

一般研究課題 レーザーによる環境計測技術の開発に関する研究
助成研究者 名古屋大学大学院工学研究科 新美 智秀



レーザーによる環境計測技術の高度化に関する研究

新美 智秀
(名古屋大学大学院)

はじめに

地球にやさしいエネルギー，動力などの開発が近年著しいが，ダイオキシン問題でも取りざたされたように環境に関連した計測技術の開発が立ちおけている．たとえば環境汚染物質の高精度なその場観察には，分子の発光・散乱や光イオン化を利用するレーザー応用計測技術の導入が不可欠であるが，検出感度の点でさらなる改良が求められている．またエンジン開発における有害排出物質の低減化には，燃焼場における化学種間の相互作用や温度，密度，速度の定量的な理解なしには実現できない．これには複数の化学種に関する複数の物理量の同時計測が必要であるが，これまでに個別の化学種，物理量を対象としたレーザーを利用した計測法が開発されているのみであり，これらを複合化した計測技術は発展途上である．

本研究では，環境汚染物質排出に関連した燃焼場や気体流を対象としたレーザー応用技術，特に共鳴多光子イオン化法 (REMPI: Resonantly Enhanced Multi-Photon Ionization)，レーザー誘起蛍光法 (LIF: Laser Induced Fluorescence)，光学的圧力計測技術 (OPMS: Optical Pressure Measurement System) などをさらに発展させるとともにこれらを相補的に融合し，多次元複合計測技術の高度化および実用化を目的とする．以下では，本研究で得られたREMPI，LIF，OPMSの結果を項目ごとに報告する．

1. 共鳴多光子イオン化法 (REMPI) の開発

ダイオキシンのレーザー計測技術として共鳴多光子イオン化法 (REMPI) が有望視されているが，本研究では，REMPIによる計測に必要な超高真空環境，すなわち超希薄気体流中におけるレーザー光の波長掃引によるREMPIスペクトル計測およびスペクトルを利用した回転温度計測に関する計測技術の確立を目標とする．なお本研究では，その基礎研究として窒素を対象として計測技術を確立する．

気体流の平衡状態は十分な数の分子間衝突によって達成される．その結果，十分に数密度が高い流れ場では，気体分子の並進運動エネルギー分布はマクスウェル - ボルツマン分布に収束する．また，窒素などの2原子分子では，振動および回転エネルギー分布もマクスウェル - ボルツマン分布

に収束し、この分布に基づき振動温度および回転温度が定義される。さらに、分子間衝突によってこれらの運動モード間のエネルギー交換が起こり、平衡状態では並進、振動、回転温度がすべて等しくなる。

一方、非常に希薄な気体流の場合、平衡状態を維持するのに必要な分子間衝突数が得られず、分子のエネルギー分布がマクスウェル - ボルツマン分布から逸脱したり、並進、振動、回転温度が各々異なるなどの強い温度非平衡現象が現れる。そのため、このような超希薄気体流の詳細な解析を行うには、質量分析器などを用いた飛行時間(TOF)法による並進温度や数密度の測定のみでは不十分であり、振動および回転エネルギー分布の解析も併せて要求される。このような計測にはLIFなど分光学的手法が用いられるが、計測感度の問題により、数密度 10^{12} molecules/cm³以下の流れ場への適用は困難である。

REMPIは気体分子に複数個の光子を入射し、そのエネルギーを利用して気体分子をイオン化する手法である。一般的に、光子エネルギーによる分子のイオン化には、多くの光子を同時に関与させる必要があるため、イオン化確率は非常に低くなるが、REMPIではイオン化の途中に実在の共鳴準位を介在させることによって同時に関与する光子数を減らし、イオン化確率を高くする。このため、REMPIを応用することにより、超希薄気体流に適用可能な高感度の計測法が実現可能である。例えば、N₂-REMPIでは、2R+2 REMPIで 10^9 molecules/cm³、の検出感度を有することが報告されている。

本研究では、2R+2 N₂-REMPIによる超希薄気体流の回転エネルギー分布(回転温度)計測法を用いて、従来の手法では計測が困難であった、超希薄気体流における温度非平衡現象の解析を目的とする。窒素の自由分子流の中心軸上におけるREMPIスペクトルを測定し、回転エネルギー分布を求めたうえで、等エントロピー流れを仮定して理論的に求めた並進温度との比較によって、超希薄気体流中における温度非平衡を解析する。

(1) 測定原理

入射レーザーの光束密度が一定であり、かつ回転エネルギー分布がボルツマン分布に従うと仮定すると、ある特定の電子振動バンド内の回転スペクトル線強度 $I_{J',J''}$ は次式で与えられる。

$$I_{J',J''} = Cg(J'')S(J',J'')\exp(-E_{rot}/kT_{rot}) \quad (1)$$

ここで C は回転量子数に独立な定数であり、振動遷移強度(フランク・コンドン因子)、入射レーザーの光束密度、分子の数密度などを含む。 $g(J'')$ は核スピン縮退度であり、N¹⁴の原子核2個で構成されるN₂分子では J'' が奇数のとき3、偶数のとき6となる。また $S(J',J'')$ は回転遷移強度(2光子ヘンル・ロンドン因子)である。 $\exp(-E_{rot}/kT_{rot})$ は回転温度 T_{rot} における気体分子のマクスウェル - ボルツマン分布を表す項であり、 E_{rot} は基底準位の回転エネルギー、 k はボルツマン定数である。式(1)より、スペクトル線の相対強度 I と回転エネルギー E_{rot} の関係が求められるので、 $\ln(I/gS)$ を縦軸に、 E_{rot}/k を横軸に取ったグラフ上にプロットし(ボルツマンプロット)、これらのデータを最小二乗近似して得られた直線の傾き $-T_{rot}^{-1}$ から回転温度が計測可能である。なお、測定対象の流れ場において強い温度非平衡が生じ、回転エネルギー分布がマクスウェル - ボルツマン分布に従わない場合でも、 I/gS が回転エネルギー分布を示すので、これを利用して回転エネルギー分布を求めることが可能である。

2R+2 REMPI では、窒素の a^1_g X^1_g 遷移を利用する。入射光が直線偏光の場合における、この遷移に対する2光子ヘルム・ロンドン因子を表1-1に示す。表中において $M(O)$ - $M(S)$ は電子遷移双極子モーメントの積で与えられる因子であり、ブランチの種類に依存する。REMPI などの多光子遷移の場合、仮想準位を介した電子遷移双極子モーメントを求めることが非常に困難なため、一般的には M を理論的に求めるのは不可能であり、ボルツマンプロットは単一のブランチにより行われている。ただし、実験スペクトルを用いて各ブランチ間の相対強度を示す M の比を求めることは可能であり、これにより複数のブランチに属するスペクトル線を用いたボルツマンプロットが可能となる。

(2) 実験装置

本研究で構成した実験系を図1-1に示す。測定対象の窒素気体は出口直径 $D=0.505\text{mm}$ の音速ノズルを介して真空チャンバー内で膨張させ、窒素の自由分子流を形成した。真空チャンバー内の排気にはターボ分子ポンプを用いた。

レーザー光源にはNd:YAGレーザー励起の色素レーザーの第二高調波(波長283-284.1nm)を利用した。色素レーザーには、BBO結晶を利用したオートトラッキング機構つき第二高調波発生装置が備わっており、色素レーザーの波長スキャンに同期してBBO結晶の角度を自動調整するため、広範囲の波長スキャンにおいてほぼ一定の入射光強度が得られる。入射レーザー光は、焦点距離120mmの石英レンズを用いて、ノズル出口からの距離 $x=5\text{mm}$ の点において集光した。レーザー強度は 5.5mJ/pulse 、発振周波数は10Hzである。

N_2^+ イオンの検出には二次電子増倍管(セラトロン[®], 村田製作所製)を用いた。なお、イオンの検出効率を上げるために、電極板(レンズ)を用い、検出系を構成した。レンズ穴の径は二次電子増倍管の口径と同じ10mmとした。また、イオンの検出効率が最大になるように、リペラー、レンズ、二次電子増倍管の印加電圧を調整した。その結果、リペラー・レンズ1・レンズ2・二次電子増倍管の印加電圧は、それぞれ+70V, -20V, -500V, -2.0kVとした。検出したイオン電流信号は非常に微弱で減衰しやすいため、電流入力プリアンプで信号増幅および電圧信号への変換を行った。増幅された信号はボックスカー積分器で積算(各波長ごとに100回)および平均化を行い、パーソナルコンピューターのディスクに記録した。

(3) 実験結果および考察

本研究で測定されたREMPIスペクトルを図1-2に示す。横軸は入射光の波長、縦軸は信号強度を最大値で規格化した値である。グラフの上部に各スペクトル線の位置を示してある。貯気室内圧力および温度条件はそれぞれ1.2Torr(160Pa), 293Kである。

図1-3は図1-2のREMPIスペクトルを利用したボルツマンプロットである。プロットには、前述したように、横軸を E_{rot}/k 、縦軸を $\ln(I/gS)$ としたグラフ上にスペクトル線強度をプロットし、これらの点を直線で最小二乗フィットすると直線の傾きより回転温度が求められる。図1-3では、図1-2に示されているO(4) O(6), O(9) O(16)およびP(11) P(19)のスペクトル線を利用した。なお、ボルツマンプロットを行う際、OブランチとPブランチに属するスペクトル線を同時に利用するためには、前述したように、電子遷移双極子モーメントの積で与えられる因子 $M(O)$ および $M(P)$ を求める必要がある。本研究では、 $M(P)/M(O)$ をパラメーターとして変化させ、最小二乗フィットで得られた直線とデータ点との二乗誤差が最小となる条件を求めた。

その結果, $M(P)/M(O)=0.83$ を得た.

ボルツマンプロットにおいて, 回転モード内が平衡状態であればデータ点は一直線上に存在し, この直線の傾きから回転温度を一意に決定することができる. しかし, 図1-3に示すように, 本研究の実験条件では, O(4) O(6)のデータはO(9) O(16)およびP(11) P(19)のデータで近似されたボルツマンプロットの傾きとは異なる傾向を示す. 後者のボルツマンプロットの傾きから計算される回転温度は339Kであり, 貯気室温度293Kより高い温度となった. これらのことから, 計測点では回転エネルギー分布がボルツマン分布に従わず, 回転モード内が非平衡 (Non-Boltzmann) になっていることが明らかとなった. 図1-3に示した2直線によるボルツマンプロットには物理的に意味はないが, O(4) O(6)の3つのデータはほぼ一直線上に存在し, この傾きから得られる回転温度は122Kとなった. 本実験では一つの圧力条件で1点の計測を行ったのみであるので, 詳細な議論はできないが, ノズル出口から下流に向かって, または貯気室の圧力低下に伴って徐々に回転モード内の非平衡が進行するものと思われ, 現在貯気室圧力および計測点をパラメータとした実験を続行している.

Branch	$S(J, J')$
O ($\Delta J = -2$)	$M(O)J'(J'-2)/15(2J'^{-1})$
P ($\Delta J = -1$)	$M(P)J'^{+1}/30$
Q ($\Delta J = 0$)	$M(Q)(2J'^{+1})/10(2J'^{-1})(2J'^{+3})$
R ($\Delta J = 1$)	$M(R)J'^{+3}$
S ($\Delta J = 2$)	$M(S)J'^{+1}(J'^{+3})/15(2J'^{+3})$

表1-1 2-photon Honl-London factors for the transition of $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+ (N_2)$

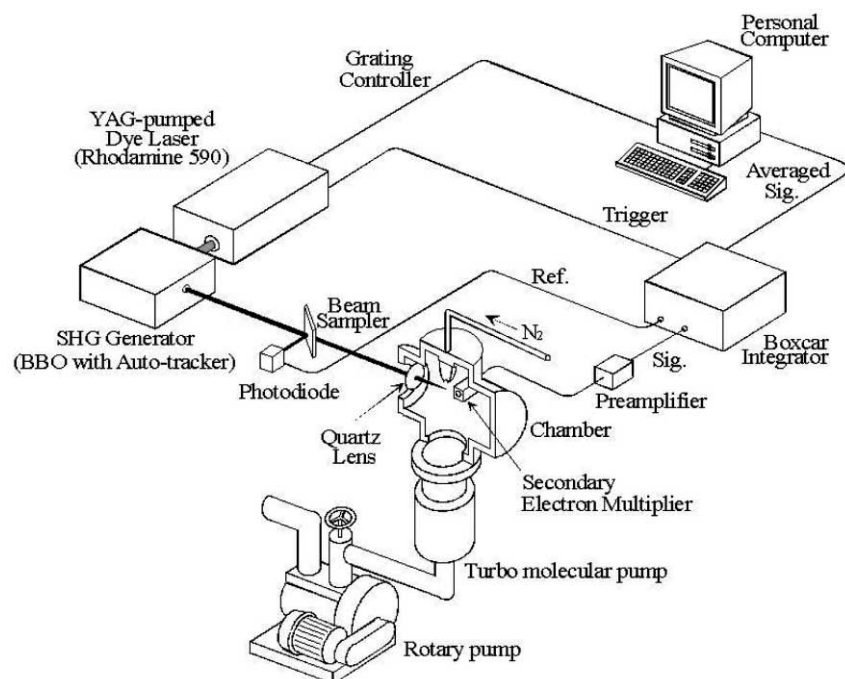


図1-1 Experimental apparatus for REMPI

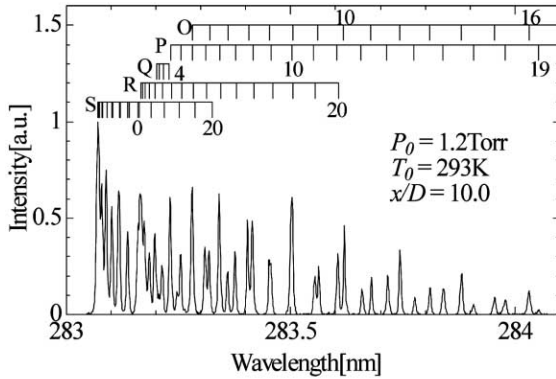


図1-2 Experimental REMPI spectrum

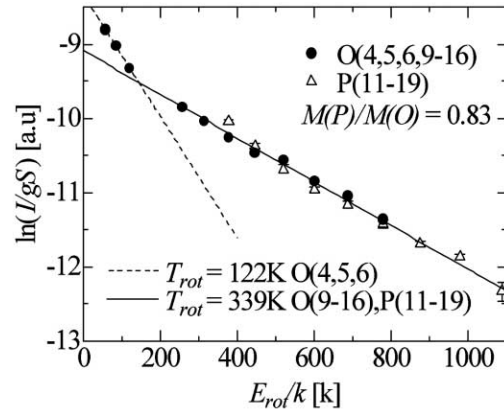


図1-3 Boltzmann plot

2. NOのレーザー誘起蛍光(LIF)を利用した超音速流の可視化技術の開発

環境中から気体をサンプリングして計測するREMPIやTOF-Massに代表される計測手法では、一般に超高真空中に超音速自由噴流として気体が導入される。本研究では超音速流れの構造解析手法の確立をめざし、その準備としてエアロスパイクノズル流れをNOのLIFにより可視化し、その有効性を明らかにする。

低コストの宇宙輸送システムの要求が高まる中、完全再利用型宇宙往還機の推進機関用ノズルとしてエアロスパイクノズルの実用化が期待されている。従来より用いられてきたベル型ノズルでは、適正膨脹を実現できる圧力比が限定されているため、低高度から高高度までの打ち上げを行うには多段式にする必要があるが、エアロスパイクノズルは単一のノズルで低高度から高高度まで高い性能を維持できる特性を持つ。また、エアロスパイクノズルは同じ開口比を持つベル型ノズルよりもノズル全長が非常に長くなるが、スパイクを途中で切断しても、切断面における推力補填により100%の長さのノズルとほぼ同程度の推力を得られることが報告されている。

エアロスパイクノズルの実用化のためには、その複雑な流れ場構造の詳細な解析が必要であるが、これまで、エアロスパイクノズル噴流の解析はシミュレーションによるものがほとんどであり、実験的解析はシュリーレン法による可視化[2]に限られてきた。ところが、シュリーレン法ではその原理的な制限により、視線方向に積算された構造しか得ることができず、任意の断面における構造を得ることは不可能であった。

本研究では、NO-LIFにより、複数の噴射口を持つクラスター型リニアエアロスパイクノズルの膨脹流を任意の断面において可視化するとともに、感圧塗料(PSP)[3]を用いてノズル壁面の圧力分布を併せて測定することにより、互いに干渉する流れ場の構造を明らかにする。また、噴流を真空中へ噴出させることで、幅広い圧力比条件の設定を可能にした。

(1) 実験装置

図2-1に、本研究で用いた可視化計測システムの機器構成を示す。実験装置は、真空チャンパー、給排気装置、圧力測定装置、光学系および同期システムからなる本研究の実験システムでは、ArFエキシマレーザー(Lambda Physik製)からのレーザー光を複数のミラーを用いて伝送し、真空チャンパー(膨張室)直前に設置された円筒レンズによりレーザー光をシート状にした後、膨張室内のエアロスパイクノズルから試料気体を噴出させて発生する流れ場に入射する。レーザー励起によって流れ場から発せられる蛍光は、レーザーシートに垂直に設置させた高感度CCD

カメラ (浜松ホトニクス製)によって撮像される。CCDカメラの解像度は 1280×1024 画素, 4096階調 (12bit) である。CCDカメラにはイメージインテンシファイヤー (浜松ホトニクス製) が取り付けられており, 微弱な紫外蛍光を捕らえることができる。また, レンズにはレーザーの散乱光の入射を防ぐためのUG5 フィルターを取り付け, さらにレーザーの発振とCCDカメラの撮像時間を同期させることにより, 散乱光の影響を大幅に軽減させることを可能とした。CCDカメラで撮像されたデータは, 専用のインターフェイスユニットに送られ, データ処理を行った後にホストコンピュータに格納され, モニターに出力される。パルスステージを用いてレーザーシートとCCDカメラが等距離を保つように移動させることにより, 流れ場中の任意の断面を撮像することができる。なお, PSPを用いたノズル表面の圧力計測にも同様の実験装置を用いたが, PSPは酸素に対する感度を持つため, 試料気体として純酸素を使用した。入射光源としてはキセノンショートアークランプを用い, 透過波長域 $400 \pm 10\text{nm}$ のバンドパスフィルターを介してPSPを塗布したノズル表面に照射した。PSPの発光をCCDカメラで撮像する際には, 散乱する入射光を波長 600nm のロングパスフィルターにより除去し, PSPの発光のみを撮像した。また, ノズル表面に塗布するPSPとしては, 酸素圧力に対する感度が高く低圧力域に適用が可能なPtTFPP/poly(TMSP)[3]を用いた。

本研究では図2 - 2に示す2種類のノズルを使用して実験を行った。この図では本論文中で使用する座標系を併せて示す。ノズル出口を含む平面をyz平面とし, この面に垂直かつノズルのベース面の中心を通る直線をx軸とする。ノズル1ではスパイク部で隔てられた片側に3個の噴射口を設けてあり, 各噴射口は, すべて幅が 1mm , 高さが 1.13mm (スロート部では 0.5mm)の矩形断面とした。なお, 隣り合う噴射口の間隔は 0.5mm である。スパイク部は全長の60%で切断してあり, 切断後の長さは 8.66mm である。ノズル2を用いた実験では, スパイク部を隔てた両側から噴出する噴流の干渉およびノズルのベース面における推力補填の影響を調査するため, ノズル1と同じ大きさの3個の噴射口をスパイク部を隔てた両側に設け, さらにスパイク部を全長の20%で切断した (切断後のスパイク部の長さは 2.89mm)。

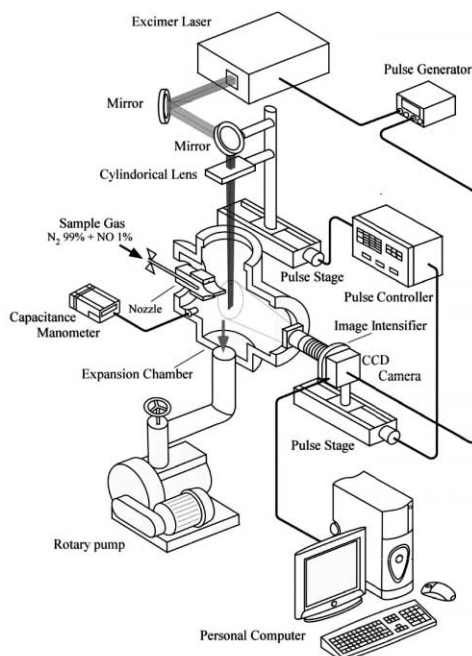


図2-1 Experimental Apparatus

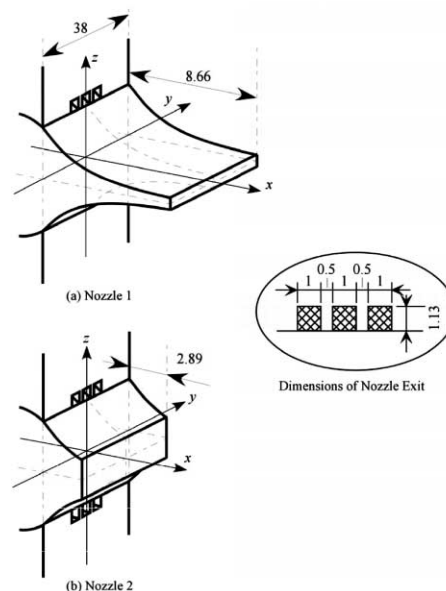


図2-2 Aerospikes Nozzles

(2) 結果および考察

a. 隣り合う噴射口から噴出する流れ場の構造

クラスター型リニアエアロスパイクノズルの隣り合う噴射口より噴出する流れ場の干渉などの構造を可視化するため、図2-2のノズル1を用いてLIFによる可視化実験を行った。図2-3はxz平面上 ($y=0$) における噴流の可視化画像である。貯気室内圧力 P_s はいずれも 88 kPa (660 Torr) であり、チャンバー内背圧 P_a を変化させることで圧力比 P_s/P_a を設定した。圧力比は上図よりそれぞれ 82.6, 145, 250 である。この図より、圧力比の増加とともに噴流構造が大きくなることが確認できるが、いずれの圧力比においてもスパイク部における噴流の剥離は見られず、推力ロスのない適切な設計が行われたことが示された。

図2-4はyz平面に平行な断面で得られた圧力比145における噴流の可視化画像である。出口直後 ($x=0.7\text{mm}$) では二つの矩形構造が現れているが、これは隣り合う噴流同士が干渉して形成された数密度の高い領域を示している。この領域はその周囲に比べて相対的に圧力が高いため、この領域を起点とした膨脹が起こり、z方向への強い吹出しが形成される。この二つの吹出し間は負圧になるため、両者は下流に向かうにつれて徐々に接近し、最終的には一体化する。この結果、噴流構造は矩形構造から三角形構造へと変化する ($x=4.7\text{mm}$)。また、両端の噴射口から出る噴流は、y方向にノズル表面に沿って自由膨張するため、y方向に偏平した流れが観察される。以上のことから、切断面を超えると、速度のy方向成分とz方向成分が釣り合う点を中心に三方向に伸びた逆Y字型噴流となる ($x=12.7\text{mm}$)。

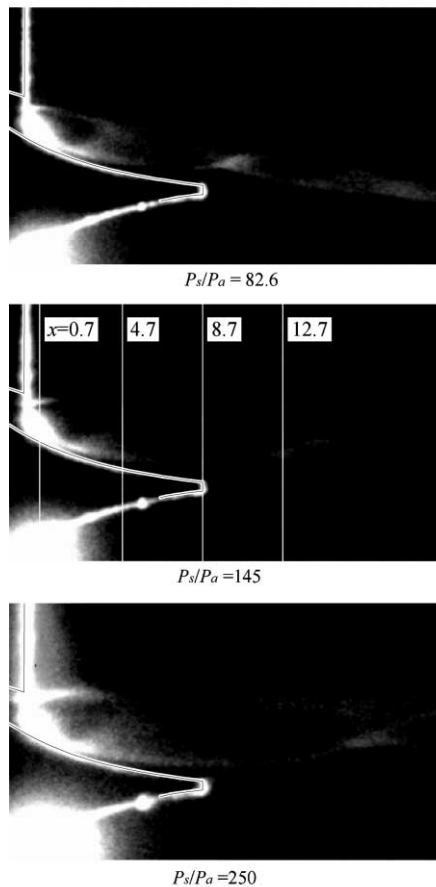


図2-3 LIF Image on xz-plane (nozzle 1)

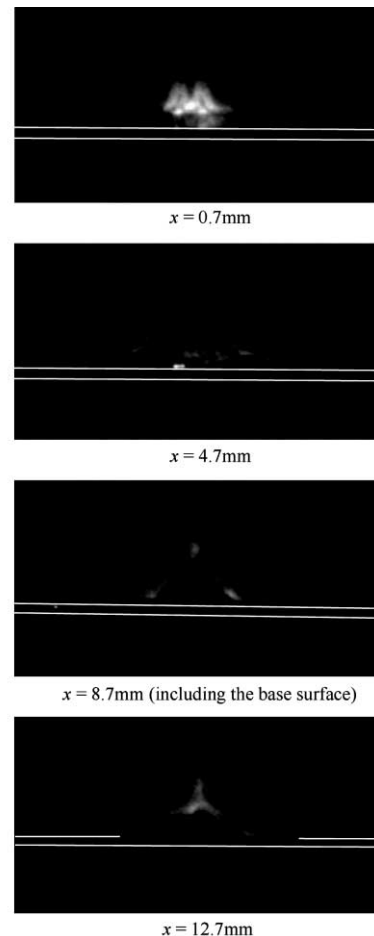


図2-4 LIF Image on yz-plane (nozzle 1, $P_s/P_a=145$)

図2 - 5は圧力比145におけるノズル1のスパイク部壁面の圧力分布をPSPにより計測した結果である。なお、図の上部のスケールで示すように、白い部分が低圧力、黒い部分が高圧力に対応している。この図より、3個のノズル出口直後 ($y=0, \pm 1.5\text{mm}$) において高圧力領域が観測されるが、これは流れ場が不足膨脹流となっているため、出口直後の圧力が周囲よりも高いことによる。なお、この図では3個のノズル出口の直後における高圧部分のほかに、 $y = \pm 0.75\text{mm}$ の位置に2個の高圧部分が確認されているが、これは 前述のように隣り合う噴流同士の間섭部によるものである。

以上の解析結果より得られる噴流構造の模式図を図2 - 6に示す。上部の図は $y=0$ における断面図を示し、この図において破線の矢印で示された平面での断面図を下部に示す。この平面において、流れの上流から下流へ向かう向きを x' 方向と定義する。噴射口両端から発生する樽型衝撃波が噴流干渉面上の点aで反射し、樽型衝撃波abおよびacを形成する。上図のABは樽型衝撃波abおよびa'bが正常交差する箇所となる。なお、前述のノズル表面圧力分布において観測された2個の高圧部分は、点aおよびa'を通過した直後の領域であり、衝撃波による圧縮のため圧力が高くなる。CDは、スパイク部先端から発生する膨脹波が内側の噴流境界で反射し形成される樽型衝撃波であり、CDおよびBDが三次元的に交差する点Dは周囲より高圧力になる。圧力比が高くなると噴流は自己相似的に点Dまでの距離が大きくなる。

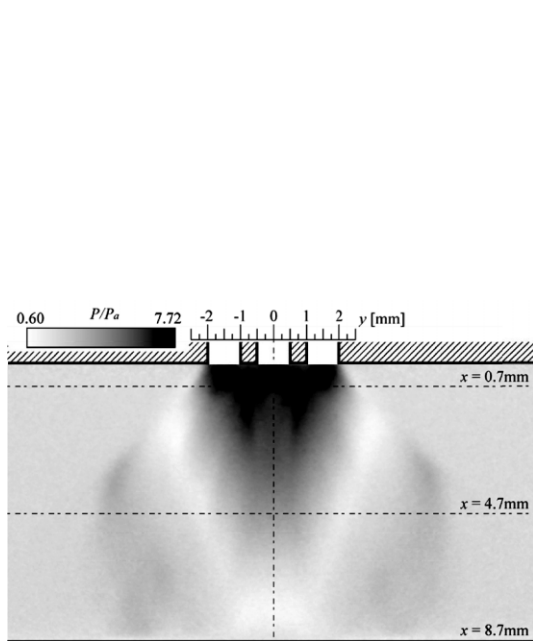


図2-5 PSP Image on the Nozzle Surface (nozzle 1, $P_s/P_a=145$)

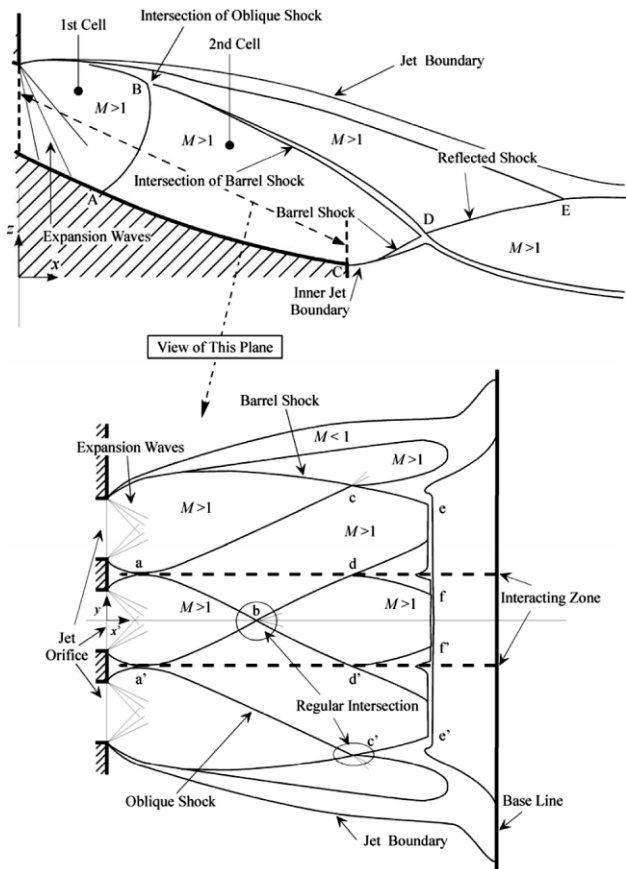


図2-6 Jet Structure ($P_s/P_a=145$)

b. スパイク部の両側より噴出する噴流の干渉

エアロスパイクノズルの利点の一つとして、スパイク部を短く切断した場合でも、切断面にかかる圧力により推力補填が起こり、切断前とほぼ同等の推力が得られることが挙げられる。これは、スパイク部を隔てた両側からの噴流が干渉し、その交差部分の圧力が相対的に高くなり、ベース面に向かう逆流が発生することで、ベース面の圧力が上がり推力が生まれることによる。一方で、スパイク部を隔てた両側からの噴流がベース面直後の領域で干渉しない場合には、ベース部における圧力補填が起こらなくなる。本研究では図2 - 2のノズル2を用いて、スパイク部を隔てた両側からの噴流の干渉の様子を調査した。

図2 - 7はxz平面上 ($y=0$) における噴流の可視化画像である。圧力比は上図よりそれぞれ圧力比75.0, 125および169であり、貯気室内圧力はいずれも100 kPa (750 Torr) である。この結果より、高圧力比の場合 ($P_s/P_a=169$) では、内側噴流境界で形成される樽型衝撃波がベース面直後で干渉していることが示された。このような場合、その干渉領域からベース面に向かって逆流が発生し、結果として推力が得られると考えられる。一方、低圧力比の場合 ($P_s/P_a=75.0$) では、膨張が弱くなるため噴流構造が小さくなり、その結果、樽型衝撃波はベース面直後で干渉しなくなり。上述のプロセスによる推力補填が起こらなくなると思われる。

本研究においてはPSPによりベース面の圧力分布も計測したが、高圧力比でも逆流による圧力増加はみられず、LIFによる可視化画像でも確認はできていない。これは、本研究で用いたノズルの噴射口幅が短くまた側壁等がないため、中心面においても逆流がy軸方向へも膨張してしまうことによると考えられる。一方、実機への搭載が想定されるエアロスパイクノズルでは、より多くの噴射口を持ち、全体の噴射口幅が長くなるため、逆流のy軸方向への膨張の影響は小さくなると考えられる。

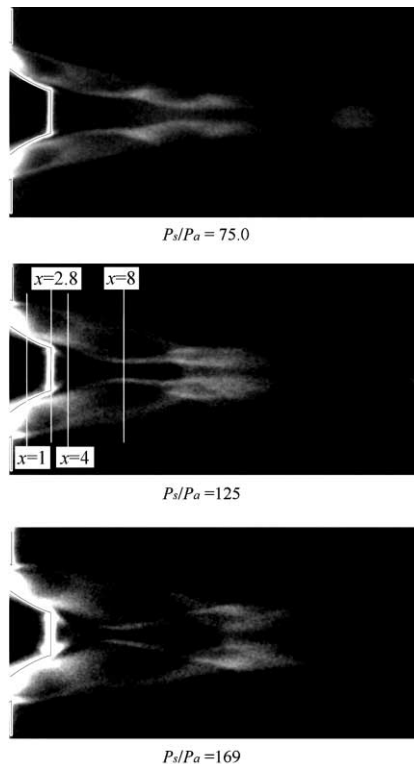


図2-7 LIF Image on xz-plane (nozzle 2)

3. 光学的圧力計測技術(OPMS)の開発

低密度気体流やマイクロ流など、クヌッセン数($Kn: \lambda/L$, λ は平均自由行程, L は代表長さ)の大きい領域での熱流体现象の解明には、分子レベルでの計測が必要である。しかしこのような高クヌッセン数流れにおける固体表面圧力の計測技術は、シミュレーション技術に比べ著しく遅れている。固体表面圧力は一般に圧力タップによって計測されるが、低密度気体流においては圧力タップに結合される細管のコンダクタンスの問題があり、またマイクロ流においては圧力タップの適用は考えにくい。そこで本研究では、光照射による発光と酸素による消光作用を利用した、PSP(Pressure Sensitive Paint: 感圧塗料)による表面圧力計測技術に注目した。

近年、PSPを用いた光学的圧力計測法が考案され、その成果が数多く報告されている。この圧力計測法の特徴として、圧力タップを用いた計測技術に比べ低コストであること、圧力タップが設置できない複雑な形状の計測も可能であること、さらには圧力を二次元的に計測することが可能であることなどが挙げられる。しかしこれまでのPSPの適用例のほとんどは133.3 Pa (1Torr)以上の圧力域におけるものであり、それ以下の圧力域での適用例はほとんど報告されていない。

本研究では、2種類のPSPを選び、これらの133.3Pa以下の低圧力域における基礎特性を調査し、低圧力域に適用可能なPSPを選定するとともに、高クヌッセン数領域におけるPSPによる圧力計測技術の有効性を示す。また、NO-LIFによる固体表面近傍の流れ場の構造解析との複合計測を目指し、一酸化窒素に対する圧力特性を調査し複合計測の可能性について示す。さらに、エアロスパイクノズルのスパイク表面の圧力計測にPSPを適用し、その圧力分布を明らかにする。

(1) 測定原理

PSPによる計測では、以下に示すStern-Volmerの式により発光強度と圧力を関係付ける。

$$I_0/I = 1 + K(T)P \quad (1)$$

ここで I は発光強度、 P は圧力、 K は温度 T に依存する比例定数で、Stern-Volmer係数と呼ばれる。添え字の0は無酸素状態での値を示している。一般に I_0 を測定することは困難であるので、基準となる圧力(たとえば無風時の圧力) P_{ref} における発光強度 I_{ref} を用いて(1)式を以下のように変形する。

$$I_{ref}/I = A_0(T) + A_1(T)(P/P_{ref}) \quad (2)$$

ここで A_0 、 A_1 は各PSPに固有な値である。この式より、発光強度比(I_{ref}/I)は圧力比(P_{ref}/P)の逆数に比例することがわかる。実際のPSPは非線形性を示すため、一般には非線形性を考慮した次の経験式を用いる。

$$I_{ref}/I = \sum_{n=0}^N A_n(T)(P/P_{ref})^n \quad (3)$$

式中の係数 A_n は実験によって求められ、一般に二次の多項式($N=2$)が利用される。

(2) 実験系の概要

a. PSPサンプル

本研究ではPSP(「発光分子」/「バインダー」と表記)としてPtTFPP/poly(TMSP)及びPdOEP/poly(TMSP)を用いた。PSPの特性調査では25 × 50 mmのアルミニウム片に各PSPを塗布し、試料片とした。

バインダーとして用いたpoly(TMSP)はガラス質のポリマーであり、初期に開発されたPSPに使われたGP197などのポリマーに比べ酸素透過性が非常に高い。また、一般的にポリマーは

低温域で酸素透過性が悪化するという欠点を持つが，poly(TMSP)は低温域でも酸素透過性をもち，poly(TMSP)をバインダーとして用いたPSPは低温域においても圧力感度を有する．

b.エアロスパイクノズル

エアロスパイクノズルはスパイク部において，常に外気圧と釣り合いながら，高度に適した膨張をすることが可能である．従って低高度から高高度までの幅広い高度で高い性能を維持できる高度補償性を有しており，ベル型ノズルに代わるノズルとして期待されている．本研究ではリニア型エアロスパイクノズルのスパイク表面が噴流と干渉することによって生じる圧力分布を計測した．そのノズル形状を図3 - 1に示す．

c. 実験装置

図3 - 2に本研究で構成した実験装置の概略図を示す．真空チャンバーはスクロールポンプ及びターボ分子ポンプにより排気され，その後100%O₂，1%NO-99%N₂の混合気体，もしくは100%N₂を注入することによりチャンバー内圧力を設定した．チャンバー内圧力はキャパシタンスマノメーター及び電離真空計を用いて計測した．PSPの試料片の温度はペルチェ素子と熱電対により制御した．また，エアロスパイクノズルのスパイク表面の圧力を計測する際はチャンバー内にエアロスパイクノズルを設置し，貯気室の圧力は水銀U字管マノメーターにより計測した．PSPの励起光源であるキセノンショートアークランプの光はレンズ，バンドパスフィルター(400 ± 10 nm)を通過させ，光ファイバーを介してチャンバー内に設置したPSPに照射した．PSPからの発光は入射光を遮断するためのショートカットフィルター(600 nm)を介してイメージンシファイヤー付のCCDカメラで撮像し，パーソナルコンピューターにて処理した．

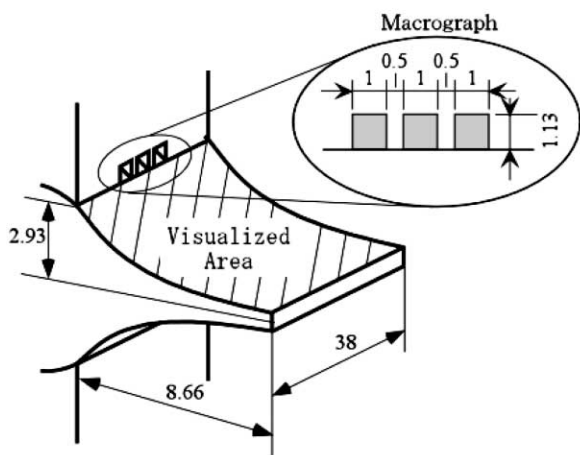


図3-1 Aerospike Nozzle

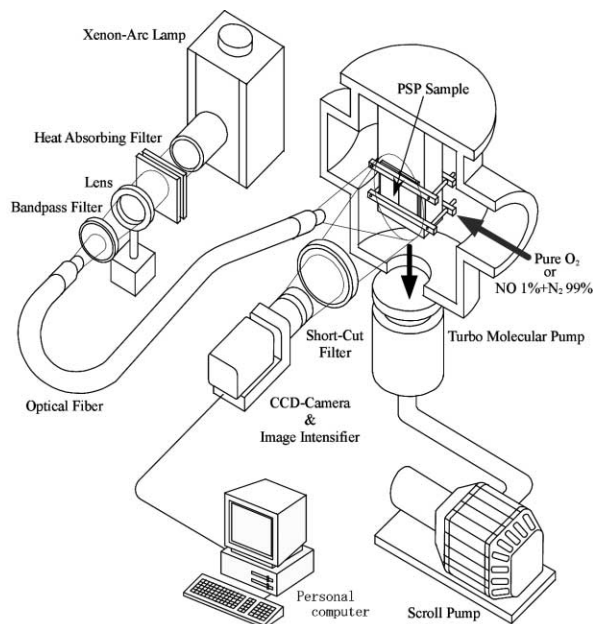


図3-2 Experimental Apparatus

(3) 実験結果及び考察

a. PSPの低圧力域における基礎特性

図3 - 3にPtTFPP/poly(TMSP)及びPdOEP/poly(TMSP)の 1.3×10^2 Pa(1Torr)以下の低圧力域における Stern-Volmer Plot を示す．また比較のため，初期に開発された PSP である PtOEP/GP197 の Stern-Volmer Plot も示す．横軸は絶対圧力(Pa)，縦軸は 1.0×10^2 Paでの発光強度を I_{ref} とした発光強度比(I_{ref}/I)である．試料片の温度は300 K，測定圧力範囲は $1.0 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^2$ Paである．図3 - 3より，低圧力域において，PtOEP/GP197は発光強度がほとんど変化していない．一方PtTFPP/poly(TMSP)及びPdOEP/poly(TMSP)はともに圧力感度を持つが，特にPdOEP/poly(TMSP)の圧力感度が非常に高いことが分かる．このことから， 1.3×10^2 Pa以下の低圧力域における圧力計測にはPdOEP/poly(TMSP)の方が適していると考えられる．

図3 - 4にPtTFPP/poly(TMSP)及びPdOEP/poly(TMSP)の比較的広い圧力域における Stern-Volmer Plot を示す．横軸は絶対圧力(Pa)，縦軸は 1.3×10^2 Paでの発光強度を I_{ref} とした発光強度比(I_{ref}/I)である．試料片の温度は300 K，測定圧力範囲は $1.3 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^4$ Paである．図3 - 4より，この圧力域ではPtTFPP/poly(TMSP)の方がより高い圧力感度を有していることが分かる．これはPdOEP/poly(TMSP)の酸素による消光作用が非常に強く， 1.3×10^2 Pa以上の圧力でほぼ完全に消光されてしまい，発光強度がほとんど変化しないことに起因していると考えられる．またこの圧力域においてPdOEP/poly(TMSP)は発光強度が低く，S/Nの高い圧力計測は望めない．

以上のことから 1.3×10^2 Pa以下の表面圧力計測にはPdOEP/poly(TMSP)が適しており， 1.3×10^3 Paを超える場合にはPtTFPP/poly(TMSP)が有効であると言える．

b. エアロスパイクノズルのスパイク表面の圧力計測

エアロスパイクノズルのスパイク表面の圧力計測には，図3 - 4で示されたように比較的広い圧力域における計測に適しているPtTFPP/poly(TMSP)を用いた．図3 - 5に，この実験で用いたPtTFPP/poly(TMSP)の Stern-Volmer Plot を示す．横軸は絶対圧力(Pa)，縦軸は 1.3×10^2 Paでの発光強度を I_{ref} とした発光強度比(I_{ref}/I)である．図中の曲線及び数式は，Stern-Volmer Plot を最小二乗近似して得られたものである．この図より，二次式の曲線によって Stern-Volmer Plot を非常によく近似できているため，圧力の較正にはこの曲線を用いた．

図3 - 6に，エアロスパイクノズルのスパイク表面の圧力分布の可視化画像を示す．この画像を取得した際の実験条件は，貯気室圧力13.6kPa，膨張室圧力139.57Pa(圧力比97.44)である．図3 - 6より，3つの噴射口の直後で圧力が高く()，またその噴流同士が干渉することによって圧力が高くなっている箇所が2点確認できる()．そして噴射口から離れるほど膨張室圧力に漸近していることが分かる．また，膨張室圧力よりも圧力が低くなったあと，再び圧力が上昇している箇所も確認できる()．以上のように，エアロスパイクノズルのスパイク表面に噴流が衝突することによって生じる複雑な圧力分布を，PSPを用いることで明確に捕えることができた．

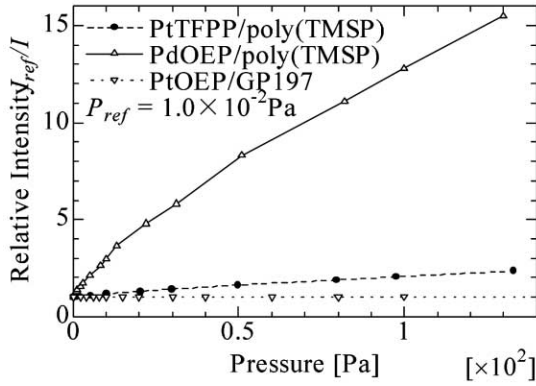


図3-3 Stern-Volmer Plots of PtTFPP/poly(TMSP), PdOEP/poly(TMSP) and PtOEP/GP197

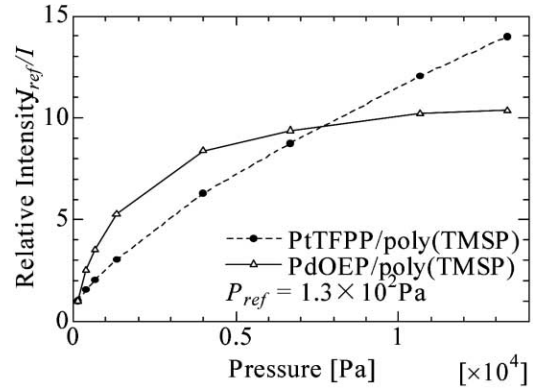


図3-4 Stern-Volmer Plots of PtTFPP/poly(TMSP) and PdOEP/poly(TMSP) in the wide pressure range

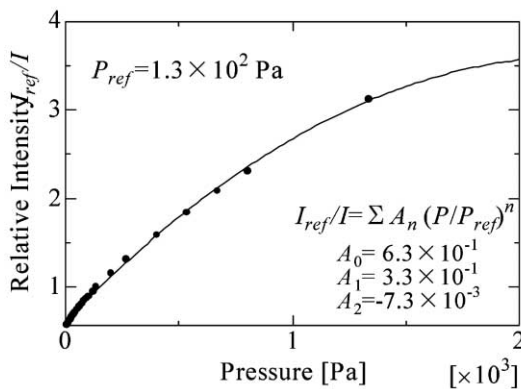


図3-5 Stern-Volmer Plot in the wide pressure range

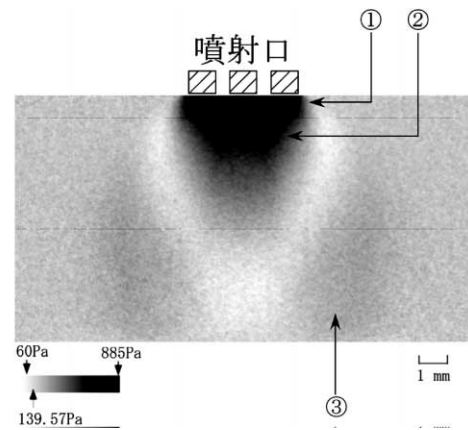


図3-6 Pressure distribution on a spike surface of the Aerospike Nozzle

c. 一酸化窒素に対するPSPの基礎特性

図3-7にPtTFPP/poly(TMSP)及びPdOEP/poly(TMSP)の1%NO-99%N₂の混合気体及び100%N₂に対するStern-Volmer Plotを示す。横軸は絶対圧力(Pa), 縦軸は1.3 x 10²Paでの発光強度をI_{ref}とした発光強度比(I_{ref}/I)である。試料片の温度は300 K, 測定圧力範囲は1.3 x 10² ~ 1.3 x 10⁴Paである。

図3-7より, PtTFPP/poly(TMSP)及びPdOEP/poly(TMSP)はともにN₂に対する圧力感度を有していない。また1%NO-99%N₂の混合気体, すなわちNOに対してはともに圧力感度を有していることが分かる。ただし, NOに対する圧力感度はPtTFPP/poly(TMSP)がPdOEP/poly(TMSP)より高いことから, NO-LIFとの複合計測を行う場合にはPtTFPP/poly(TMSP)が適していると考えられる。

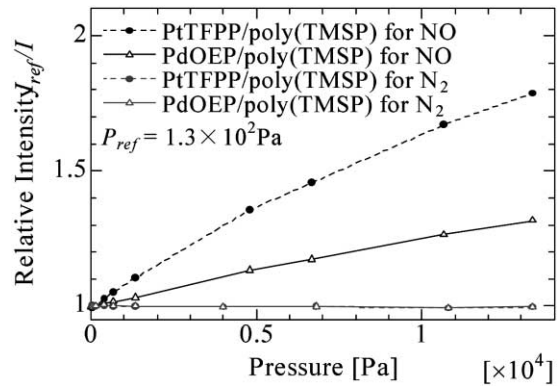


図3-7 Stern-Volmer Plots of PtTFPP/poly(TMSP) and PdOEP/poly(TMSP) for 1%NO-99%N₂ and N₂

4. 環境計測のための超高真空装置の製作

環境中から気体をサンプリングして計測するREMPIやTOF-Massに代表される計測手法では、一般に超高真空中に分子線 (molecular beam) として気体が導入される。本研究では、REMPIおよびTOF-Massによる環境汚染物質のレーザー計測を行なうために、三段作動排気 (膨張室, 照準室, 試験室) による超高真空装置 (図4 - 1) を試作した。この超高真空装置では、膨張室と照準室はターボ分子ポンプ, 試験室はクライオポンプにより排気し, さらにこれらのポンプにドライポンプを結合することでオイルフリーの超高真空環境を実現した。また, ノズルビームの採用により強い分子線の発生を可能にした。膨張室, 照準室, 試験室の結合を入れ子構造とし, 幾何学的精度に十分配慮した。到達真空度の調査を実施し, ほぼ設計どおりであることを確認した。



図4-1 Vacuum chamber developed to make a molecular beam