

## 論文の内容の要旨

論文題目： 衝撃波管 - パルスレーザー誘起蛍光画像法による燃焼化学反応素過程の研究

氏名： 瀬田 孝将

### 第1章 序論

炭化水素燃料の燃焼は、自動車エンジン、暖房、発電等における主要なエネルギー源として重要な役割を担っている。近年の計算機の発達によって、燃焼系を素反応の集積としてモデル化することが可能になりつつあるが、そのためには反応機構や速度パラメータ等の基礎知識の蓄積が不可欠である。

芳香族炭化水素はガソリンや軽油に多く含まれる。芳香族はオクタン価が高く自着火しづらいため、ガソリンにおいてアンチノック剤として用いられる。ディーゼルエンジンにおいては、人体に有害とされる煤や多環芳香族炭化水素の排出が環境問題となっているが、これらの生成、酸化の反応機構は芳香族炭化水素と密接に関係する。しかし、芳香族の燃焼反応機構は、アルカンなどと比べると不明点が多く、反応速度定数も不足している。

燃料の大部分は完全燃焼して $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ になるが、一部分が不完全燃焼して多環芳香族炭化水素になり、それが凝集してすすとなる。燃料中の芳香族炭化水素の含有率と煤の生成量には相関があるが、鎖状炭化水素のみを燃焼した場合でも煤は発生する。煤生成の反応機構を構築しようとする試みは、これまでも数多くなされてきたが、未だに不明点の方が多いたが現状である。

レーザーをはじめとする実験技術の発達により、上記のような複雑な系の中から特定の素反応を観測することが可能になり、様々な素反応の実験的な研究が多数行われるようになったが、室温の実験と比べて高温の素反応研究には様々な問題点が存在している。

本研究では、燃焼系（高温）の素反応研究を目的として、衝撃波管 - パルスレーザー誘起蛍光画像法を新規に開発した。また、装置を OH と CH に適用し、芳香族燃焼や煤生成等において重要な素反応の速度定数を幾つか決定した。

### 第2章 実験及び解析手法

衝撃波管、レーザー誘起蛍光法、遷移状態理論等の原理的な側面について要約した。

### 第3章 衝撃波管 - パルスレーザー誘起蛍光画像法の開発

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、衝撃波管の実験における計測手法としては、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。

レーザー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。本章では、衝撃波管の特性を利用したレーザー誘起蛍光法の開発について述べる。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、パルスレーザー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。

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  $U_f$  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  $t = L / U_f$  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ー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。

衝撃波管は低圧部内径 5 cm、長さ 4 m のものを用いた。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ーのトリガに用いた。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インテンシファイ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、イメージインテンシファイアの露出時間を 200~400 ns に設定した。参照実験として、低圧部に封入した  $\text{SO}_2$  や  $\text{NO}_2$  の蛍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。

作成した実験装置を OH と CH に適用した。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。

#### 第 4 章 OH ラジカルと芳香族炭化水素の高温反応

衝撃波管 - パルスレーザー誘起蛍光画像法を用いて、OH ラジカルとベンゼン、トルエンの反応速度定数を測定した。擬一次条件かつ OH 消費律速での測定に成功した。OH の前駆体として無水硝酸と *t*-ブチルヒドロペルオキシドの二種類を用いたが結果に差異は無く、妥当な速度定数が得られたと言える。

量子化学計算及び遷移状態理論計算の結果からは、水素引抜反応が主経路で付加脱離反応は無視できると結論された。得られた反応速度定数を遷移状態理論で再現するためには、遷移状態の C-H-O 変角振動の非調和性を考慮する必要があった。OH とベンゼンの水素引抜反応において特に影響が大きかった。このような、遷移状態における移行モードの状態密度や分配関数の問題は、無障壁の単分子反応や再結合反応において特に重要であるというのが従来一般的な認識であったが、本研究の結果から、障壁のある反応でも大きな影響を与え得るとことが示された。単分子反応や再結合反応の場合は非調和性以外にも、圧力依存性に不確定要素が大きいため、fall-off パラメータ等が非調和性の影響を相殺してしまう可能性があり、正確な検討は困難だと考えられる。OH とベンゼンやトルエンの水素引抜反応は、典型的な二分子反応で、通常は圧力依存性を全く示さない。低温では水素引抜反応のトンネル効果や付加反応の影響が大きいが、高温ではそれらの要因はほぼ除外される。従って、これらの素反応を高温で測定することは、遷移状態の非調和振動の分配関数を、不確定要素を極力排除した上で検証するという観点からも有意義であったと言える。

## 第5章 高温における CH ラジカルの生成と反応

CH ラジカルの反応素過程は、炭化水素燃焼において窒素酸化物や煤の生成に大きく影響する。CH と窒素分子の反応は、prompt NO 生成の律速過程として知られている。CH と一酸化窒素の反応は、再燃焼過程の NO 還元における主要な反応の一つである。CH と炭化水素が反応すると、挿入反応や環状付加反応により carbon rich な煤生成の前駆体となる化学種を生成する。CH の素反応速度測定に関しては、室温付近では数多くの研究が報告されているが、高温における CH の素反応の研究は全く遅れており、これは CH の検出や生成に実験的な困難があるためである。

本章では、衝撃波管 - パルスレーザー誘起蛍光画像法を用いて CH の素反応について調べた。CH と炭化水素との反応速度定数を測定する目的で、2000 K 以下で使用可能な CH の前駆体を探索し、三重項メチレンと H 原子の反応で生成する CH を用いるのが適当だとわかった。このような、化学活性化反応によるラジカル生成法は、実験的な制約によりレーザー光分解が適用できない場合には有効な手法と成り得る。

三重項メチレンと H 原子の反応の速度定数を決定したところ、従来の報告値のうち大きい方の値を支持する結果となった。最新の熱力学データに基づいた平衡定数から CH と水素の反応速度定数を評価し、さらに三重項メチレンと H 原子の反応速度定数の温度依存性を評価した。この反応は燃焼中における CH 生成源としても重要なため、燃焼反応モデルに与える影響は大きい。

また、CH とメタンの反応速度定数を高温領域で初めて測定した。CH の生成と消費を逐次反応とみなし、double-exponential 関数による解析を行った。本実験は 1000 K 以上の高温領域では初めての測定だが、低温領域からの外挿と大きな差異は無かった。CH と水素、メタン、エタン等の挿入反応はいずれも無障壁で進行すると考えられているが、その反応

速度定数の値や温度依存性は必ずしも同一ではなく、長距離相互作用の違いのみで記述できる範囲を超えている。このような違いは、ポテンシャルエネルギー曲面の入口付近の構造に起因していると考えられる。

## 第6章 総括

上記の成果を通して、芳香族燃焼や煤生成において重要な素反応の速度定数を提供するとともに、高温の素反応研究に対する幾つかの指針の提案を行った。