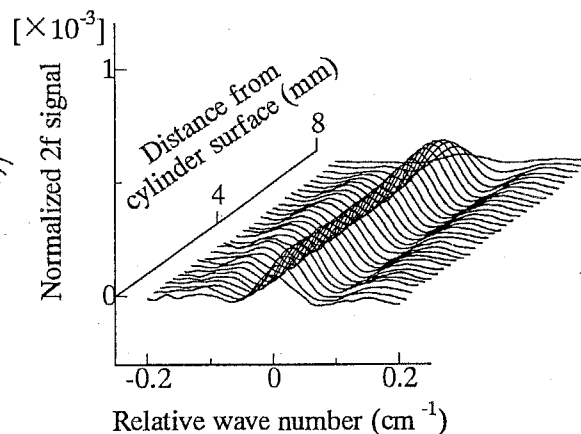


(b)  $\Pi_{3/2} P5.5f (v', v'') = (3, 1)$

図(3.3.2-2) 当量比 0.8 のプロパン-空気対向流双火炎間燃焼ガス中の異なる位置で測定された  $\Pi_{3/2} P11.5e (v', v'') = (2, 0)$  及び  $\Pi_{3/2} P5.5f (v', v'') = (3, 1)$  OH 吸収線 2f スペクトル



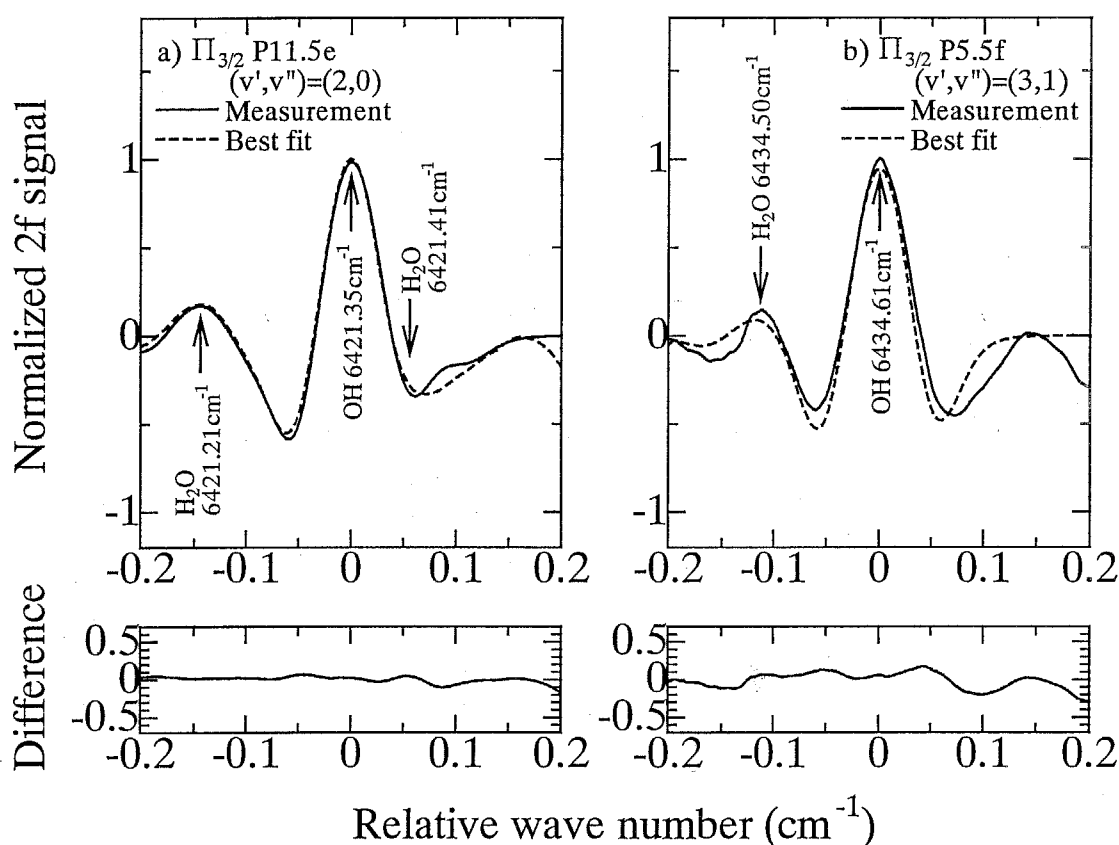
(a)  $\Pi_{3/2} P11.5e (v', v'') = (2, 0)$



(b)  $\Pi_{3/2} P5.5f (v', v'') = (3, 1)$

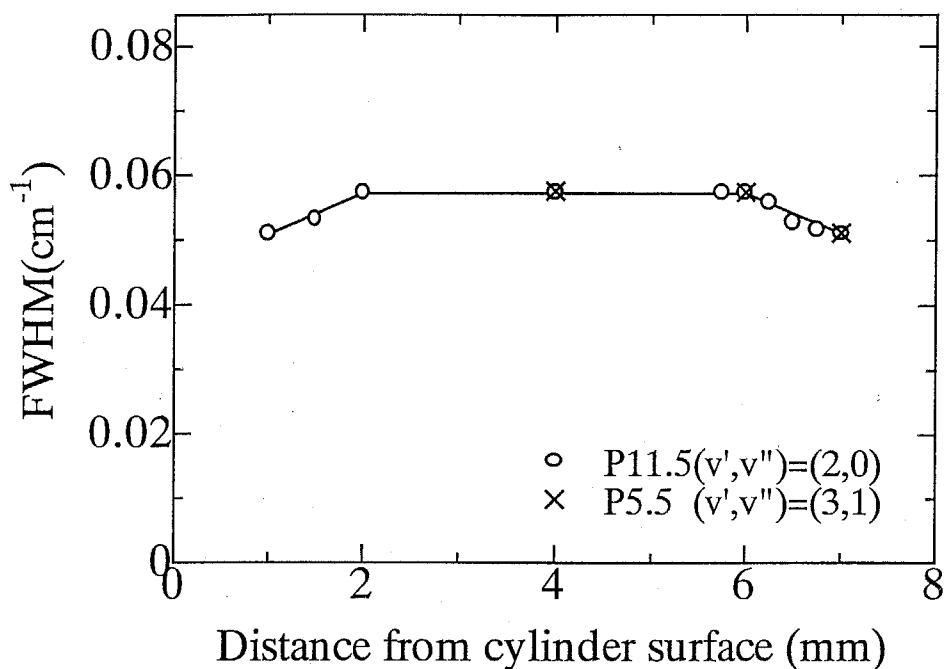
図(3.3.2-3) 当量比 0.9 のプロパン-空気対向流双火炎間燃焼ガス中の異なる位置で測定された  $\Pi_{3/2} P11.5e (v', v'') = (2, 0)$  及び  $\Pi_{3/2} P5.5f (v', v'') = (3, 1)$  OH 吸収線 2f スペクトル

次に第2章2.2節で述べた理論に基づいて、図(3.3.2-1), (3.3.2-2), 及び(3.3.2-3)から温度及び OH 濃度の分布を求める。3.2 節と同様、複数の高温水蒸気吸収線の妨害を考慮したマルチラインフィッティングを行うが、ここでは OH の吸収線幅を別途測定することで Voigt- $a$  値を絶対温度の関数として扱い、 $S_{(T)}NL$  のみを独立変数とするマルチラインフィッティングを行った。図(3.3.2-4)に、当量比 0.85 のメタン-空気火炎中の淀み点位置での 2f スペクトル測定値とマルチラインフィッティングの結果、及び測定値とフィッティング結果の差異を、2 本の OH 吸収線についてそれぞれ示す。



図(3.3.2-4) 当量比 0.85 のメタン-空気火炎中の淀み点位置での 2f スペクトル測定値 (実線), マルチラインフィッティング結果(破線), 及び測定値とフィッティング結果の差異(下図)

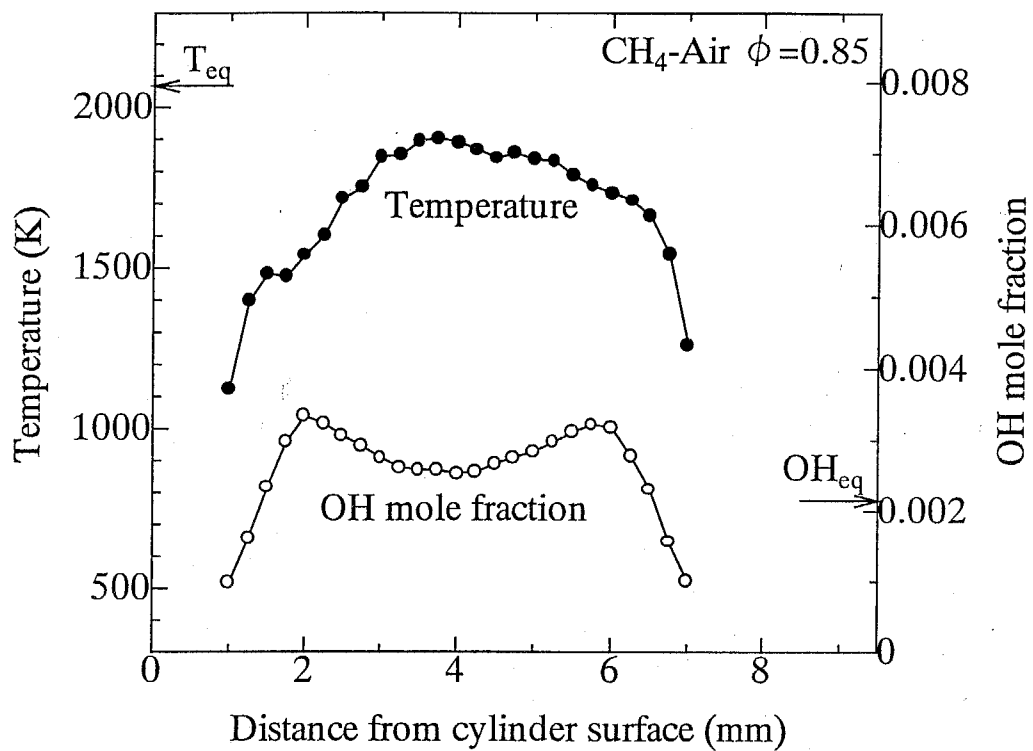
参考のためメタン-空気双火炎間の燃焼ガス中で測定した OH 吸収線幅の例を図(3.3.2-5)に示す。線幅測定の方法は 2.2.2 節で述べている。フィッティングには図中の実線で示した値を用いている。



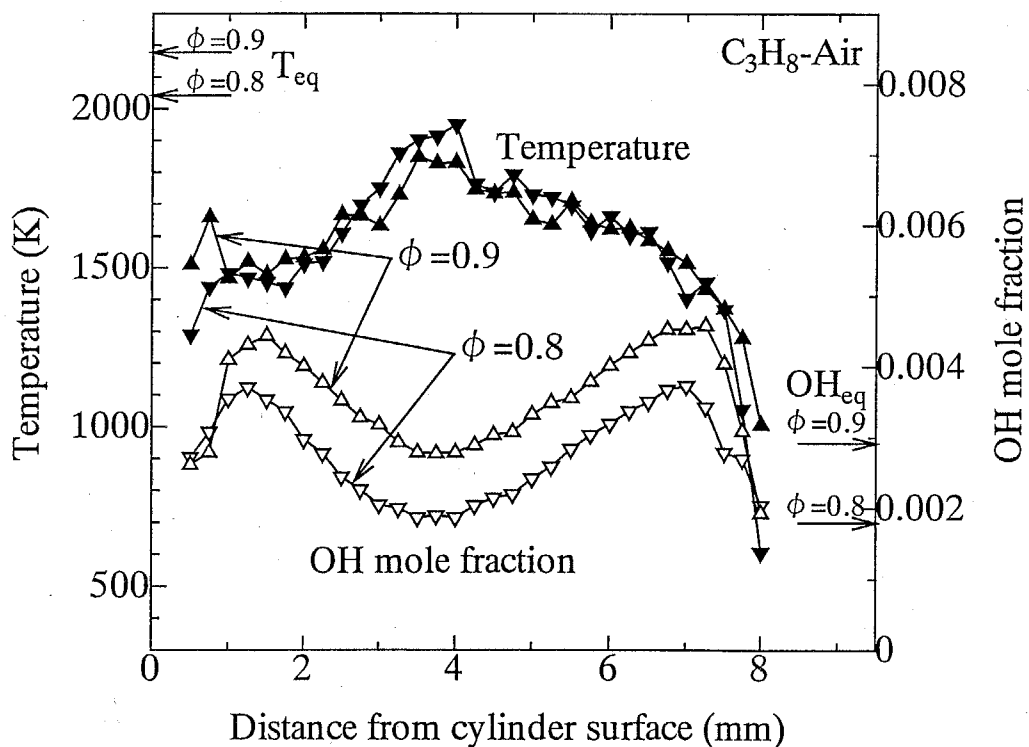
図(3.3.2-5) 当量比 0.85 のメタン-空気双火炎間の燃焼ガス中の異なる位置で測定された OH 吸収線幅

フィッティングから温度及び OH 濃度を同時に求める具体的手順としては、まず  $R_{(T)}$  の値、すなわち絶対温度  $T$  の値を仮定する。OH  $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)及び  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)の 2 本の吸収線(吸収線 1 及び 2 とする)に対するフィッティング結果から、それぞれ  $S_{1(T)}NL$  及び  $S_{2(T)}NL$  が求められる。これらの比から求まる新たな  $R_{(T)}$  が最初の  $R_{(T)}$  仮定値に等しくなるまで反復計算を行う。ひとたび  $T$  が求まれば、すでに求まっている  $S_{1(T)}NL$  或いは  $S_{2(T)}NL$  の値から、数密度  $N$  が求まる。本研究では  $S_{2(T)}$  が  $S_{1(T)}$  より測定温度誤差の影響を受けにくいため、濃度測定には  $S_{2(T)}NL$  の値を用いている。

吸収光路長  $L=60\text{mm}$ 、光路中の温度及び OH 濃度を均一と仮定し、以上の手順により求められた温度分布及び OH 濃度分布を、当量比から求められる断熱化学平衡値と共に図(3.3.2-6)及び(3.3.2-7)に示す。



図(3.3.2-6) 当量比 0.85 のメタン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度分布(黒丸)及び OH 濃度分布(白丸)の測定値及び断熱化学平衡値



図(3.3.2-7) 当量比 0.8 及び 0.9 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度分布(黒印)及び OH 濃度分布(白印)の測定値及び断熱化学平衡値

図の横軸は多孔質円筒表面からの距離であるが、前出の図(3.3.2-1)～(3.3.2-3)と異なり、直接写真で観察された火炎面位置がデータ点の左右両端と一致するように、データ全体を右へ 0.5mm シフトしている。火炎面位置はメタン-空気火炎の場合が 1mm 及び 7mm 付近、プロパン-空気火炎の場合が 0.5mm 及び 8mm 付近である。いずれの測定結果でも円筒表面からの距離 4mm 付近で温度は最大、OH 濃度は最小となり、ここが淀み点位置に相当すると考えられる。

測定温度はいずれの条件でも火炎面近傍で急激に上昇した後、さらに淀み点に向かってなだらかに上昇するという共通の傾向を示している。淀み点における温度は当量比から求まる断熱化学平衡温度より 100～300K 程度低い値を示している。理論解析では 100K 程度の温度差が予測されているプロパン-空気火炎の当量比 0.8 と 0.9 での測定結果には明確な差は見られなかった。またメタン-空気火炎での測定温度分布に左右の非対称性がみられる。これについては実験に於いて多孔質円筒からの予混合気吹出流速が火炎伝播速度にくらべて小さい条件で測定を行うと、火炎面が多孔質円筒表面に密着し、熱伝導による熱損失で多孔質円筒側の温度及び OH 濃度が共に低下する傾向が確認されている。しかし図(3.3.2-6)に結果を示した実験の条件では火炎面は円筒表面から 1mm 程度離れており、熱伝導による熱損失は無視し得る。また、測定結果が示すように実際に円筒側の温度が低ければ、温度に対し非常に敏感な OH 濃度にもその影響が現れるはずであるが、OH 濃度測定値はほぼ対称となっている。以上の内容を踏まえると、測定温度の非対称性は測定誤差に起因するものであると考えられる。

OH 濃度はいずれの条件でも非平衡状態を反映し、2 つの火炎面よりやや下流で最大値を示し、淀み点に向かってなだらかに下がっている。プロパン-空気火炎の測定ではメタン-空気火炎の場合より全体に流速を小さくし火炎面間隔を大きく設定することができたため、OH 濃度の変化の傾向がより顕著に現れている。淀み点での OH 濃度はいずれの条件でも断熱化学平衡値に近い値を示している。プロパン-空気火炎の測定では当量比 0.8 の場合より 0.9 のほうが高い値を示している。

いずれの条件においても、OH 濃度測定結果のほうが温度測定結果に比べてデータが滑らかな分布を示している。これは、温度測定値に対しては、吸収強度が小さく S/N 比の低い  $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線測定時のノイズが直接影響を与えているのに対し、濃度測定値に対しては、この吸収線測定時のノイズが測定温度を介して間接

的にしか影響を与えないことによるものであると考えられる。これらの温度分布測定値の凹凸はランダムであり、そのノイズの原因が光学系で発生する妨害フリンジの影響、レーザー及び検出器が発生する雑音の影響、火炎面近傍でのレーザービームステアリングの影響等のランダムな性質を有するものであることを示している。

以上の結果から、温度分布測定値及び OH 濃度分布測定値とも、もっともらしい定性的傾向を示していると考えられる。定量評価については以下の 3.4 節及び第 4 章で検討する。

### 3.4 OH 濃度及び温度の測定誤差の検討

本節では OH 濃度及び温度測定値に含まれる各種の誤差の要因とそれぞれの影響について検討する。

第 2 章 2.2 節の式(2.2.1-1)及び(2.2.1-2)より, OH 数密度  $N$  は以下の式により表すことができる。

$$N = -\frac{\ln \tau_{(v)}}{S_{(T)} g_{(v-v_0)} L} \quad (3.4-1)$$

OH 数密度  $N$  はさらに測定温度  $T$  を用いてモル分率  $X$  に変換される。

$$X = N \frac{RT}{N_A P} \quad (3.4-2)$$

ここで  $R$  は一般気体定数(8.31451 J/(K mol)),  $N_A$  はアボガドロ数( $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $P$  は圧力(本研究では大気圧)である。

また, 上式(3.4-1)及び第 2 章 2.2 節の式(2.2.3-1)より, 絶対温度の関数である線強度比  $R_{(T)}$  は以下の式により表すことができる。

$$R_{(T)} = \frac{S_{1(T)}}{S_{2(T)}} = \left( \frac{\ln \tau_{1(v)}}{g_{1(v-v_0)} L_1} \right) / \left( \frac{\ln \tau_{2(v)}}{g_{2(v-v_0)} L_2} \right) \quad (3.4-3)$$

ここで添字 1 及び 2 は 2 本の異なる OH 吸収線を示す。吸収光路長  $L$  は, 測定場が 2 次元であることを仮定した場合は  $L_1=L_2$  として分子分母で相殺できるが, 本節では 2 次元の仮定に起因する誤差を検討するため吸収線毎に分けて表記している。

式(3.4-1), (3.4-2)及び(3.4-3)より, OH 濃度及び温度の測定誤差要因は, 測定により, あるいは理論的に与えられる  $\tau_{(v)}$ ,  $S_{(T)}$ ,  $g_{(v-v_0)}$ ,  $L$ ,  $T$  のそれぞれが含む誤差要因に分けて考えることができる。

#### 3.4.1 透過率誤差

まず  $\tau_{(v)}$  が含む誤差について考察する。  $\tau_{(v)}$  は, 2f スペクトルフィッティングにより間接的に求められる測定値である。これは上述の 2f スペクトルフィッティングが  $S_{(T)}NL$  及び吸収線形状  $g_{(v-v_0)}$  をフィッティングの独立変数としていることから理解できる。

2f スペクトルフィッティングの誤差要因としては、高温水蒸気吸収線の妨害の影響、光学系で発生する妨害フリンジの影響、レーザー及び検出器が発生する雑音の影響、及びレーザー動作パラメータ(変調深さ, AM-FM シフト等)の測定誤差を挙げることができる。

本研究においては、干渉フリンジの影響、レーザー等の雑音の影響、及びレーザー動作パラメータ測定誤差の影響は、図(3.2.2-3)及び(3.3.2-4)等に示す  $\Pi_{3/2} \text{ P11.5e } (v', v'')=(2,0)$  吸収線の 2f スペクトルのフィッティング残差で最大 5% 程度と見積もられる。これに対し高温水蒸気吸収線の妨害によるフィッティング残差への影響は最大で 30% 以上に相当し、フィッティング誤差の主な要因の 1 つになっている。これらのフィッティング誤差は OH 吸収線に対し高温水蒸気吸収線の強度が相対的に大きくなる低当量比条件で最大となる。

高温水蒸気吸収線の位置や強度が分かっていない現段階では、2f スペクトルフィッティング残差と OH 濃度測定誤差の関係を定量的に示すことは難しいが、フィッティング残差の最大値を OH 濃度測定誤差の目安とすれば、上記の  $\tau_{(v)}$  測定値に起因する OH 濃度測定及び温度測定誤差は、3.3 節での実験条件での淀み点近傍でそれぞれ  $\pm 10\%$  及び  $-280 \sim +400\text{K}$  程度と概算される。

### 3.4.2 線強度誤差

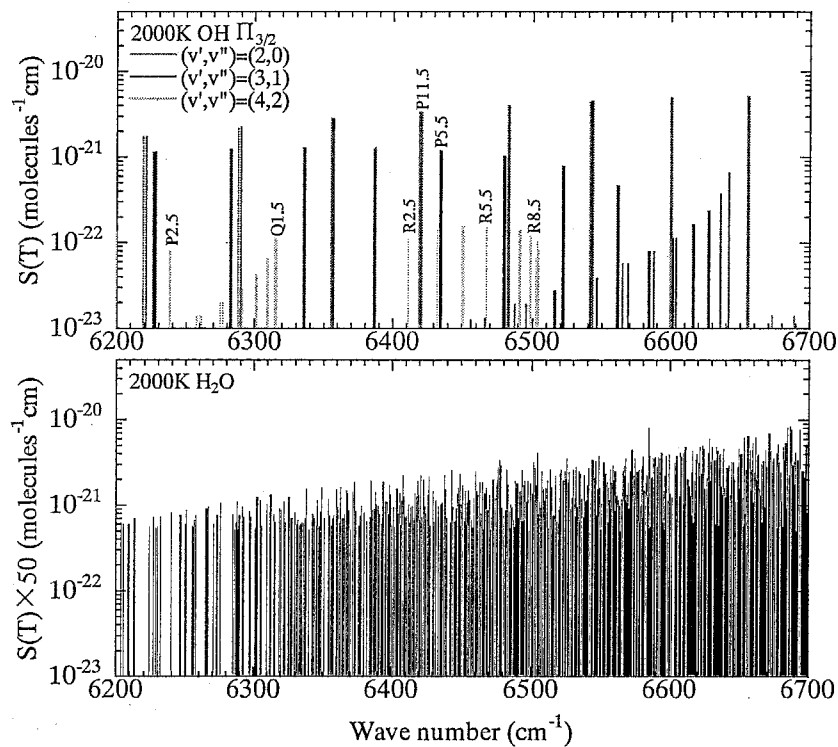
次に  $S_{(T)}$  が含む誤差について考察する。本研究では絶対温度の関数としての線強度  $S_{(T)}$  を、第 2 章 2.2.1 節で示した式(2.2.1-3)を用いて求めているが、Goldman らの理論計算による  $T_0=296\text{K}$  における線強度  $S_{(T_0)}$  の値は  $\pm 10 \sim 20\%$  程度の誤差を含む可能性のあることが指摘されている<sup>5</sup>。すなわち、OH 濃度測定値も同様に  $S_{(T_0)}$  値の誤差に基づく最大  $\pm 20\%$  程度の誤差を含む可能性がある。温度については  $S_{(T_0)}$  値の比が問題となるため誤差はさらに大きくなり、最大で  $-500 \sim +1000\text{K}$  にも達する。

測定温度誤差に起因する  $S_{(T)}$  の誤差については、測定温度誤差が OH 測定濃度に与える影響の考察の部分で後述する。

第 2 章 2.2.1 節の式(2.2.1-3)で示したように、 $S_{(T)}$  はボルツマン分布を仮定して求られている。燃焼ガス中で振動ボルツマン分布が成立しない場合、式(2.2.1-3)を用い

て求められる  $S_{(T)}$  は誤差を含むことになる．そこで燃焼ガス中の振動準位のボルツマン分布の成立についてここで検討してみる．

まず実験的に燃焼ガス中での振動準位ボルツマン分布を確認することを目的とし、OH  $\Pi_{3/2}$  ( $v',v''$ )=(4,2)遷移の吸収線の測定を試みた．異なる振動準位の吸収線の線強度を測定し、振動のボルツマンプロットを作成できれば実験的な確認が可能となる．まず図(3.4.2-1)に本研究で使用した外部共振型半導体レーザーの動作波長域に分布する OH  $\Pi_{3/2}$  振動回転遷移の吸収線(上図)及びこれらの測定を妨害する可能性のある高温水蒸気吸収線(下図)の線強度を HITRAN 及び HITEMP データベースを用いて予測したものを示す．

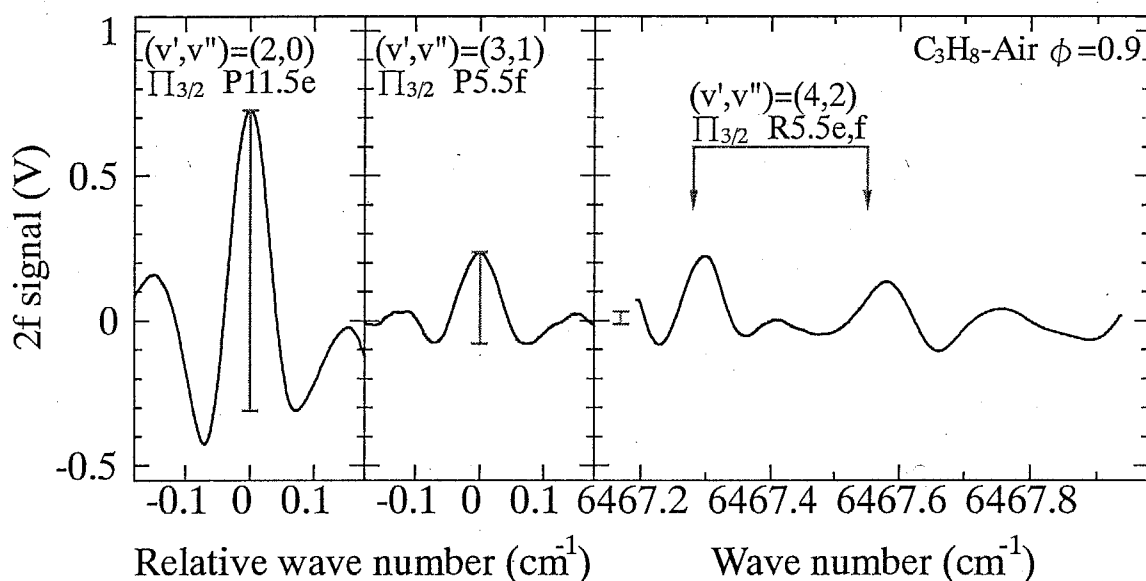


図(3.4.2-1) 燃焼ガス中の OH  $\Pi_{3/2}$  振動回転吸収線及び水蒸気吸収線の強度予測値

図(3.4.2-1)において、燃焼ガス中での OH 濃度と水蒸気濃度は本研究の実験条件では約 1:50 となるため、水蒸気吸収線の線強度(下図縦軸)は 50 倍にして示してある。図から分かるように( $v',v''$ )=(4,2)遷移の吸収はこれまでに測定に用いている吸収線に比べて約 1 ケタ吸収が小さく、下図の水蒸気吸収線の間隙をぬってこれらの OH 吸収線を捉えられる確率が高いとは言えない。

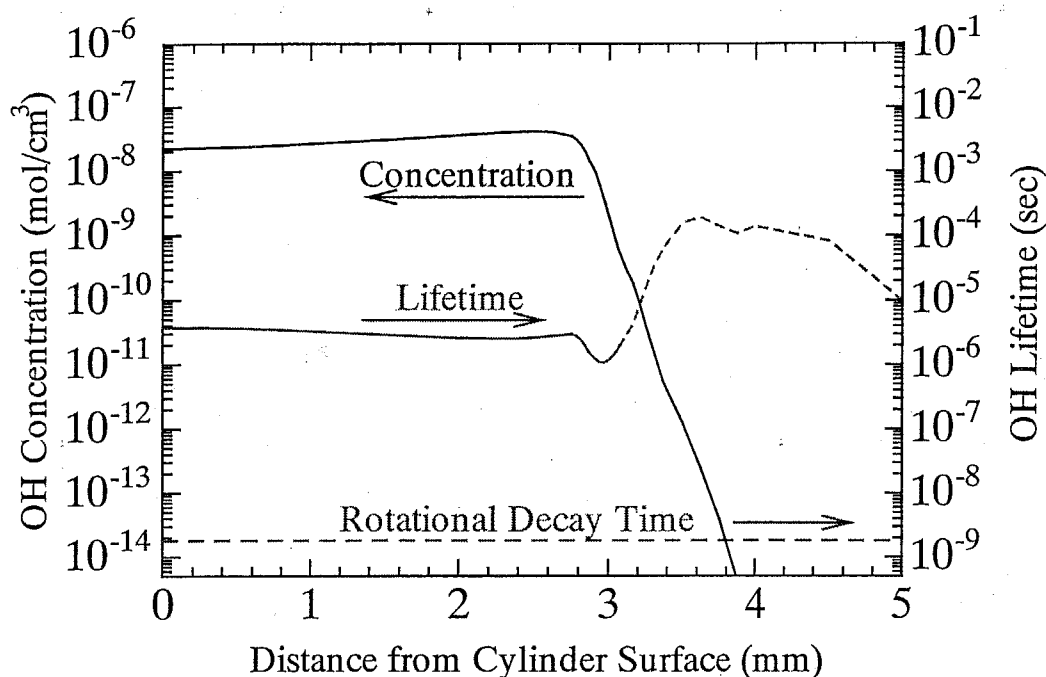
図(3.4.2-2)に R5.5( $v',v''$ )=(4,2)吸収線が位置すると思われる波長域で測定された燃焼ガスの 2f 吸収スペクトルを示す。図(4.3-2)右図中に矢印で示されている 2 本 1 組の

R5.5( $v',v''$ )=(4,2)吸収線位置付近に見られる2つのスペクトルのピークはOHによるものではないことが、当量比に対するこれらのスペクトルの強度変化から確認されている。これらのスペクトルは高温水蒸気によるものであると考えられる。参考のため、これまで温度及びOH濃度測定に用いてきた2本の吸収線の2fスペクトルを左側に同じ縦軸スケールで示し、エラーバーにより2fスペクトルの谷底からピークまでの高さを示してある。これに対しR5.5( $v',v''$ )=(4,2)吸収線の2fスペクトル信号の強度は右図中の波数6467.2 $\text{cm}^{-1}$ 付近にエラーバーで示したように非常に微弱であると予測される。このほかに測定を試みた14本の( $v',v''$ )=(4,2)遷移の吸収線についても測定結果はほぼ同様であり、本研究で着目した波長域では、燃焼ガス中の高温水蒸気の妨害を避けてこれらの微弱な吸収線をとらえることはほぼ不可能であることが明らかとなった。



図(3.4.2-2) 燃焼ガス中での各振動準位のOH 2fスペクトル測定値

振動ボルツマン分布の実験的確認が困難であることが明らかとなったため、次にCHEMKINによる詳細反応を考慮した数値解析結果(第4章4.3節参照)を利用し、対向流双火炎間でのOH平均寿命と振動緩和時間スケールの解析的な比較を試みた。結果を図(3.4.2-3)に示す。



図(3.4.2-3) メタン-空気予混合大気圧対向流双火炎中の OH の濃度及び平均寿命(化学特性時間)と回転緩和時間測定値<sup>6</sup>の比較

素反応の例である式(3.4.2-1)に対し、OH 平均寿命(化学特性時間)  $\tau$  は式(3.4.2-2)より得られる。図(3.4.2-3)中の OH 平均寿命  $\tau$  は、OH の生成・消滅に関わる全ての素反応についての式(3.4.2-2)の中括弧部分の総和の逆数を、詳細反応計算の結果を利用して求めたものである。



$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} &= k_1[H_2][O] - k_2[OH][H] \\ &= \left\{ k_1 \frac{[H_2][O]}{[OH]} - k_2[H] \right\} [OH] \\ &= \frac{1}{\tau} [OH] \end{aligned} \quad (3.4.2-2)$$

図(3.4.2-3)から分かるように、OH 平均寿命は反応の活発な火炎帯付近で  $10^{-6}$ s 程度と最も短く、ここから淀み点へ向かって緩やかに延びている。これに対しメタン-空気予混合大気圧火炎中の OH の回転緩和時間測定値<sup>6</sup>は  $1.8 \times 10^{-9}$ s と報告されている。振動緩和には回転緩和よりも時間がかかるが、OH 平均寿命は最も条件の厳しい火炎帯内でも回転緩和時間に対し 3 ケタのマージンがあり、振動ボルツマン分布を仮定し

た本研究での温度及び OH 濃度測定に問題はないものと考えられる。

### 3.4.3 吸収線形状誤差

次に吸収線形状  $g_{(\nu-\nu_0)}$  の測定値が含む誤差について考察する。  $g_{(\nu-\nu_0)}$  は 3.2 節では 2f フィットティングにより求め、 3.3 節では OH 吸収線幅を別途測定することで求めている。ここでは 3.3 節での吸収線幅測定誤差が OH 濃度測定値に与える影響について考察する。本研究では第 2 章 2.2.2 節で述べた方法により OH 吸収線幅を測定し、吸収線形状  $g_{(\nu-\nu_0)}$  を求めている。線幅測定では 2f スペクトルピーク値が最大となる変調深さの測定値の読み取り精度は  $\pm 2.5\%$  程度である。これに対応する OH 濃度測定誤差は  $\pm 5\%$  程度、温度測定最大誤差は  $-160\text{K} \sim +190\text{K}$  程度と見積もられる。

### 3.4.4 吸収光路長誤差

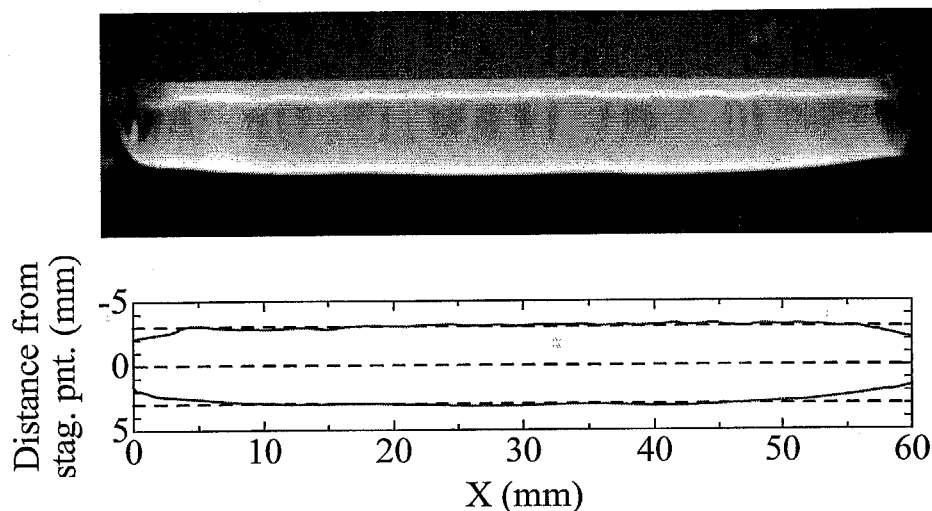
本節では全ての誤差要因を変数毎に分類して考察している。このためここでは line-of-sight 計測時の光路中での温度及び OH 濃度の空間分布や、レーザービームの強度分布、火炎の形状など、実験上の幾何的な測定誤差要因を便宜的にまとめて吸収光路長  $L$  の含む誤差として考察する。これらの誤差要因としては、燃烧室内壁近傍の温度境界層におけるエッジエフェクト、火炎面近傍でのビームの屈折の影響、レーザービームの形状、及び 2 次元を仮定している火炎面形状の歪みの影響が挙げられる。

エッジエフェクトについては、白金熱電対による吸収光路に沿った相対温度分布の測定値を元に見積もられる有効吸収光路長が、燃烧室幅  $L=60\text{mm}$  より 7~8% 短くなることを確認している。線強度の温度依存性が異なるため、有効吸収光路長は 2 本の異なる吸収線に対応する  $L_1$  及び  $L_2$  で若干異なり、ホットバンドにあたる  $L_1$  のほうが 1% 程度短くなる。これによる測定温度誤差は  $+50\text{K}$  程度、OH 濃度測定誤差は  $+9\%$  程度と見積もられる。

ビーム形状、ビームの屈折、2 次元を仮定している火炎面の形状に起因する温度及び OH 濃度測定誤差については、実験的に区別して評価することが難しいため、シミュレーションにより予測した。

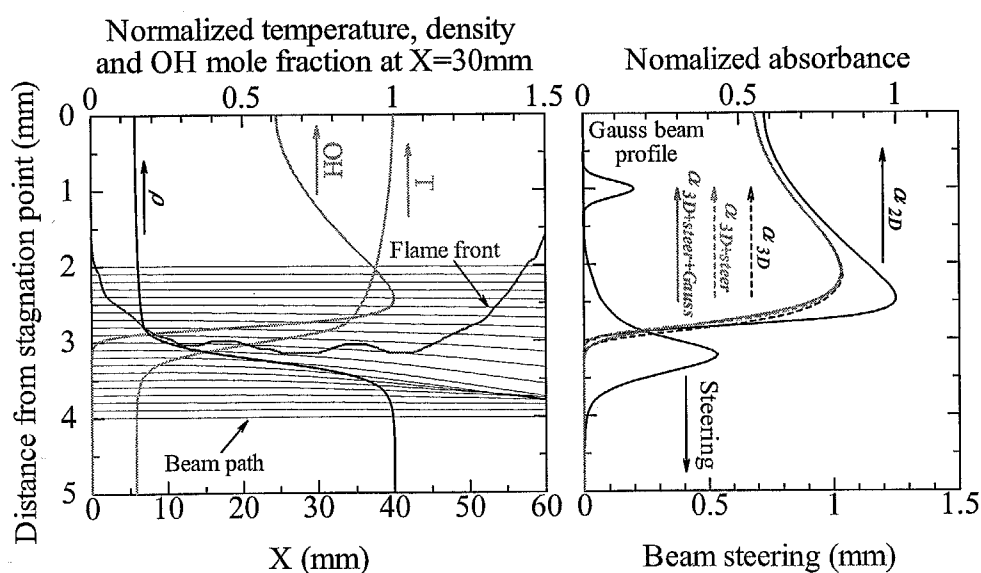
まず図(3.4.4-1)に火炎の直接写真と火炎面形状を示す。X 軸がビームの進行方向に相

当し、X の最大値 60mm が燃焼室壁面間距離，すなわち吸収光路長に相当する。



図(3.4.4-1) メタン-空気(当量比 0.85)予混合多孔質円筒対向流双火炎の側面直接写真(上図)及び直接写真から得た火炎面形状(下図)

次に図(3.4.4-1)の火炎面形状と後述の第4章第4.3節で求めている温度及びOH濃度分布の2次元数値解析結果を用いて，火炎中でのレーザービームの屈折，ビーム形状(ガウス分布を仮定)，火炎面形状が吸収率測定値に与える影響をシミュレーションにより求めた．結果を図(3.4.4-2)に示す．



図(3.4.4-2) 火炎面形状，ビームの屈折及びビーム形状が吸収率測定値(OH  $\Pi_{3/2}$  P11.5( $v'$ ,  $v''$ )=(2,0)吸収線)に与える影響の解析結果

図(3.4.4-2)の左図は直接写真から得た火炎面形状、ビームの軌跡及び光路中心位置( $X=30\text{mm}$ )での温度、OH 濃度、密度の解析結果をプロットしたものである。縦軸は横軸に対して 10 倍の長さで示してあり、火炎面形状とビームの屈折は縦方向に 10 倍誇張されている。屈折によるビーム入射位置と出射位置のずれ(右図中で Steering と表記)は、透過光路長に対して最大で 1% 程度である。

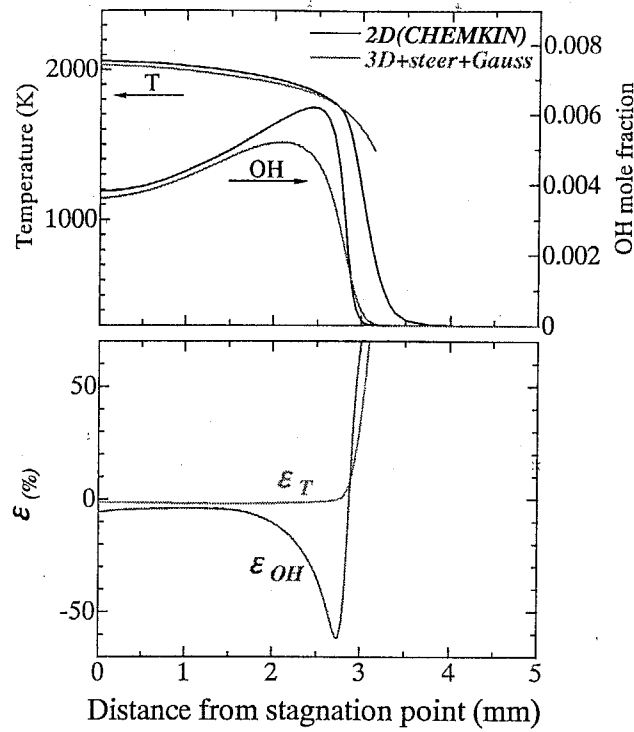
図(3.4.4-2)の右図中で、 $\alpha_{2D}$  は CHEMKIN による 2 次元解析結果を基に、火炎面形状、ビームの屈折、ビーム形状を一切考慮しない時の吸収率、 $\alpha_{3D}$  は 3 次元の火炎面形状を考慮した時の吸収率、 $\alpha_{3D+steer}$  はさらにビームの屈折の影響を加えた時の吸収率、 $\alpha_{3D+steer+Gauss}$  はさらにビーム形状の影響を加えた時の吸収率を、OH  $\Pi_{3/2}$  P11.5 ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線についてシミュレーションにより求めたものである。

図(3.4.4-2)右図から分かるように、吸収率測定値に与える影響は 3 次元の火炎面形状が最も顕著である。左図中の左右両壁面付近での実質光路長の低下と OH ピーク位置の淀み点側へのシフトの影響により、右図中の吸収率ピーク値が  $\alpha_{2D}$  に比べ  $\alpha_{3D}$  は鈍ると共に、下流側へシフトしている様子が分かる。

屈折の影響は縦軸の淀み点からの距離 3mm 以遠の OH 濃度の下がる領域で顕著となるため、OH の吸収測定値には大きな影響を与えていない。 $\alpha_{3D}$  に比べて  $\alpha_{3D+steer}$  は全体が僅かに下流側へシフトしていることが分かる。

ビーム形状の影響は  $\alpha_{3D+steer}$  にガウス分布の重みづけをした移動平均をかけることで求められる。移動平均により吸収率測定値が全体に鈍る様子が分かるが、その影響は火炎面の 3 次元形状の影響にくらべて小さい。

次に同様の解析を OH  $\Pi_{3/2}$  P5.5 ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線についても行い、火炎面形状等の誤差要因が温度分布及び OH 濃度分布測定値に与える影響を調べた。結果を図(3.4.4-3)に示す。



図(3.4.4-3) 火炎面形状等を考慮した温度・OH 濃度測定誤差解析

図(3.4.4-3)上図は CHEMKIN による 2 次元解析結果と火炎面形状等を考慮した時の測定シミュレーション結果の比較，下図は相対誤差をプロットしたものである．火炎面近傍で OH 濃度測定値に負の相対誤差，火炎面よりやや上流側で温度・OH 濃度共に正の相対誤差を生じていることが分かる．

### 3.4.5 温度誤差

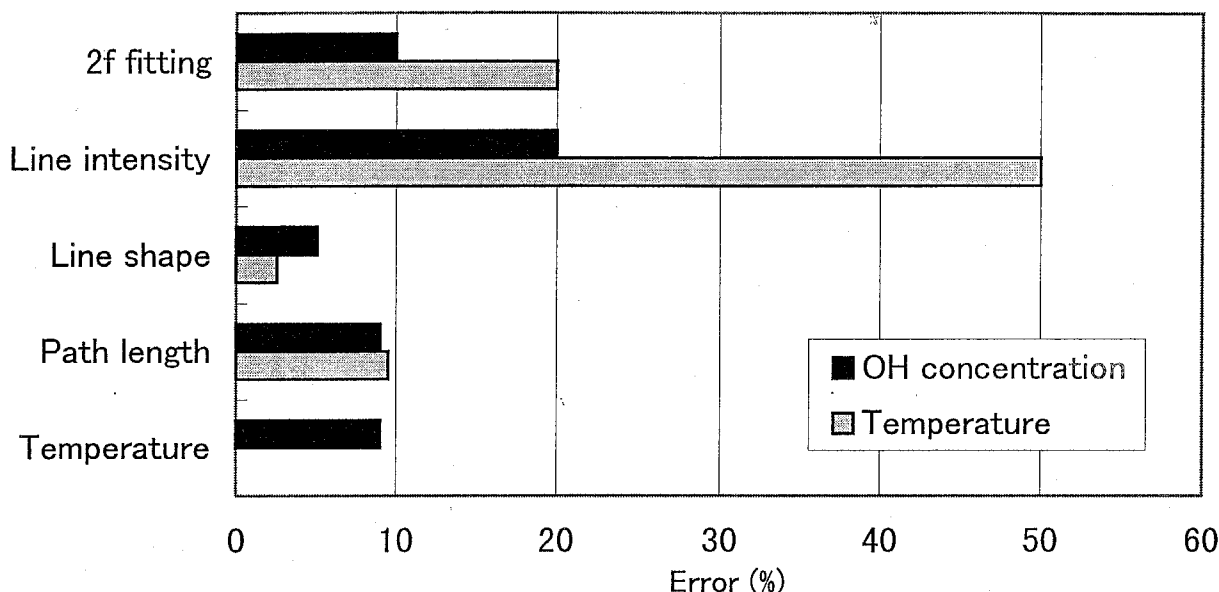
次に温度  $T$  の測定誤差が OH 測定濃度(モル分率  $X$ )に与える影響について考察する．式(3.4-1)及び(3.4-2)より，

$$X \propto \frac{T}{S_{(T)}} \quad (3.4.5-1)$$

本研究での実験条件の範囲において，OH  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線の  $S_{(T)}$  は温度  $T$  に対し単調増加する関数であるから，式(3.4.5-1)より，測定温度  $T$  自体の誤差は測定温度誤差に起因する  $S_{(T)}$  の誤差と相殺する関係にあることが分かる．測定温度誤差に起因する最終的な OH 濃度誤差は，温度誤差  $\pm 100\text{K}$  に対し  $\pm 3\%$  以下となる．

### 3.4.6 誤差要因の比較

以上の全ての誤差要因を式(3.4-1)～(3.4-3)に代入し最大誤差を求めると、淀み点近傍での OH 濃度測定最大誤差は $-38\sim+65\%$ 、温度測定最大誤差は $-41\sim+169\%$ (2000K において $-814\sim+2040\text{K}$  に相当)という値を得る。ここでこれらの最大誤差に含まれる各誤差要因の大小の比較(下図(3.4.6-1))を見てみると、線強度データの誤差が突出していることが分かる。



図(3.4.6-1) 各誤差要因の大小の比較(正の誤差の場合)

3.2 節及び 3.3 節で測定された燃焼ガス中の OH 濃度及び温度が断熱化学平衡値に近いもっともらしい値を示していることと、上述の誤差要因の大小比較の結果を踏まえると、本研究で用いた 2 本の OH 吸収線については、Goldman らによる線強度誤差の見積値が過大であると考えられる。そこで本研究では上記の誤差要因を、線強度データが含む誤差と、それ以外の全ての誤差要因、すなわち本研究での測定において生じた測定誤差に分けて扱うこととする。

本研究での測定において生じた全ての誤差を式(3.4-1)～(3.4-3)に代入し、改めて淀み点近傍における最大測定誤差を求めると、OH 濃度測定最大誤差は $-22\sim+37\%$ 、温度測定最大誤差は $-21\sim+35\%$ (2000K において $-418\sim+694\text{K}$  に相当)となる。相対誤差の大きさは OH 濃度と温度で同程度であることが分かる。温度測定誤差への寄与は 2f フィッティング誤差が最も大きく、高温水蒸気妨害吸収線の分光パラメータに関す

る詳細な情報が得られれば温度測定精度を大幅に向上でき、それに伴い OH 濃度測定精度も向上すると考えられる。

### 3.5 まとめ

本章で得られた結果を以下に列挙する。

- 1) 燃焼ガス中の OH の  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線(中心波数  $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )の 2f スペクトル測定波形と理論波形の最小 2 乗フィッティングにより、当量比 0.65~1.0 のプロパン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の淀み点近傍における OH 濃度を非接触定量測定した。燃焼ガス温度は予混合気の当量比から求まる既燃ガスの断熱化学平衡温度を仮定した。測定された OH 濃度の当量比に対する変化の傾向は、OH 濃度の断熱化学平衡計算値の当量比に対する傾向と概ね一致した。
- 2) メタン-空気(当量比 0.85)及びプロパン-空気(当量比 0.8 及び 0.9)予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度分布及び OH 濃度分布を、OH の  $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線(中心波数  $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )及び  $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線(中心波数  $\nu_0=6434.61\text{cm}^{-1}$ )の 2f スペクトル測定波形と理論波形の最小 2 乗フィッティングにより同時非接触定量測定した。燃焼ガス温度は 2 本の吸収線の線強度比から求めた。
- 3) 対向流双火炎間の温度分布測定値は火炎面近傍で急激に上昇した後、淀み点に向かってなだらかに上昇するというもっともらしい定性的傾向を示した。淀み点における温度は当量比から求まる断熱化学平衡温度より 100~300K 程度低い値を示した。
- 4) 対向流双火炎間 OH 濃度分布測定値は非平衡状態を反映し、2 つの火炎面よりやや下流で最大値を示し、淀み点に向かってなだらかに下がるというもっともらしい定性的傾向を示した。淀み点での OH 濃度は断熱化学平衡計算で求められる OH 濃度に近い値を示した。
- 5) 本研究での測定において、OH 濃度検出限界を決める要因が OH 吸収線に対する高温水蒸気の妨害の影響であることを示し、OH 濃度検出限界として OH/H<sub>2</sub>O 相対濃

度 1/500 を得た。

6) OH 吸収線による吸収を定量化するためのマルチラインフィッティングを行う過程で、現段階での HITEMP データベースの高温水蒸気吸収線波数位置の記載データが不正確であることを明らかにし、マルチラインフィッティングで考慮すべき高温水蒸気吸収線の位置及び線幅は、測定されるスペクトルから類推する必要があることを示した。

7) 温度及び OH 濃度の測定誤差について詳細に検討し、本測定における主な誤差要因が OH 吸収線強度の理論計算値の誤差及び高温水蒸気吸収線の妨害の影響であること、また火炎面近傍においては2次元を仮定している火炎面形状の歪みの影響が顕著となることを示した。

#### 参考文献

- <sup>1</sup> L.S.Rothman, R.B.Wattson, R.R.Gamache, D.Goorvitch, R.L.Hawkins, J.E.A.Selby, C.Camy-Peyret, J.-M.Flaud, A.Goldman, J.Schroeder, "HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer (投稿中)
- <sup>2</sup> E.C.Rea Jr., A.Y.Chang, R.K.Hanson, "Shock-tube study of pressure broadening of the  $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$  (0,0) band of OH by Ar and N<sub>2</sub>," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 37, 117-127 (1987)
- <sup>3</sup> E.C.Rea Jr., A.Y.Chang, R.K.Hanson, "Collisional broadening of the  $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$  (0,0) band of OH by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in atmospheric-pressure flames," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 41, 29-42 (1989)
- <sup>4</sup> W.C.Reynolds, Computer Program STANJAN, Stanford University, WRC@thermo.stanford.edu
- <sup>5</sup> A.Goldman, W.G.Shoenfeld, J.E.A.Selby, "Updated line parameters for OH  $X^2\Pi-X^2\Pi$  ( $v''$ , $v'$ ) transitions," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 59, 453-469 (1998)
- <sup>6</sup> N.S.Bergano, P.A.Jaanimagi, M.M.Salour, J.H.Bechtel, "Picosecond laser-spectroscopy measurement of hydroxyl fluorescence lifetime in flames," Opt. Lett. 8, p.443 (1983)

## 第4章 OH濃度及び温度の測定結果の検討

### 4.1 まえがき

本章では、レーリー散乱法による測定温度との比較、詳細反応及び輻射熱損失を考慮した数値解析結果との比較により、第3章で得た半導体レーザー吸収分光法によるOH濃度及び温度の測定結果の信頼性について検討する。

### 4.2 レーリー散乱法測定値との比較による測定温度の検討

本節ではレーリー散乱法による測定温度との比較により、第3章で得た半導体レーザー吸収分光法による測定温度の信頼性について検討する。レーリー散乱は弾性散乱であり、ラマン散乱などのように散乱による波長の変化は起きないため、化学種に固有のスペクトルは得られず、混合気中の化学種の濃度計測には用いることはできない。しかしレーリー散乱光強度は混合気の数密度に比例、すなわち圧力一定の下では温度に反比例するため、室温空気と燃焼ガスのレーリー散乱光強度の比を測定し、空気と燃焼ガスの組成の違いによる散乱断面積の違いを補正すれば、既燃ガスの温度を求めることができる。

本研究では、レーリー散乱法が吸収分光法とは原理の異なる温度の非接触測定法であること、測定原理が単純な上に散乱光強度がラマン散乱に比べ約3桁大きく実験が比較的容易であること、温度測定法としての信頼性が過去の研究例<sup>1,2,3,4</sup>により示されていることから、レーリー散乱法を半導体レーザー吸収分光法による測定温度のクロスチェックに用いることにした。

#### 4.2.1 測定の理論

混合気中のレーリー散乱光強度  $I_R$  は一般に以下の式で与えられる<sup>5</sup>。

$$I_R = \frac{V \varepsilon I_0 p N_A \left( \sum_i X_i \sigma_{Ri} \right)}{R_0 T} \quad (4.2.1-1)$$

ここで  $V$  は被測定体積、 $\varepsilon$  は集光効率、 $I_0$  は入射光強度、 $p$  は圧力、 $N_A$  はアボガドロ

数,  $X_i$  は各化学種のモル分率,  $\sigma_{Ri}$  は各化学種の散乱断面積,  $R_0$  は一般気体定数,  $T$  は絶対温度である.  $\sigma_{Ri}$  はレーザー光波長と化学種によって異なり, 温度及び圧力の影響は無視できる. 本研究で光源として用いた Ar イオンレーザーの発振波長である 488nm における, いくつかの化学種の散乱断面積の空気の散乱断面積  $\sigma_{R\ air}$  に対する相対値  $\sigma_{Ri} / \sigma_{R\ air}$  を表(4.2.1-1)に示す.

表(4.2.1-1) 空気の散乱断面積  $\sigma_{R\ air}$  に対する散乱断面積の相対値  $\sigma_{Ri} / \sigma_{R\ air}$

| Species          | $\sigma_{Ri} / \sigma_{R\ air}$ |
|------------------|---------------------------------|
| N <sub>2</sub>   | 1.04                            |
| O <sub>2</sub>   | 0.859                           |
| CO <sub>2</sub>  | 2.33                            |
| CO               | 1.33                            |
| H <sub>2</sub> O | 0.750                           |
| He               | 0.0165                          |

式(4.2.1-1)より,  $V \varepsilon p N_A / R_0$  一定の条件下では, 室温空気と既燃ガスのレーリ-散乱光強度の比は以下ようになる.

$$\frac{I_{R\ flame}}{I_{R\ air}} = \frac{T_{air}}{T_{flame}} \frac{I_{0\ flame}}{I_{0\ air}} \left( \sum_i X_{flame\ i} \sigma_{Ri} / \sigma_{R\ air} \right) \quad (4.2.1-2)$$

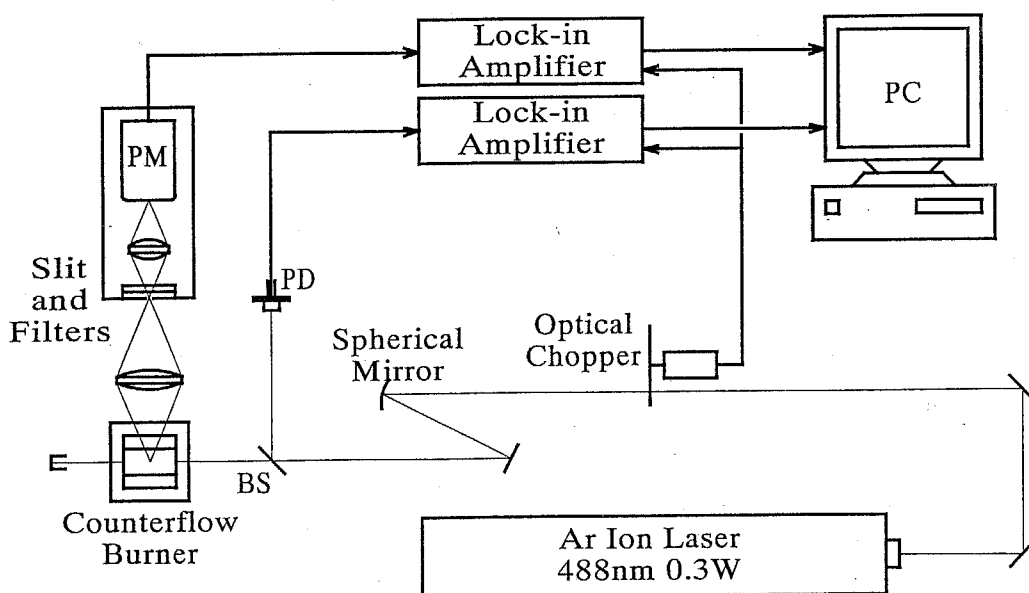
すなわち, 室温空気と燃焼ガスのレーリ-散乱光強度  $I_{R\ flame}$  及び  $I_{R\ air}$ , それぞれの測定時のレーザー入射光強度  $I_{0\ flame}$  及び  $I_{0\ air}$ , 空気の温度  $T_{air}$  を測定すれば, 式(4.2.1-2)から燃焼ガスの温度  $T_{flame}$  を求めることができる. 燃焼ガス中の各化学種のモル分率  $X_{flame\ i}$  には燃料-空気の当量比から求められる断熱化学平衡計算値を用いた.

#### 4.2.2 実験装置

測定光学系及び信号処理系を図(4.2.2-1)に示す. Ar イオンレーザー(LEXEL Model 95, 波長 488nm, 出力約 0.3W(CW))からのレーザー光を対向流バーナー内の燃焼ガスに入射し, 直角方向に配置された F1.5, f=120mm のレンズで散乱光を集光し, 火炎からの化学発光の影響を軽減するためのバンドパスフィルタ(シグマ光機 VPF-25C-01-40-

48800, 半値幅 1nm, 最大透過率 40%)及び偏光フィルタ(Kenko P.L)を介して光電子増倍管で検出する. 同時にビームスプリッタにより取り出される参照レーザー光(約 10%)をフォトダイオードで検出し, 式(4.2.1-2)中の  $I_0$  として用いる. S/N 比向上のため, レーザー光は光学チョッパーを用いて 400Hz でチョッピングし, 散乱光及び参照光による信号をロックイン検出している. ロックインアンプからの出力信号はコンピュータに転送され, 10 秒間の信号電圧を積算し測定値として記録する.

検出信号に含まれる燃焼室内壁などからの迷光によるバックグラウンドノイズ(既燃ガス測定時で 15%程度)については, 燃焼室に空気及び He ガスを流した時のそれぞれの検出信号強度を結ぶ直線を散乱断面積 = 0 に外挿して強度を求め, 検出信号強度から差し引いた.



図(4.2.2-1) レーリー散乱温度測定光学系(BS=ビームスプリッタ, PD=フォトダイオード, PM=光電子増倍管)

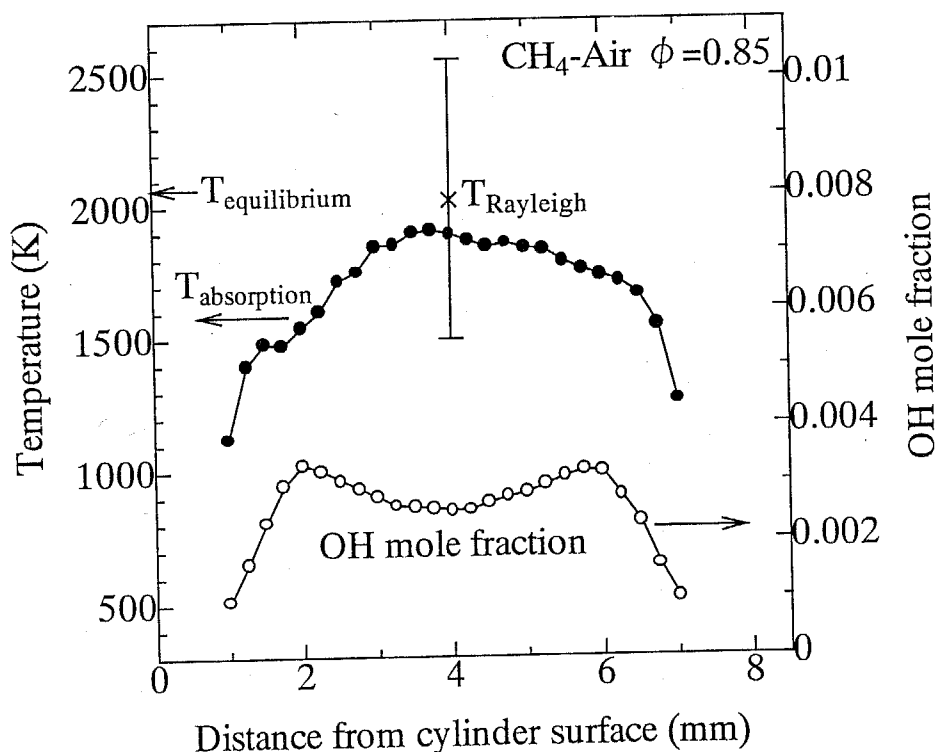
2次元多孔質円筒対向流バーナーについては第2章 2.3.3 節で詳述しているが, レーリー散乱光測定に際しては, ミー散乱によるノイズの原因となる燃料 - 空気予混合気中の油滴や埃などの微粒子を除去するため, バーナー上流にダストフィルタ( $0.01 \mu\text{m}$ )を新たに設置した.

#### 4.2.3 実験条件

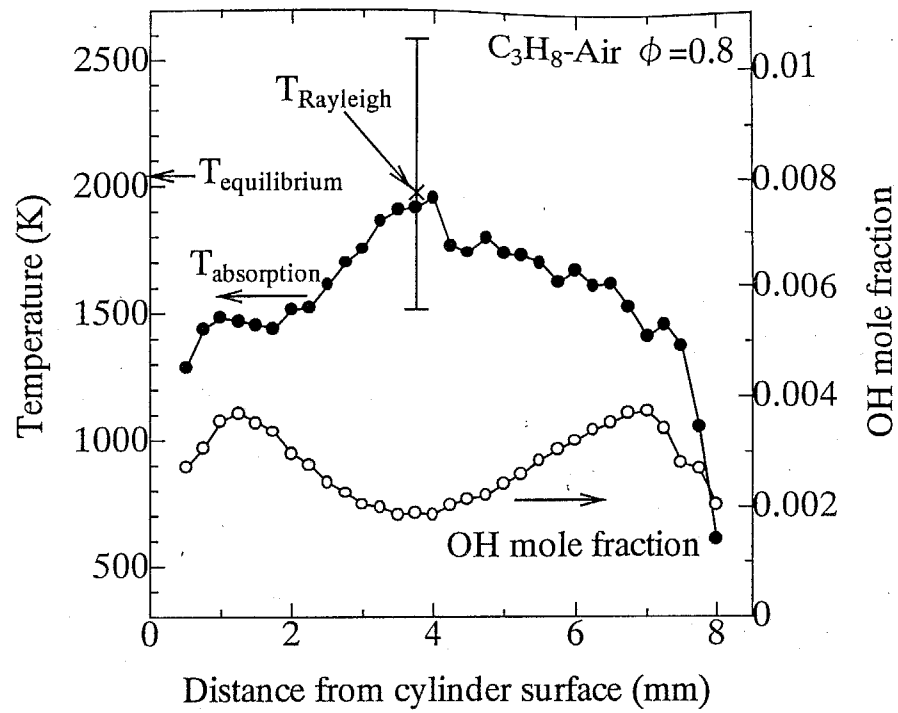
2次元多孔質円筒対向流バーナーの動作条件は第3章3.3節と同一とした。レーザー光は吸収分光測定の場合と同様に焦点距離750mmの球面鏡により細い円錐状ビームとなって燃焼室中央に焦点を結びつつ、円筒軸と平行に2つの火炎面間の燃焼ガス中を通過する。測定点は2つの火炎面のほぼ中心に位置する淀み点のみとした。

#### 4.2.4 測定温度の比較

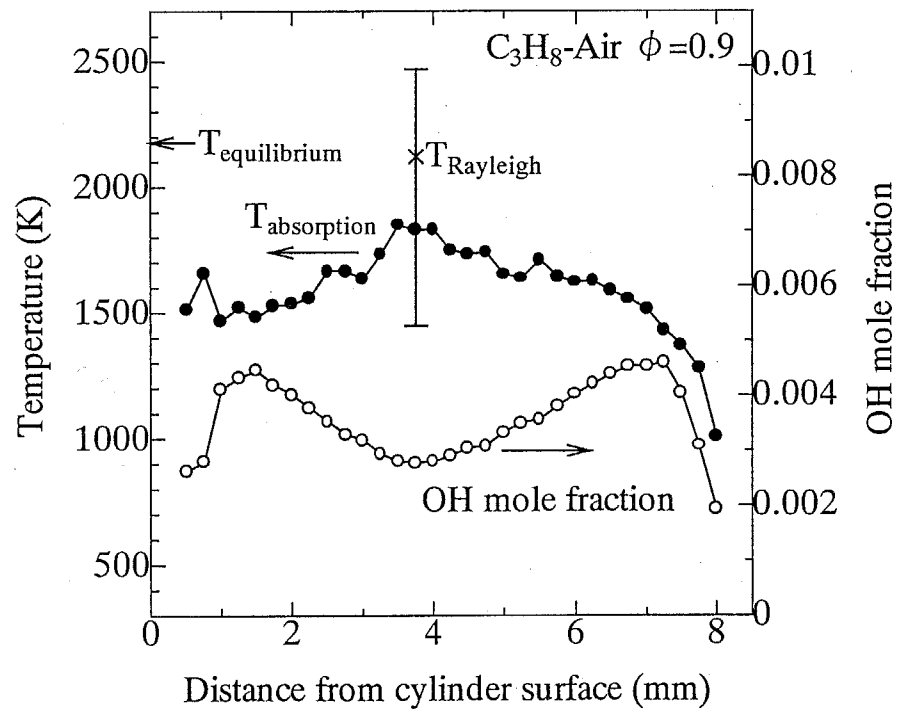
半導体レーザー吸収分光法による温度分布及びOH濃度分布測定値と、レーリー散乱法による淀み点の温度測定値、及び当量比から求められる断熱化学平衡温度の比較を図(4.2.4-1)～図(4.2.4-3)に示す。図の横軸は多孔質円筒表面からの距離であり、直接写真で観察された火炎面位置はメタン-空気火炎の場合が1mm及び7mm付近、プロパン-空気火炎の場合が0.5mm及び8mm付近である。図中のエラーバーは第3章3.4節で求めた、本研究での吸収分光測定において生じ得る温度の最大測定誤差である。



図(4.2.4-1) 半導体レーザー吸収分光法による温度分布及び OH 濃度分布測定値、レーリー散乱法による淀み点近傍の温度測定値、及び断熱化学平衡温度の比較 (メタン-空気火炎、 $\phi = 0.85$  の場合)



図(4.2.4-2) 半導体レーザー吸収分光法による温度分布及び OH 濃度分布測定値，レーリー散乱法による淀み点の温度測定値，及び断熱化学平衡温度の比較 (プロパン-空気火炎， $\phi=0.8$  の場合)



図(4.2.4-3) 半導体レーザー吸収分光法による温度分布及び OH 濃度分布測定値，レーリー散乱法による淀み点近傍の温度測定値，及び断熱化学平衡温度の比較 (プロパン-空気火炎， $\phi=0.9$  の場合)

いずれの条件においても、吸収分光法による測定温度はレーリー散乱法による測定温度より低い値を示している。実際の温度は下記の理由からレーリー散乱法による測定温度に近いと考えられ、吸収分光法による測定温度が実際より低く出ているものと考えられる。

- 1) 双火炎間の温度及び OH 濃度分布は概ね対象であり、円筒表面への熱伝達による温度低下は無視できると考えられ、淀み点近傍の温度は断熱平衡温度に近いと予測される。
- 2) レーリー散乱法による測定温度は断熱平衡温度に近い(数 10K の差は輻射熱損失及びレーリー散乱光強度測定誤差によるものと思われる)値を示している。
- 3) 散乱光強度測定誤差に起因するレーリー散乱法の温度測定誤差は $\pm 65\text{K}$  と見積もられるのに対し、吸収分光法による温度測定誤差は数 100K のオーダーである。

しかしながら吸収分光法及びレーリー散乱法による測定温度の差は第 3 章 3.4 節で述べた吸収分光法による温度測定誤差の範囲内に留まっている。

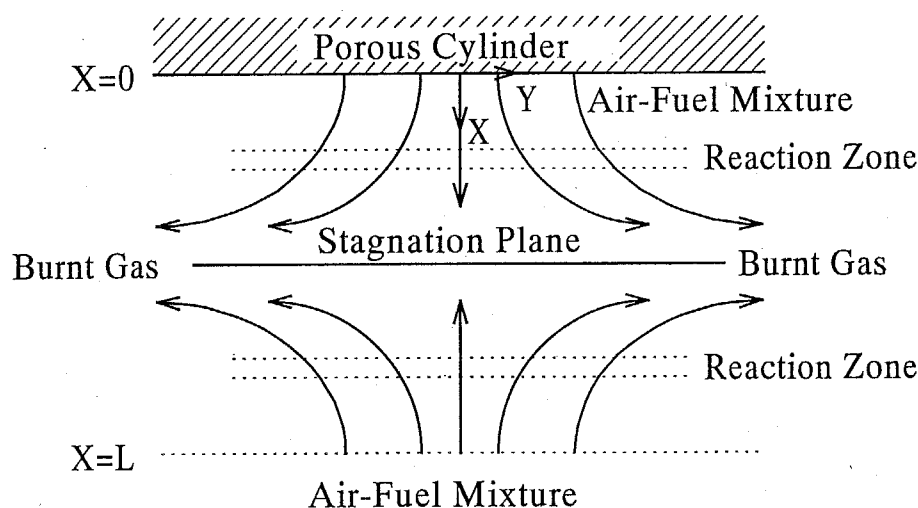
第 3 章 3.4 節での誤差要因の考察を踏まえると、いずれの条件においても測定温度が実際より低い値を示し、かつその温度差が数 100K に及ぶという傾向は、特定の高温水蒸気妨害吸収線の影響により測定温度を低下させる一定の傾向を持つ 2f フィッティング誤差が生じているか、あるいは線強度データが測定温度を低下させる方向の誤差を含んでいることを示唆していると言える。

#### 4.3 数値解析結果との比較による OH 濃度及び温度測定結果の検討

本節では、詳細反応及び輻射熱損失を考慮した数値解析結果との比較により、第3章で得た半導体レーザー吸収分光法による OH 濃度及び温度の測定結果の信頼性について検討する。

##### 4.3.1 計算対象

本研究では、図(4.3.1-1)に示すような X-Y 平面 2 次元の対向流予混合火炎を計算対象とした。上側の多孔質円筒表面，下側の燃焼室入口から供給される同当量比の燃料-空気予混合気の流れはそれぞれ火炎帯を通過し，燃焼ガスは淀み面に沿って左右への流れを形成する。実際の多孔質円筒対向流バーナー中の火炎は形状が平らでなく火炎帯が曲率をもつが，火炎帯の厚みは曲率半径に比べて小さく，火炎の構造に及ぼす曲率の影響は無視できる。流れについても淀み点近傍では曲率の影響は無視できる。



図(4.3.1-1) 計算対象とする 2 次元対向流予混合火炎の概略

流れは X-Y 平面 2 次元流れであるが，境界層仮定を導入することにより計算を 1 次元に簡略化することができる。境界層仮定を用いたポテンシャル流れによる対向流火炎の従来の解析方法では，流れ場を規定するパラメータは速度勾配ただ 1 つであったが，この解析方法では実際の実験装置内の流れを正確に記述できず，実験結果と解析結果の間に差異が生じることが Kee ら<sup>6)</sup>により指摘されている。Kee らは速度勾配を一定とするのではなく，Y 軸方向圧力勾配が固有値をとるとして対向流の流れ場を解

析する、より一般的な方法を提案し、この方法でメタン-空気予混合対向流火炎の解析結果が実験結果により近い値となることを示している。本研究ではこの Kee らによる解析方法を用いている。

#### 4.3.2 支配方程式

支配方程式の導出に当たり、以下の仮定をおく。

- 1) 流れは平面 2 次元で定常とする。
- 2) x 方向速度成分  $u$  は  $x$  のみに依存し、 $y$  方向速度成分  $v$  は  $y$  に対しリニアに変化する。
- 3) 温度、密度、化学種濃度は  $x$  のみの関数であるとする。
- 4) 混合気は理想気体の状態方程式に従う。
- 5) 粘性散逸、重力の影響は無視しうる。

$x$  方向速度成分  $u$  が  $x$  のみに依存し、 $y$  方向速度成分  $v$  が  $y$  に対しリニアに変化する流れは、以下の流れ関数  $\psi$  を用いて記述できる。

$$\psi_{(x,y)} = yF_{(x)} \quad (4.3.2-1)$$

式(4.3.2-1)より、質量保存式

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (4.3.2-1)$$

は自動的に満たされ、各速度成分は以下ようになる。

$$u = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{F_{(x)}}{\rho} \quad (4.3.2-3)$$

$$v = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{y}{\rho} \frac{dF_{(x)}}{dx} \quad (4.3.2-4)$$

$x$  及び  $y$  方向の運動量保存式

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -p + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \mu \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right] \quad (4.3.2-5)$$

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( -p + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right] \quad (4.3.2-6)$$

に式(4.3.2-3)及び(4.3.2-4)を代入し、以下の式を得る。

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -F_{(x)} \frac{d}{dx} \left( \frac{F_{(x)}}{\rho} \right) - \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{\rho} \frac{dF_{(x)}}{dx} \right) + 2 \frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{F_{(x)}}{\rho} \right) \right] \quad (4.3.2-7)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{d}{dx} \left( \frac{F_{(x)}}{\rho} \frac{dF_{(x)}}{dx} \right) - \frac{2}{\rho} \left( \frac{dF_{(x)}}{dx} \right)^2 - \frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{\rho} \frac{dF_{(x)}}{dx} \right) \right] \quad (4.3.2-8)$$

ここで式(4.3.2-7)及び(4.3.2-8)の右辺は  $x$  のみの関数であるから,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{y} \frac{\partial p}{\partial y} \right) = \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 0 \quad (4.3.2-9)$$

が成り立つ。ここで

$$H \equiv \frac{1}{y} \frac{\partial p}{\partial y} \quad (4.3.2-10)$$

と定義する。  $H$  は  $y$  方向圧力勾配を表す固有値となる。

$$G_{(x)} \equiv \frac{dF_{(x)}}{dx} \quad (4.3.2-11)$$

と定義すると、解くべき方程式は以下ようになる。

$$\text{質量保存式: } \frac{dF_{(x)}}{dx} - G_{(x)} = 0 \quad (4.3.2-12)$$

$$\text{運動量保存式: } \frac{d}{dx} \left[ \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{G_{(x)}}{\rho} \right) \right] - \frac{d}{dx} \left( \frac{F_{(x)} G_{(x)}}{\rho} \right) + \frac{2}{\rho} G_{(x)}^2 + H = 0 \quad (4.3.2-13)$$

$$\text{エネルギー保存式: } F_{(x)} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{c_p} \sum_k c_{pk} Y_k V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_k h_k \dot{\omega}_k - \dot{q}_r = 0 \quad (4.3.2-14)$$

$$\text{化学種保存式: } F_{(x)} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k=1, \dots, K) \quad (4.3.2-15)$$

$$\text{状態方程式: } p = \left( \sum_k \frac{Y_k}{W_k} \right) \rho R T \quad (4.3.2-16)$$

ここで  $c_p$  は定圧比熱,  $\lambda$  は熱伝導率,  $Y_k$ ,  $V_k$ ,  $h_k$ ,  $\dot{\omega}_k$ ,  $W_k$  はそれぞれ  $k$  番目の化学種の質量分率, 拡散速度, 比エンタルピ, 化学反応によるモル生成率, モル質量,  $\dot{q}_r$  は輻射熱損失である。拡散速度  $V_k$  は以下の式により与えられる。

$$V_k = \frac{1}{X_k W} \sum_{j=1}^K W_j D_{k,j} \frac{dX_j}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (4.3.2-17)$$

ここで  $X_k$ ,  $D_{k,j}$ ,  $D_k^T$  は  $k$  番目の化学種のモル分率, 2 成分系拡散係数, 熱拡散係数で

ある。

#### 4.3.3 輻射モデル

実験室レベルの比較的寸法の小さな火炎の構造に与える輻射熱損失の影響の解析においては、光学的厚さが十分小さく燃焼ガスからの熱輻射は再吸収されないと仮定し、計算を簡略化した研究例が頻繁に報告されている<sup>7,8</sup>。本研究ではこの仮定を用い、輻射熱損失 $\dot{q}_r$ を以下の式により求めている。

$$\dot{q}_r = -4\sigma K_p (T^4 - T_\infty^4) \quad (4.3.3-1)$$

ここで $\sigma$ はシュテファン-ボルツマン定数( $5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ )、 $T$ 及び $T_\infty$ はそれぞれ燃焼ガスの局所温度及び周囲温度である。 $K_p$ は Planck 平均吸収係数である。本研究では輻射熱損失に寄与する化学種は  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  のみとし、 $K_p$ を以下の式により求めた。

$$K_p = P_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.3.3-2)$$

ここで $P_i$ 及び $K_i$ は化学種 $i$ の分圧及び Planck 平均吸収係数である。 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ の Planck 平均吸収係数には Abu-Romia 及び Tien らによる値<sup>9</sup>を温度の多項式で近似したもの<sup>7</sup>(表 4.3.3-1)を用いた。

表(4.3.3-1)  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  の Planck 平均吸収係数  $K_i$  ( $\text{atm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

$$K_i = \sum_{j=0}^5 A_{ij} T^j \quad (i=1:\text{CO}_2, \quad i=2:\text{H}_2\text{O})$$

| $\text{CO}_2$                         | $\text{H}_2\text{O}$                  |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $A_{1,0} = 32.44420$                  | $A_{2,0} = 68.69480$                  |
| $A_{1,1} = 7.537513 \times 10^{-2}$   | $A_{2,1} = -1.523490 \times 10^{-1}$  |
| $A_{1,2} = -1.535140 \times 10^{-4}$  | $A_{2,2} = 1.417848 \times 10^{-4}$   |
| $A_{1,3} = 9.487940 \times 10^{-8}$   | $A_{2,3} = -6.620996 \times 10^{-8}$  |
| $A_{1,4} = -2.509259 \times 10^{-11}$ | $A_{2,4} = 1.524150 \times 10^{-11}$  |
| $A_{1,5} = 2.447995 \times 10^{-15}$  | $A_{2,5} = -1.373456 \times 10^{-15}$ |

注) 文献<sup>7</sup>に掲載されている  $A_{2,5}$  の値は符号が誤っているものと思われる。

#### 4.3.4 化学反応モデル及び化学・輸送物性値

化学反応モデルには、天然ガスの着火及び火炎構造の化学反応モデルとして広く用

いられている GRI-Mech 3.0<sup>10</sup>を用いた(付録参照)。このモデルは 53 化学種, 325 素反応から成り, 反応速度は 77 件の各種の実験データに対して最適化されている。

化学反応速度及び化学物性値(比熱, 比エンタルピ)及び輸送物性値(粘度, 熱伝導率, 拡散係数)は, GRI-Mech 3.0 に添付されているデータを用いて CHEMKIN<sup>11</sup>及び TRANSPORT<sup>12</sup>サブルーチンライブラリにより計算される。

#### 4.3.5 境界条件

境界条件としては, 図(4.3.1-1)に示す計算領域において  $x=0$  及び  $L$  における燃料-空気予混合気の  $x$  軸方向流速( $F_{(0)}$ 及び  $F_{(L)}$ ),  $x$  軸方向速度勾配( $G_{(0)}$ 及び  $G_{(L)}$ ), 温度, 組成を与える必要がある。

まず第 2 章 2.3.3 節に示した対向流バーナーの燃焼室形状を参考に,

- ・ 計算領域長  $L=75\text{mm}$
- ・  $x=0$  及び  $L$  における  $x$  軸方向流速は実験条件と同一
- ・  $x=0$  及び  $L$  における  $x$  軸方向速度勾配は 0

として計算を試みた。しかし幅 60mm の燃焼室内壁の影響を考慮できない本研究の解析法では, 既燃ガスの  $y$  方向流速が実際よりも大きくなるとともに, 燃焼室下方からの予混合気一様流の  $x$  軸方向流速が計算領域全域に渡って低下してしまい, 計算により求められる流れ場及び火炎構造は実際と大きく異なってしまった。

そこで本研究では,

- ・ 計算領域長  $L=10\text{mm}$
- ・  $x=0$  における  $x$  軸方向速度勾配は 0
- ・  $x=L$  における  $x$  軸方向速度勾配は実験条件から求められる淀み速度勾配  $2V/R$  に等しい( $V$  は燃焼室入口での予混合気一様流速,  $R$  は多孔質円筒半径)
- ・  $x=0$  及び  $x=L$  における  $x$  軸方向流速は, 数値解析で求められる 2 つの火炎面の位置及び間隔(温度勾配最大位置を火炎面とする)が, 実験で直接写真により測定された火炎面間隔と等しくなる流速

として計算を行った。淀み速度勾配  $2V/R$  は辻らによる多孔質円筒対向流バーナーを用いた過去の実験研究で一貫して用いられているパラメータであり, 粒子追跡法で測定された速度分布から求められる火炎近傍の  $x$  軸方向速度勾配(火炎伸張率)と概ね一

致することが示されている<sup>13</sup>.

#### 4.3.6 計算方法

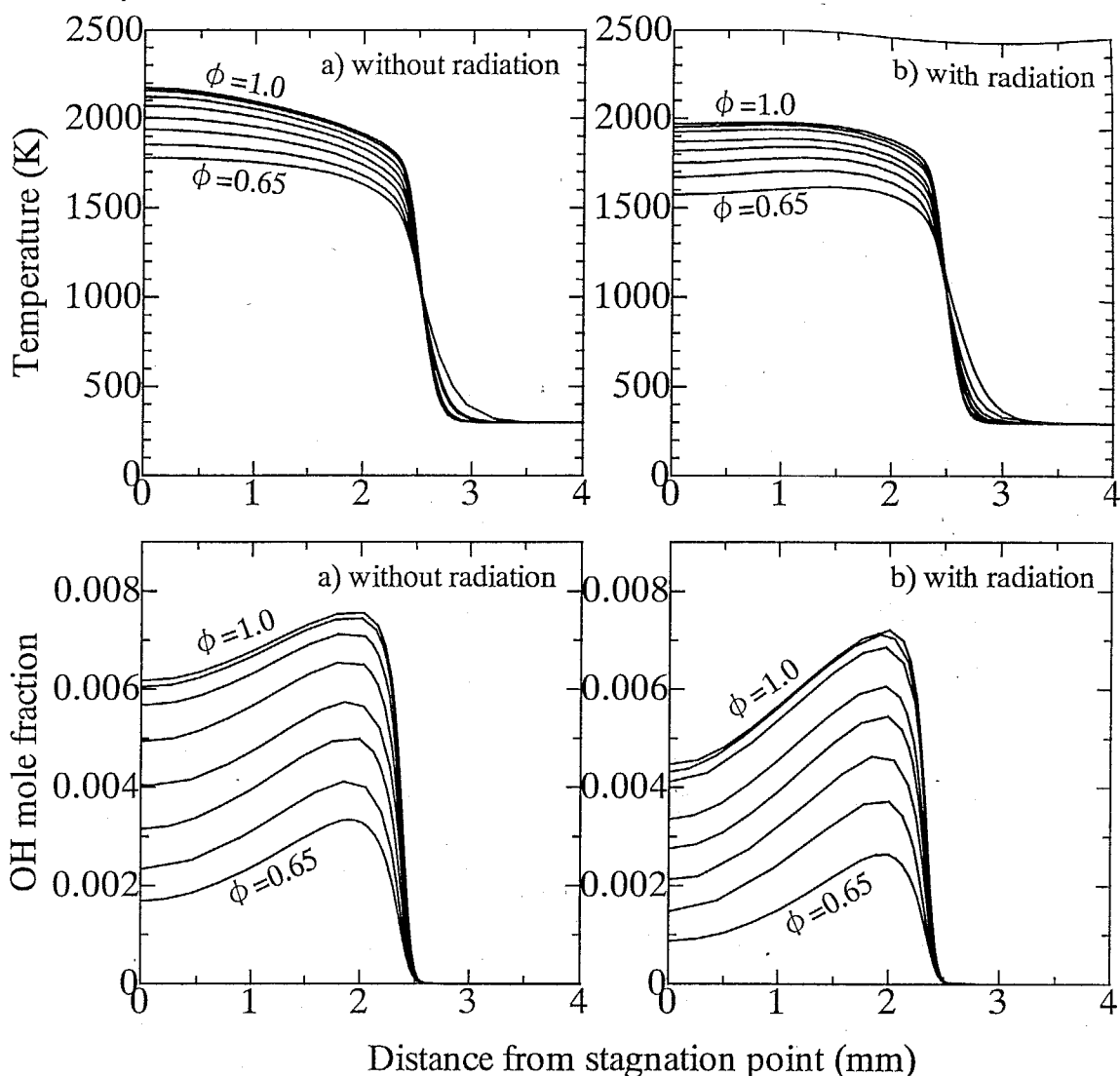
計算には対向流火炎計算コード OPPDIF<sup>14</sup>及び境界値ソルバーTWOPT<sup>15</sup>を用いた. 式(4.3.2-12)～(4.3.2-15)を, エネルギー及び化学種保存式中の拡散項については中心差分, その他については風上差分により差分化し, 上述の境界条件を用いて  $F_{(x)}$ ,  $G_{(x)}$ ,  $H$ ,  $T$ ,  $Y_k$  について数値計算により解を求める. 計算にはニュートン法と時間積分が組み合わせて用いられる. 格子点は計算開始時に等間隔で与えたものに対し, 新たな格子点が計算の進行に従い解の勾配及び曲率の大きな領域に加えられる.

#### 4.3.7 数値解析結果と測定結果の比較

本節では第3章3.2節で示した異なる当量比におけるプロパン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の OH 濃度測定結果, 及び3.3節で示した当量比 0.85 のメタン-空気火炎間の燃焼ガス中の温度及び OH 濃度分布測定結果と, 数値解析結果との比較を行う.

まずプロパン-空気火炎での結果についてであるが, 現在, プロパン-空気燃焼の化学反応モデルはまだ十分に信頼性が検証されたものが発表されていない. 今回計算に用いた化学反応モデルである GRI-Mech3.0 にはプロパンの燃焼で重要となる素反応の多くも含まれているが, この反応モデルを用いて計算されるプロパン-空気予混合燃焼の火炎伝播速度は実験で得られる値に比べ 30%程度大きな値となる. 計算により求められる OH 濃度も信頼性が十分であるとは考えにくく, 以下に示す測定値と計算値の比較にあたってこの点に留意する必要がある.

まず異なる当量比におけるプロパン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の OH 濃度及び温度の数値解析結果を図(4.3.7-1)に示す.

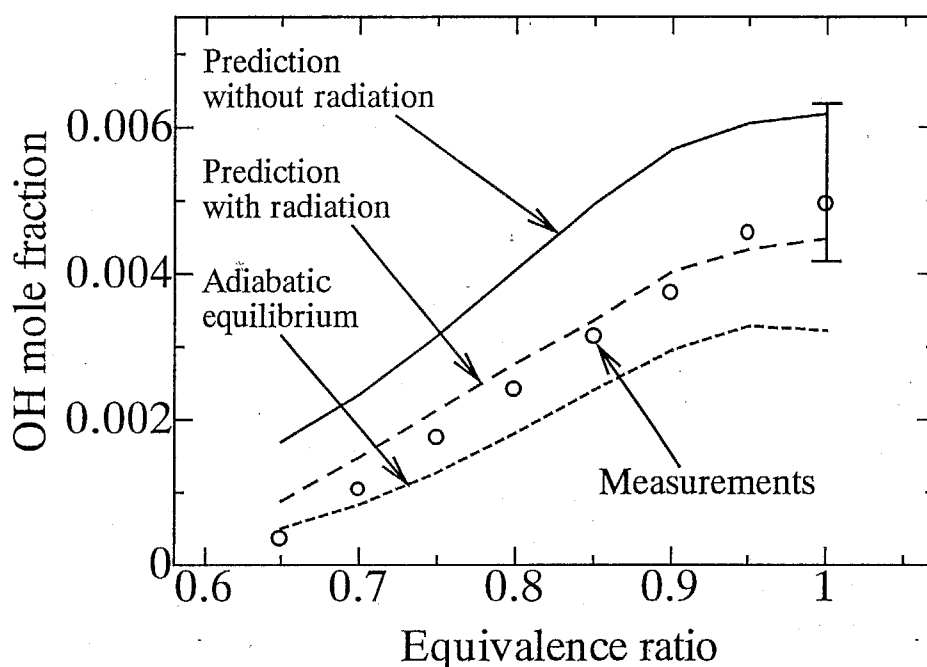


図(4.3.7-1) 異なる当量比(0.65~1.0)におけるプロパン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度(上図)及び OH 濃度(下図)の数値解析結果 ((a)は輻射熱損失を考慮しない場合, (b)は輻射熱損失を考慮した場合)

図(4.3.7-1)中, (a)は輻射熱損失を考慮しない場合, (b)は輻射熱損失を考慮した場合の解析結果である。温度, OH 濃度とも輻射熱損失を考慮した場合のほうが小さくなっており, 特に OH 濃度にその影響が顕著に現れている。しかし光学的厚さが小さく熱輻射が再吸収されないと仮定している本計算の輻射モデルは, 輻射熱損失の効果を過大に評価することが指摘されており<sup>16</sup>, 実際の輻射熱損失の効果は両者の間に位置すると考えられる。

図(4.3.7-2)に, 図(4.3.7-1)で示した OH 濃度の淀み点における解析値と, 第3章 3.2

節で求めた OH 濃度測定値を示す。参考のため、当量比から求められる OH 濃度の断熱化学平衡計算値を合わせて示してある。エラーバーは第 3 章 3.4 節での考察を踏まえて求めた本測定における OH 濃度測定最大誤差である。



図(4.3.7-2) 異なる当量比でのプロパン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の淀み点における OH 濃度の数値解析結果(実線及び破線), 吸収分光法による測定値(白丸), 及び断熱化学平衡計算値(点線)の比較

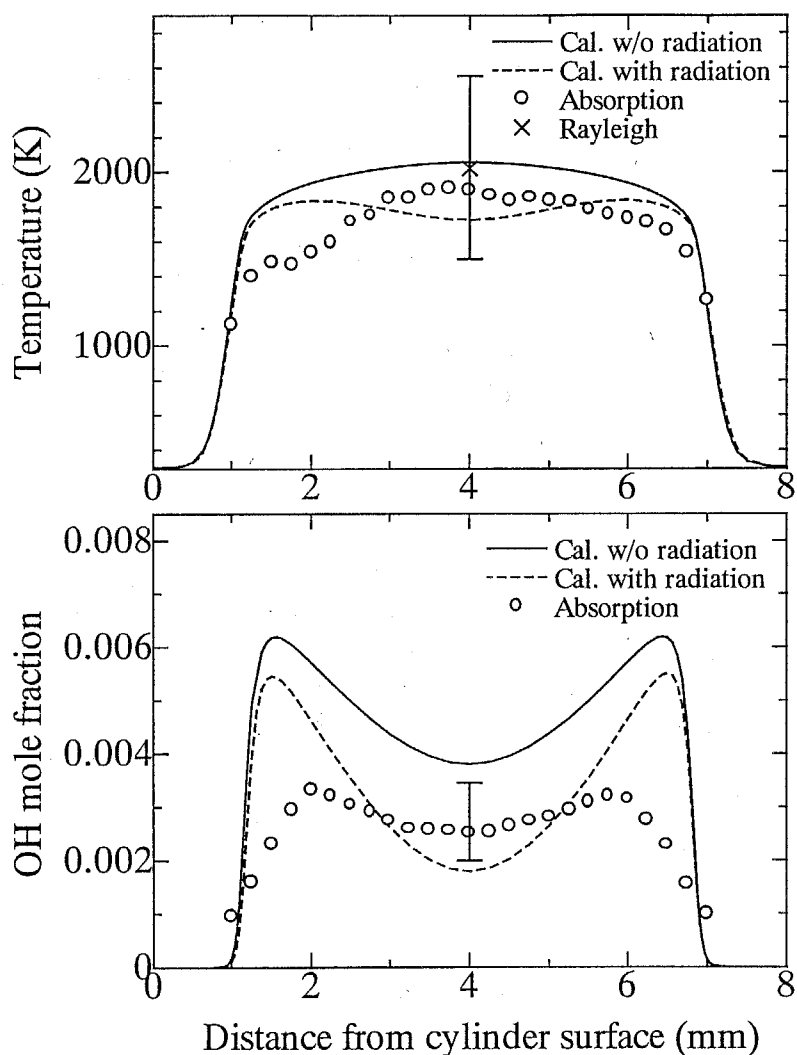
図(4.3.7-2)から、実線及び破線で示される数値解析結果は、点線で示される断熱化学平衡計算値より数 10%から 2 倍以上大きな値を示しており、火炎面近くでの OH 濃度の非平衡状態の影響が淀み点近傍にも及んでいることが分かる。

当量比に対する OH 濃度測定値の定性的傾向は数値解析結果と良く一致している。また、量論比における数値解析結果と測定値の差は、第 3 章 3.4 節で求めた測定値の誤差の範囲内に留まっている。

しかしながら、実際の輻射の影響が実線と破線の間位置することを踏まえると、当量比の低い条件での測定値は解析結果より小さな値を示していることが分かる。この理由の一つとしては、低当量比条件で影響が大きくなる高温水蒸気吸収線の妨害により、OH 濃度測定値を低下させる一定の傾向を持つ 2f フィッティング誤差を生じたことが考えられる。

次にメタン-空気火炎での数値解析結果と測定値を比較する。今回計算に用いた化学反応モデル GRI-Mech3.0 は 4.3.4 節でも述べたようにメタンを主成分とする天然ガス着火及び火炎構造の化学反応モデルとして広く用いられており、反応速度は 77 件の各種の検証用実験データに対して最適化されている。この検証用実験データには燃焼ガス中の OH 濃度は直接は含まれていないが、解析結果の信頼性は前述のプロパン-空気燃焼の場合に比べて高いと考えられる。

図(4.3.7-3)に、当量比 0.85 のメタン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の OH 濃度分布及び温度分布の数値解析結果と吸収分光法による測定値を示す。

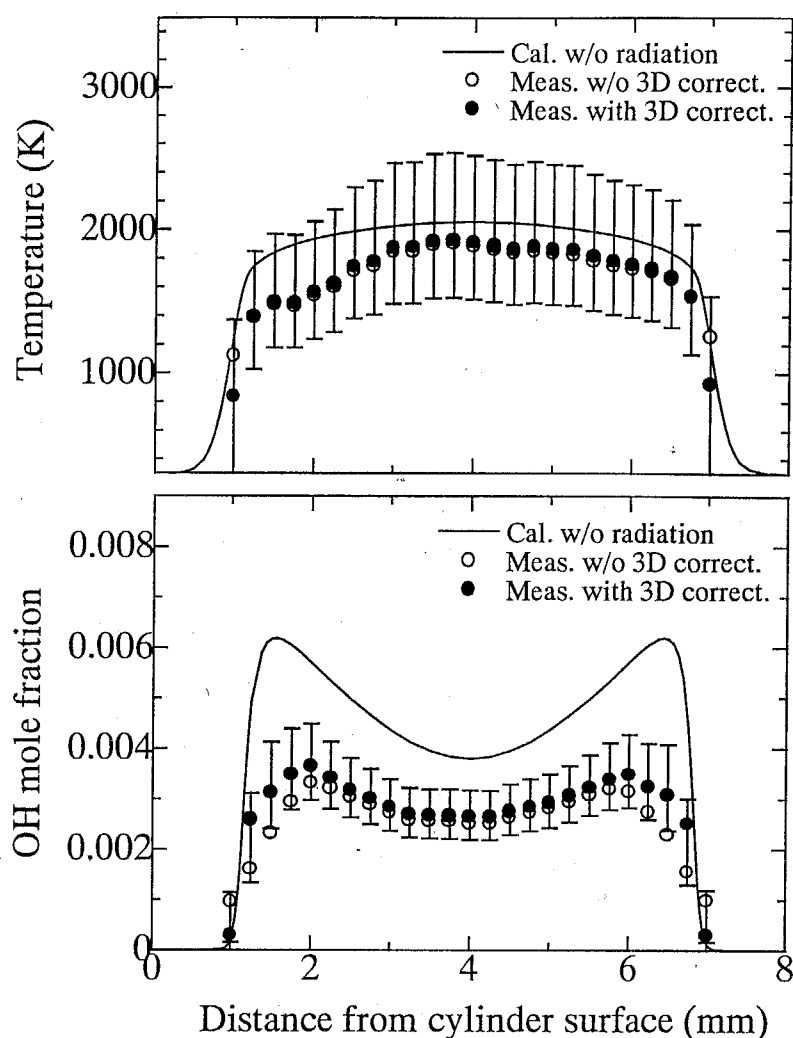


図(4.3.7-3) 当量比 0.85 のメタン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度分布(上図)及び OH 濃度分布(下図)の数値解析結果(実線及び破線)と吸収分光法による測定値(白丸)の比較

図(4.3.7-3)中、実線は輻射熱損失を考慮しない場合、波線は輻射熱損失を考慮した場合の解析結果である。プロパン-空気火炎の場合と同様に、温度、OH 濃度とも輻射熱損失を考慮した場合のほうが小さくなっているが、実際の輻射熱損失の効果は実線と破線の間に位置すると考えられる。図(4.3.7-3)上図中に×印で示したレーリ-散乱法による測定温度は確かに実線と破線の間に位置しているが、実線のほうにより近く、解析結果が輻射熱損失を過大に見積もっていることを裏付けている。

温度の定性的傾向について見てみると、輻射を考慮しない場合の解析結果(実線)と測定値では、いずれも温度は火炎面近傍で急激に上昇したのち、淀み点に向かってただらかに上昇している。これに対し輻射を考慮した解析結果(破線)は淀み点で温度が下がっており、異なる傾向を示している。また、OH 濃度の定性的傾向について見てみると、輻射を考慮しない場合の解析結果(実線)と測定値では、いずれも OH 濃度が火炎面近傍でピークを示し淀み点に向かって下がる傾向が比較的緩やかであるのに対し、輻射を考慮した解析結果(破線)は火炎面近傍と淀み点での OH 濃度の落差が非常に大きく、異なる傾向を示していることが分かる。以上の内容から、温度、OH 濃度とも、測定値の定性的傾向は輻射熱損失を考慮しない場合の解析結果(実線)に近いと言える。

OH 濃度の分布形状を、輻射を考慮しない場合の解析結果(実線)と測定値との間でさらに比較してみると、解析結果では火炎面近傍で OH 濃度が急激に上昇しているのに対し、測定値では比較的ゆるやかに上昇していることが分かる。また、OH 濃度ピーク位置が解析結果では横軸で 1.5mm 及び 6.5mm 付近に位置しているのに対し、測定値では 2mm 及び 6mm 付近と若干下流側にシフトしていることが分かる。これは第 3 章 3.4.4 節で述べたように、2 次元を仮定している火炎面形状の歪みの影響や、レーザービームの形状及び屈折の影響により、OH 濃度測定値が平均化されて鈍り、測定誤差が生じたものと考えられる。そこで次に、これらの要因による誤差を補正するため、第 3 章図(3.4.4-3)の相対誤差予測値を火炎面形状等による測定誤差の補正関数として用い、第 4 章図(4.3.7-3)から温度分布及び OH 濃度分布を再度求め、測定値と輻射熱損失を考慮しない場合の解析結果(実線)を比較した。結果を図(4.3.7-4)に示す。



図(4.3.7-4) 火炎面形状等による測定誤差の補正を施した温度分布及びOH濃度分布測定値(白丸が補正前, 黒丸が補正後)と輻射熱損失を考慮しない場合の数値解析結果の比較

図(4.3.7-4)中のエラーバーは第3章3.4節で検討した誤差要因と火炎面形状等による誤差要因を考慮した最大測定誤差(Goldman らによる OH の吸収線強度理論計算値の誤差を除く)を測定領域全域で求めたものである。図(4.3.7-4)上図の温度分布では、火炎面での測定値が若干低下している以外に補正前後で大きな変化は見られない。下図のOH濃度分布では、火炎面形状等による測定誤差を補正した図中の黒丸は、補正前の白丸よりもピーク値が大きくなると共に上流側へシフトし、実線で示される数値解析結果により近い定性的傾向を示している。

以上の比較結果から、当量比を変化させた場合のプロパン-空気火炎の比較結果、及びメタン-空気火炎間での異なる位置での比較結果のいずれにおいても、温度及び

OH 濃度とも、実際の値より低くなる傾向を示していることが分かる。これらの傾向と第3章3.4節での誤差要因に関する考察内容を踏まえると、温度及び OH 濃度測定誤差の主な要因としては、特定の高温水蒸気妨害吸収線の影響により温度測定値及び OH 濃度測定値を低下させる一定の傾向を持つ 2f フィッティング誤差が生じていること、及び線強度の理論計算値が温度測定値を低下させる方向の誤差を含んでいることが考えられる。

#### 4.4 まとめ

本章で得られた結果を以下に列挙する。

- 1) プロパン-空気及びメタン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の淀み点において、レーリー散乱法と吸収分光法による測定温度を比較した。レーリー散乱法による温度測定値は断熱化学平衡温度に近い値を示し、吸収分光法による温度測定値はこれよりも最大で 300K 程度低い値を示した。
- 2) 当量比 0.65~1.0 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の淀み点における OH 濃度測定値と数値解析結果を比較した。当量比に対する OH 濃度測定値の定性的傾向は数値解析結果と概ね一致した。解析結果と測定値の差は測定誤差の範囲内に留まったが、低当量比における測定値は解析結果より小さな値を示した。
- 3) 当量比 0.85 のメタン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度分布及び OH 濃度分布の測定値と数値解析結果を比較した。本研究で用いた輻射モデルは輻射熱損失を過大評価するため、測定値は輻射熱損失を考慮しない場合の解析結果に近い定性的傾向を示した。
- 4) 当量比 0.85 のメタン-空気対向流双火炎間の火炎面近傍の OH 濃度の分布形状は、解析結果よりも測定値のほうがなだらかな形状を示し、OH 濃度ピーク位置は解析結果よりも測定値のほうが若干下流側にシフトした。この測定結果に火炎面形状の歪み等の影響に対する補正を施すことにより、OH 濃度分布形状は解析結果により近い傾向を示した。

5) いずれの比較結果においても吸収分光法による測定値が小さくなるという傾向から、温度及び OH 濃度測定誤差の主な要因として、特定の高温水蒸気妨害吸収線の影響により温度測定値及び OH 濃度測定値を低下させる一定の傾向を持つ 2f フィッティング誤差が生じていること、及び線強度理論計算値が温度及び OH 濃度測定値を低下させる方向の誤差を含んでいることが考えられる。

#### 参考文献

<sup>1</sup> K.Müller-Dethlefs, F.J.Weinberg, "Burning velocity measurement based on laser Rayleigh scattering," Seventeenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 985-992 (1979)

<sup>2</sup> R.W.Dibble, R.E.Hollenbach, "Laser Rayleigh thermometry in turbulent flames," Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1489-1499 (1981)

<sup>3</sup> S.Rajan, J.R.Smith, G.D.Rambach, "Internal structure of a turbulent premixed flame using Rayleigh scattering," Combust. Flame 57, 95-107 (1984)

<sup>4</sup> D.C.Fourquette, R.M.Zurn, M.B.Long, "Two-dimensional Rayleigh thermometry in a turbulent nonpremixed methane-hydrogen flame," Combust. Sci. and Tech. 44, 307-317 (1986)

<sup>5</sup> 熱流体の新しい計測法, 日本機械学会編, 養賢堂, p.41 (1998)

<sup>6</sup> R.J.Kee, J.A.Miller, G.H.Evans, G.Dixon-Lewis, "A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames," Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1479-1494 (1988)

<sup>7</sup> Y.Ju, H.Guo, K.Maruta, F.Liu, "On the extinction limit and flammability limit of non-adiabatic stretchd methane-air premixed flames," J. Fluid Mech. 342, 315-334 (1997)

<sup>8</sup> M.Sibulkin, A.Frendi, "Prediction of flammability limit of an unconfined premixed gas in the absence of gravity," Combust. Flame 82, 334-345 (1990)

<sup>9</sup> M.M.Abu-Romia, C.L.Tien, "Appropriate mean absorption coefficients for infrared radiation of gases," J. Heat Transfer 89, 321-327 (1967)

<sup>10</sup> G.P.Smith, D.M.Golden, M.Frenklach, N.W.Moriarty, B.Eiteneer, M.Goldenberg, C.T.Bowman, R.K.Hanson, S.Song, W.C.Gardiner Jr, V.Lissianski, Z.Qin, GRI-Mech 3.0, [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

<sup>11</sup> R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller, M.E.Coltrin, J.F.Grcar, E.Meeks, H.K.Moffat, A.E.Lutz, G.Dixon-Lewis, M.D.Smooke, J.Warnatz, G.H.Evans, R.S.Larson, R.E.Mitchell, L.R.Petzold,

W.C.Reynolds, M.Caracotsios, W.E.Stewart, P.Glarborg, CHEMKIN-III: A software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics, Chemkin Collection, Release 3.5, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (1999)

<sup>12</sup> R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller, M.E.Coltrin, J.F.Grcar, E.Meeks, H.K.Moffat, A.E.Lutz, G.Dixon-Lewis, M.D.Smooke, J.Warnatz, G.H.Evans, R.S.Larson, R.E.Mitchell, L.R.Petzold, W.C.Reynolds, M.Caracotsios, W.E.Stewart, P.Glarborg, TRANSPORT: A software package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties, Chemkin Collection, Release 3.5, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (1999)

<sup>13</sup> H.Tsuji, I.Yamaoka, "Structure analysis of counterflow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder," Thirteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 723-731 (1971)

<sup>14</sup> R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller, M.E.Coltrin, J.F.Grcar, E.Meeks, H.K.Moffat, A.E.Lutz, G.Dixon-Lewis, M.D.Smooke, J.Warnatz, G.H.Evans, R.S.Larson, R.E.Mitchell, L.R.Petzold, W.C.Reynolds, M.Caracotsios, W.E.Stewart, P.Glarborg, OPPDIF: A program for computing opposed-flow diffusion flames, Chemkin Collection, Release 3.5, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (1999)

<sup>15</sup> J.F.Grcar, "The Twopnt program for boundary value problems," Sandia National Laboratory Report SAND91-8230 (1991)

<sup>16</sup> T.Daguse, T.Croonengroek, J.C.Rolon, N.Darabiha, A.Soufiani, "Study of radiative effects on laminar counterflow  $H_2/O_2/N_2$  diffusion flames," Combust. Flame 106, 271-287 (1996)

## 第5章 結 論

### 5.1 各章結論の総括

以下に第2章～第4章で得られた結論を総括する。

第2章「半導体レーザー吸収分光法」では、半導体レーザーの動作パラメータの検定、OH濃度及び温度の測定に用いる波長域の選択、OH吸収線の同定及び選択を行った。以下にその内容を要約する。

- 1) 2f スペクトルの測定波形と理論波形の最小2乗フィッティングによる化学種濃度測定の方法を示し、理論波形の計算に必要なレーザー動作パラメータを、本研究で用いた分布帰還形及び外部共振形半導体レーザーの双方について検定した。
- 2) 分布帰還形半導体レーザーの動作パラメータの検定において、波長掃引時の平均波長、波長変調深さ、光出力変調と波長変調の位相遅れ(AM-FMシフト)が、エタロン透過光信号の解析により測定できることを示した。また本研究でのレーザー動作条件における波長掃引中に、波長変調深さは最大値の約29%、AM-FMシフトは約60°変動することを明らかにした。
- 3) 2次元多孔質円筒対向流バーナーを新たに製作し、プロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガスの2f吸収スペクトルを、1.5  $\mu\text{m}$  帯半導体レーザーを光源とする波長変調吸収分光法により測定した。
- 4) スペクトルのピーク波長の測定、及び異なる当量比での燃焼ガスのスペクトルの比較により、スペクトルに含まれる2本1組の吸収線を、OHの $\Pi_{3/2}$  P11.5 ( $v',v''$ )=(2,0)及び $\Pi_{3/2}$  P5.5 ( $v',v''$ )=(3,1)振動回転遷移の $\Lambda$ -ダブリングによる吸収線と同定した。
- 5) 燃焼ガスと加熱水蒸気のスペクトル測定値とを比較することにより、OH吸収線に対する高温水蒸気吸収線の妨害の影響を調べ、妨害の影響の小さいOHの $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線 ( $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )、及び $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線 ( $\nu_0=6434.61$

cm<sup>-1</sup>)の2本を、OH濃度及び温度測定用として選択した。

第3章「燃焼ガス中のOH濃度及び温度の計測」では、第2章で同定・選択したOH吸収線を用いた半導体レーザー吸収分光法により、燃焼ガス中でのOH濃度及び温度を同時非接触定量測定した。以下にその内容を要約する。

1) 燃焼ガス中のOHの $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線(中心波数 $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )の2fスペクトル測定波形と理論波形の最小2乗フィッティングにより、当量比0.65~1.0のプロパン-空気予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の淀み点近傍におけるOH濃度を非接触定量測定した。燃焼ガス温度は予混合気の当量比から求まる既燃ガスの断熱化学平衡温度を仮定した。測定されたOH濃度の当量比に対する変化の傾向は、OH濃度の断熱化学平衡計算値の当量比に対する傾向と概ね一致した。

2) メタン-空気(当量比0.85)及びプロパン-空気(当量比0.8及び0.9)予混合対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度分布及びOH濃度分布を、OHの $\Pi_{3/2}$  P11.5e ( $v',v''$ )=(2,0)吸収線(中心波数 $\nu_0=6421.35\text{cm}^{-1}$ )及び $\Pi_{3/2}$  P5.5f ( $v',v''$ )=(3,1)吸収線(中心波数 $\nu_0=6434.61\text{cm}^{-1}$ )の2fスペクトル測定波形と理論波形の最小2乗フィッティングにより同時非接触定量測定した。燃焼ガス温度は2本の吸収線の線強度比から求めた。

3) 対向流双火炎間の温度分布測定値は火炎面近傍で急激に上昇した後、淀み点に向かってなだらかに上昇するというもっともらしい定性的傾向を示した。淀み点における温度は当量比から求まる断熱化学平衡温度より100~300K程度低い値を示した。

4) 対向流双火炎間OH濃度分布測定値は非平衡状態を反映し、2つの火炎面よりやや下流で最大値を示し、淀み点に向かってなだらかに下がるというもっともらしい定性的傾向を示した。淀み点でのOH濃度は断熱化学平衡計算で求められるOH濃度に近い値を示した。

5) 本研究での測定において、OH濃度検出限界を決める要因がOH吸収線に対する高温水蒸気の妨害の影響であることを示し、OH濃度検出限界としてOH/H<sub>2</sub>O相対濃

度 1 / 500 を得た。

6) OH 吸収線による吸収を定量化するためのマルチラインフィッティングを行う過程で、現段階での HITEMP データベースの高温水蒸気吸収線波数位置の記載データが不正確であることを明らかにし、マルチラインフィッティングで考慮すべき高温水蒸気吸収線の位置及び線幅は、測定されるスペクトルから類推する必要があることを示した。

7) 温度及び OH 濃度の測定誤差について詳細に検討し、本測定における主な誤差要因が OH 吸収線強度の理論計算値の誤差及び高温水蒸気吸収線の妨害の影響であること、また火炎面近傍においては2次元を仮定している火炎面形状の歪みの影響が顕著となることを示した。

第4章「OH 濃度及び温度の測定結果の検証」では、レーリー散乱法による測定温度との比較、詳細反応及び輻射熱損失を考慮した数値解析結果との比較により、半導体レーザー吸収分光法による燃焼ガス中の OH 濃度及び温度の測定結果の信頼性について検討した。以下にその内容を要約する。

1) プロパン-空気及びメタン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の淀み点において、レーリー散乱法と吸収分光法による測定温度を比較した。レーリー散乱法による温度測定値は断熱化学平衡温度に近い値を示し、吸収分光法による温度測定値はこれよりも最大で 300K 程度低い値を示した。

2) 当量比 0.65~1.0 のプロパン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の淀み点における OH 濃度測定値と数値解析結果を比較した。当量比に対する OH 濃度測定値の定性的傾向は数値解析結果と概ね一致した。解析結果と測定値の差は測定誤差の範囲内に留まったが、低当量比における測定値は解析結果より小さな値を示した。

3) 当量比 0.85 のメタン-空気対向流双火炎間の燃焼ガス中の温度分布及び OH 濃度分布の測定値と数値解析結果を比較した。本研究で用いた輻射モデルは輻射熱損失を過大評価するため、測定値は輻射熱損失を考慮しない場合の解析結果に近い定性的傾

向を示した。

4) 当量比 0.85 のメタン-空気対向流双火炎間の火炎面近傍の OH 濃度の分布形状は、解析結果よりも測定値のほうがなだらかな形状を示し、OH 濃度ピーク位置は解析結果よりも測定値のほうが若干下流側にシフトした。この測定結果に火炎面形状の歪み等の影響に対する補正を施すことにより、OH 濃度分布形状は解析結果により近い傾向を示した。

5) いずれの比較結果においても吸収分光法による測定値が小さくなるという傾向から、温度及び OH 濃度測定誤差の主な要因として、特定の高温水蒸気妨害吸収線の影響により温度測定値及び OH 濃度測定値を低下させる一定の傾向を持つ 2f フィッティング誤差が生じていること、及び線強度理論計算値が温度及び OH 濃度測定値を低下させる方向の誤差を含んでいることが考えられる。

## 5.2 半導体レーザー吸収分光法の欠点・利点及び将来の発展性

本研究で着目している吸収分光法は Line-of-sight でしか計測ができず空間分解能が低いという欠点を持つ。この測定法本来の欠点は、光源となる半導体レーザーが小型・軽量・低価格であるということだけで補完できるものではない。光源装置の持つ工学的利便性と測定法としての実用性は同義ではない。火炎帯内の中間化学種に着目するのであればなおさら空間分解能が重要となる。

第3章3.4.4節で述べているように、本研究では、2次元を仮定している多孔質円筒対向流双火炎の火炎面形状の影響が測定精度に大きな影響を与えている。ここではまずこのような層流予混合火炎に代表される理想に近い測定場における吸収分光法の測定精度向上の対策について述べると共に、吸収分光法の長所、LIF法とのハイブリッド化による多次元計測及び空間分解能向上といった将来の発展性について考える。

まず吸収分光法の測定精度向上の対策であるが、層流予混合火炎に代表される理想に近い測定場における測定では、2種類の測定精度向上の対策が考えられる。

1つは測定対象であるバーナー火炎の改良である。本研究では断熱性及び2次元性に優れた、言わばできるだけ理想に近いOHサンプルガスセルに代わるものとして、多孔質円筒対向流双火炎バーナーを供試バーナーとして用いているが、さらに多孔質円筒製作時の銅粉充填密度の均一化や正方形断面流路内流速分布の均一化を図ることで、火炎の2次元性を向上できる可能性がある。また供試火炎として低圧平面火炎を用いれば、火炎帯の厚さが大きくなり相対的に空間分解能を向上できる。しかしこれらの対策は工学的にも実用性の高い測定法を開発するという本研究の趣旨には合致しない。

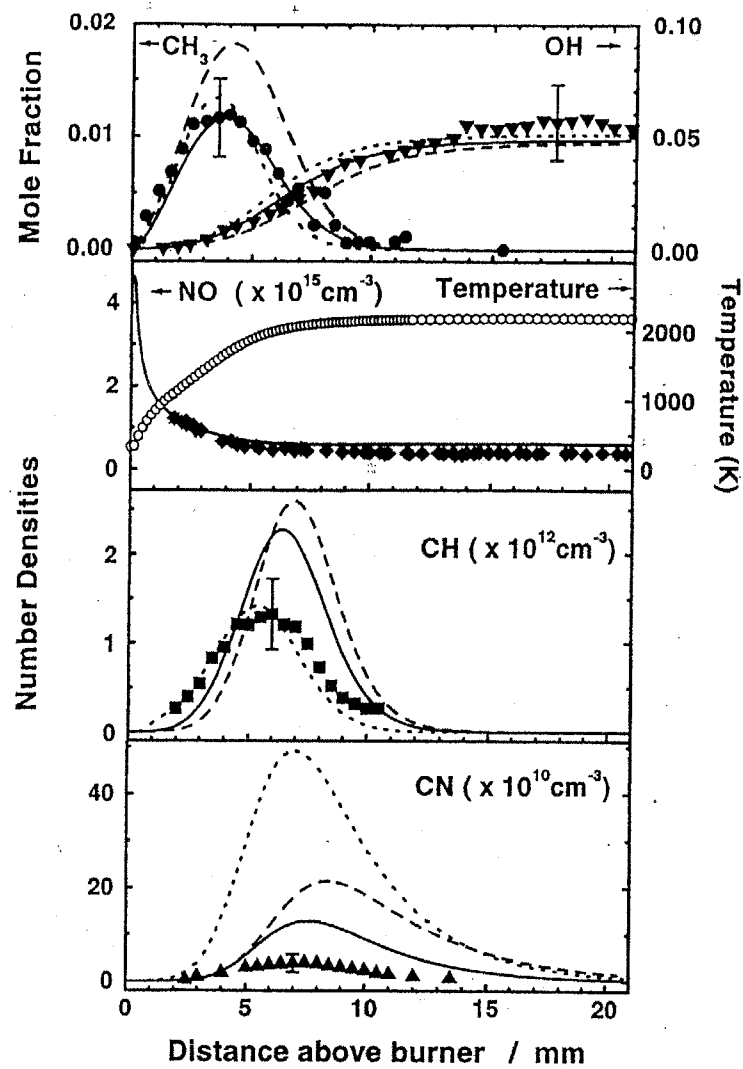
もう1つの対策は測定法の改良である。具体的には光学プローブの挿入や局所的なゼーマン変調(磁場を用いたソース変調)の応用による空間分解能の向上が考えられる。また測定データの解析において Line-of-sight 測定の誤差を精度良く補正する方法も考えられる。第3章3.4.4節の誤差解析では、火炎面形状等の影響を考慮する際に、温度及びOH濃度の2次元数値解析結果を用いたり、ビーム形状としてガウス分布を用いるなど、いくつかの仮定を設けている。これらについてさらに厳密に考慮すれば、より精度の高い濃度分布測定値を得られると考えられる。特に火炎面形状の影響、す

なわち吸収光路中での温度及び OH 濃度の分布に起因する測定誤差は、後述の LIF 法とのハイブリッド化による空間分解能向上により対策が可能であると考えられる。この方法は将来的に乱流火炎などにも適用できる可能性がある。

次に吸収分光法の長所について考える。LIF 法や自発光計測など、火炎内中間化学種濃度を測定可能な他の光学的測定法に比べ、吸収分光法が優れている点としては、半導体レーザーを光源とした場合に測定装置が小型・軽量・安価となる点以外に、定量性に優れた測定法であるという点が挙げられる。本質的に、吸収分光法は最も単純な光学過程に基づくものであり、LIF 法や自発光計測に比べ信頼性が高い。LIF 法や自発光計測は、場に存在する化学種濃度、温度、圧力等により信号強度(衝突失括速度)が影響を受けるため、定量的な計測が難しいという欠点が存在する。現在までに多くの定量化法が提案されているが、すべての場に適用できる方法はなく、今後、実機における燃焼機構解明、燃焼制御にこれらの測定法を応用していく上で、定量化が大きな課題となっている<sup>1</sup>。ここで LIF 法を例に取り、定量測定の精度について現状を見てみることにする。

図(5.2-1)に、現段階で最も高度な火炎内中間化学種の定量 LIF 計測を行っている研究グループの 1 つである J.Wolfrum らによる低圧火炎内中間化学種濃度の計測結果の例<sup>2</sup>を示す。

図(5.2-1)に示す測定では、OH 及び CH<sub>3</sub> 絶対濃度は直接吸収測定値で較正している。この場合、LIF 法の測定精度が吸収測定の精度を下回ることは明らかである。また CH 及び CN 絶対濃度は蛍光強度の理論計算値とレーリー散乱法による光学系検出効率較正值を基に算出している。これらの測定における絶対濃度測定誤差は 40%程度と見積もられている<sup>3</sup>。測定誤差要因の内訳を表(5.2-1)に示す。



図(5.2-1) 低圧(10Torr) $\text{CH}_4/\text{O}_2$ 火炎中の温度及び OH,  $\text{CH}_3$ , NO, CH, CN 絶対濃度測定値と詳細反応数値解析結果の比較 (実線: Wolfrum, 破線: GRI-Mech 2.11, 点線: Warnatz)<sup>2</sup>

表(5.2-1) 定量 LIF 測定誤差要因の内訳<sup>3</sup>

| 誤差要因                 | 相対誤差   |
|----------------------|--------|
| レーリー散乱校正             | 10~15% |
| レーザー線幅及び吸収線幅         | 5%     |
| 温度測定値                | 2%     |
| 吸収発光係数(理論計算値)        | 3~5%   |
| LIF 信号測定誤差           | ~10%   |
| 失括速度(理論計算値) (10Torr) | 5%     |

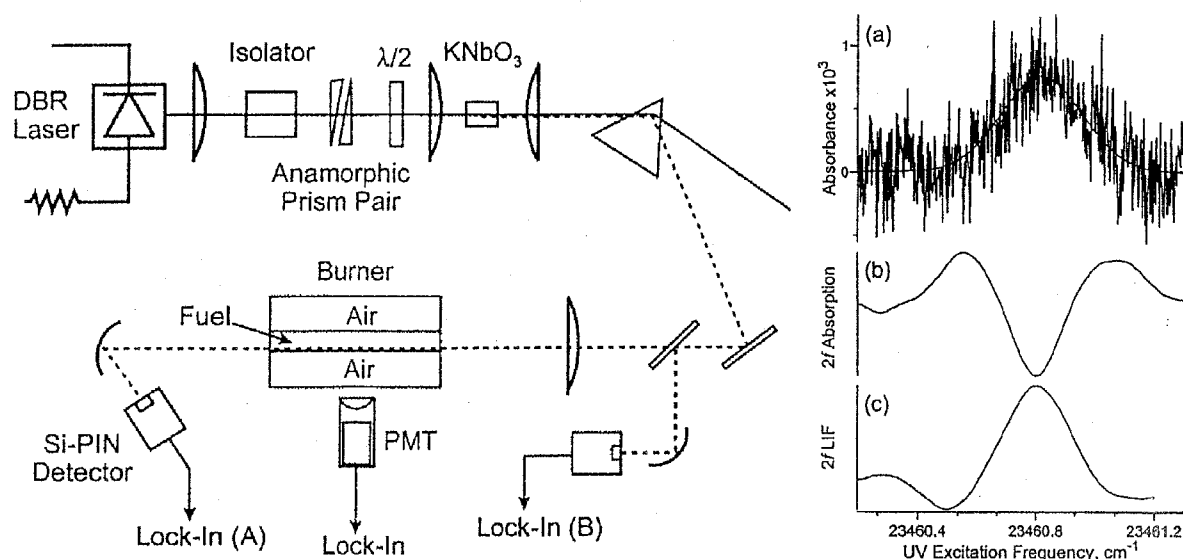
表(5.2-1)では吸収発光係数の誤差が3~5%となっているが、これは本研究で用いている Goldman らの近赤外域の OH 吸収線強度の理論計算誤差の見積値である 20%に比べて非常に小さな値となっている。もしこの吸収発光係数の信頼性がこの通りであったならば、これらの紫外域の電子遷移を用いた吸収分光法による濃度測定は非常に精度の高いものとなるはずである。逆にこれらの吸収発光係数の信頼性を見積に誤りがあるとすれば、上述の LIF 法による測定誤差は 40%よりもさらに大きくなると考えられる。さらに上表で、失括速度の理論計算値の誤差 5%は 10Torr の低圧条件での値であり、大気圧あるいはそれ以上の高圧では失括速度の見積誤差が大きくなり、LIF 法による測定の精度はさらに低下すると考えられる。

以上の内容を踏まえると、LIF 法による火炎内中間化学種濃度測定の定量的信頼性はまだまだ十分であるとは言えない。これは自発光計測についても同様である。

一方、本研究で着目した吸収分光法には、高温水蒸気吸収線の妨害や、火炎面形状等により測定誤差を生じるといった弱点があり、これらの要因による誤差の解析結果は第3章3.4節の通りである。しかし今後、水蒸気の妨害がより小さな、新たな波長域の選択(例えば本研究で着目した  $1.5\mu\text{m}$  帯でも水蒸気吸収線の密度が比較的低い  $6200\sim6300\text{cm}^{-1}$  付近や、紫外及び赤外域など)により測定精度が向上し、さらに後述の LIF 法とのハイブリッド化により空間分解能が向上すれば、火炎内中間化学種定量測定の信頼性の向上という点で、吸収分光法は大きく貢献できる可能性があると考えられる。

次に LIF 法とのハイブリッド化の実現可能性についてであるが、これについては最近論文が発表されている。図(5.2-2)は、Peterson 及び Oh らによる半導体レーザーベースの近紫外光源を用いた LIF・吸収分光ハイブリッド法による大気圧拡散火炎中の CH 計測(定性計測)の実験装置及び測定データ<sup>4</sup>である。ここでは出力 120mW の DBR 半導体レーザー(852nm)からの近赤外レーザー光を  $\text{KNbO}_3$  周波数変換結晶に入射し、倍波である 426nm の近紫外光(出力  $100\mu\text{W}$ )を発生させている。半導体レーザーの動作電流を変調することで波長変調を行い、CH の 2f 吸収スペクトル及び 2f LIF 信号を同時に測定している。測定感度に優れる 2f 検波の応用により、このようなわずかな入射レーザー光出力での火炎の LIF 計測が可能となっている。吸収測定には  $\text{CH A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi(0,0)\text{R}_2(8)$  吸収線 ( $\nu_0=23461\text{cm}^{-1}=426\text{nm}$ ) を用い、同時に光電子増倍管で波長

431nm(バンドパスフィルタ半値幅 1nm)での 2f LIF 信号を検出している。



図(5.2-2) LIF・吸収分光ハイブリッド法による大気圧拡散火炎中の CH 計測の実験装置(左図)及び測定データ(右図, 上から直接吸収, 2f 吸収, 2f LIF)<sup>4</sup>

Perterson らは論文で、アレイディテクタや画像計測装置の性能が向上すれば、本測定法による高空間分解能の火炎内中間化学種定量画像計測が可能になると述べている。

この測定法の将来的な発展性について考えてみると、まず光源として近年開発競争の激化している近紫外半導体レーザー(第 1 章 1.2 節参照)を用いることができれば、装置が大幅に簡略化されると共に紫外レーザー光の出力向上により測定感度が向上する。また光源が比較的安価な半導体レーザーであれば、複数のレーザー光源を同時に使用でき、変調周波数の多重化等により複数の中間化学種の同時定量画像計測も実現できる可能性がある。さらに半導体レーザーは連続発振光源であり、動作電流による MHz オーダーの高速波長変調も可能な光源であるため、将来的に画像計測装置の性能が向上すれば、2f 検波を用いた場合でも kHz オーダーの連続動画定量計測が実現できる可能性もある。このような優れた性能を有する燃焼診断ツールを小型・軽量・安価な半導体レーザーを用いて製作できれば、工学上貢献するところは大きい。

半導体レーザー吸収分光法により火炎内中間化学種の 1 つである OH の定量測定を試みている本研究は、このような測定法の発展の基礎を築くための第一歩であると位置づけられる。

最後に、光学的な火炎内中間化学種の測定法として、本研究で着目している半導体レーザー波長変調吸収分光法と、従来から使われている LIF 法及び自発光計測、さらに今後の発展が期待される半導体レーザー波長変調吸収分光・LIF ハイブリッド計測について、1) 計測装置や光学系といったハードウェア、2) 測定感度及び測定精度、3) 乱流火炎への適用性などの指標となる時間・空間分解能及び多次元計測等への適用性、以上3つの観点から、それぞれの計測法の比較を一覧表にしたものを表(5.2-2)に示す。本表が、燃焼解明や燃焼制御といった各種の具体的目的に対する、今後の読者の計測法選択の参考となれば幸いである。

表(5.2-2) 火災内中間化学種の光学的測定法の比較 (表中の装置仕様・数値等は過去の研究例での代表的なもの、\*\*印は将来的な予測を示したもの、\*\*\*印は現在研究段階にある測定例を参考に吸収発光係数理論計算の最大誤差を10%とした場合の概算値である。)

|                  |                                                         | 半導体レーザー波長変調吸収分光法                                                                                                                                                                                                                                               | レーザー誘起蛍光法 (LIF)                                                                                                                                                                     | 自発光計測 (Chemiluminescence)                                                                                                                       | 半導体レーザー波長変調<br>吸収分光・LIFハイブリッド計測                                                                                                                                                       |
|------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 計測装置・光学系         | レーザー光源<br>(出力、動作波長、スペクトル幅)                              | 可視～赤外半導体レーザー<br>( $<10\text{mW}$ , $600\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ , $<10^3\text{cm}^{-1}$ )<br>紫外半導体レーザー**<br>( $<10\text{mW}$ , $<450\text{nm}$ , $<10^3\text{cm}^{-1}$ )**                                                                                 | エキシマ励起／YAG 励起色素レーザー<br>( $<\text{数 MJ}/10^8\text{s}\cdot\text{pulse}$ , $200\sim 1500\text{nm}$ , $>10^2\text{cm}^{-1}$ )                                                           | 光源不要                                                                                                                                            | 近赤外半導体レーザー周波数変換 <sup>1</sup><br>( $<0.1\text{mW}$ , $426\text{nm}$ , $<10^3\text{cm}^{-1}$ )<br>紫外半導体レーザー**<br>( $<10\text{mW}$ , $<450\text{nm}$ , $<10^3\text{cm}^{-1}$ )**         |
|                  | 検出器                                                     | フォトダイオード                                                                                                                                                                                                                                                       | 光電子増倍管<br>イメージンテンシファイア付 CCD カメラ                                                                                                                                                     | 光電子増倍管<br>CCD カメラ                                                                                                                               | フォトダイオード(吸収用)及び光電子増倍管(LIF用)                                                                                                                                                           |
|                  | 光学フィルタ                                                  | 検出波長選択用光学フィルタは不要(変調周波数多重化により1つの検出器で波長多重化が可能)<br>背景光除去用光学フィルタは多くの場合不要                                                                                                                                                                                           | 検出波長選択・背景光除去用光学フィルタが必要                                                                                                                                                              | 検出波長選択・背景光除去用光学フィルタが必要                                                                                                                          | 検出波長選択用光学フィルタは不要(波長の多重化が可能)(吸収)<br>検出波長選択・背景光除去用光学フィルタが必要(LIF)                                                                                                                        |
|                  | 燃焼器等の光学窓                                                | レーザー入射及び射出窓が必要                                                                                                                                                                                                                                                 | レーザー入射・射出窓及び蛍光検出用窓が必要                                                                                                                                                               | 自発光検出窓のみ必要                                                                                                                                      | レーザー入射・射出窓及び蛍光検出用窓が必要                                                                                                                                                                 |
|                  | 光ファイバーとの適合性                                             | レーザー入射用、透過光検出用とも使用可                                                                                                                                                                                                                                            | 蛍光検出用(単点計測)に使用可                                                                                                                                                                     | 自発光検出用(単点計測)に使用可能                                                                                                                               | レーザー入射用、透過光・蛍光(単点計測)検出用とも使用可                                                                                                                                                          |
|                  | 測定装置の小型軽量性                                              | レーザー光源・検出器とも半導体であり小型軽量で、携帯型計測器、センサーへの応用の可能性有**                                                                                                                                                                                                                 | レーザー光源が大型で移動が困難                                                                                                                                                                     | 光源は不要、検出器は小型軽量であり、携帯型計測器への応用の可能性有**<br>半導体検出素子の開発によりセンサーへの応用の可能性有** <sup>2</sup>                                                                | レーザー光源は半導体であり、検出器と同様に小型軽量で、携帯型計測器への応用の可能性有**                                                                                                                                          |
|                  | 測定装置の価格                                                 | ¥1,800,000～ (Line-of-sight 計測)<br>(DFB 近赤外半導体レーザー、レーザーマウント、レーザー温度・電流コントローラ、フォトダイオード、ロックインアンプ)                                                                                                                                                                  | ¥25,000,000～ (画像計測)<br>(YAG 励起色素レーザー、イメージンテンシファイア付 CCD カメラ、光学フィルタ等)                                                                                                                 | ¥1,200,000～ (単点計測)<br>(集光光学系、光学フィルタ、光電子増倍管、アンプ)                                                                                                 | ¥3,000,000～ (単点計測)**<br>(DFB 紫外半導体レーザー**, レーザーマウント、レーザー温度・電流コントローラ、フォトダイオード、光電子増倍管、ロックインアンプ、光学フィルタ)                                                                                   |
|                  | 測定感度<br>(大気圧火炎中でのモル分率)                                  | $2\times 10^{-4}$ (OH, $\lambda=1.5\mu\text{m}$ )<br>$2\times 10^{-6}$ (OH, $\lambda=307\text{nm}$ )**                                                                                                                                                         | $2\times 10^{-6}$ (OH, $\lambda=307\text{nm}$ )                                                                                                                                     | $5\times 10^{-9}$ (励起 OH <sup>+</sup> , $\lambda=306\text{nm}$ )                                                                                | $2\times 10^{-6}$ (OH, $\lambda=307\text{nm}$ )**                                                                                                                                     |
| 測定感度・測定精度        | 絶対濃度測定値の信頼性<br>(他の測定法での絶対濃度較正によらない場合)                   | 最大誤差 20% (OH, $\lambda=1.5\mu\text{m}$ )***<br>(吸収線強度理論計算精度及び高温水蒸気吸収線の妨害の程度に依存)                                                                                                                                                                                | 最大誤差 50% (OH, $\lambda=307\text{nm}$ )*** <sup>3</sup><br>(吸収発光係数及び衝突失活速度の理論計算、光学系検出効率較正值の精度に依存)                                                                                    | 最大誤差 50% (OH <sup>+</sup> , $\lambda=308\text{nm}$ )*** <sup>4</sup><br>(発光係数及び衝突失活速度の理論計算、光学系検出効率較正值の精度に依存)                                    | 最大誤差 15%**<br>(吸収線強度理論計算精度及び衝突失活速度の相対値の分布に依存)                                                                                                                                         |
|                  | 化学種選択性<br>(測定対象化学種の検出信号への主な妨害要因、測定可能化学種の特徴・制限など)        | 高温水蒸気吸収線(近赤外域)による妨害<br>PAH 蛍光等の連続スペクトルによる妨害の影響は波長変調分光法により除去可能(紫外域)**<br>火炎中の多くの微量中間化学種を測定可能**                                                                                                                                                                  | PAH 蛍光 <sup>5</sup> 、N <sub>2</sub> 回転ラマン散乱 <sup>6</sup> による妨害<br>火炎中の多くの微量中間化学種を測定可能                                                                                               | 輝炎や熱輻射等の背景光(可視域)、CO <sub>2</sub> 発光やO <sub>2</sub> 発光等による妨害(数%)(可視～紫外)<br>発光励起化学種のみ測定可能だが、反応の余剰エネルギーに起因する発光であるため層流 or 乱れの弱い火炎中では反応の活発さや熱発生指標となる | N <sub>2</sub> 回転ラマン散乱による妨害<br>PAH 蛍光等の連続スペクトルによる妨害の影響は波長変調分光法により除去可能**<br>火炎中の多くの微量中間化学種を測定可能**                                                                                      |
|                  | 測定場の温度・圧力・組成の影響                                         | 吸収線強度、吸収線幅への影響を考慮する必要がある<br>高圧下では吸収線の衝突広がりに応じた変調深さを設定する必要がある                                                                                                                                                                                                   | 吸収線強度、吸収線幅、発光強度、衝突失活速度への影響を考慮する必要がある                                                                                                                                                | 吸収線強度、吸収線幅、発光強度、衝突失活速度への影響を考慮する必要がある                                                                                                            | 吸収線強度、吸収線幅への影響を考慮する必要がある(吸収)<br>吸収線強度、吸収線幅、発光強度、衝突失活速度への影響を考慮する必要がある(LIF)<br>高圧下では吸収線の衝突広がりに応じた変調深さを設定する必要がある(吸収・LIF)                                                                 |
|                  | レーザー及び検出光の屈折の影響                                         | 密度勾配と垂直方向のビーム及び検出光は屈折の影響を受けやすく測定誤差を生じる                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                       |
| 高分解能・多次元計測等への適用性 | 時間分解能<br>(時系列計測と瞬時計測を含む)                                | $<10^4\text{Hz}$ (Line-of-sight 測定・時系列計測) <sup>7</sup> (位相検波の周波数応答性に依存)                                                                                                                                                                                        | $>10^{-12}\text{s}$ (瞬時画像計測)(レーザーパルス幅に依存)<br>$<10\text{pulse/s}$ (時系列画像計測)                                                                                                          | $>10^5\text{Hz}$ (点測定・時系列計測)(検出器の周波数応答性に依存)                                                                                                     | $<10^4\text{Hz}$ (点測定・時系列計測)(位相検波の周波数応答性に依存)**                                                                                                                                        |
|                  | 空間分解能<br>(d:レーザービーム径, L:吸収光路長, t:レーザーシート厚, h:レーザーシート高さ) | Line-of-sight 計測:<br>( $d>\phi 0.2\text{mm}$ ) $\times$ ( $L>\text{数 cm}$ ) (シングルパス)<br>( $\text{数 mm}\times\text{数 cm}$ ) $\times$ ( $L<100\text{m}$ ) (マルチパス)<br>CT(コンピュータトモグラフィ)計測:<br>( $d>\phi 0.2\text{mm}$ ) $\times$ $1.5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ | 点計測:( $d>\phi 0.2\text{mm}$ ) $\times$ ( $>0.1\text{mm}$ )<br>画像計測:( $t>0.2\text{mm}$ ) $\times$ ( $h<\text{数 cm}/<10^3\text{pixel}$ ) $\times$ ( $\text{数 cm}/<10^3\text{pixel}$ ) | 点計測(カセグレン集光光学系使用の場合):<br>( $d>\phi 0.2\text{mm}$ ) $\times$ ( $>1.6\text{mm}$ ) <sup>8</sup>                                                    | 点計測:( $d>\phi 0.2\text{mm}$ ) $\times$ ( $>0.1\text{mm}$ )<br>画像計測:( $t>0.2\text{mm}$ ) $\times$ ( $h<\text{数 cm}/<10^3\text{pixel}$ ) $\times$ ( $\text{数 cm}/<10^3\text{pixel}$ )** |
|                  | 画像(2D)計測への適用性                                           | CT 定量計測は可能<br>カメラ等による画像計測は不可能                                                                                                                                                                                                                                  | カメラ等による定量画像計測が可能                                                                                                                                                                    | CT 定量計測及びカメラ等による定性画像計測が可能                                                                                                                       | カメラ等の性能向上により将来的に定量画像計測への発展の可能性有**                                                                                                                                                     |
|                  | 動画計測への適用性                                               | CT 定量計測は可能<br>カメラ等による画像計測は不可能                                                                                                                                                                                                                                  | レーザーパルス繰返周波数での時系列的定量画像計測やダブルパルスを用いた定量画像計測は可能                                                                                                                                        | CT 定量計測及びカメラ等による定性画像計測が可能                                                                                                                       | カメラ等の性能向上により将来的に定量画像計測への発展の可能性有**                                                                                                                                                     |
|                  | 複数化学種同時計測への適用性                                          | 容易に可能<br>光源が比較的安価かつ小型軽量であり複数光源の確保が容易<br>変調周波数多重化により1つの検出器で測定可能                                                                                                                                                                                                 | 可能<br>光源が高価かつ大型であり複数光源の確保が容易ではない<br>複数の検出器が必要                                                                                                                                       | 容易に可能<br>光源は不要であり、検出器のみ複数必要                                                                                                                     | 可能**<br>光源が比較的安価かつ小型軽量であり複数光源の確保が可能**<br>変調周波数多重化により吸収・蛍光それぞれ1つの検出器で測定可能**                                                                                                            |

表中の参考文献

<sup>1</sup> K.A.Peterson, D.B.Oh, "High-sensitivity detection of CH radicals in flames by use of a diode-laser-based near-ultraviolet light source," Opt. Lett. 24, p.667 (1999)

<sup>2</sup> 平野, ベルノ, 天野, 赤崎, "半導体火炎センサの実現可能性評価" 第37回燃焼シンポジウム講演論文集, p.197 (1999)

<sup>3</sup> J.Luque, D.R.Crosley, "Absolute CH concentration in low-pressure flames measured with laser-induced fluorescence," Appl. Phys. B 63, p.91 (1996)

<sup>4</sup> K.T.Walsh, M.B.Long, M.A.Tanoff, M.D.Smooke, "Experimental and computational study of CH, CH<sup>+</sup>, and OH<sup>+</sup> in an axisymmetric laminar diffusion flame," 27<sup>th</sup> Symp. (Int'l) on Comb., p.985 (1998)

<sup>5</sup> M.Alden, H.Edner, G.Holmstedt, S.Svanberg, T.Hogberg, "Single-pulse laser induced OH fluorescence in an atmospheric flame, spatially resolved with a diode array detector," Appl. Opt. 21, p.1236 (1982)

<sup>6</sup> R.P.Lucht, D.W.Sweeney, N.M.Laurendeau, "Laser-saturated fluorescence measurements of OH in atmospheric pressure CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames under sooting and non-sooting conditions," Combust. Sci. Tech. 42, p.259 (1985)

<sup>7</sup> L.C.Philippe, R.K.Hanson, "Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows," Appl. Opt. 32, 6090 (1993)

<sup>8</sup> 小嶋, 池田, 中島, "局所自発光計測による層流予混合火炎帯近傍の自発光ラジカル分布" 第37回燃焼シンポジウム講演論文集, p.203 (1999)

## 参考文献

- <sup>1</sup> 出口, 村田, 野田, “レーザ誘起蛍光法の定量化技術” 第33回燃焼シンポジウム講演論文集, p.439 (1995)
- <sup>2</sup> W.Juchmann, H.Latzel, D.I.Shin, G.Peiter, T.Dreier, H.-R.Volpp, J.Wolfrum, R.P.Lindstedt, K.M.Leung, “Absolute radical concentration measurements and modeling of low-pressure  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}$  flames,” 27<sup>th</sup> Symp. (Int'l) on Combustion, p.469 (1998)
- <sup>3</sup> J.Luque, D.R.Crosley, “Absolute CH concentrations in low-pressure flames measured with laser-induced fluorescence,” Appl. Phys. B 63, p.91 (1996)
- <sup>4</sup> K.A.Peterson, D.B.Oh, “High-sensitivity detection of CH radicals in flames by use of a diode-laser-based near-ultraviolet light source,” Opt. Lett. 24, p.667 (1999)

# 付録 A GRI-Mech3.0 化学反応モデル

CHEM-KIN-III GAS-PHASE MECHANISM INTERPRETER:  
 DOUBLE PRECISION Ver. 6.18 1999/07/15  
 Copyright © 1995, Sandia Corporation.  
 The U.S. Government retains a limited license in this software.

| ELEMENTS<br>CONSIDERED |        | ATOMIC<br>WEIGHT    |         | TEMPERATURE |      | ELEMENT COUNT |   |     |   |
|------------------------|--------|---------------------|---------|-------------|------|---------------|---|-----|---|
|                        |        |                     |         | LOW         | HIGH | O             | H | C   | N |
| 1.                     | O      |                     | 15.9994 | 200         | 3500 | 0             | 2 | 0   | 0 |
| 2.                     | H      |                     | 1.00797 | 200         | 3500 | 0             | 0 | 0   | 0 |
| 3.                     | C      |                     | 12.0112 | 200         | 3500 | 0             | 0 | 0   | 0 |
| 4.                     | N      |                     | 14.0067 | 200         | 3500 | 0             | 0 | 0   | 0 |
| 5.                     | AR     |                     | 39.9480 | 200         | 3500 | 0             | 0 | 0   | 0 |
| -----                  |        |                     |         |             |      |               |   |     |   |
| SPECIES<br>CONSIDERED  |        | MOLECULAR<br>WEIGHT |         | TEMPERATURE |      | ELEMENT COUNT |   |     |   |
|                        |        |                     |         | LOW         | HIGH | O             | H | C   | N |
| 1.                     | H2     | 2.01594             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 2 | 0   | 0 |
| 2.                     | H      | 1.00797             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 1   | 0 |
| 3.                     | O2     | 31.99880            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 0   | 0 |
| 4.                     | OH     | 17.00737            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 1 | 0   | 0 |
| 5.                     | H2O    | 18.01534            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 1 | 2   | 0 |
| 6.                     | H2O2   | 34.01474            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 2 | 2   | 0 |
| 7.                     | HO2    | 33.00677            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 1 | 1   | 0 |
| 8.                     | CH     | 13.01115            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 1   | 0 |
| 9.                     | CH2    | 12.01112            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 2   | 0 |
| 10.                    | CH2(S) | 14.00709            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 2   | 0 |
| 11.                    | CH3    | 15.0306             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 3   | 0 |
| 12.                    | CH4    | 16.04303            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 4   | 0 |
| 13.                    | CO     | 28.01055            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 1   | 0 |
| 14.                    | CO2    | 44.00995            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 2   | 0 |
| 15.                    | HCO    | 29.01852            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 1   | 0 |
| 16.                    | CH2OH  | 30.03446            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 2   | 0 |
| 17.                    | CH3OH  | 31.03446            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 3   | 0 |
| 18.                    | CH2H   | 32.03446            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 3   | 0 |
| 19.                    | C2H2   | 26.03912            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 2   | 0 |
| 20.                    | C2H4   | 28.05324            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 4   | 0 |
| 21.                    | C2H6   | 30.07032            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 6   | 0 |
| 22.                    | C2H8   | 34.09672            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 8   | 0 |
| 23.                    | C2H10  | 40.0712             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 10  | 0 |
| 24.                    | C2H12  | 42.0764             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 12  | 0 |
| 25.                    | C2H14  | 44.0816             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 14  | 0 |
| 26.                    | C2H16  | 46.0868             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 16  | 0 |
| 27.                    | C2H18  | 50.112              | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 18  | 0 |
| 28.                    | C2H20  | 54.1376             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 20  | 0 |
| 29.                    | C2H22  | 58.1632             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 22  | 0 |
| 30.                    | C2H24  | 62.1888             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 24  | 0 |
| 31.                    | C2H26  | 66.2144             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 26  | 0 |
| 32.                    | C2H28  | 70.24               | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 28  | 0 |
| 33.                    | C2H30  | 74.2656             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 30  | 0 |
| 34.                    | C2H32  | 78.2912             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 32  | 0 |
| 35.                    | C2H34  | 82.3168             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 34  | 0 |
| 36.                    | C2H36  | 86.3424             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 36  | 0 |
| 37.                    | C2H38  | 90.368              | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 38  | 0 |
| 38.                    | C2H40  | 94.3936             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 40  | 0 |
| 39.                    | C2H42  | 98.4192             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 42  | 0 |
| 40.                    | C2H44  | 102.4448            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 44  | 0 |
| 41.                    | C2H46  | 106.4704            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 46  | 0 |
| 42.                    | C2H48  | 110.496             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 48  | 0 |
| 43.                    | C2H50  | 114.5216            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 50  | 0 |
| 44.                    | C2H52  | 118.5472            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 52  | 0 |
| 45.                    | C2H54  | 122.5728            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 54  | 0 |
| 46.                    | C2H56  | 126.5984            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 56  | 0 |
| 47.                    | C2H58  | 130.624             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 58  | 0 |
| 48.                    | C2H60  | 134.6496            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 60  | 0 |
| 49.                    | C2H62  | 138.6752            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 62  | 0 |
| 50.                    | C2H64  | 142.7008            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 64  | 0 |
| 51.                    | C2H66  | 146.7264            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 66  | 0 |
| 52.                    | C2H68  | 150.752             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 68  | 0 |
| 53.                    | C2H70  | 154.7776            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 70  | 0 |
| 54.                    | C2H72  | 158.8032            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 72  | 0 |
| 55.                    | C2H74  | 162.8288            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 74  | 0 |
| 56.                    | C2H76  | 166.8544            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 76  | 0 |
| 57.                    | C2H78  | 170.88              | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 78  | 0 |
| 58.                    | C2H80  | 174.9056            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 80  | 0 |
| 59.                    | C2H82  | 178.9312            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 82  | 0 |
| 60.                    | C2H84  | 182.9568            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 84  | 0 |
| 61.                    | C2H86  | 186.9824            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 86  | 0 |
| 62.                    | C2H88  | 191.008             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 88  | 0 |
| 63.                    | C2H90  | 195.0336            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 90  | 0 |
| 64.                    | C2H92  | 199.0592            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 92  | 0 |
| 65.                    | C2H94  | 203.0848            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 94  | 0 |
| 66.                    | C2H96  | 207.1104            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 96  | 0 |
| 67.                    | C2H98  | 211.136             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 98  | 0 |
| 68.                    | C2H100 | 215.1616            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 100 | 0 |
| 69.                    | C2H102 | 219.1872            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 102 | 0 |
| 70.                    | C2H104 | 223.2128            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 104 | 0 |
| 71.                    | C2H106 | 227.2384            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 106 | 0 |
| 72.                    | C2H108 | 231.264             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 108 | 0 |
| 73.                    | C2H110 | 235.2896            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 110 | 0 |
| 74.                    | C2H112 | 239.3152            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 112 | 0 |
| 75.                    | C2H114 | 243.3408            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 114 | 0 |
| 76.                    | C2H116 | 247.3664            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 116 | 0 |
| 77.                    | C2H118 | 251.392             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 118 | 0 |
| 78.                    | C2H120 | 255.4176            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 120 | 0 |
| 79.                    | C2H122 | 259.4432            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 122 | 0 |
| 80.                    | C2H124 | 263.4688            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 124 | 0 |
| 81.                    | C2H126 | 267.4944            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 126 | 0 |
| 82.                    | C2H128 | 271.52              | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 128 | 0 |
| 83.                    | C2H130 | 275.5456            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 130 | 0 |
| 84.                    | C2H132 | 279.5712            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 132 | 0 |
| 85.                    | C2H134 | 283.5968            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 134 | 0 |
| 86.                    | C2H136 | 287.6224            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 136 | 0 |
| 87.                    | C2H138 | 291.648             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 138 | 0 |
| 88.                    | C2H140 | 295.6736            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 140 | 0 |
| 89.                    | C2H142 | 299.6992            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 142 | 0 |
| 90.                    | C2H144 | 303.7248            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 144 | 0 |
| 91.                    | C2H146 | 307.7504            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 146 | 0 |
| 92.                    | C2H148 | 311.776             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 148 | 0 |
| 93.                    | C2H150 | 315.8016            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 150 | 0 |
| 94.                    | C2H152 | 319.8272            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 152 | 0 |
| 95.                    | C2H154 | 323.8528            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 154 | 0 |
| 96.                    | C2H156 | 327.8784            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 156 | 0 |
| 97.                    | C2H158 | 331.904             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 158 | 0 |
| 98.                    | C2H160 | 335.9296            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 160 | 0 |
| 99.                    | C2H162 | 339.9552            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 162 | 0 |
| 100.                   | C2H164 | 343.9808            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 164 | 0 |
| 101.                   | C2H166 | 348.0064            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 166 | 0 |
| 102.                   | C2H168 | 352.032             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 168 | 0 |
| 103.                   | C2H170 | 356.0576            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 170 | 0 |
| 104.                   | C2H172 | 360.0832            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 172 | 0 |
| 105.                   | C2H174 | 364.1088            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 174 | 0 |
| 106.                   | C2H176 | 368.1344            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 176 | 0 |
| 107.                   | C2H178 | 372.16              | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 178 | 0 |
| 108.                   | C2H180 | 376.1856            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 180 | 0 |
| 109.                   | C2H182 | 380.2112            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 182 | 0 |
| 110.                   | C2H184 | 384.2368            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 184 | 0 |
| 111.                   | C2H186 | 388.2624            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 186 | 0 |
| 112.                   | C2H188 | 392.288             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 188 | 0 |
| 113.                   | C2H190 | 396.3136            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 190 | 0 |
| 114.                   | C2H192 | 400.3392            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 192 | 0 |
| 115.                   | C2H194 | 404.3648            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 194 | 0 |
| 116.                   | C2H196 | 408.3904            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 196 | 0 |
| 117.                   | C2H198 | 412.416             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 198 | 0 |
| 118.                   | C2H200 | 416.4416            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 200 | 0 |
| 119.                   | C2H202 | 420.4672            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 202 | 0 |
| 120.                   | C2H204 | 424.4928            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 204 | 0 |
| 121.                   | C2H206 | 428.5184            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 206 | 0 |
| 122.                   | C2H208 | 432.544             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 208 | 0 |
| 123.                   | C2H210 | 436.5696            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 210 | 0 |
| 124.                   | C2H212 | 440.5952            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 212 | 0 |
| 125.                   | C2H214 | 444.6208            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 214 | 0 |
| 126.                   | C2H216 | 448.6464            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 216 | 0 |
| 127.                   | C2H218 | 452.672             | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 218 | 0 |
| 128.                   | C2H220 | 456.6976            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 220 | 0 |
| 129.                   | C2H222 | 460.7232            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 222 | 0 |
| 130.                   | C2H224 | 464.7488            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 224 | 0 |
| 131.                   | C2H226 | 468.7744            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 226 | 0 |
| 132.                   | C2H228 | 472.8               | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 228 | 0 |
| 133.                   | C2H230 | 476.8256            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 230 | 0 |
| 134.                   | C2H232 | 480.8512            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 232 | 0 |
| 135.                   | C2H234 | 484.8768            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 | 234 | 0 |
| 136.                   | C2H236 | 488.9024            | 200     | 3500        | 0    | 0             | 0 |     |   |

106

107

| Low pressure limit: 0.34000E+42 | -0.70300E+01 | 0.27620E+04 | 0.99990E+04 | 0.11800E+04 | 0.99990E+04 | 0.27620E+04 | -0.70300E+01 | 0.34000E+42         |
|---------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|---------------------|
| 194. NH+O2<=>HNO+O              | 2.000E+00    | 10600.0     | 0.1         | 6.84E+12    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 194. NH+O2<=>HNO+O  |
| 195. NH+O2<=>NO+OH              | 2.000E+00    | 5860.0      | 0.0         | 6.84E+13    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 195. NH+O2<=>NO+OH  |
| 196. NH+O2<=>N2+H               | 2.000E+00    | 9940.0      | 2.8         | 3.30E+03    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 196. NH+O2<=>N2+H   |
| 197. NH+O2<=>HNO+H2             | 2.000E+00    | 9940.0      | 1.5         | 3.30E+07    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 197. NH+O2<=>HNO+H2 |
| 198. NH+O2<=>N2+OH              | 2.000E+00    | 9940.0      | 1.5         | 1.00E+07    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 198. NH+O2<=>N2+OH  |
| 199. NH+O2<=>N2O+H              | 2.000E+00    | 9200.0      | 2.0         | 2.27E+05    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 199. NH+O2<=>N2O+H  |
| 200. NH2+O<=>OH+NH              | 2.000E+00    | 10450.0     | 1.7         | 6.14E+06    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 200. NH2+O<=>OH+NH  |
| 201. NH2+O<=>H+NH2              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.50E+18    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 201. NH2+O<=>H+NH2  |
| 202. NH2+O<=>NH+H               | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 202. NH2+O<=>NH+H   |
| 203. NH2+O<=>NH+H2O             | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 203. NH2+O<=>NH+H2O |
| 204. NH+O2<=>N2+H               | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 204. NH+O2<=>N2+H   |
| 205. NH+O2<=>N2+H+H             | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 205. NH+O2<=>N2+H+H |
| 206. NH+O2<=>H2+N2              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 206. NH+O2<=>H2+N2  |
| 207. NH+O2<=>OH+N2              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 207. NH+O2<=>OH+N2  |
| 208. NH+O2<=>NH+N2              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 208. NH+O2<=>NH+N2  |
| 209. NH+O2<=>H2+N2              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 209. NH+O2<=>H2+N2  |
| 210. NH+O2<=>H2O+N2             | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 210. NH+O2<=>H2O+N2 |
| 211. NH+O2<=>CH4+N2             | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 211. NH+O2<=>CH4+N2 |
| 212. H2+N2<=>HNO+H              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 212. H2+N2<=>HNO+H  |
| 213. HNO+O<=>NO+OH              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 213. HNO+O<=>NO+OH  |
| 214. HNO+O<=>H2+H               | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 214. HNO+O<=>H2+H   |
| 215. HNO+O<=>H2O+H              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 215. HNO+O<=>H2O+H  |
| 216. HNO+O<=>H2+N2              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 216. HNO+O<=>H2+N2  |
| 217. CH+O<=>CO+H                | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 217. CH+O<=>CO+H    |
| 218. CH+O<=>NCO+H               | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 218. CH+O<=>NCO+H   |
| 219. CH+O2<=>HCO+OH             | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 219. CH+O2<=>HCO+OH |
| 220. CH+O2<=>H2O+H              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 220. CH+O2<=>H2O+H  |
| 221. CH+O2<=>HCO+H              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 221. CH+O2<=>HCO+H  |
| 222. NCO+O<=>HCO+H              | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 222. NCO+O<=>HCO+H  |
| 223. NCO+O<=>H2+H               | 2.000E+00    | 17000.0     | -1.0        | 1.87E+17    | 0.0         | 0.0         | 0.0          | 223. NCO+O<=>H2+H   |

289. CHH2 (HM) <=> CH3 (HM) 0.48200E+26 -0.28000E+01 0.59000E+03 1.97E+12 0.4 -370.0  
 Low pressure limit: 0.57800E+00 0.12300E+03 0.25350E+04 0.93650E+04  
 TROE centering: Enhanced by 0.000E+00  
 H2 Enhanced by 0.000E+00  
 H20 Enhanced by 6.000E+00  
 CH4 Enhanced by 1.500E+00  
 CO Enhanced by 2.000E+00  
 CO2 Enhanced by 2.000E+00  
 C2H6 Enhanced by 7.000E-01  
 AR Enhanced by 7.000E-01  
 CH2+O2=>2H+CO2  
 290. CH2+O2=>2H+CO2  
 291. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 292. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 293. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 294. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 295. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 296. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 297. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 298. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 299. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 300. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 301. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 302. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 303. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 304. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 305. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 306. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 307. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 308. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 309. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 310. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 311. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 312. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 313. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 314. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 315. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 316. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 317. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 318. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 319. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 320. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 321. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 322. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 323. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 324. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 325. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 326. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 327. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 328. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 329. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 330. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 331. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 332. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 333. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 334. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 335. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 336. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 337. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 338. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 339. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 340. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 341. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 342. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 343. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 344. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 345. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 346. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 347. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 348. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 349. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 350. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 351. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 352. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 353. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 354. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 355. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 356. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 357. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 358. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 359. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 360. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 361. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 362. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 363. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 364. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 365. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 366. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 367. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 368. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 369. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 370. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 371. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 372. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 373. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 374. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 375. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 376. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 377. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 378. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 379. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 380. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 381. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 382. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 383. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 384. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 385. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 386. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 387. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 388. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 389. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 390. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 391. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 392. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 393. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 394. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 395. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 396. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 397. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 398. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 399. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 400. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 401. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 402. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 403. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 404. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 405. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 406. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 407. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 408. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 409. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 410. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 411. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 412. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 413. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 414. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 415. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 416. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 417. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 418. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 419. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 420. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 421. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 422. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 423. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 424. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 425. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 426. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 427. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 428. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 429. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 430. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 431. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 432. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 433. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 434. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 435. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 436. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 437. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 438. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 439. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 440. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 441. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 442. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 443. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 444. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 445. CH2(S)+H2=>H2+CH2O  
 446. CH2(S)+H2=>H2+CH2O

|                           | Enhanced by<br>C2 | Enhanced by<br>C16 | Enhanced by<br>A8 | Enhanced by<br>E | Enhanced by<br>E | Enhanced by<br>E |
|---------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 321. H-C3H7<=>CH3-C2H5    | 2.000E+00         | 2.000E+00          | 2.000E+00         | 2.000E+00        | 2.000E+00        | 2.000E+00        |
| 322. OH-C3H7<=>C2H5-CH2OH | 7.000E-01         | 7.000E-01          | 7.000E-01         | 7.000E-01        | 7.000E-01        | 7.000E-01        |
| 323. HO-C3H7<=>CH3-CH2OH  | 4.06E+06          | 4.06E+06           | 4.06E+06          | 4.06E+06         | 4.06E+06         | 4.06E+06         |
| 324. HO-C3H7<=>CH3-CH2OH  | 2.41E+11          | 2.41E+11           | 2.41E+11          | 2.41E+11         | 2.41E+11         | 2.41E+11         |
| 325. CH3-C3H7<=>2C2H5     | 2.41E+11          | 2.41E+11           | 2.41E+11          | 2.41E+11         | 2.41E+11         | 2.41E+11         |
|                           | 1.93E+13          | 1.93E+13           | 1.93E+13          | 1.93E+13         | 1.93E+13         | 1.93E+13         |

NOTE: A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole

## 付録 B 博士論文発表会での質問に対する回答

博士論文予備審査、発表会、最終審査における論文審査教官の先生方の質問を以下の質問 1～8 にまとめた。質問は予備審査前の論文草稿の内容に対するものであり、併記している回答内容の一部は、論文最終稿の作成段階で本文に加えている。

**質問 1:** ビーム形状、屈折、2 次元を仮定している火炎面形状の影響など、火炎面近傍での解析結果と測定値が異なる原因を定量的に議論した上で、火炎面近傍での測定誤差がどの程度になるのか図で示せ。また測定精度向上の対策を示せ。(岡崎先生、神本先生、宮内先生、平井先生の御質問)

**回答:** ビーム形状、屈折、2 次元を仮定している火炎面の形状に起因する温度及び OH 濃度測定誤差をシミュレーションにより予測し(第 3 章 3.4.4 節)、これらのシミュレーション結果から火炎面形状等による測定誤差の補正を行った(第 4 章 4.3.7 節)。また、測定精度向上の対策については第 5 章 5.2 節で述べている。

**質問 2:** 本研究で着目している吸収分光法は Line-of-sight でしか計測ができず空間分解能が低いという欠点を持つが、この測定法本来の欠点を装置が低価格であるということだけで補完できるとは考えられない。低価格であることと測定法としての実用性は同義ではない。火炎帯内の中間化学種に着目するのであればなおさら空間分解能が重要となるはずである。以上の点に留意し、他の火炎内中間化学種測定法に対する本測定法の真のメリットを示せ。また、LIF 法などの他の計測法とのハイブリッド化による多次元計測及び空間分解能向上など、本測定法の将来の発展性について議論せよ。(岡崎先生、金森先生、平井先生の御質問)

**回答:** (第 5 章 5.2 節参照) LIF 法や自発光計測など、火炎内中間化学種濃度を測定可能な他の光学的測定法に比べ、吸収分光法が優れている点としては、半導体レーザーを光源とした場合に測定装置が小型・軽量・安価となる点以外に、定量性に優れた測定法であるという点が挙げられる。本質的に、吸収分光法は最も単純な光学過程に基づくものであり、LIF 法や自発光計測に比べ信頼性が高い。LIF 法や自発光計測は、場に存在する化学種濃度、温度、圧力等により信号強度(衝突失括速度)が影響を受けるため、定量的な計測が難しいという欠点が存在する。現在までに多くの定量化法が

提案されているが、すべての場に適用できる方法はなく、今後、実機における燃焼機構解明、燃焼制御にこれらの測定法を応用していく上で、定量化が大きな課題となっている。

一方、本研究で着目した吸収分光法には、高温水蒸気吸収線の妨害や、火炎面形状等により測定誤差を生じるといった弱点があり、これらの要因による誤差の解析結果は第3章3.4節の通りである。しかし今後、水蒸気の妨害がより小さな、新たな波長域の選択(例えば近赤外域でも水蒸気吸収線の密度が比較的低い領域や、紫外及び赤外域など)により測定精度が向上し、さらに後述の LIF 法とのハイブリッド化により空間分解能が向上すれば、火炎内中間化学種定量測定の信頼性の向上という点で、吸収分光法は大きく貢献できる可能性があると考えられる。

LIF 法とのハイブリッド化の実現可能性については最近論文が発表されている(第5章5.2節参照)。この論文では光源に近赤外半導体レーザーと周波数変換結晶を組み合わせて用いているが、光源として近年開発競争の激化している近紫外半導体レーザー(第1章1.2節参照)を用いることができれば、装置が簡略になると共に測定感度も向上する。また光源が比較的安価な半導体レーザーであれば、複数のレーザー光源を同時に使用でき、変調周波数の多重化等により複数の中間化学種の同時定量画像計測も可能となる。さらに半導体レーザーは連続発振光源であり、動作電流による MHz オーダーの高速波長変調も可能な光源であるため、将来的に画像計測装置の性能が向上すれば、2f 検波を用いた場合でも kHz オーダーの連続動画定量計測が実現できる可能性もある。このような優れた性能を有する燃焼診断ツールを小型・軽量・安価な半導体レーザーを用いて製作できれば、工学上貢献するところは大きい。

半導体レーザー吸収分光法により火炎内中間化学種の1つである OH の定量測定を試みている本研究は、このような測定法の発展の基礎を築くための第一歩であると位置づけられる。

**質問3:** 低価格で実用的な測定技術であれば、企業を相手とする研究開発競争が激化し、研究のオリジナリティーが特に重要となる。本研究のオリジナリティーを示せ。  
(平井先生の御質問)

**回答:** 現在、国内外の複数の企業が半導体レーザー吸収分光法による計測装置の開発に着手しているが、企業における研究では大気中のガス漏れ( $\text{CH}_4$ )検出<sup>1</sup>、燃焼排気中

の  $\text{NO}_x$  濃度<sup>2</sup>や  $\text{CO}$  濃度<sup>3</sup>の測定といった、濃度較正の容易な安定化学種を対象とした短期的に商品化しやすい研究テーマや、ハードウェアの開発に力点が置かれている。このような企業の研究方針に対し、本研究のような火炎内中間化学種濃度の定量化といった、学問的にも重要で検討に時間のかかる研究テーマは、大学をはじめとする公共の研究機関が担うべき領域であると考ええる。

**質問 4：**本研究では温度及び  $\text{OH}$  濃度を振動準位のボルツマン分布を仮定して求めているが、燃焼ガス中での振動ボルツマン分布の成立を実験的に確認すべきではないのか。従来のラマン散乱や LIF による火炎の計測では回転緩和は確認されているが、振動緩和については分からない。本研究で使用している外部共振形半導体レーザーの動作波長レンジ内でアクセスが可能な  $(v', v'')=(4, 2)$  遷移の吸収線を測定し、振動のボルツマンプロットを作成できないのか。(金森先生の御質問)

**回答：**(第 3 章 3.4.2 節参照) 追加実験を実施し、 $\text{OH } \Pi_{3/2} (v', v'')=(4, 2)$  遷移の吸収線の測定を試みた結果、本研究で着目した波長域では、燃焼ガス中の高温水蒸気の妨害を避けてこれらの微弱な吸収線をとらえることはほぼ不可能であることが明らかとなった。

振動ボルツマン分布の実験的確認が困難であることが明らかとなったため、次に CHEMKIN による詳細反応を考慮した数値解析結果を利用し、対向流双火炎間での  $\text{OH}$  平均寿命と振動緩和時間スケールの解析的な比較を試みた。その結果、 $\text{OH}$  平均寿命は反応の活発な火炎帯付近で最も短く  $10^{-6}\text{s}$  程度であるという結果を得た。これに対しメタン-空気予混合大気圧火炎中の  $\text{OH}$  の回転緩和時間測定値は  $1.8 \times 10^{-9}\text{s}$  と報告されている。振動緩和には回転緩和よりも時間がかかるが、 $\text{OH}$  平均寿命は最も条件の厳しい火炎帯内でも回転緩和時間に対し 3 ケタのマージンがあり、振動ボルツマン分布を仮定した本研究での温度及び  $\text{OH}$  濃度測定に問題はないものと考えられる。

**質問 5：**本研究で測定誤差の主要因となっている高温水蒸気吸収線の妨害の影響を考慮する方法として、水蒸気のみ吸収スペクトルをもっと詳細に測定し、燃焼ガスの吸収スペクトルから水蒸気のスペクトルを差し引く形で解析を行うことはできないのか。高温光学セル(最高温度  $1400\text{K}$ )を用いた高温水蒸気の測定で圧力を数 Torr まで下げ、ドップラーリミットでの測定スペクトルから吸収線の位置をもっと正確に求め

られるのではないか。また、温度を変化させた時の各吸収線の強度変化から燃焼ガス温度(約 2000K)での水蒸気の吸収スペクトル形状を予測できるのではないか。(金森先生の御質問)

**回答:**(第3章 3.2.2 節参照) 追加実験を実施し、数 Torr の低圧条件での高温水蒸気吸収スペクトル測定し、吸収線位置及び線強度の温度依存性の測定を試みた。しかしながら、圧力を数 Torr まで下げた高温水蒸気吸収スペクトルの線幅には、第2章図(2.5-2)及び(2.5-3)に示した 30Torr の水蒸気スペクトル線幅と比べて明確な差が認められなかった。これは本研究で高温光学セルを用いて測定された 1400K 付近では、圧力 100Torr 程度で線幅がドップラー支配となり、またその線幅が  $0.08\text{cm}^{-1}$  程度となるためである(第3章 3.2.2 節参照)。よって多数の水蒸気吸収線 1 本 1 本をより分けて測定することは困難であることが分かる。サブドップラー領域での測定には測定装置の大幅な改造を要するため、以上の内容を踏まえると、第3章 3.2.2 節及び 3.3.2 で示した高温水蒸気吸収線の妨害に対するデータ解析の方法は、現段階で最善を尽くしたものであると結論付けられる。

**質問 6:** 第3章の図(3.2.2-4)で Voigt-a 測定値が低当量比で理論値からずれる理由として高温水蒸気の妨害以外の要因は考えられないか。また 2f フィットtingで得られた Voigt-a 値にエラーバーを付記するとどのようになるか。(宮内先生、金森先生の御質問)

**回答:**(第3章 3.2.2 節参照) Voigt-a 値は 2f フィットtingで求めたものであり、2f フィットtingの誤差要因としては高温水蒸気吸収線の妨害、光学系で発生する干渉フリンジの影響、レーザー及び検出器が発生する雑音、火炎面近傍でのレーザーの屈折、レーザー動作パラメータの測定誤差が挙げられる。図(3.2.2-4)の Voigt-a 値は淀み点での 2f スペクトル測定値から求めているためレーザーの屈折の影響は無視できる。このため第3章 3.4 節で述べたとおり、2f フィットting誤差及び Voigt-a 値測定誤差の主要因は高温水蒸気吸収線の妨害であると考えられる。これを裏付けるため、高温水蒸気吸収線の妨害による 2f フィットting誤差が Voigt-a 測定値に与える影響をシミュレーションにより調べた。その結果、燃焼ガス測定スペクトルの 2f フィットtingから得た Voigt-a 測定値は、正の最大誤差を生じたときの Voigt-a 理論値に似た傾向を示し、当量比が小さくなるに従い急激に増加することが分かった。これらの

結果から、高温水蒸気吸収線の妨害に起因する 2f フィッティング誤差は、低当量比における Voigt-a 値測定の大きな誤差要因となっていることが分かる。

**質問 7:** 第 4 章の図(4.3.7-3)で吸収分光法による温度分布測定値が左右非対称となる理由は何か。(宮内先生の御質問)

**回答:** (第 3 章 3.3.2 節参照) 実験に於いて多孔質円筒からの予混合気吹出流速が火炎伝播速度にくらべて小さい条件で測定を行うと、火炎面が多孔質円筒表面に密着し、熱伝導による熱損失で多孔質円筒側の温度及び OH 濃度が共に低下する傾向が確認されている。しかし図(4.3.7-3)に結果を示した実験の条件では火炎面は円筒表面から 1mm 程度離れており、熱伝導による熱損失は無視し得る。また、測定結果が示すように実際に円筒側の温度が低ければ、温度に対し非常に敏感な OH 濃度にもその影響が現れるはずであるが、OH 濃度測定値はほぼ対称となっている。以上の内容を踏まえると、測定温度の非対称性は測定誤差に起因するものであると考えられる。

**質問 8:** HITEMP データベースの吸収線位置及び強度の信頼性が低い理由を説明せよ。(宮内先生の御質問)

**回答:** 分光データベースでは、低温でも観察が可能な吸収線のデータは比較的信頼性が高いが、高温でしか観察されない吸収線は、実験データが少なく解析結果の検証が十分されていないため信頼性が低い。特に  $H_2O$  は構造が単純な分子であるにも関わらず、軽い分子であるために特に高温域では分子の遠心力歪みが大きく、現段階では理論解析の精度が十分でないことが、信頼性の低い理由である。

#### 参考文献

- <sup>1</sup> 田井, 山本, 木村, 上原, “半導体レーザー分光による気体濃度の高感度測定” 第 34 回燃焼シンポジウム講演論文集, p.548 (1996)
- <sup>2</sup> 田浦, 牟田, “半導体レーザー式 In Situ ガス分析装置の開発” 第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集, p.187 (1999)
- <sup>3</sup> 牟田, 田浦, 本多, “波長可変半導体レーザー吸収分光法を用いた大型ごみ焼却テスト炉内での CO 濃度の非接触計測” 第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集, p.465 (1999)

## 関連発表論文

T.Aizawa, T.Kamimoto, T.Tamaru, "Measurements of OH radical concentration in combustion environments by wavelength-modulation spectroscopy with a 1.55-  $\mu$  m distributed-feedback diode laser," Applied Optics 38, 1733-1741 (1999)

相澤, 神本, 田丸, "半導体レーザー吸収分光法による燃焼ガス中の温度及び OH 濃度計測" 日本機械学会論文集 B 編, 066 巻 642 号 (2000 年 2 月掲載)

T.Aizawa, "Diode-laser wavelength-modulation absorption spectroscopy for quantitative *in-situ* measurements of temperature and OH radical concentration in combustion gases," manuscript in preparation

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、学部4年生から現在に至るまでの7年間にわたり、常に高い視点で見守り、明るく熱心に御指導下さいました神本武征 教授(現 東海大学 教授)に深く感謝いたします。

最新の光学機器を用いて研究を行う貴重な機会と、研究テーマ及び論文に対する緻密な助言、そして温かい励ましの言葉を与えて下さいました航空宇宙技術研究所 田丸 卓 博士に深く感謝いたします。

修士在学中に交換留学生としてカリフォルニア大学バークレー校に1年間滞在する間、斬新なアイデア、行動力と卓越したユーモアで勉強の機会を大きく広げて下さいました R.W.Dibble 教授に深く感謝いたします。

半導体レーザー吸収分光法のエキスパートとして、交換留学中から高度に専門的な助言を惜しみなく与えて下さり、また研究のみならず人生の先輩として、常に温かい目で見守って下さいましたサウスウェストサイエンス社 D.B.Oh 博士に深く感謝いたします。

神本武征教授の退官後、本研究の指導教官を引き継いで頂くと共に、論文審査の主査を引き受けて頂き、論文の構成に関する緻密な御指導と快適な研究環境を与えて下さいました松井幸雄 教授に深く感謝いたします。

同じく本論文の指導教官を引き継いで頂き、レーリ-散乱法との比較及び数値解析との比較による、半導体レーザー吸収分光法測定値の信頼性の検証に関して、適切かつ明快な助言を与えて下さいました機械宇宙学科 宮内敏雄 教授に深く感謝いたします。

多孔質円筒対向流バーナーの製作に御助力頂いた東京電機大学機械工学科 吉田 亮 教授に深く感謝いたします。

平面2次元対向流火炎の数値解析に関して懇切丁寧なアドバイスを与えて下さいましたコロラド大学マインツ校機械工学科 R.J.Kee 教授に深く感謝いたします。

OH 振動回転遷移の線強度を含む最新の分光パラメータを提供して下さいましたデューク大学物理学科 A.Goldman 教授に深く感謝いたします。

研究の進展を常に現場で見守り、装置の設計製作から実験結果の考察に至るまで、丁寧な御指導と的確なアドバイスを与えつづけて下さいましたエネルギー変換講座の小酒英範 助手と小堀繁治 助手(現 茨城工業高等専門学校 助教授)に深く感謝いたします。

常に明るく楽しく研究のできる研究室の雰囲気を作り、励ましの言葉をかけて下さいましたエネルギー変換講座の学生及び卒業生の皆さんに深く感謝いたします。

最後に、生活を共にするパートナーとして、良き理解者として、米国の先生方との英語での連絡を円滑に進めてくれる秘書として、また同じ博士課程に在籍し研究者をめぐす同志として、私を支えつづけてくれた妻・美智子に心から感謝します。