

レーザー誘起蛍光スペクトルを用いた火炎内における
NO分子の回転温度測定*林田和宏^{*1}, 白井紘行^{*2}
天谷賢児^{*2}, 新井雅隆^{*2}Rotational Temperature Measurement of NO Molecule in a Flame
through Laser Induced Fluorescence SpectrumKazuhiro HAYASHIDA, Hiroyuki SHIRAI,
Kenji AMAGAI and Masataka ARAI^{*3}^{*3} Gunma University, Dept. of Mechanical System Engineering,
Tenjin-cho 1-5-1, Kiryu, Gunma, 376-8515 Japan

Rotational temperature of NO molecule in methane/air premixed flame was estimated by a spectral matching method. A tunable narrow band ArF excimer laser was used to excite the $D^2\Sigma^+(\nu'=0) \leftarrow X^2\Pi(\nu'=1)$ band system of NO. Laser beam irradiated a flame, and the laser induced fluorescence was resolved into a spectrum by using a spectroscopy. On this spectrum, ϵ and δ bands of upper vibrational level of $\nu'=0$ were analyzed. In order to use a spectral matching method, profiles of ϵ and δ band spectra were calculated theoretically in detail with reliable molecular constants and exact formula, and they were modulated by an experimental slit function. Since the profile of band spectrum was determined as a function of a rotational temperature, a rotational temperature could be estimated from the temperature where the profile of every band spectrum obtained theoretically is fitted to that of experimentally obtained. Applying a spectral matching method on the $\epsilon(0, 3)$, $\epsilon(0, 4)$ and $\delta(0, 2)$ band of NO, it was obtained that the rotational temperature is about 1000 K. Obtained rotational temperature is almost agreed with a thermocouple temperature.

Key Words: Spectroscopic Measurement, Laser, Flame, Laser Induced Fluorescence, NO, Rotational Temperature

1. 緒言

現在、燃焼研究の分野では、燃焼場の燃焼生成物の濃度や温度分布を測定する手法の一つとして、レーザー誘起蛍光法(LIF法)が用いられている^(1,2)。LIF法を用いて燃焼場の温度を測定する場合、測定場に存在する分子の振動および回転温度が、重粒子並進温度と熱平衡状態にあるという仮定のもとで回転温度の測定が行われている。LIF法を用いて回転温度を求める方法の代表的なものとして、回転準位のエネルギー分布状態を調べることにより温度を得る方法⁽³⁾と二つの回転準位の分子数密度の比より温度を得る方法⁽⁴⁾(2ライン法)がある。これらの方法は、いずれも電子基底状態の振動-回転準位の分子数密度分布をレーザー誘起蛍光より求め、温度を推定する方法である。また、近年この蛍光を分光分析することで得られるスペクトルよ

り直接温度を求める方法が検討されているが、この方法による火炎温度測定の報告は少ない⁽⁵⁾。

本研究では、火炎からのレーザー誘起蛍光の分光スペクトルから、直接回転温度を推定する方法の一つとして、実験から得られるレーザー誘起蛍光のバンドスペクトルの形状と、理論的な計算から得られるその形状を比較する方法を提案する。ここでは、この方法をスペクトルマッチング法^(6,7)と呼び、従来の方法との差異を明確にするとともに、この方法の妥当性を検証する。

2. 回転温度計測原理と従来の方法との比較

2.1 スペクトルマッチング法による回転温度の計測原理 LIF法は測定対象分子を、その分子の吸収波長と一致するレーザー光で選択的に励起し、その後生じる放射遷移に伴う蛍光を検出して測定場の分子数密度を推定する方法である。この蛍光を分光器でスペクトルに分解すると、いくつかのバンドスペクトルが観測されるが、その形状は主に測定場の回転温度に

* 原稿受付 2000年3月13日。

^{*1} 正員, 群馬大学大学院(☎376-8515 桐生市天神町1-5-1)。^{*2} 正員, 群馬大学工学部。

E-mail: arai@me.gunma-u.ac.jp

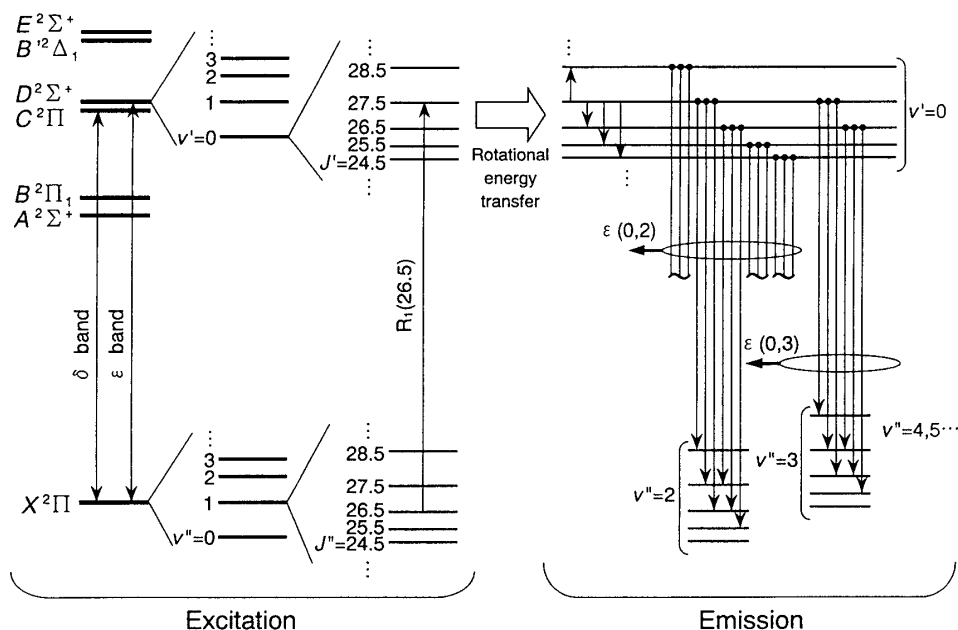


Fig.1 Schematic diagram of energy transfer processes in NO

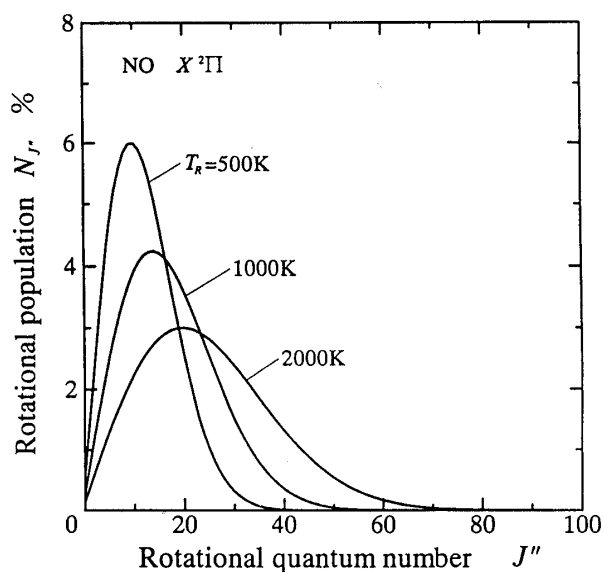
依存して決まる。スペクトルマッチング法は、これを利用して回転温度を求める方法である。本研究では測定対象分子として、レーザーによる励起と蛍光スペクトルの解析が可能で、火炎内に比較的安定に存在する NO 分子を取り上げた。

図 1 は本研究における NO のエネルギー遷移過程を模式的に示した図である。今回使用した NO の励起バンドは $D^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (ϵ バンド) の下部振動準位 $v''=1$ から上部振動準位 $v'=0$ のもので、このバンドの下部回転準位 $J''=26.5$ から上部回転準位 $J'=27.5$ への遷移を用いた。この遷移は分光学的記号で $R_1(26.5)$ と表すことができ、このときの吸収波長は約 193.375nm である。

レーザー光の吸収によって $D^2\Sigma^+$ の振動準位 $v'=0$ 、回転準位 $J'=27.5$ のエネルギー状態となった NO は、他の原子や分子との衝突等によってエネルギーの交換が行われ、他の回転準位への遷移（以後回転緩和と呼ぶ）が行われる。このとき、電子基底状態への自然放射速度や無放射遷移速度よりも回転緩和速度が十分に速いと仮定できれば、上部振動準位内の各回転準位に存在する数密度分布は熱平衡状態の場合と同様となり、その分布はボルツマン分布で表すことができる。通常の大気圧下の火炎内では、OH、CH、NH および CN は、回転緩和が十分に行われる前に下部準位への遷移が起こるため、ボルツマン分布は成り立たないが⁽⁸⁻¹⁰⁾、 C_2 については熱平衡的なスペクトルの形状が観測される⁽¹¹⁾。NO の回転緩和についての報告はほとんど見当たらないが、常圧の対向流拡散火炎において、 $A^2\Sigma^+$ の振動準位 $v'=0$ では回転緩和速度定数が

$R=33.6 \times 10^8 s^{-1}$ 、無放射遷移速度定数が $Q=5.6 \times 10^8 s^{-1}$ と見積もられており⁽¹²⁾、また、常圧の火炎では自然放射速度係数は R および Q より十分に小さい値をとるために、 $D^2\Sigma^+$ においても振動準位内で熱平衡状態、もしくは準熱平衡状態が成り立つものと考えられる。

上部振動準位 $v'=0$ に励起した NO は、回転緩和によって各回転準位の数密度分布がボルツマン分布となった後に、放射遷移により基底状態の各振動-回転準位へと緩和する。このとき、上部回転準位から下部回転準位への遷移は選択律によって $\Delta J=0, \pm 1$ の遷移のみが許され、それぞれの遷移に対して一本の回転スペク

Fig.2 Rotational population of NO $X^2\Pi$

トル線（以下、回転線という）が得られる。しかしながら、回転準位の違いによるエネルギーの差は非常に小さいため、通常の分光器では個々の回転線が分解できず、回転線の包絡線の形状を示すようなバンドスペクトルが観測される（図 1 のように、例えば $D^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=2)$ の遷移によって観測されるバンドスペクトルは $\epsilon(0,2)$ と表される）。したがって、バンドスペクトルの形状は各回転線の強度に依存し、回転線の強度は上部回転準位に存在する分子数に比例する。前述のように、熱平衡時のエネルギー状態を表すボルツマン分布は温度の関数であるから、温度を仮定すれば各回転準位の分子数密度が理論的に求められる。図 2 に回転温度 $T_r=500, 1000, 2000\text{K}$ のときのボルツマン分布を求めた例を示す。図に示すように、回転温度が高くなるほど高い回転準位に存在する分子の割合が増える。概して NO の紫外域のバンドでは、高い回転準位からの遷移による回転線は短波長側に移動するため、回転温度が高くなるほどバンドスペクトル形状は短波長側が高くなる。したがって、実験から得られたレーザー誘起蛍光スペクトルと理論的に計算した人工スペクトルのバンドスペクトルの形状が一致するように計算上の温度が求められれば、回転温度が推定できることになる。本測定法の誤差要因として、主に理論計算における予測精度と、計測時における誤差が考えられる。前者の場合、計算で用いられる分子定数の値の精度が影響すると考えられるが、この定数の精度については、現段階では検証が困難であり、計算では最新の値と思われるものを使用した。また、計測時の誤差として、分光測定系の感度の波長依存性が考えられる。しかしながら、本計測法で用いられるバンドスペクトルの幅はおよそ 3nm 程度と小さく、その範囲では感度が一定であると仮定した。

2・2 従来の回転温度測定法との比較 LIF 法を用いた回転温度測定法として従来から良く知られているものに、基底状態の振動-回転準位の分子数密度分布より回転温度を求める方法⁽⁴⁾がある。通常、火炎内分子の基底状態における振動-回転準位のエネルギー状態はボルツマン分布となっており、この分布形状を調べることによって回転温度が測定できるという原理である。

実際にはレーザー光の波長を変えて、基底状態のある振動準位内（通常は基底振動準位を用いる）の多数の回転準位を励起し、そのときに得られる蛍光強度の変化を調べる。このときの蛍光は、図 1 における上部回転準位からの自然放射による光の総量であり、これは下部回転準位に存在した分子数密度を反映している。

これをもとに、蛍光強度の対数値を回転量子数 J'' に対してプロット（ボルツマンプロット）し、ボルツマンプロットとボルツマン分布の傾きが一致したときの回転温度が求める回転温度を示す。この方法は、励起する回転準位が多いほど正確に温度を見積もることができるが、その反面、多数の回転準位を励起するためにレーザー光の波長を様々に変える必要があり、非定常性の強い火炎には不向きである。

また、これと類似の方法として 2 ライン法⁽⁴⁾がある。これは、異なる二つの励起波長を用いて蛍光強度を求め、それらの強度比から回転温度を測定するもので、レーザーシート光を照射すると、二次元状の温度分布が得られるという利点がある。この方法は、励起波長が二つで済むために上記の方法に比べて操作が容易であるが、測定精度は低下する。特に、蛍光強度はレーザー光波長の微妙なずれによって極端に低下するので、発振波長を正確に制御する必要がある。

これらに対して、本研究で用いたスペクトルマッチング法はレーザー光の波長を変化させる必要がなく、ある程度の蛍光が得られれば、必ずしも厳密に吸収波長に一致させる必要がないので、比較的簡便な方法である。さらに、高い信号強度が得られれば、非定常性の強い火炎への適用も可能であり、また、バンドスペクトル形状全体の一致性より回転温度を推測するために、比較的精度の良い計測が期待できる。また、もし各回転準位の分布が強い非ボルツマン分布である場合は、バンドスペクトルの形状より、その検出も可能である。

3. 人工スペクトルの計算法

3・1 各振動-回転準位に存在する粒子数の計算
前述のように、スペクトルマッチング法では理論的に人工スペクトルを作成する必要がある。以下にその計算手法について詳細に述べる。

電子的励起状態を I 、振動量子数を v 、回転量子数を J とすると、励起準位 (I, v, J) に存在する分子の数密度 $N_{I,v,J}$ は、励起準位間の数密度分布がボルツマン分布であると仮定すると次式で表される。

$$\frac{N_{I,v,J}}{N} = \frac{1}{Z} \left[g_I \exp\left(-\frac{hcT_I}{kT_{EX}}\right) \exp\left(-\frac{hcG_v}{kT_v}\right) (2J+1) \exp\left(-\frac{hcF_J}{kT_r}\right) \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 g_I は電子的励起準位 I の統計的重率、 h はプランク定数、 c は光の速度、 k はボルツマン定数で、 T_I は電子的励起エネルギー、 G_v は振動エネルギー、 F_J は回転エネルギーである。 T_I と G_v および F_J は波数単位 [cm^{-1}] で表されるエネルギーで項値と呼ばれる。ま

た、 T_{EX} と T_V および T_R はそれぞれ電子の励起温度、振動温度、回転温度であり、 N は分子数密度、 Z は分配関数である。

Z は電子的分配関数 Z_{EX} と振動分配関数 Z_V および回転分配関数 Z_R の積で表すことができ、

$$Z = Z_{EX} Z_V Z_R \dots \dots \dots (2)$$

$$= \sum g_l \exp\left(-\frac{hcT_l}{kT_{EX}}\right) \sum \exp\left(-\frac{hcG_v}{kT_V}\right) \frac{kT_R}{hc\sigma B_v} \dots \dots \dots (3)$$

である。ここで、 σ は対称数で、異核分子の NO では 1 とする。なお、 B_v については後述する。

3・2 回転線強度の計算

分子の持つ内部エネルギー E は、Born-Oppenheimer 近似より次式で表すことができる。

$$E = T_l + G_v + F_J \dots \dots \dots (4)$$

本研究では、 T_l は文献 13 の値を用いた。振動エネルギーは次式で与えた。

$$G_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 ω_e 、 $\omega_e x_e$ 、 $\omega_e y_e$ 、 $\omega_e z_e$ は振動定数であり、これらの値も文献 13 より得た。次に、回転エネルギーは以下のように取り扱った。計算の対象となる NO は、各電子的状態が ${}^2\Pi$ または ${}^2\Sigma$ であり、いずれも電子スピンの影響で二重項 (F_1 と F_2 項) を形成する。したがって、回転エネルギーは Λ 型二重分離を無視すると次式で与えられる。

$$F_{1J} = B_v \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v J^4 \dots \dots \dots (6)$$

$$F_{2J} = B_v \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v (J+1)^4 \dots \dots \dots (7)$$

なお、 B_v と D_v は次式で与えられる。

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \dots \dots (8)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \dots \dots (9)$$

ここで B_e と D_e は回転定数で、 α_e と β_e は振動の非調和性に依存する定数である。これらの値も文献 13 より引用した。また、 $Y = A_v/B_v$ はカップリング定数で、 A_v は結合の強さを表すパラメータである。本研究では、 A_v の値は文献 14 の値を用いた。 ${}^2\Sigma$ 状態の A_v は、励起

状態に対しては $A_v = 0.0 \text{ cm}^{-1}$ を、基底状態に対しては $A_v = 124.2 \text{ cm}^{-1}$ の値を与えた。 ${}^2\Pi$ 状態の A_v は、NO 分子の電子的励起状態に対して次式で与えられる。

$$X \text{ 状態 } A_v = 123.26 - 0.1906(v+0.5) - 0.0108(v+0.5)^2 \cdot (10)$$

$$B \text{ 状態 } A_v = 28.5 + 1.57(v+0.5) \dots \dots \dots (11)$$

$$C \text{ 状態 } A_v = 7.6 \dots \dots \dots [\text{cm}^{-1}] (12)$$

遷移に關与する電子的準位の二重項のために、すべてのバンドは 6 個の主ブランチ (R_1 , Q_1 , P_1 , R_2 , Q_2 , P_2) と 6 個のサテライトブランチ (${}^0R_{12}$, ${}^1Q_{12}$, ${}^0P_{12}$, ${}^5R_{21}$, ${}^3Q_{21}$, ${}^0P_{21}$) の合計 12 個のブランチから構成される。

任意のバンドに属するすべての回転スペクトルの中心波数 ν_c は、上部準位と下部準位の各エネルギーの差の合計より計算することが出来るから、次式より得ることができる。

$$\nu_c = (T_l + G_v + F_J) - (T_l + G_v + F_J) \dots \dots \dots (13)$$

ここで、 T_l と T_l はそれぞれ上部準位と下部準位の電子的励起エネルギーであり、 G_v と G_v はそれぞれ上部準位と下部準位の振動エネルギー、同様に F_J と F_J は上部準位と下部準位の回転エネルギーである。

これより、NO の単一の回転線に対する積分強度は次式で表すことができる⁽¹⁵⁾。

$$E = \frac{16\pi^3 c N_u v_c^4}{3(2J+1)} \frac{\sum |\text{Re}(v', v'')|^2}{g_l} q_{v'v''} S_{J', \Lambda'}^{J'', \Lambda'} \dots \dots \dots (14)$$

式中、 $\sum |\text{Re}(v', v'')|^2$ は電子遷移モーメントの和、 $q_{v'v''}$ は Franck-Condon 因子、 $S_{J', \Lambda'}^{J'', \Lambda'}$ は線強度因子を示す。なお、 N_u は式 (1) より決定される。

計算では、 ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ 遷移 (γ と ε バンド) に対しては Hund の結合型(b)を適用し、 ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ 遷移 (β と δ バンド) に対しては(a)と(b)の中間状態にあるとして、それに対する強度因子を適用した。各バンドに対する $q_{v'v''}$ および $\sum |\text{Re}(v', v'')|^2$ などの分子・分光定数は文献 14 の値を用いた。本研究では、計算する回転線は各バンドのすべてのブランチに対して $J \leq 100$ を満たす全ての回転線の強度について計算することとした。

3・3 ポイト関数 一般に、回転線固有の形状は、ドップラー広がり起因するガウス分布とシュタルク広がりなどによるローレンツ分布が重なった形状に近く、その分布はポイト関数で近似できる。ポイト関数に解析的な表現式はないが、ここでは Whiting⁽¹⁶⁾ が導いた次の近似式を用いた。

$$\frac{E_\lambda}{E_\lambda} = (1 - RW) \exp(-2.772\Delta\lambda^{2.25}) + \frac{RW}{1 + 4\Delta\lambda^{2.25}} + 0.016RW(1 - RW) \left[\exp(-0.4\Delta\lambda^{2.25}) - \frac{10}{10 + \Delta\lambda^{2.25}} \right] \dots \dots \dots (15)$$

$$E_{\lambda} = \frac{1}{W_v [1.065 + 0.047(RW) + 0.058(RW)^2]} \dots\dots (16)$$

$$RW = \frac{W_L}{W_v} \dots\dots\dots (17)$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_c}{W_v} \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 E_{λ} は回転線の中心波長の放射強度、 E_{λ} は波長 λ での放射強度を示し、 λ_c は回転線の中心波長である。また、 W_v はポイト関数の全半値幅で、ローレンツ分布の全半値幅 W_L とガウス分布の全半値幅 W_G より次式で表される。

$$W_v = \frac{W_L}{2} + \sqrt{\frac{W_L^2}{4} + W_G^2} \dots\dots\dots (19)$$

また、 W_G と W_L を与える式を次式に示す。

$$W_G = 7.16 \times 10^{-7} v_c \sqrt{\frac{T_i}{M}} \dots\dots\dots (20)$$

$$W_L = \frac{0.3}{1.0 \times 10^8} \left(\frac{N}{1.0 \times 10^{16}} \right)^{0.6} \left[\frac{1.0 \times 10^8}{(T_v - T_r) + (G_v - G_r)} \right]^2 \dots\dots\dots (21)$$

ここで、 T_i は重粒子並進温度、 M は分子量である。計算では 180~280nm の範囲を 100000 等分に分割して、各回転線に対するポイト関数を計算し、同じ分割点上で全回転線による寄与分を合計して放射強度分布を得た。

3・4 スリット関数 ポイト関数は、物理的な要因による回転線の線幅の広がりを求めるものであったが、実際に分光器を通して得られる線スペクトルに

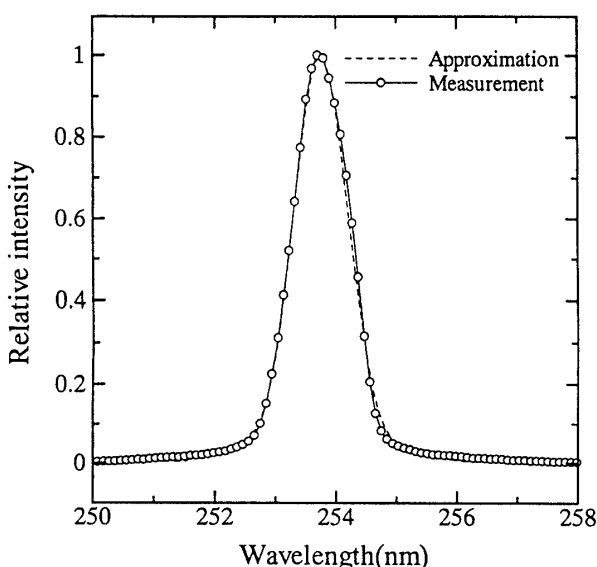


Fig.3 Experimental slit function

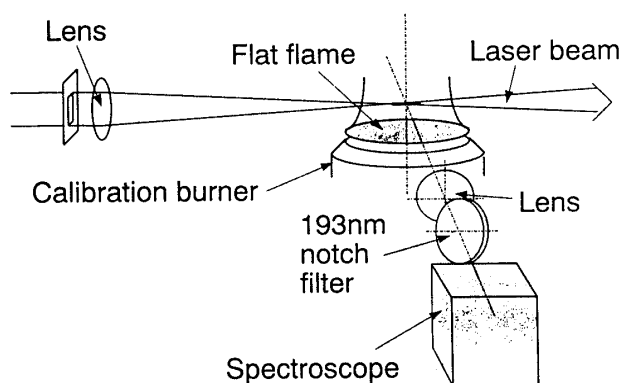


Fig.4 Laser diagnostics system by excimer laser

は、これ以外にも測定系に起因する線幅の広がりも含まれる。この測定系に起因するスペクトルの広がりにはスリット関数と呼ばれ、人工スペクトルを計算する場合、測定に用いた分光器特有のスリット関数も考慮しなければならない。分光器のスリット関数の広がりが、ドップラー広がり等による線固有の広がりよりもずっと広い場合は、分光器を通して得られるスペクトルの形状は、ほとんど分光器固有のスリット関数となる。

このスリット関数の測定には低圧水銀ランプを用い、計測波長域内で最も強い強度を持つ、波長 253.7nm の水銀線を用いて検定した。図 3 に、1200 本/mm の回折格子を用いたときの水銀線の形状とそれに対するスリット関数の近似式の値を示す。なお、近似式は次式で与えた。

$$f(\lambda_c) = 0.96 \exp\{-2.5(\lambda - \lambda_c)^2\} + \frac{0.04}{0.2(\lambda - \lambda_c)^2 + 1} \dots\dots (22)$$

ポイト関数を適用した放射強度分布の式 (15) と式 (22) より、波長の λ_c の放射強度 $I(\lambda_c)$ は、

$$I(\lambda_c) = \int E_{\lambda} f(\lambda_c) d\lambda \dots\dots\dots (23)$$

となる。人工スペクトルは $I(\lambda_c)$ を 0.001nm 刻みで計算することによって得られた。

4. 実験装置

4・1 燃焼解析装置 図 4 に燃焼解析装置 (La-Vision 社製) の概略を示す。装置は主にエキシマレーザ (Lambda Physik 社 LPX-150)、分光器 (Chromex 社 250IS)、ICCD カメラおよび解析用コンピュータより構成されている。NO の励起光源として、193nm の紫外光が得られる ArF エキシマレーザを使用した。前述したように、本研究で用いた NO の励起バンドは $D^2 \Sigma^+(v=0) \leftarrow X^2 \Pi(v''=1)$ であり、このバン

ドの中で比較的強度の強い蛍光が得られる $R_1(26.5)$ 線 ($\lambda_{ex}=193.375\text{nm}$) を励起波長として選んだ。

レーザー光はレンズを用いて直径 2mm 程度のビーム状にして照射した。レーザービームの照射により生じた蛍光は、レンズを介し、幅 $200\mu\text{m}$ の入射スリットを通して分光器に導かれた。励起波長と同じ波長を有するレーリ散乱光は、NO の蛍光に比べて非常に強く、しかもその波長は蛍光スペクトルの波長とあまり離れていない。そこで、このレーリ散乱光を除去するために $193\text{nm}\pm 4\text{nm}$ の光をカットできるノッチフィルタを使用した。また、蛍光スペクトルの測定にはレーザー光強度のショットごとのばらつきによる蛍光強度の変化を考慮して、10 ショット (50Hz で発振) の積算像を求め、それをさらに 10 回平均した。

4・2 測定対象火炎 本研究で対象とした火炎は当量比が約 1.0 のメタン/空気予混合火炎で、燃料流量を 2.0 l/min 、空気流量は 20.0 l/min とした。今回用いた火炎は平面火炎で、直径 60mm の銅の粒子を焼結した多孔質体表面から約 0.5mm 浮き上がったところに安定した火炎帯が形成される。火炎帯の下流には、高さ約 90mm の円錐状の淡い発光帯が確認された。この部分は、燃焼ガスの一部が発光しているものと考えられる。レーザー光は火炎帯下流のバーナからの高さ 50mm の位置に照射した。火炎およびその下流部のレーザー光照射位置における流れは層流で安定していた。また、スペクトルマッチング法によって得られる回転温度を検証するために、熱電対による温度測定も行った。熱電対には線径 0.3mm の R 型熱電対を使用した。熱電対を用いて輻射性ガスの温度測定を行う場合は、輻射に起因する誤差が生じるために注意を要するが、今回対象とした火炎は青炎であり、火炎帯と熱電対の距離が 50mm 程度と離れていることや、測定位置の流れも安定していることから、熱電対によって得られる温度は火炎のガス温度 (重粒子並進温度) を比較的正確に測っているものと考えた。

5. NO 分子回転温度の測定

5・1 メタン/空気予混合火炎からの NO 蛍光スペクトル 図 5 に火炎帯の下流にレーザービームを照射した場合に得られたレーザー誘起蛍光の分光スペクトルを示す。なお、このスペクトルは熱電対で測定した温度が、火炎半径方向でほぼ一定の範囲内の蛍光強度を積分して得られたものである。図中スペクトルを構成する線が 2 本重なっている部分があるが、これは一回の測定で測定可能な波長域が分光器の制約上限られ

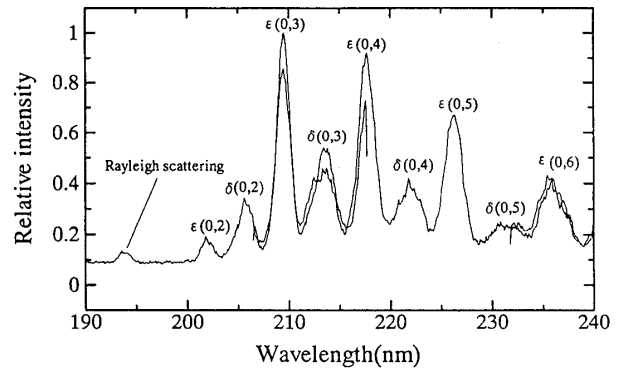


Fig.5 Experimental spectrum

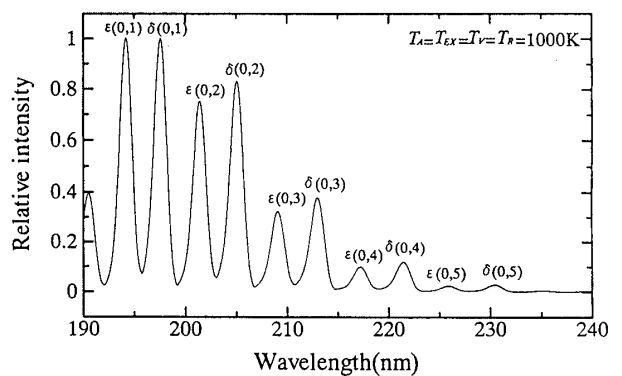


Fig.6 Calculation spectrum

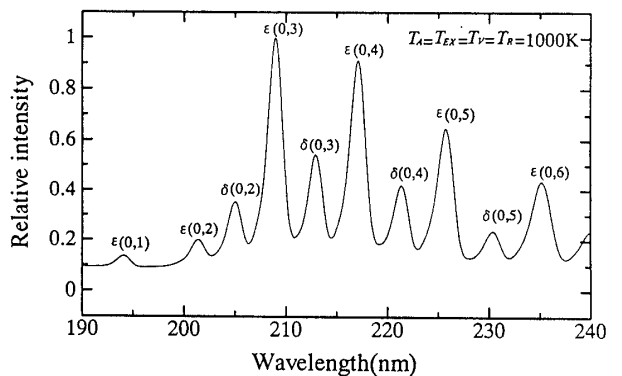


Fig.7 Revised calculation spectrum

ているため、測定波長域を一部重複させて測定を行ったため生じたものである。また、 193nm のスペクトル線は、ノッチフィルタで除去しきれなかったレーリ散乱光が検出されたものである。

各バンドスペクトルのピークの波長よりバンドスペクトルを同定した結果、このスペクトルは全て上部振動準位が 0 の ϵ バンドと δ バンドのバンドスペクトルより構成されることがわかった。この理由として以下のことが考えられる。レーザー光による選択的励起により $D^2\Sigma^+(v=0)$ の状態に励起した NO は、回転緩和の後

に基底状態の各振動-回転準位へと放射遷移する。このために主に ϵ バンドが観測される。このとき、 δ バンドも観測されたのは、図 1 に示した通り励起状態 C と D の電子的励起エネルギーの差が他の状態とのエネルギー差に比べて比較的小さく、一部の分子が励起状態 C へ衝突遷移した後に基底状態に緩和するためであると考えられる。

5・2 人工スペクトル 実験で得られたスペクトルは ϵ バンドと δ バンドから構成されているため、計算はこの二つのバンドについて行った。その結果を図 6 に示す。計算は T_A 、 T_{EX} 、 T_V および T_R の各温度を 1000K として行った。なお、本論文で検討するバンドスペクトルの形状は T_R にのみ依存することは、理論および計算結果から確認済みであり、以降の計算はすべて $T_A=T_{EX}=T_V=1000\text{K}$ として、 T_R の値のみを変化させて行った。

この人工スペクトルと図 5 の実験より得られたスペクトルを比較すると、人工スペクトルは短波長側のバンドスペクトルの強度が強く、実験スペクトルとピーク値が一致しない。これは、計算では分光測定系の感度の波長依存性を補正していないこと、また、放射遷移過程を完全に再現しきれていないことが主な理由として考えられる。しかしながら、前述したように、これらの各バンドスペクトルの強度に関する不一致は、回転温度を求めるうえで問題とはならない。したがって、ここではスペクトルのベースラインとバンドスペクトルの相対強度を一致するように、図 6 の人工スペクトルのベースラインを補正し、さらに各バンドスペクトルのピーク値に係数を掛けて、人工スペクトルのピーク値が実験に合うように調整した。この調整を施した図を図 7 に示す。図 7 と実験から得られたスペクトル(図 5)を比較すると、その形状が大変類似していることがわかる。これは、分光測定系の波長感度の補正と励起-衝突放射遷移過程の適切なモデル化を行えば、実験から得られるスペクトルの形状を理論的に説明できることを示している。

5・3 スペクトルマッチング法による NO 分子回転温度の測定 スペクトルマッチング法では、なるべく強度が強いバンドスペクトルを用いた方がより正確な温度測定が期待できる。このため ϵ バンドの中から実験、計算ともに比較的強度が強い $\epsilon(0,3)$ バンドを選ぶことにした。また、計算では比較的強度の弱かった $\epsilon(0,4)$ バンドについても、実験スペクトルが大きな値を示しているのでスペクトルマッチング法を適用した。

図 8 は、 $\epsilon(0,3)$ と $\epsilon(0,4)$ バンドに対してスペクトル

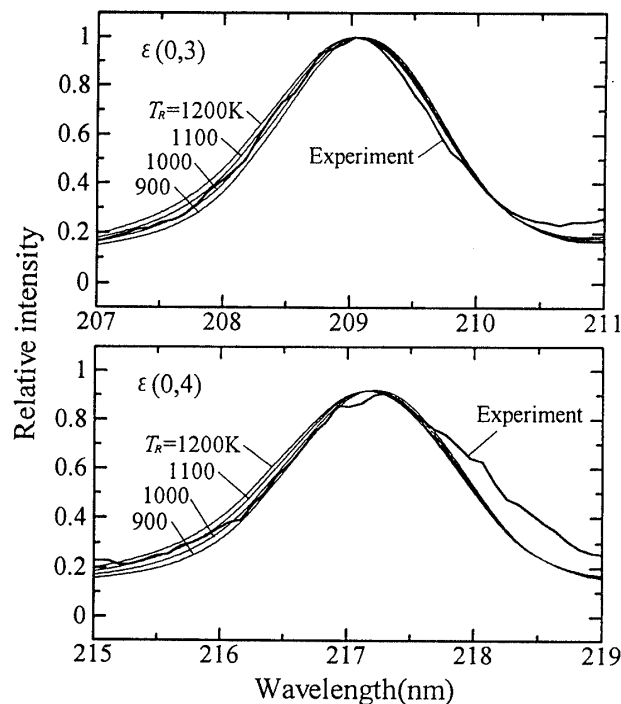


Fig.8 Comparison of experiment and theoretical band spectra ($\epsilon(0,3)$ and $\epsilon(0,4)$ band)

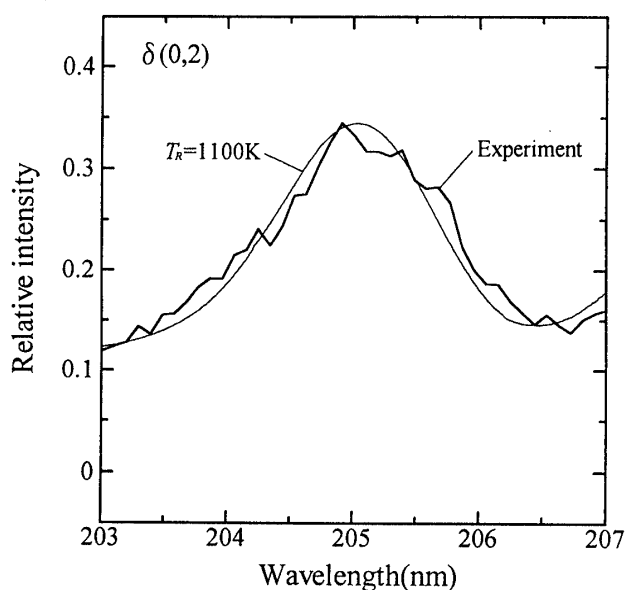


Fig.9 Comparison of experiment and theoretical band spectra ($\delta(0,2)$ band)

マッチングより回転温度の推定を行った結果である。 $\epsilon(0,3)$ バンドは実験スペクトルの強度が最も強いバンドで、計算スペクトルの形状と比較的良好に一致した。図に示すように、回転温度の違いによるバンドスペクトルの形状の変化は短波長側で顕著に現れる。したがって、短波長側の形状の一致性より回転温度を推定する必要がある。図より実験から得られたプロファイル

は、計算による回転温度が 1000K と 1100K の場合のプロファイルの間に含まれている。また、 $\epsilon(0.4)$ バンドからも同様に $T_r=1000\pm 100\text{K}$ の範囲内に実験から得られたプロファイルが含まれていると判断できる。このことから、スペクトルマッチング法で得られた NO の回転温度は $1000\pm 100\text{K}$ と考えられる。また、熱電対で計測された温度は約 $1100\pm 30\text{K}$ であり、この値はスペクトルマッチング法より推定した回転温度と良く一致している。

はじめに示したように、スペクトルマッチング法では上部振動準位内において回転緩和が十分に行われ、上部振動準位内でボルツマン分布あるいはそれに近い分布が成立することを前提としている。もし、上部振動準位でボルツマン分布をとらない場合、実験で得られるバンドスペクトルの形状はボルツマン分布を仮定した本計算の形状と大きく異なることが予想される。しかしながら、図 8 に示したように、計算で得られた結果は実験による形状と全体的に一致しており、これはボルツマン分布になるという仮定を用いて行った計算が妥当であることを示している。

$\epsilon(0.3)$, $\epsilon(0.4)$ バンドのスペクトルマッチングで得られた温度を用いて、 $\delta(0.2)$ バンドに対するバンドスペクトル形状を求めた。その結果を図 9 に示す。 $\delta(0.2)$ バンドは実験で得られた強度が比較的弱いためにスペクトルは滑らかでないが、全体的な形状は良く一致していた。このことは、 D 状態にあった分子が C 状態に遷移したときに、 C 状態において回転緩和が速やかに生じたことを示しており、本方法で用いている上部振動準位内でボルツマン分布が成立するという仮定の妥当性を裏付けているものと考えられる。

結言

レーザー誘起蛍光法で得られた分光スペクトルの形状から火炎内分子の回転温度を測定する方法（スペクトルマッチング法）を提案した。また、レーザー誘起蛍光法を用いた他の回転温度測定法との比較を行い、スペクトルマッチング法の特徴を明確にした。さらに、実際のメタン/空気予混合火炎を用いて得られる蛍光の分光スペクトルと、計算より理論的に求めた人工スペクトルとを比較して、NO 分子の回転温度の推定を行

った。その結果、上部振動準位内の回転準位にボルツマン分布を仮定して得られたスペクトル形状と実験で得られるスペクトル形状が良く一致することが確認でき、この仮定がある程度妥当であることがわかった。また、求められた回転温度は熱電対によって計測された温度と良く一致しており、その誤差は $\pm 100\text{K}$ 程度であった。これより、火炎温度の計測にスペクトルマッチング法が適用可能であることが確認できた。

謝辞 最後に、本研究を行うにあたり、本学学生、宮川智成君の協力を得た。ここに謝意を表す。また、本研究では群馬大学工学部特別設備である瞬間画像解析装置を利用させていただいた。また、本研究の一部は平成 11 年度（財）カシオ財団による研究助成のもとに行われた。合わせて謝意を表す。

参考文献

- (1) Hanson, R.K., *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, (1986), 1677.
- (2) Chan, C, and Daily, J.W., *Applied Optics*, **19-12**, (1980), 1963.
- (3) Smith, G.P. and Crosley, D.R., *Combustion and Flame*, **44**, (1982), 27.
- (4) Cattolica, R., *Applied Optics*, **20-7**, (1981), 1156.
- (5) Furuya, Y., Yamamoto, M. and Takubo, Y., *Jpn. J. Applied Physics*, **24-4**, (1985), 455.
- (6) 宮川智成・白井絃行・渡辺泰夫, 第 31 回流体力学講演会講演論文集, (1999), 229.
- (7) 白井絃行・渡辺泰夫, 第 42 回宇宙科学技術連合講演会 98-2D15, (1998).
- (8) Barnes, R.H., Moeller, C.E., Kircher, J.F. and Verber, C.M., *Applied Optics*, **12-11**, (1973), 2531.
- (9) Crosley, D.R., Ed., *Laser Probes for Combustion Chemistry*, American Chemical Society Symposium Series, Vol.134, (1980), 271.
- (10) in Ref. 9, p. 3.
- (11) Vear, C.J., Hendra, P.J. and McFarlane, J.J., *J.C.S. Chem. Comm.*, (1972), 381.
- (12) Ravikrishna, R.V., Cooper, C.S. and Laurendeau, N.M., *Combustion and Flame*, **117**, (1999), 810.
- (13) Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure (I. Spectra of diatomic molecules)*, Van nostrand reinhold company, (1939), 558.
- (14) Laux, C.O., *HTGL Report No. T-288*, Stanford University, (1993).
- (15) Arnold, J.O., Cooper, D.M. and Park, C., *AIAA 14th Thermophysics Conference 79-1082*, (1979).
- (16) Whiting, E.E., *J. Quant. Spectrosc. Radiant Transfer*, **8**, (1968), 1379.