HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高速走査赤外分光器の試作及びその爆発反応への応用
Author(s)	田中, 正子; 近藤, 賀計; 高橋, 嘉一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 88, 101-108
Issue Date	1978-08-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41474
Type	departmental bulletin paper
File Information	88_101-108.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第88号（昭和53年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 88 (1978)

高速走査赤外分光器の試作及びその爆発反応への応用

田中正子　近藤賀計　高橋嘉一
沢村貞史　坂本三郎*　片山明石

（昭和52年12月23日受理）

A Rapid-Scan Infrared Spectrometer and Infrared Emission Spectra in CO-O_2 Explosion

Masako TANAKA, Yoshikazu KONDO, Kaichi TAKAHASHI, Sadashi SAWAMURA,
Saburo SAKAMOTO, and Meiseki KATAYAMA

(Received December 23, 1977)

Abstract

A rapid-scan infrared spectrometer with a low resolving power was developed by modifying a commercial prism spectrometer. The new instrument was equipped with a rotating mirror and a PbSe detector. The repetition time lapse of scanning was 220 msec and it required 2-4 msec to scan for a spectral range from 1 to 4.5 μ. The resolving power was about 70 cm^{-1}. In order to test the scanning performance, the instrument was used in the case of explosion of CO-O_2 mixture by spark discharge. The infrared emission bands due to the vibrationally excited CO_2 were observed. The decay process of the spectra was recorded by multi-trace technique for the periods of 660 msec following the explosion.

1. 緒　　言

高速走査赤外光器（Rapid-scan infrared spectrometer, 以下 RSIRS と略す）は1946年頃から試作されており，その走査速度はより応答の速い赤外線検出素子の出現と共に速くなっている。初期の頃の RSIRS[1] は検出器にボロメータを使っており，走査時間は数秒であったが，1950年に入って PbS や PbSe などの光伝導セルが用いよれるようになると，繰返し時間間隔数 10 msec，走査時間数 msec の分光器が作られるようになった。なかでも Bullock ら[2]が CO-O_2 爆発反応中の赤外発光スペクトル観測のために開発した RSIRS はリトロー鏡の振動によって波長駆動を行うもので，繰返し時間々隔 10 msec，1 μ から 5 μ までの走査時間 2 msec の性能を持っていた。この場合の検出器には PbSe，PbTe が用られた。1960年代に入ると検出器としてさらに応答が速くかつ広い波長範囲に亘って高感度の Cu-Ge，Zn-Ge などの半導体検出器が使用可能になり，これらを利用した RSIRS が閃光光分解によって生ずるラジカルを検出するために試作された。Hand ら[3]の装置は現在までのところ最も速い走査時間を持つもので，プリズムを出た光をリトロー鏡で反射させる代りに，焦点距離の長い凹面鏡で遠くに置かれた小さい回転鏡に導き反射させる方式で，回転鏡が小型なので 3,000 rps の超高速でまわすことが出来る。この装置の繰返し時間々隔は 50 μsec，300 cm^{-1} の間を走査するに要した時間は数 μsec であっ

原子工学科，* 電気工学科

た。この分光器は CF_3I の閃光々分解に利用され，CF_3 が検出された。閃光々分解に利用された他の例としては Pimentel らの分光器がある。彼らの分光器は初期の頃はリトロー鏡を高速に回転する方式であったが[4]，最近では回析格子を高速に回転させている[5]。繰返し時間々隔は数 10 msec，走査時間は 1 μsec/cm^{-1}，分解能は 0.6 cm^{-1}/600 cm^{-1} で，分解能が非常に良いのが特徴である。これを用いて不安定分子である ClCOOH や CF_2 ラジカルの同定，あるいは光分解で生じた CH_3 ラジカルの励起種の検出などを行っている。

以上，これまでに試作された RSIRS の主なものについて述べたが，いづれも各々の実験目的に合った走査速度や分解能を持つ装置が作られており，また低濃度のラジカルの吸収スペクトル観測に必要な強力な赤外光源を取付けるなどの工夫もなされている。

一方，放射線化学反応，特に気相パルスラジオリシスにおいてイオン再結合やラジカル同志の反応の初期過程で生ずる振動励起種に関する知見を得るための一つの方法として，RSIRS による吸収スペクトルや赤外発光スペクトルの観測は有用であると思われる。本報告ではそのような目的のために RSIRS を試作し，性能を爆発反応を用いてチェックした。上に述べた目的のため装置としては，検出系の時定数は 10 μsec 前後あるいはそれ以下，分解能は数 cm^{-1}/3,000 cm^{-1} 以下が望ましいが，ここでは最終的な目標をそこに置き，まづ市販の分光器を改造することから始め，段階的に改善して行く予定で試作を行った。

2. 装　　置

本研究の RSIRS の光学系は日立 EPI-2 型プリズム分光器を改造したものである。図 1 に改造後の分光器の光学系を示す。元の分光器と異るところは，リトロー鏡 M_8 を一定角度に固定し，新たに高速回転鏡 M_9 を取付けたこと，検知器を熱電対から PbS$_2$ に取換えたことである。その他の反射鏡の位置，プリズムの位置及び光源はそのままにした。以下に個々の改造部分について述べる。

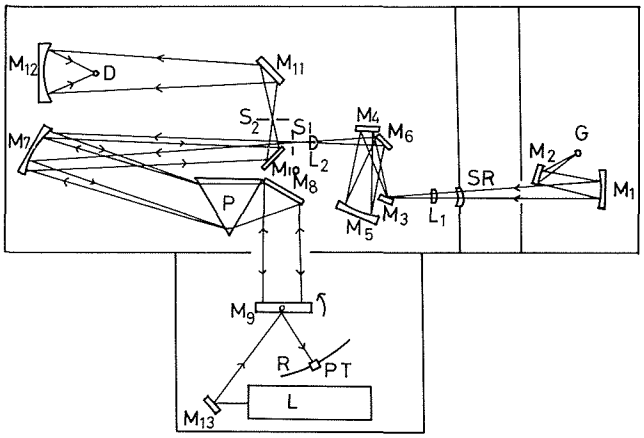

Fig. 1 Optical system of rapid-scan instrument. G, glober lamp; SR, sample room; P, NaCl prism; S_1, S_2, slits; L_1, L_2, lenses; M_3, M_4, M_6, M_8, M_{10}, M_{11}, M_{13}, plane mirrorrs; M_1, M_2, M_5, spherical mirrors; M_7, paraboloid mirror with focal length 300 mm and 24° off-axis; M_{12}, elliptic mirror; M_9, rotating mirror; R, rail.

2.1 波 長 駆 動

元の分光器はリトロー鏡 M_8 をゆっくり回転させることによって波長駆動を行っている。改

造するにあたってはこのリトロー鏡を高速に回転すればよいのだが，分光器内部のこの部分のスペースが狭いので，本体の外に高速回転鏡 M_3 を新たに取付けた。M_3 は一定角度に固定され，光を回転鏡に送る反射鏡の役割を果している。M_3 の回転軸とモータの軸は真空用肉厚ゴム管で技続され，モータの振動が M_3 になるべく伝わらないようにした。回転速度はコントローラーと変速ギアで調節した。通常 100～150 rpm で実験を行った。M_3 は市販の厚板ガラス（100×120×10 mm）2 枚を回転軸をはさんで接着剤で貼り合せ，両面をアルミ蒸着した。

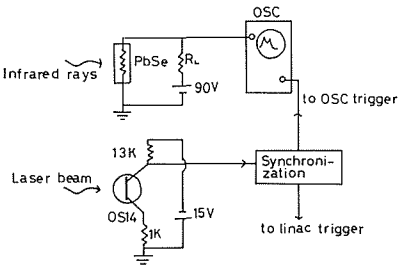

Fig. 2 Synchronization system, including the detector circuit

2.2 検　出　器

PbSe（浜松テレビ P 791）を熱電対検出器用ホルダーに装塡して室温で用いた。検出系の略図を図 2 に示す。PbSe の印加電圧は 90 V で乾電池を直列につないだものを用いた。この検出素子の暗抵抗は 800 KΩ であったが，検出回路にプリアンプを用いていないので，回路の時定数を小さくするため，負荷抵抗 R_L は 100 KΩ とした。検出器の出力は直接オシロスコープ (National VP 5405 A) で観測され，写真撮影して記録した。PbSe の検出波長範囲は 1～4.5 μ，で，O-H，N-H，C-H，H-Cl，H-Br，H-F などの伸縮振動が検出可能である。

2.3 同期のとり方

寿命の短い化学種のスペクトルを記録する場合，その分子の全スペクトル領域を走査するよりも特性吸収のあるごく一部の波長領域のみを走査することの方が多いと思われる。そのためには回転鏡が一定角度の所に来た時にトリガー信号がオシロスコープに入るようにしておけばよい。これを行うために，図 1 の L に示すレーザーからの光を回転鏡の上部で反射させ，適当な位置に置かれたフォトトランジスタ PT (OS 14) で受け，その光信号をオシロスコープのトリガ信号にした。PT は回転鏡の中心から半径 3.5 cm の円周上の一部におかれたレール上に取付けられ，レールに沿って動かすことにより，レーザー光が回転鏡で反射するときの回転鏡の角度を自由に変えることが出来るようになっている。この角度を変えることによってスペクトル走査の始る波長を変えることが出来る。さらに，図 2 に示すように，この PT の次に適当な同期回路を組み込むことによって，反応の開始，たとえば加速器の操作とオシロスコープのスペクトル走査を同期させることが出来る。爆発反応の場合については後に述べる。

3. 装 置 の 性 能

3.1 吸収スペクトルの観測

1 μ から 4.5 μ の間に吸収を持つ吸収波長既知の試料として，アンモニアガス，ベンゼン及びポリスチレンフィルムを選び，吸収スペクトルが正しく得られるかどうかをチェックした。記録されたスペクトルの波長較正は，プリズムの分散式から計算される波長と屈折角の関係から求められた波長と回転ミラーの角度との関係を用いて，バックグランドにあらわれる空気中の水，CO_2 の吸収を基準にして行った。

図 3(a) は光源のグロバーランプの発光スペクトルである。4.25 μ に CO_2 の，2.7 μ に H_2O と CO_2 による吸収が見られる。図 3(b) はアンモニアガスの吸収スペクトルである。3.00 μ ($\nu_{N\text{-}H}$)，2.93 μ ($\nu_{N\text{-}H}$) 及び H_2O の吸収 2.70 μ の三つの吸収バンドはよく分離されていない。1.95 μ と 1.51 μ の吸収は既知の値と一致した。図 3(c) は液体ベンゼンのスペクトルである。

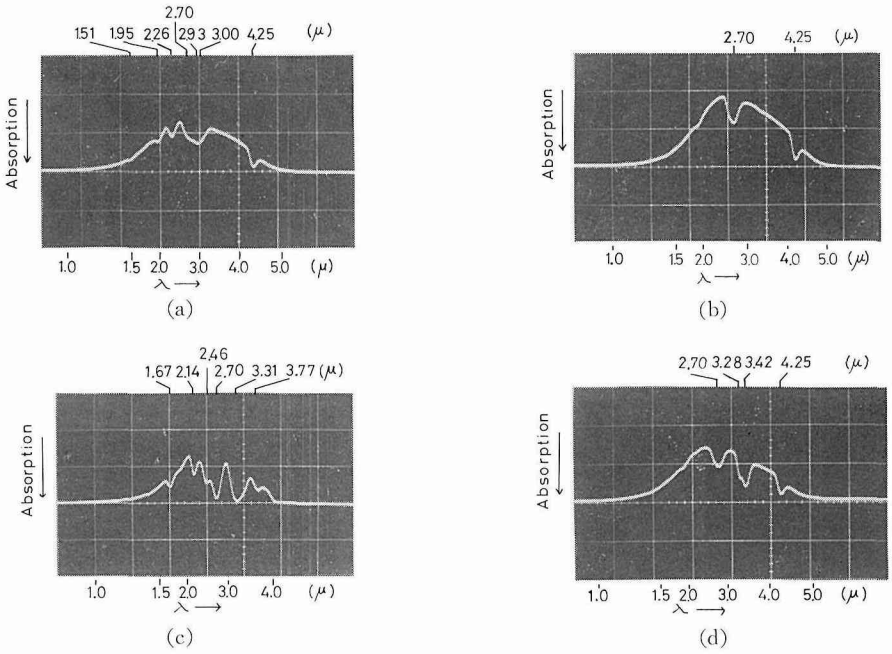

Fig. 3 Near infrared spectra of reference samples. Slit width, 250 μ. 0.5 msec/div., 5 mV/div. (a) The emission spectrum of the glober lamp, (b) Ammonina gas (10 cm gas cell, 400 torr), (c) Liquid benzene (0.1 cm quartz cell), (d) Polystyrene film

1.67, 2.14, 2.46, 3.31 及び 3.77 μ の吸収波長は既知の値と一致した。2.7 μ の大きい吸収は石英セルによるものである。図3(d) はポリスチレンの吸収スペクトルである。3.41 μ ($\nu_{C\text{-}H}$) と 3.28 μ ($\nu_{=CH_2}$) の吸収は完全に分離されていない。

3.2 分解能と時定数

以上の吸収スペクトル測定によって，スペクトル走査は正しく行われているが，分解能は余りよくないことがわかった。図3(b) 及び (d) のスペクトルの分離の不完全さから推定すると，3,000 cm^{-1} での分解能は数 10 cm^{-1} になると思われる。

一般に分解能は，スリット幅によって制約される光学的分解能と検知器の時定数によって制約される分解能に分けて考えることが出来，いづれか大きい方が実際の分解能を決めている。この装置の光学的分解能はプリズム分光器についてよく知られている次式[6]から求めることが出来る。

$$d\nu(\mathrm{cm}^{-1})=\frac{\tilde{\nu}^2[1-n^2\sin^2(\alpha/2)]^{1/2}}{8\sin(\alpha/2)(dn/d\lambda)}\frac{S_1+S_2}{f}+F(s)\frac{\tilde{\nu}}{2b(dn/d\lambda)} \tag{1}$$

ここで α はプリズムの頂角，$dn/d\lambda$ はプリズムの分散，S_1 及び S_2 はスリット幅，f はコリメータ鏡の焦点距離である。第2項はその最大値が第1項の約 20% なので，近似として第1項のみを用いて，3,000 cm^{-1} における分解能をスリット幅 250 μ，f 300 mm で計算すると 68 cm^{-1} となる。一方，検出系の時定数に依存する分解能 R は，走査速度を $\Delta\tilde{\nu}/\Delta t$，検出系の時定数を τ とすると，次式で表わされる。

$$R=\frac{\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}/\Delta t\tau} \tag{2}$$

図2の検出器回路の時定数は R_L 及び回路の容量 C から推定すると 20 μsec となる。この実験

では最大 150 rpm，すなわち 1 μ から 4.5 μ まで走査するのに 2.3 msec かかるので，R は 3,000 cm^{-1} において約 30 cm^{-1} となり，光学的分解能の方が大きい。したがって，実際の分解能は光学的要因，すなわちスリット幅の広いことが大きく効いていると思われるが，検出系の時定数も必しも充分小さいとはいえない。PbSe を用いることを前提としてこれらの問題を解決するには適当な前置増幅器及び増幅器をそなえることによってスリット幅をせばめ，光学的分解能をあげることである。

4. 爆発反応への応用

CO と O_2 の混合気体は火花放電などの点火によって容易に爆発し，CO_2 を生成する。この連鎖反応には励起 CO_2 が連鎖担体として関与していることが古くからいわれており[7]，実際に低圧での定常的な燃焼の際の炎や[8,9,10]，連続放電の際に見られる発光[12]については，振動励起した CO_2 にもとづく赤外発光スペクトルが観測されている。爆発反応の際の速い発光のスペクトルは Bullock らによって RSIRS を用いて観測された例があり[2,11]，彼らの結果によれば，化学量論組成の CO–O_2 混合物では，爆発後 4.4 μ の基準振動領域のバードが 2.8 μ の結合バンドより早く立上り，遅く減衰すること，減衰時に繰返しのアフターグローが見られることなどが報告されている。

4.1 実　　験

(1) 同期回路　爆発反応のための装置のブロックダイアグラムを図 4(a) に，その中の各位置における信号の時間関係を図 4(b) に示す。PT から出た光パルス信号 a の間隔はミラーの回転数で決り，この実験では 220～230 msec である。この信号はマニュアルスイッチ on によって発生する b に示した矩形波の持続時間の間だけゲート回路を通過して，スペクトル走査のトリガ及びスパークのトリガとして用いられる。ゲートが開いている間に通過するパルスの数は 4～5 個である。スペクトル走査は 220～230 msec 毎に行われることになる。この装置では検出系の時定数による制限からミラーの回転数をこれ以上上げることが出来ないので，スパーク後 220 msec より短い時間のスペクトルを得るために，スパークのトリガをスペクトル走査のトリガから任意の時間 t だけ遅らせることが出来るようにした。この信号は d に示されている。こうすることによってスパークから $(220-t)$ msec 後のスペクトルが得られる。t を色々に変えた一連の実験を行うことにより，一つの発光減衰曲線を得ることが出来る。また MS on と同時に

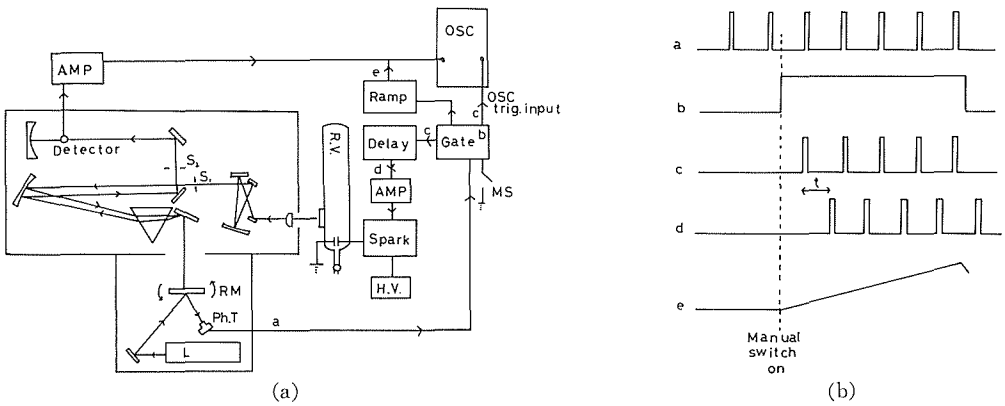

Fig. 4 Synchronization circuit for the enplosion experiment. (a) Block diagram of apparatus, (b) Signals observed at the points a, b, c, d, and e in (a)

ランプジェネレータから鋸歯状波 e が発生し，検出器の出力に加えられてオシロスコープの垂直軸に入る。その結果スパーク後順次得られる4から5個のスペクトルをオシロスコープの同一画面上に表示することが出来るようになっている。

(2) 反応容器，試料 反応容器は 400×70 mmφ のパイレックス製円筒容器で一方の端に放電用の電極が封じ込まれており，そこから約 10 cm はなれた所に KRS-5 の窓板を付けた発光観測用の窓がある。10^{-5} torr で充分排気した後，試料ガスとして O_2 及び CO を市販のボンベより液体窒素トラップを通して反応管に導入した。混合ガスの全圧は 250～350 torr であった。放電のエネルギーは約 5 J であった。

4.2 結　　果

図5に結果の1例を示す。いづれも 2.0，2.8 及び 4.4 μ に発光バンドが見られ，Bullock らの結果と一致した。2.0 μ のバンドは 201，121，041 の各々から 000 への遷移によるもので，2.8 μ は 101，021 の各々から 000 への遷移によるものである[13]。4.4 μ 付近のバンドの形の経時変化を図6に示す。4.26 μ のくぼみは基準振動 ν_3 の吸収 (000→001) によるものである。4.20 μ のバンドは 001→000 の R 枝である[8]。4.39 μ のバンドは起爆直後は非常に強いが，急速に減少する。265 msec のバンドの形からこのバンドは 4.39 μ と 4.74 μ のバンドから成立っていることがわかる。4.39 μ は 4.20 μ と比較すると減少の速度が大きいことから 4.20 μ の P 枝とは考えにくく，その帰属は不明である。4.74 μ のバンドとしては 110→000 (4.81 μ)，120→010 (4.78 μ)，200→010 (4.70 μ) などが考えられる。

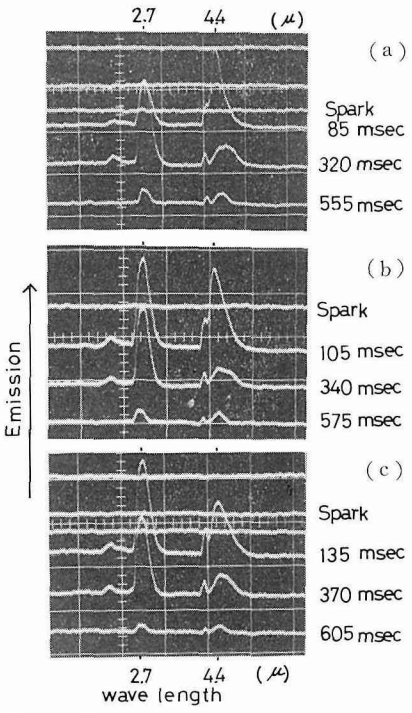

Fig. 5 Typical oscillograms of emision spectra after the explosion. CO 150 torr and O_2 100 torr. 0.5 msec/div., 2V/div. The first spectra were recorded after 85 msec in (a), 105 msec in (b), and 135 msec in (c) following to spark

CO 200 torr，O_2 150 torr の混合物の反応において，2.8 μ と 4.4 μ の発光強度を用いて爆発後の時間変化を示したものが図7である。減衰は 4.4 μ の方が早く，Bullock らの結果と一致した。この爆発反応には微量の水が触媒して働き，反応を加速することが，古くは Hinshelwood の実験[14]や近年の衝撃波管[15]による実験から確められているが，H_2O を添加した場合の CO_2 の発光は立上りは非常に早くて観測出来ない程であり，減衰も非常に早くなることがわかった。この結果を図8に示す。N_2 は基準振動が CO_2 と非常に近いので，CO_2 との間に V-V エネルギー移動の起ることが知られているが，N_2 を共存させると爆発反応の場合には NO_2 の生成が認められ，CO_2 の発光は，2.8 μ では立上り，減衰共に遅くなり，発光強度も減少した。4.4 μ バンドには大きな変化は見られなかった。この結果も図8に示した。図7及び図8の発光の減衰の半減期は 100～200 msec である。炎の先端が観測用窓を通過する

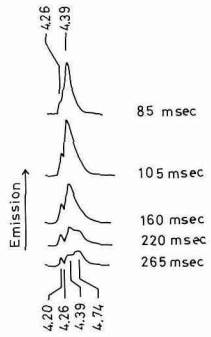

Fig. 6 Emission bands at 4.4 μ region

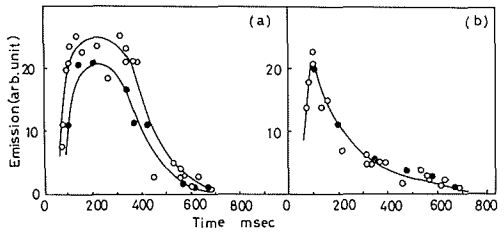

Fig. 7 Decay curves of emission bands after the explosion. ○, CO 200 torr and O_2 150 torr; ●, CO 150 torr and O_2 115 torr; (a) 2.8 μ band and (b) 4.4 μ band

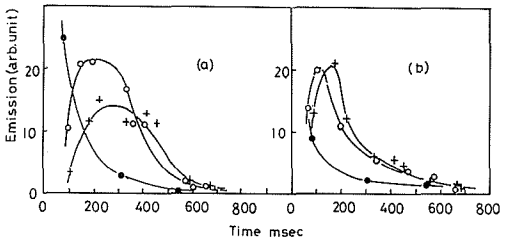

Fig. 8 Decay curves of emission bands after explosion with third gases. ○, CO 150 torr and O_2 ,100 torr; ●, CO 150 torr, O_2 300 torr, and H_2O 5 torr; +, CO 150 torr, O_2 100 torr, and N_2 20 torr

時間は約 20 msec なので，減衰の半減期はそれに比して充分遅く，励起 CO_2 の消失速度そのものを表わしていると思われる。しかし，CO_2 分子の振動緩和はマイクロ秒の範囲なので，このようにゆっくりした減衰過程は分子レベルの失活過程そのものでなく，反応気体の局部的な温度，又は反応気体の拡散の影響などが反映していると思われる。又，共存ガスの発光に及ぼす効果が，結合音領域と基準振動領域とでは必ずしも同じでないことは，共存ガスの効果が振動モードによって異なることを示しており興味深い。

5. 結　　言

本研究で試作された RSIRS は繰返し時間々隔約 200 msec，1 μ から 4.5 μ 迄の走査時間 2.3 msec，及び分解能 60～70 cm^{-1}/3,000 cm^{-1} の性能を持っており，数 msec から数 100 msec のタイムスケールの現象に利用出来ることがわかった。しかし，ここで得られた分解能は分光器として充分なものではないので改善する必要がある。このためには検出器の出力を増幅することによってスリット幅を小しくし，又，検出器は時定数を小さくすることが考えられる。さらに半導体検出器を用いることによって，波長範囲を広げると共により早い反応を追跡することが可能となる。またこの分光器は過渡的な赤外発光スペクトルの観測に適していることが爆発反応への応用によって示された。赤外発光スペクトルは振動励起状態について直接的な知見を与えるので，RSIRS による赤外発光スペクトルの観測は気相放射線化学反応の有力な研究手段になると思われる。

謝　　辞

火花放電回路の作製に御協力下さいました原子炉シミュレータ研究室の村井郁夫技官，直線加速器研究室の北市雅敏技官に感謝いたします。

文　　献

1) Dadly, E. F. and Sutherland, G. B. B. M.: Proc. Phys. Soc., **59**, 77 (1946).
2) Bullock, B. W. and Silverman, S.: J. Opt. Soc. Am., **40**, 608 (1950).
3) Hand, C. W., Kaufmann, P. Z. and Hexter, R. M.: Appl. Opt., **5**, 1097 (1966). Hexter, R. M. and Hand, C. W.: Appl. Opt., **7**, 2161 (1968).
4) Herr, K. C. and Pimentel, G. C.: Appl. Opt., 4 25 (1965). Pimentel, G. C. and Herr, K. C.: J. Chim. Phys., **61**, 1509 (1964).
5) Tan, L. Y., Winer, A. M., and Pimentel, G. C.: J. Chem. Phys., **57**, 4028 (1972).
6) Williams, V. Z.: Rev. Sci. Instr., **19**, 1351 (1948).

7) Semenov, N. N.: Z. Physk. Chem., **B 6**, 307 (1930).
8) Benedict, W. S., Herman, R. C. and Silverman, S.: J. Chem. Phys., **19**, 1325 (1951).
9) Plyer, E. K. and Ball, J. J.: J. Chem. Phys., **20**, 1178 (1952).
10) Koopmann, R. K. and Saunders, A. R.: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **10**, 403 (1970).
11) Bullock, B. W., Hornbeck, G. A., and Silverman, S.: J. Chem. Phys., **18**, 1114 (1950).
12) Mould, H. M., Price, W. C., and Wilkinson, G. R.: Spectrochim. Acta, **16**, 479 (1960).
13) Molecular Spectra and Molecular Structure: II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, G. Herzberg, F. R. S. C. Van Nostrand Reinhold Conpany, 1945.
14) Hadman, G., Thompson, H. W., and Hinshelovood, C. N., F. R. S.,: Proc. Roy. Soc. A **136** 87 (1932).
15) Myers, B. F., Sulzmann, K. G. P., and Bartle, E. R.: J. Chem. Phys., **43**, 1220 (1965).