

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 瀬田 孝将

本論文は「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」と題し、炭化水素燃焼において重要な役割を果たす素反応過程に関して、新たな計測手法を用いて反応速度定数を決定し、その反応機構に関する知見を得ることを目的としたものである。論文は全6章から成り、第1章では研究の背景と目的、第2章では実験および解析の原理と基礎をまとめている。第3章では衝撃波管 - パルスレーザー誘起蛍光画像法の開発について述べている。第4章ではOHラジカルと芳香族炭化水素の高温反応、第5章では高温におけるCHラジカルの生成・消失反応について、それぞれ反応速度定数の測定結果と、温度依存性や反応機構に関する考察を述べている。第6章では研究成果とその意義を総括している。

第1章は、研究の背景と目的について述べている。燃焼の素反応過程を研究することの意義、本論文と密接に関わる具体例として芳香族炭化水素の燃焼反応機構、煤及び窒素酸化物の生成機構をまとめている。高温の速度論的測定における問題点を明確にし、新たな実験手法に基づく素反応研究の必要性を主張している。

第2章では、実験と解析の基礎となる原理や手法について述べている。衝撃波管、及びレーザー誘起蛍光法の原理を述べ、実験データの解析に必要な反応速度式をまとめている。また、非経験的な反応速度定数の予測に必要な、遷移状態理論と量子化学計算の手法について述べている。

第3章は、衝撃波管 - パルスレーザー誘起蛍光画像法の開発について述べたものである。衝撃波管を用いた高温の化学反応計測における問題として、観測手法が未成熟である点を指摘し、新たな観測手法の提案を行っている。その原理について、試料気体の加熱時間が衝撃波面からの距離に比例し、衝撃波管軸方向の一次元蛍光強度空間分布が時間変化に変換できることを示している。衝撃波管装置、蛍光画像計測光学系など実験装置の詳細を示し、OHラジカルとCHラジカルへの適用結果とその評価をまとめている。

第4章では、OHラジカルとベンゼンおよびトルエンの反応速度定数の測定結果と解析について述べている。高感度検出手法を用いることで、擬一次条件を保つことができ、副反応の影響が殆ど無視できるようになることを示している。OHラジカルの前駆体として、硝酸(HONO_2)と*t*-ブチルヒドロペルオキシド($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}$)を使い分けることで、広

い温度領域での測定が可能になること、両者の測定結果が一致することから、測定結果の妥当性が裏付けられることを示している。量子化学計算と遷移状態理論による反応機構に関する考察では、高温では水素引抜反応が主経路であること、実験的に得られた反応速度定数の温度依存性を遷移状態理論で再現するためには、水素引抜反応の遷移状態の振動の非調和性を考慮しなければならないことを示している。

第5章では、高温におけるCHラジカルの生成反応と消失反応に関する結果を述べている。CHラジカルの反応の既往の研究では、実際の燃焼で重要な1000~2000 Kにおける反応速度定数が全く報告されていないこと、その理由として、この温度領域で適切なCHラジカル前駆体が見出されていないことを指摘している。本論文では、ジヨードメタンとヨードエタンの混合試料を用いることで、2000 K以下の温度において、メチレン(CH_2)と水素原子の反応によりCHラジカルが生成できることを示している。この手法により、 CH_2 とHの反応、CHラジカルとメタンおよび一酸化窒素の反応の速度定数を決定している。その結果、温度依存性について議論が分かれていた $\text{CH}_2 + \text{H}$ の反応速度定数に関して、実験結果から殆ど温度依存性が無いことが示されている。量子化学計算と統計理論による解析では、CHラジカルの結合への挿入反応は、始原系より低いエネルギーの「負の障壁」を持ち、その反応速度定数を説明するためには長距離相互作用と近距離相互作用の両者を考慮しなければならないことを指摘している。またこれにより、 $\text{CH} + \text{H}_2$ と $\text{CH} + \text{CH}_4$ の反応速度定数の温度依存性を、矛盾なく説明することに成功している。

第6章は本論文のまとめであり、研究の成果として、(1) 新規実験手法の開発、(2) 芳香族炭化水素の燃焼酸化過程や煤の生成機構において重要な素反応の速度定数の決定、(3) 水素引抜反応や挿入反応の速度定数の温度依存性に関する新たな知見、を挙げている。

以上要するに、本論文は、炭化水素燃焼において重要なOHラジカルとCHラジカルの反応素過程について、新たな計測手法による実験と考察から、反応速度定数と反応性の理解に新しい知見を与えるものであり、燃焼化学と化学反応速度論、および化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

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。