励起酸素分子 $^1\Delta_g$ の失活に及ぼす表面反応の影響*高橋 三 餘^{*1}, 長谷川 裕夫^{*1}, 山下 巖^{*1}Wall Effect in Deactivation of Excited Molecular Oxygen $^1\Delta_g$

Sanyo TAKAHASHI, Yasuo HASEGAWA and Iwao YAMASHITA

The surface deactivation rates of singlet oxygen ($^1\Delta_g$) on inactive materials and SUS316L have been measured with the use of a flow tube system, which generates the excited oxygen in a low concentration in pure oxygen flow by microwave discharge. The first-order surface deactivation probabilities have been determined from measurements of the emission intensity decay of the excited oxygen and analysis of the flow fields in the circular tube. The first-order deactivation probabilities measured on the inactive materials slightly depend on the concentration of the excited oxygen, which indicates the possibility that the surface reaction has a higher-order reaction besides the first-order reaction. The inactive materials are in the following relation in their reactivity to deactivate the excited oxygen: Pyrex>PVC>SiO₂>PFA>PTFE. In addition, the deactivation probability on SUS316L is about three orders higher than those on the inactive materials.

Key Words: Chemical Reaction, Spectroscopic Measurement, Laser, Surface Reaction, Excited Oxygen, Deactivation

1. ま え が き

$^1\Delta_g$ 状態の励起酸素分子(O $\dot{\text{O}}$ で略記)は電子的励起状態の酸素の中で最も低いエネルギー準位にあり、その寿命が極めて長いことで知られている。過酸化水素・アルカリの水溶液と塩素の気液反応からこの励起酸素が多量に生成されることが発見され⁽¹⁾, さらに励起酸素の励起エネルギーがよう素原子へ効率よく移送されよう素原子の反転分布が純化学的に得られることが報告⁽²⁾されて以来, この原理に基づいたレーザに関連して多くの研究^{(3)~(10)}がなされてきた。酸素・よう素レーザ(COIL: Chemical Oxygen Iodine Laser)と呼ばれるこのレーザは波長が1315 nmと比較的短く光ファイバによる伝送に適すること, 大出力化が容易であること, 効率が高いことなどの特徴を有し, 加工用レーザとして研究開発⁽⁸⁾されている。酸素・よう素レーザを実用化するうえで, 励起酸素の効率的な発生, よう素と励起酸素の最適な混合の方法の開発などの課題があるが, 特に, 発生した励起酸素を可能な限り失活させることなくよう素との混合点まで搬送することが, 効率向上の面から大きな課題になっている。

励起酸素の失活には, (1)自然放出, (2)共存分子との衝突, (3)流路壁面上での反応などの原因が考えられる。共存分子との衝突による失活速度と自然放出速度についてはこれまでの研究⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾により明らかにされているが, 表面反応速度に関しては, その重要性にもかかわらず, ほとんど報告されていない。

そこで本研究では, マイクロ波放電から生成される低濃度の励起酸素を円管内に流し, O $\dot{\text{O}}$ の発光強度すなわち濃度の変化の測定と円管内の流れの解析とから, 表面失活速度の測定を種々の管材質について試みた。測定に供した円管には, 適切な酸素・よう素レーザ構成材料を見いだすことを目的に, 石英, PTFE, PVCなどのように塩素に対して耐腐食性を有し, 励起酸素に不活性と予想されるいくつかの材料を選んだ。また, 金属材料としては比較的活性が低いと見られるSUS316Lも使用した。

記 号

D : 分子拡散係数 m^2/s
 k_s : 表面一次反応速度定数 m/s
 k_g : 気相一次反応速度定数 s^{-1}
 Pe : Peclet 数 $= u_m \cdot r_0 / D$
 r : 半径方向距離

* 原稿受付 平成5年2月9日。

^{*1} 正員, 機械技術研究所 (〒305 つくば市並木1-2)。

- r_0 : 円管の半径
 t : 滞留時間 s
 u_m : 円管内中心流速 m/s
 V_t : 分子平均速度 m/s
 X : 励起酸素質量分率
 X_0 : 基準質量分率
 Z : 円管軸方向の距離 m
 Δ_s : 無次元表面一次反応速度定数 $= r_0 \cdot k_s / D$
 Δ_g : 無次元気相一次反応速度定数 $= k_2 \cdot \rho \cdot r_0^2 / D$
 γ : 表面失活確率
 θ : 無次元濃度 $= X / X_0$
 η : 無次元軸方向距離 $= Z / r_0$
 ξ : 無次元半径距離 $= r / r_0$
 ρ : 密度

2. 実験装置および実験方法

使用した実験装置の全体構成を図1に示す。ポンペより供給された高純度酸素(99.99%)は流量制御用の閉そくオリフィスを通して、マイクロ波放電部に入る。マイクロ波放電により励起状態の酸素分子のほか酸素原子も生成されるが、酸素原子は放電部下流の内壁にコーティングされた水銀リングにより再結合され⁽¹¹⁾、流れには1%以下の低濃度の励起酸素分子が含まれることになる⁽¹²⁾。酸素流量はあらかじめ流量に対して校正した閉そくオリフィスの上流圧力を測定することにより求めた。

低活性材質の被測定管として、市販の石英、PTFE、PFA、PVC、パイレックス製の内径約10 mm、長さ約1 mの円管を、高活性材質の被測定管としてSUS316Lの内径約10 mm、長さ約50 mmの円管を使用した。石英管を除く被測定管では、上流と下流の

2点で励起酸素濃度を発光強度から測定した。石英管に対しては、管軸方向の点数で測定を行った。滞留時間を変えるため、0.5 m/sから2.0 m/sまでの範囲で流速を設定した。管内圧力は、光検出器の検知限界と実際のレーザシステムの圧力を勘案して、1 torrと2 torrの2種類にし、真空ポンプ上流に設置されたニードルバルブにより調節した。被測定管の下流で管内圧力の測定を行ったが、圧力が低いため圧力損失を無視することができない。このため、流れをポアズイユ流れと仮定して発光強度測定点の圧力を求め、これにより発光強度の補正を行った。

オリフィス上流の圧力測定には共和電業製のPA-2KBを、被測定管下流の圧力測定にはValidyne製の隔膜式差圧計DP-103-18(測定圧力範囲0~4 torr)を用いた。励起酸素の発光はバンドパスフィルタ(中心波長1273.6 nm、半値幅22 nm)を通してJudson Infrared社製液体窒素冷却形ゲルマニウム赤外検知器によって測定し、信号は電流増幅器、ロックインアンプ、ファイアによって増幅した。被測定管からの発光は幅5 mmのスリットを通してフィルタに導かれる。スリット、フィルタ、集光光学系および検知器は、トラバース装置により管軸方向に沿って一体で平行移動させることができる。

3章で示すように、データ解析に際しては、励起酸素の拡散係数を知る必要がある。しかし、励起酸素の拡散係数の測定データは見当たらないので、Walkerによって用いられたサイドアーム法⁽¹³⁾による測定を試みた。このとき使用した実験装置を図2に示す。実験装置は励起酸素が流れる内径30 mmの石英製の主管とそれと直角に取付けられた他端を閉じた内径10 mm、長さ1 mの石英製枝管から構成されている。枝

図1 実験装置全体図

管の主管側端部では励起酸素の濃度は一定に保たれるので、枝管に沿った発光強度の減衰と上述した流れのある場合の発光強度の減衰から、3章で記述する解析手法に従って、励起酸素の基底状態酸素分子に対する拡散係数を求めた。

3. 失活過程と解析方法

3.1 励起酸素の失活過程 実際の流れ場では、流路壁面上での表面反応のほかに、自然放出、共存分子との衝突による励起酸素の失活過程あるいは上位準位への励起による消滅過程があるため、これらの影響を考慮して表面反応速度を求めなければならない。これまでの研究⁽¹⁰⁾により、励起酸素、よう素および塩素に関連した気相反応は明らかにされており、反応速度定数も測定されている。そのうち、本実験において主要な成分である励起酸素と基底状態酸素に関連した気相反応式とその反応速度定数は、

である。ここで反応速度定数を表す単位には s, cm, mol を用いた。本実験が1%程度の励起酸素濃度であり、また1 Torr と2 Torr の圧力下で行われたことを考慮して、反応(a)～(c)における励起酸素の反応速度を比較すると、反応(b)が他の反応より圧倒的に速いことがわかる。したがって、表面反応速度を測定値から算出するための以下の解析には、気相反応としては反応(b)だけを考慮すれば十分である。なお、反応(b)は二次反応ではあるが、 O_2 濃度が一定とみなせる本実験のような条件下では一次反応として取扱える。しかし、その見掛けの一次反応速度定数は圧力に依存する。

図2 拡散係数測定用実験装置

3.2 表面反応を伴う円管内流れの解析 表面反応を伴う円管内流れの濃度変化を以下の仮定をおいて解析し、表面反応速度を求めた。

(1) 拡散に伴う速度は対流に比べて無視でき、流速分布はポアズイユ流れに従っている。

(2) 表面反応、気相反応に伴い生じる発熱は小さく、流れ場は等温である。

(3) 壁に衝突した励起酸素はある一定の確率で失活する。このときの表面反応速度 R_w は次の一次反応式で表される。

$$R_w = (1/4) \cdot \gamma \cdot V_t \cdot \rho \cdot X(Z, r_0)$$

今回測定対象とした流れでは、化学種としては1%程度の低濃度の励起酸素と基底状態酸素の2種類を考慮すればよく、さらに、圧力が低く Re 数もたかだか10程度であるので、仮定(1)、(2)は妥当であると考えられる。このような仮定のもとで、励起酸素の質量保存の基礎方程式は

$$\rho u_m \{1 - (r/r_0)^2\} \frac{\partial X}{\partial Z} = \rho D \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} \right) + W \quad \cdots \cdots (1)$$

となる。ここで、 W は気相反応項を示し、反応(b)の反応速度である $k_2 \cdot \rho^2 \cdot X$ で代表させる。

一方、境界条件として

$$X(0, r) = X_0 \quad \cdots \cdots (2)$$

$$X(\infty, r) = 0 \quad \cdots \cdots (3)$$

$$\frac{\partial X}{\partial r}(Z, 0) = 0 \quad \cdots \cdots (4)$$

$$\rho D \frac{\partial X}{\partial r}(Z, r_0) = -k_s \cdot \rho \cdot X(Z, r_0) \quad \cdots \cdots (5)$$

を与える。式(2)、(3)は表面反応が始まる円管入口では一様な濃度分布であること、無限遠での濃度は零となることをおのおの示している。また、式(5)は円管内壁での質量流量の釣合いを示している。式(5)の反応速度定数 k_s を仮定(3)に基づいて表すと $k_s = (\gamma/4) \cdot V_t$ となる。

無次元の濃度 θ 、半径 ξ 、軸方向距離 η を導入し、ペクレ数 Pe 、無次元の表面反応速度定数 Δ_s および気相反応速度定数 Δ_g を用いて式(1)～(5)を書き換えると、

$$Pe(1 - \xi^2) \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} \right) - \Delta_g \theta \quad \cdots \cdots (6)$$

$$\theta(0, \xi) = 1 \quad \cdots \cdots (7)$$

$$\theta(\infty, \xi) = 0 \quad \cdots \cdots (8)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta}(\eta, 0) = 0 \quad \cdots \cdots (9)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta}(\eta, 1) = -\Delta_s \cdot \theta(\eta, 1) \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。式(6)は Δ_s および Δ_g の大きさにより以下のようにさらに簡単になる。

(1) $\Delta_s \ll 1$ の場合、表面反応速度は拡散速度に比べ遅いため、半径方向の濃度分布は一樣になり、式(6)の解は解析的に

$$\theta = \exp \left\{ \left[\frac{Pe}{4} - \sqrt{\left(\frac{Pe}{4} \right)^2 + 2\Delta_s + \Delta_g} \right] \eta \right\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

と求められる。したがって、 Pe が与えられておれば、励起酸素の対数減衰率を測定することにより、表面反応速度定数 Δ_s は式(11)から直接得られる。

(2) $\Delta_s \gg \Delta_g$ でしかも $\Delta_g \ll 1$ の場合、式(6)の気相反応項は無視できる。このときの方程式(6)を解くことは差分法でも難しくないが、 Pe および Δ_s が解の性質に及ぼす影響をより明らかにするため、ここではHsu⁽¹⁴⁾により用いられた固有値法を採用した。解として、境界条件(7)、(8)を自動的に満足する

$$\theta(\eta, \xi) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n R_n(\xi) \exp \left(-\frac{\beta_n^2 \eta}{Pe} \right) \quad \dots\dots\dots (12)$$

を導入する。解法の詳細については文献(11)に記述されているので省略する。

3.3 拡散係数の測定法 Δ_s が1より小さい場合、サイドアームに沿った濃度分布は、流速が零であることを除けば、質量保存式と境界条件式は上記のそれらと同じであるので、このときの濃度分布は式(11)で $Pe=0$ とおくことにより

$$\theta = \exp \{ (-\sqrt{2\Delta_s + \Delta_g}) \eta \} \quad \dots\dots\dots (13)$$

と求められる。そこで、流速が零の場合と流速がある場合の濃度の減少率を測定し、式(11)と式(13)から反応項を消去して拡散係数を求めた。この方法によれば、励起酸素の失活速度が一次反応であるならば、反応速度定数自体に不確定さが含まれていても拡散係数を求めることができる。

4. 実験結果および考察

4.1 拡散係数の測定 被測定管に石英管を用い、圧力を一定にして平均流速を0.5, 1.0, 2 m/sと変化させたときの励起酸素の発光強度の滞留時間による変化を図3に示した。流速により圧力損失や流体温度が異なるため、放電部から石英管入口までの滞留時間を正確に見積もることは難しいため、図3では異なる流速で測定した発光強度が滑らかにつながるように滞留時間の原点を移動させ、同じ圧力のもとで測定した発光強度の変化を一つの曲線で表した。圧力1 Torrのとき

には、発光強度(濃度に比例)は滞留時間に対しほぼ一定の減少率を示すのに対して、2 Torrのときは、発光強度が高くなるにつれて、減少率はわずかに大きくなっている。これは励起酸素の絶対濃度が高くなるに従って反応速度が上昇していることを示しており、励起酸素を消費する高次の表面反応あるいは気相反応が存在する可能性がある。発光強度の減少率から見積もられる表面反応速度は小さく、半径方向の濃度分布は一樣であると推定される。したがって、高次の反応の影響が小さいと思われる1 Torrでは濃度変化は式(11)で表され则认为られる。

流速が零の場合の発光強度の変化を図4に示した。圧力2 Torrにおける発光強度は1 Torrのそれに比べ速く減少している。この場合の発光強度は比較的低く、一次反応が支配的であると考えられるため、前述した拡散係数を求める手法に従い、流速零と流速0.5 m/s

図3 流通時の発光強度の減衰曲線(石英管)
(100mVがほぼ励起酸素濃度 6.4×10^{-10} mol/cm³に相当)

図4 静止時の発光強度の減衰曲線(石英管)

での対数減少率をおのおの求めて、1 Torr と 2 Torr のときの拡散係数を算出した。その結果、1 Torr では $6.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 、2 Torr では $4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ の拡散係数の値を得た。拡散係数は圧力に反比例することが知られているが、本測定結果は必ずしもそれに従っていない。励起酸素の発光は極めて微弱であるため、その信号には 1 mV 程度の不確定さが含まれており、対数減少率の算出には大きな測定誤差があると見込まれる。このため、ここでは拡散係数が圧力に反比例するとし、各圧力に対する測定値から大気圧における拡散係数を求め、その平均値である $9.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ を大気圧での値として以下の表面反応速度の算出に用いた。

4.2 不活性材料 図 5 には、石英管のほかにパイレックス、PTFE、PVC、PFA における濃度減少率を測定して、式(11)と前述の拡散係数の値を用いて求めた表面失活確率を、横軸に被測定管前後の発光強度の算術平均をとって、示した。なお、圧力は 1 Torr と 2 Torr に設定し、平均流速を 0.5、1.0、2.0 m/s と変化させた。

図 5 は、励起酸素の濃度が高くなるにつれ、すべての材質において表面失活確率が大きくなる傾向を示しており、一次反応のほかに高次の反応の存在が推察される。また、材質間には明らかな差が認められ、表面失活確率はパイレックス、PVC、石英、PFA ≒ PTFE の順に小さくなっている。

Fujii⁽⁸⁾ らは、励起酸素発生器を用いて、高濃度の励起酸素の失活過程を調べて、反応(a)の速度定数から予測される失活速度が実験結果とよく一致することを報告しており、反応(a)より速い高次の気相反応が存在する可能性は少ない。さらに、励起酸素の二次反応である反応(a)によりもたらされる失活確率の測定誤差はたかだか 10% 程度と見積もられる。したがって、図 5 で示唆される高次の反応の存在は気相反応ではな

く、表面反応に起因していると結論できる。

本実験の励起酸素濃度は 1% 程度であるのに対して、実際の酸素・よう素レーザで使用されるそれは 40% にも達する。実際的な条件下で表面反応が励起酸素の失活にどの程度の影響を及ぼすかを調べるため、失活過程に気相反応(a)～(c)のほかに上述の表面反応の影響を加えて、励起酸素の濃度の変化を計算した。表面反応を一次反応としたときの解は解析的に求めることができ、初期濃度で正規化した励起酸素無次元濃度 θ は

$$\theta = \frac{\exp(-At)}{1 + (\alpha BN_0/A) - (\alpha BN_0/A) \exp(-At)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

となる。ここで、 $A = k_2 N_0 + k_3 + k_w$ 、 $B = k_1 - k_2$ 、 $N_0 = [\text{O}_2^*] + [\text{O}_2]$ 、 $\alpha = [\text{O}_2^*]_{t=0}/N_0$ 、 $k_w = \gamma V_t/(2r_0)$

である。式(14)に基づいて励起酸素濃度の滞留時間に対する変化を計算し、図 6 に示した。なお、表面失活確率 γ には石英の測定値である 4×10^{-6} を、初期励起酸素濃度 α には 0.4 を選んだ。半径 10 mm では表面反応の影響は顕著ではないが、半径 3 mm においては表面反応により励起酸素の失活速度は 2 倍程度増加していることがわかる。このように、代表寸法が 10 mm 以下になると、表面反応速度は無視できなくなる。さらに、高次の表面反応が存在する場合には、表面反応が影響を及ぼし始める代表寸法はさらに大きくなると考えられるが、定量的な予測を行うには、高次の反応の存在の確認とその反応速度定数の測定が必要となる。

4.3 高活性材料 SUS316L の表面反応速度は比較的高いため、一次元的な解析はできなくなる。 Pe 数を与え、被測定管の上流と下流で測定された発光強度の比と一致する Δ_g を数値計算から求めた。なお、測定される発光強度は濃度の断面平均に比例すると仮定して計算を行い、 Δ_g を求めた。表 1 に示されるように、

図 5 表面反応失活確率の濃度依存性

図 6 励起酸素失活への表面反応(石英)の影響

表 1 SUS316L の表面反応速度

Material	Pressure(torr)	Peclet Number	Deactivation Probability
SUS316L	1	7.02	3.23E-3
		9.93	3.91E-3
		13.9	4.67E-3
		18.3	5.17E-3

測定された一次反応速度定数は流速依存性を有し、流速が高いほど表面反応速度は高くなっている。この原因として、(1)実際の拡散係数が測定された拡散係数より大きく、軸方向への拡散の影響が現れている、(2)拡散律速に近づくため、 Δ_g が発光強度の測定誤差により正確に算出されていない、(3)高次の表面反応が存在すること、などが考えられる。 Pe 数、測定誤差を考慮して数値計算を行い(1)および(2)の原因について調べたが、いずれも実験結果を説明できる要因とはならなかった。高活性材料においては、気相反応は表面反応に比べ遅く無視できるため、失活確率の流速依存性が気相反応に起因しているとは考えられず、(3)の可能性が高いと判断できる。

図 7 に不活性材料と SUS316L の表面失活確率を示す。不活性材料については高次の反応の影響が少ない 1 Torr のときの測定値を、SUS316L には表 1 の平均値を用いて比較した。SUS316L の表面失活確率は石英材料のその 1000 倍程度大きく、酸素・よう素レーザの流路に SUS316L をそのまま使用することは注意を要する。

5. 結 論

マイクロ波放電から生成される低濃度の励起酸素 $^1\Delta_g$ の円管内流れを用い、発光強度による濃度減少率の測定と表面反応を一次反応と仮定した流れの解析とから、壁材質が励起酸素の失活に及ぼす影響を調べた結果、以下のような結論を得た。

(1) 低活性材質の表面反応速度は、パイレックス > PVC > 石英 > PFA $\approx$ PTFE の順であった。

(2) 励起酸素濃度の上昇とともに、測定された一次反応速度定数は大きくなり、高次の表面反応が存在

図 7 各種材料の表面反応失活確率

すると考えられる。

(3) 実際のレーザで使用される励起酸素濃度では、少なくとも代表長さ 10 mm 程度から表面反応による失活の影響が現れる。

(4) SUS316L の見掛けの表面一次反応速度は石英のその 1000 倍以上大きい。

本研究の遂行に多大のご協力を賜った千葉工業大学 学生 高橋秀樹君ならびに露木茂君に謝意を表する。

文 献

- (1) McDermott, W. E., ほか 2 名, *Appl. Phys. Letter*, **32** (1978), 469.
- (2) Benard, D. J., ほか 3 名, *Appl. Phys. Letter*, **34**(1979), 40.
- (3) Richardson, R. J., ほか 2 名, *J. Appl. Phys.*, **52**-2(1981), 1066.
- (4) Bachar, J. and Rosenwaks, S., *Appl. Phys. Letter*, **41**-1 (1982), 16.
- (5) Richardson, R. J., ほか 4 名, *J. Appl. Phys.*, **52**-8(1981), 4962.
- (6) Takehisa, K., ほか 2 名, *J. Appl. Phys.*, **61**-1(1986), 68.
- (7) Chrassy, S., ほか 4 名, *J. Appl. Phys.*, **62**-1(1987), 32.
- (8) Fujii, H., ほか 3 名, *J. Appl. Phys.*, **67**-9(1990), 3948.
- (9) Badger, M. R., ほか 3 名, *J. Chem. Phys.*, **43**-12(1965), 4345.
- (10) Watanabe, M., ほか 3 名, *Proc. 5th Symp. Gas Flow Chem. Lasers*, (1984), 181.
- (11) Bader, L. W. and Ogryzlo, E. A., *Discuss. Faraday Soc.*, **37**(1964), 46.
- (12) 高橋・ほか 2 名, 発光による励起酸素濃度の測定, 機論, **59**-567, B(1993), 掲載予定.
- (13) Walker, R. E., *J. Chem. Phys.*, **34**(1959), 2196.
- (14) Hsu, C., *Chem. Eng. Sci.*, **23**(1968), 457.