多波長レーザ光源を用いた火炎内多環芳香族炭化水素の
励起発光マトリクス(EEM)の測定*相澤 哲哉^{*1}, 小酒 英範^{*1}, 松井 幸雄^{*1}Measurements of Excitation-Emission Matrix of PAHs in a Flame
Using a Multi-Wavelength Laser SourceTetsuya AIZAWA^{*2}, Hidenori KOSAKA, Yukio MATSUI^{*2} Department of Mechano-Aerospace Systems Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

Measurements of Excitation-Emission Matrix (EEM) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an atomospheric diffusion burner flame were conducted using a multi-wavelength excitation laser in order to demonstrate the potential of the EEM fluorometry for investigation of soot formation processes in flames. The PAHs in the flame were excited by a coherent multi-wavelength "rainbow" laser light generated by converting the 3rd harmonic (355 nm) of a pulsed Nd:YAG laser using a Raman cell frequency converter filled with hydrogen (0.6 MPa). The LIF from the PAHs in the flame was captured using a spectrometer and an ICCD camera as EEM images. The LIF due to 2- to 3-rings PAHs was observed around 300 to 400 nm when excited at 275 nm in the upstream region in the flame and the intensity of the LIF decreased in the downstream. The LIF due to 3- to 6-rings PAHs was observed at the emission wavelength of longer than 400 nm at all excitation wavelengths employed in the present study between 275 and 417 nm and the intensity of the LIF increased in the downstream region in the flame. It was shown that the scattered excitation laser light from soot particles on the EEM images, which severely interfered with the LIF, can effectively be reduced by applying a delay between the laser excitation and the ICCD gating.

Key Words: Flame, Soot Formation, PAHs, Laser-Induced Fluorescence, Excitation-Emission Matrix, Multi-Wavelength Laser

1. 結 論

ディーゼル機関からの微粒子排出低減への要求が日増しに厳しくなるなか、新たなエンジンシステムの開発においてはすす生成過程の詳細な理解が不可欠となってきた。シリンダ内でのすす生成・酸化過程についてはこれまでも様々な光学計測法を用いた数多くの研究が報告されているが^{1,2,3,4,5}、最近、我々の研究グループでは特に初期すす生成過程に着目し、レーザ誘起蛍光法(LIF法)及びレーザ誘起赤熱法(LII法)を用いて、ディーゼル噴霧火炎内のすす前駆物質とすす固体粒子の同時2次元可視化を行った⁶。その結果、何らかのすす前駆物質によると考えられるLIFが噴霧中心部の燃料過濃領域で観察され、すす粒子からのLIIがその周辺部及び下流域で観察されることを明らかにした。LIFを発するこれらのすす前駆物質については、 π 結合を有する炭化水素系中間生成物^{7,8}や、気相あるいは液相(エアロゾル)の多環芳香族炭化水素(PAH)^{9,10}である可能性が指摘されているが、シリンダ

内でのすす生成過程に関する化学的、物理的な理解を深めるためには、これらのすす前駆物質についてさらに詳しく調べることが必要である。

バーナ火炎中のPAHの光学計測についてはこれまでに数多くの研究が報告されている。このなかでBerettaら¹¹及びPetarcaら¹²は、大気圧拡散バーナ火炎中で、紫外から可視域の範囲で異なる10波長で励起された蛍光スペクトルを測定し、これらを詳細に分析している。彼らは多波長励起蛍光スペクトルの分析により、火炎中の複数のPAHを同時に同定、定量測定できることを示している。しかしながら、これらの研究では各励起波長における蛍光スペクトルは別々に測定されている。このような実験に時間を要する測定法は、シリンダ内すす生成過程といった非定常現象の時間分解計測への応用が難しい。

励起発光マトリクス法(EEM法)は、1970年代にChristianら¹³によって考案された多波長励起蛍光分析の手法であり、水銀ランプなどにより励起される多波長励起蛍光スペクトルを一度に画像として捕らえることで、サンプル中の複数の化学種を同時に同定、定量測定するというものである。EEM法

* 原稿受付 2003年3月26日。

^{*1} 正員、東京工業大学大学院(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

E-mail: taizawa@ec.ctrl.titech.ac.jp

の有用性は低濃度 PAH 混合溶液の分析^(12,13,14)等により示されており, 10 種以上の異なる PAH の混合溶液中で, 各 PAH を同時に同定及び定量測定できることが報告されている. もしこの手法を火炎に適用することが可能であれば, これによりシリンダ内のすす前駆物質の生成過程を調査することができる.

多波長光源は EEM の計測に不可欠な要素である. 従来, EEM の計測には高圧水銀ランプなどの光源が用いられてきているが, これらの光源ではシリンダ内すす生成過程といった非定常現象の瞬時計測に十分な光出力は得られない. そこで本研究では高出力 Nd:YAG パルスレーザーからのポンプレーザー光を, ラマンセルと呼ばれる高圧ガスを封入した光学セルを用いてコヒーレントな多波長レーザ光に変換し, 光源として用いた. ラマンセルは紫外のポンプレーザーを真空紫外光に波長変換する手段として広く用いられてきているが^(15,16), EEM 計測用の多波長光源としての利用は本研究が初めてである.

本研究はシリンダ内のすす生成過程を調べるため, ディーゼル噴霧火炎中で生成されるすす前駆物質を EEM 法を用いて分析することを目的とする. 本稿ではその第一報として, 多波長レーザ光源を用いた EEM の測定方法について述べると共に, 研究の第一段階として大気圧拡散火炎中の PAH の EEM 計測を試みた結果について報告する.

2. 励起発光マトリクス(EEM)

EEM の測定装置及び測定原理については参考文献(11)に詳述されている. 図 1 に一般的な測定装置の概

Figure 1 Optical diagram for EEM fluorometry

略を示す. 高圧水銀ランプなどの光源からの光を分光器で分光し, 分光器全体を 90° 回転しておくことで出射励起光を波長に応じて垂直方向に分散させる. この励起光をレンズ等を用いてサンプル中の焦点に集光する. このとき焦点位置は各励起波長ごとに異なり, 多数の焦点がサンプル中で縦一列に並ぶ. これらの各焦点からの蛍光を励起光と直角の方向からレンズやミラー等で集光し, 2 台目の分光器を用いて分光する. このとき 2 台目の分光器の入射スリットの異なる縦位置にはそれぞれ異なる波長によって励起された蛍光が集光される. 分光器の出射ポートにカメラを設置し,

Figure 2 Calculated EEM of naphthalene and pyrene based on absorption and emission spectra in liquid phase at room temperature

Figure 3 Schematic EEM map of representative PAHs in liquid phase at room temperature

異なる励起波長による複数の蛍光スペクトルを1枚の画像として同時に測定する。このようにして得られる多波長励起蛍光スペクトルの画像を、X軸に発光波長、Y軸に励起波長、Z軸に発光強度をとって3次元プロットしたものを励起発光マトリクス(EEM)と呼ぶ。サンプル中の複数の化学種はEEM上で蛍光が観測される位置、すなわち発光波長(X軸)と励起波長(Y軸)から同時に同定でき、各化学種の濃度はその発光強度(Z軸)から求められる。

図2に常温・液相での文献値¹⁷⁾を用いて求めたナフタレン及びピレンのEEMの例を示す。これらは蛍光スペクトルの相対的形狀が励起波長に依存しないとして吸収及び蛍光スペクトル文献値の積を計算し、ピーク値で標準化して3次元表示したものである。図2より、ナフタレンとピレンでは吸収波長も発光波長も互いに異なり、またEEMのスペクトルの形状も異なっていることが分かる。図3はいくつかの代表的なPAHの常温・液相での吸収、発光波長域をEEM上に模式的に示したものである。このほかの数多くのPAHもそれぞれ固有の吸収、発光波長とスペクトル形状を持つことが知られている。また一般に分子量の大きなPAHはより長波長域に吸収、発光波長を有することが知られている。これらのスペクトルの特徴をEEMの計測、分析により抽出できれば、サンプル中の複数のPAHを同時に同定、定量することができる。

3. 実験装置

3.1 測定光学系概略 図4に本研究で火炎内PAHのEEM測定に用いた実験装置の概略を示す。パルスNd:YAGレーザ(Continuum, Powerlight9010, 10Hz)の第3高調波(355nm, 210mJ)を、後述するラマンセルを用いて250nm~700nmのコヒーレントな多波長レーザ光に波長変換する。三角プリズムによりこの多波長レ

Figure 4 Experimental setup for EEM measurements of PAHs in a diffusion burner flame

ーザ光を分散させつつレンズ($f=100\text{mm}$)で焦点に集光する。焦点位置は各励起波長毎にわずかつ異なる、複数の焦点(本実験で計測に用いた焦点は5点)が噴流拡散バーナ火炎の中心軸上に一列に並ぶ。計測に用いた最も短波長側(275nm)の励起レーザ光の焦点から最も長波長側(505nm)の焦点までの距離は約4mmであり、本計測のバーナ軸方向の空間分解能もこの距離によって決まる。異なる励起波長に対応する各焦点での火炎内PAHからの蛍光は、2枚の球面鏡を用いて分光器(Acton Research, SpectraPro300i, 300mm, 150g/mm)の入射スリットに集光される。このとき入射スリットの異なる縦位置にはそれぞれ異なる波長によって励起された蛍光が集光される。分光器出射ポートに設置されたICCDカメラ(Princeton Instruments, PI-MAX 512RB)により、異なる励起波長に対応する複数の蛍光スペクトルを1枚のEEM画像として同時測定する。

本研究で使用した拡散バーナは噴口径30mmで、噴口に整流用の真鍮製多孔質フィルタを有する。燃料にはブタン(99%)を使用し、燃料流速は 1.9cm/s ($Re = 170$)とした。火炎の直接写真を図5に示す。測定は噴口中心軸上で噴口から10~50mmの範囲で行った。この高さ範囲内では円錐状の安定な火炎形状が保持され、輝炎は噴口から10mmより下流側の火炎外周部から次第に観察され始める。

3.2 多波長レーザ光源 本研究で用いたラマンセルは、高圧散乱ガス(水素、メタン等)を封入して用いる長さ1.2mの光学セルである。ポンプレーザ光をセル中心部に集光すると、散乱ガスの種類に固有の周波数毎に長波長側へシフトした数次にわたるストークス誘導ラマン散乱ビームが発生し、さらにこれらのストークス光とポンプレーザ光の混合により、短波長側へシフトしたアンチストークスビームが発生する¹⁸⁾。多波長レーザ光の波長、ポンプレーザ光から多波長レーザ光への変換効率は、ポンプレーザの波長及びエネルギー、使用する散乱ガスの種類及び圧力などにより変化するが、

Figure 5 Direct photograph of diffusion burner flame

Figure 6 Spectrum of multi-wavelength excitation laser generated by Raman cell (hydrogen 0.6MPa)

詳細については別稿で述べている⁽⁹⁾。本実験では散乱ガスとして水素 (0.6MPa) を使用して得られる 250~700nm 多波長レーザ光のうち 275nm~505nm の 5 波長を EEM 測定用の励起光として用いた。図 6 に多波長レーザ光のスペクトルを示す。

4. 火炎内 PAH の EEM の測定

4.1 レーザ入射 ~ 撮影ディレイの検討 火炎内 PAH の EEM 測定に先立ち、まず励起レーザ光の入射から ICCD カメラの EEM 画像撮影開始タイミングまでのディレイの設定について検討を行った。図 7 にボタンを燃料とする大気圧層流拡散バーナ火炎中心軸上の噴

Figure 7 EEM images captured in a butane diffusion burner flame at different delays between laser excitation and ICCD gating

口から 50mm の位置において測定された EEM 画像を示す。ここで以下に示す全ての画像はレーザ 100 パルス分の積算画像であり、また本実験で用いた分光器の測定波長レンジは最大 260nm 程度であるため、以下に示す画像は複数回に分けて測定された画像をつなぎ合わせたものである。

図 7 中の(a)~(c)は、ICCD カメラのゲート幅を 100ns で固定し、レーザ入射から撮影開始までのディレイを 0~60ns まで変化させたときの画像である。図 7 中の各画像の右肩の数字は画像表示の明るさの相対値である。図 7(a)に示すようにディレイが 0ns(レーザ入射と同時に撮影開始)の場合、火炎中のすす粒子による励起レーザのレイリー散乱光が画像上で非常に明るいスポット状に斜めに並んで観察されている。これらの散乱光はさらに各スポットの上下に縦線状に伸びている。これは各焦点の周辺のすす粒子、レンズ及びプリズム等の表面や測定光学系の周囲からの背景散乱光によるものである。これらの散乱光に比べて火炎中の PAH による蛍光は非常に弱いため、図 7(a)から PAH による蛍光の信号を抽出することは難しい。しかし図 7(b)に示すようにレーザ入射と撮影開始のタイミングをずらし、そのディレイを 30ns とすると、レーザパルスの減衰とほぼ同時に減衰するレイリー散乱及び背景散乱光はその強度が減少し、これらに比べて寿命の長い火炎中の PAH による蛍光が横帯状に観察できるようになる。さらに図 7(c)に示すようにディレイを 60ns とすると、レイリー散乱及び背景散乱光は観察されなくなり、火炎中の PAH による蛍光のみを分離して観測することが可能となる。

このようにレーザ入射から撮影までのディレイを大きくした場合、撮影開始前までの蛍光の減衰による信号強度の低下と同時に、蛍光スペクトルの形状も変化することが確認された。すなわち、ディレイを大きくするに従い、短波長域で観測される蛍光は長波長域で観測される蛍光に比べて相対的に弱くなった。この傾向は図 7(b)と 7(c)を比べたときに、よりディレイの大きな図 7(c)のほうが横帯状の蛍光が全体に長波長側に広がって見えることから確認できる。このディレイによるスペクトル形状の変化は、各波長域で蛍光を発している様々な PAH の蛍光寿命の違い⁽¹⁰⁾に起因するものと考えられる。よって火炎内 PAH の蛍光スペクトルを解析する際には、レーザ入射から撮影までのディレイ及び ICCD のゲート幅が蛍光スペクトル形状に与える影響に留意する必要がある。

4.2 火炎中の異なる位置における EEM の測定 図 8 に火炎中心軸上の噴口から 10~50mm の異なる位置

Figure 8 EEM images captured in a butane diffusion burner flame at different heights from burner exit

において測定された EEM 画像を示す。ICCD カメラのゲート幅は 100ns、レーザ入射から撮影開始までのディレイは 60ns である。図 8 中の各画像の明るさは同じスケールで示してあり画像間の比較が可能である。

図 8 より、励起波長 275nm において火炎上流部で 300~400nm の波長域に蛍光が観測され、この蛍光は下流部に行くに従って蛍光強度が小さくなっている。この蛍光が観測されている波長域は、図 3 に示す EEM 模式図上でナフタレン等の 2~3 環程度の PAH の吸収、蛍光波長域に相当することがわかる。またいずれの励起波長においても 400~500nm 付近の波長域に蛍光が観測され、この蛍光は火炎上流部から下流部に行くに従って全体に蛍光強度が大きくなっている。図 3 と比べるとこの蛍光が観測されている波長域には 3 環以上の様々な PAH の吸収、蛍光波長域が含まれていることがわかる。なお、図 3 には励起波長 275nm 付近で 400~500nm で蛍光を発する PAH は示されていないが、ピレン等をはじめとする 3 環以上の PAH は 300nm 以下の励起波長域にも異なる電子遷移

(S_0S_0 遷移等)による吸収帯を持ち、これらは量子効率の高い非放射緩和遷移を経たのちに長波長で励起した場合と同じ波長域で蛍光を発する⁹⁾。図 8 の励起波長 275nm の場合に下流域で見られる蛍光は、火炎下流域で増加するこれらの PAH による蛍光と考えられる。

図 9 に、図 8 に示す火炎中の異なる位置における EEM 画像から得られた 275nm、310nm、355nm、417nm の 4 つの励起波長における蛍光スペクトルを示す。図 9 では同一励起波長における異なる位置での蛍光強度は同じスケールで表示してあり比較ができるが、異なる励起波長間のレーザ出力による蛍光強度の補正は行っていない。また、前述のように EEM 画像は波長レンジを変化させて複数回に分けて測定されているため、図 9 ではそれぞれの波長レンジに対応するスペクトルを異なる色で重ねて表示しているが、これらのスペクトルは概ね連続しており、測定の再現性が高いことがわかる。

図 9 より、励起波長 275nm の場合に火炎上流部で観測される蛍光は 340nm 付近にピークを持つことがわかる。このピークの波長は以前に測定された 150°C のナフタレン蒸気の蛍光スペクトル⁹⁾のピーク波長と概ね一致する。このピークは火炎の下流部へ行くに従い蛍光強度が小さくなる。強度は小さいが同様のピークは励起波長 310nm のスペクトルにおいても確認できる。また全ての励起波長において 400nm 以上の広い波長域で観察される蛍光は、励起波長 275nm 及び 310nm の場合には 400~450nm の波長域、励起波長 355nm 及び 417nm の場合には 430~470nm の波長域にピークを持つ。これらのピーク波長は過去に測定されている 3~6 環程度の PAH の蛍光スペクトル^{6,7,21)}のピーク波長と概ね一致する。火炎の下流部に行くに従い、これらのピーク波長は長波長側へ移動すると共にピーク周辺のスペクトル形状はブロードになる。これらの蛍光は輝炎の存在する火炎下流部に行くに従って広い波長域で全体に蛍光強度が大きくなる。

なお、拡散火炎の輝炎部の測定ではすす固体粒子からの LII 光と PAH からの蛍光の分離が問題となるが、図 10 に示すように本計測で得られたスペクトルは、火炎下流($z=50\text{mm}$)の場合でも、計測タイミングにおけるすす粒子温度(3000~4000K)での黒体輻射スペクトルよりも短波長側にピークを有しており、またスペクトルの短波長側の肩やピークの位置には励起波長への依存性が見られる。よってこれら発光はすす粒子の LII ではなく、主として火炎内 PAH によるものと考えられる。

Figure 9 Fluorescence spectra obtained from EEM images captured in a butane diffusion burner flame at different heights from burner exit

以上の結果は、本実験の火炎内測定範囲において、火炎の上流部で生成される 2~3 環程度の PAH が下流部へ行くに従って減少するのに対し、3~6 環程度の PAH が火炎の下流部に行くに従って増加することを示唆している。これらの傾向は Petarca らが行った多波長励起蛍光スペクトル分析による火炎中の複数の PAH 濃度測定の結果¹⁰⁾と定性的に一致する。以上により、多波長レーザ光源を用いた EEM 法による複数の火炎内 PAH の同時計測の可能性を示すことができた。

火炎内 PAH の蛍光スペクトルの分析に際しては、火炎温度における PAH 蒸気のスペクトル参照データの不足がこれまでに指摘されてきている。そこで現在、

火炎内 PAH の EEM 計測と平行して、衝撃波管を用いた高温・高圧条件下の各種 PAH 蒸気の EEM 参照データの取得を進めている¹⁰⁾。今後、これらの参照データ等を用いた火炎内 PAH の定量計測の可能性を検討し、さらに多波長レーザ光源を用いた EEM 法によるディーゼル噴霧火炎内すす前駆物質の分析を試みる予定である。

5. まとめ

ディーゼル噴霧火炎内すす生成過程を調べるための第一段階として、大気圧拡散火炎内 PAH の EEM 計測を試みた結果、以下のことを明らかにした。

- (1) ラマンセルを用いた多波長レーザを光源とする EEM 法により、拡散バーナ火炎中の PAH の蛍光スペクトルを測定することができる。
- (2) 励起レーザ入射から ICCD カメラによる EEM 画像撮影までに数 10ns のディレイを設けることで、すす粒子などによる散乱光の影響を排除し、火炎内 PAH からの蛍光を分離して観測することができる。また、このディレイを変化させると火炎内 PAH の蛍光寿命の違いにより測定される蛍光スペクトルの形状は変化する。
- (3) 励起波長 275nm において、火炎上流部で 300~400nm の波長域にナフタレン等の 2~3 環程度の PAH によるものと考えられる蛍光が観測される。

Fig.10 Comparison between LIF spectra measured in a butane diffusion burner flame at $z=50\text{mm}$ and spectra of Planck's black body radiation

この蛍光の強度は火炎の下流部に行くに従って小さくなる。

- (4) 本研究で用いた 275~417nm のいずれの励起波長においても、400nm 以上の波長域に 3~6 環程度の PAH によるものと考えられる蛍光が観測される。この蛍光は火炎上流部から下流部に行くに従ってピーク波長が長波長側へ移動し、全体に蛍光強度が大きくなる。

実験に協力頂いた東京工業大学学部生(当時)の保坂雅幸君に感謝する。本研究で使用した Nd:YAG レーザは東京工業大学工学部「エネルギー・環境実験システム」の設備品である。

参考文献

- (1) Pinson, J.A. et al, SAE Paper 932650 (1993).
- (2) 小酒ほか, 機論, 61-590, B(1995), 3426-3431.
- (3) 小酒ほか, 機論, 62-596, B(1996), 1608-1613.
- (4) De Joannon, M. et al, Combust. Sci. and Tech. 155, 129-147 (2000).
- (5) Dec, J.E. et al, SAE Paper 982685 (1998).
- (6) 相澤ほか, 機論, 69-680, B(2003), 981-987.
- (7) Vaghiaco, B.M. et al, JQSRT 73, 443-450 (2002).
- (8) Dec, J.E., SAE Paper 970873 (1997).
- (9) Beretta, F. et al, Combust. and Flames 61, 211-218 (1985).
- (10) Petarca, L. et al, Combust. and Flames 78, 308-325 (1989).
- (11) Johnson, D.W. et al, Anal. Chem. 49, 747A-757A (1977).
- (12) Muroski, A.R. et al, Anal. Chem. 68, 3534-3544 (1996).
- (13) Beltrán, J.L. et al, J., Analytica Chimica Acta 373, 311-319 (1998).
- (14) JiJi, R.D. et al, Analytica Chimica Acta 397, 61-72 (1999).
- (15) Loree, T.R. et al, Appl. Phys. Lett. 31, 37-39 (1977).
- (16) Morikawa, H. et al, J. Appl. Phys. 74, 2175-2179 (1993).
- (17) Berlman, I., "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, 2nd edition", Academic Press (1971).
- (18) Eckbreth, A.C., "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species", Abacus Press, pp.330-331 (1988).
- (19) Aizawa, T. et al, SAE Paper 2003-01-1785 (2003).
- (20) Birks, J.B., "Photophysics of Aromatic Molecules," Wiley-Interscience, pp.54-58, 120-130, 142-144 (1970).
- (21) Coe D.S. et al, Combust. and Flame 43, 211-214 (1981).