

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05009

研究課題名(和文)デュアルコム分光による非平衡混合気体の温度測定技術の開発

研究課題名(英文)Molecular gas thermometry using dual-comb spectroscopy

研究代表者

清水 祐公子 (Shimizu, Yukiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：30357222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：分子の吸収強度解析により、気体の温度決定および決定精度の検証をおこなった。デュアルコム分光法により、室温におけるアセチレン分子の振動回転遷移スペクトルを、50本以上同時に観測した。アセチレン分子の振動回転スペクトルの吸収強度の理論式を使って、観測で得られた50本以上の振動回転遷移スペクトルのエンベロープに、一括したフィッティングを行う解析プログラムを構築し、温度決定に成功した。決定温度の一例は 23.1 ± 0.9 であった。分子を封入した吸収セルの外壁にとりつけた白金抵抗温度計で実測した温度は 22.9 であり、本手法により求めた温度値とよく一致した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本技術が確立すれば、燃焼現象の素過程に関する新しい知見を得ることができ、その素過程が解析されれば、エンジンや燃焼装置の設計などで重要課題となる、着火や燃焼現象の制御などへの新たなアプローチが可能になる。一方で、気体分子の熱平衡状態からボルツマン定数を介して熱力学温度を求められる本方法は、ケルビンの新定義に直結する。この熱力学温度測定システムを世界に先駆けて実現し、新しい温度の定義に基づいた熱力学温度を決定できれば、実用的な温度標準へつながり、計量標準への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We propose and demonstrate a novel method for temperature determination using dual-comb spectroscopy and a novel analysis technique, "Rotational-state Distribution Thermometry: RDT." We obtained the spectral profile of a vibration-rotation band of $12\text{C}_2\text{H}_2$ using dual-comb spectroscopy at room temperature. The line-center absorbance was determined for each transition by fitting the line profile to a Gaussian function. A model function that relates the rotational temperature of the molecule to the distribution of the line-center absorbance was introduced; the gas temperature was determined by fitting the distribution to the model function. The determined temperature agrees within 0.6K to the cell-wall temperature measured with a platinum resistance thermometer. In addition, using the spectral profile obtained in this study, we compare the present analysis with two conventional methods. The present method takes full advantage of the supreme characteristics of dual-comb spectroscopy.

研究分野：計量標準、量子エレクトロニクス、温度計測、光計測

キーワード：温度計測 光周波数コム デュアルコム分光 気体温度 燃焼 温度標準

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究を企画した当初、科学界や産業界に、燃焼過程の研究、エンジンの設計などの用途で、混合気体の過渡的な温度変化を非接触で測定したいというニーズがあった。一方でデュアルコム分光法により、広波長範囲のスペクトルを短時間で取得する技術が開発された。

複数種の分子の混合気体の温度を分光学的手法で決定すべく研究を開始したが、しばらくしてかねてから議論のあった温度単位の再定義が本格的となり、2019年5月には、質量単位の再定義などと一緒に、温度も基礎物理定数であるボルツマン定数に基づき定義されることとなった。本研究はまさに観測値から基礎物理定数を使って温度を算出する方法のため、この方法が新しい定義に基づく温度の現示方法の1つとなり得るかという見地から、研究遂行中に目標がややシフトした。目標は違っても、既存の温度目盛を使わずに、いかに正しい温度を安定的に求められるかという課題は共通である。

2. 研究の目的

1) 分子の振動回転準位上の分子数分布の温度依存性を測定し、低圧気体の温度を算出する方法を確立する。

2) 過渡的に温度が変化する分子気体を測定対象にし、変化にフォローした温度値が求まることを確認する。

3) 混合気体を測定の対象として、各分子種に対して、別々に温度が算出できることを確認する。

4) ボルツマン定数に基づく新しい温度の定義に準拠した温度を現示する標準器としての性能を検証する。

3. 研究の方法

1) 分光学的な温度決定法の光源には、近赤外域で発振する光周波数コム(光コム)2台を用いた。

2) 気体を入れる容器には、多重反射で長光路を実現するホワイトセル(15 cm×10 回往復により実効長約3 m)と温度制御をしたコンパクトなセル(10 cm)を用いた。

3) 光コム2台を用いたデュアルコム分光法により分子の振動回転スペクトル線群(50本以上)を瞬時観測し、多数の吸収スペクトル線のピーク強度のエンベロープ(包絡線)にフィットする理論式(一括フィッティング解析法)を構築し、観測で得られた結果に理論式を最小二乗フィットすることで気体分子の温度値を算出した。

4. 研究成果

1) 本研究によって得られた最終結果の一例を示す。常温で圧力60 Paのアセチレン分子気体の温度は 23.1 ± 0.9 であった。この際、国家標準にトレーサブルな直径1 mmの白金抵抗温度計によって測定したセル壁の平均温度は 22.9 ± 0.1 であった。既存の温度計を一切使わずに算出された温度値が、国家標準にトレーサブルな白金抵抗温度計の示す温度値とよく一致したことで、本技術の高い信頼性が確認された。

図1に実験装置の構成図、図2に本装置により得られたアセチレンの吸収スペクトルデータを示す。信号コムから出力された光は、気体のアセチレンが60 Pa封入された多重反射型のホワイトセルを透過する。透過した信号コムは局部発信コムと偏光ビームスプリッターで重ね合わせられる。これを波長板を通して偏光を45°回転させ、偏光ビームスプリッターで再び2つに分け、2つのInGaAs受光器に入射させる。この差動検出をおこなうことで、2つの検出器で等しいDC成分が打ち消され、バックグラウンドが除去できる。受光器で取得した信号は、信号コムと局部発振コムの干渉信号である。干渉信号をフーリエ変換して得られるスペクトルの横軸は、信号コムの繰り返し周波数でスケールされる。信号コムと局部発振のモードは共通の波長 $1.54 \mu\text{m}$ のCWレーザーに同期させることで、光コムの各モードが狭線幅化される。

図3には、理論式により図2のスペクトルデータを最小二乗フィット(一括フィッティング解析法)した結果を示した。黒い点が、実験的に得られた1本1本の吸収スペクトルをガウス関数でフィットして求めた吸収強度の最大値であり、青い線は、理論式を吸収強度の最大値にフィットした結果であり、このフィッティング結果から上記の温度値 23.1 ± 0.9 が求まった。ここで0.9は最小二乗フィッティング誤差である。下のグラフに、実測値(黒点)とフィッティング(青線)の残差を示した。3%程度の残差でよくフィットできていることがわかる。このデュアルコム分光と新しいスペクトル解析法により、分子の振動回転遷移を用いて温度を求め一連の過程をRDT(Rotational-state distribution thermometry)温度計測法と呼ぶこととした。

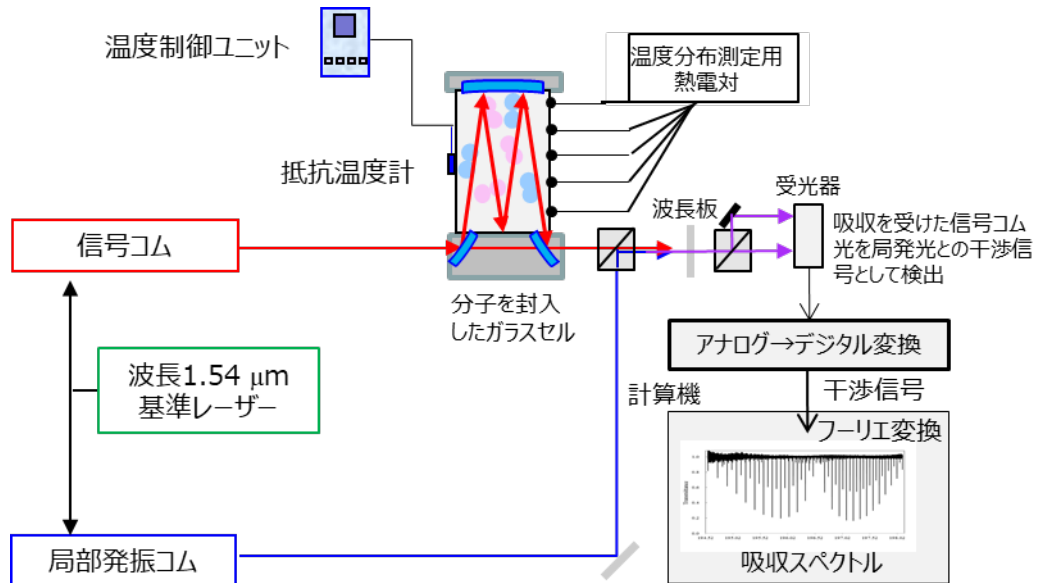


図1：デュアルコム温度計測装置の全体図

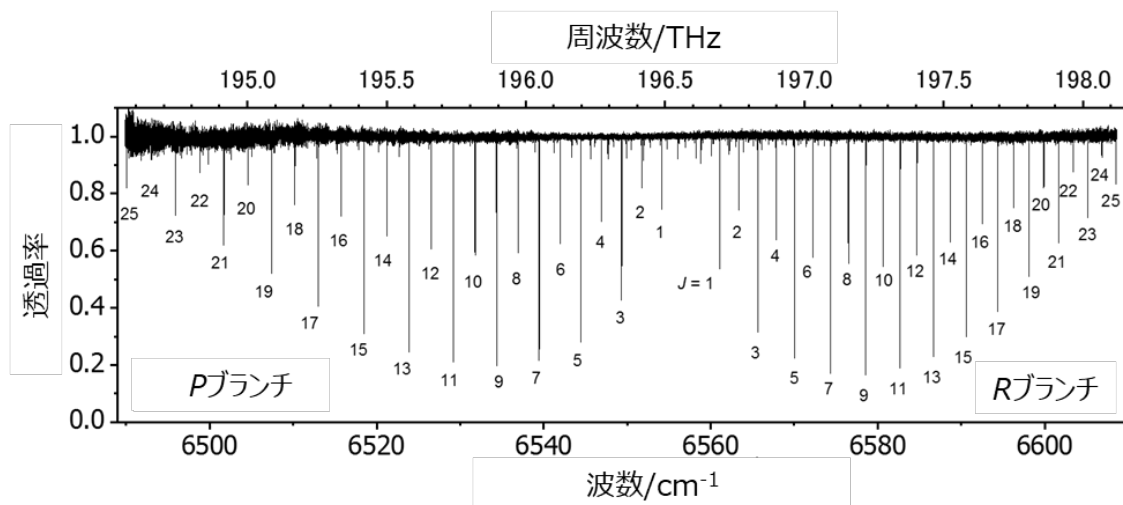


図2：観測したアセチレン ($\nu_1+\nu_3$) 振動バンドの吸収スペクトル

図中の数値は振動回転遷移の始状態の回転量子数 J を表す。遷移において回転量子数が1つ減るのが P ブランチ ($\Delta J = -1$)、増えるのが R ブランチ ($\Delta J = +1$)。

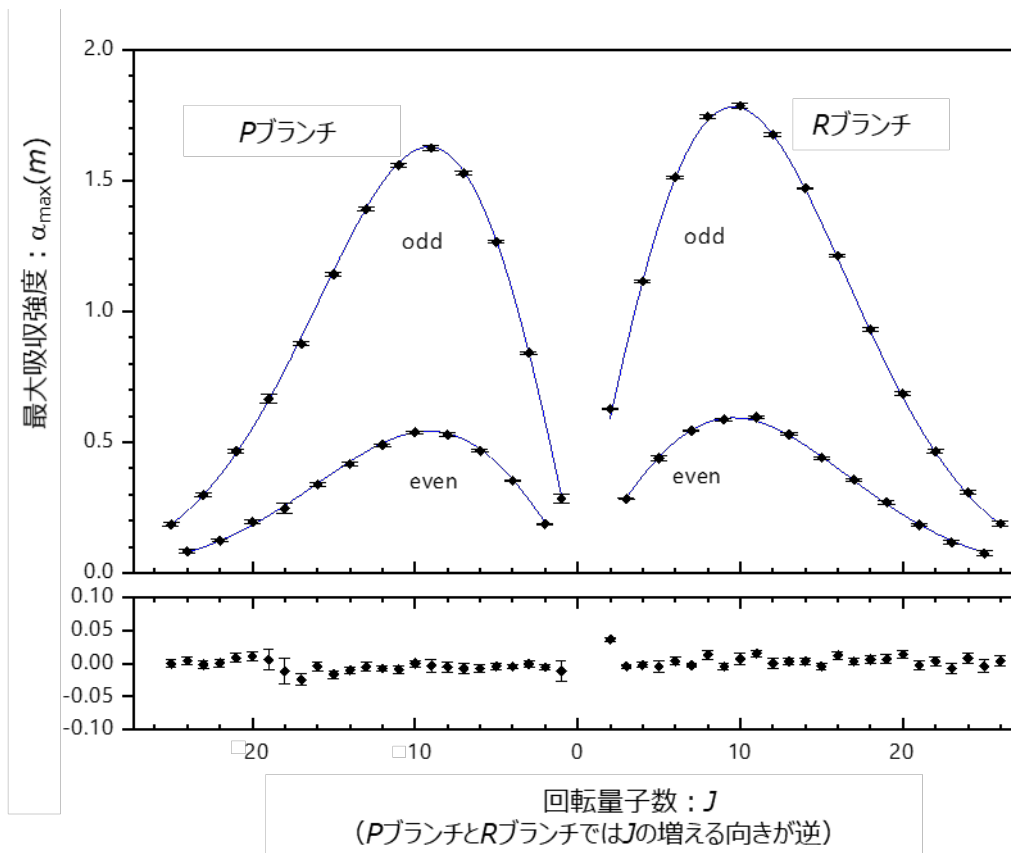


図 3：RDT 法による温度値の決定

図中の even、odd は始状態の回転量子数 J の偶奇。線形分子アセチレンでは分子回転と両端の水素原子の交換がリンクするので、 J が odd のときの核スピン関数は偶(縮重度が 3)、 J が even のとき核スピン関数が奇(縮重度が 1)となる。そこで遷移強度にかかる多重度も 3:1 になる。

2) スペクトル線群の繰り返し観測、温度算出の繰り返し実行によって、決定した温度値の再現性、ばらつき、不確かさなどを調べた。デュアルコム分光法により 50 本以上のスペクトル線の強度を取得するのに要する時間は 1 回の観測で 0.05 秒である。S/N をある程度確保するため 1 万回測定を行って積算しているため、全測定時間は約 10 分であったが、レーザー出力の変動の除去、観測系の振動の除去などにより、測定時間を 50 秒まで短縮しても当初と同程度の温度値の精度が得られることが分かった。

3) 分光測定の結果から温度を求めるには、いくつかの方法がある。

- i) 多数のスペクトル線の強度を一括して解析する (RDT 法)
- ii) 1 本のスペクトル線の形状から求める (ドップラー幅法)
- iii) 2 本のスペクトル線の強度比から求める (強度比法)

デュアルコム分光法により取得した 50 本以上のスペクトル線強度を材料とし、上記 3 方法による数値解析を行い、それぞれの方法で決定された温度値と、セル壁を測定した白金抵抗温度計の温度値との差を比較した。図 4 に RDT 法と従来法 2 種類の比較結果を示した。RDT 法によって求めた温度値を (a) 黒ひし形で示した。スペクトル線を理論式でフィッティングし、ドップラー幅を求め、温度値を決める) の方法については、50 本すべてのスペクトル幅から見積もった温度値の加重平均を、観測したスペクトル線のうち任意の 2 本を選択し、その強度比から温度値を決める) の強度比法については、すべての組み合わせ 1225 ペアから見積もった温度値の加重平均を求め、それぞれ (b) 赤丸、(c) 青三角で示した。白金抵抗温度計で測定したセルの温度値は点線で示した。) の RDT 法によって求めた温度値のばらつき、および白金抵抗温度計の温度値との差は従来法と比べて小さいことがわかる。上述した理由によりデュアルコムと従来技術である) のドップラー法との相性はあまりよくなく、また、) の強度比法に関しても RDT 法に比べ、ばらつきや白金抵抗温度計の値からのずれが大きくなっている様子がわかる。したがって、デュアルコムデータから温度を求めるには、本研究で開発した RDT 法がベストであることがわかった。

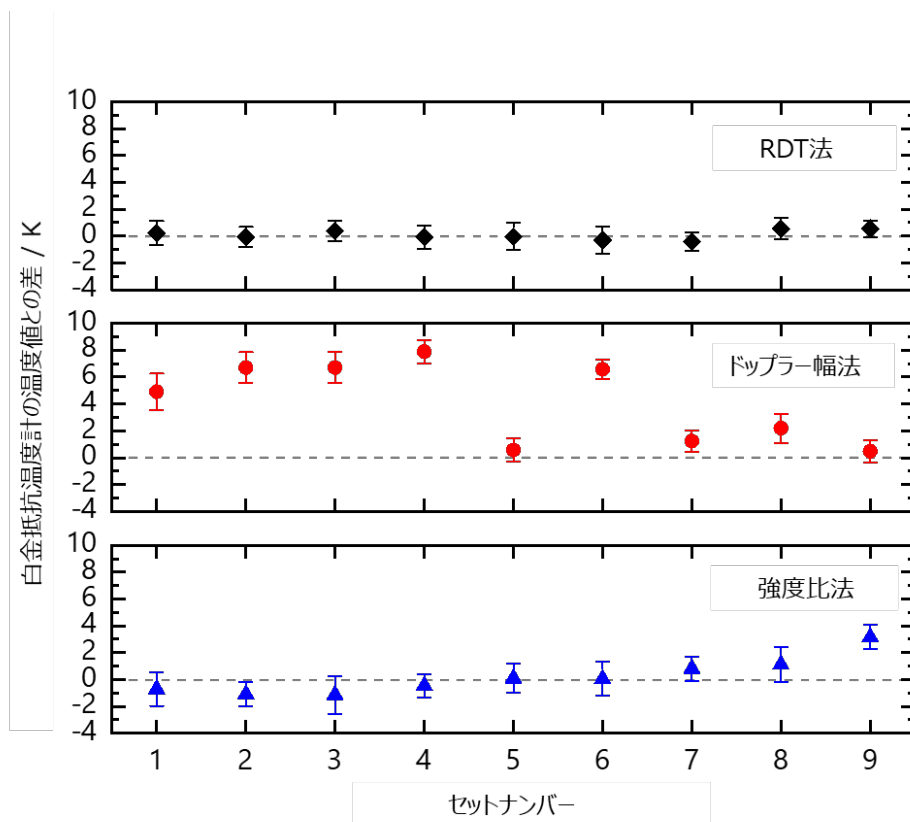


図4：RDT法と従来法（ドップラー法、強度比法）との比較

9回の測定を行い、各セットの結果について本技術RDT法と従来法との比較を行った。

4) 高速(50秒)非接触で、1以下精度で気体温度を決定できることが確認され、また当該圧力、温度精度では、気体を混合してもスペクトル線強度に影響が表れることはないと推定されるので、当初の研究目的「過渡的に変化する混合気体の温度を無接触で時間的に追及する技術」への見通しはついたと考える。

5) 新しい温度の定義に基づく温度値を現示する器機としての検証を開始した。本年から、温度は、熱力学的なエネルギー分布を表現するための基礎物理定数、すなわちボルツマン定数によって定義される。本手法は、まさに新しい定義に基づき温度を現示する手段の1つである。この場合、温度を現示する物体は長期の安定性が要求される。このため、気体セルの温度を安定化するための恒温槽を設計製作した。液体循環式の恒温槽により、30から110の温度範囲で1～5mKで温度制御することができた。これに15mm径、10cm長の気体が封入された容器を入れても、数十mKの温度安定化が期待される。

長期的に安定したコムスペクトルを得るためにレーザー系の改良をおこなった。偏波保持光ファイバーの使用、測定環境(温度、気圧、振動など)の改善をおこなっている。この結果、温度決定の不確かさを1桁以上改善する見通しが得られている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Yukiko Shimizu(清水祐公子)、Sho Okubo(大久保章)、Atsushi Onae(大苗敦)、Koichi Yamada(山田耕一)、Hajime Inaba(稲場肇)、Molecular gas thermometry on acetylene using dual-comb spectroscopy: analysis of rotational energy distribution、Applied Physics B、査読有、2018、124:71.

清水祐公子、大久保章、稲場肇、デュアルコム光コムによる気体温度の非接触&高精度測

定法、RFワールド、CQ出版社、査読有、45巻、2018、pp.24 - 36。
稲場肇、大久保章、和田雅人、中村圭佑、柏木謙、清水祐公子、大苗敦、光コムの高性能化と応用、レーザー研究、一般社団法人レーザー学会、査読有、46巻、7号、2018、pp.362 - 369。

〔学会発表〕(計7件)

入松川知也、清水祐公子、大久保章、柏木謙、中村圭佑、稲場肇、「偏波保持ファイバを用いたデュアルコム分光器の開発」、第66回応用物理学会春季学術講演会(主催:応用物理学会) 2019/3/9。

大久保章、岩国加奈、清水祐公子、山田耕一、洪鋒雷、佐々田博之、稲場肇、「光周波数コムとその分子分光応用」、第8回光科学異分野横断萌芽研究会(主催:光科学異分野横断萌芽研究会) 2018/8/19。

清水祐公子、大久保章、稲場肇、「光コムで温度を測る」、光ネットワーク産業・技術研究会(主催:光協会) 2017/11/14。

清水祐公子、大久保章、大苗敦、稲場肇、「光コム温度計II」、第78回応用物理学会秋季学術講演会(主催:応用物理学会) 2017/9/7。

Yukiko Shimizu(清水祐公子)、Sho Okubo(大久保章)、Atsushi Onae(大苗敦)、Koichi Yamada(山田耕一)、Hajime Inaba(稲場肇)、「Dual-comb thermometer」、the international commission for optics(ICO-24)、(主催:日本学術会議) 2017/8/24。

清水祐公子、大久保章、大苗敦、稲場肇、「光コム温度計」、第64回応用物理学会春季学術講演会(主催:応用物理学会) 2017/3/17。

Yukiko Shimizu(清水祐公子)、Sho Okubo(大久保章)、Atsushi Onae(大苗敦)、Hajime Inaba(稲場肇)、「A New Method of Temperature Measurement by Dualcomb Spectroscopy of Vibration-Rotation Bands of Several Simple Molecules」、Symposium on temperature and thermal measurements in industry and science (TEMPMEKO2016) (主催:IMEKO TC12) 2016/6/29。

〔その他〕

プレスリリース

清水祐公子、稲場肇、「光コム」を用いて気体の温度を測定する新たな技術を開発、2017/8/26。

計量計測展(INTERMEASURE2018)

清水祐公子、光コム温度計の開発、2018/9/26~9/28、東京ビッグサイト。

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:大久保章

ローマ字氏名:(OKUBO, sho)

所属研究機関名:産業技術総合研究所

部局名:計量標準総合センター

職名:主任研究員

研究者番号(8桁):30635800

(2)研究協力者

研究協力者氏名:稲場肇

ローマ字氏名:(INABA, hajime)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。