



平面レーザー誘起蛍光法による炭化水素火炎の Prompt NO 生成と火炎温度の診断技術

平野 光・辻下 正秀

大阪ガス基盤研究所 〒554 大阪市此花区西島 6-19-9

(1994年5月24日受付, 1994年9月8日受理)

Diagnostic Techniques for Prompt NO Formation and Temperature Field in Hydro-Carbon/Air Flames by Means of Planar Laser-Induced Fluorescence

Akira HIRANO and Masahide TSUJISHITA

Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd.,
6-19-9, Torishima, Konohana-ku, Osaka 554

(Received May 24, 1994; Accepted September 8, 1994)

This paper describes the analytical technique for prompt NO formation and flame temperature by planar laser-induced fluorescence (PLIF). For NO generation, the concentration mappings of CH (10 ppm), CN (sub ppm) and NH (<100 ppb) which are involved in prompt NO formation and NO itself with a spatial resolution of 200 μm in flame cross-sections have been obtained, demonstrating that the PLIF technique is effective for prompt NO generation diagnostics. For temperature, two-dimensional measurement of the NO_2 rotational temperature has been demonstrated using PLIF. This method has the advantage of avoiding the limit of the measuring area due to molecular distribution zone by seeding NO into secondary air or fuel, in addition to giving us the opportunity to measure the flame temperature above 2100 K. These results are acquired under low concentration and low quantum yield condition (methane-air flame), showing that this analytical technique is applicable to the studies on practical combustors.

1. 序 論

レーザー誘起蛍光法は測定対象をレーザーで選択励起したときの蛍光を検出する測定法で、大きな外乱を与えずに中間化学種の濃度や系の温度を高感度に測定できる手法である。平面レーザー誘起蛍光法 (planar laser-induced fluorescence: PLIF) とは二次元のレーザー誘起蛍光であり、測定対象をレーザーシートにより平面的に励起し、蛍光を image intensifier 等の高感度の撮像装置で検出する測定方法である。特に、不均一な反応場である火炎の診断を行う場合、火炎全体の情報が必要であるため、本測定法は新しい燃焼計測法として活発に研究されている。しかし、レーザー誘起蛍光法は高感度な測定法とは言え、燃焼計測では衝突失活の影響の強く受け

る常圧 (低量子収率条件) での測定が必要のため、小さい信号の検出を余儀なくされる場合が多い。さらに、平面レーザー誘起蛍光の場合には、火炎の自然発火や煤などの広い波長範囲に吸収を持つ化学種のレーザー誘起蛍光、レーリー散乱などに起因するバックグラウンド成分をフィルターで除去するしかなく、点検出の LIF 測定に比べて、一般的に S/N が低下する。このため従来は、 $\text{OH}^{1)}$ 、 $\text{CH}^{2)}$ 、 $\text{C}_2^{3)}$ 、 $\text{NO}^{4)}$ 等の火炎中で比較的高濃度な化学種の測定に留まっており、そのまま実用的な燃焼診断に用いることはできないレベルであった。

一方、 NO_x 排出量の環境基準が厳しくなる中、重油や LPG に比べて低公害の燃料である天然ガスに関しても燃焼器の低 NO_x 化を進める必要に迫られている。炭化水素/空気火炎における NO_x 生成機構は、反応の数

值的なシュミレーションや低圧のモデル的反応系を用いた実験などから、主に Zeldovich NO 生成機構 (thermal NO) と prompt NO 生成機構があるとされている⁶⁾。Fig. 1 に prompt NO の生成機構を示す。従来の低 NO_x バーナは、火炎温度を下げることで thermal NO を削減した物が中心であり、一層の NO_x 排出量を削減していくためには prompt NO の発生を抑制する対策が必要である。しかし、採集ガスをガスクロマトグラフや質量分析計で分析する従来の燃焼計測手法では prompt NO と thermal NO を区別した燃焼診断はできない。さらに、省エネルギーの立場から、排熱回収により空気を予熱する燃焼方式が増加している。このため、2000 度を越える火炎の温度を測定する必要が高くなってきているが、従来の熱電対を用いた温度測定の測定可能温度の上限を越えるという問題も生じている。また、赤外二色温度計も光軸上の積分値を利用するため高い空間分解能を得ることができない。このように、実用的な見地からも従来の化学種濃度分析法や火炎温度計測法は限界に達している。

上述の背景のなか、平面レーザー誘起蛍光法を用いて、NO と prompt NO の生成に関する中間化学種である CH, CN, NH の火炎の断面における濃度分布測定および温度分布測定を行った。本研究では、実用的な測定対象 (常圧天然ガス/空気火炎) を想定して、低濃度低量子収率条件下の測定を行っている。これらは、励起検出スキームを最適化等により S/N を大きくとり、光子計数可能な超高感度イメージンテンシファイヤの性能を引き出すことで実現された。さらに、非球面レン

ズ 3 枚からなる、立体角 0.5 rad で広いイメージサークルを持つ結像系により高い集光効率と高い空間分解能 (200 μm) を両立した。

上記の改良を施した平面レーザー誘起蛍光装置を用いて、予混合ブンゼン火炎の断面において、低濃度の CN (sub ppm), NH (100 ppb 以下) の定性的濃度分布測定に成功したほか、濃度と蛍光強度の線形性を従来より改善した CH と NO の濃度分布測定を行った。得られた画像は、高い空間分解を実現しており、火炎面に急速に生成する prompt NO の発生診断法として有効であることを示した。

さらに、温度についても同 PLIF 装置を利用した NO の回転準位のボルツマン分布を求める測定法を提案する。従来よりレーザーを用いた火炎の温度測定法として、二次元のレーリー散乱法^{6,7)}や OH (1000 ppm オーダー) を利用したレーザー誘起蛍光による温度測定⁸⁾などが提案されている。しかし、レーリー散乱法は並進温度の近似値を与える誤差の大きい測定法であり、OH を用いた測定⁸⁾も OH の分布領域に測定が制限されることから、火炎全体にわたった測定ができないという欠点がある。新しい方法は、NO が準安定物質であるため、燃料や二次空気に微量 (100 ppm 以下) 添加することで、内炎の内側や二次空気の予熱領域の温度測定を可能にするだけでなく、測定領域にはほぼ 100 ppm 程度の濃度で分布させることができるため、検出器のダイナミックレンジによる測定範囲の制限が生じない。本研究では、上述の特徴を持つ実用性に優れた二次元の温度測定を実現した。

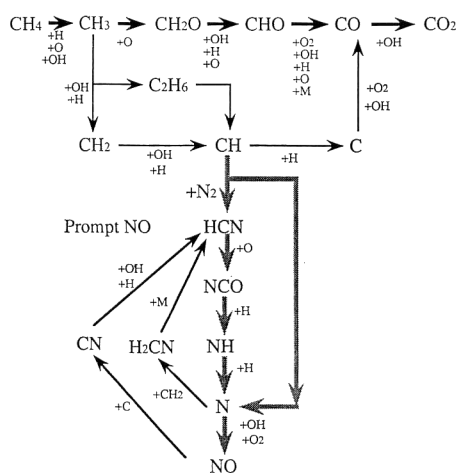


Fig. 1 NO_x formation mechanism in hydrocarbon/air flames.

2. レーザー誘起蛍光

本研究では二原子分子のみを取り扱うため、それに制限して記述する。準平衡状態を仮定すると、火炎温度範囲では分子はほとんど振動量子数ゼロの基底電子準位 $X[v''=0]$ のエネルギーレベルにある。レーザー誘起蛍光による測定は、入射レーザー光の強度と蛍光信号の強度が比例する非飽和領域で実施した場合、励起光の強度分布補正が容易なうえ、光化学反応による外乱を抑制することができる。本研究は、非飽和励起条件の LIF を利用しており、励起に関する下準位として $X[v''=0]$ を選択したときの非飽和条件における蛍光信号強度 (検出される光子密度) を記述したのが (1) 式である。ここで、単位面積当たりの励起レーザーの単位スペクトル当たりのエネルギーの流れを $I[\text{J}/\text{m}^2]$ 、測定対象分子の数密度を N_i 、レーザーを同調した吸収線の B 係数を B_{abs}

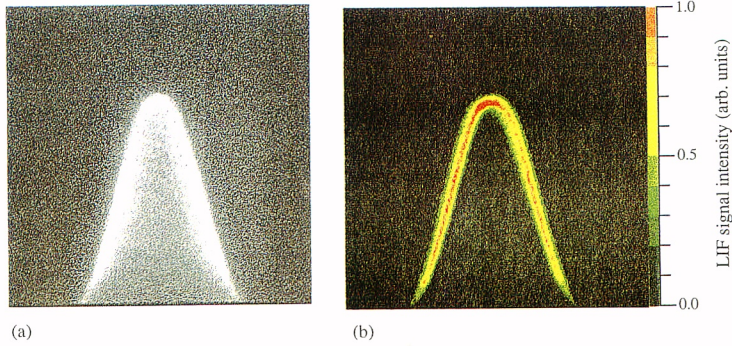


Fig. 3 (a) Direct photograph of a premixed bunsen flame (Reynolds number=360), (b) CH concentration mapping in a flame cross-section.

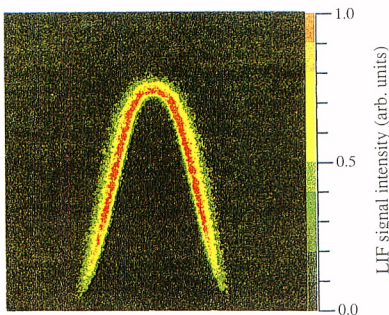


Fig. 4 CN concentration mapping in a flame cross-section.

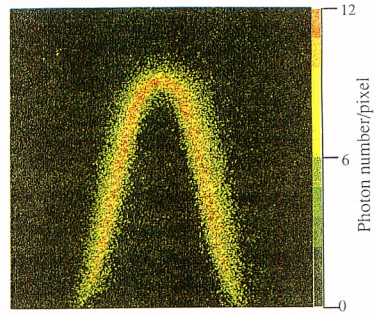


Fig. 6 NH concentration mapping in a flame cross-section.

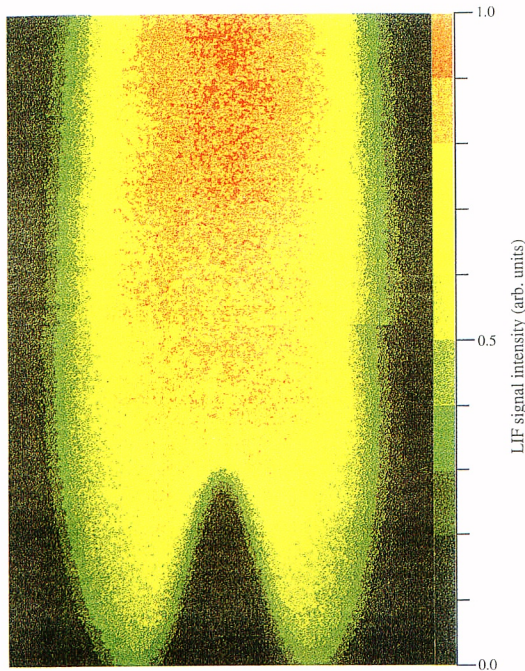


Fig. 8 NO concentration mapping in a flame cross-section.

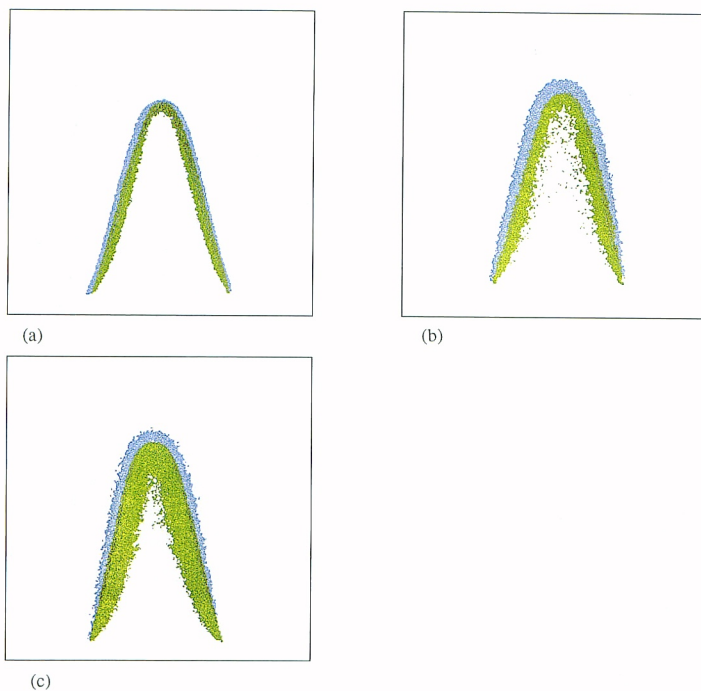


Fig. 9 CH, CN and NH distribution zones around the flame front (C_2 zone). (a) CH (green+yellow) and C_2 zone (yellow+white). (b) CN (green+yellow) and C_2 zone (yellow+white). (c) NH (green+yellow) and C_2 zone (yellow+white).

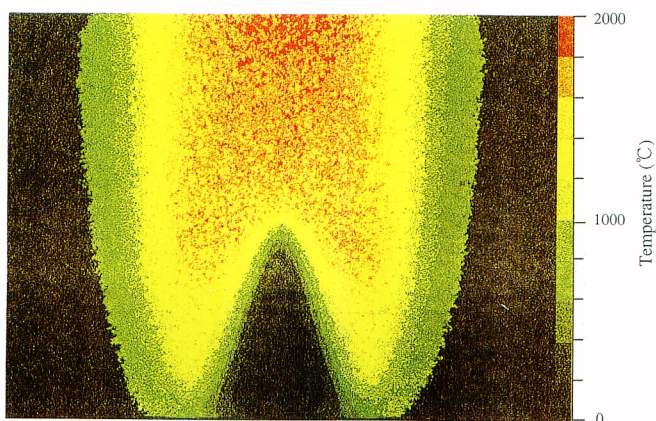


Fig. 10 2D distribution of NO rotational temperature.

[m^2/Js], 観測する蛍光の遷移の自然放出係数を A_{obs} , 励起に関係した上準位の自然放出係数の合計を A , 衝突失活速度係数の合計を Q , 前期解離速度定数を P , 集光効率 (集光光学系の立体角), フィルターの透過率, 光電面の量子効率等の検出系に依存する定数を C , 量子収率を Φ , 励起に関係した下準位の回転量子数を J'' , B_v は二原子分子の回転の一次の分子定数, T は絶対温度を表す.

$$S_{\text{LIF}} = C \cdot \Phi \cdot B_{\text{abs}} \cdot N_i \cdot \left\{ F(J'', T) \left/ \sum_j F(j, T) \right. \right\} \cdot \int I(t) dt \quad (1)$$

$$\Phi = A_{\text{obs}} / (A + Q + P) \quad (2)$$

ここで, F は, 回転準位のボルツマン分布を表す.

$$F(J'', T) = \exp \{ -B_v J''(J''+1) / (k_B T) \} \quad (3)$$

レーザー誘起蛍光を用いて二原子分子の濃度測定を行う場合, 蛍光強度が分子数密度やモル分率となるべく比例関係を維持するように J'' を選択する.

レーザー誘起蛍光は高感度の測定法であるとはいえ, 燃焼計測のように大気圧での測定が要求される場合, 衝突失活時間定数は $1.0 \sim 3.0 \text{ ns}$ の範囲であり⁹⁻¹⁴, それに対して二原子分子の自然放出寿命は $100 \text{ ns} \sim \text{数 } \mu\text{s}$ であることから, 前期解離が起こらない場合 ($P=0$) でも量子収率は約 $1/100 \sim 1/1000$ のオーダーとなる.

3. 実験装置

平面レーザー誘起蛍光測定装置の概念図を Fig. 2 に示す. 用いたレーザーは, XeCl エキシマレーザー励起の色素レーザーに二倍波発生結晶を付けたもので, 帯域幅は 0.2 cm^{-1} (HWHM) である. レーザー光は, ビーム拡大レンズ ($\times 3$)-円筒型レンズ-プリズムを通して, 厚さ約 0.5 mm の均一なレーザーシートに整形され, 軸対象火炎の中心を横切るように入射させた. 蛍光は, 非

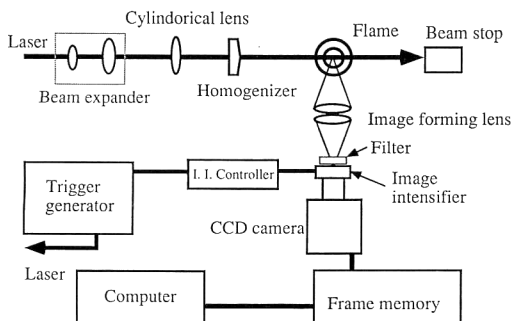


Fig. 2 Planar laser-induced fluorescence system.

球面レンズ3枚からなる結像系 (集光角 0.5 rad) とバンドパスフィルターを介して, イメージインテンシファイアの光電面に $2:1$ で結像される. イメージインテンシファイアは MCP 二枚を内蔵した高感度のもので, イメージインテンシファイアの蛍光面は蓄積型 CCD カメラに $1:1$ でレンズ結合されている.

4. 実験結果

4.1 メタン/空気火炎の prompt NO 生成の可視化

Prompt NO は, やや燃料過剰な炭化水素火炎で多く発生しているとされている. 本研究では試行的な測定対象として, 内径 6 mm のノズルから, メタンを 160 ml/min 一次空気を 1280 ml/min 供給することで一次空気の当量比 1.25 , レイノルズ数 360 の層流予混合ベンゼン火炎を形成し, 実験に用いた.

4.1.1 CH の分布測定

CH は安定な窒素分子を分解する働きを担うため, prompt NO 生成反応の起点となる重要なラジカルである. われわれは, 前期解離準位である $C^2\Sigma^+[v'=1] \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ を励起し, $C^2\Sigma^+[v'=1] \rightarrow X^2\Pi[v''=1]$ の蛍光を検出することで衝突失活の影響を抑えた CH 濃度分布測定法を確立し^{15,16}, この励起検出スキームを利用して, 層流ベンゼン火炎断面の CH の濃度分布画像を得た. 励起に用いる吸収線は $C^2\Sigma^+[v'=1] \leftarrow X^2\Pi[v''=0]Q_1(9)$ である. Fig. 3 (a) は火炎の直接写真, (b) は CH の濃度画像である. レーザーの測定部での強度は 1.4 MW/cm^2 であり, 非飽和励起の条件を満たしている. 測定は1発のレーザーで実施された. また, 蛍光成分は, 上準位内の振動緩和を経た成分も少ないことを確認しており, (1)式で蛍光強度の良い近似を与えることができる (上準位の $v' > 1$ を励起した場合, 振動緩和を経た蛍光が複雑に重なる問題が生じる).

4.1.2 CN の分布測定

メタン/空気火炎中の CN 濃度は, 計算により sub ppm レベルと推定されており, CH 濃度より $1 \sim 2$ 桁低い. 実際, 従来報告は, CN はリバーニングによる NO_2 分解等の燃焼研究上極めて重要な情報を提供する¹⁷)にもかかわらず, $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{air}$ 減圧火炎や $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 火炎 (高濃度高量子収率の条件) を用いた点検出の測定例のみで, 常圧での CN 測定限界は約 2 ppm ($S/N=1$) と見積られていた¹⁸). 励起波長と検出波長を十分離れた3準位系の励起検出スキームの中で, 蛍光強度を最大に取れるのは, CH の測定の場合と同様に $B^2\Sigma[v'=1] \leftarrow X^2\Sigma[v''=0]$ 準位励起, $B^2\Sigma[v'=1] \rightarrow X^2\Sigma[v''=1]$ の蛍光

を検出するスキームである^{19,20}。蛍光強度と数密度の比例関係を保つため、火炎温度の範囲で(1)式が大きく変化しない $J''=24$ の $B^2\Sigma[v'=1] \leftarrow X^2\Sigma[v''=0]$ $P(24)$ 吸収線にレーザーを同調して、数密度分布画像の測定を実施した。その結果、添加物を加えない条件でメタン/空気予混合ブゼン火炎の断面における CN 分布の撮影に成功した。Fig. 4 にその結果を示す。この測定に用いたレーザーシート強度 (intensity) は 0.8 MW/cm^2 であり、非飽和励起条件を満たす。

本測定の励起検出スキームは、衝突失活の影響を受けることから定性測定に属するが、CN の分布領域は火炎面に沿った狭い範囲であることから Q を一定値として取り扱っても良い近似を与えられ^{21,22}。したがって、得られた蛍光強度は CN 数密度に対してほぼ線形である。

4.1.3 二次元光子数計による NH の分布測定

NH の濃度は、計算による推定値で約 $10\sim 100 \text{ ppb}$ である。(1)式を用いて、蛍光強度を推算したところ、レーザーシート平面 1 mm^2 当たり、検出できる蛍光強度は1パルスのレーザーで光子一個以下であると導かれた²³⁻²⁶。このため、NH 測定の際には、平面レーザー誘起蛍光測定に用いる撮像装置として二次元の光子数計装置を採用した。レーリ-散乱すら蛍光強度の3桁以上に達することから、CN と同様に励起波長と流出波長を離れた3準位系による測定は不可欠であり、中でも強い蛍光強度を得る目的で、NH: $A^3\Pi[v'=1] \leftarrow X^3\Sigma^-[v''=0]$

$=0$ 励起で $A^3\Pi[v'=1] \rightarrow X^3\Sigma^-[v''=1]$ の蛍光を検出するスキームを利用した。しかし、本励起検出スキームの場合、火炎中で広い範囲に 1000 ppm 以上のモル率で分布する OH の $A^2\Sigma[v'=0] \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ の吸収帯に NH の励起波長が重なっているため、濃度測定に適切な吸収線が選択できるかどうかの問題と検出波長が OH の $A^2\Sigma[v'=0] \rightarrow X^2\Pi[v''=1]$ などの自然発光に重なる問題が指摘できる。このため、まず測定技術の問題について検討を行った。

メタン/空気火炎では OH は NH の4桁以上の濃度に達することから、励起スキンスペクトル測定すら検出器のダイナミックレンジに制限を受ける。このため、 N_2O を燃料に添加することで NH の濃度を上げて同測定を実施した。その結果、 305 nm 周辺で、火炎中の NH 数密度測定に適切な回転量子数 $J''=6$ の NH の吸収線の一つである $A^3\Pi[v'=1] \leftarrow X^3\Sigma^-[v''=0] Q_3(6)$ が、強い OH の吸収の谷間に存在することを確認した。この火炎を用いて、NH の $A^3\Pi[v'=1] \leftarrow X^3\Sigma^-[v''=0] Q_3(6)$ を励起したとき、 $337 \pm 5 \text{ nm}$ の蛍光が飽和する励起強度を求めたところ 0.5 MW/cm^2 であった。Fig. 5(a) に 305 nm 周辺の励起スキンスペクトルを、(b) に NH の $A^3\Pi[v'=1] \leftarrow X^3\Sigma^-[v''=0] Q_3(6)$ を励起したときレーザーの入射強度と蛍光強度の関係を示す。

以上の検討を実施の上、NH 濃度を増加させる添加物を加えない常圧メタン/空気火炎を用いて NH の数密度分布測定を行った。イメージインテンシファイヤの蛍光

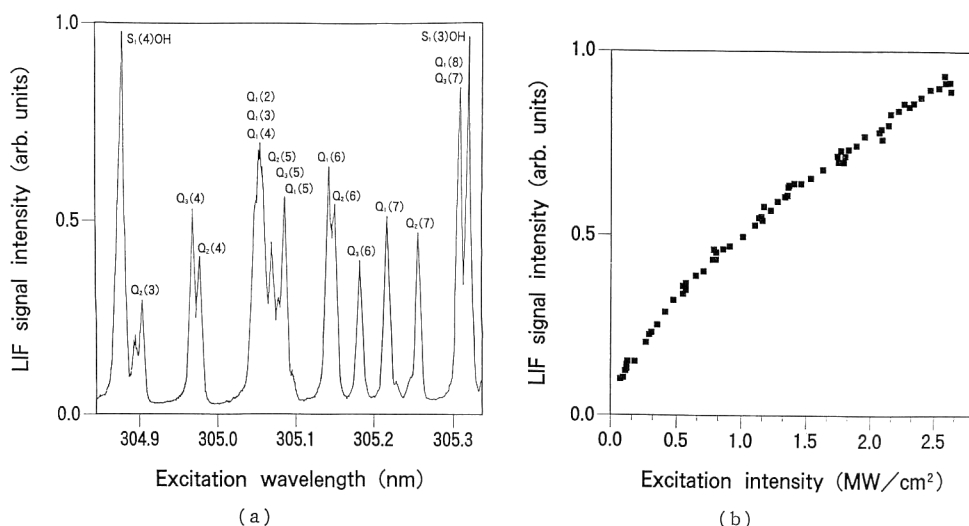


Fig. 5 (a) Excitation spectra for NH ($A^3\Pi[v'=1] \leftarrow X^3\Sigma^-[v''=0]$) around 304 nm overlapping OH ($A^2\Sigma[v'=0] \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$). (b) The relationship between the intensity of incident laser of which wavelength is tuned to $Q_3(6)$ line of NH ($A^3\Pi[v'=1] \leftarrow X^3\Sigma^-[v''=0]$) and the intensity of fluorescence at $337 \pm 5 \text{ nm}$.

面での単一光子に対応する出力 (蛍光信号) は一定ではないため、一光子を一画素の一ビットに射影したうえで積算を実施した。NH の測定を行った時のレーザー強度は 0.38 MW/cm^2 であり、非飽和励起条件を満たしている。

Fig. 6 は得られた NH 数密度分布画像で、この数密度画像を測定する際には、レーザー 1000 発分の蛍光が積算された。この画像は、レーザーを NH の吸収線から外したときに得られる背景画像を取り込み、NH の吸収線に同調したときの画像から背景減算を実施して得られた。背景ノイズは NH を励起したときに同時に励起される煤などの高分子の蛍光によるものである。

測定された NH のモル分率は、吸収断面積を 10^{-21} m^2 、量子数率 10^{-3} 、集光系の効率 $1/500$ 、火炎温度 1800 K を仮定すると数十 ppb と導かれ、この結果は計算機による予測とも一致する。

本測定の検出波長は、OH $A^2\Sigma[v'=0] \rightarrow X^2\Pi[v''=1]$ などの火炎の自然発光に重なるが、OH の $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ システムの $\Delta v \neq 0$ の遷移が小さいため、イメージインテンシファイヤのゲートを狭く設定することで、火炎の自然発光に起因するノイズの問題も回避できる。

4.1.4 NO の分布測定

燃焼で発生する NO_x は、火炎中では NO の状態で存在しており、NO の濃度測定で NO_x 生成量を分析できる。レーザー誘起蛍光法による NO の濃度分布測定に利用できる励起システムの候補として、 $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ と $D^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ が挙げられるが、後者は 187 nm より短い波長が必要であり、水の吸収と重なることから火炎の分析には不相当である。したがって、NO の可視化には、 $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ 励起システムから適切な吸収線を選択した²⁷⁻²⁹⁾。

NO の場合、**Fig. 7** に示すように吸収の強い $A^2\Sigma[v'=0] \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ を励起した場合でも 6 MW/cm^2 以下では蛍光の飽和が観測されない。より高い $A^2\Sigma[v'>0]$ 単位を励起することは、 $A^2\Sigma$ 内の振動単位間の緩和を経て発光する蛍光と直接 $X^2\Pi$ へ緩和する蛍光との区別が難しくなり、衝突失活の問題が複雑になるだけでなく、水の吸収の問題がより深刻となる。また、NO $A^2\Sigma[v'=0]$ を励起した場合の $X^2\Pi$ 単位への $\Delta v \neq 0$ の遷移が強く、 $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ 励起の 3 単位系を利用できるため、蛍光強度を大幅に犠牲にすることなく PLIF 特有のノイズの問題を解決できる。上記の理由から、 $A^2\Sigma[v'=0] \leftarrow X^2\Pi[v''=0]$ を励起して NO の測定をするのが相当であると結論した。蛍光強度が多

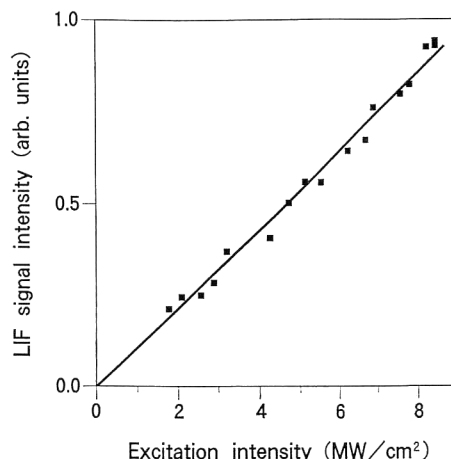


Fig. 7 The relationship between the intensity of incident laser of which wavelength is tuned to $Q_2(28)$ line of $\text{NO}(A^2\Sigma^+ [v'=0] \leftarrow X^2\Pi [v''=0])$ and the intensity of fluorescence at 247 nm ($v' \rightarrow v'', 0 \rightarrow 2$).

少犠牲になるが、化学発光法を用いた従来の NO_x 分析計との比較がしやすく、さらに燃焼器の開発上より便利なデータを得る目的で、モル分率とほぼ比例する蛍光強度の得られる吸収線を選択して測定を実施した。以下、吸収線を選択について記述する。

この励起スキームの場合、 $P=0$ であることから量子収率 Φ は、

$$\Phi = A_{\text{obs}} / (A + Q) \cong A_{\text{obs}} / Q \quad (4)$$

で近似できる。NO の場合は火炎の広い範囲に分布するため、 Q の温度依存性については考慮した。厳密には衝突失活断面積の化学種依存性を評価する必要があるが、平均衝突失活断面積は一定であるとした (この近似は OH については良い結果を与える^{21,22)})。衝突失活速度定数は、分子の平均並進速度と分子の数密度の関数として記述され、

$$Q \propto T^{-1/2} \quad (5)$$

さらに、測定対象分子の数密度をモル分率に変換するための温度の一次の項を加えて、 S_{LIF} の温度依存性は次式で与えられる。

$$S_{\text{LIF}} \propto T^{3/2} \cdot \frac{F(J'', T)}{\sum_J F(J, T)} \quad (6)$$

(6) に基づいて、 S_{LIF} が火炎の温度範囲でなるべく一定値を取るように J'' を選択する。本実験では、モル分率に比例した蛍光の得られる吸収線として、 $A^2\Sigma[v'=0] \leftarrow X^2\Pi[v''=0] Q_1(28)$ を選んだ。同単位を励起した場合、 $v'=0 \rightarrow v''=0, 1, 2, 3, 4, 5$ の蛍光が観測される

が、色収差を抑制するため、最も強い 248 nm 周辺の 0→2 の遷移による蛍光を選択して濃度分布測定を実施した。当量比 1.25 のブゼン火炎における NO 分布の測定結果を Fig. 8 に示す。火炎面近傍の CH, CN, NH の分布領域で NO のモル分率が急速に上昇しており prompt NO の生成機構が当量比 1.25 の火炎で支配的になっている様子が定性的に観測されている。

4.1.5 CH, CN, NH の分布領域の位置関係

Fig. 9 は、火炎の直接写真に CH, CN, NH を合成したものである。火炎の直接写真を撮影する際にはいずれの場合も、CH 4/air 火炎の水色の自然発光部 (C₂ の分布領域) と火炎の直接写真の輝度の高い部分が一致していることを確認してある。火炎面の薄い常圧火炎を用いた測定であるにもかかわらず、CH の分布領域が CH NH の内側に位置しており、NO_x 生成機構の反応経路に沿って、位置分解できた濃度画像が得られている。これは、集光角 0.5 rad を確保しながら、紫外領域で収差を抑える光学系を設計することで、微量化学種の PLIF 測定と分解能を両立したことを示すものである。イメージインテンシファイヤでも解像度が低下するため、測定系のトータルの解像度をラインパターンを撮影することで評価したところレーザーシートの内面で 200 μm の分解能があることが測定された。

4.2 平面レーザー誘起蛍光による温度分布測定

本節では、燃焼の計測で化学種と並んで重要な温度測定について記述する。温度測定では、異なる回転単位を下準位とする二種類の吸収線を励起した時の各々蛍光強度を用いる。基底電子単位の回転量子数 J_1 と J_2 を励起したときの蛍光強度をそれぞれ S_{J_1} , S_{J_2} として、蛍光画像から式 (7) を用いて、温度分布の画像を求めることができる。

$T =$

$$\frac{B_{V/k_B} \{J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)\}}{\ln \{S_{J_2} \cdot B^{-1}(J_2 \rightarrow) (2J_2+1)^{-1}\} - \ln \{S_{J_1} \cdot B^{-1}(J_1 \rightarrow) (2J_1+1)^{-1}\}} \quad (7)$$

ここで、 B_{V/k_B} は J'' を下準位の回転量子数とする吸収線の B 係数を示す。

火炎中の温度測定のトレーサーに用いる分子は、火炎全体に広く分布している必要があり、実用的に温度測定に用いることができる分子として、CO, OH, NO が挙げられる。CO は現状の一般的波長可変レーザーでは二光子励起が必要な上、濃度の高い部分と低い部分の差が大きいため検出器のダイナミックレンジで同時測定の範囲が制限される問題が生じるため不適切である。OH を

利用した場合、反応帯の内側や二次空気の予熱領域では OH 濃度が反応帯の外側に比べて極めて低いため、同様に火炎全体の同時温度測定に向かない。一方、NO を用いた温度測定の場合、燃料や二次空気に準安定物質である NO を少量添加することで火炎全体の測定が可能になる。そこで、平面レーザー誘起蛍光法を用いて、NO 分子の回転のボルツマン分布を求めることで、温度の二次元測定を実施した。この際、B 係数は吸収線に依存しているとするが、上準位の回転分布が準平衡に達するのは十分速いとして²⁾、近似を行った。

Fig. 10 は、NO の $Q_2(17)$ と $Q_2(28)$ の二本の吸収線にレーザーを同調したときの各々の蛍光画像に対して、式 (6) に示される演算を施して温度分布画像に変換したものと、測定に用いた火炎の直接写真である。NO の吸収線の B 係数は、参考文献²⁹⁾ の値を用いた。

5. 結 論

平面レーザー誘起蛍光は、点測定のレーザー誘起蛍光測定に比べて一般に S/N が大きく低下する問題がある。特に常圧火炎中の濃度分布測定では量子収率も小さいため、従来は約 10 ppm の CH の定性測定が最も濃度の低い二次元測定例であり、点測定による常圧火炎の CN の計測例によれば、測定限界を数 ppm と見積られていた。測定系は必ずしも測定側に理想的な条件ではないため、一般に迷光の問題がより深刻となる上に、メタン/空気火炎のような実用燃焼器に近い条件 (低濃度な測定対象) で測定することが必要である。そこで、平面レーザー誘起蛍光に初めて光子計数レベルの信号を検出する超高感度の検出器を採用し、励起検出スキームを最適化することで、S/N を大幅に改善した。さらに集光系の改良などを実施した結果、超高感度検出器の性能を引き出すことに成功し、従来よりはるかに低濃度の化学種の濃度分布測定を可能にした。得られた結果を、まとめると次のようになる。

- (1) CH 濃度分布は非飽和励起条件で準定量測定が可能になった。
- (2) CN (濃度 sub ppm) については、非飽和励起の条件で定性的濃度分布を可視化測定できた。
- (3) NH (濃度 < 100 ppb) 濃度分布については、非飽和励起条件で二次元の光子計数法を用いて可視化を行った。
- (4) NO の濃度分布の定性的測定を実施した。
- (5) 以上の測定からは、メタン/空気火炎の prompt NO の生成過程を診断可能であることが示された。

得られた画像は CH, CN, NH の分布位置を区別できる空間分解能 (200 μm) を達成しており、当量比 1.25 の火炎を用いた測定では、これらの分布領域で NO 濃度が急速に増加していることが観測できた。このことから、平面レーザー誘起蛍光は prompt NO の生成を定性的に診断する有効な分析手段として利用できることが示された。

また、NO の濃度分布測定に付随して、二次元で NO 分子の回転温度を測定する手法を実現した。本測定法は、以下の特徴を有する。

- (1) NO 分子の回転温度を求める本測定法は、測定可能温度の上限が高いだけでなく、高い空間分解能も有する。最近の傾向として、燃焼排ガスの排熱を回収して空気を予熱する高効率燃焼が省エネルギーの立場から重要視されているが、本研究の温度測定はこのような高温場の測定 (2000 度以上) に適用可能である。
- (2) 本測定法では、NO を一次空気や二次空気に微量の添加 (約 100 ppm) を行うことで、検出装置のダイナミックレンジの範囲内で、空気や燃料の予熱帯まで含めた測定を可能にするため、測定場所を制限されない。

以上の研究の結果、CH₄/air 火炎の prompt NO の診断が可能になったほか、実用上すぐれた温度の測定技術が提案された。

文 献

- 1) M. J. Dyer and D. R. Crosley: "Fluorescence imaging for flame chemistry," Int'l conf. on Lasers (1984) pp. 211-217.
- 2) M. G. Allen, R. D. Howe and R. K. Hanson: "Digital imaging of reaction zones in hydrocarbon-air flames using planar laser-induced fluorescence of CH and C₂," Opt. Lett., **11** (1986) 126-128.
- 3) R. W. Dibble, M. B. Long and A. Masri: "Two-dimensional imaging of C₂ in turbulent nonpremixed jet flames," 10th ICDERS, Berkley, California (1985) pp. 99-109.
- 4) 辻下正秀, 一本松正道, 平野 光: "CH₄/空気層流予混合火炎における NO, CH, OH 分布の当量比依存性", 燃焼研究, 10月号 (1993) 33-43.
- 5) J. A. Miller and C. T. Bowman: "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion," Prog. Energy Combust. Sci., **15** (1989) 287-338.
- 6) D. C. Fourchette, R. M. Zurn and M. B. Long: "Two-dimensional Rayleigh thermometry in a turbulent nonpremixed methane-hydrogen flame," Combust. Sci. Tech., **44** (1986) 307-317.
- 7) 小宮山正治, 毛馬大成, 高城敏美: "エキシマレーザー誘起蛍光とレーザ散乱による火炎内の OH 濃度と温度の測定", 機械学会論文集, B56 (1990) pp. 810-816.
- 8) A. Arnold, B. Lange, T. Bouche, T. Heitamann, G. Schiff, W. Ketterle, P. Monkhouse and J. Wolfrum: "Absolute temperature fields in flames by 2D-LIF of OH using excimer lasers and CARS spectroscopy," Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **96** (1992) 1388-1393.
- 9) R. Schwartzwald, P. Monkhouse and J. Wolfrum: "Picosecond fluorescence lifetime measurement of the OH radical in an atmospheric pressure flame," Chem. Phys. Lett., **142** (1987) 15-18.
- 10) R. Schwartzwald, P. Monkhouse and J. Wolfrum: "Fluorescence studies of OH and CN radicals in atmospheric pressure flames using picosecond excitation," 22nd Int'l Symp. on Combust. (The Combustion Institute, Pittsburg, 1988) pp. 1413-1420.
- 11) R. Schwartzwald, P. Monkhouse and J. Wolfrum: "Fluorescence lifetimes for nitric oxide in atmospheric pressure flames using picosecond excitation," Chem. Phys. Lett., **158** (1989) 60-64.
- 12) M. Kollner, P. Monkhouse and J. Wolfrum: "Time-resolved LIF of OH(A² Σ^+ , v'=1 and v'=0) in atmospheric-pressure flames using picosecond excitation," Chem. Phys. Lett., **168** (1990) 355-360.
- 13) A. Dreizer, R. Tadday, P. Monkhouse and J. Wolfrum: "Time and spatially resolved LIF of OH(A² Σ^+ (v'=1) in atmospheric-pressure flames using picosecond excitation," Appl. Phys., **B57** (1993) 85-87.
- 14) Y. Takubo, T. Okamoto, N. Komine and M. Yamamoto: "Absolute density measurement of OH radicals in an atmospheric pressure flame using time-resolved laser-induced fluorescence," Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) 416-418.
- 15) A. Hirano, M. Ippommatsu and M. Tsujishita: "Two-dimensional digital imaging of the CH distribution in a natural gas/oxygen flame at an atmospheric pressure and detection of A-state emission by means of C-state excitation," Opt. Lett., **17** (1992) 303-304.
- 16) M. Tsujishita, M. Ippommatsu and A. Hirano: "Visualization of the CH molecule by exciting C² Σ^+ (v=1) state in turbulent flames by planar laser-induced fluorescence," Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1993) 5564-5569.
- 17) T. Etzkorn, S. Muris, J. Wolfrum, C. Dembny, H. Bockhorn, P. F. Nelson, A. Attia-Shahin and J. Warnatz: "Destruction and formation of NO in low pressure stoichiometric CH₄O₂ flames," 24th Int'l Symp. on Combust. (The Combustion Institute, Pittsburg, 1992) pp. 925-932.
- 18) J. F. Verdick and P. A. Bonczyk: "Laser-induced saturated fluorescence investigations of CH, CN and NO in flames," 18th Int'l Symp. on Combust. (The Combustion Institute, Pittsburg, 1981) pp. 1559-1566.
- 19) H. Lavendy, G. Gandara and J. M. Robbe: "Oscillator strength, radiative lifetimes, and photodissociation cross-sections for CN," J. Mol. Spectrosc., **106** (1984) 395-410.
- 20) P. Knowles, H. Werner, P. J. Hay and D. C. Cartwright: "The A² Π -X² Σ^+ red and B² Σ^+ -X² Σ^+ violet systems of the CN radical: Accurate multi-reference configuration interaction calculations of

- the radiative transition probabilities," J. Chem. Phys., **89** (1988) 7334-7343.
- 21) M. Schafer, W. Ketterle and J. Wolfrum: "Saturated 2D-LIF of OH and 2D determination of effective collisional lifetimes in atmospheric pressure flames," Appl. Phys., **B52** (1991) 341-346.
 - 22) A. Hirano, F. Ricoul and M. Tsujishita: "Two-dimensional direct quenching measurement of OH in a cross section of a Bunsen flame," Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 3300-3307.
 - 23) P. W. Fairchild, G. P. Smith, D. R. Crosley and J. B. Jeffries: "Lifetimes and transition probabilities for NH ($A^2\Pi_r-X^2\Sigma$)," Chem. Phys. Lett., **107** (1984) 181-186.
 - 24) W. H. Smith: "Lifetimes and transition probabilities for NH, SiH, and SiD," J. Chem. Phys., **51** (1969) 520-524.
 - 25) R. G. Bennet and F. W. Dalby: "Experimental oscillator strength of CH and NH," J. Chem. Phys., **32** (1960) 1716-1719.
 - 26) C. R. Brazier, R. S. Ram and P. F. Bernath: "Fourier transform spectroscopy of the $A^2\Pi-X^2\Sigma^-$ transition of NH," J. Mol. Spectrosc., **120** (1986) 381-402.
 - 27) I. Deezsi: "A recent rotational analysis of the r bands of the NO molecule," Acta. Phys. Hungarica, **91** (1958) 125-130.
 - 28) L. G. Piper and L. M. Cowles: "Einstein coefficients and transition moment variation for the NO($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$) transition," J. Chem. Phys., **85** (1986) 2419-2422.
 - 29) J. R. Reisel, C. D. Carter and N. M. Laurendeau: "Einstein coefficients for rotational lines of the (0, 0) band of the NO $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ system," J. Quant. Radiat. Transfer, **47** (1992) 43-54.