— 論 文 —

爆 発 波 中 の OH 基 の 絶 対 濃 度[†]

(昭和 36 年 7 月 24 日 受理)

三 山 創*・Paul H. Kydd**

前報^{1,2)}の装置を用いて初圧 60 mmHg の $C_2H_2+H_2+2O_2$ の安定爆轟波について、その吸収スペクトルを撮影し、これを成長曲線法を用いて解析することにより、OH 基の絶対濃度を求めることができた。その結果得られた爆轟波面背後の各場所における OH 基濃度の値は爆発論より計算した理論値とよく一致した。

1 緒 言

よく知られているように、爆発波、厳密には爆轟波(Detonation wave)は化学反応によって支えられた衝撃波であるが、その本質をしらべるためには、爆撃波中で化学反応にあずかっている化学種の濃度、およびその変化を知る必要がある。このことは、また応用面でもロケット・ジェット燃料等の燃焼時における組成変化の測定とも関連して意義がある。化学種としては基本的データが豊富な OH 基が最も解析容易であるが、爆轟波中における測定は僅かに Wagner ら³⁾の報告があるのみで、これも濃度の絶対値ではなく、相対的变化のみが測られているにすぎない。したがって、OH 基の絶対濃度を測定して爆発論より求めた値と比較することは、理論の妥当性を検討するためにも、また本測定法の信頼性を確かめる上にも極めて重要である。

2 理 論

爆発論により、OH 基濃度を計算するには前報の方法を用いるので省略する。一方、スペクトル線の解析により OH 基の濃度を求めるには、天文学でよくつかわれる“成長曲線 (Curve of growth)”の方法^{4,5)}を用いるが、この曲線はドプラー効果および圧力(分子の衝突)効果を考慮に入れたスペクトル線の理論的取りあつかいにより導かれるもので、スペクトル線の面積と吸光分子数の関係をあらわす。図 1 に理論的に求めた成長曲線と、後で詳しく述べるが、初圧 60 mmHg の $C_2H_2+H_2+2O_2$ 爆轟波中の OH 基のスペクトル線より求めた実測値を示す。図において、 W はフィルム上に撮影された吸収スペクトル線の面積を射光の強さで割ったもの、 N は光を吸収する OH 基の数、 l は有効光行路の長さ、 c は光の速度、 g はドプラー効果によってひろがったスペクトル線の高さが最大値の $1/e$ になったときの幅、 a はドプラー効果によるひろがり と 圧効果によるひろがりとの

図 1 理論成長曲線および測定値

○: 波面背後 306.7 μsec における値
●: " 128.5 μsec " における値
◐: " 284.2 μsec " における値

比、 f は分散論における f 値すなわち吸収振動子の強さをあらわす。ここで W は実験的に求めることができ、 π, c は定数、 g, l は実験条件によりきまる。そこで f が既知なら N すなわち特定のエネルギー水準にある OH 基の数を理論曲線より求めることができる。したがって、 N/N_0 を分配関数を用いて計算すれば、 N_0 すなわち OH 基の全濃度を求めることができる。OH 基の f 値としては現在 2 種類すなわち Oldenberg⁶⁾, Carrington⁵⁾ の値と Dyne⁷⁾ の値とがあるが、いずれの値を用いるかについては考察のところで述べる。

実験装置、測定法は前報^{1,2)}と同様なので省略する。ただしスペクトル線としては $2\Sigma^{+1} \rightarrow 2\P$ 遷移、O-O 帯、 R_2 分岐の中で $K''=1, 3, 4, 7, 14, 15, 20$ の 7 つの線を用いた。

3 結果および考察

上述の方法で図 1 を用いて OH 基の濃度 N_0 を計算できるが、計算に用いた値は $T=3555.5^\circ K$, $a=0.5$, $l=10$ cm, $F=1.45 \times 10^{-4}$, $N/N_0=0.001422(2J''+1)e^{-E_k/kT}$ である。 F は f 値と次の関係⁴⁾にある。

$$f = FS_{J',J''}/(2J''+1) \quad (1)$$

ここで $S_{J',J''}$ は回転状態 J' より J'' への遷移確率である。この値およびエネルギー E_k の値はいずれも Dieke および Crosswhite の表⁸⁾に與えられているものを用いた。この場合 T は爆発論より計算した理論値の波面背後 310 マイクロ秒間における平

- 6) O. Oldenberg, F.F. Dieke, *J. Chem. Phys.* 6, 349 (1958).
- 7) P. J. Dyne, *J. Chem. Phys.* 28, 999 (1958).
- 8) G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, Bumble Bee Series Report 87 (1948) The Johns Hopkins Univ.

† 本報を「気体爆発反応に関する研究(第3報)」とする。本報は *J. Chem. Phys.* 34, 2038 (1961) に発表済みである。第2報工化 65, 8 (1962)。

* 防衛大学校化学教室: 横須賀市。

** General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York, U. S. A.

- 1) 三山, Kydd, 工化 65, 4 (1962).
- 2) 三山, Kydd, 工化 65, 8 (1962).
- 3) T. Just, H. G. Wagner, *Z. Elektrochemie* 64, 501 (1960).
- 4) S. S. Penner, *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities* p. 55 (1959), Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., U. S. A.
- 5) T. Carrington, *J. Chem. Phys.* 31, 1243 (1959).

均値を用いたが、問題となるのは a および f (あるいは F) の値である。炎中の OH 基については Kaskan⁹⁾ が次のような関係式を得ている。

$$a = 450 P/T \quad (2)$$

ここで P は圧力 (atm), T は絶対温度である。理論計算¹⁾によれば、著者らの実験における圧力および温度は波面背後 310 マイクロ秒間の平均をとって 1.99 atm および 3556°K であるから、 $a=0.25$ となる。 F に対しては 2 種類の値がある。Carrington⁵⁾ の求めた値は 3.24×10^{-4} で Oldenberg の値⁶⁾とも一致し、また Kaskan¹⁰⁾もこれを使っている。一方、Dyne は 1.45×10^{-4} なる値を得ている。 $a=0.25$ の場合 Dyne の値を用いると、OH 基の濃度は爆発論よりの値の 2 倍となる。これをなくすには、 a の値を大きくする必要がある。もっとも適当な a および F の値をえらぶため、10 回の測定のおおのについて 7 つのスペクトル線 $R_2 1, R_2 3, R_2 4, R_2 7, R_2 14, R_2 15, R_2 20$ の強度をはかって $a=0.05, 0.25, 0.5$ および 1.0 の理論成長曲線に代入して、積 FN_0 を求めた。この積を爆発論を用いて計算した N_0 で割って得た値を表 1 に示す。

表 1 種々の a における F の値およびその標準偏差

a	F	標準偏差(%)
1.0	6.53×10^{-5}	65.5
0.5	1.13×10^{-4}	53.5
0.25	3.33×10^{-4}	59.7
0.05	1.13×10^{-3}	64.3

9) W.E. Kaskan, *J. Chem. Phys.* 31, 944 (1959).

10) W.E. Kaskan, *J. Chem. Phys.* 29, 1420 (1958).

図 2 爆轟波面背後の OH 基濃度変化

○: 実測値 —: 理論値

この表で F の値の標準偏差をもって、データの成長曲線との一致の程度をあらわす目安としたが、その結果 $a=0.5, F=1.13 \times 10^{-4}$ がもっともよく合っていることがわかる。したがって、スペクトル線より OH 濃度を計算するには、Dyne の F 値と $a=0.5$ を用いるのが、この場合妥当と考えられる。このようにして求めた波面背後における OH 基濃度と爆発論よりの計算値との比較を図 2 に示すが、満足すべき一致を得ることができた。

(昭和 36 年 4 月 4 日, 日化第 14 年会講演)

この研究は Harvard 大学の G.B. Kistiakowsky 教授の研究室で行なわれたもので、同教授の有益な御助言を深く感謝する。また理論計算に関して御助力頂いた W.G. Browne 博士, J.A. Fay 教授, W. Gardiner 博士, microdensitometer の使用を許された D.H. Menzel 教授, 測定値の取扱いについて御助言頂いた W.E. Kaskan 博士に感謝致します。

電気絶縁紙中の正確な微量水分測定法ならびに高温における等温脱着曲線†

(昭和 36 年 7 月 25 日 受理)

藤 田 英 夫*

セルロースの低湿度領域の収着特性によく適合する Freundlich の等温吸着式に基づいて、微量の水分をもつ電気絶縁紙が示す雰囲気中の平衡水蒸気圧から、紙に含まれている微量水分量を従来よりいっそう正確に測定出来る方法が提出されている。絶対乾燥基準として加熱後の重量を用いた従来の方法にくらべて、この方法は水蒸気圧が零となる状態を基準とするものであって、紙を何ら害することなしに正確に測ることが出来る。

更にこの方法を用いて 80°C から 120°C までの高温で 15 mmHg から 0.05 mmHg までの水蒸気圧範囲にわたり等温脱着曲線が得られた。吸着等量線から水蒸気よりの微分吸着熱として 16.0 kcal/mol H₂O が算出され、また脱着に伴って起る吸着水のエンタルピー変化量が計算された結果、従来単に予測されていた極めて低い湿分領域におけるエンタルピー増加量の急上昇が確認されるに至った。

1 緒 言

大容量の電力送電に使用する電力紙ケーブルは、良質な絶縁紙をテープ状にして層状に巻き上げ、高温で真空乾燥してから精製した鉱物油を含浸して製造される。一般に紙は極めて強い吸湿能を有しているため、紙を高級な絶縁体として使用するこの場合

には、ケーブルの品質向上のため、極度に紙中の水分を除去する必要がある。ところが紙は高温では熱分解され易いため、このように紙の乾燥を高度に進めていくと、漸次紙自体の熱分解が始まってくるため、完全乾燥の状態を決定することが一般には困難となってくる。

電力紙ケーブル製造に際して特に重要な乾燥段階とは、まさにこのような熱劣化が始まろうとする、あるいは始まりかけた状態であるから、高品質のケーブルを製造するためには極めて低湿度領域における収着曲線や乾燥から熱分解に移る転移過程について

† 本報を「ケーブル絶縁紙の真空乾燥過程に関する研究 (第 1 報)」とする。

* 大日電線株式会社研究部：尼崎市東向島西之町。