分光便利帳

衝撃波管/パルスレーザ誘起蛍光画像法を用いた高温化学反応の速度論研究

東京大学大学院工学系研究科
瀬田孝将・中島正和・三好 明

1. 序 論

気体中を伝播する衝撃波は、厚さ僅か数分子程度の衝撃波面の通過によって気体を瞬時に並進加熱することができるため、物理化学では古くから振動緩和や熱解離反応の研究に用いられて来た。今日でも衝撃波管に代わる「清浄」な高温状態の発生法は知られておらず、燃焼など1000 K以上を超える高温の化学反応研究は、衝撃波管装置の独壇場であると言っても過言ではない。

しかしながら衝撃波は単発の高速現象であるため、その観測には高速かつ、積算等が不要な、高感度な手法が必要とされる。特に、化学反応の良質な速度論研究には、副反応や後続反応を抑える為に、低濃度での実験が不可欠であり、検出手法には高い感度と選択性が要求される。

このような要求を満たす手法の一つとして、衝撃波管による速度論研究では、原子共鳴吸収法が広く用いられている。しかし、同様の吸収法を分子に適用した場合、特に高温では振動子強度が多数の振動・回転線に分散してしまうため、原子に比べて検出感度が著しく劣る。近年、Hanson, Rothらは衝撃波背後において、CWレーザによる周波数変調吸収法等を用いて、OH, CH, NH₂などの小さな分子種の高感度検出に成功している¹⁻³⁾。

一方で、レーザ誘起蛍光法は高感度の検出法として、室温付近の化学反応測定に広く用いられている。レーザ誘起蛍光法には、吸収法と比べて共存する他の化学種の干渉を受けにくいという利点があり、化学反応計測に適している。本稿では、衝撃波管の特性を利用したレーザ誘起蛍光法の開発と、速度論研究への応用について紹介する。

2. 実験手法

衝撃波管による衝撃波の発生は単発現象であるため、ラジカル濃度変化の観測には、連続発振光源による過渡吸収法を用いるのが一般的である。しかし、以下に示す様に衝撃波管では、パルスレーザによってラジカル濃度の時間変化を観測することが可能である⁴⁾。

Fig. 1に実験手法の概念図を示す。管端付近の衝撃波は、ほぼ理想的な一次元衝撃波として振舞い、一定速度 U_r で進行する反射衝撃波面の背後の気体は静止している。ある瞬間を見ると、衝撃波面にある気体は加熱開始状

Fig. 1 Principle of shock tube/pulsed laser-induced fluorescence imaging method. A one-dimensional fluorescence imaging by single laser pulse provides a concentration-time profile.

Fig. 2 Schematic diagram of shock tube/pulsed laser-induced fluorescence imaging apparatus.

態 ($t=0$) にあるが、波面から距離 L にある気体は時間 $t = L/U_r$ だけ加熱された状態にある。従って、管端から軸方向にレーザパルスを導入して得られる蛍光の一次元画像は、目的のラジカルの時間変化を示すことになる。

実験装置図を Fig. 2 に示す。低圧部内径 5 cm、長さ 4 m の衝撃波管を用いた。入射衝撃波速度は等間隔に設置された圧電素子を用いて測定された。最も管端に近い圧電素子からの信号は遅延回路を経由してレーザのトリガに用いた。

光学系は、衝撃波管の管端に設置されている。一次元蛍光像は、衝撃波管の観測部上部の石英窓を通して紫外集光レンズでイメージンスフィア光電面上に結像し、増幅後、デジタルカメラで撮影した。衝撃波加熱に伴う気体の発光や窓材の蛍光等のバックグラウンドを防ぐため、イメージンスフィアの露出時間を 200~400 ns に設定した。参照実験として、低圧部に封入した SO₂ の蛍

Fig. 3 A PLIF image and an $[\text{OH}]$ time profile observed in $\text{HNO}_3/\text{benzene}/\text{Ar}$ mixture. Experimental conditions: $T=1451\text{ K}$, $P=1.80\text{ atm}$, $[\text{HNO}_3]_0=1.38 \times 10^{13}\text{ molecules cm}^{-3}$, and $[\text{C}_6\text{H}_6]_0=1.87 \times 10^{15}\text{ molecules cm}^{-3}$.

光を測定することで、蛍光画像が空間的に一様であることを確認した。

3. 速度論研究への適用例

本手法を OH ラジカルとベンゼンの素反応測定に適用した。OH ラジカルは 281.99 nm の A-X (1, 0) バンド $Q_1(1)$, $R_2(3)$ 回転線を用いて励起し、中心波長 310 nm の干渉フィルターを通して A-X (1, 1) バンドの蛍光を観測した。OH は無水硝酸 (HNO_3) の熱分解により生成した。

Fig. 3 に観測された蛍光画像と時間プロファイルの典型例を示す。 $t=0$ 付近の蛍光の立ち上がりは HNO_3 の熱分解による OH ラジカルの生成を示しており、その後の蛍光強度の減少は、ベンゼンとの反応による OH 濃度の減衰に対応する。OH ラジカルの検出限界は $10^{12}\text{ molecules cm}^{-3}$ 程度と、比較的良好な感度が達成された。OH 初期濃度を低く ($\sim 10^{13}\text{ molecules cm}^{-3}$) 保つことで、OH +

Fig. 4 Arrhenius plot for $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ in the high-temperature region. Filled circles and solid line: this work. Open triangles: Ref. 5. Open circles: Ref. 6.

OH 等の副反応の影響を最小限に抑える事が可能であった。得られた反応速度定数のアレニウスプロットを Fig. 4 に示す。

衝撃波管実験で従来、共鳴吸収法による原子の測定で得られていたものと同程度の検出感度を、本手法により、二原子分子の測定で達成することができた。レーザ誘起蛍光法に共通する蛍光収率、消光など制約を受けるが、さらに多くの分子種への適用が期待される。

参考文献

- 1) M. S. Wooldridge, R. K. Hanson, and C. T. Bowman: *Int. J. Chem. Kinet.* **26**, 389 (1994).
- 2) S. Song, R. K. Hanson, C. T. Bowman, and D. M. Golden: *J. Phys. Chem. A* **106**, 9233 (2002).
- 3) M. W. Markus, P. Roth, and T. Just: *Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 171 (1996).
- 4) T. Seta, M. Nakajima, and A. Miyoshi: *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 064103 (2005).
- 5) F. P. Tully, A. R. Ravishankara, R. L. Thompson, J. M. Nicovich, R. C. Shah, N. M. Kreuffer, and P. H. Wine: *J. Phys. Chem.* **85**, 2262 (1981).
- 6) S. Madronich and W. Felder: *J. Phys. Chem.* **89**, 3556 (1985).