

[別紙 2]

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 佐野 洋一郎

工学修士 佐野洋一郎が提出した論文は、「線形・非線型のレーザー分子分光の燃焼解析への応用」と題し、全7章で構成されている。

本論文は、分子スペクトルを得るレーザー分光法を手段として、燃焼工学の幾つかの問題解明を目指した実験的研究を行ったものである。その内容、構成としては、1. 非線形レーザー分光法として、縮退四波混合分光法を燃焼場の計測に応用するために必要な、基本特性の把握、検討、2. 開発途上の燃焼排気 NO<sub>x</sub> 還元プロセスの問題点解明を目的とした、一連のレーザー誘起蛍光法の計測、に二分される。

第1章 「概論」としてこの研究全体の背景と、分子分光学の基礎概念を記述した。

第2章 「四波混合過程の原理と実験方法」として DFWM 法の基本原理をまず示し、次いで本研究で構築し、諸測定に用いた実験装置について解説した。対象分子は NO とし、NO の  $\gamma$  バンドである紫外の 226nm 付近の可変波長パルス色素レーザーおよびその2倍高調波を得る技術を用いて光源及びその波長に適した光学系を構成した。DFWM 法は光源のレーザービームを三分割し、位相整合条件を満たす角度関係で交差させて信号を得ることを特徴とするが、交差の方式として BOX ジオメトリと呼ばれるものを選択し、位相整合条件を確実に実現するために本研究として案出したテクニックを記述している。また時間的コヒーレンスを保つためにビーム間の光路長差に注意することが必要であるなどの重要な情報を見出している。

第3章 「DFWM の実験結果と考察」にて、この非線形分光法に関する本研究の成果を一通り記述した。検討した項目としては、1. 変更特性を利用したバックグラウンド抑制方法とそれによる感度・スペクトルの変化、2. LIF と比較したスペクトル形状の変化、3. 雰囲気圧力及び組成に対する信号強度の変化、4. 常温からの温度上昇による信号強度の変化とその回転量子数依存、がある。

この内で特記すべきは3.の項目で、全圧 10 Torr から一気圧近くまでの範囲で、雰囲気ガスとして He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> について NO の分圧を一定に保ちながら信号強度の変化を LIF 法と比較しながら詳細に検討した。その結果、全圧の上昇と共にどの雰囲気ガスの場合でも、信号強度は概ね一様に低下する傾向が得られ、CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の組では僅か程度が大きいものの、ガス種による差は小さいことが解った。よく知られている LIF の場合には、励起 NO に対する消光断面積の大きい CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> では依存性が大きく、He, N<sub>2</sub> では殆ど全圧依存性を示さないことから、大きな違いが見られたことになる。

この傾向自体は定性的には従来にも知られていたものだが、本研究ではその成因について理論

がいかに適用されるかとの観点で考察を進めた。媒質の持つ3次の非線形感受率によって生じるDFWMの信号強度は、他の分子と衝突することによる、光励起分子のエネルギー緩和(縦緩和)および位相の緩和(横緩和)によって大きな影響を受け、それら緩和速度によって信号強度の変化を与える理論式の提案は存在していた。しかし各々の緩和速度が雰囲気組成と圧力に対して具体的にどう与えられるかについては必ずしも明確ではなかった。本研究では実験結果との対比から、縦緩和については回転緩和を主因と考えたその速度定数を、横緩和に対してはドップラー及び衝突線幅の圧力依存性から得られる関数を当てはめることによって、観測された圧力依存性がほぼ説明されることを見出した。

4. の温度依存性に対しても、全く同じ考え方を適用し、温度依存のボルツマン平衡分布を加味することで観測事実が再現された。

第四章「NO<sub>x</sub>還元の原理と方法」では、燃焼場でのNO<sub>x</sub>の生成過程とその抑制策、排気NO<sub>x</sub>還元の幾つかの方法と化学反応論的原理について、総合的に解説した。

第五章「deNO<sub>x</sub>プロセス改善のための、反応機構の詳細検討」では、アンモニアNH<sub>3</sub>と過酸化水素H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加剤として用いるNO還元プロセスについて、反応機構の特徴を確認すると共に、詳細反応機構の数値計算コード「CHEMKIN」を用いて解析した結果を示した。特に重要な知見として、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加時の副反応であり、プロセスの還元性能を阻害するHO<sub>2</sub>の反応についての詳細解析から、この阻害過程を回避するための分割供給法の最適条件の設定基準を示した。

第六章「LIFを用いた、プロセスの混合拡散過程の観測と解析」において、前章で示した原理を実際の装置で理想的に実現するためにさらに必要な、添加物噴射により生じる流れ場の解析を行った。これは改良プロセスの特性として熱分解を中心とした反応と、拡散混合過程双方の時定数関係が最適化されることが重要であるためである。観測対象として2種類の反応管を用いたが、一つは加熱下でプロセスも実現できる減圧十字管光学セルにパルス噴射バルブを装備したもので、高感度で濃度校正も容易だが空間的には中心一点計測である。そのため噴射口を移動して濃度分布を得る工夫を施した。この観測結果から、噴射一定時間後の近似的に一次元分子拡散として扱える範囲と実効拡散係数が得られた。もう一つは時間依存の空間二次元断面計測であり、パルス噴射バルブを備えた石英管にレーザシートを通し、管側面からICCDカメラで観測する手法を採用した。アセトン蒸気を蛍光体として単純軸流パルスノズル噴射のms単位の時間依存プロファイルが得られ、噴射初期の運動量消失までの分散形状が得られた。これら二つの結果を結合するとパルス噴射による添加物分散の全容が解り、ノズルの改良のための指針が得られた。

第七章は結論であり、この研究から得られた結果と成果をまとめている。

以上を要約すると、本論文の研究全体として、レーザ分光法を用いて、燃焼工学の諸問題解明を目指した実験的研究と位置付けられ、前半は新奇分光法の基礎特性として圧力・濃度場・温度場が信号強度に与える影響についての知見、今後燃焼場計測の定量的精度を高めるために用いら

れる情報を提供した。また後半では添加剤混合過程の把握が重要となる NO<sub>x</sub> 還元プロセスにおける濃度場の把握について幾つかの方法論を提起した。これらの成果は機械工学、特に燃焼工学に寄与するところが多い。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。