

CARSによる温度・数密度計測に
関する研究

原 豊

①

CARSによる温度・数密度計測に 関する研究

原 豊

目次

第 1 章 緒論	1
第 2 章 CARS の基礎	1 0
2. 1 緒言	1 0
2. 2 レイリー散乱	1 0
2. 3 ラマン散乱	1 1
2. 4 非線形ラマン散乱	1 4
2.4.1 自然放出と誘導放出	1 4
2.4.2 コヒーレントラマン分光	1 4
2. 5 CARS 光発生の変移過程	1 5
第 2 章の図	1 7 ~ 2 2
第 3 章 CARS の理論	2 3
3. 1 緒言	2 3
3. 2 波動方程式	2 3
3. 3 光電場の成長方程式	2 6
3.3.1 非線形分極を含んだ波動方程式	2 6
3.3.2 CARS 光電場の成長方程式	3 1
3. 4 CARS 感受率	3 4
3. 5 窒素の CARS 感受率の計算	4 1
3.5.1 窒素分子の固有角振動数	4 1
3.5.2 ポピュレーション差	4 3
3.5.3 微分ラマン散乱断面積	4 3
3.5.4 ラマン線幅	4 5
3. 6 スペクトルの合成	4 8
3.6.1 CARS スペクトルの発生方法	4 8

3.6.2	マルチプレックス法におけるスペクトル合成	4 9
	第 3 章の図	5 1 ~ 5 9
第 4 章	低圧力下における C A R S スペクトル	6 0
4. 1	緒言	6 0
4. 2	フォークト形感受率	6 1
4. 3	ドップラー極限近似	6 5
4. 4	実験方法	6 7
4.4.1	フォークト形感受率と ドップラー極限近似感受率の比較	6 7
4.4.2	ドップラー極限近似を用いた温度計測の模擬実験	6 7
4. 5	実験結果および考察	6 8
4.5.1	フォークト形感受率によるスペクトルと ドップラー極限近似によるスペクトルの比較の結果	6 8
4.5.2	ドップラー極限近似の適用可能な圧力上限	6 9
4. 6	結論	7 1
	第 4 章の図	7 2 ~ 8 0
第 5 章	C A R S のプラズマジェットへの応用	8 1
5. 1	緒言	8 1
5. 2	実験装置	8 2
5.2.1	C A R S システムの概要	8 2
5.2.2	光源部	8 3
5.2.3	光学系 (位相整合)	8 3
5.2.4	検出部	8 4
5.2.5	プラズマ発生装置	8 5
5. 3	実験方法	8 6
5.3.1	実験手順	8 6
5.3.2	回転温度の推定	8 6
5.3.3	数密度の推定	8 7

5. 4	実験結果および考察	8 7
5.4.1	チョークした流れ場	8 8
5.4.2	チョークしていない流れ場	8 9
5.4.3	振動温度の推定	8 9
5.4.4	回転温度の測定誤差	9 0
5.4.5	数密度の測定誤差	9 0
5. 5	結論	9 2
	第 5 章の図と表	9 3 ~ 1 1 3
第 6 章	総括	1 1 4
	参考文献	1 1 7
	謝辞	1 2 7

第 1 章

緒論

研究の目的

CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) は光と物質のコヒーレントな相互作用の結果生じる、光電場の 3 乗に比例する非線形電気分極に関係した現象である。CARS は、そのコヒーレント性から方向性を持った強い散乱光が生じること、散乱光の波長が入射光よりも短いこと、また方式によっては高い空間分解能や時間分解能を持つ測定が可能であること、温度と数密度の同時計測が可能であることなどの特徴を持ち、燃焼診断やプラズマ診断、あるいは分子ラマン分光学など多くの分野において有力な手法となっている。

CARS による温度や濃度の測定は、一般的には理論スペクトルと実測スペクトルとを比較することによって行われる。しかし、理論スペクトルは温度と圧力に依存しているので、温度計測を行う場合、測定場所の圧力を何らかの方法で知る必要がある。したがって、圧力が急激に変化している流れ場のような場合には、このことが CARS による測定を困難なものとしている。一方、非常に低圧力 ($\ll 1$ Torr) の場合には、スペクトルの圧力による広がりは無視でき、ドップラー効果によるスペクトル広がりのみを考慮すれば良い (ドップラー極限近似)。ドップラー極限近似における理論 CARS スペクトルは、温度のみに依存するので温度計測は容易になる。しかし、この近似の適用範囲とその時の誤差は明らかにされていない。本研究では、低真空領域での CARS 測定の簡易化としてドップラー極限近似を適用することを考え、許容される温度誤差内でドップラー極限近似の適用可能な圧力の上限を明らかにする。ただし、窒素の Q 枝振動 CARS のマルチプレックス法を仮定する。この研究では、まず、フォークト形感受率によるスペクトルが、低圧力の極限でドップラー極限近似によるスペクトルに漸近することを確認する。次に、ドップラー極限近似によるスペクトルを理論データスペクトルとして用いた温度計測の模擬実験を行い、その時得られる温度推定値の誤差評価から、ドップラー極限近似の適用可能な圧力範囲を明らかにする。

また、窒素のQ枝振動CARSによる温度・数密度計測を、減圧されたプラズマジェットの実験に適用する。プラズマジェット^[11]は、材料の表面改質や溶射^[12]など多くの工業分野において使用されており、最近では超微粒子の生成やダイヤモンド薄膜の形成などその応用分野の拡大も盛んである^{[13]・[14]}。特に新材料の開発をめざしたプラズマジェット発生装置の改良も行われ始めており、プラズマジェット発生装置の多様化に伴って、個々の装置におけるプラズマジェットの物理的特性を詳細に知る必要性が増加している。プラズマのように発光が激しい対象については、前述のCARSの特徴がそのまま他の測定法に比べて有利な長所となるが、その一方で測定対象である電子基底状態の分子が減少し、CARS光強度が十分得られないことも予想される。しかしプラズマが弱电離状態であり多くの分子が基底状態に存在するならば、測定に必要な十分な強度のCARS光が得られると考えられる。またその時得られるスペクトルからは、基底状態に存在する分子の回転温度あるいは振動温度が直接得られることになり、プラズマ内の非平衡性などについて知見を得ることができる。本研究では、直流放電による純窒素のプラズマジェットの温度分布と数密度分布をQ枝振動CARSによって測定し、プラズマジェット内の流れ場の物理的特性を明らかにする。また、温度推定や数密度推定において仮定された設定値の変動に起因する推定値の誤差についても考察を行い、CARS法のプラズマジェットへの適用可能性を調査する。CARS光の測定はマルチプレックス法によって行い、空間分解能を高めるためBOXCARS配置による位相整合法を採用した。本研究では、ドップラー極限近似が適用可能な圧力状態と、適用できない圧力状態の両方を対象にした。なお、ドップラー極限近似が適用できない圧力状態においては、圧力広がりとドップラー広がりを両方とも考慮したフォークト形感受率を、理論スペクトルの計算に用いている。

CARSの燃焼診断への応用に関する過去の研究

ラマン散乱^[15]は、1928年、インドのカルカッタにおいてRamanとKrishnanによって発見された。ラマン散乱（効果）は光と物質の相互作用の結果起こる現象であり、そのスペクトルを調べることにより物質内部の状態を詳しく知ることが可能であるため、発見以来多くの研究者の関心を引き急速に広まった。しかし当初は、石英ランプや水銀灯などの光源を使い分光写真機を用いて長い露

出を必要としていた。1960年代初めルビーレーザー、続いてHe-Neレーザーの登場により、レーザーラマン分光が緒につき、レーザーの進歩と共に発展してきている。

一方高出力レーザーの出現により、非線形ラマン現象が1962~1966年にかけて続々と発見された。その中の1つに、1965年のMakerとTerhune^[10]によるCARS光の観測がある。彼らは、ジャイアントパルス化されたルビーレーザーの光（ポンプ光）をベンゼンに入れてストークス光を発生させ、余分な周波数成分を除去した後、ポンプ光とストークス光を液体や結晶などの試料に入射し、試料から散乱されるアンチストークス光の強度を測定した。

CARS光の最初の観測は1965年であったが、燃焼診断などへの実際の応用はそれから少したった1970年代中頃、フランスのTaranら^{[11]~[13]}によるパイオニア的な研究から始まる。彼らはルビーレーザーと光電子増倍管を用いて、ベンゼン分子内のC₁₂H₆から遊離したH₂の密度測定を行い、さらに温度測定の可能性も示した。1976年には、すでにその頃には発明されていた色素レーザーを使用し、ブロードバンドレーザーによるシングルショットCARS^[14]（マルチプレックスCARS）も試みられるようになった。それまではレーザー波長を掃引することによってCARSスペクトルを得ていた（スキヤニングCARS）が、単一のレーザーパルスによってスペクトルが生成されることになり、CARSによる高い時間分解能での計測の可能性が示された。また1978年には、EckbrethによってBOXCARS^[15]による位相整合法が提案され、空間分解能の高い測定が可能となった。翌年にはRahnら^[16]により、偏光法を用いてバックグラウンドを除去するCARS法が提案され、ラマン遷移の等方性成分と異方性成分の区別の可能性について言及がなされている。

高温での温度測定では主として振動準位間の遷移による振動CARSによって計測が行われるが、同一の振動準位内における異なる回転準位間の遷移による純回転CARSも存在する。気体を対象にしたCARSの場合、大きなラマンシフトに対しては測定の容易なことで強い信号強度が得られることから、ポンプ光とストークス光を重ねて入射するコリニアー方式の位相整合法が使われることが多い。しかし回転準位間での小さなラマンシフトに対しては、入射レーザー光からCARS光を分離することが問題となる。1978年頃より純回転CARSも報告され始めるが、最初の頃は3つのレーザーを必要とするものであった。1980年、Gossら^[17]は偏光方向を直交させたポンプ光とストークス光を入射角度を変えて試料に入射し、偏光子を併用することにより純回転CARS光を検

出した。同年Shirleyら^[14]は3次元的な位相整合法であるfolded BOXCARSを純回転CARSに適用し、偏光法に依らなくてもよい空間的なビーム分離法を提案した。振動CARSが高温領域の温度計測に適しているのに対して、純回転CARSは低温においてその威力を発揮する。1981年にはMurphyら^[15]が室温以下の温度に対して純回転CARSを適用し、熱電対による測定と比較を行っている。その後も、振動CARSでは精度が問題となる低温領域を補う方法として、多くの研究者ら^{[16] - [20]}によって研究が進められている。

1970年代においてCARSは急速に発展し、燃焼診断の有力な手法として、大きな期待が持たれるようになった。しかし、CARSの温度計測はそのスペクトル形状の温度依存性に依っており、一般には実測されるスペクトルと理論計算によって作られたスペクトルとを比較することにより温度の推定がなされる。特にQ枝遷移を用いた場合にはスペクトルが複雑となり、どれだけ正確な理論計算ができるかが温度計測の精度に直接関係する。また、濃度測定についても単純に強度を測ればよいわけではない。濃度測定に関し、1978年Rehら^[21]によりCARS光の積分強度の圧力依存性が、 CH_4 、 CO 、 N_2 、 H_2 などの分子について理論と実験の両方から調べられた。その結果、自然ラマン散乱の強度がラマン線幅に依存しないのとは対照的に、CARSでは強度が線幅の逆数に比例して変わり、さらに圧力広がりやラマン線同士の干渉効果も加わって、単純な2乗則では表わされないことが示された。また測定に用いるレーザ光源の有限な線幅を考慮したスペクトルの合成式がYuratich^[22]により示され、広く使用されるようになった。しかし、ポンプ光レーザの線幅が広いときには、その線幅内の異なる周波数成分によるCARS遷移も考慮する必要があるとして、Kataokaら^[23]とTeets^[24]によって部分コヒーレンス (partial coherence) がある場合のコンボリューション法 (K-T法) が提案された。1985年には、Farrowら^[25]が時間遅れを入れて相関を無くしたマルチモードのポンプ光レーザを使用して、Yuratichのコンボリューション法と部分コヒーレンスを考慮したK-T法とを比較し、ポンプ光に広がりがある場合にはK-T法によるコンボリューションが実際に得られるスペクトルと良い一致をすることを実験的に示した。ただし、バックグラウンドが小さい場合には、両者の違いはないことも述べている。また同じ頃、Hall^[26]も部分コヒーレンスの効果を調査しており、 N_2 -CARSのマルチモードポンプレーザを用いた温度測定においては、それほどコンボリューション法によって差異はでないとしている。K-T法はコ

ンボリューションが複雑になり、その分だけ計算にも時間がかかるので、可能な場合はインコヒーレントなコンボリューション法であるYuravichの方法が便利である。しかし、より精度の高い計測を行うにはR-T法によるコンボリューション積分を行う必要がある。コンボリューションに関しては、Greenhalghら^[27]によって非常に速く計算される方法が示され、レーザの強度分布によって場合分けされた計算プログラム^{[28], [29]}も示されている。

CARSはバーナーなどの火炎の温度測定によく応用されている^[33]。1982年にFarrowら^[30]は、メタン拡散炎の半径方向温度分布をN₂のQ枝とO枝を用いて測定している。彼らはfolded BOXCARSにより高い空間分解能を実現し、さらに偏光法を用いることによって検査体積中の非共鳴光成分を検出し、その強度によって共鳴光成分を補正をすることによりバックグラウンドフリーな計測を行った。その結果を輻射および熱伝導補正された熱電対と比較し、両者の間に良い一致が得られたとしている。国内においてもFurunoら^[31]や大沢^[32]などによってバーナーへの応用が研究されている。

CARSは初期の頃より内燃機関の温度計測への応用が考えられていたが、圧力が非常に高くなる内燃機関においては避けて通ることのできない問題点として、高圧力下における圧力狭まり (pressure narrowing) の現象があった。圧力が高くなると1つ1つのラマン線は圧力に比例して広がる (pressure broadening) が、N₂-Q枝のようにラマン線が密集している場合には広がったラマン線同士が干渉効果を引き起こし、スペクトル全体の幅は逆に狭くなる現象が起こる。したがって高圧力下における温度測定では、この圧力狭まり効果を正確に理論スペクトル計算に盛り込む必要がある。この効果を考慮したモデルとしてはG-マトリックスモデル^{[34]-[36]}やそれを近似した回転拡散モデルが提案されている。これらのモデルを用いて、その後多くの研究者がディーゼルエンジンやガソリンエンジン内での計測を行った^{[37]-[41]}。またG-マトリックスなどのモデルにおいては非弾性衝突による回転状態間の遷移速度 (rate) を求める必要があるが、そのモデルも数多く提案されている。主なモデルとしてはGreenhalghらによる多項式モデル^{[42]-[44]} (PEG model ; polynomial energy gap model) とRahnらが用いている modified exponential energy-gap model (MEG model)^{[45], [46]}がある。ただし、多項式モデルよりもexponential gapモデルを用いたG-マトリックス法による理論スペクトルの方が実験結果と良く一致するという報告^[47]もある。

最近の報告では、火炎中に存在するススや塵の影響に関するものがある。

Beiting^{[48], [49]}は石炭を燃料としたMHD発電の発電部後流において N_2 のマルチプレックスCARSによる計測を行っており、石炭のフライアッシュのブレークダウンによって増大された非共鳴感受率とCARSスペクトルとのコヒーレントな干渉効果を観測している。またBengtssonら^[50]やHancockら^[51]も、ススを含んだ火炎中の N_2 やCOなどのCARS光を測定しており、ススなどの影響によって歪みを受けたスペクトルによる温度誤差の定量的調査などが行われている。その他には、燃焼解析の目的で水蒸気^[52]やアセチレン^[53]のCARS測定やスペクトルシミュレーション、非共鳴感受率の測定などの研究が報告されている^{[54], [55]}。

装置の工夫や新しい測定概念などについても多くの研究が行われている。例えばAldénら^[56]は、ブロードバンドな色素レーザーの代わりに、色素レーザーの波長選択部分に工夫をして2つの波長で発振するようにした色素レーザーを用いている。このレーザーにより全スペクトルではなく2つの異なる波長において強いCARS光を得て、その強度比から迅速に温度を計測しようと試みるものである。またEckbrethら^[57]は、2つの色素レーザーを用いた多成分同時計測の可能性について報告し、Luchtら^[58]は3つのレーザーと偏光法を併用することで、純回転と振動の両方のスペクトルを同時計測し、より広い範囲における温度測定が可能となることを示している。藤井ら^{[59] - [63]}も簡易CARSの方法やMAC (minimum angle crossed-beam alignment) 法と称したコリニアー方式において分解能を高めるための方法を考案している。その他に、多くの小さなコーナーキューブから構成された反射鏡を用いて、後方に反射してくるCARS光を検出するpseudo single-ended CARSについてのBlackら^[64]の報告や、シングルショットCARSにおけるブロードバンド色素レーザーの安定性向上法の1つとして、進行波増幅によるモードレスレーザーの使用についてのSnowdonらによる研究などがある^[65]。

CARSのプラズマへの応用に関する過去の研究

CARSのプラズマへの応用はかなり初期の頃より行われている。1976年Harvey、Niblerらのグループ^[66]は、電気放電中の D_2 分子からのQ枝遷移をスキヤニング法により測定し、回転温度が約400K、振動温度が約1050Kという値を

推定している。また翌年には放電内の N_2 についても測定を行い約2500Kの振動温度を得ており、非平衡振動レベルポピュレーションの直接的測定の可能性を示した^[67]。Taran、Péchalatらのグループ^[68]もプラズマ内でのCARS測定に精力的に取り組んでおり、低圧の H_2 プラズマにおいて振動分布がボルツマン分布ではなくなるなどを見いだしている。彼らはその他にもいろいろな放電形態において、 O_2 、 N_2 、 H_2 などの測定^[69]をしている。また、低圧で問題となる飽和効果やシュタルク効果についても考察^[70]をしている。Fabelinskiĭ、Smirnovらも N_2 のグロー放電^[71]や、パルス高電流放電による回転分布や振動分布の動的挙動^[72]などをCARSによって調べている。

CARS測定を半導体や材料製造プロセスの解明やモニターに利用する試みも報告されている。秦ら^[73]はプラズマCVDの装置において、 SiH_4 と Si_2H_6 からのCARS光強度やスペクトルを測定し、電極間での濃度分布や放電開始からの時間変化などを求めてCARSによる測定の可能性を調査している。また、Romanら^[74]のダイヤモンドの薄膜製造プロセスへの適用を試みた報告もある。最近になってDC熱プラズマ中の温度測定にCARSを適用する研究も報告されるようになってきた^{[75]、[76]}。

CARSのその他への応用に関する過去の研究

CARSの高い変換効率と高分解能分光が可能という特徴から、最初の観測が行われて以来、種々の状態（固体、液体、気体）の試料へのCARSの応用が数多く報告された。またすでに発明されていた波長可変な色素レーザーも使用されるようになり、安定性の高いCWレーザーや強度的に有利なパルスレーザーによっても高分解なCARSスペクトルが得られるようになった^{[77]、[78]}。分子分光学の分野では超音速分子流が用いられることが多く、CARSによる測定も超音速分子流と組み合わせて用いられることが多い。1981年Duncanら^[79]は C_2H_2 のパルス化された超音速分子流を使い、 ν_2 振動のQ枝スペクトルを観測して膨張の性質を調査した。彼らはクラスターの形成により放熱が起こり、それが最低温度（30 K）を制限したと述べている。Huber-WälichliとNibler^[80]も N_2 、 O_2 、 H_2 、 D_2 、 C_2H_2 とそれらの混合気体を超音速流によって膨張冷却させCARS信号を測定している。 N_2 の温度測定に関しては、電子線蛍光法の結果と良い一致が得られたとし、密度測定については通常の等エントロピーを仮定した

方程式による計算と一致したとしている。さらに簡単な緩和モデルを仮定して平衡に至るまでの回転衝突数を N_2 と O_2 について求めている。Barthら^{[81], [82]}も同様な実験を行っており、回転緩和やクラスターの形成などを調べている。また別のグループは、赤外多光子励起により振動励起された SF_6 や OCS 分子などの振動緩和の調査をCARSを用いて行っている^{[83], [84]}。

通常の気体におけるCARSは、入射するレーザーの光子のエネルギーが分子を電子励起させることができないような状態で行われるが、入射光子のエネルギーが電子準位間のエネルギー差に近づいた場合には電子共鳴により強い散乱が起こる。この場合を共鳴CARS^[85]と呼ぶ。液体中からの観測であるが、Kamisukiら^[86]によるn-ヘプタン中のアクリジンからの測定例などがある。

その他のCARSの応用としては、Gustafsonら^[87]によるCARS光のドップラシフトを用いた超音速ジェットの数密度計測や、Bunkinら^[88]によるSn原子の $5p^2\ ^3P_1 \rightarrow 5p^2\ ^3P_2$ の微細構造によるCARS遷移の測定などが報告されている。

本研究の概要

本研究は、CARSによる温度・数密度計測に関する基礎的研究をまとめたものであり、以下にその概要を各章ごとに述べる。

第2章では、光の散乱の基礎的な理論について述べ、ラマン散乱が分子内部の運動と関係していることを示す。また自然ラマン散乱と非線形ラマン散乱の違いを述べ、本研究で用いるCARSの遷移過程について物理的な考察を行う。

第3章では、CARSの理論について古典論に基づき検討を行う。始めにMaxwellの方程式より出発して波動方程式を導く。次にその波動方程式を基にしてCARS光の発展方程式を導く。その結果、CARS光強度がポンプ光強度の2乗とストークス光強度の1乗の積に比例することが示される。また、位相整合の条件についても明らかにされる。次に気体分子を調和振動子と仮定することによりCARS分極の表式を導き、前に求めた結果と比較することによって、CARSの非線形電気感受率を導出する。さらに実際のスペクトル合成に関して、必要となる定数の値やコンボリューション積分の手続きについて検討

する。

第4章では、第3章で求めたCARS感受率にドップラー効果を導入し、フォークト形の感受率を求める。また圧力が低くなった極限におけるドップラー極限近似によるCARS感受率を導出する。そしてフォークト形の感受率が低圧力の極限において、ドップラー極限近似による感受率に漸近することを示し、模擬実験によってドップラー極限近似が適用可能となる上限圧力を求める。

第5章では、第4章までにおいて求めたCARS理論スペクトルを、純窒素のプラズマジェットの温度・数密度計測に適用する。プラズマジェットは直流放電により発生させ、そのジェット中心軸に沿ってマルチプレックスCARSによる測定を行っている。その結果得られた温度分布および数密度分布を示し、測定の際に仮定された設定値の変動による推定誤差などについて考察を行う。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめ総括とする。

第 2 章

CARS の基礎

2. 1 緒言

物質に光があたると、ある光は透過し、またある光は吸収されたり散乱されたりする。光の吸収と散乱は、いずれも光と物質の相互作用によるものである。物質に光が吸収されるということは、光子が 1 つ消滅し、そのエネルギー分だけ物質のエネルギーが高くなることである。一方光の散乱は、光の電場によって物質内に振動する電気双極子（分極）が誘起され、その電気双極子からその振動と同じ周波数を持った光が放射される現象である。本章では、CARS 現象の基礎となるラマン散乱について簡単に述べ、そのあと CARS 光発生 の原理について概略を説明して、後の章の導入とする。

2. 2 レイリー散乱

電気双極子は距離 l だけ隔たった $+q$ と $-q$ の一対の電荷からなり、双極子モーメント $\vec{\mu}$ は $-q$ から $+q$ に向かうベクトルを l とすると、次式で定義される。

$$\vec{\mu} = ql \vec{l} \quad (2-1)$$

双極子モーメントには、永久双極子モーメントと光電場によって生じる誘起双極子モーメントがあるが、ここでは後者についてのみ考察する。

光電場が弱い場合、誘起双極子モーメントは、光電場 \vec{E} に比例すると仮定して良い。

$$\vec{\mu} = \epsilon_0 \alpha \vec{E} \quad (2-2)$$

ここで α は分極率である。ただし、一般に電場の方向と誘起される双極子モーメントの方向とは必ずしも一致しないので α はテンソル量である。また ϵ_0 は

真空の誘電率である。図 2-1 に示すように、光電場 \vec{E} によって電子雲が移動するが、原子核は電子に比較して重いのでほとんど動かない。したがって、負の電荷を持った電子雲の中心と、正の電荷を持った原子核の中心とがずれて、双極子モーメントが誘起される。電子雲の移動量が大いほど大きな双極子モーメントが生じるので、分極率 α は電子雲の変形のしやすさを表していると解釈できる。光電場は非常に速い振動数でその向きを変えており、質量の小さい電子は光電場の变化に追従できるが、質量が重い原子核は追従できない。そのため、誘起された双極子モーメントも光電場と同じ振動数で向きを変えて振動する (図 2-2)。振動する電気双極子からは、その振動の周波数を持った電磁波が放射されるので、この分子から入射光と同じ振動数を持った光が放射されることになる。このように、入射光と同じ振動数の光が放射される現象をレイリー散乱 (Rayleigh scattering) という。

2.3 ラマン散乱

[5], [89]

光の散乱の大部分は上述のレイリー散乱であるが、わずかながら入射光と異なる振動数の光を放射する現象が存在する。この現象をラマン効果あるいはラマン散乱 (Raman scattering) と呼ぶ。これは、レイリー散乱の説明において無視した原子核の運動を考慮することにより、説明することができる。

光電場 \vec{E} が、角振動数 ω_0 で cosine 関数的に変化すると仮定する。

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (2-3)$$

ここで、 \vec{E}_0 は電場の振幅、 t は時間を表す。上式を式 (2-2) に代入すると、

$$\vec{\mu} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (2-4)$$

となり、もしも α が定数であれば、双極子モーメントは入射光電場の周期で振動することがわかる。次に、分極率 α が原子核の振動または回転によって変化する場合は、 α は基準座標 Q を用いて次式のように表すことができる。

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \cdots \quad (2-5)$$

ここで、 α_0 、 $(\partial \alpha / \partial Q)_0$ などの添字 0 は、原子核の平衡位置での値を意味する。ただし基準座標 Q は、振動の場合には原子核間距離の平衡位置からの変位であり、回転の場合にはある基準からの回転角を表すパラメータである。ここでは、原子核の振動についてのみ考える。式 (2-5) において 2 次以上の高次の項を無視するならば、

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (2-6)$$

となる。原子核が平衡位置のまわりで、角振動数 ω_v ($\omega_v \ll \omega_0$) で振動していると仮定すると、 Q は次式で表せる。(ただし、 Q_0 は振動変位の振幅とする。)

$$Q = Q_0 \cos \omega_v t \quad (2-7)$$

上式を式 (2-6) に代入し、その結果を式 (2-4) に代入すると、双極子モーメントは次のように表される。

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \epsilon_0 \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos \omega_v t \right] \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \\ &= \epsilon_0 \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos (\omega_0 - \omega_v) t + \cos (\omega_0 + \omega_v) t] \end{aligned} \quad (2-8)$$

式 (2-8) によれば、誘起される双極子モーメントには入射光と同じ角振動数 (ω_0) で振動する成分 (レイリー散乱) の他に、入射光よりも低い角振動数 ($\omega_0 - \omega_v$) で振動する成分と入射光よりも高い角振動数 ($\omega_0 + \omega_v$) で振動する成分があることがわかる。これらの成分によって放射される散乱光がラマン散乱であり、入射光よりも低い周波数の散乱光はストークス (Stokes) 光、入射光よりも高い周波数の散乱光はアンチストークス (anti-Stokes) 光とそれぞれ呼ばれている。

式 (2-8) から明らかなように、ラマン散乱が起こるためには、

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad (2-9)$$

でなければならない。すなわち、分子が振動変位を起こしたときに、分子の分極率が変化するような振動がある場合にのみラマン散乱が起こり得る。たとえ原子核に振動が起きたとしても、式 (2-9) の条件を満たさなければ、ラマ

ン散乱は起こらない。このような条件を一般に選択律と呼んでいる。図2-3に、分極率の変化を引き起こすような振動がある場合の双極子モーメントの変化の様子をモデル化して示す。この図からわかるように、双極子モーメントに分子振動と同じ周期のうなりが生じるためにラマン散乱が起こるといえる。

ラマン散乱においてはレイリー散乱と異なり、入射光の光子のエネルギーと散乱光の光子のエネルギーとは同じではない。このエネルギー差は分子内部の運動状態、すなわち振動や回転状態の変化として現れる。また、このエネルギー差に相当する角振動数 ω はラマンシフト (Raman shift) と呼ばれ、物質に固有な値である。同一電子状態、同一振動状態における異なる回転状態間の遷移を伴うラマン散乱を回転ラマン散乱という。また、同一電子状態における、異なる振動状態、回転状態間の遷移を伴うラマン散乱を振動回転ラマン散乱という。これらは、いずれも気体でのみ観測される。分子が凝集した液体や固体においては回転運動が束縛されるので、量子化された回転状態が失われる。液体や固体中の分子による、同一電子状態における、異なる振動状態間の遷移を伴うラマン散乱を振動ラマン散乱という。図2-4に、ラマン散乱の遷移過程と他の遷移過程との違いをエネルギー準位(状態)図によって示す。光の吸収や放出過程が実在するエネルギー準位間のみの遷移であるのに対し、散乱過程は仮想エネルギー準位を介した遷移である。

量子力学によれば、回転エネルギー準位についてのラマン選択律は、回転量子数を J とし、始状態(入射光のあたる前; J'')と終状態(散乱が起きた後; J')の回転量子数の差を ΔJ とした場合、次式によって与えられる。

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 2 \quad (2-10)$$

回転ラマン散乱では、ストークスラマン光が $\Delta J = +2$ に相当し、アンチストークス光が $\Delta J = -2$ に相当する。当然のことながら、 $\Delta J = 0$ に相当する回転ラマン散乱は存在しない。他方、振動回転ラマン散乱では、回転準位のほかに振動準位も変化する。振動量子数 v についての選択律は、始状態の振動量子数を v'' 、終状態の振動量子数を v' とすれば、式(2-11)によって与えられる。

$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1 \quad (2-11)$$

式(2-10)と式(2-11)の組み合わせにより、振動回転ラマン散乱は、

$\Delta v = \pm 1$ のそれぞれの遷移について、 $\Delta J = +2, 0, -2$ の3種類のものからなる。一般に、回転量子数の変化量 ΔJ の値により、 $\Delta J = +2$ のものをS枝 (S-branch)、 $\Delta J = 0$ のものをQ枝 (Q-branch)、 $\Delta J = -2$ のものをO枝 (O-branch) と呼んで区別される。強度的には、S枝、O枝は相対的に弱く、Q枝遷移によるラマン散乱が、最も強く観測される。

2. 4 非線形ラマン散乱

2. 4. 1 自然放出と誘導放出

一般に光の放出過程には、自然放出と誘導放出の2つの過程がある。自然放出は、高いエネルギー準位にある分子が低いエネルギー準位へと遷移する時に、入射光が存在しなくても光を放出する現象である。一方誘導放出は、上下2つのエネルギー準位差に共鳴する入射光に刺激されて、入射光と同じ位相で同じ振動数を持った光を放出する現象である。入射光電場 (ω_1) が弱い通常のラマン散乱の大半は、自然放出によるものであり、自発ラマン散乱 (spontaneous Raman scattering) と呼ぶこともある。しかし、ラマン散乱による放射光がある程度の強さになってくると、ある分子のラマン散乱光 (ω_2) が他の分子の誘導放出を引き起こす確率も高くなってくる。この現象は誘導ラマン散乱 (stimulated Raman scattering) と呼ばれ、その概念図を図2-5に示す。

2. 4. 2 コヒーレントラマン分光

式(2-2)で示したように、通常のラマン散乱は入射光電場に比例した双極子モーメントによって生じる。ところが入射光電場が強くなってくると、光電場 \vec{E} の高次の項、すなわち \vec{E}^2 や \vec{E}^3 に比例する分極が生じる現象が起こる。つまり、その場合の双極子モーメントは式(2-12)のようになる。

$$\vec{\mu} = \epsilon_0 \alpha^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \alpha^{(2)} \vec{E}^2 + \epsilon_0 \alpha^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (2-12)$$

ここで、 $\alpha^{(1)}$ 、 $\alpha^{(2)}$ 、 $\alpha^{(3)}$ 、…は、それぞれ1次、2次、3次、…の分極率を示す。このような非線形光学現象のうち、ラマン散乱と本質的に同一の機構によるものを総称して、非線形ラマン (non-linear Raman) 散乱と呼ぶ。これ

に対して、通常のラマン散乱は、線形ラマン (linear Raman) 散乱と呼ばれることもある。

本研究で用いた CARS も非線形ラマン散乱の一種である。ただし、これまで述べてきたラマン散乱が、入射レーザー光のコヒーレント性を特に利用したものではないのに対して、CARS はレーザー光のコヒーレント性と誘導ラマン効果を利用した分光法である。CARS では普通 2 つの入射レーザー光が用いられ、それらの角振動数をそれぞれ ω_1 、 ω_2 ($\omega_1 > \omega_2$) とすると、 $\omega_1 - \omega_2 = \omega_v$ (ω_v は、分子の固有角振動数) の関係を満たすとき大きな出力信号が得られる。この時、 ω_1 、 ω_2 はラマン共鳴 (Raman resonance) の条件を満たしているといわれる。CARS と同様に、2 つのレーザー光を使用しラマン共鳴状態を検出する分光法として、誘導ラマン利得分光法 (SRGS)、逆ラマン分光法 (IRS)、コヒーレントストークスラマン分光法 (CSRS) などがある。これらはいずれも光と物質のコヒーレントな相互作用によるものであり、コヒーレントラマン分光法と総称されている。またこれらコヒーレントラマン分光は、光の自然放出を観測するのか誘導放出を観測するのかの違いはあっても、本質的に通常のラマン散乱と同一の機構によるものであるから、その選択律も完全に一致する。

2.5 CARS 光発生の変移過程

ここでは、CARS 光発生の変移過程について、Q 枝振動 CARS を例にとって簡単に説明する。CARS 光を発生させるには、通常ポンプ光と呼ばれる角振動数 ω_1 のレーザー光とストークス光と呼ばれる角振動数 ω_2 のレーザー光を、重ねて媒質中に入射する。ただし $\omega_1 > \omega_2$ であるとする。この時、媒質中に $\omega_1 - \omega_2$ の角振動数で振動するラマン活性 ($(\partial \alpha / \partial Q)_0 \neq 0$) な分子振動が励起されるが、もし ω_1 と ω_2 の光がある一定の位相関係を満たしていると、励起された分子振動による分極も光路に沿って位相をそろえて振動するようになる。この分極と入射光 ω_1 とが相互作用して新しい分極が生じ、この分極からコヒーレントな光がある一定の方向にレーザー様の光束として放射される。そのうちの一つの光束が CARS 光であり、 $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ の角振動数を持つ。CARS 光は、 $\omega_1 - \omega_2$ が媒質の固有角振動数 $\omega_{v,j}$ に等しくなるとき (ラマン共鳴) きわ

めて強い放射光を発する。したがって、 $\omega_1 - \omega_2$ の値を変化させ、その時得られるCARS光の強度をモニターすることによって、媒質分子の固有角振動数、すなわち内部エネルギー状態を知ることができる。本研究の測定対象は気体状態の窒素分子であり、Q枝($\Delta J = 0$)振動CARSによる測定を行う。この場合における固有角振動数 $\omega_{v,J}$ は、下準位(v, J)と上準位($v+1, J$)とのエネルギー差に相当するものであり、振動量子数 v と回転量子数 J をパラメータとして表される。このQ枝振動CARSの遷移過程をエネルギー準位図で示すと図2-6のようになる。この図によれば、下準位(v, J)にある分子が ω_1 の光子を吸収して仮想準位(virtual state)に励起されるが、そこには実在するエネルギー準位がないため、 ω_2 の光子を放出して実在する振動励起状態($v+1, J$)に遷移する。この過程は ω_1 の光によるストークスラマン散乱と同じであり、この遷移を共鳴的に起こすために、 ω_2 のレーザ光を入射して誘導ラマン効果を利用している。振動励起状態の分子は再び ω_1 の光子を吸収して仮想準位を経た後、元の下準位に遷移する。この過程は ω_1 の光によるアンチストークスラマン散乱と同じであり、この過程において入射光よりも角振動数の高いCARS光 ω_3 が放出される。図2-6より明らかなように、CARS光 ω_3 は、ポンプ光 ω_1 よりも固有角振動数 $\omega_{v,J}$ 分だけエネルギーが大きい。このように、CARS過程はストークスラマン過程(図2-4(d))とアンチストークスラマン過程(図2-4(e))が同時に起きている過程であり、各遷移の間で時間的なズレは存在しない。

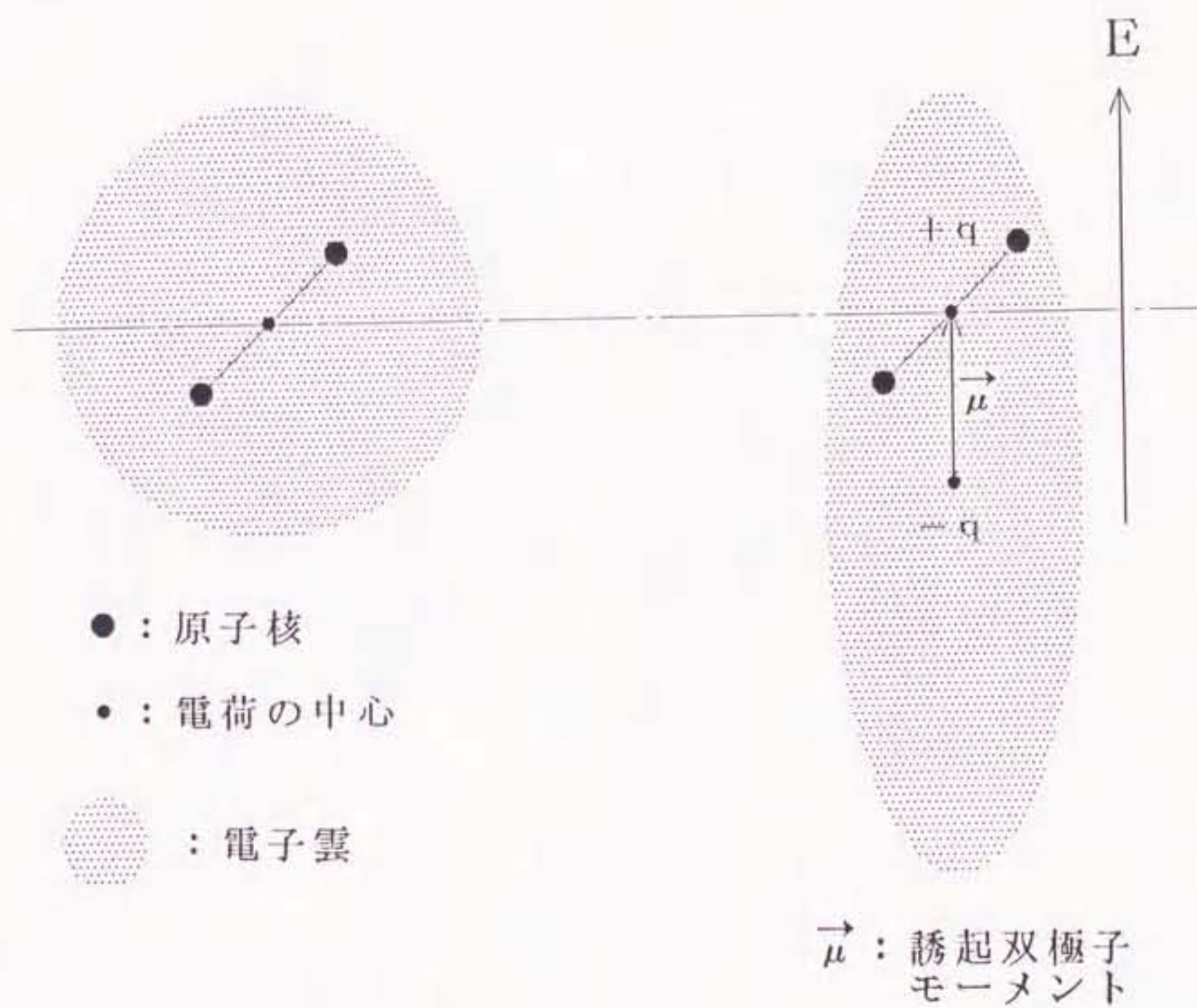


図 2 - 1 誘起双極子モーメント (2 原子分子のモデル)

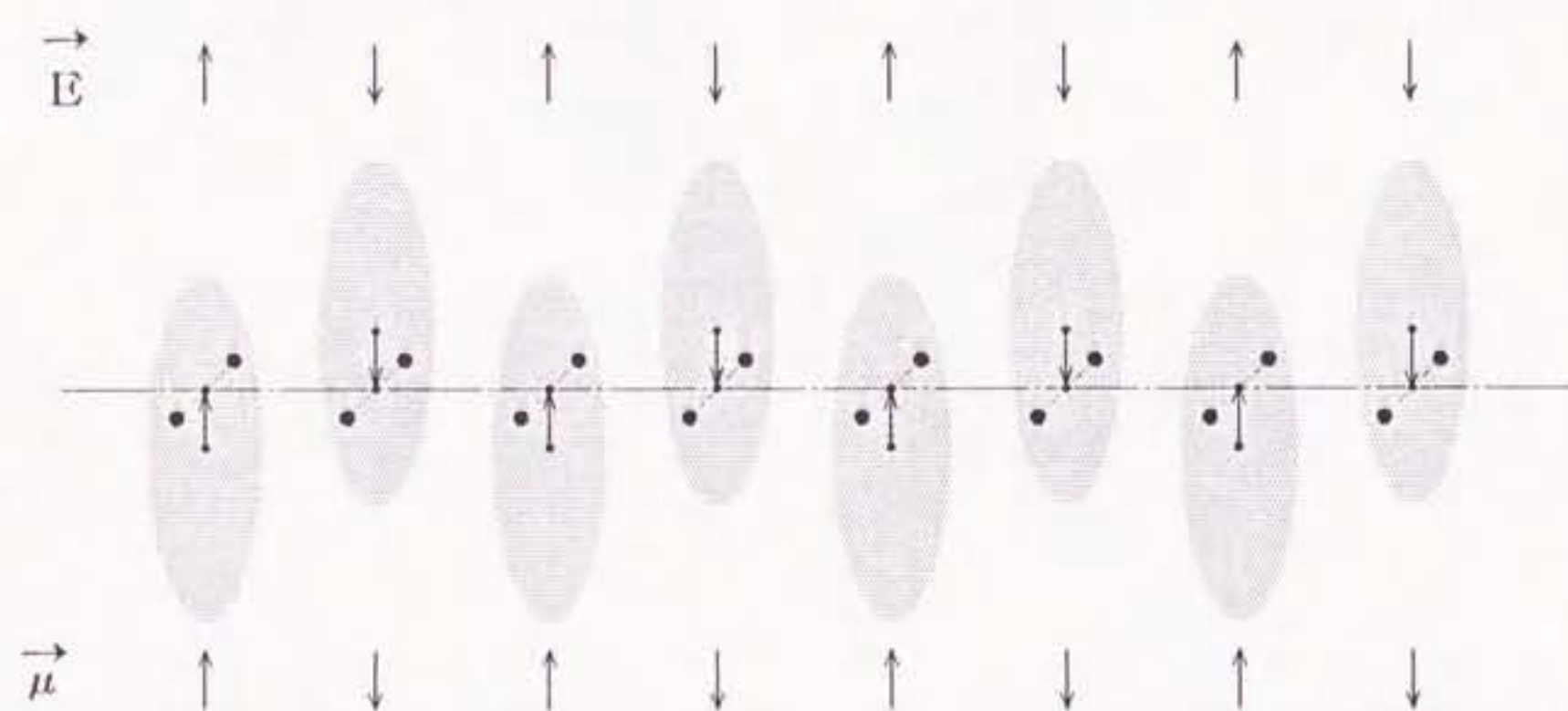
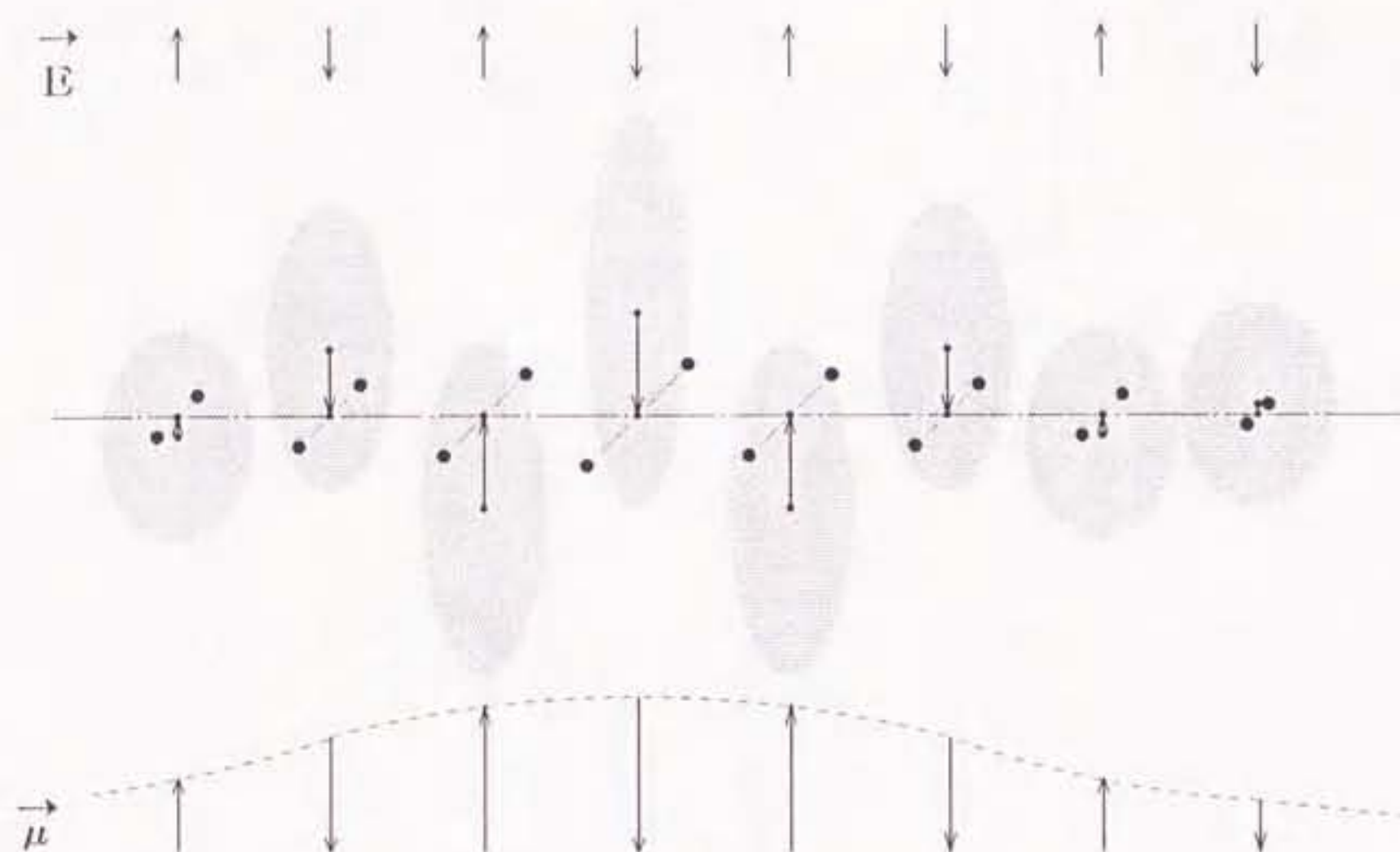
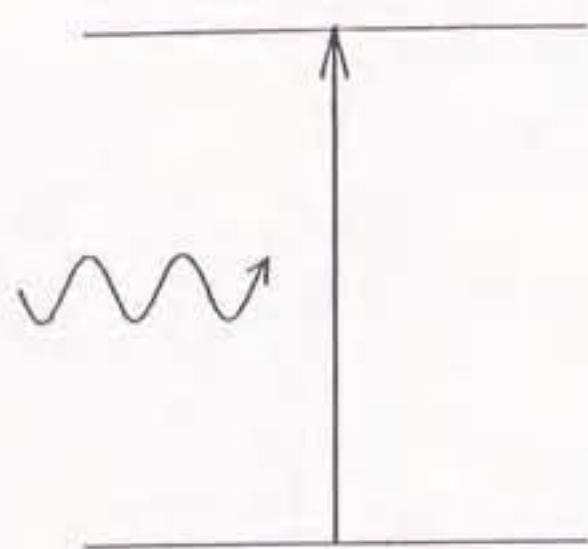


図 2 - 2 レイリー散乱

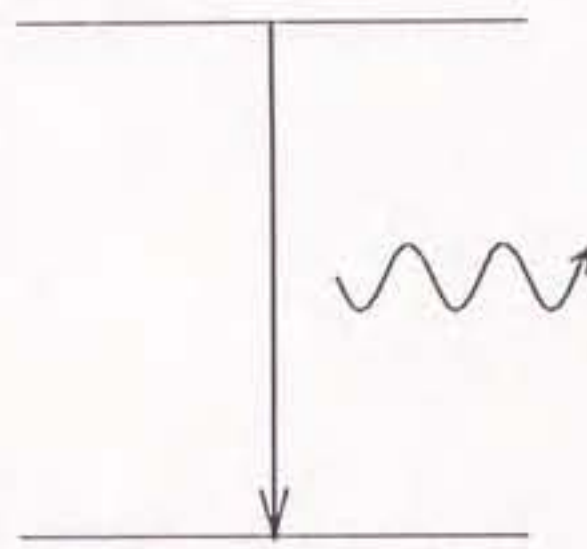


Q	$Q=0$			$Q=Q_0$			$Q=0$	
$\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$	+	+	+	0	-	-	-	-
	$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$						$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$	

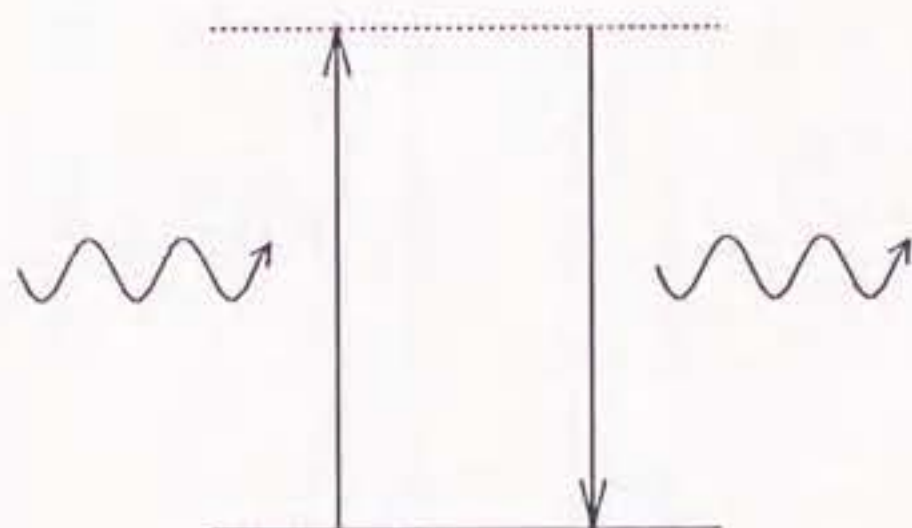
図 2-3 ラマン散乱



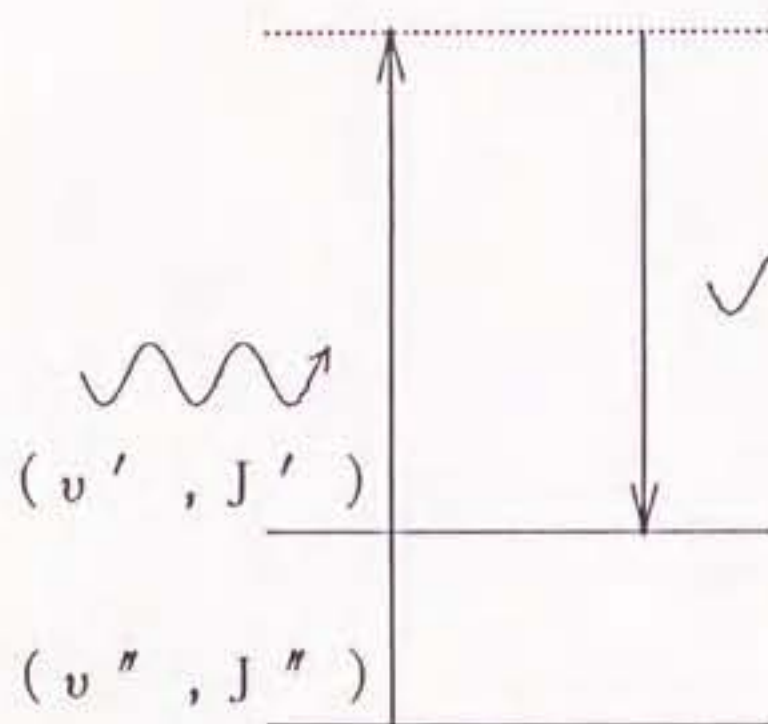
(a) 吸収



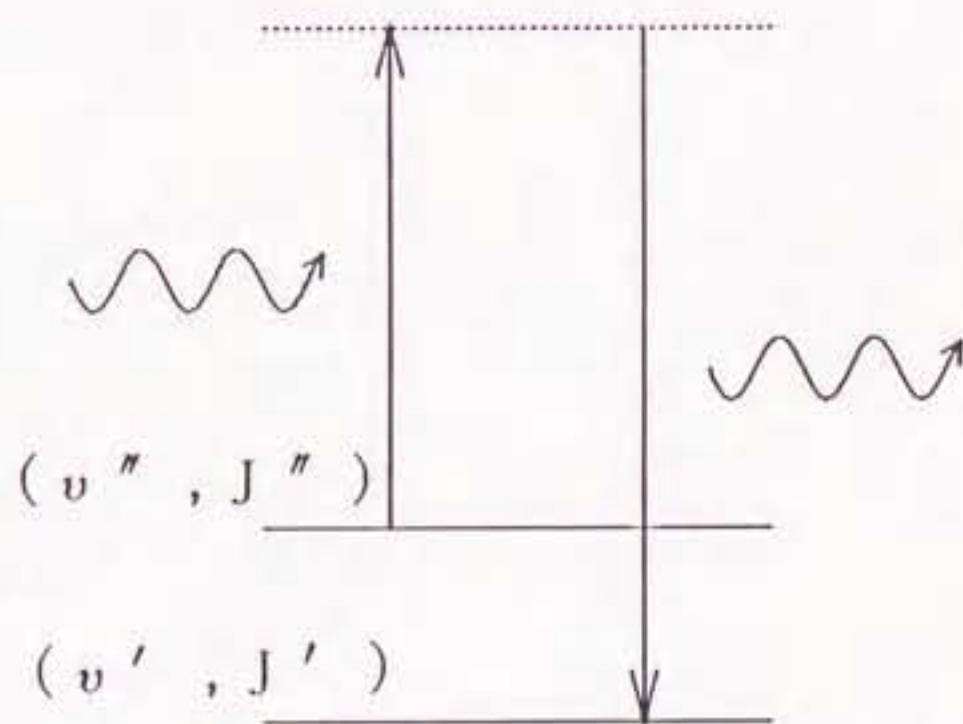
(b) 放出



(c) レイリー散乱



(d) ストークス
ラマン散乱



(e) アンチストークス
ラマン散乱

—— : 実在エネルギー準位
 ----- : 仮想エネルギー準位

図 2-4 光と物質の相互作用による種々の遷移過程

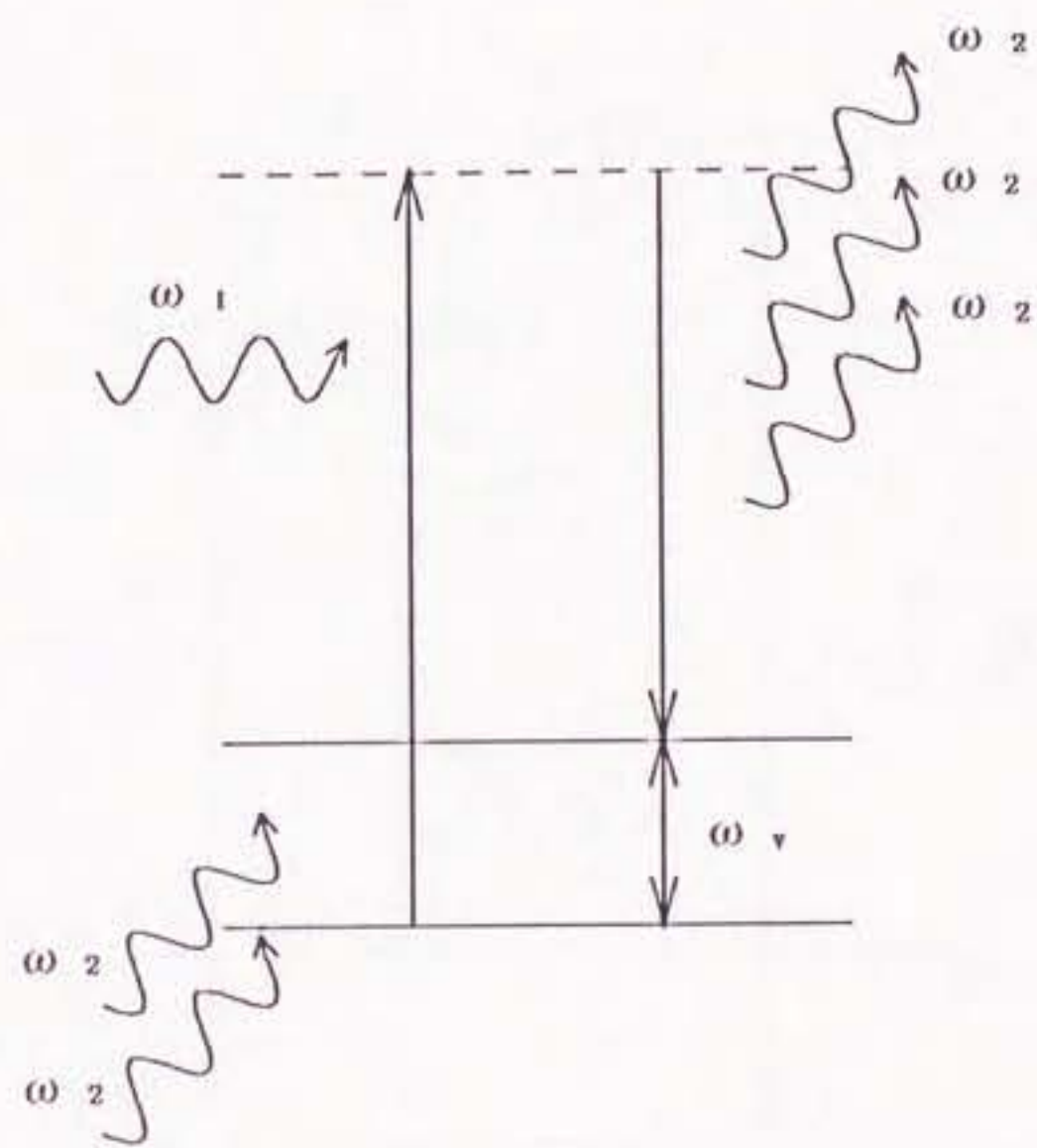


図 2-5 誘導ラマン効果

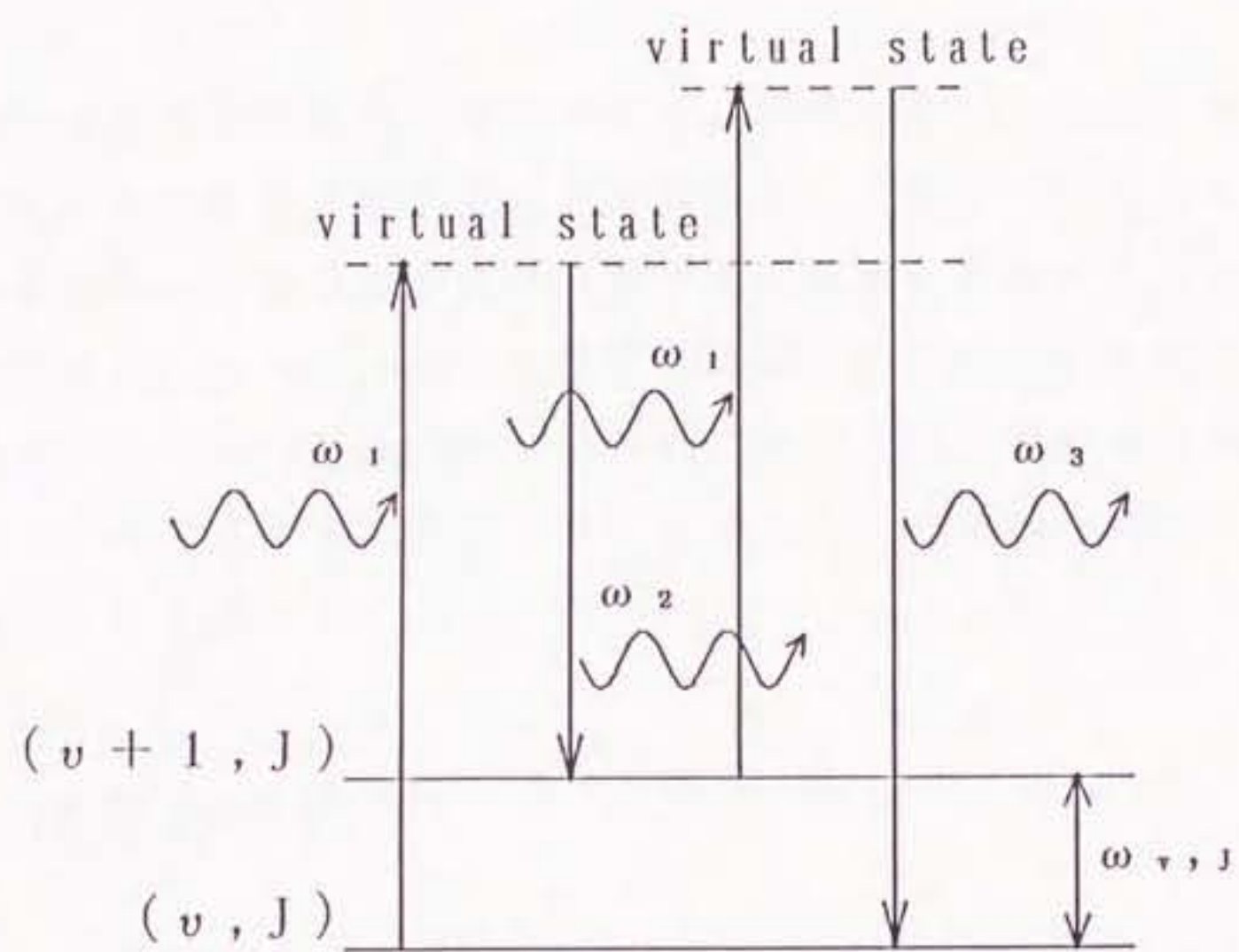


図 2 - 6 Q 枝振動 C A R S の遷移過程

第 3 章

CARS の理論^[90]

3. 1 緒言

CARS による温度計測は、基本的には、実験によって観測されるスペクトルと理論的に計算されたスペクトルとを比較することによって行われる。CARS の理論を厳密に求めるためには、量子論的取扱いが要求されるが、それは非常に複雑である。しかし、通常の温度計測のためには、古典論的に導出される結果を用いれば十分である。そこで本章においては、窒素の Q 枝振動 CARS スペクトルの計算式を求めることを目的として、古典的な理論に基づいた CARS 理論について述べる。

3. 2 波動方程式

光も電磁波の一種であるので、Maxwell の方程式により記述される。ここでは、まず最初に波動方程式を導き、後で述べる CARS の古典的取扱いの準備を行う。

Maxwell の方程式は、以下により与えられる。

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (3-1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3-2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3-3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3-4)$$

ただし、 $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ である。

ここで、 \vec{D} は電束密度ベクトル、 \vec{E} は電場ベクトル、 \vec{B} は磁束密度ベクトル、 \vec{H} は磁場ベクトル、 \vec{J} は伝導電流密度ベクトル、そして ρ は電荷密度を表す。このほかに、電場と電束密度、磁場と磁束密度の関係を表す以下の式がある。

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (3-5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu \vec{H} \quad (3-6)$$

ここで、 ϵ は誘電率、 μ は透磁率であり、添字0は真空中での値であることを示す。また、 \vec{P} は分極、 \vec{M} は磁化を表す。分極 \vec{P} は第2章で述べた1個の分子における双極子モーメント $\vec{\mu}$ と次の関係がある。体積 V の媒質を考え、その単位体積当たりの双極子モーメントの数を n 個とする。このとき全双極子モーメント $\vec{\mu}_{total}$ は $\vec{\mu}$ のベクトル和で求められ、次式となる。

$$\vec{\mu}_{total} = \sum_{i=1}^{nV} \vec{\mu}_i \quad (3-7)$$

そこで、局所的な分極 \vec{P} を単位体積当たりの双極子モーメントから定義すると、 \vec{P} は次式で表される。

$$\vec{P} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{nV} \vec{\mu}_i \quad (3-8)$$

\vec{P} は、本質的に原子や分子内のある点において明確に定義されなくても、これを典型的な連続場として扱うものとする。

さて、 $\rho = 0$ 、 $\vec{J} = 0$ と仮定できる一様媒質中における光の伝搬を考えることにすると、Maxwellの方程式は次式になる。

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3-9)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (3-10)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (3-11)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3-12)$$

式 (3-11) に左から curl ($\nabla \times$; 回転演算子) を施し、次のベクトル恒等式

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad (3-13)$$

を用いると、次式となる。

$$\nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}) \quad (3-14)$$

ところで、式 (3-12) より、

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3-15)$$

であるから、上式に式 (3-5) を代入すると、

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (3-16)$$

となり、これを式 (3-14) に代入すると、

$$\nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (3-17)$$

が得られる。ここで、多くの気体媒質では $\mu \simeq \mu_0$ であること、式 (3-9) より $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ であること、さらに真空中の光速 c は $c^2 = 1 / \mu_0 \epsilon_0$ で与えられることを用いれば、式 (3-17) は次式で表される。

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (3-18)$$

これが波動方程式であり、媒質中に誘起される分極と電場の関係を表している。

3. 3 光電場の成長方程式

3. 3. 1 非線形分極を含んだ波動方程式

前節で波動方程式を導き、電場 \vec{E} と誘起される分極 \vec{P} の関係を求めた。ここでは、その波動方程式を出発点として、光電場の空間発展方程式（成長方程式）を導き、CARS光強度を表す式を求める。

分極 \vec{P} は、一般的には線形項と非線形項からなる。そこで、線形分極を $\vec{P}^{(1)}$ 、2次の非線形分極を $\vec{P}^{(2)}$ 、…などにとすると、

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \cdots + \vec{P}^{(n)} + \cdots \\ &= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(nl)}\end{aligned}\quad (3-19)$$

のように表される。ただし、 $\vec{P}^{(nl)}$ は非線形項全体を表す。式(3-19)を式(3-18)に代入すると、次の式が得られる。

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(1)}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(nl)}}{\partial t^2} \quad (3-20)$$

これが、非線形媒質中での波動方程式である。

さて、媒質中で相互作用している電場の解を、次式のように仮定する。

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{j=-m}^m \vec{E}(\vec{r}, \omega_j) \exp(-i\omega_j t) \quad (3-21)$$

ここで、 $\omega_{-j} = -\omega_j$ であり、電場 \vec{E} が実数であることから、フーリエ振幅には次の関係がある。

$$\vec{E}^*(\vec{r}, \omega_j) = \vec{E}(\vec{r}, \omega_{-j}) \quad (3-22)$$

したがって、式(3-21)は次のようにも書ける。

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \left[\vec{E}(\vec{r}, \omega_j) \exp(-i\omega_j t) + c.c. \right] \quad (3-23)$$

ただし、c.c. は複素共役 (complex conjugate) を表す。

フーリエ振幅の位相の場所依存性を

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega_j) = \vec{E}(\omega_j) \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}) \quad (3-24)$$

のように仮定すると、式(3-23)は次式となる。

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \left[\vec{E}(\omega_j) \exp\{i(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j t)\} + c.c. \right] \quad (3-25)$$

式(3-24)において、フーリエ振幅の位相の場所依存性を仮定したが、 $\vec{E}(\omega_j)$ の大きさも厳密には場所の関数である。しかし、煩わしさをなくするため、ここではその場所依存性を明示しない。また、ここで \vec{k}_j を導入したが、これはj番目の光電場の伝搬ベクトルであり、その向きは伝搬方向を示し、その大きさ k_j は次式で与えられる。

$$k_j = |\vec{k}_j| = \frac{\omega_j}{v_j} = \frac{n_j}{c} \omega_j = \omega_j n_j \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \quad (3-26)$$

ただし、 v_j は位相速度、 n_j は屈折率である。一般に屈折率は、光の周波数に依存($n_j = n(\omega_j)$)し、 ω_j の光の吸収が無視できる場合は $\mu_j \simeq \mu_0$ となつて、次の近似が成り立つ。

$$n_j = \sqrt{\frac{\epsilon_j \mu_j}{\epsilon_0 \mu_0}} \simeq \sqrt{\frac{\epsilon_j}{\epsilon_0}} \quad (3-27)$$

つぎに、式(3-25)の電場に対応して、線形分極 $\vec{P}^{(1)}$ を次式で与える。

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \left[\epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega_j) \vec{E}(\omega_j) \exp\{i(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j t)\} + c.c. \right] \quad (3-28)$$

ここで、 $\chi^{(1)}(\omega_j)$ は1次の電気感受率(electric susceptibility)であり、微視的な分極率 α に対応する量で、一般に複素数である。一方非線形分極は、 $\vec{P}^{(2)}$ 、 $\vec{P}^{(3)}$ などからなるが、これらを $\vec{P}^{(n)}$ で表すと次式となる。

$$\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \left[\vec{P}^{(n)}(\omega_j) \exp\{i(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j t)\} + c.c. \right] \quad (3-29)$$

($n = 2, 3, \dots$)

式 (3-29) において、 \vec{k}_j は複数の伝搬ベクトルの和として表されるので、ダッシュを付して区別してある。

式 (3-25), (3-28), (3-29) を、波動方程式 (3-20) に代入すると、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \nabla^2 \sum_{j=1}^m \left[\vec{E}(\omega_j) \exp \left\{ i \left(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j t \right) \right\} + c.c. \right] \\ & - \frac{1}{c^2} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \left[-\omega_j^2 \vec{E}(\omega_j) \exp \left\{ i \left(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j t \right) \right\} + c.c. \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \left[\mu_0 \epsilon_0 \omega_j^2 \chi^{(1)}(\omega_j) \vec{E}(\omega_j) \exp \left\{ i \left(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j t \right) \right\} + c.c. \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{n=2}^m \left[\mu_0 \omega_j^2 \vec{P}^{(n)}(\omega_j) \exp \left\{ i \left(\vec{k}_j' \cdot \vec{r} - \omega_j t \right) \right\} + c.c. \right] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^m \left[\left[\nabla^2 \vec{E}(\omega_j) \exp \left(i \vec{k}_j \cdot \vec{r} \right) + \frac{\omega_j^2}{c^2} \vec{E}(\omega_j) \exp \left(i \vec{k}_j \cdot \vec{r} \right) \right. \right. \\ & + \frac{\omega_j^2}{c^2} \chi^{(1)}(\omega_j) \vec{E}(\omega_j) \exp \left(i \vec{k}_j \cdot \vec{r} \right) \\ & \left. \left. + \mu_0 \omega_j^2 \sum_{n=2}^m \left\{ \vec{P}^{(n)}(\omega_j) \exp \left(i \vec{k}_j' \cdot \vec{r} \right) \right\} \right] \exp(-i \omega_j t) + c.c. \right] = 0 \end{aligned} \quad (3-30)$$

となる。 $\exp(-i \omega_j t)$ の線形独立性から、上式の内側の [] 内がゼロとなる時のみ、すなわち

$$\begin{aligned} & \nabla^2 \vec{E}(\omega_j) \exp \left(i \vec{k}_j \cdot \vec{r} \right) + \frac{\omega_j^2}{c^2} \left(1 + \chi^{(1)}(\omega_j) \right) \vec{E}(\omega_j) \exp \left(i \vec{k}_j \cdot \vec{r} \right) \\ & + \mu_0 \omega_j^2 \sum_{n=2}^m \left\{ \vec{P}^{(n)}(\omega_j) \exp \left(i \vec{k}_j' \cdot \vec{r} \right) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3-31)$$

の時のみ、式 (3-30) は恒等的に成立する。

分極の高次の項が1次の項に比べて小さいときは、

$$\vec{P}(\omega_j) \simeq \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega_j) \vec{E}(\omega_j) \quad (3-32)$$

とおけて、この式と式(3-5)から、次の関係が近似的に成り立つ。

$$\epsilon_j = \epsilon(\omega_j) = \epsilon_0 \left(1 + \chi^{(1)}(\omega_j) \right) \quad (3-33)$$

この関係式を用いると、式(3-31)は次式となる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E}(\omega_j) \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}) + \frac{\omega_j^2}{c^2} \frac{\epsilon(\omega_j)}{\epsilon_0} \vec{E}(\omega_j) \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}) \\ + \mu_0 \omega_j^2 \sum_{n=2} \left\{ \vec{P}^{(n)}(\omega_j) \exp(i\vec{k}_j' \cdot \vec{r}) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3-34)$$

ところで、式(3-29)において導入された非線形分極は、非線形感受率 $\chi^{(n)}$ を用いて次式により表される^[9]。

$$\begin{aligned} \left(\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) \right)_\gamma^{\omega_j} = \frac{\epsilon_0}{2^n} \sum_{\alpha_1} \sum_{\alpha_2} \cdots \sum_{\alpha_n} [D(\omega_j = \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n) \\ \times \chi_{\gamma\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_n) \\ \times E_{\alpha_1}(\omega_1) E_{\alpha_2}(\omega_2) \cdots E_{\alpha_n}(\omega_n) \exp \left\{ i \left(\vec{k}_j' \cdot \vec{r} - \omega_j t \right) \right\} + c.c.] \end{aligned} \quad (3-35)$$

ここで、

$$\vec{k}_j' = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \cdots + \vec{k}_n \quad (3-36)$$

$$\omega_j = \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n \quad (3-37)$$

である。式(3-35)では、 n 次の非線形分極のうち j 番目の角振動数に対応する成分のみを示してある。また、 γ は分極の偏光方向 (x, y, z)、 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n$ は電場の偏光方向を示すものである。なお、式(3-35)中の総和記号 $\sum_{\alpha_1} \cdots$ は、偏光方向 (x, y, z) についての和を示す。

なお、式 (3-35) に現れている $D(\omega_j = \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n)$ は、縮退因子と呼ばれ、次の規則で与えられる。

$$D(\omega_j = \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n) = \begin{cases} 1 & (\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_n \text{ の場合}) \\ n! & (\text{すべての } \omega_i \text{ が異なる場合}) \\ \frac{n!}{n_1! n_2! \cdots n_p!} & (\omega_i \text{ が } p \text{ 種の異なる値をとり、} \\ & \text{そのうち 1 つのものが } n_1 \text{ 個、} \\ & \text{他のものが } n_2 \text{ 個、} \cdots, p \text{ 番目} \\ & \text{のものが } n_p \text{ 個である場合}) \end{cases}$$

(3-38)

ただし、正と負の角振動数 ($\pm \omega_i$) は、別の角振動数であるとみなす。
さて、式 (3-29) と (3-35) を比較すると、 n 次の分極のフーリエ振幅は次式となる。

$$\begin{aligned} \left(\vec{P}^{(n)}(\omega_j) \right)_\gamma &= \frac{\epsilon_0}{2^{n-1}} \sum_{\alpha_1} \sum_{\alpha_2} \cdots \sum_{\alpha_n} D(\omega_j = \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n) \\ &\quad \times \chi_{\gamma\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n}^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_n) E_{\alpha_1}(\omega_1) E_{\alpha_2}(\omega_2) \cdots E_{\alpha_n}(\omega_n) \end{aligned}$$

(3-39)

一般に、反転対称性を持つ媒質においては、その対称性によって分極の偶数次の項はゼロとなる。本研究において測定の対象としている窒素も、反転対称性を有している。さらに、5 次以上の高次の項は非常に小さくなるので、非線形分極として重要となるのは 3 次の項のみとなる。このとき、式 (3-34) は次式で表される。

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E}(\omega_j) \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}) + \frac{\omega_j^2}{c^2} \frac{\epsilon(\omega_j)}{\epsilon_0} \vec{E}(\omega_j) \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}) \\ + \mu_0 \omega_j^2 \vec{P}^{(3)}(\omega_j) \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}) = 0 \end{aligned}$$

(3-40)

3. 3. 2 CARS 光電場の成長方程式

本研究の CARS の場合には、ポンプ光 ω_1 とストークス光 ω_2 を入射し、誘導ラマン効果を利用する。そして 2 つの ω_1 の光子が吸収され、ストークス光 ω_2 と CARS 光 ω_3 の 2 つ光子が放出される現象を観測する。この場合、図 2-6 からわかるように、角振動数には次の関係が成り立っている。

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_1 - \omega_2 \quad (3-41)$$

したがって、縮退因子は、

$$D(\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2) = \frac{3!}{2!1!} = 3 \quad (3-42)$$

と計算され、3 次の分極は式 (3-39) より、次式となる。

$$\begin{aligned} \left(\vec{P}^{(3)}(\omega_3) \right)_\gamma &= \frac{3}{4} \epsilon_0 \sum_{\alpha_1} \sum_{\alpha_2} \sum_{\alpha_3} \chi_{\gamma\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) \\ &\quad \times E_{\alpha_1}(\omega_1) E_{\alpha_2}(\omega_1) E_{\alpha_3}(-\omega_2) \end{aligned} \quad (3-43)$$

ここで、簡単のため、ポンプ光電場、ストークス光電場、および CARS 光分極の全てが同一の方向にのみ偏光していると仮定し、その方向を x 方向とする。このとき、上式は簡単になり、

$$\left(\vec{P}^{(3)}(\omega_3) \right)_x = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_x^2(\omega_1) E_x^*(\omega_2) \quad (3-44)$$

となる。ただし、ここで式 (3-22) の関係を用いた。それ故、3 次の分極の伝搬ベクトルは次式となる。

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \quad (3-45)$$

つぎに平面波近似 (plane wave approximation) を用い、CARS 光の伝搬方向を z 方向とすれば、

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{\partial E_x}{\partial y} = 0 \quad (3-46)$$

であるので、式 (3-44) を式 (3-40) に代入して計算すると、式 (3-47) の結果が得られる。

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left\{ E_x(\omega_3) \exp(i\vec{k}_3 \cdot \vec{z}) \right\} + \frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{\epsilon(\omega_3)}{\epsilon_0} E_x(\omega_3) \exp(i\vec{k}_3 \cdot \vec{z}) \\
 &= -\mu_0 \omega_3^2 \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_x^2(\omega_1) E_x^*(\omega_2) \exp \left\{ i(\vec{k}_1 + \vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{z} \right\} \\
 & \quad \frac{\partial^2 E_x(\omega_3)}{\partial z^2} + 2ik_3 \frac{\partial E_x(\omega_3)}{\partial z} + \left(\frac{\omega_3^2}{c^2} \frac{\epsilon(\omega_3)}{\epsilon_0} - k_3^2 \right) E_x(\omega_3) \\
 &= -\frac{3}{4} \mu_0 \epsilon_0 \omega_3^2 \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_x^2(\omega_1) E_x^*(\omega_2) \exp \left\{ i(\vec{k}_3' - \vec{k}_3) \cdot \vec{z} \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3-47}$$

ここで、前述したように、 $E_x(\omega_i)$ が位置の関数であることに注意する。特に CARS 光電場 $E_x(\omega_3)$ は入射光電場成分に含まれていないから、これは媒質中においてはじめて発生する周波数成分である。一方ポンプ光電場 $E_x(\omega_1)$ は、CARS 遷移過程において吸収される成分であるから、媒質中を進むにつれて減少し、ストークス光電場 $E_x^*(\omega_2)$ は誘導放出により増加する。ただし強度的には、ポンプ光もストークス光も CARS 光に比べて非常に強いのでほとんど変化はなく、ここでの計算では位置に関係なく一定とみなしてもよい。この状況を図 3-1 に示す。

ところで、式 (3-26), (3-27) より、

$$k_3 = \frac{n_3}{c} \omega_3, \quad n_3 \simeq \sqrt{\frac{\epsilon(\omega_3)}{\epsilon_0}}
 \tag{3-48}$$

であるから、式 (3-47) の左辺第 3 項は、近似的にゼロとおける。さらに、 $E_x(\omega_3)$ の変化がゆるやかで、

$$\frac{\partial^2 E_x(\omega_3)}{\partial z^2} \ll k_3 \frac{\partial E_x(\omega_3)}{\partial z}
 \tag{3-49}$$

を満足すると仮定する。この近似はゆっくり変化する包絡線近似 (slowly varying envelop approximation) といわれ、光の周波数においてはきわめて良い近似である。この近似を用い、添字 x を省略して書くと、式 (3-47) は次式となる。

$$2ik_3 \frac{\partial E(\omega_3)}{\partial z} = -\frac{3}{4} \frac{\omega_3^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(i\Delta \vec{k} \cdot \vec{z}) \quad (3-50)$$

ただし、
$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_3' - \vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3 \quad (3-51)$$

式 (3-50) が、CARS 光電場の空間発展を表す式であり、成長方程式と呼ばれる。

さて、 $z=0$ において $E(\omega_3)=0$ と仮定して、式 (3-50) を $z=0$ から、 $z=l$ まで積分する。

$$\int_0^l \frac{\partial E(\omega_3)}{\partial z} dz = i \frac{3}{8} \int_0^l \frac{\omega_3^2}{k_3 c^2} \chi^{(3)} E^2(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp(i\Delta k z) dz \quad (3-52)$$

ここで、ポンプ光とストークス光が場所に依らず一定強度であるとする、

$$\begin{aligned} E(\omega_3)_{(z=l)} &= i \frac{3}{8} \frac{\omega_3}{n_3 c} \chi^{(3)} E^2(\omega_1) E^*(\omega_2) \int_0^l \exp(i\Delta k z) dz \\ &= \frac{3}{8} \frac{\omega_3}{n_3 c} \chi^{(3)} E^2(\omega_1) E^*(\omega_2) \frac{\exp(i\Delta k l) - 1}{\Delta k} \end{aligned} \quad (3-53)$$

のように計算される。ところで、時間平均強度 $I(\omega_i)$ と電場振幅 $E(\omega_i)$ には、

$$I(\omega_j) = \frac{n_j c \epsilon_0}{2} |E(\omega_j)|^2 \quad (3-54)$$

の関係があるので、式 (3-53) を上式に代入すると次式となる。

$$I(\omega_3) = \frac{9}{128} \frac{\epsilon_0 \omega_3^2}{n_3 c} |\chi^{(3)}|^2 |E^2(\omega_1)|^2 |E^*(\omega_2)|^2 l^2 \left| \frac{\exp(i\Delta k l) - 1}{\Delta k l} \right|^2 \quad (3-55)$$

さらに、ポンプ光強度を $I(\omega_1)$ 、ストークス光強度を $I(\omega_2)$ とすれば、CARS 光強度 $I(\omega_3)$ は次式となる。

$$I(\omega_3) = \frac{9}{16} \frac{\omega_3^2}{n_1^2 n_2 n_3 c^4 \epsilon_0^2} \left| \chi^{(3)} \right|^2 I^2(\omega_1) I(\omega_2) l^2 \left\{ \frac{\sin\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)} \right\}^2 \quad (3-56)$$

この式より、電場の相互作用長 l が長いほど、強い CARS 光が得られることがわかる。また、 Δk がゼロでない場合、CARS 光強度は振動することになるので、 Δk ができるだけ小さくなることが望ましい。この Δk をゼロにすることを位相整合条件といい、強度の強い CARS 光を得る上で重要である。そして式 (3-56) から、CARS 光強度が、ポンプ光の 2 乗とストークス光の 1 乗の積に比例することがわかる。

3.4 CARS 感受率

CARS 光強度が式 (3-56) によって与えられることがわかったが、この式の中には非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が含まれている。電気感受率 χ は媒質の性質を表す巨視的な分極率であり、CARS 光の周波数依存性は χ の 3 次の成分、すなわち $\chi^{(3)}$ によって示される。この $\chi^{(3)}$ を厳密に求めるには量子力学的取扱いが要求されるが、それは非常に複雑である。そこでこの節では、分子内の原子核の運動を古典論的に考察することにより、非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を導く。すなわち、ラマン活性な媒質をモデル化して、各々の分子が調和振動子として振る舞うものと仮定する (図 3-2 参照)。

m を原子核の質量、 $Q(z, t)$ を原子核間距離の変位を表す基準座標とすると、次式が仮定できる。

$$m \frac{d^2 Q(z, t)}{dt^2} = F(z, t) - m\omega_{v,J}^2 Q(z, t) - m\Gamma_{v,J} \frac{dQ(z, t)}{dt} \quad (3-57)$$

ここで、

$F(z, t)$: 電場による駆動力

$\omega_{v,J}$: 分子の固有角振動数であり、振動、回転状態により異なる値を持つことを明示するため、振動量子数 v と、回転量子数 J を添字に付して示す。

$\Gamma_{v,J}$: 分子振動の減衰率に相当するものであり、励起振動状態の寿命 (持続時間) を表す。この振動の減衰は、他の分子の衝突などによって生じる。

ただし、基準座標 $Q(z, t)$ は、CARS 光伝搬方向の座標 z の位置での値を意味する。また、ここでの議論は電場と分子振動の方向が一致していると仮定し、ベクトル表示はとらない。以上の仮定のもとに式 (3-57) の右辺をみると、第 1 項が分子振動の駆動力、第 2 項が復元力、第 3 項が減衰力を表していることになる。

さて、駆動力 $F(z, t)$ は、静電エネルギー密度を考慮することにより導くことができる。一般に、静電エネルギー密度は次式で与えられる。

$$u = \frac{1}{2} \epsilon E^2 \quad (3-58)$$

微視的な分極率 α と巨視的な感受率 χ の間には、媒質の数密度を N とすれば、

$$\chi = N\alpha \quad (3-59)$$

の関係があり、この関係と式 (2-6) による α の展開式を用いると、式 (3-33) から誘電率は次式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_0 (1 + \chi) \\ &= \epsilon_0 (1 + N\alpha) \\ &= \epsilon_0 \left[1 + N \left\{ \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \right\} \right] \end{aligned} \quad (3-60)$$

単位体積当たりの力は $\partial u / \partial Q$ より求まり、さらに数密度 N で割ることによって 1 個の分子に加わる駆動力 $F(z, t)$ が計算される。式 (3-58) と式 (3-60) を用いると静電エネルギー密度は次式となる。

$$u(z, t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \left[1 + N \left\{ \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \right\} \right] E^2(z, t) \quad (3-61)$$

上式を用いて駆動力の計算をすると

$$\begin{aligned} F(z, t) &= \frac{1}{N} \frac{\partial u}{\partial Q} \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \overline{E^2(z, t)} \end{aligned} \quad (3-62)$$

となる。

ここで、 --- は、 $E^2(z, t)$ の 2 ～ 3 周期にわたる時間平均を表す。これは原子核の応答が光の周期に追従できないためである。分子振動を誘起する電場 E は、ポンプ光電場 $E(\omega_1)$ とストークス光電場 $E(\omega_2)$ の合成であり、次式で表されるとする。

$$E(z, t) = \frac{1}{2} [E(\omega_1) \exp \{i(k_1 z - \omega_1 t)\} + c.c.] + \frac{1}{2} [E(\omega_2) \exp \{i(k_2 z - \omega_2 t)\} + c.c.] \quad (3-63)$$

ここで、 $\omega_1 - \omega_2 \ll \omega_1, \omega_2$ であり、時間平均は ω_1, ω_2 の周期 $2\pi/\omega_1, 2\pi/\omega_2$ よりは十分長くとるが、うなりの周期 $2\pi/(\omega_1 - \omega_2)$ よりは十分短いとすれば、 $E^2(z, t)$ の時間平均は次式で与えられる^[92]。

$$E^2(z, t) = \frac{1}{2} E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp [i(k_1 - k_2)z - i(\omega_1 - \omega_2)t] + c.c. + \frac{1}{2} E^2(\omega_1) + \frac{1}{2} E^2(\omega_2) \quad (3-64)$$

CARS において注目するのは分子振動を励起することのできる角振動数 $(\omega_1 - \omega_2)$ で振動する成分であるから、直流成分を無視すると、駆動力として次式が得られる。

$$F(z, t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 [E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp \{i(k_1 - k_2)z - i(\omega_1 - \omega_2)t\} + c.c.] \quad (3-65)$$

つぎに、基準座標として次式を仮定する。

$$Q(z, t) = \frac{1}{2} Q(\omega) \exp \{i(kz - \omega t)\} + c.c. \quad (3-66)$$

式 (3-57) を移項すると、

$$\frac{d^2 Q(z, t)}{dt^2} + \Gamma_{v,J} \frac{dQ(z, t)}{dt} + \omega_{v,J}^2 Q(z, t) = \frac{1}{m} F(z, t) \quad (3-67)$$

となるが、この式に式 (3-65) と (3-66) を代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned}
& -\omega^2 \left[\frac{1}{2} Q(\omega) \exp(ikz - i\omega t) + c.c. \right] - i\omega \Gamma_{v,J} \left[\frac{1}{2} Q(\omega) \exp(ikz - i\omega t) - c.c. \right] \\
& + \omega_{v,J}^2 \left[\frac{1}{2} Q(\omega) \exp(ikz - i\omega t) + c.c. \right] \\
& = \frac{1}{4} \frac{\epsilon_0}{m} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 [E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp \{i(k_1 - k_2)z - i(\omega_1 - \omega_2)t\} + c.c.]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} (\omega_{v,J}^2 - \omega^2 - i\omega \Gamma_{v,J}) Q(\omega) \exp(ikz - i\omega t) + c.c. \\
& = \frac{1}{4} \frac{\epsilon_0}{m} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp \{i(k_1 - k_2)z - i(\omega_1 - \omega_2)t\} + c.c.
\end{aligned} \tag{3-68}$$

上式より、分子振動が $\omega = \omega_1 - \omega_2$ で励起されることがわかる。これは、 $k = k_1 - k_2$ の方向すなわち光路 z に沿って、分子が位相をそろえて振動することを意味している。式 (3-68) より、基準座標の複素振幅 $Q(\omega)$ は次式で与えられる。

$$Q(\omega) = \frac{\epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E(\omega_1) E^*(\omega_2)}{2m [\omega_{v,J}^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i(\omega_1 - \omega_2) \Gamma_{v,J}]} \tag{3-69}$$

入射光電場によって誘起される分極は、分極率 α の展開式を用いることによって次式のように表される。

$$\begin{aligned}
P(z, t) &= \epsilon_0 \chi(z, t) E(z, t) = \epsilon_0 N \alpha(z, t) E(z, t) \\
&= \epsilon_0 N \left\{ \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q(z, t) \right\} E(z, t) \\
&= \epsilon_0 N \alpha_0 E(z, t) + \epsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q(z, t) E(z, t)
\end{aligned} \tag{3-70}$$

ここで関心があるのは非線形分極成分、すなわち $Q(z, t)$ と $E(z, t)$ の積の項であるので、それを改めて次式のように $P^{(nl)}(z, t)$ とおく。

$$P^{(nl)}(z, t) = \epsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q(z, t) E(z, t) \tag{3-71}$$

上式に式 (3-63) と (3-66) を代入し、式 (3-69) を用いると、次式のように計算される。

$$\begin{aligned}
 P^{(nl)}(z, t) &= \epsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \\
 &\times \left[\frac{1}{4m} \frac{\epsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp \{i(k_1 - k_2)z - i(\omega_1 - \omega_2)t\}}{\omega_{v,J}^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i(\omega_1 - \omega_2)\Gamma_{v,J}} + c.c. \right] \\
 &\times \left[\frac{1}{2} E(\omega_1) \exp(ik_1 z - i\omega_1 t) + \frac{1}{2} E(\omega_2) \exp(ik_2 z - i\omega_2 t) + c.c. \right] \\
 &= \frac{1}{8m} \epsilon_0^2 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 \\
 &\times \left[\frac{E^2(\omega_1) E^*(\omega_2) \exp \{i(2k_1 - k_2)z - i(2\omega_1 - \omega_2)t\}}{\omega_{v,J}^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i(\omega_1 - \omega_2)\Gamma_{v,J}} + c.c. \right] \\
 &+ (2\omega_1 - \omega_2) \text{の項} + (\omega_1) \text{の項} + (\omega_2) \text{の項}
 \end{aligned} \tag{3-72}$$

非線形分極の中で、 $2\omega_1 - \omega_2 (\equiv \omega_3)$ の角振動数で振動する成分、すなわち CARS 分極に注目し、

$$P^{(3)}(z, t, \omega_3) = \frac{1}{2} P^{(3)}(\omega_3) \exp(ik_3 z - i\omega_3 t) + c.c. \tag{3-73}$$

とおくと、CARS 分極のフーリエ振幅として次式が得られる。

$$P^{(3)}(\omega_3) = \frac{1}{4m} \epsilon_0^2 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 \frac{E^2(\omega_1) E^*(\omega_2)}{\omega_{v,J}^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i(\omega_1 - \omega_2)\Gamma_{v,J}} \tag{3-74}$$

この式と前節において与えられた CARS 分極の式 (3-44) と比較すると、CARS 感受率 $\chi^{(3)}_{v,J}$ として次式が得られる。

$$\chi^{(3)}_{v,J} = \frac{1}{3m} \frac{\epsilon_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2}{\omega_{v,J}^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i(\omega_1 - \omega_2)\Gamma_{v,J}} \tag{3-75}$$

電磁散乱理論^[93]によれば、分極率の導関数は、自然ラマン散乱の微分散乱断面積 $(d\sigma/d\Omega)_{v,J}$ と次の関係がある。

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0^2 = \frac{32\pi^2 m \omega_{v,J} c^4}{h \omega_2^4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v,J} \quad (3-76)$$

ここで $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数である。この関係を式(3-75)に代入すると、次式が得られる。

$$\chi_{v,J}^{(3)} = \frac{32\pi^2 \epsilon_0 c^4 N}{3h \omega_2^4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v,J} \frac{\omega_{v,J}}{\left[\omega_{v,J}^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i(\omega_1 - \omega_2) \Gamma_{v,J}\right]} \quad (3-77)$$

ここで、共鳴角振動数 $\omega_{v,J}$ からのズレ量(detuning) $\Delta\omega$ を次式で定義し、

$$\Delta\omega \equiv \omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2) \quad (3-78)$$

$\Delta\omega \ll \omega_{v,J}$ であると仮定すれば、次の近似が成り立つ。

$$\begin{aligned} & \omega_{v,J}^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i(\omega_1 - \omega_2) \Gamma_{v,J} \\ &= \Delta\omega \{ \omega_{v,J} + (\omega_1 - \omega_2) \} - i(\omega_1 - \omega_2) \Gamma_{v,J} \\ &= \Delta\omega \{ \omega_{v,J} + (\omega_{v,J} - \Delta\omega) \} - i(\omega_{v,J} - \Delta\omega) \Gamma_{v,J} \\ &\simeq 2\Delta\omega \cdot \omega_{v,J} - i\omega_{v,J} \Gamma_{v,J} = 2\omega_{v,J} \left(\Delta\omega - i\frac{\Gamma_{v,J}}{2} \right) \end{aligned} \quad (3-79)$$

したがって、共鳴点近傍($\omega_1 - \omega_2 \approx \omega_{v,J}$)において、式(3-77)は次式で表される。

$$\chi_{v,J}^{(3)} = \frac{16\pi^2 \epsilon_0 c^4 N}{3h \omega_2^4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v,J} \frac{1}{\left[\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2) - i\frac{\Gamma_{v,J}}{2}\right]} \quad (3-80)$$

ここまで古典論に基づいて説明をしてきたが、量子論によればCARS感受率は、その遷移過程における上準位と下準位のポピュレーション差に比例する。そこで、媒質の分子が振動準位 v 、回転準位 J の状態に存在する確率を $\rho_{v,J}$ で表すと、ポピュレーション差 ΔN はQ枝振動CARSの場合、

$$\Delta N = N(\rho_{v,J} - \rho_{v+1,J}) \equiv N\Delta\rho_{v,J} \quad (3-81)$$

で与えられる。式(3-80)における N をポピュレーション差 ΔN でおきかえると、固有角振動数(ラマンシフト) $\omega_{v,J}$ を持つ分子に関するCARS感受率が求まる。

$$\chi_{v,J}^{(3)} = K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} \frac{N\Delta\rho_{v,J}}{\left[\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2) - i\frac{\Gamma_{v,J}}{2} \right]} \quad (3-82)$$

ここで、共鳴点近傍においてはほぼ一定とみなせる変数と定数をまとめて K とした。一般に、分子には多くのラマン共鳴状態があるので、それらからの影響も考慮する必要がある。すなわち、式(3-82)を、振動量子数 v と回転量子数 J について和をとると、全CARS感受率として次式が得られる。

$$\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = K \sum_v \sum_J \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} \frac{N\Delta\rho_{v,J}}{\left[\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2) - i\frac{\Gamma_{v,J}}{2} \right]} + \chi_{NR} \quad (3-83)$$

なお、上式はQ枝振動CARSの共鳴点近傍での感受率を表している。しかし実際には、その他のCARS遷移(O枝やS枝など)や電子的な遷移からの影響、あるいは他種の分子があればそれらからの影響も考慮しなければならない。そこでそれらによる影響をまとめて χ_{NR} で表し、これを非共鳴項と呼ぶ。非共鳴項は一般に実数であり、CARSスペクトルのバックグラウンドを形成する。CARS光強度は式(3-83)を式(3-56)に代入することによって次式で与えられる。

$$I_{CARS}(\omega_3) = K' \left| \chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) \right|^2 I^2(\omega_1) I(\omega_2) \quad (3-84)$$

ここで、 K' は定数である。

3. 5 窒素のCARS感受率の計算

本研究では、窒素のプラズマジェット内の温度計測を行うが、測定の対象としているのは電子的基底状態に存在する窒素分子である。プラズマジェットが弱電離状態であるならばかなりの数の窒素分子が電子基底状態に存在し、温度計測が可能となるCARS光強度が得られると考えられる。一般にCARSによる温度測定の対象は、2原子分子や3原子分子の比較的安定に存在する気体分子である。特に窒素分子は大気中に多く含まれ、しかも安定に存在することから、燃焼解析などにおいて広く測定対象分子として用いられている。この節では、窒素におけるCARS感受率の具体的計算について述べる。

3. 5. 1 窒素分子の固有角振動数 : $\omega_{v,J}$

窒素分子は2原子分子であり、ただ一つの振動モード（伸縮モード）しか存在しない。しかし、量子論によればそのエネルギーはとびとびの値で与えられ、振動量子数 v で示される。回転エネルギー準位も離散的な値をとり、回転量子数 J により示される。電子基底状態における Q 枝振動CARS遷移 $(v, J) \rightarrow (v+1, J)$ は、図3-3に示すように回転構造に従って多数存在する。

一般に分子のエネルギーは、電子エネルギー E_{el} 、振動エネルギー E_{vib} 、回転エネルギー E_{rot} からなり、ボルン-オッペンハイマー近似 (Born-Oppenheimer approximation) から、全エネルギーは次式で与えられる。

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3-85)$$

また、一般に、

$$E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot} \quad (3-86)$$

である。

分光学の分野では、エネルギーの代わりに、エネルギー E [erg] をプランク定数 h [6.62618×10^{-27} erg \cdot s] と真空の光速 c [2.997925×10^{10} cm \cdot s $^{-1}$] の積で割った値、すなわち cm^{-1} 単位でエネルギーを表すのが慣習となっている。また、この cm^{-1} 単位で表されたエネルギーは項 (term) と呼ばれる。式 (3-85) を項を用いて表すと次式となる^{[94], [95]}。

$$T_{total} = T_{el} + G(v) + F_v(J) \quad (3-87)$$

ここで、 T_{total} は全エネルギー項を表し、 T_{el} は電子項、 $G(v)$ は振動項、 $F_v(J)$ は回転項である。 $G(v)$ と $F_v(J)$ は次式によって与えられる。

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad [cm^{-1}] \quad (3-88)$$

$$F_v(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad [cm^{-1}] \quad (3-89)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3-90)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3-91)$$

窒素の電子基底状態の場合、上式の各パラメータの値は次の値をとる^[95]。

$$\begin{aligned} \omega_e &= 2359.61 \\ \omega_e x_e &= 14.456 \\ \omega_e y_e &= 7.51 \times 10^{-3} \\ B_e &= 2.010 \\ D_e &= 5.86 \times 10^{-6} \\ \alpha_e &= 1.87 \times 10^{-2} \\ \beta_e &= -1.0 \times 10^{-8} \\ \gamma_e &= -3.174 \times 10^{-6} \end{aligned} \quad (3-92)$$

さて、電子的基底状態におけるQ枝振動CARSの場合、固有角振動数 $\omega_{v,J}$ は上準位 $(v+1, J)$ と下準位 (v, J) のエネルギー差に相当している。このエネルギー差を $\Delta T_{v,J}$ とすれば、

$$\Delta T_{v,J} \equiv \{G(v+1) + F_{v+1}(J)\} - \{G(v) + F_v(J)\} \quad [cm^{-1}] \quad (3-93)$$

となり、 $\omega_{v,J}$ は $\Delta T_{v,J}$ を用いて、次式によって計算される。

$$\omega_{v,J} = 2\pi c \Delta T_{v,J} \quad (3-94)$$

3. 5. 2 ポピュレーション差 : $\Delta \rho_{v,J}$

振動準位 v 、回転準位 J に分子が存在する確率 $\rho_{v,J}$ は、振動状態と回転状態のそれぞれにおいてボルツマン (Boltzmann) 分布を仮定すれば、次式で与えられる。

$$\rho_{v,J} = \frac{\exp[-G(v)hc/k_B T_V] g_J (2J+1) \exp[-F_v(J)hc/k_B T_R]}{\sum_v \exp[-G(v)hc/k_B T_V] \sum_J g_J (2J+1) \exp[-F_v(J)hc/k_B T_R]} \quad (3-95)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数 [1.38066×10^{-16} erg \cdot K $^{-1}$]、 T_V は振動温度、 T_R は回転温度である。また、 $(2J+1)$ の因子は回転状態の縮退度、 g_J は原子核スピンの縮退度を示す。窒素の場合、 g_J は次の値を持つ。

$$g_J = \begin{cases} 6 & (J \text{ が偶数の場合}) \\ 3 & (J \text{ が奇数の場合}) \end{cases} \quad (3-96)$$

式 (3-81) において定義したように、

$$\Delta \rho_{v,J} \equiv \rho_{v,J} - \rho_{v+1,J} \quad (3-97)$$

であるから、上式に式 (3-95) を代入すると、規格化されたポピュレーション差 $\Delta \rho_{v,J}$ が計算される。

3. 5. 3 微分ラマン散乱断面積^[93] : $(d\sigma/d\Omega)_{v,J}$

いま強度 I_i [W/m 2] の入射光を考え、それが1つの分子によって散乱されるパワーを Φ [W] とする。この時、次式の Φ の I_i に対する比 σ を散乱断面積 [m 2] と呼ぶ。

$$\sigma = \frac{\Phi}{I_i} \quad (3-98)$$

すなわち σ は、散乱によって入射光から取り除かれるエネルギーの割合を意味

する。微分散乱断面積 ($d\sigma/d\Omega$) は、微小立体角 $d\Omega$ 中に散乱されるパワー $d\Phi$ と次式の関係がある (図 3-4 参照)。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\Phi/d\Omega}{I_i} \quad (3-99)$$

微分散乱断面積は、通常 1 つの分子の単位波長当たりの値として与えられ、入射光の偏光方向に対する分子の向き、そして観測する方向と観測する散乱光の偏光成分などに依存する。2 原子分子の振動回転ラマン散乱において、入射光と同じ偏光方向を持つ散乱光を観測する場合、空間的に平均された微分散乱断面積は、Q 枝遷移に対して次式で与えられる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v,J} = A(v+1) \left\{ (a')^2 + \frac{4}{45} b_{J,J} (\gamma')^2 \right\} \quad (3-100)$$

ここで、 A は定数、 a' は分極率の基準座標 Q による変化率 ($\partial\alpha/\partial Q$) の空間的平均値、 γ' は ($\partial\alpha/\partial Q$) の異方性に関する量であり、 a' 、 γ' ともに物質によって決まった値を有する。窒素分子の場合には、次の関係が求められている^[80]。

$$\frac{45(a')^2}{4(\gamma')^2} = 7.5 \quad (3-101)$$

また、 $b_{J,J}$ は量子論的取扱いから導出される量であり、Placzek - Teller 係数と呼ばれる。Q 枝の場合、 $b_{J,J}$ は次式で与えられる^[93]。

$$b_{J,J} = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \quad (3-102)$$

式 (3-101)、(3-102) を式 (3-100) に代入すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v,J} &= A(v+1)(a')^2 \left\{ 1 + \frac{4(\gamma')^2}{45(a')^2} b_{J,J} \right\} \\ &\propto (v+1) \left\{ 1 + \frac{1}{7.5} \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \right\} \end{aligned} \quad (3-103)$$

となり、微分ラマン散乱断面積の v, J 依存性が求まる。

3. 5. 4 ラマン線幅 : $\Gamma_{v,J}$

式 (3-57) において導入したパラメータ $\Gamma_{v,J}$ は、前に分子振動の減衰率に相当すると述べた。この分子振動は、ストークスラマン遷移を生じるので、この遷移によって放射されるストークスラマン光の強度は、分子振動の強度、すなわち振動振幅の2乗に比例する。そこで、式 (3-69) で求めた振動の複素振幅 $Q(\omega)$ に式 (3-79) の近似を適用し、振動強度 $|Q(\omega)|^2$ を求めると、それはストークスラマン光のスペクトル形状 (周波数依存性) を表す。すなわち、次の関係が導かれる。

$$I_{Stokes}(\omega_2) \propto |Q(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega_{v,J} - \omega)^2 + \left(\frac{\Gamma_{v,J}}{2}\right)^2} \quad (3-104)$$

ただし、 $\omega = \omega_1 - \omega_2$ である。

式 (3-104) の形状はローレンツ形関数 (Lorentzian) と呼ばれ、減衰振動系の応答を特徴づけるものである。この状況を図 3-5 に示す。ローレンツ形の関数値がピーク値の半分になる間隔 (半値全幅 ; FWHM (full width at half maximum)) は線幅と呼ばれ、 $\Gamma_{v,J}$ と等しい。したがって、 $\Gamma_{v,J}$ は分子振動の減衰率であると同時に、ストークスラマン光の線幅を表す。また、線幅 $\Gamma_{v,J}$ は励起されている振動の寿命 (減衰時間) τ [s] と次の関係にある^[92]。

$$\Gamma_{v,J} = 2\frac{1}{\tau} \quad [s^{-1}] \quad (3-105)$$

(ただし、 $\Gamma_{v,J}$ は、式 (3-104) では角振動数の単位であるが、上式では周波数 $[s^{-1}]$ の単位とした。)

ここで、振動の寿命 τ について考えてみる。不確定性原理により、どんな振動状態もある有限な寿命 (自然寿命) τ_n を持つであろう。そのほかに他の分子との衝突による効果も考えねばならない。いま特定の回転状態 J において Q 枝遷移 $(v, J) \rightarrow (v+1, J)$ が起こる場合を考えると、他の分子の衝突によって、別の回転状態に移ってしまうこと (state perturbing) による寿命 τ_{sp} や、回転状態は変わらなくても分子振動の位相にズレが生じること (vibrational dephasing) による寿命 τ_{vd} などが考えられる。したがって、このような寿命を考慮すると、式 (3-105) は次式によって表される。

$$\Gamma_{v,J} = 2 \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_{sp}} + \frac{1}{\tau_{vd}} \right) \quad (3-106)$$

さらに衝突による回転状態の遷移は、特定の準位 J からその他のすべての準位 J' への場合が考えられるから、次式のように表される。

$$\frac{1}{\tau_{sp}} = \sum_{J' \neq J} \frac{1}{\tau_{J \rightarrow J'}} \equiv \sum_{J' \neq J} \gamma_{J \rightarrow J'} \quad (3-107)$$

以上のように、個々のラマン線は自然寿命による広がり他に、分子の衝突によっても広がりを生じる。この衝突による広がり、ほぼ圧力に比例して増加するので圧力広がり (pressure broadening) と呼ばれている。ここで述べた広がりそれぞれがローレンツ形の形状をしているため、式 (3-106) や (3-107) のようにたし合わせる事ができ、均一広がり (homogeneous broadening) とも呼ばれる。均一広がりほかに、個々の分子の熱運動によるドップラー効果に起因した広がりがある。この広がり、ドップラー広がり (Doppler broadening)、あるいは不均一広がり (inhomogeneous broadening) と呼ばれている。一般には、圧力広がりおよびドップラー広がりが同時に存在するので、観測されるスペクトルの広がりはそのどちらよりも大きくなる。ただし、例外として、Dicke narrowing^[95] と呼ばれる現象があり、その場合は観測されるスペクトルの線幅は、ドップラー広がりよりも狭くなる。この現象は、水素のような軽い分子の場合に、特に重要となる。ドップラー広がりについては、第4章で詳しく述べるので、ここではスペクトルの広がりについての概念図のみを示す (図3-6)。

式 (3-107) で定義した $\gamma_{J \rightarrow J'}$ は緩和速度 (rate) と呼ばれ、その状態間の遷移確率を表す。この値を求めるために多くのモデルが作られてきたが、本研究ではそれらのうちで比較的精度良く $\gamma_{J \rightarrow J'}$ の値を予測できるMEGモデル (modified exponential-gap model) を用いる^[45]。このモデルによると、 $J' > J$ のとき、

$$\gamma_{J \rightarrow J'} = \alpha p \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \left(\frac{1 + 1.5 F_v(J) hc / k_B T_R \delta}{1 + 1.5 F_v(J) hc / k_B T_R} \right)^2 \exp(-\beta \Delta F_{vJJ'} hc / k_B T_R) \quad (3-108)$$

となる。

$J' < J$ のとき、 $\gamma_{J \rightarrow J'}$ は微視的可逆性 ($\rho_{v,J} \gamma_{J \rightarrow J'} = \rho_{v,J'} \gamma_{J' \rightarrow J}$) から次式となる。

$$\gamma_{J \rightarrow J'} = \frac{2J' + 1}{2J + 1} \gamma_{J' \rightarrow J} \exp(\Delta F_{vJJ'} hc / k_B T_R) \quad (3-109)$$

ただし、

$$\Delta F_{vJJ'} = |F_v(J) - F_v(J')| \quad (3-110)$$

である。また、 p は圧力 [atm]、 T_0 は参照温度 [K]、 $F_v(J)$ は回転項 [cm^{-1}] である。また、パラメータ α, β, δ, n の値は、逆ラマン分光 (IRS) の実験によって求められている。窒素の場合、 $T_0 = 295 \text{ K}$ のとき

$$\alpha = 0.023$$

$$\beta = 1.67$$

$$\delta = 1.26$$

$$n = 1.346$$

である。ただし、上記の値を用いて、式 (3-108)、(3-109) より計算される $\gamma_{J \rightarrow J'}$ の値は cm^{-1} 単位であるので、角振動数の単位にする場合は、 $2\pi c$ を乗する必要がある。

ところで、回転状態が安定なため、 τ_n が非常に長いと考えられるから自然寿命は無視できる。また、振動位相のズレもそれほど需要でないとして無視すれば (水の場合などでは重要になる)、ラマン線幅は次式で計算される。

$$\frac{\Gamma_{v,J}}{2} = \sum_{J' \neq J} \gamma_{J \rightarrow J'} \quad (3-111)$$

ここで注意すべきことは、パリティの異なる状態間では遷移が禁止されることである。パリティとは、その状態を表す全波動関数が、原点中心の反転に関して、符号が変化しない時をポジティブ (+)、変化する時をネガティブ (-) と呼んで状態を区別するものである。ところで、窒素の電子基底状態の場合、回転量子数 J が偶数の状態はポジティブであり、奇数の状態はネガティブであるので互いに結合しない。よって、式 (3-111) の計算における $\gamma_{J \rightarrow J'}$ の和は、 J, J' が偶数の場合と奇数の場合に分けて、別々に計算する必要がある。

この節では、固有角振動数、ポピュレーション差、微分ラマン散乱断面積、そしてラマン線幅について、その具体的な計算方法を述べてきた。これらの計算結果を用いると、CARS感受率の周波数依存性が、式(3-83)によって求められる。

3.6 スペクトルの合成

3.6.1 CARS スペクトルの発生方法

実験によってCARSスペクトルを観測する場合、一般にそのスペクトルの発生法として2通りの手法がある。1つは、ポンプ光 ω_1 とストークス光 ω_2 の2つの入射光の線幅が狭いレーザ光を用いる手法である。この場合、ポンプ光の周波数は固定し、ストークス光の周波数を掃引してCARS光強度を記録する。この手法をスキヤニング(scanning)CARS法と呼ぶ。スキヤニング法の場合、用いる入射レーザ光の線幅が狭ければ狭いほどスペクトルの分解能は高くなる。そのため高分解能を必要とする場合には、この手法がとられる。入射レーザ光の線幅が各ラマン共鳴線の線幅 Γ_{ν} よりも狭い場合には、スキヤニング法による理論CARSスペクトルは式(3-84)を用いて計算され、ポンプレーザ光の中心角振動数を ω_1^0 とすれば、次の式により求まる。

$$I_{CARS}(\omega_3 = 2\omega_1^0 - \omega_2) = K' |\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1^0 - \omega_2)|^2 I^2(\omega_1^0) I(\omega_2) \quad (3-112)$$

もう1つの手法は、マルチプレックス(multiplex)CARS法と呼ばれる方法である。この場合、ポンプ光の周波数を固定しておくことはスキヤニング法と同じであるが、ストークスレーザ光として線幅の広い、すなわちブロードバンドのレーザ光を用いる。この手法では、本質的に1パルスのレーザ光入射によりスペクトル全体が発生するので、高い時間分解能が得られ、短時間に変化する現象を観測するような場合に有利である。本研究では、短時間に多くの測定点でデータを取得することを考慮して、マルチプレックス法を採用した。しかし、マルチプレックス法における理論CARSスペクトルの合成は、スキヤニング法に比べて非常に複雑であり、式(3-112)をそのまま使うことはできない。

3. 6. 2 マルチプレックス法におけるスペクトル合成

マルチプレックス法の場合、ストークス光が多く周波数成分を持っているので、同時に多くのCARS共鳴遷移が生じる。また、ポンプ光にも有限な線幅があるので、ポンプ光強度 $I(\omega_1)$ の周波数依存性も考慮する必要がある。特にポンプ光の線幅が広い場合には、図3-7に示すように、ポンプ光内の異なる周波数成分による2つの遷移過程が考えられ、これらの間におけるコヒーレントな干渉効果 (partial coherence) を考慮する必要がある。この場合のCARSスペクトルの合成式として、次式が片岡らとTeetsによって提案されている [23], [24]。

$$I_{CARS}(\omega_3) = K' \int \int \int |\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1' - \omega_2) + \chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1'' - \omega_2)|^2 \\ \times I(\omega_1') I(\omega_1'') I(\omega_2) \delta(\omega_1' + \omega_1'' - \omega_2 - \omega_3) d\omega_1' d\omega_1'' d\omega_2 \quad (3-113)$$

上式において、 $\delta(\omega_1' + \omega_1'' - \omega_2 - \omega_3)$ はデルタ関数を意味しており、 $\omega_3 = \omega_1' + \omega_1'' - \omega_2$ が成り立つとき1、そうでない場合は0を与える。したがって、次の δ 関数の性質、

$$\int f(x) \delta(x - \alpha) dx = f(\alpha) \quad (3-114)$$

(ただし、 $f(x)$ は任意の関数)

を用いると、式(3-113)は次式で表される。

$$I_{CARS}(\omega_3) = K' \int \int |\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_3 - \omega_1'') + \chi_{CARS}^{(3)}(\omega_3 - \omega_1')|^2 \\ \times I(\omega_1') I(\omega_1'') I(\omega_2 = \omega_1' + \omega_1'' - \omega_3) d\omega_1' d\omega_1'' \quad (3-115)$$

マルチプレックスCARS法においては、発生したCARS光を分光器によって周波数分散させ、その分散された光をダイオードアレイなどによって検出する。分光器はその特性として、スリットによる回折効果によって、たとえ単色光 ω_0 (線幅が無限小) が入射したとしても、出射側においてはある広がりを持って観測される。この広がり特性を表す関数を分光器のスリット関数 (または装置関数) と呼び、 $S(d\omega_0)$ で表す。ただし、 $d\omega_0$ は入射単色光 ω_0 からの変

位量である。したがって、分光器を通して観測されるCARSスペクトルは、式(3-115)とスリット関数 $S(\omega_3)$ とをコンボリューション積分した結果として与えられる。

$$I_{CARS}^{obs}(\omega_3) = \int I_{CARS}(\omega'_3) S(\omega_3 - \omega'_3) d\omega'_3 \quad (3-116)$$

具体的には、ストークス光強度は周波数に依らず一定であると仮定し、計算には含めない。またポンプ光強度は、中心角周波数 ω_1^0 (波長 532 nm; YAGレーザーの第2高調波) のまわりにガウス形分布 (Gaussian) していると仮定し、次式を用いる。

$$I(\omega_1) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\omega_1} \exp \left\{ -4\ln 2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_1^0}{\Delta\omega_1} \right)^2 \right\} \quad (3-117)$$

ここで、 $\Delta\omega_1$ はガウス形分布の半値全幅を表し、ポンプ光の線幅である。本研究では、エタロンを用いて測定した結果、ポンプ光として用いるYAGレーザーの第2高調波の線幅は、約 1.35 cm^{-1} ($2.45 \times 10^{11} \text{ rad/s} = 40.4 \text{ GHz}$) であることがわかった。また、スリット関数はガウス形を仮定し、その半値全幅は実験を行うたびに測定した大気圧・室温状態の窒素のCARSスペクトルと理論計算によるスペクトルとを比較することにより決定した。マルチプレックスCARS法のスペクトル合成の一例として、窒素の圧力が 760 Torr、温度が 1000 K、スリット関数の幅が 1.3 cm^{-1} の場合のスペクトルを図3-8～図3-11に示す。図3-8は、式(3-83)を用いて計算されるCARS感受率の絶対値のスペクトルであり、図3-9はそれを2乗したものである。図3-10は、式(3-113)によりレーザー線幅に関してコンボリューション積分した結果であり、図3-11ではさらにスリット関数に関しての積分を行っている。これらの図からわかるように、CARSスペクトルは多数の回転線の重なりから形成されるので、その形状は分子の回転および振動状態における分布を反映したものになっている。ただし、式(3-83)で与えられる感受率がポピュレーション差に比例するのに対し、式(3-84)からわかるように、CARS光強度は感受率の2乗に比例するので、内部エネルギー状態の分布そのものではない。しかし、一般に、この章で述べたような理論に基づいたスペクトルをデータとして予め準備しておき、それら理論データと実測されるスペクトルとを最小2乗誤差法などにより比較して、温度計測が行われる。

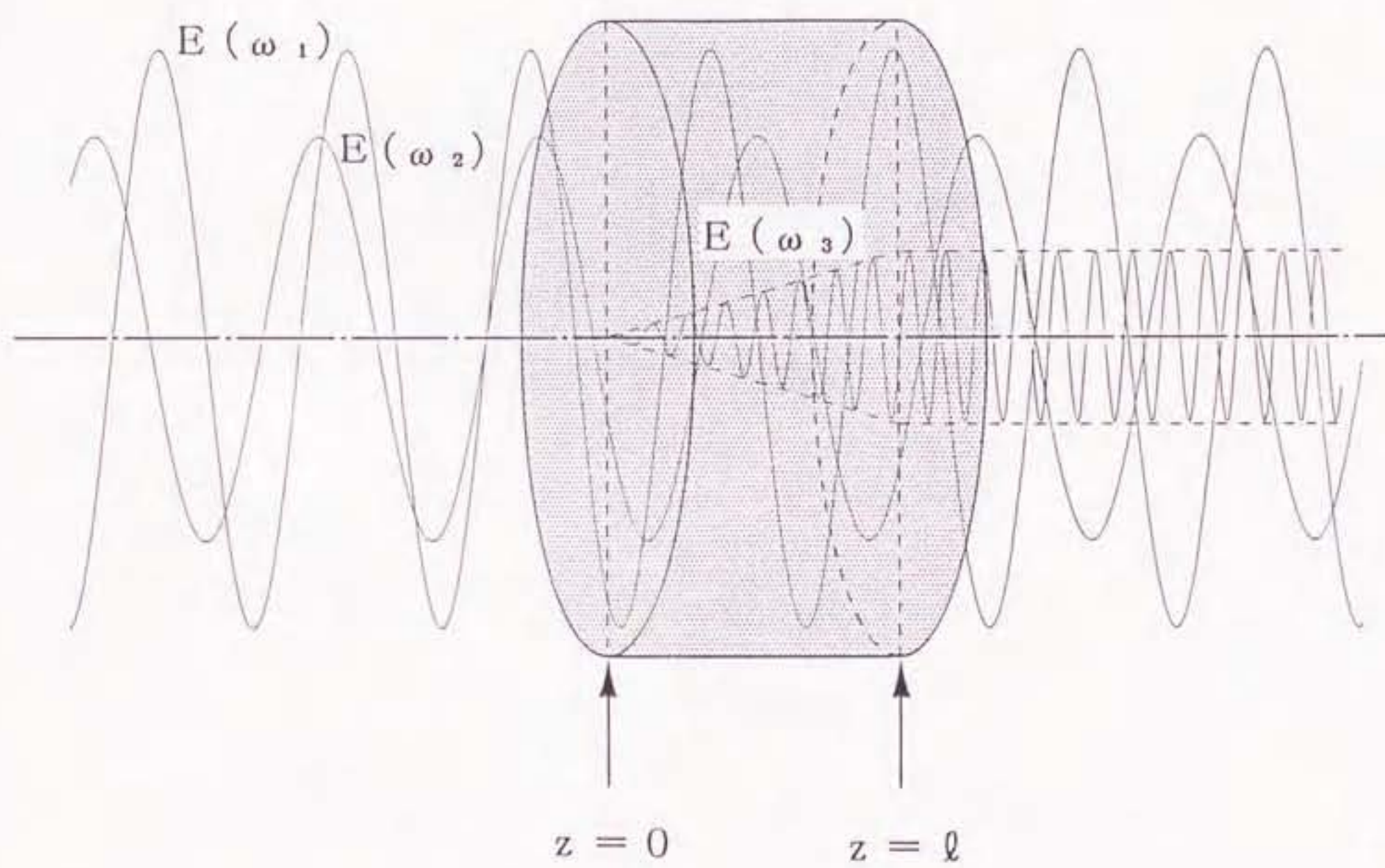
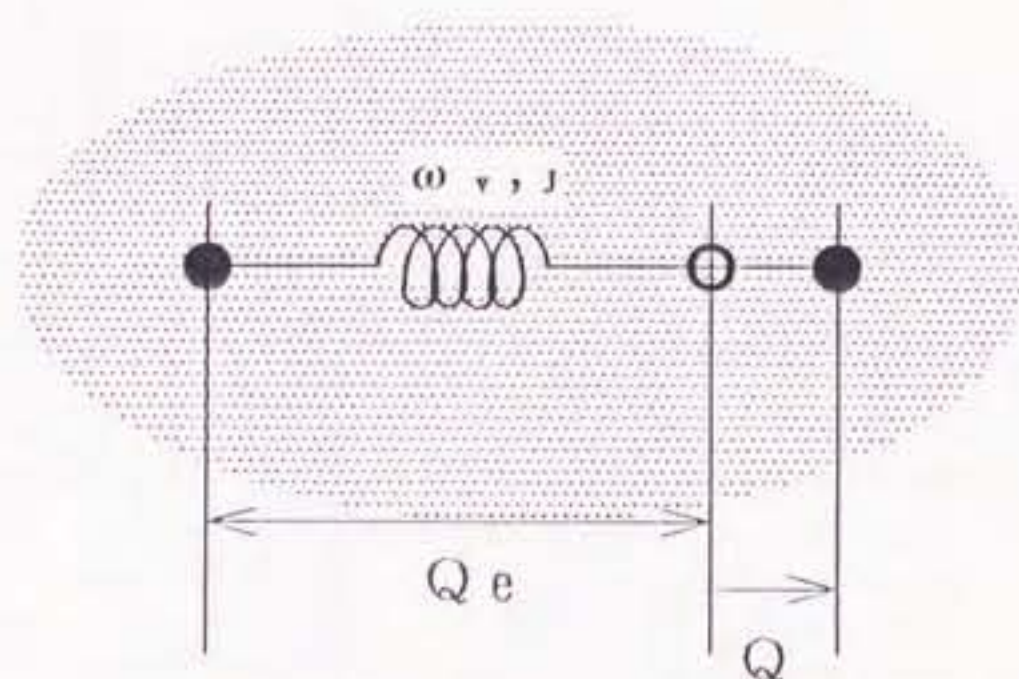


図 3 - 1 CARS 光電場の成長



Q_e : 平衡位置

Q : 基準座標

図 3 - 2 分子振動のモデル化

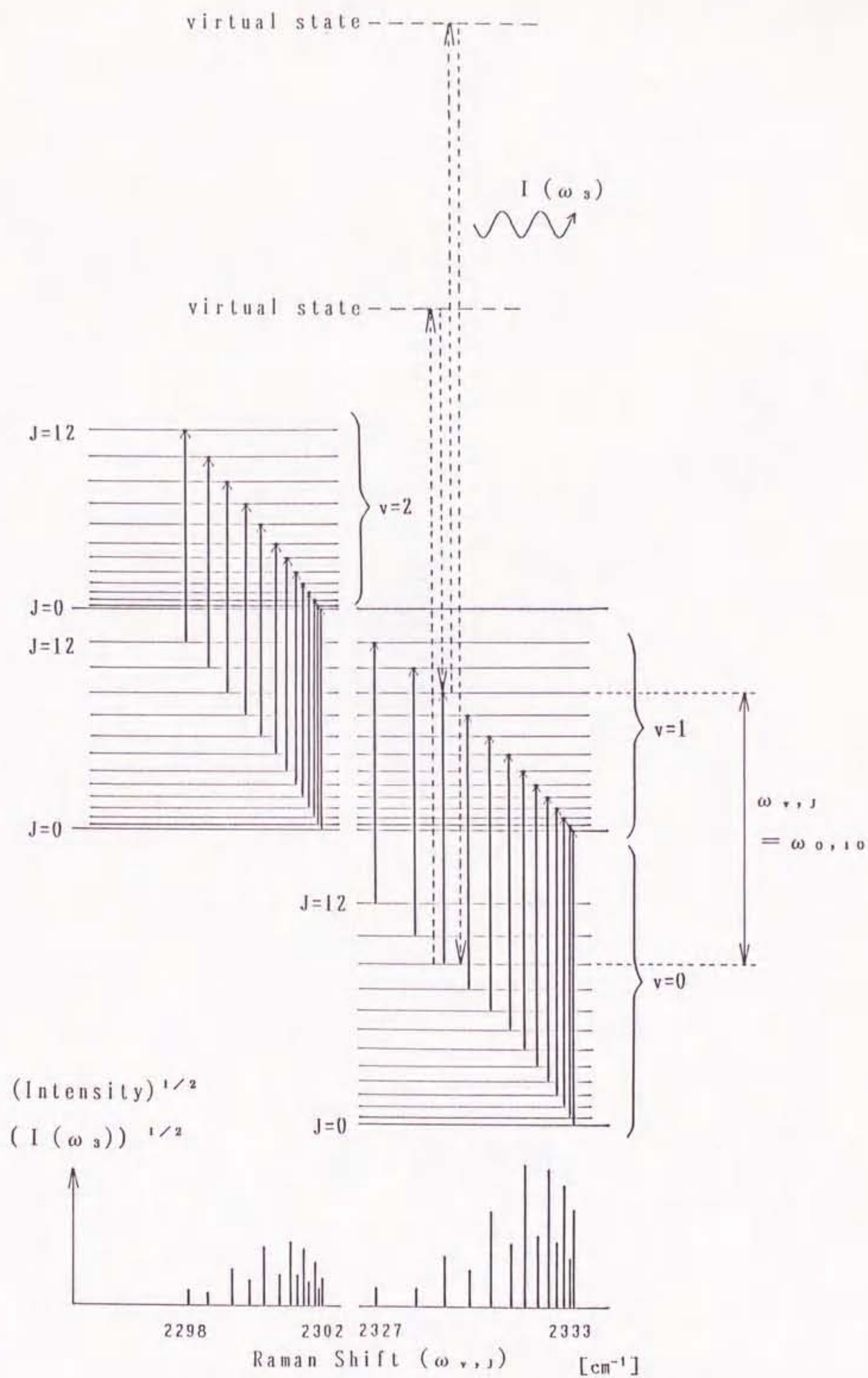


図 3 - 3 Q 枝振動 CARS に関与するエネルギー準位

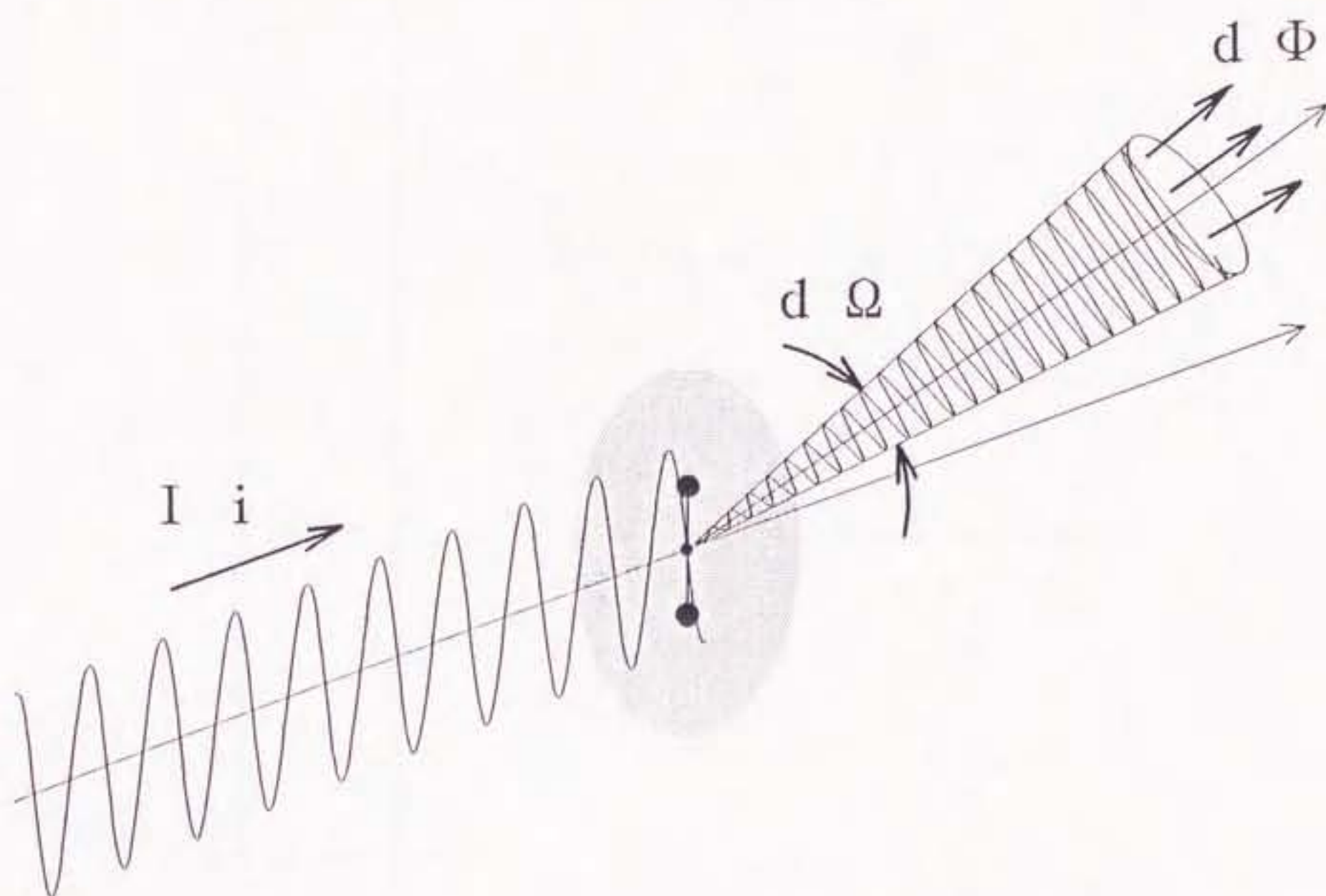


図 3-4 微分散乱断面積の概念図

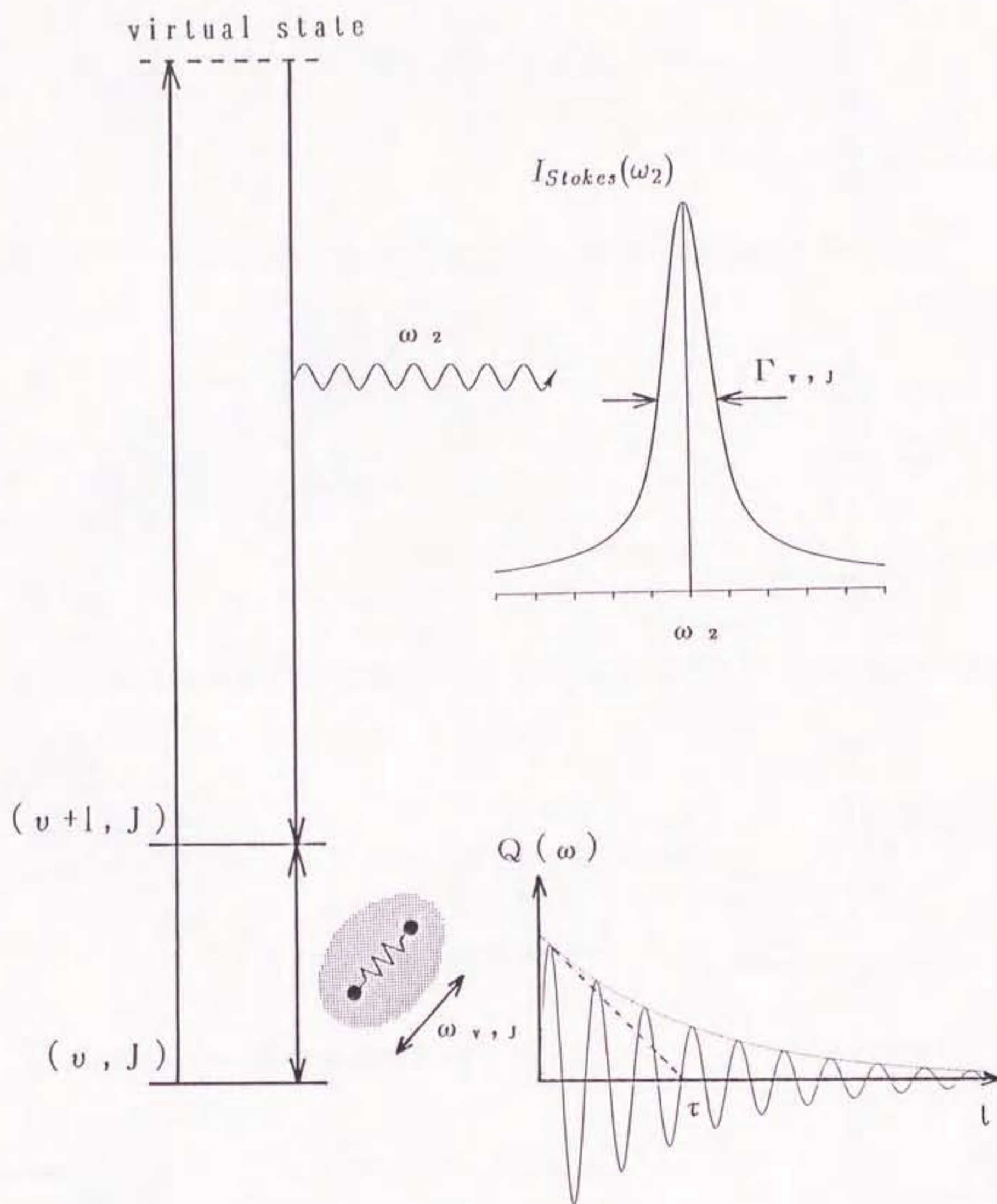
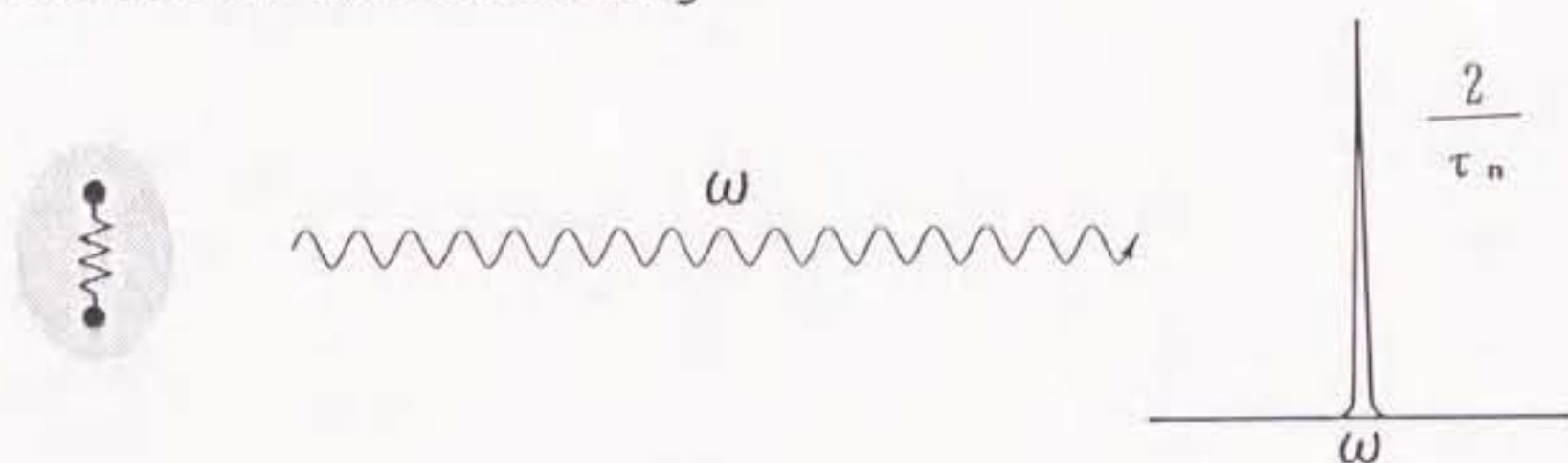
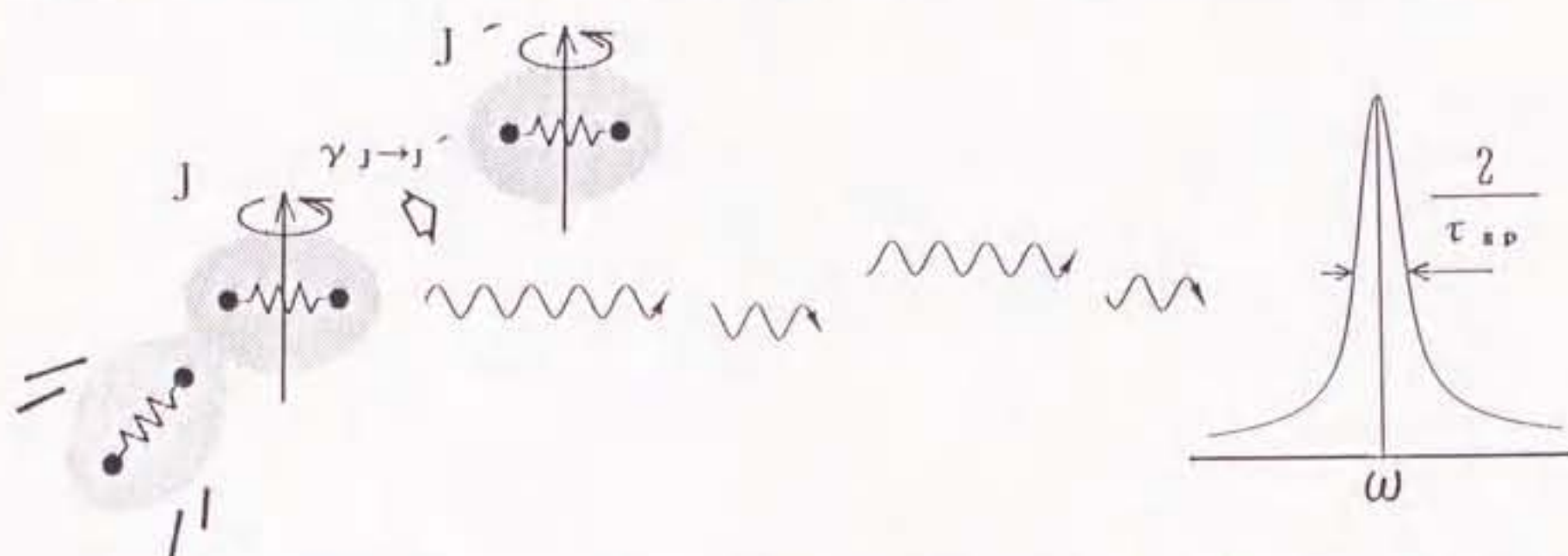


図 3-5 分子振動の減衰とラマン線幅の関係

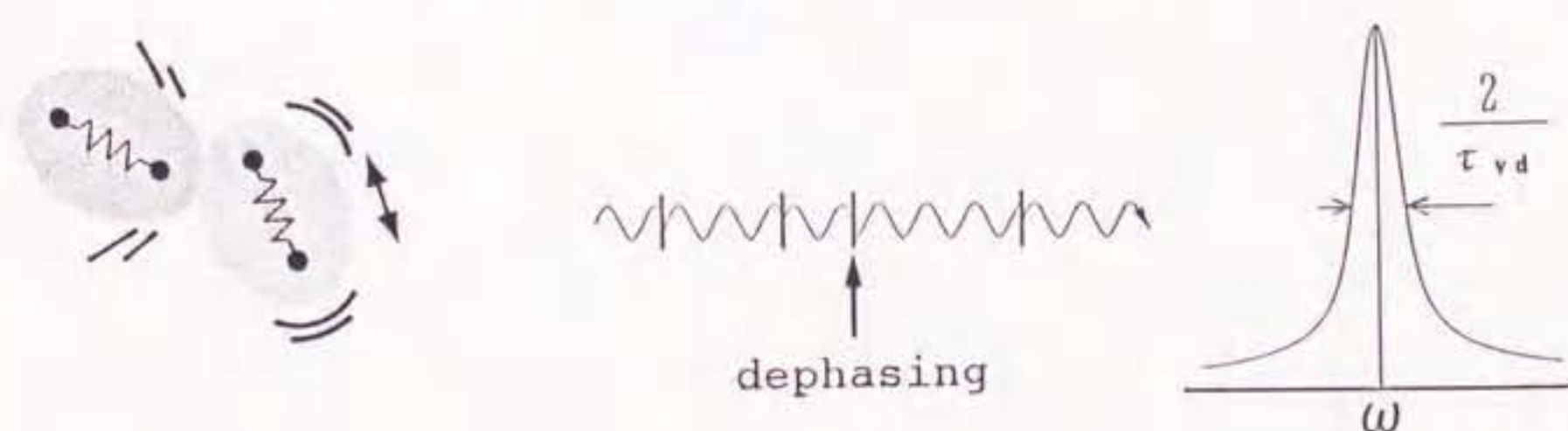
(a) Natural Broadening



(b) Pressure Broadening (state perturbing)



(c) Pressure Broadening (vibrational dephasing)



(d) Doppler Broadening

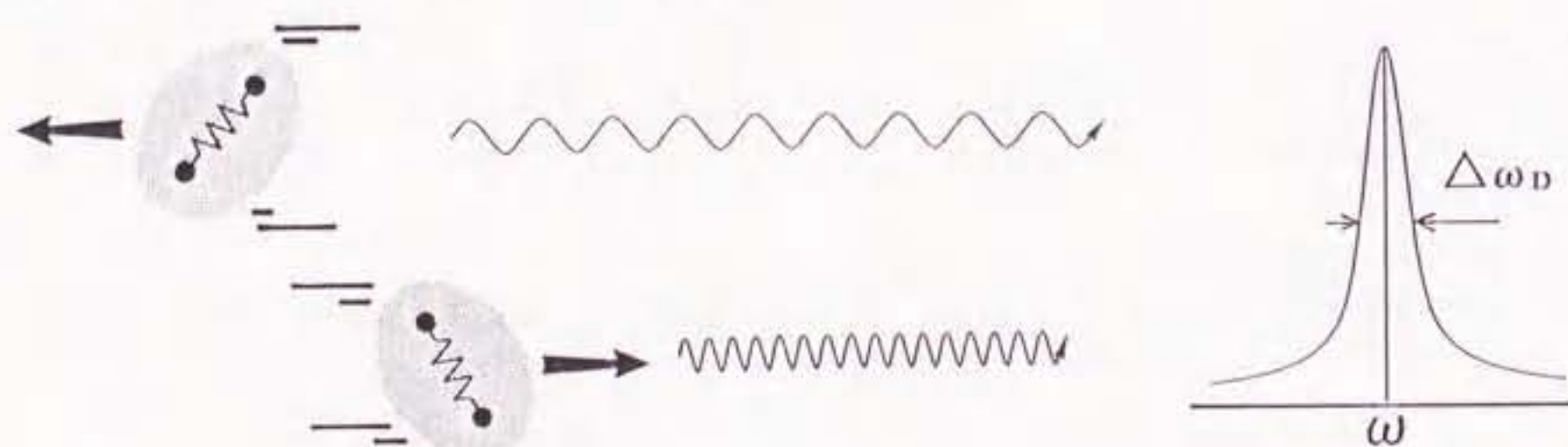
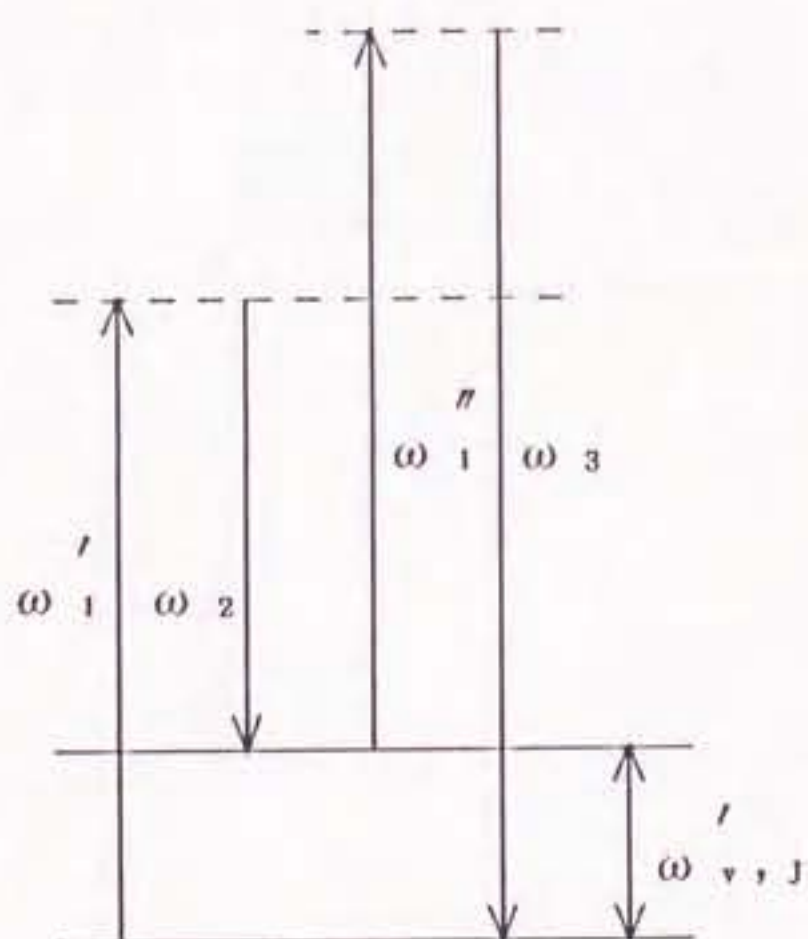
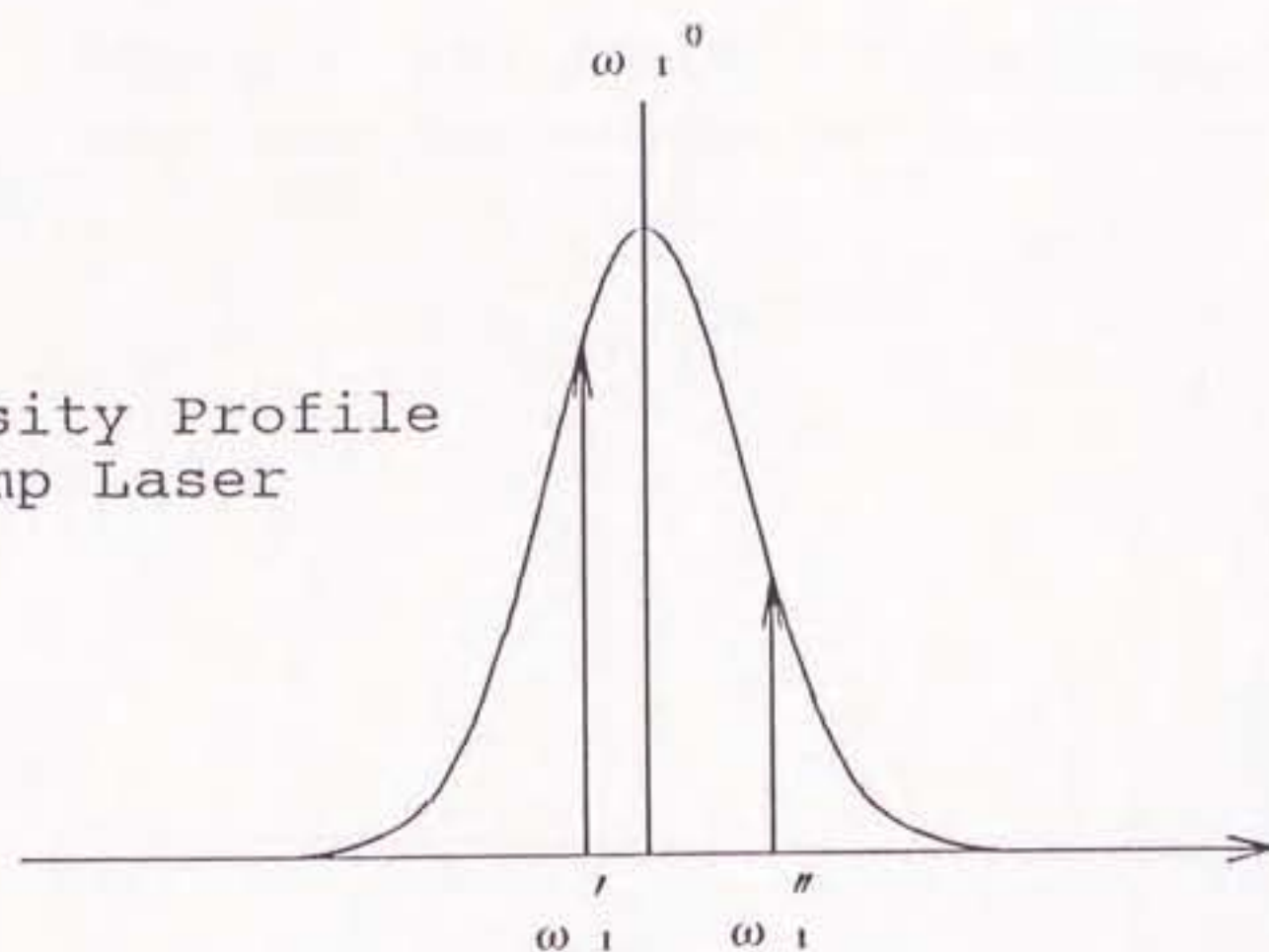
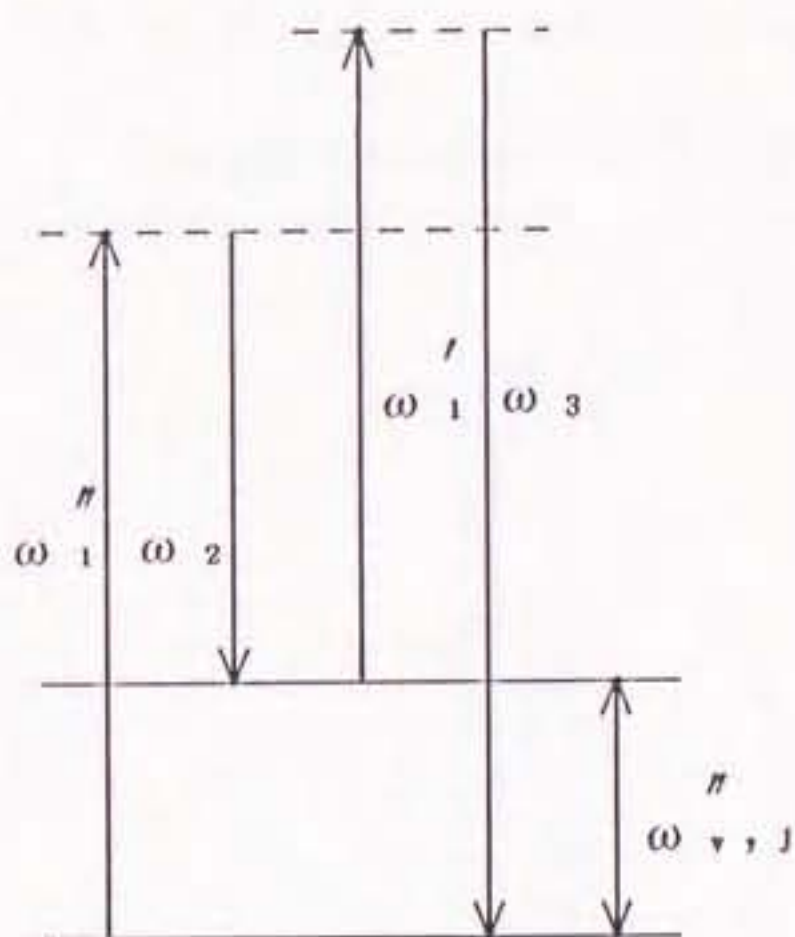


図 3 - 6 スペクトルの広がり

Intensity Profile
of Pump Laser



$$\begin{aligned}\omega_3 &= \omega_1' + \omega_1'' - \omega_2 \\ &= \omega_{v, J}' + \omega_1''\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\omega_3 &= \omega_1' + \omega_1'' - \omega_2 \\ &= \omega_{v, J}'' + \omega_1'\end{aligned}$$

図 3 - 7 ポンプレーザに広がりがある場合の部分コヒーレンス

Pressure= 760 [Torr] ; Temperature= 1000 [K]

$|\chi_{CARS}^{(3)}|$

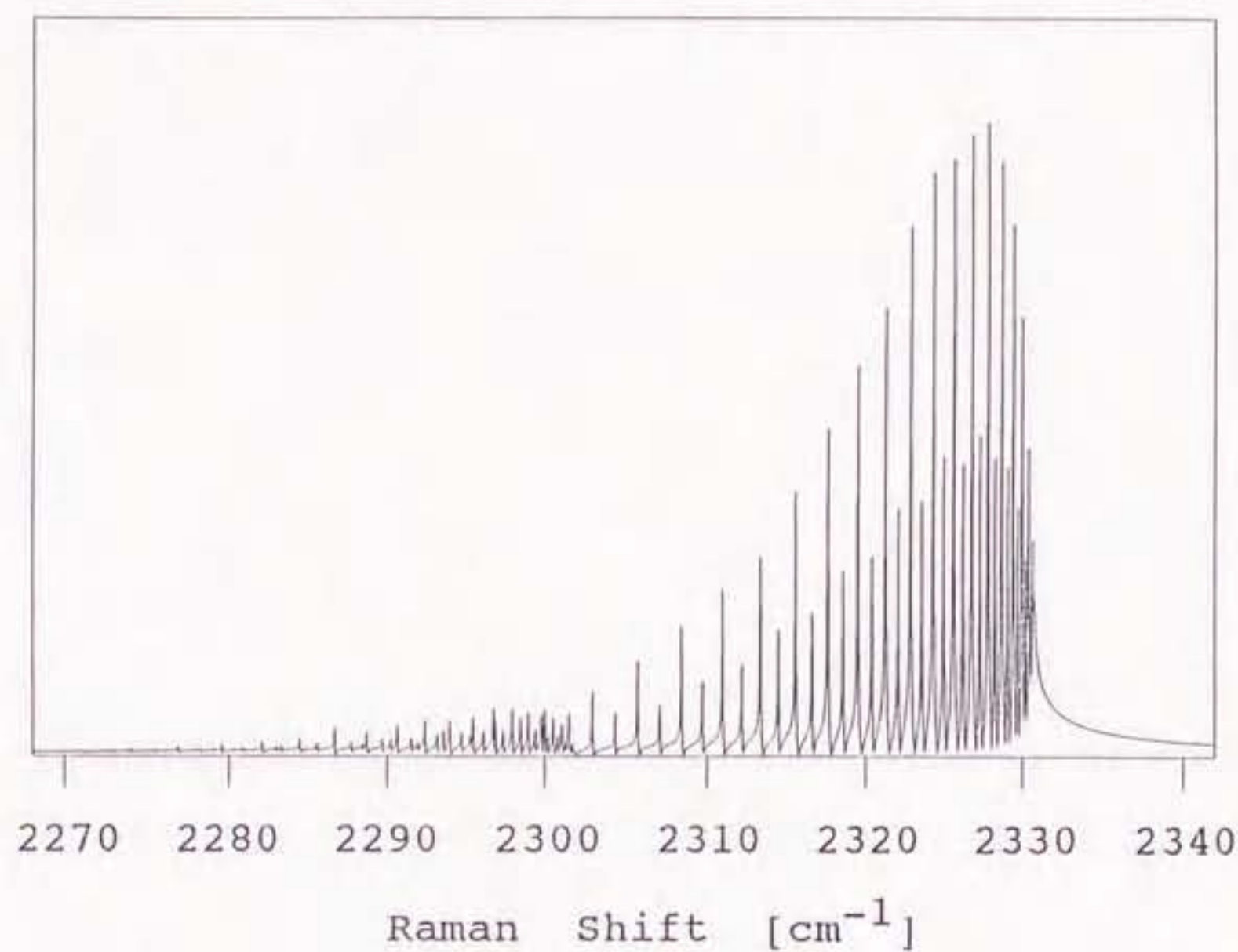


図 3 - 8 C A R S 感受率の絶対値のスペクトル (式 (3 - 8 3) による)

Pressure= 760 [Torr] ; Temperature= 1000 [K]

$|\chi_{CARS}^{(3)}|^2$

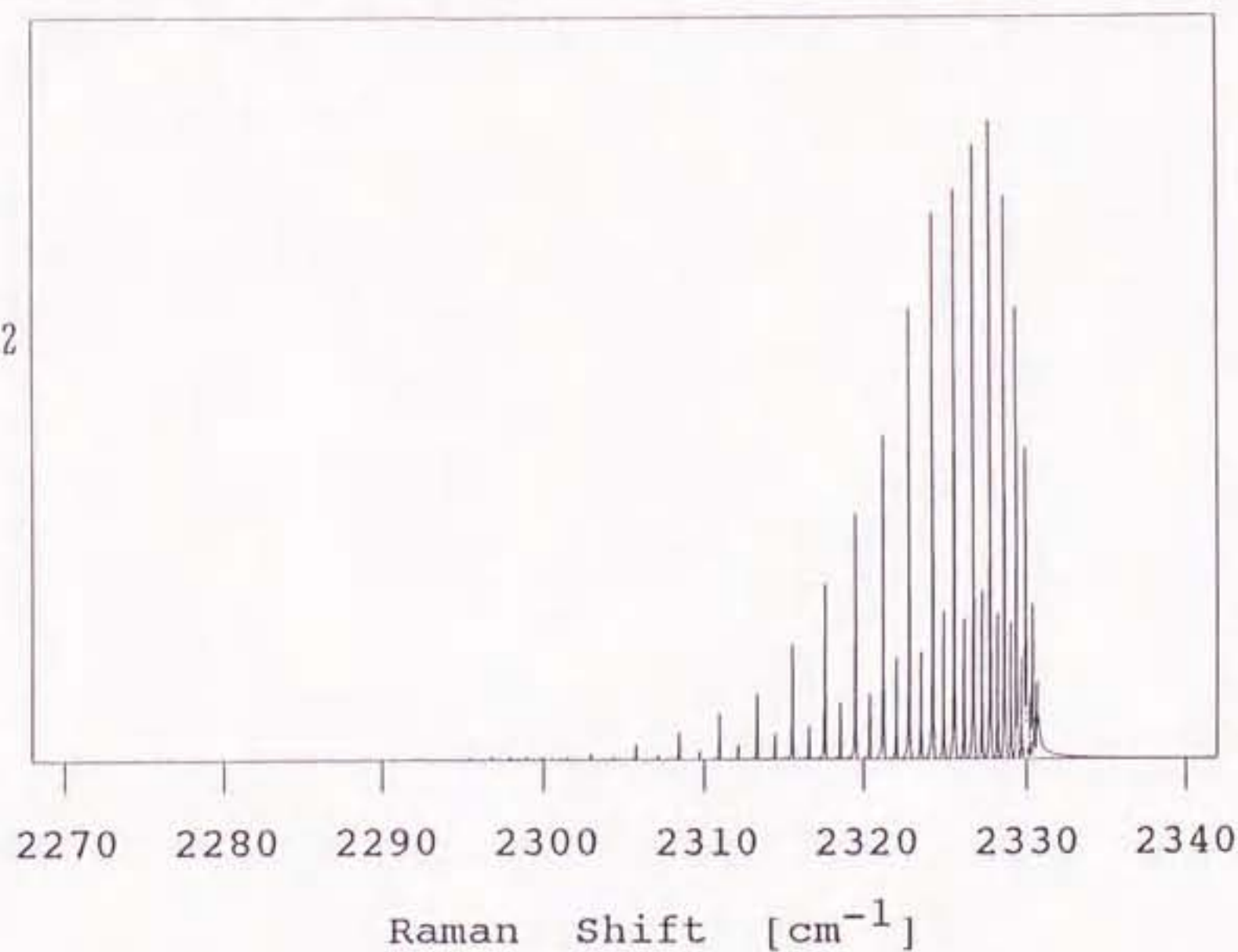


図 3 - 9 C A R S 感受率の絶対値の 2 乗のスペクトル

Pressure= 760 [Torr] ; Temperature= 1000 [K]

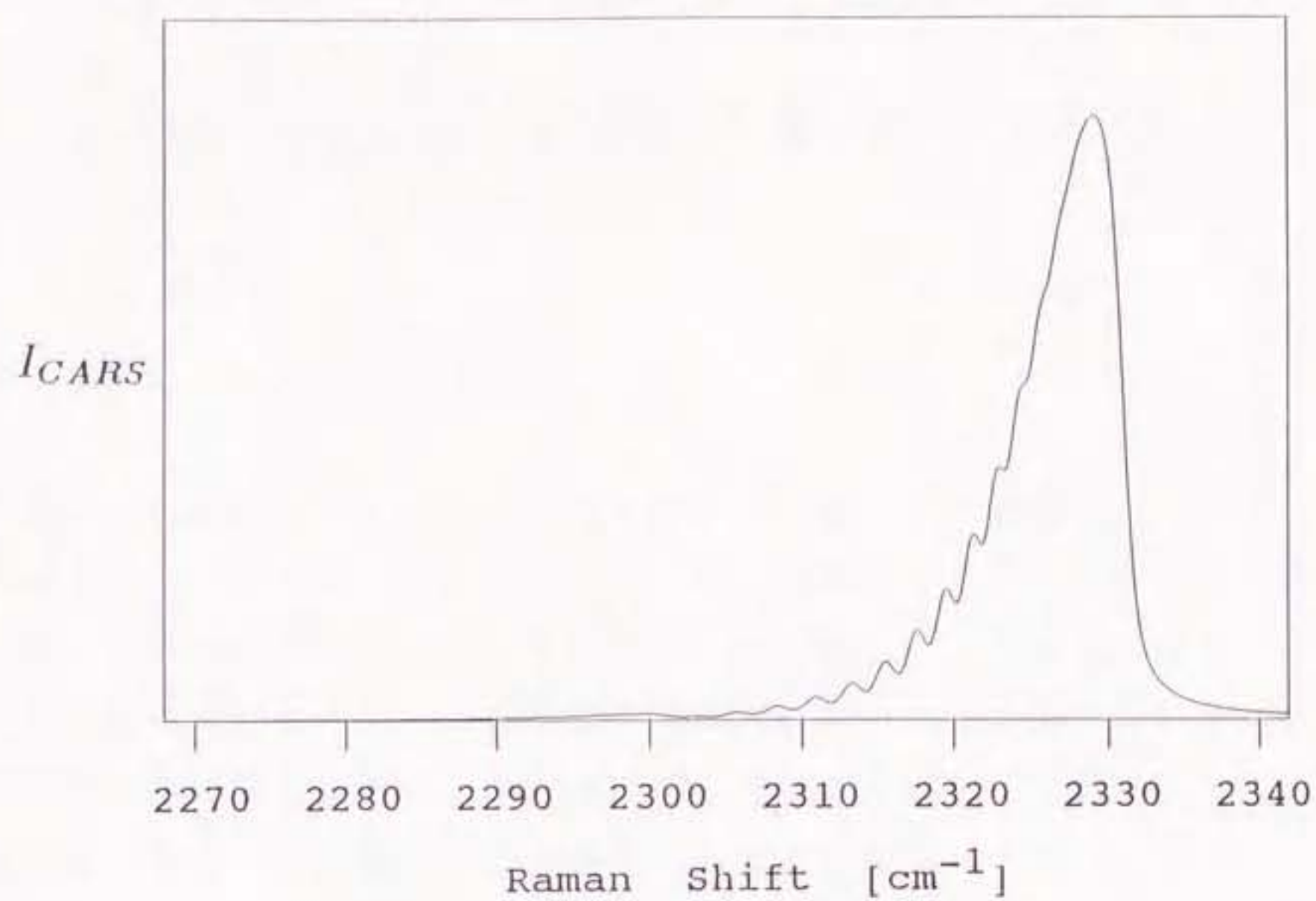


図 3 - 1 0 レーザ線幅に関するコンボリューション積分後のスペクトル

Pressure= 760 [Torr] ; Temperature= 1000 [K]

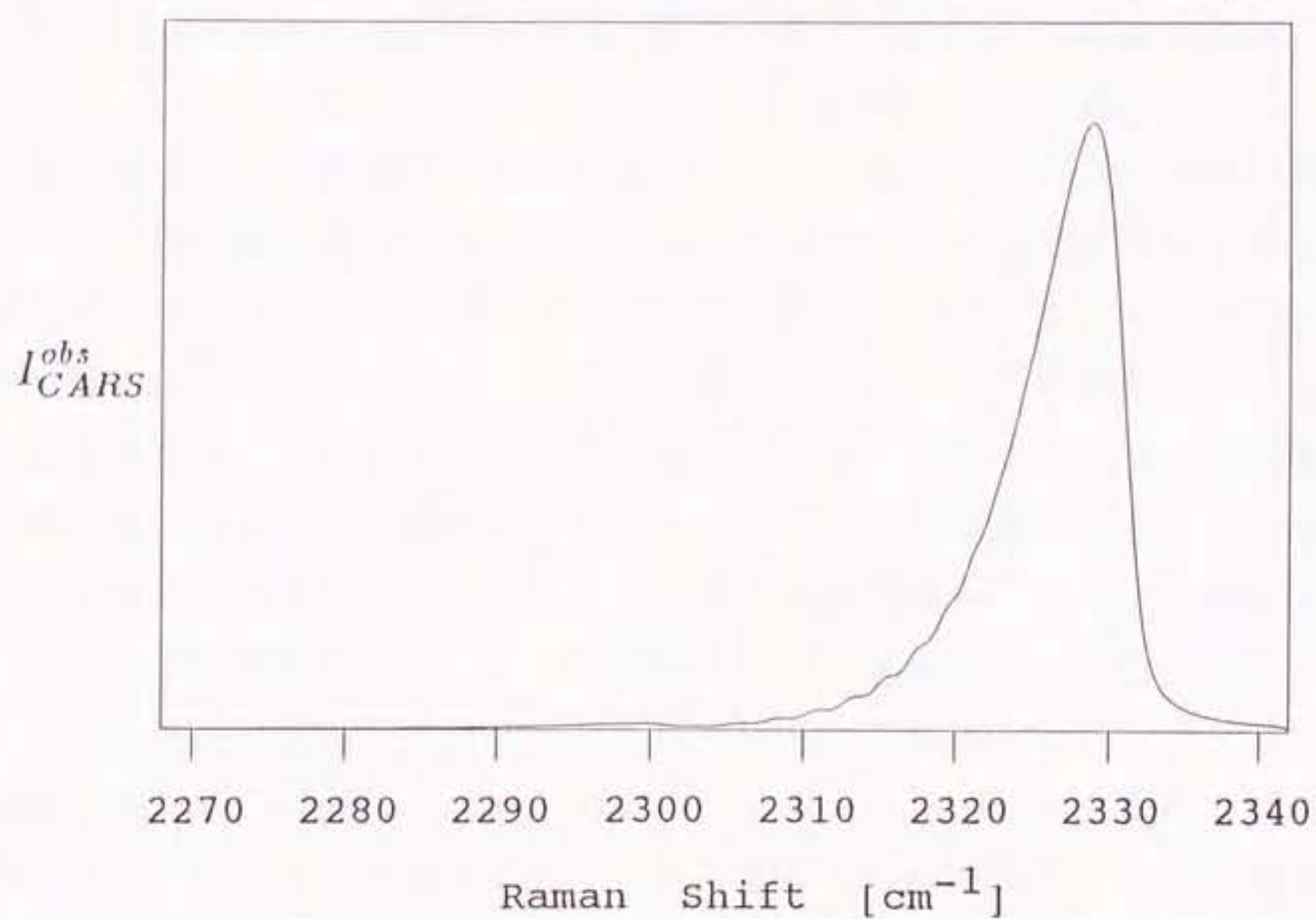


図 3 - 1 1 スリット関数に関するコンボリューション積分後のスペクトル

第4章

低圧力下におけるCARSスペクトル

4.1 緒言

前章では、古典論に基づいたCARSスペクトルについて説明した。そこで得られた結果（式（3-84））によれば、CARSスペクトルの形状は、ほとんど3次の非線形感受率によって決まることがわかる。ところで、図3-8や図3-9にみられるように、Q枝振動CARSにおいては多数の回転線（ラマン共鳴遷移）が密集してスペクトルを形成している。しかし、式（3-83）で得られた感受率は、回転線同士の重なりによる干渉効果（effects of line interference）を考慮した式とはなっていない。回転線同士の干渉効果は、圧力が高くなり、各回転線の線幅が広がってくる（圧力広がり）と重要となる。また、高圧力になるにしたがって、スペクトルの微細構造が消滅し、CARSスペクトル全体（バンド）の幅が狭くなる現象が起きる。この現象は圧力狭まり（pressure narrowing）効果と呼ばれ、内燃機関内における測定のように非常に高圧力の場合には、無視できない問題となる。しかし、圧力が大気圧以下の場合には、各回転線の広がり小さく、各々が分離しているとする孤立線近似が成り立つと考えられ、式（3-83）を用いることができる。ところが、逆に圧力が低くなった場合には、これまで無視していた分子の熱運動によるドップラー効果を考慮する必要がある。圧力広がりがドップラー広がりよりも優勢である場合は、各回転線の形状はローレンツ形で良く近似されるが、圧力が下がり、ドップラー広がりが圧力広がりと比較し得る程度になると、回転線の形状は、フォークト形関数（Voigt profile）により表される。さらに圧力が低下し、圧力広がりが無視でき、ドップラー広がりが支配的となるとドップラー極限近似（Doppler-limit approximation）が成り立つ^[97]。すなわち回転線の形状つまりスペクトル形状は、圧力に依らず温度のみの関数となる。通常のCARSスペクトルは温度と圧力の両方に依存するので、温度計測に用いる

理論 CARS スペクトルには、温度と圧力を独立のパラメータとしたデータを予め多数用意する必要がある。また、測定場所の圧力を何らかの方法で知る必要もある。ところが、ある圧力以下において、CARS スペクトルがもはや圧力に大きく依存せず、温度のみでその形状が決まるならば、その圧力以下での温度計測は比較的容易なものとなる。

本章においては、最初にドップラー効果を考慮することによって、フォークト形の関数で表される CARS 感受率を導く。続いてドップラー極限近似による感受率の表式、すなわちフォークト形感受率において圧力広がりをゼロにした極限での CARS 感受率を導く。そして、フォークト形の感受率を用いて計算される CARS スペクトルと、ドップラー極限近似による感受率を用いて計算されるスペクトルとを比較することによって、30 K 程度の温度誤差を許容した場合に、ドップラー極限近似が有効な圧力範囲を調査する。

4. 2 フォークト形感受率

式 (3-83) において求められた CARS 感受率に、ドップラー効果を導入する。CARS 光伝搬方向 (z 方向) に速度 v_z で並進運動している分子からみると、その角振動数差 $\omega_1 - \omega_2$ は次式によって置き換えられる^[85]。

$$\omega_1 - \omega_2 \rightarrow (\omega_1 - \omega_2) \left(1 - \frac{v_z}{c}\right) \quad (4-1)$$

一般に熱運動による分子速度分布は、Maxwell-Boltzmann 分布によって表され、速度 v_z を持つ分子の確率は、次式により与えられる。

$$F(v_z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}u_m} \exp \left\{ - \left(\frac{v_z}{u_m} \right)^2 \right\} \quad (4-2)$$

ここで、 u_m は最大確率速度 (most probable velocity) であり、

$$u_m = \left(\frac{2k_B T}{M} \right)^{1/2} \quad (4-3)$$

である。ただし、 T は並進温度、 M は分子の質量である。したがって、ドップ

ラー効果による共鳴角振動数のシフトを考慮する場合には、式(3-83)において式(4-1)の置き換えをし、式(4-2)の速度分布に関して、 v_z について積分を行う。(ただし、非共鳴項 χ_{NR} は無視する。)

$$\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = K \sum_v \sum_J \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} N \Delta \rho_{v,J} \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(v_z) dv_z}{\left[\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2) \left(1 - \frac{v_z}{c} \right) - i \frac{\Gamma_{v,J}}{2} \right]} \quad (4-4)$$

このようにして求まる感受率は、ガウス形の速度分布関数 $F(v_z)$ とローレンツ形の関数とのコンボリューション積分になっており、フォークト (Voigt) 形の関数を与える。圧力広がりとドップラー広がりがともに無視できない場合には、上式を用いてCARSスペクトルが計算される。

つぎに、後で述べるドップラー極限近似による感受率を導出するために、式(4-4)の別の形での表現を求めておく。まず、上式に式(4-2)を代入し、変形する。

$$\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = \sum_v \sum_J K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} N \Delta \rho_{v,J} \frac{1}{\sqrt{\pi} u_m} \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp \left\{ - \left(\frac{v_z}{u_m} \right)^2 \right\} dv_z}{\left[\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2) - i \frac{\Gamma_{v,J}}{2} + (\omega_1 - \omega_2) \frac{v_z}{c} \right]} \quad (4-5)$$

つぎに、式(3-82)において $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{v,J}$ として、次式によって定数 $\chi_{v,J}^{Im}$ を定義する。

$$\chi_{v,J}^{(3)}(\omega_{v,J}) = K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} N \Delta \rho_{v,J} \left(i \frac{2}{\Gamma_{v,J}} \right) \equiv i \chi_{v,J}^{Im} \quad (4-6)$$

すなわち、

$$\chi_{v,J}^{Im} = K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} N \Delta \rho_{v,J} \frac{2}{\Gamma_{v,J}} \quad (4-7)$$

である。

上式で定義された定数 $\chi_{v,J}^{Im}$ を用いると、式(4-5)は次式となる。

$$\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = \sum_v \sum_J \chi_{v,J}^{Im} \frac{\Gamma_{v,J}}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi} u_m} \exp \left\{ - \left(\frac{v_z}{u_m} \right)^2 \right\} dv_z \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\left[\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2) - i \frac{\Gamma_{v,J}}{2} + (\omega_1 - \omega_2) \frac{v_z}{c} \right]} dv_z \quad (4-8)$$

ここで、 $\theta = v_z / u_m$ の変数変換を行うと、上式は、

$$\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = \sum_v \sum_J \chi_{v,J}^{Im} \frac{\Gamma_{v,J}}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi} u_m} \frac{c}{\omega_1 - \omega_2} \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\theta^2) d\theta}{\theta - \left[\frac{-\{\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2)\} + i(\Gamma_{v,J}/2)}{(\omega_1 - \omega_2) u_m / c} \right]} \quad (4-9)$$

と表される。また上式における積分は、次式によって定義されるプラズマ分散関数 $Z(\zeta)$ によって表すことができる^{[97], [98]}。

$$Z(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\theta^2) d\theta}{\theta - \zeta} \quad (4-10)$$

ただし、 ζ は複素数であり、 $Im \zeta > 0$ とする。また、プラズマ分散関数には、つぎの関係がある。

$$-Z^*(\zeta) = Z(-\zeta^*) \quad (4-11)$$

そこで、

$$\xi_{v,J} = \frac{\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 - \omega_2) u_m / c} \quad (4-12)$$

$$\eta_{v,J} = \frac{\Gamma_{v,J}/2}{(\omega_1 - \omega_2) u_m / c} \quad (> 0) \quad (4-13)$$

を定義し、さらに、

$$\zeta_{v,J} = \xi_{v,J} + i\eta_{v,J} \quad (4-14)$$

とおくと、

$$-\xi_{v,J} + i\eta_{v,J} = -\zeta_{v,J}^* \quad (4-15)$$

であるから、式(4-10)～(4-15)を用いて、式(4-9)は次式となる。

$$\begin{aligned} \chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) &= \sum_v \sum_J \chi_{v,J}^{Im} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \eta_{v,J} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\theta^2) d\theta}{\theta - (-\xi_{v,J} + i\eta_{v,J})} \\ &= \sum_v \sum_J \frac{1}{\sqrt{\pi}} \chi_{v,J}^{Im} \eta_{v,J} Z(-\zeta_{v,J}^*) \\ &= - \sum_v \sum_J \frac{1}{\sqrt{\pi}} \chi_{v,J}^{Im} \eta_{v,J} Z^*(\zeta_{v,J}) \end{aligned} \quad (4-16)$$

上式において、 $\chi_{v,J}^{Im}$ は $\omega_1 - \omega_2$ に依存しないが、 $\xi_{v,J}$ 、 $\eta_{v,J}$ 、 $\zeta_{v,J}$ などは $\omega_1 - \omega_2$ の関数になっていることに注意する。

ところで、共鳴角振動数 ω_0 の分子が光を吸収あるいは放出しているときの、ドップラー効果のみによるスペクトルの広がり、ドップラー幅 $\Delta\omega_D$ (FWHM)として次式で与えられる。

$$\Delta\omega_D = 2\omega_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{Mc^2} \ln 2} = 2\sqrt{\ln 2} \omega_0 \frac{u_m}{c} \quad (4-17)$$

また、スペクトル強度が e^{-1} になるところでの幅(全幅)を $\Delta\omega_D^e$ と定義すると、 $\Delta\omega_D$ と $\Delta\omega_D^e$ はつぎの関係がある。

$$\Delta\omega_D = \sqrt{\ln 2} \Delta\omega_D^e \quad (4-18)$$

CARSの場合、 ω_0 はストークスラマンの共鳴角振動数 $\omega_{v,J} = \omega_1 - \omega_2$ で与えられるので、式(4-17)、(4-18)より

$$\Delta\omega_D^e = 2(\omega_1 - \omega_2) \frac{u_m}{c} \quad (4-19)$$

となる。この式を用いると、式(4-13)で定義された $\eta_{v,J}$ は、

$$\eta_{v,J} = \frac{\Gamma_{v,J}}{\Delta\omega_D^e} \quad (4-20)$$

となり、圧力広がりによるラマン線幅と、ドップラー効果による e^{-1} ドップラー線幅の比であることがわかる。

4. 3 ドップラー極限近似

CARS 感受率の低圧力の極限での表式は、Henesian と Byer^[99] によって求められている。低圧力の極限、すなわち圧力広がりを表すパラメータ $\Gamma_{v,J}$ (ラマン線幅) がゼロとなった場合、式 (4-4)、あるいは式 (4-16) において、そのまま $\Gamma_{v,J} = 0$ としたのでは、共鳴点 ($\omega_{v,J} = (\omega_1 - \omega_2)(1 - v_r/c)$) において発散してしまい、CARS スペクトルの計算は不可能になる。そのため、共鳴点においても発散しないような解析的に求められた表式が必要となる。

さて、ドップラー極限 ($\Gamma_{v,J} \rightarrow 0$) を考えると、

$$\eta_{v,J} \rightarrow 0 \quad (4-21)$$

$$\xi_{v,J} \rightarrow \xi_{v,J} \quad (4-22)$$

となる。一方、式 (4-7)、(4-13) より、

$$\lim_{\Gamma_{v,J} \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \chi_{v,J}^{Im} \eta_{v,J} = \frac{K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} N \Delta \rho_{v,J}}{\sqrt{\pi} (\omega_1 - \omega_2) u_m / c} \quad (4-23)$$

したがって、ドップラー極限近似における感受率は、

$$\chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = - \sum_v \sum_J \frac{K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} N \Delta \rho_{v,J}}{\sqrt{\pi} (\omega_1 - \omega_2) u_m / c} Z^*(\xi_{v,J}) \quad (4-24)$$

となるが、 $\lim \xi_{v,J} = 0$ であるので、 $Z^*(\xi_{v,J})$ は式 (4-10) では表されない。ところで、式 (4-10) において、

$$0 - \xi = \gamma \quad (4-25)$$

の変換を行うと、プラズマ分散関数は次式となり、

$$Z(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-\zeta^2) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\gamma^2 - 2\zeta\gamma)}{\gamma} d\gamma \quad (4-26)$$

さらに、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\gamma^2 - 2\zeta\gamma)}{\gamma} d\gamma = -2\sqrt{\pi} \int_{+i\infty}^{\zeta} \exp(z^2) dz \quad (4-27)$$

の関係（両辺を ζ で微分すると確かめられる）を用いて、

$$Z(\zeta) = -2 \exp(-\zeta^2) \int_{+i\infty}^{\zeta} \exp(z^2) dz \quad (4-28)$$

と表せる^[98]。上式において ζ を $\xi_{v,J} + i\eta_{v,J}$ で置き換え、 $\eta_{v,J} \rightarrow 0$ 、 $\xi_{v,J} \rightarrow \xi_{v,J}$ を考えると、次式のように計算される。

$$\begin{aligned} Z(\xi_{v,J}) &= -2 \exp(-\xi_{v,J}^2) \int_{+i\infty}^{\xi_{v,J}} \exp(z^2) dz \\ &= 2 \exp(-\xi_{v,J}^2) \left[\int_0^{i\infty} \exp(z^2) dz - \int_0^{\xi_{v,J}} \exp(x^2) dx \right] \end{aligned} \quad (4-29)$$

上式の [] 中の第 1 項目の積分は、 $z = ip$ とおくと積分されて、

$$\int_0^{i\infty} \exp(z^2) dz = i \int_0^{\infty} \exp(-p^2) dp = i \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (4-30)$$

となる。

式 (4-30) を式 (4-29) に代入し、 $Z(\xi_{v,J})$ の複素共役をとると、

$$Z^*(\xi_{v,J}) = - \left[2 \exp(-\xi_{v,J}^2) \int_0^{\xi_{v,J}} \exp(x^2) dx + i\sqrt{\pi} \exp(-\xi_{v,J}^2) \right] \quad (4-31)$$

となる。この結果を式 (4-24) に代入すると、共鳴点においても発散することのない、ドップラー極限における CARS 感受率が求まる。

$$\begin{aligned} \chi_{CARS}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) &= \sum_v \sum_J \frac{K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} N \Delta \rho_{v,J}}{\sqrt{\pi}(\omega_1 - \omega_2) u_m / c} \\ &\quad \times \left[2 \exp(-\xi_{v,J}^2) \int_0^{\xi_{v,J}} \exp(x^2) dx + i\sqrt{\pi} \exp(-\xi_{v,J}^2) \right] \end{aligned} \quad (4-32)$$

4. 4 実験方法

本研究では、大気圧よりも低い圧力状態にある窒素気体を測定対象とする。そのため、温度測定に用いる理論CARSスペクトルは、ドップラー広がり considering フォークト形感受率の式(4-16)を用いて計算しなければならない。しかし、ある圧力以下ではドップラー広がりが優勢となり、圧力広がりが無視できると考えられる。その場合には、観測されるスペクトルはもはや圧力に依存しなくなり、温度のみによって決まると考えられる。そのとき理論CARSスペクトルは、ドップラー極限近似による感受率を用いて計算することが許されるであろう。ドップラー極限近似を理論CARSスペクトルの計算に用いるために、以下の2つの実験を行った。

4. 4. 1 フォークト形感受率とドップラー極限近似感受率の比較

前節で求めた式(4-32)が、フォークト形感受率の式(4-16)の低圧力における極限であることを確認するため、窒素のQ枝マルチブレックスCARSの理論スペクトルを両感受率を用いて計算し、種々の温度および圧力の設定条件において、両スペクトルを比較した。この理論スペクトルの計算において、ポンプ光は中心波長が532 nmで、線幅が 1 cm^{-1} のガウス形強度分布を持つと仮定し、ストークス光はフラットな強度分布を仮定した。また、非共鳴成分は無視できるとして $x_{NR}=0$ である。その他の感受率の計算に必要な数値は、3.4節において述べたものを使用した。ただし、式(3-116)において述べたスリット関数によるコンボリューション積分は行っていない。

4. 4. 2 ドップラー極限近似を用いた温度計測の模擬実験

ドップラー極限近似が適用可能な圧力上限を定量的に見積もるために、フォークト形感受率を用いた理論CARSスペクトルを、実際の測定によって得られた実測スペクトルであるとみなし、それにドップラー極限近似による理論スペクトルを最小2乗誤差フィッティングさせることによって、温度計測の模擬実験を行った。温度推定の手順は次の通りである。まず最初に、温度と圧力の設定条件を種々に変えて、フォークト形感受率によるCARSスペクトル(模

擬測定スペクトル)を計算する。その計算された各スペクトルに対して、理論データスペクトルとして 25 K 間隔で計算した、ドップラー極限近似によるスペクトルをフィッティングする。その結果、2乗誤差が最も小さくなる温度を決定する。次に、その決定された温度の上下 25 K の範囲において、線形補間によって 5 K 間隔の理論データスペクトルを作成し、それらを再びフォークト形感受率によるスペクトルにフィッティングする。その結果、最小2乗誤差を与える温度を決定し、この模擬実験における測定温度とする。

この模擬実験におけるスペクトルの計算では、スリット関数を 1 cm^{-1} の広がりを持つガウス形と仮定し、式(3-116)によるコンボリューション積分を行った。他の条件は4.4.1と同じである。なお、4.4.1, 4.4.2の両実験とも、フォークト形感受率によるスペクトル計算における設定条件は、次のようにした。温度は、300 K, 800 K, 1300 K, 1800 K, 2300 K とし、各温度において、圧力は、5 Torr, 10 Torr, 20 Torr, 50 Torr, 100 Torr, 200 Torr, 300 Torr に設定した。

4. 5 実験結果および考察

4. 5. 1 フォークト形感受率によるスペクトルとドップラー極限近似によるスペクトルの比較の結果

図4-1~4-3に、温度が 800 K で、圧力が 300 Torr ($4.0 \times 10^4\text{ Pa}$)、50 Torr ($6.7 \times 10^3\text{ Pa}$)、5 Torr ($6.7 \times 10^2\text{ Pa}$) の場合における、フォークト形感受率によるスペクトルとドップラー極限近似によるスペクトルとの比較を示す。各図のスペクトルの下には、ドップラー極限近似によるスペクトルから、フォークト形感受率によるスペクトルを引いた差を示した。これらの図から、圧力の低下とともに、フォークト形感受率によるスペクトルが、ドップラー極限近似によるスペクトルに漸近することがわかる。同様の比較を300 ~ 2300 K の 500 K 間隔の温度に関して、圧力を 5 ~ 300 Torr の範囲で変えて行った。両スペクトルの違いを定量的に評価するため、次のことを行った。図4-4に示すように、各温度と圧力の設定において、フォークト形感受率によるスペクトルの面積を S_{voigt} として求める。また、同一温度における、フォークト形感受率によるスペクトルとドップラー極限近似によるスペクトルとの差を、 ΔS

として定義する。そして、これら2つの面積比 $\Delta S / S_{\text{voigt}}$ を各設定条件において計算する。図4-5には、面積比 $\Delta S / S_{\text{voigt}}$ の圧力への依存性を、温度をパラメータとして示した。この図から、温度にかかわらず圧力の低下にしたがって、フォークト形感受率によるスペクトルが、ドップラー極限近似によるスペクトルに漸近することがわかる。また、温度が高い場合ほど、面積比 $\Delta S / S_{\text{voigt}}$ の圧力による変化は小さくなっている。このことは、温度が高いほどドップラー広がりが大きいため、比較的高い圧力に至るまでドップラー広がり圧力広がりに対して優勢であることを表していると考えられる。以上におけるスペクトルの比較より、式(4-32)で与えられる感受率の表式が、式(4-16)で与えられるフォークト形感受率の低圧力の極限における近似式となっていることが確認された。

4. 5. 2 ドップラー極限近似の適用可能な圧力上限

ドップラー極限近似によるスペクトルを、温度計測における理論データスペクトルとして用いた模擬実験の結果の一例を、図4-6と図4-7に示す。この例では温度が800 Kで、圧力がそれぞれ、20 Torr (2.7×10^3 Pa), 50 Torr (6.7×10^3 Pa)の場合である。図4-6の20 Torrの圧力においては、仮想測定対象(フォークト形感受率によるスペクトル; 模擬測定スペクトル)の温度が800 Kであるのに対して、推定された温度は、820 Kであり、推定温度誤差は、20 Kである。この場合の模擬測定スペクトルと理論データスペクトル(ドップラー極限近似によるスペクトル)の最良フィッティングは、図4-6にみられるように、スペクトル形状としては両者は良く一致している。一方、図4-7の50 Torrの圧力の場合には、推定された温度は875 Kであり、推定温度誤差は75 Kに拡大している。また、このときの模擬測定スペクトルと理論データスペクトルの最良フィッティングは、図4-7から明らかなように、かなりの違いが認められる。同様の温度測定を、温度と圧力の設定条件を変えて行なった。その結果得られた推定温度誤差の圧力依存性を、温度をパラメータとして図4-8に示す。ここで生じる温度誤差は、ドップラー極限近似による理論データスペクトルが、仮想測定対象と同じ温度の場合には、圧力広がり分だけ模擬測定スペクトルよりも狭くなるために生じる。すなわち、最小2乗誤差フィッティングにおいては、その圧力広がり分を、理論データの温度増加に

よるドップラー広がりが増分によって補償する操作が行われる。図4-8によると、高温の場合には高圧力においても温度誤差が小さいことがわかる。これは、高温になるとドップラー広がりが大きくなり、低温の場合に比較して、高い温度に至るまでドップラー広がりが増分となることが原因の1つと考えられる。また、高温においては分子の回転状態における分布が広がって、スペクトルは各回転線が分離した形状となり、その形状の温度依存性が大きくなって、圧力にはそれほど影響を受けなくなることによって起きていると考えられる。図4-9に、 $(v, J) = (0, 12) \rightarrow (1, 12)$ の遷移に相当する回転線の圧力広がり、ドップラー広がり、温度をパラメータにして示す。圧力広がり、MEGモデルを用いて式(3-111)により計算し、図4-9において実線で示した。また、ドップラー広がり、式(4-17)を用いて計算し、一点鎖線により示した。広がりはいずれも半値全幅(FWHM)により表してある。図中の黒丸は、各温度において、圧力広がり、ドップラー広がり、一致する点を示しており、この図によっても、高温の場合ほど高い圧力に至るまでドップラー広がりが増分であることがわかる。

ところで、図4-5によれば、300 Kの場合の温度誤差は800 Kの場合の温度誤差よりも大きくなることが予想されるが、図4-8によると、300 Kの場合の温度誤差は800 Kの場合に比べて小さくなっている。前述したように、フィッティング過程において、フォークト形感受率による模擬測定スペクトルの圧力広がり分を、温度増加によるドップラー広がりが増分によって補償する操作が起きていると考えられる。しかし、ドップラー広がり(ガウス形)と圧力広がり(ローレンツ形)の機構は本質的に異なるので、両広がり、スペクトル形状に及ぼす影響も異なり、それは温度によっても変化すると考えられる。さらに、300 K程度の低い温度においては、分子の回転状態の分布が回転量子数の小さい部分に集中してスペクトル形状は鋭くなる。その場合、温度増加による回転分布の広がり、高い温度の場合に比較して、スペクトル形状に大きな広がりをもたらすと考えられる。それ故、300 Kの場合には、比較的小さな温度上昇において最小2乗誤差を与えようと考えられる。

図4-8より、この模擬実験において設定した条件では、約30 K程度の温度誤差を許容するならば、20 Torr(2.7×10^3 Pa)以下の圧力範囲において、ドップラー極限近似が適用可能であると考えられる。しかし、実験装置の分解能や測定対象の状態、あるいは温度推定における手法の違いなどによって、測定

誤差は異なるので注意が必要である。

4. 6 結論

本章では、低圧力下におけるCARS感受率の表式を導いた。また、温度計測の際の理論データスペクトルとして、ドップラー極限近似の適用可能性を調べるため、フォークト形感受率によるスペクトルとドップラー極限近似によるスペクトルとを比較した。その結果、以下の結論が得られた。

- 【1】 フォークト形感受率によるスペクトルは、低圧力の極限で、ドップラー極限近似によるスペクトルに漸近する。
- 【2】 フォークト形感受率によるスペクトルの面積 (S_{voigt}) に対する、同一温度におけるドップラー極限近似によるスペクトルとフォークト形感受率によるスペクトルの差の面積 (ΔS) の比 ($\Delta S / S_{\text{voigt}}$) は、温度に関わらず、圧力の上昇と共に増加し、温度が高くなるにしたがって減少する。
- 【3】 ドップラー極限近似によるスペクトルを、理論データスペクトルとして用いた温度推定の模擬実験において、その結果得られた温度誤差は【2】の結果を反映せず、対象の温度に強く影響される。
- 【4】 模擬実験の条件 (ポンプ光線幅 1 cm^{-1} ; スリット関数幅 1 cm^{-1}) においては、約 30 K 程度の誤差を許容するならば、20 Torr ($2.7 \times 10^3 \text{ Pa}$) 以下の圧力において、ドップラー極限近似が適用可能である。

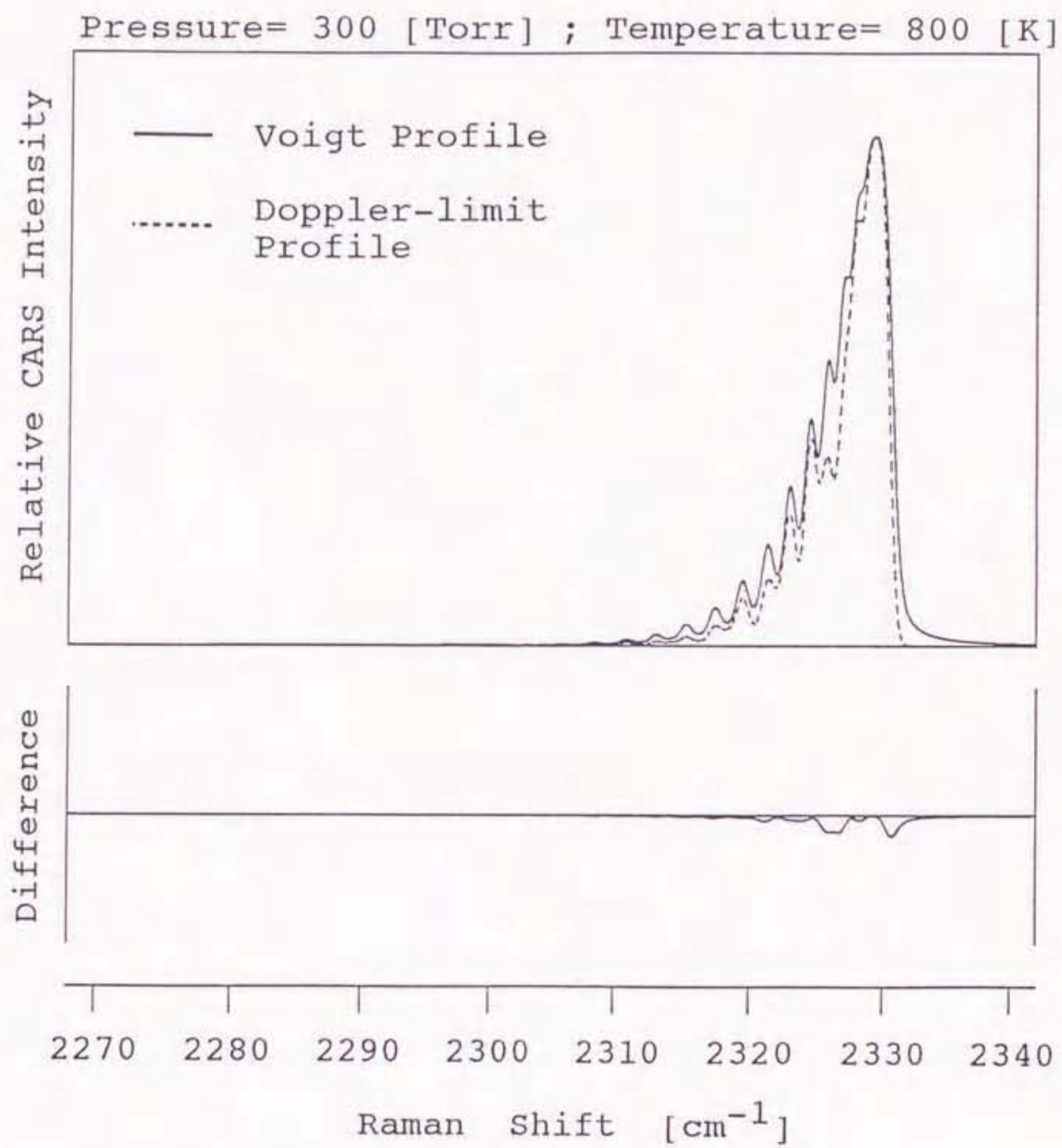


図4-1 フォークト形感受率によるスペクトルとドップラー極限
近似によるスペクトルとの比較 (温度 800 K: 圧力 300 Torr)

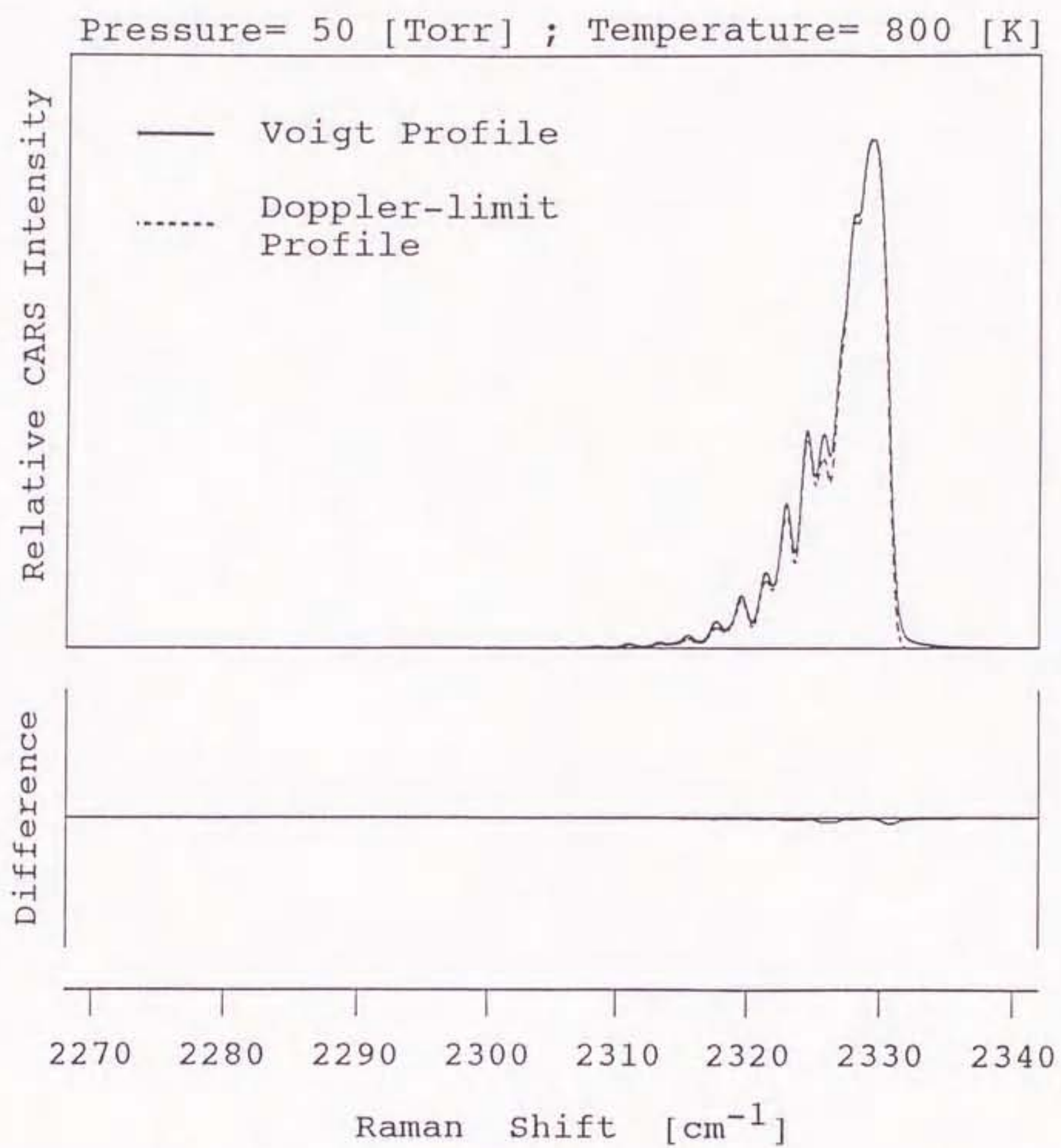


図 4 - 2 フォークト形感受率によるスペクトルとドップラー極限
近似によるスペクトルとの比較 (温度 800 K : 圧力 50 Torr)

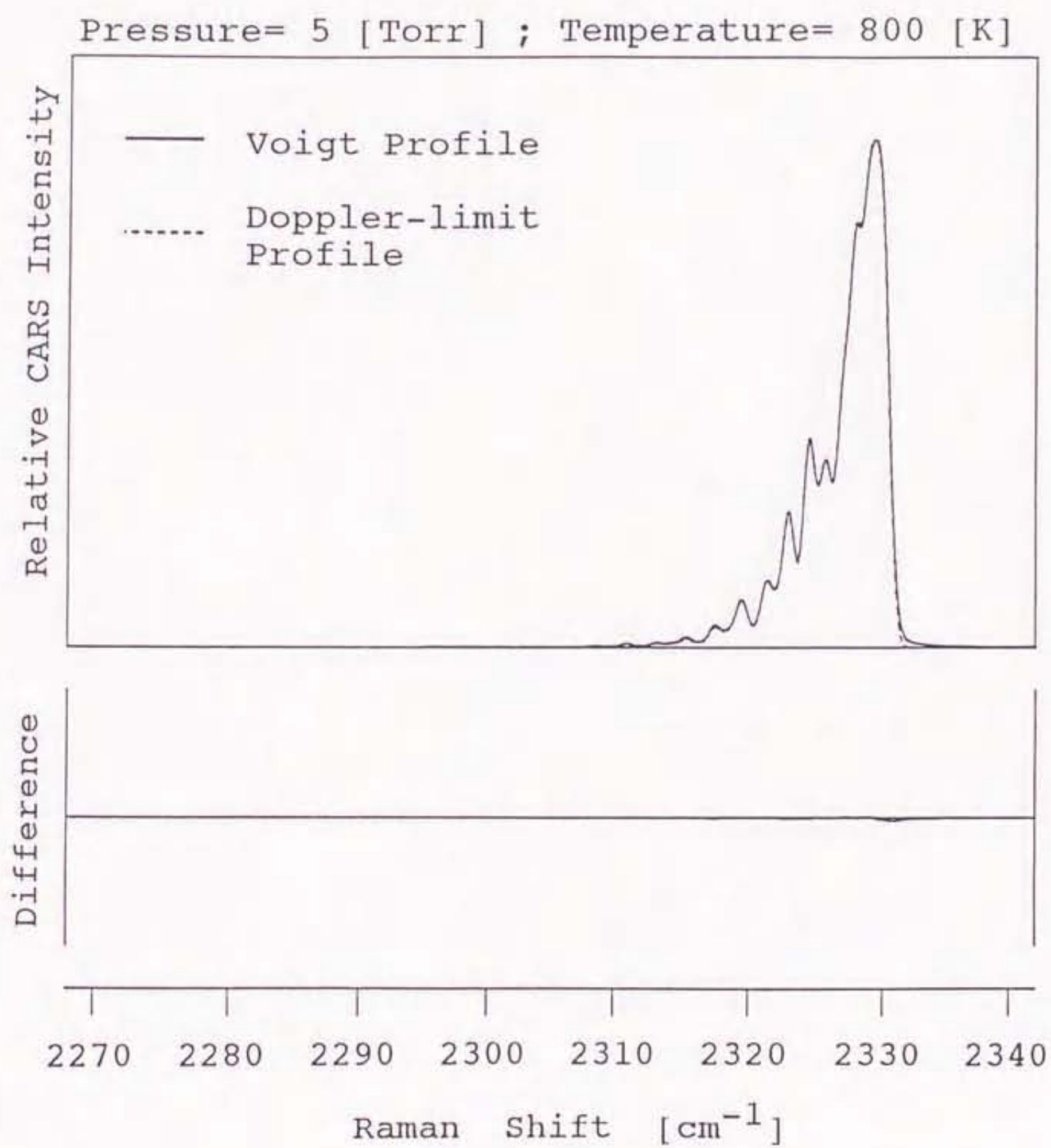


図4-3 フォークト形感受率によるスペクトルとドップラー極限
近似によるスペクトルとの比較 (温度 800 K; 圧力 5 Torr)

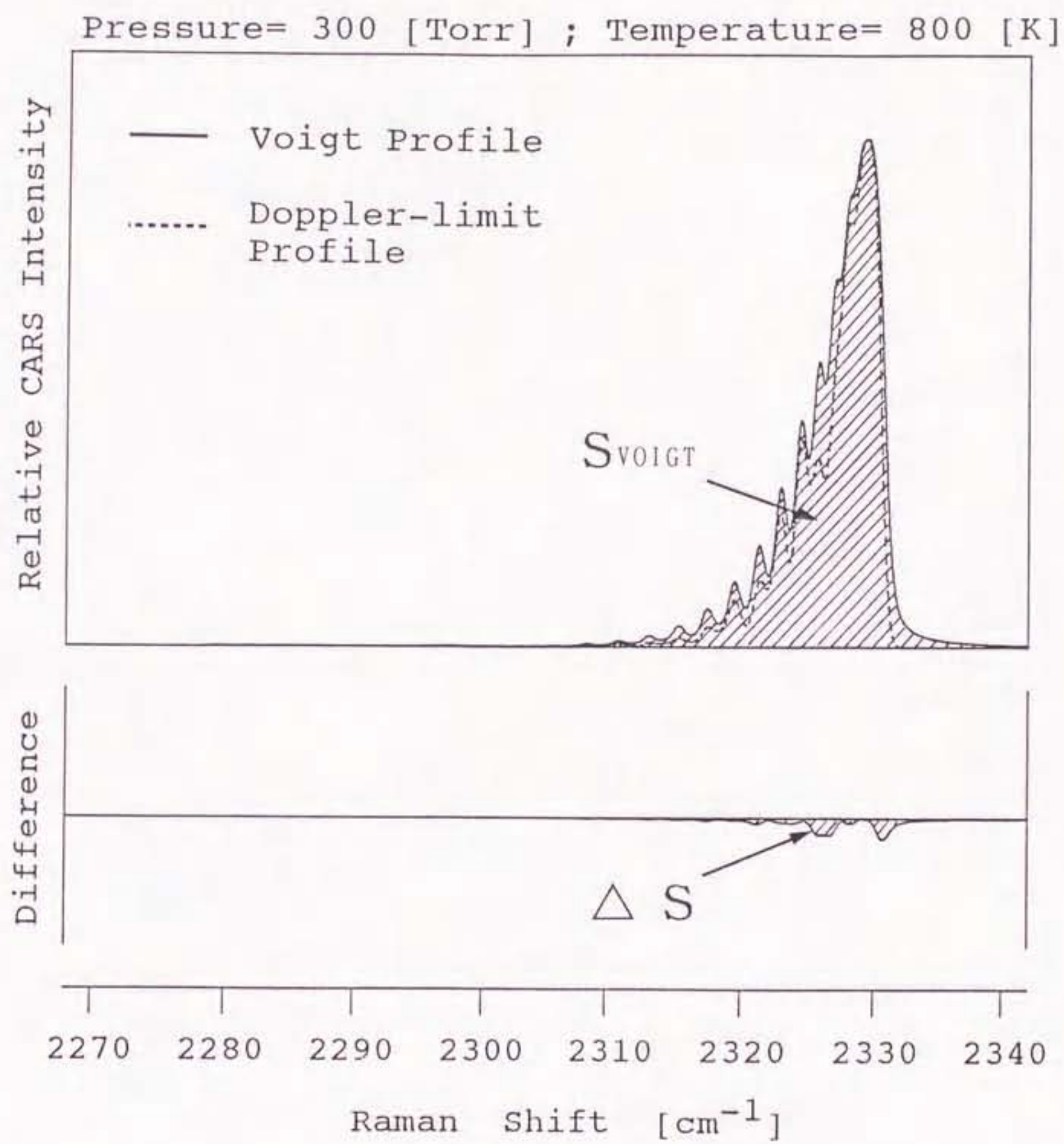


図4-4 面積 S_{VOIGT} と ΔS の定義

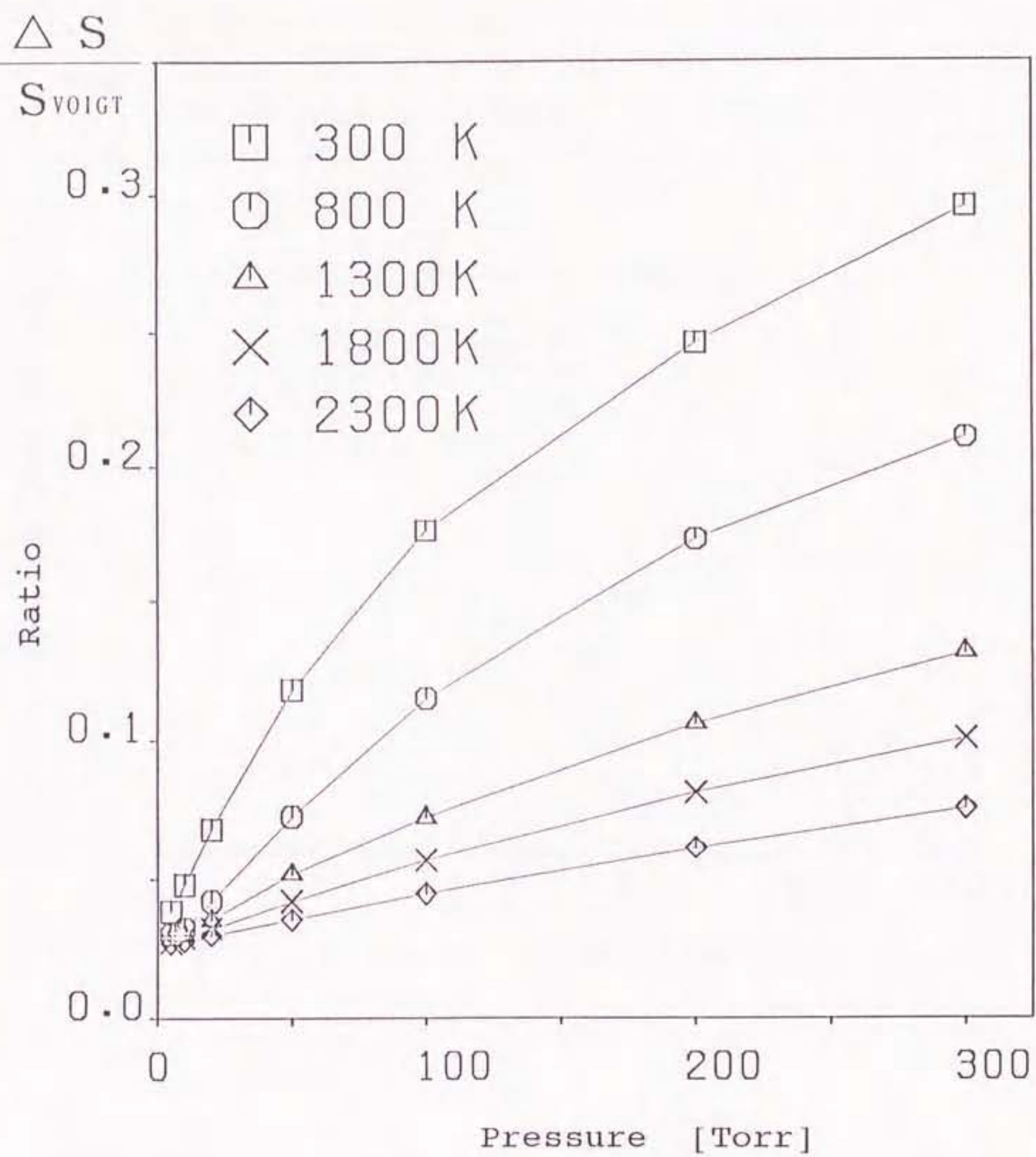


図4-5 各温度における面積比の圧力依存性

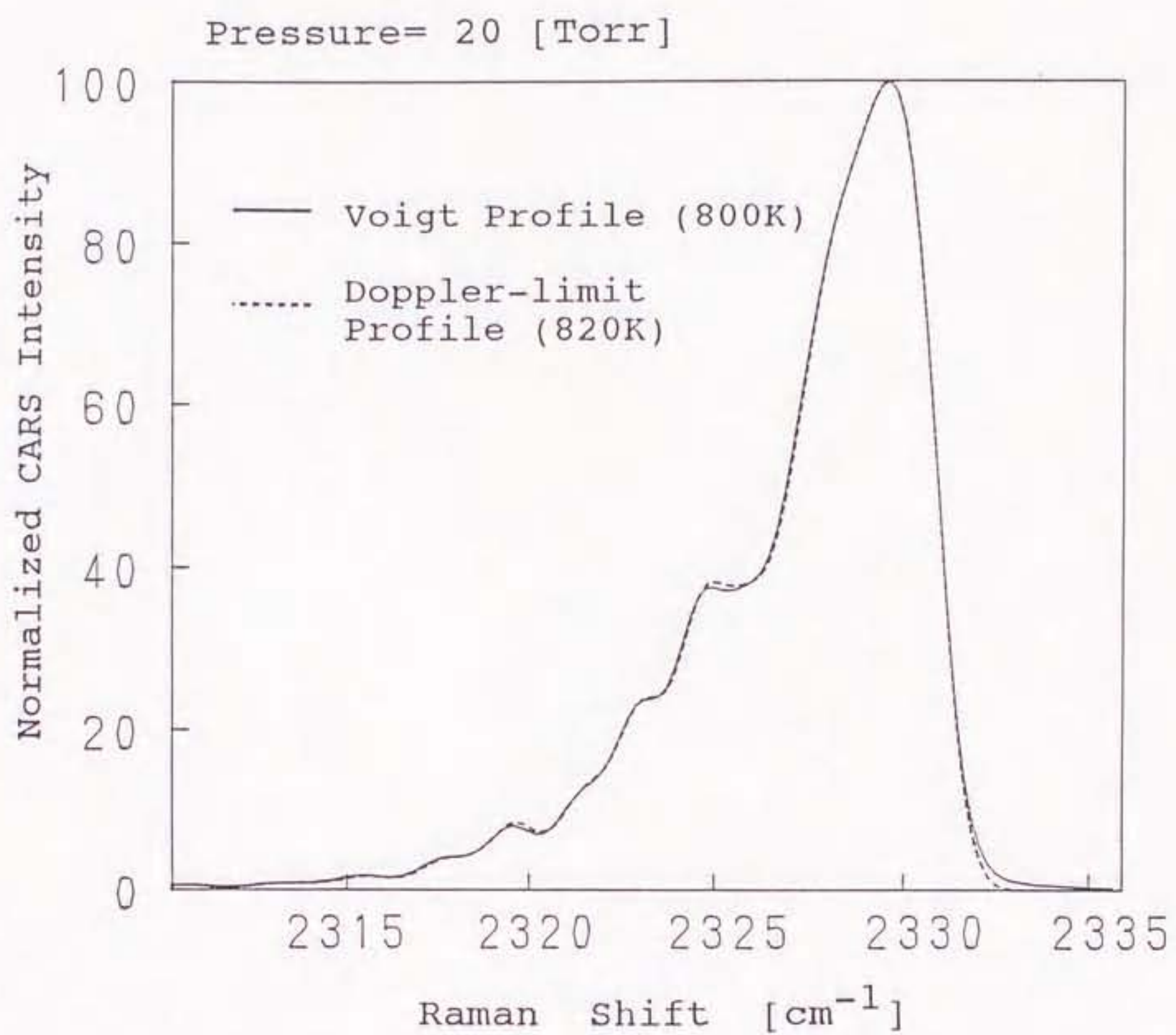


図4-6 800 K, 20 Torr のフォークト形感受率によるスペクトルへのドップラー極限近似による理論スペクトルの最小2乗誤差フィッティング

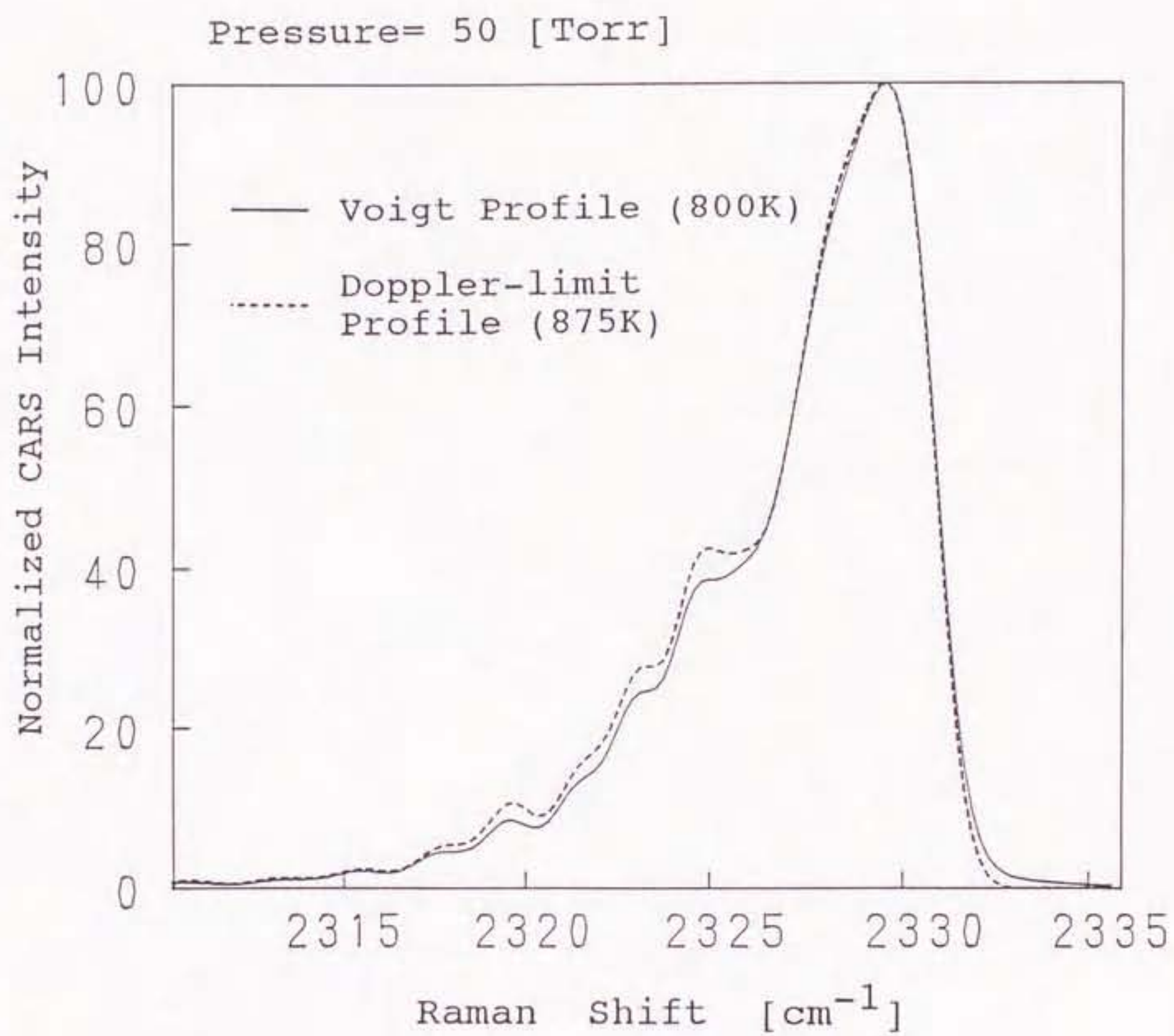


図4-7 800 K, 50 Torrのフォークト形感受率によるスペクトルへのドップラー極限近似による理論スペクトルの最小2乗誤差フィッティング

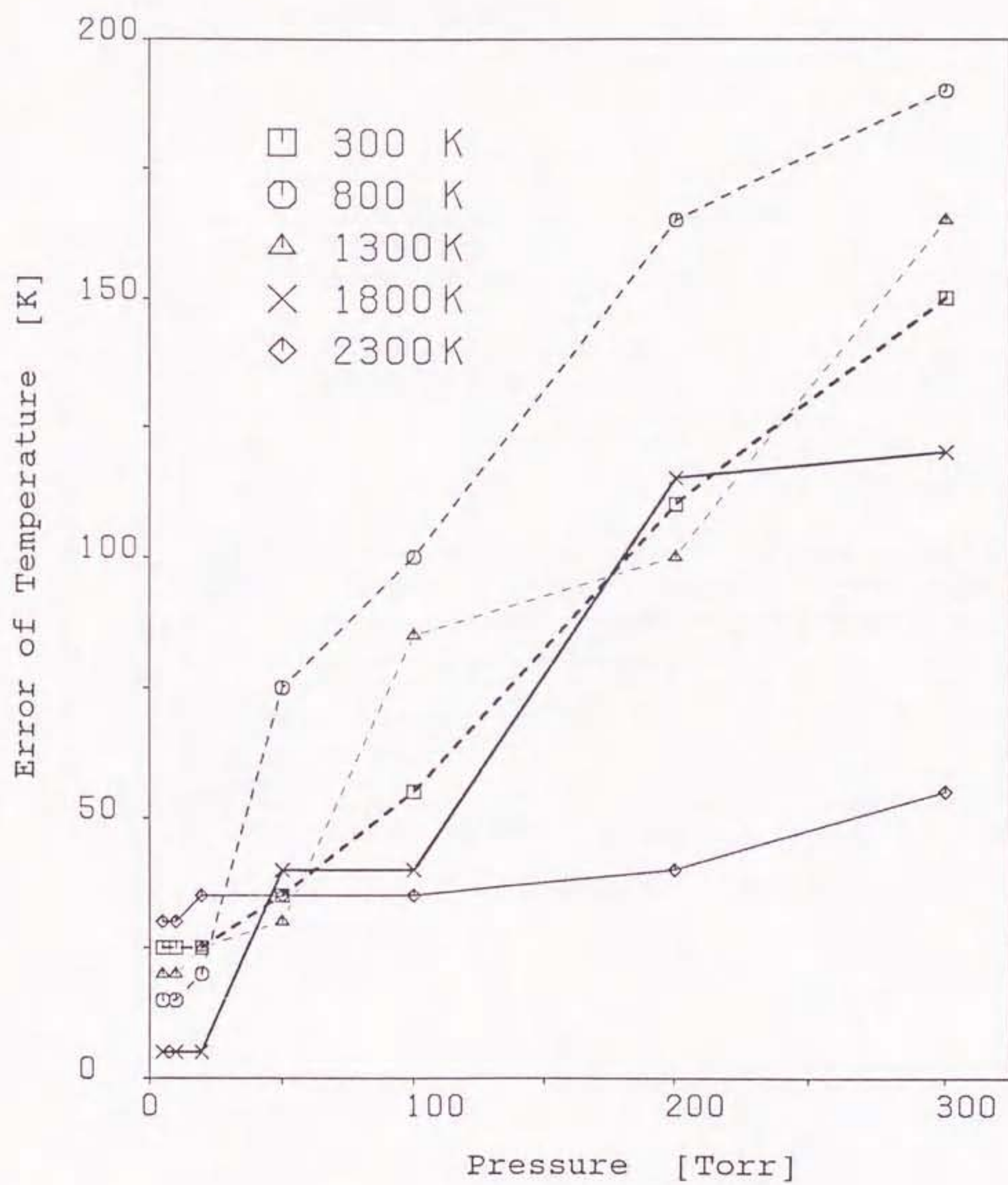


図 4 - 8 模擬温度計測の推定温度誤差

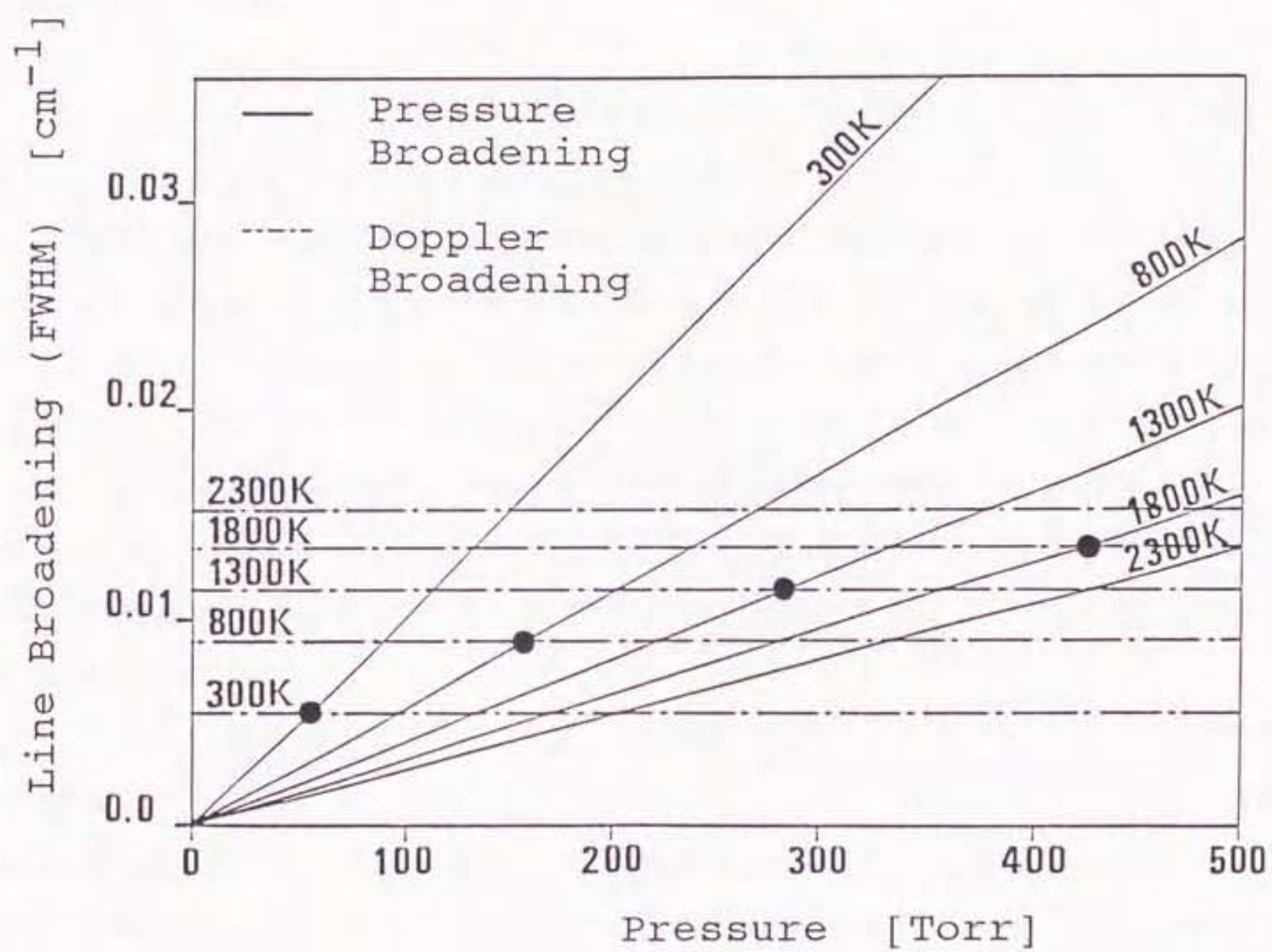


図 4-9 ドップラー広がり と 圧力広がり

第5章

CARSのプラズマジェットへの応用

5.1 緒言

第2章において述べたように、CARSはレーザ光のコヒーレント性を最大限に利用した分光法の1つである。そのコヒーレントな光混合過程により、強い信号光がレーザ様の光束となって、ある一定の方向に放射される。その強度の周波数依存性は、媒質の内部状態の情報を含むため、各種の測定に応用される。CARSの長所として、その強い信号強度のために、かなり背景光（バックグラウンド）の強い環境下においても計測が可能になることがあげられる。また、位相整合条件の取り方によっては、高い空間分解能を達成できることも特徴の一つであり、これらの利点を生かして、燃焼診断などに広く用いられている。最近では、CARSのプラズマへの応用など、いろいろな分野への応用が期待されている。

本章では、純窒素プラズマジェットの温度・数密度計測にCARSを応用した結果について述べる。通常のプラズマジェットは、電子と気体の温度がほぼ平衡状態にある熱プラズマ状態であると考えられている。そして、プラズマが有する超高温、並びに高エンタルピーを利用して、材料の溶解、溶接・溶断、溶射、表面改質、あるいは超微粒子や化合物の合成、さらにダイヤモンドの薄膜形成など広い分野において適用されている。従来、プラズマジェットの開発は、その高出力化、高効率化などにその重点が置かれていたが、最近では、応用の多様化のため、例えば微細加工への適用のために、出力の小さいプラズマ発生装置の開発もされている。このような多様化に伴い、異なる状態にあるプラズマジェットの温度分布や数密度分布などの情報を、個々の装置に関して知る必要性も増大している。

本研究では、直流放電によるプラズマジェットを、大気圧以下の低い圧力状態において発生させた。Q枝振動CARSによる測定は、電子基底状態に存在

する分子を測定対象としている。したがって、プラズマジェットの高電離度の増加と共に、CARS光強度は低下し、測定は困難になることが予想される。しかし、本研究で対象とした比較的小さい出力の小さいプラズマジェットの場合は電離度が低く、温度・数密度計測に必要なCARS強度が得られる。この純窒素プラズマジェットの中心軸に沿った温度分布と数密度分布を、Q枝振動CARSのマルチプレックス法により測定した。流量およびアーク電流は一定の値に設定し、背圧のみを変化させ、プラズマの状態を変えて測定を行った。本研究で対象としたプラズマジェットの状態は、解析においてドップラー極限近似が使用可能な、背圧が20 Torr以下の場合と、流れ場が超音速流になっている背圧が50 Torr以上の場合とに大別される。背圧が50 Torr以上の場合には、温度解析にフォークト形感受率による理論スペクトルを用いなければならないが、その場合、圧力値を知る必要がある。しかし、流れ場が超音速流であることから、噴流中に大きな圧力差はないと仮定し、用いる理論スペクトルの設定圧力は、そのときの背圧によって決定した。また、この場合、僅かながらホットバンドが観測され、振動温度の推定も行った。数密度の推定においては、分子はほとんど励起されていないと仮定した。このような仮定による誤差を見積もるため、設定圧力や励起率に適当な変動を与えて、推定値に及ぼす影響を調べた。

5. 2 実験装置

実験装置は、光源部、光学系、検出部、およびプラズマ発生装置の4つに大別される。最初にシステム全体について概要を述べ、続いて個々の部分について詳細を述べる。

5. 2. 1 CARSシステムの概要

本研究で用いた実験装置の概要を、図5-1に示す。YAGレーザーの第2高調波（波長532 nm，線幅約 1.35 cm^{-1} ）は、その一部がブロードバンドDYEレーザー（中心波長607 nm，線幅約 100 cm^{-1} ）の励起に使用され、それ以外はポンプ光（ ω_1 ）として、ビームスプリッター（BS）により2本の平行光に分けられる。そのうちの1本が、ダイクロイックミラー（DM）において、DYEレーザーからのストークス光（ ω_2 ）と重ね合わされる。合計3本のレーザービー

ムがレンズ (L1: $f=300$ mm) により集光され、プラズマジェット中に焦点を合わせられる。焦点領域において発生した CARS 光はレンズ (L2: $f=300$ mm) を通過した後、アパチャー (A)、ダイクロイックミラーにより、ポンプ光とストークス光が除去されて分光器に入射する。分光器で分散された CARS 光は、カメラレンズ (50 mm) を利用した拡大器により約 3 倍に拡大された後、512 チャンネルのダイオードアレイ (OMA: optical multichannel analyzer) により検出され、データ処理部 (MDS: multipurpos data processing system) へ送られる。

5. 2. 2 光源部

光源部は、ポンプ光として用いる YAG レーザ、ストークス光として用いる DYE レーザの 2 つよりなる。表 5-1 に YAG レーザの仕様を示す。本研究では、DYE レーザの有機色素として sulforhodamine を使用し、これをメタノールで溶解した溶液を、YAG レーザの第 2 高調波の一部によって光励起した。また、マルチプレックス法を行うため回折格子などの波長選択素子を用いず、全反射ミラーによって中心波長が約 607 nm、スペクトル幅が約 100 nm の幅広 (ブロードバンド) な発振光を得ている。これをストークス光 ω_2 として用いた。DYE レーザの仕様を、表 5-2 に示す。

5. 2. 3 光学系 (位相整合)

光学系を構成する素子は、ビームスプリッター (beam splitter)、ダイクロイックミラー (dyechroic-mirror)、レンズ (lens)、アパチャー (aperture)、全反射ミラー (mirror) などである。これらの素子を用いて、光源部からのレーザ光を被測定物 (プラズマジェット) に導き、発生した CARS 光を検出部へ入射させる。ただし、CARS 光を効率よく発生させるためには、3.3 節の終わりで述べたように、位相整合 (phase matching) 条件を満たすように、光学系を構成する必要がある。位相整合条件は、式 (3-50) において $\vec{\Delta k} \cdot \vec{z} = 0$ 、すなわち、

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_4 \quad (5-1)$$

とすることである。この条件を満たす光学系の配置は何通りか考えられ、目的に合ったものが用いられる。主な位相整合方法を、図5-2に示す。伝搬ベクトル \vec{k} は、式(3-26)で示したように、媒質の屈折率 n_i に依存するので、たとえ角振動数の間に $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ の関係が成り立っていたとしても、ただポンプ光とストークス光を重ねて入射したのでは、位相整合条件は満足されない。特に、液体や固体においては分散性が大きく、すなわち屈折率の波長依存性が大いなので、位相整合条件を満たすためには、ポンプ光とストークス光にある角度をつける必要がある。この場合のベクトル関係は、図5-2(a)のように表される。ところが、気体の場合には分散性が比較的小さいので、それほど角度をつける必要がなく、実質的に、ポンプ光とストークス光を同一直線上に重ねてレンズで集光すれば、位相整合条件は満たされる。この場合は共線上(collinear)方式と言われ、図5-2(b)で示される。しかし、この方式ではCARS光強度は強くなるが、空間分解能は悪い。空間分解能を向上させる方法として、BOXCARS方式^[10]と呼ばれる位相整合法がある。これは、ポンプ光を2本に分けることにより、ストークス光と合わせて合計3本の入射光を媒質に入射する方式である。この場合の伝搬ベクトルの関係を、図5-2(c)(planar-BOXCARS)に示す。また、BOXCARS方式は平面内に限らず、3次元的にも位相整合することが可能である。この場合には図(c)を空間的に折り曲げて、図(d)のようになる。この位相整合法はfolded-BOXCARS方式と呼ばれる。ただし、BOXCARS方式では、空間分解能は高くできるが、レーザー光の相互作用領域が短くなった分だけ、CARS光強度の減少は免れない。また、光学系の調整も共線上方式に比較して難しくなる。

本研究では、空間分解能を高くすることを優先し、planar-BOXCARS方式を採用した。この場合、回折限界のレーザービームを仮定した計算から、空間分解能は、光軸方向で約2 mm、それと垂直方向で約0.02 mmとそれぞれ見積もられた。

5. 2. 4 検出部

マルチプレックス法におけるCARS光の検出は、分光器にCARS光を入射して周波数分散させた後、各周波数成分をフォトダイオードアレイなどで検出する。Q枝CARSスペクトルは、全体として比較的狭い周波数領域(ホッ

トバンドとメインバンドを合わせて約 60 cm^{-1}) に発生するので、狭帯域の高い分解能を持つ分光器が必要となる。本研究では、ツェルニー-ターナー型の光学系を2つ組み込んだ、ダブルモノクロメータ (double monochromator) を用いた。仕様を表5-3に示す。ただし、本研究では、計測の精度を向上させるために、分光器の出射側に焦点距離 50 mm のカメラレンズを利用したスペクトル拡大器 (magnifier) を取り付けた^[100]。これにより、スペクトル像は約3倍に拡大される。拡大されたCARSスペクトル像は、イメージインテンシファイア (image intensifier) 付きのマルチチャンネル検出器 (OMA: optical multichannel analyzer) により検出される。表5-4にOMAの仕様を示す。これは、512個のフォトダイオードを検出素子として持つもので、1パルスで生成されたCARSスペクトルを瞬時に取り込みモニターすることを可能にする。分光器、スペクトル拡大器の組み合わせにより、このOMAのダイオードアレイ上では1素子あたり約 0.207 cm^{-1} に相当することが、ネオンランプを使用した波長校正より判明した。

5. 2. 5 プラズマ発生装置

本研究では、Q枝振動CARSをプラズマジェットの測定に応用する。そのため、直流放電によるプラズマジェット発生装置を試作した。そのプラズマ発生部の概略図を図5-3に示す。陽極ノズルは銅製で、内径が 3 mm 、長さが 14 mm である。一方陰極は、2%トリウム入りタングステンでできており、両電極間距離は 2 mm に設定した。作動気体は純窒素であり、流量は約 1 Nℓ/min とした。電流は 150 A 一定とし、この場合の電圧は、 $14\sim 16\text{ V}$ であった。陽極と陰極の支持部はそれぞれ水冷されており、陽極ノズルの冷却水は約 10 ℓ/min である。特に陽極では熱交換が激しく、陽極の冷却水のプラズマ点火前後における温度上昇は $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。陽極以外での損失を無視した場合、この温度上昇から効率は17%以下であることが見積もられる。なお、プラズマの電源としては、直流アーク溶接用の電源を用いており、最初、高周波発生装置による点火を行い、自動的に直流放電に切り換わる。使用電源の仕様を、表5-5、5-6に示す。このプラズマ発生部は、真空チャンバに取り付けられている。また、チャンバ全体がステッピングモータによる移動ステージ上に設置してあり移動可能である。

5. 3 実験方法

5. 3. 1 実験手順

実験手順としては、最初、大気圧中においてCARS光が強く発生するように光学系を調整する。この調整後、レーザ焦点部（測定点）がプラズマ発生部の陽極ノズルの高さとも一致するように、真空チャンバの高さ調節を行う。また、ノズル出口がレーザ焦点部と一致する場所を原点とするように、移動ステージの目盛りをセットする。次に真空チャンバを排気（数 Torr 以下まで）し、冷却水、作動気体（窒素）を流す。この状態でプラズマを点火し、安定するのを待つ。プラズマが安定した後、排気バルブを調整して真空チャンバ内の圧力（背圧）を設定し、目的とする流れ状態をつくる。

CARS光の測定は、背圧が 20 Torr 以下の場合には、ノズル出口から1 mm の場所より下流 20 mm の場所まで 1 mm 間隔で行い、背圧が約 50 Torr 以上の場合には、ノズル出口から 2 mm の場所と、下流 5 mm から 20 mm の場所まで 5 mm 間隔において行った。なおレーザパルスは10 Hz で発生させ、CARS光は 250 パルス分を加算して各測定点の測定データとした。またプラズマジェットとの測定と同じ状態（光学系などの状態）において、室温・大気圧状態のCARS光と数十 Torrの任意の圧力状態におけるCARS光を記録しておく。これらは、スリット関数および数密度測定におけるリファレンスとして使用する。さらに、真空チャンバ内を約 0.05 Torr 以下まで排気した状態においても、そのとき得られる信号を記録する。これは光学系、特に真空チャンバの窓ガラスからの雑音成分と考えられ、測定されたCARS信号より差し引く。

5. 3. 2 回転温度の推定

マルチプレックスCARSのスペクトルは、図3-8～図3-11で示したように、多数の回転線の重なりから形成されるので、その形状は分子の回転状態および振動状態の分布に関係している。一般には平衡状態を仮定し、回転温度と振動温度が共に分子の並進温度に等しいとして理論スペクトルを計算し、実測されたスペクトルと比較することによって温度計測が行われる。本研究においても、回転温度の推定の際は平衡状態を仮定して理論計算を行った。具体

的な温度推定方法は、4.4.2において述べた模擬実験の場合と同じであり、最小2乗誤差フィッティングにより行った。その際、背圧が20 Torr以下の場合にはドップラー極限近似による理論スペクトルを使用し、背圧が50 Torr以上の場合には、フォークト形感受率による理論スペクトルを使用して温度推定を行った。ただし、フォークト形感受率による理論スペクトルの設定圧力は、50 Torr, 100 Torr, 150 Torr のものを用意し、背圧に応じて最も近い設定圧力の理論スペクトルを使用した。このようにして求まる回転温度は、回転状態の緩和速度が比較的速いので、たとえ非平衡状態の場合でも、分子の並進温度とほぼ同一であると考えられる。

5. 3. 3 数密度の推定

CARS感受率が電子基底状態にある分子数密度に比例するため、CARS光強度から電子基底状態の分子数密度の推定が可能になる。本研究では、式(4-4)を用いた理論計算から、予め各温度におけるCARS光強度と電子基底状態にある分子数密度（あるいは分圧）との関係を求めておく。そして測定された回転温度とCARS光強度から、電子基底状態にある分子の数密度を推定する。ところで、この理論CARS光強度の計算を行う際、式(4-4)におけるラマン線幅 $\Gamma_{r,i}$ は、プラズマジェット内のように分子の解離や電離などが起きている場合には、その正確な値はわからない。しかし、本研究で得られたプラズマジェットではかなり強いCARS光が観測されたことから、ほとんどの窒素分子は電子基底状態にあると考えられる。したがって、ラマン線幅の値は、3.5.4において述べた値をそのまま用いて計算し、そのときの圧力（式(3-108)における p ）も基底状態にある分子の分圧を仮定した。この場合のCARS光強度と圧力（基底状態にある分子の分圧）の関係の計算結果を、図5-4の実線に示す。ただし、CARS光強度は、温度が200 K、圧力が450 Torrの場合の強度によって規格化してある。図5-4の点線については、後述する。

5. 4 実験結果および考察

図5-5に本研究で得られたプラズマジェットの観測写真を示す。この写真

の場合、貯気室圧力 (P_s) はほぼ一定であり、(a), (b), (c) の順で、背圧 (P_b) は高くなっている。プラズマジェットからの発光は青白く、この光は N_2^+ の励起イオンからの発光であり、その強度は局所的な数密度に比例すると考えられる。(a) では、衝撃波によるセル構造が明瞭に観察できるが、(b) ではセルが小さくなり、(c) ではセル構造が観察できなくなる。(c) の背圧までは、貯気室圧力は背圧に依存しないが、背圧が 50 Torr 以上の流れ場になると、背圧の上昇に伴い貯気室圧力も上昇して、貯気室圧力と背圧の差が小さくなる現象が観測された。したがって、背圧が約 50 Torr 以下の場合には、ノズル出口においてマッハ数が 1 となっており、流れはチョーク (閉塞、choking) していると考えられる。

5. 4. 1 チョークした流れ場

図 5-6 に、流れがチョークしているプラズマジェットにおいて、中心軸方向に沿って測定した、回転温度分布と数密度分布を示す。この時測定されたプラズマジェットの発生状態は、電圧が 16 V、貯気室圧力が約 150 Torr であった。図中の●印は背圧が 10 Torr の場合、▲印は背圧が 16 Torr の場合の結果である。図 5-6 (b) によれば、数密度の変化は観測されるプラズマジェットの発光強度と良く一致しており、急激な数密度の上昇は、垂直衝撃波に対応しているものと考えられる。また、背圧の上昇に伴って数密度が上昇し、垂直衝撃波の間隔が短くなることがはっきりとわかる。一方回転温度の変化は、温度推定がスペクトル形状の微妙な変化に基づいているため、かなり大きな誤差 (± 50 K) が予想されるが、図 5-6 (a) に示すように、数密度の変化に対応して、垂直衝撃波の位置で高いピークを持つ変化をしている。ただし、数密度はノズル出口近傍において高い値を示しているのに対し、回転温度のノズル近傍での値は、ジェット下流での値に比較して、低い温度を示している。ところで、衝撃波が存在すると考えられる位置において、回転温度は 600 K を越えているが、プラズマジェットの温度として一般に考えられている温度 (数千度～数万度) と比べるとかなり低い温度になっている。これは、プラズマの出力が小さいこともあるが、測定された温度が回転温度であり、回転状態の緩和速度が速いことから、分子の並進温度とほぼ同じ温度になっているためであると考えられる。すなわち電子温度、イオン温度、あるいは振動温度などは、回転

温度よりも高くなっているものと推測される。

5. 4. 2 チョークしていない流れ場

図5-7に、背圧が上昇してもはや衝撃波によるセル構造がみられなくなった場合のプラズマジェットにおける、回転温度と数密度の測定結果を示す。この図において、●印は $P_b=51 \text{ Torr}$ ($P_s=130 \text{ Torr}$)、▲印は $P_b=103 \text{ Torr}$ ($P_s=146 \text{ Torr}$)、■印は $P_b=159 \text{ Torr}$ ($P_s=191 \text{ Torr}$) の場合をそれぞれ表す。図5-7(b)によれば、数密度のノズルからの距離に対する大きな変化はなく、背圧が高くなるにしたがって全体的に上昇する。図5-7(a)の回転温度分布は、チョークした流れ場の場合(図5-6(a))と比較して、全体的に温度が低く、ノズルから離れるにしたがって徐々に上昇する傾向がみられる。これは、プラズマジェットが減速し巨視的並進エネルギーが内部エネルギーに変換されるためと考えられる。

ところで、背圧が 50 Torr 以上の場合には、スペクトルを拡大してみると、ラマンシフトが 2300 cm^{-1} の付近に、ホットバンド ($v=1 \rightarrow 2$ の遷移による CARS 光) が確認できた。この様子を図5-8に示す。(ただし、背圧が低い場合は CARS 光強度も相対的に弱く、ホットバンドは雑音に埋もれてしまった。) 図5-8では、各スペクトルをメインバンド ($v=0 \rightarrow 1$ の遷移による CARS 光) のピーク値によって規格化し、さらにそれを 150 倍に拡大して示してある。この図より、ホットバンドのピーク値は、ノズル出口から離れるにしたがって、相対的に上昇していることがわかる。

5. 4. 3 振動温度の推定

図5-8で示したホットバンドとメインバンドのピーク比より、振動温度を推定することができる。図5-7(a)より回転温度は 400 K であると仮定して、振動温度と圧力をパラメータにした理論スペクトルの計算を行い、ホットバンドのピーク値のメインバンドのピーク値に対する比を算出した。その結果を図5-9に示す。また、図5-10には、圧力が 100 Torr で、振動温度が 400 K , 700 K , 900 K , 1000 K の場合の理論スペクトルを、図5-8と同じ拡大率で示す。この図より、振動温度が 800 K 以上の場合には、ホットバンドの相対ピーク強度は、かなり敏感に変化することが予想される。図5-9を用い

て、実測スペクトルのピーク比より振動温度を推定した。図5-7の場合に対する振動温度の変化を図5-11に示す。推定された振動温度は回転温度より約500 K高くなっており、非平衡性を確認することができる。また回転温度と同様に、振動温度もノズルから離れるにしたがって、徐々に上昇する傾向があることがわかる。

5. 4. 4 回転温度の測定誤差

本研究では回転温度を求める際に、実測スペクトルと比較されるべき理論スペクトルの設定圧力として背圧、あるいは背圧が20 Torr以下の場合には圧力をゼロ（ドップラー極限）と仮定して、温度推定を行った。この設定圧力の不正確さ（すなわちラマン線幅 $\Gamma_{v,v'}$ の不正確さ）に起因する測定温度誤差を見積もるため、設定圧力を変えた場合の回転温度を求めた。

図5-12は、背圧が10 Torrの場合（チョークしている場合）において、理論値の設定圧力を50 Torrとした場合の回転温度推定値（▲印）と、ドップラー極限近似による推定値（●印：図5-6（a）と同じ）とを比較した結果を示す。この設定圧力の違いによる推定温度の差は、平均48 Kである。実際の圧力は、ゼロと50 Torrの間にあると考えれば、設定圧力の不正確さに起因する誤差は、一般に考えられているCARS法による温度誤差 ± 50 Kの範囲内と考えられる。また、図5-13は、背圧が103 Torrの場合（チョークしていない場合；理論スペクトルの設定圧力は100 Torrであった。）において、設定圧力を ± 50 Torr変えた場合の温度推定結果である（▲：50 Torr，●：100 Torr，■：150 Torr）。この場合、設定圧力100 Torrの場合の推定温度との差の平均は、それぞれ34 K（50 Torr）と25 K（150 Torr）となっており、 ± 50 Kの範囲内である。

5. 4. 5 数密度の測定誤差

一般にCARS光強度は密度の2乗に比例するとされているが、正確には密度の2乗に比例しない。そこで本研究では、図5-4を用いて、測定された回転温度とCARS光強度から圧力（電子基底状態にある窒素分子の分圧）を推定し、気体の状態方程式から数密度を算出している。この数密度の推定における回転温度の不正確さに起因した誤差を評価するために、 ± 50 Kの温度誤差が

数密度の推定に及ぼす影響を、温度が 400 K、圧力が 5 Torr、20 Torr、100 Torr の場合について調べた。その結果を表 5-7 に示す。これより温度誤差が 50 K 以内ならば数密度の誤差は 10 % 以内であることがわかる。

つぎにラマン線幅の不正確さに起因した数密度の誤差について調査した。前述したように、本研究では分子はほとんど励起されていないと仮定して数密度を求めたが、実際には何割かの分子は励起されており、すべてが基底状態に存在するのではない。この励起分子がラマン線幅に不正確さを引き起こすと考えられる。そこで、窒素分子の 50 % が励起されている場合を仮定して、CARS 光強度と基底状態に存在する分子の分圧との関係を計算し、ラマン線幅の数密度計測への影響を調査した。その結果を図 5-4 の点線に示す。ただし、励起率 50 % とは、窒素分子の解離などの複雑なプロセスは考慮せず、電子基底状態に存在する窒素分子の分圧が 50 % であることを意味している。さらに、その他の状態（励起状態やイオン化した状態）にある粒子による圧力広がり（ $\Gamma_{v,j}$ ）の効果も、基底状態の窒素分子による圧力広がり（ $\Gamma_{v,j}$ ）と同程度であると仮定する。すなわち、 $\Gamma_{v,j}$ の値を励起率が 0 % の場合の 2 倍の値として計算することになる。図 5-4 から、圧力が高くなり $\Gamma_{v,j}$ の値が大きくなると、励起率が 0 % の場合と 50 % の場合との強度の違いは大きくなることがわかる。図 5-14 に背圧が 10 Torr の場合、図 5-15 に背圧が 103 Torr の場合について、励起率を 0 %（○印）と 50 %（△印）に仮定して数密度（電子基底状態に存在する窒素分子の数密度）の推定を行った結果を示す。図 5-14 より、圧力が低い場合には、励起率の違いによる数密度の推定誤差は小さいことが推測される。一方図 5-15 によると、圧力の高い領域においては、励起率の影響が大きいことが予想される。この図の場合、背圧が 103 Torr、貯気室圧力が 146 Torr であり、流れ場は亜音速流になっていると考えられる。よって、局所的な全圧は背圧と同程度であると仮定できる。しかし、励起率を 50 % に仮定して推定された基底状態の窒素分子の分圧（図中（）内の値）は、約 90~120 Torr であるから、全圧は 180~240 Torr になり、貯気室圧力よりも高くなって矛盾する。一方、励起率を 0 % に仮定した場合の全圧（この場合、基底状態に存在する窒素分子の分圧と同じ）は約 60~80 Torr になり、背圧よりも低くなってしまふ。したがって、本研究において得られたプラズマジェットの励起率は 0 %~50 % の間に存在すると考えられ、かなりの分子が電子基底状態に存在していると推測される。

5.5 結論

本章においては、CARSのプラズマへの応用として、純窒素プラズマジェットを形成し、その流れ場の電子基底状態にある窒素分子の回転温度、振動温度、および数密度分布を、Q枝振動CARSのマルチプレックス法により測定した。その結果、以下の結論が得られた。

- 【1】 本研究で形成されたプラズマジェット内の回転温度は約 300 K から 600 K であり、衝撃波のセル構造に応じた温度分布が得られた。
- 【2】 数密度が高く、CARS光強度が強い場合には、回転温度が低いにもかかわらず、僅かながらホットバンドが観測された。それから推定された振動温度は約 800 K から 900 K であり、回転温度との間に非平衡性が確認された。
- 【3】 衝撃波のセル構造が消え、チョークしていない流れ場では、ノズルから離れるにしたがって回転温度と振動温度が徐々に上昇する傾向が観測された。
- 【4】 回転温度の推定における圧力の設定に ± 50 Torr の誤差が生じた場合の温度推定に及ぼす影響は、約 ± 50 K の範囲内である。
- 【5】 数密度の推定において、温度誤差が ± 50 K 生じた場合の数密度の誤差は、 ± 10 %以内である。また、励起率の違いが数密度の推定に及ぼす影響は、圧力が低い場合にはそれほど小さくなく、高圧になった場合に大きくなる。しかし、本研究において得られたプラズマジェットの励起率は、0 %以上 50 %以下と考えられ、かなりの分子が電子基底状態に存在していると推測される。

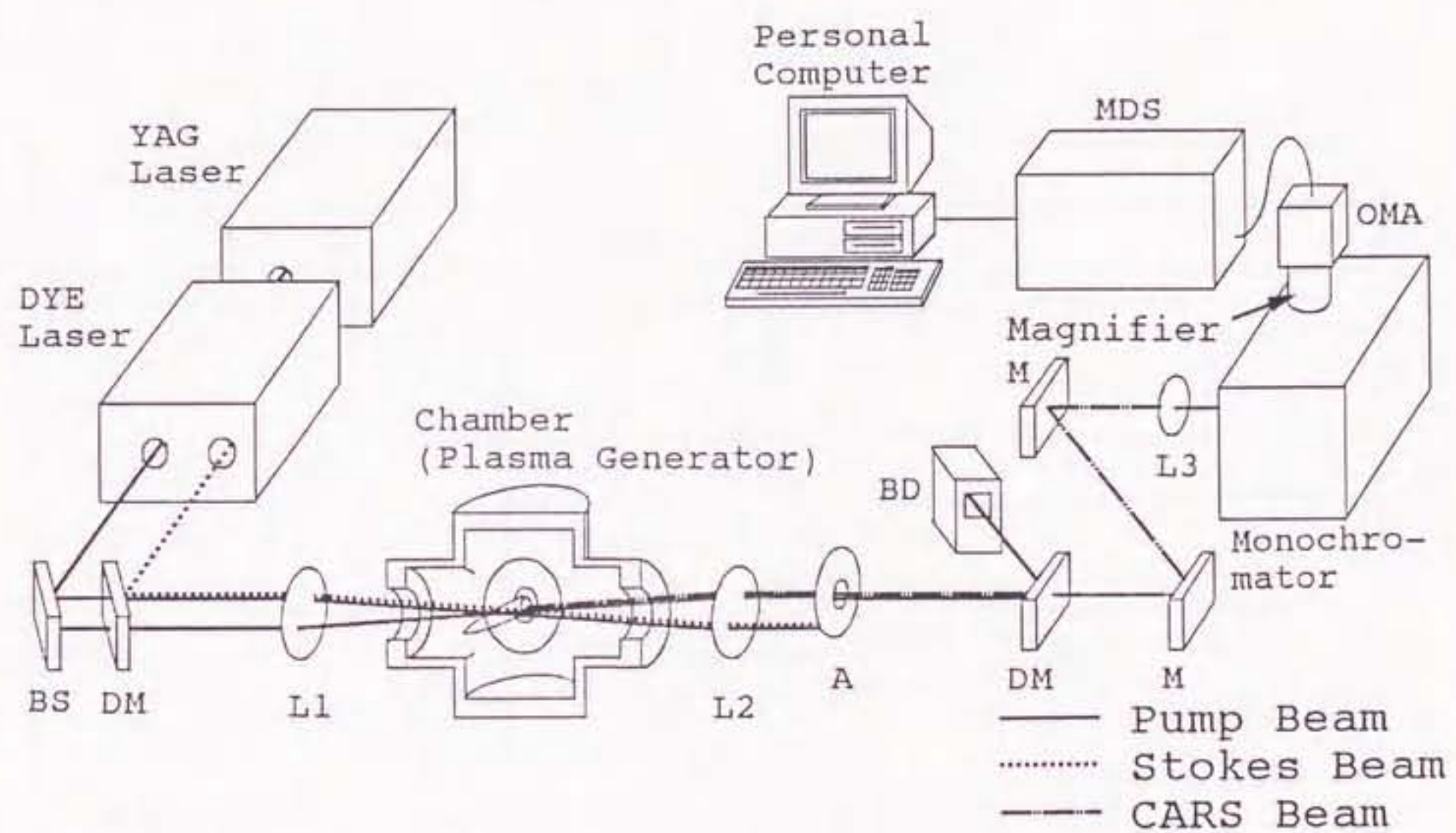


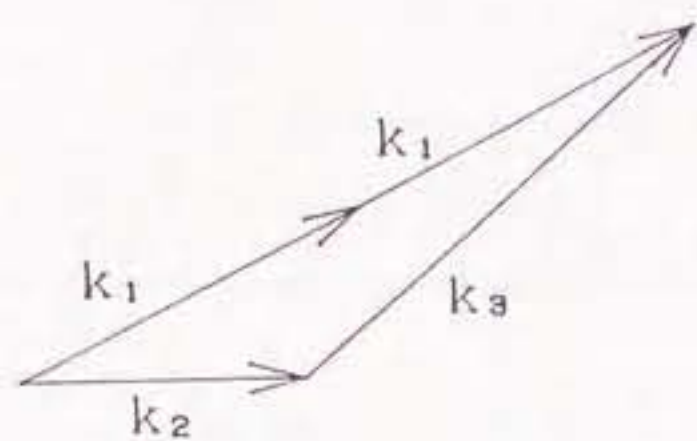
図 5 - 1 CARS システム

型式	DCR-3D (10)
製造メーカー	米国 Spectra-Physics社
レーザ出力	850 mJ/パルス (10 Hz時)
発振波長	1064 nm (第2高調波で532 nm)
繰返し周波数	最適10 Hz 可変範囲 2~10 Hz
共振器構造	D-共振器
空間モード	ドット形状 (均一位相面)
ビーム径	7 mm
ビーム広がり角	0.5 mrad (全角)
ビーム位置安定度	0.5 mrad (全角)
出力パルスジッタ	250 psec (rms, 同期パルスより)
パルスエネルギー安定度	±1% (1064 nm) ±3% (532 nm)
平均出力安定度	5% / 10 時間
パルス幅	7~9 nsec (1064 nm) 5~7 nsec (532 nm)
線幅	1 cm ⁻¹ (ただし、エタロンで実測したところ 約1.35 cm ⁻¹ であった)
フラッシュランプ寿命	3 × 10 ⁷ ショット
外部電源容量	30 A, 190~240 VAC 単相3線
外部冷却水	4 l/min 25℃ 12 psi

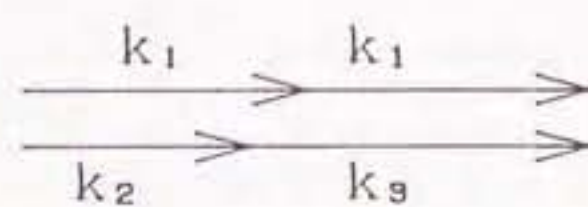
表5-1 YAGレーザの仕様

型式	P D L - 2
製造メーカー	米国 Spectra-Physics 社
使用色素	Sulforhodamine
使用溶媒	メタノール
励起光	Y A G レーザ第 2 高調波 (5 3 2 nm)
レーザー出力	約 2.5 mJ / パルス
発振波長	中心波長 6 0 7 nm
発振線幅	約 1 0 0 cm ⁻¹

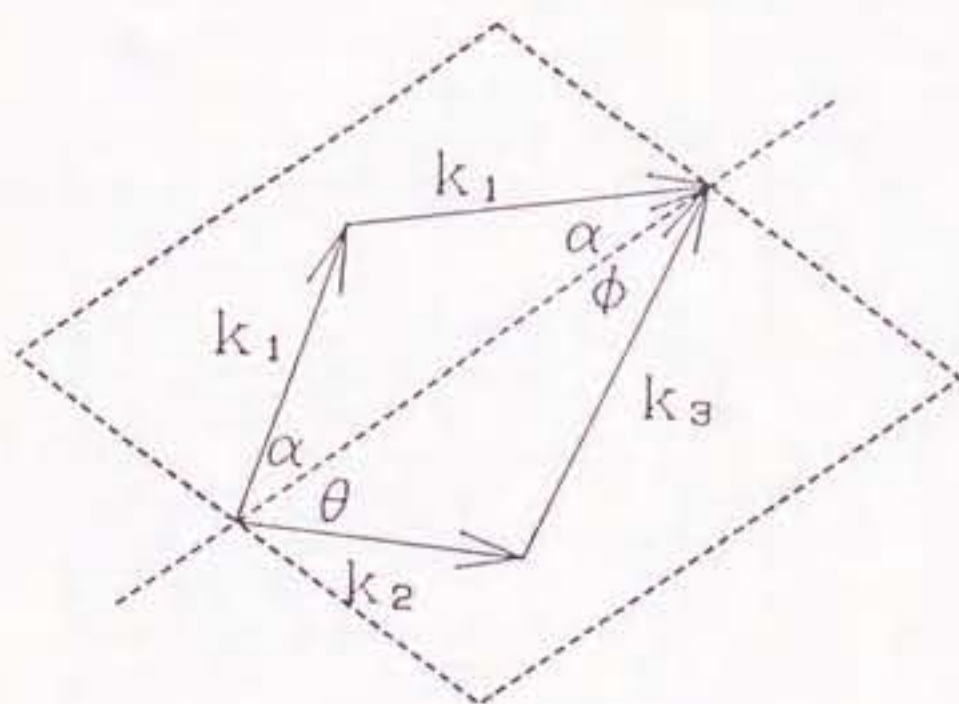
表 5 - 2 D Y E レーザの仕様



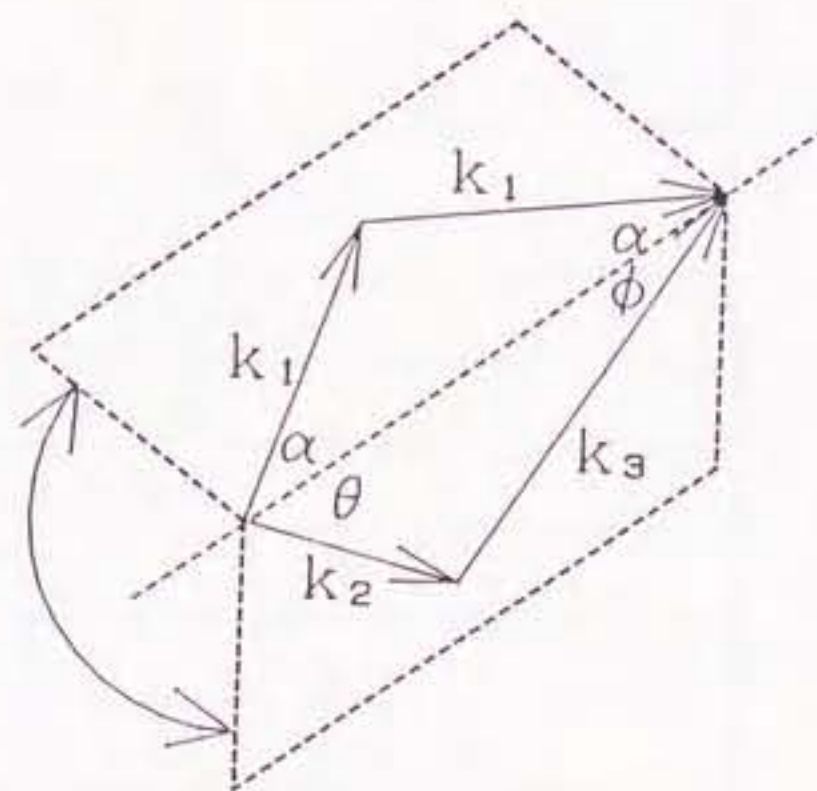
(a) General



(b) Collinear



(c) Planar BOXCARS



(d) Folded BOXCARS

图 5 - 2 位相整合法

型式 (名称)	C T - 4 0 型回折格子分光器
製造メーカー	日本分光工業株式会社
光学系方式	ツェルニー・ターナー加分散型ダブルモノクロメータ
口径比	$F = 5.6$
回折格子	ホログラフィック回折格子
(外形寸法)	6 8 × 6 8 mm 厚さ 9 mm
(刻線有効面積)	6 4 × 6 4 mm
(刻線本数)	1 8 0 0 本/mm (4 5 0 ~ 8 5 0 nm)
焦点距離	$f = 4 0 0 \text{ mm}$
逆線分散	$2.5 \text{ cm}^{-1} / \text{mm}$
分解能	0.45 cm^{-1} (0.018 nm)
迷光	(参考) 1×10^{-10} 以下 ($\Delta \lambda = 2.5 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ 出射スリットタイプ時)
スリット (入射スリット)	幅 2 μm ~ 5 mm 連続可変 高さ 8 0 mm (Max)
(中間スリット)	幅 2 μm ~ 6.5 mm 連続可変
光学的波数範囲	1 2 0 0 0 ~ 2 2 0 0 0 cm^{-1}
機械的波数範囲	1 1 0 0 0 ~ 4 5 0 0 0 cm^{-1}
波数正確さ	$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (可視領域)
波数繰り返し精度	$\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$
寸法	1 2 0 0 (w) × 2 6 0 (D) × 3 5 0 (H) mm
重量	7 0 kg

表 5 - 3 分光器の仕様

型式	TN-6143
製造メーカー	米国 Tracor Northern社
ダイオードアレイ	
(素子数)	512個
(素子サイズ)	2.5 μ m \times 2.5 mm
(アレイ幅)	12.8 mm
(有効素子数)	508個
インテンシファイヤー	(MCP: microchannel plate)
(サイズ)	ϕ 18 mm
(方式)	近接型
(カソード)	S-20
(フォトンゲイン)	3000
感度	1光子電子
分解能	4 ch (FWHM)
ノイズ	0.85 cnt/ch/scan (Typ) 1.0 cnt/ch/scan (Max)
ゲート時間	500 nsec

表 5-4 OMAの仕様

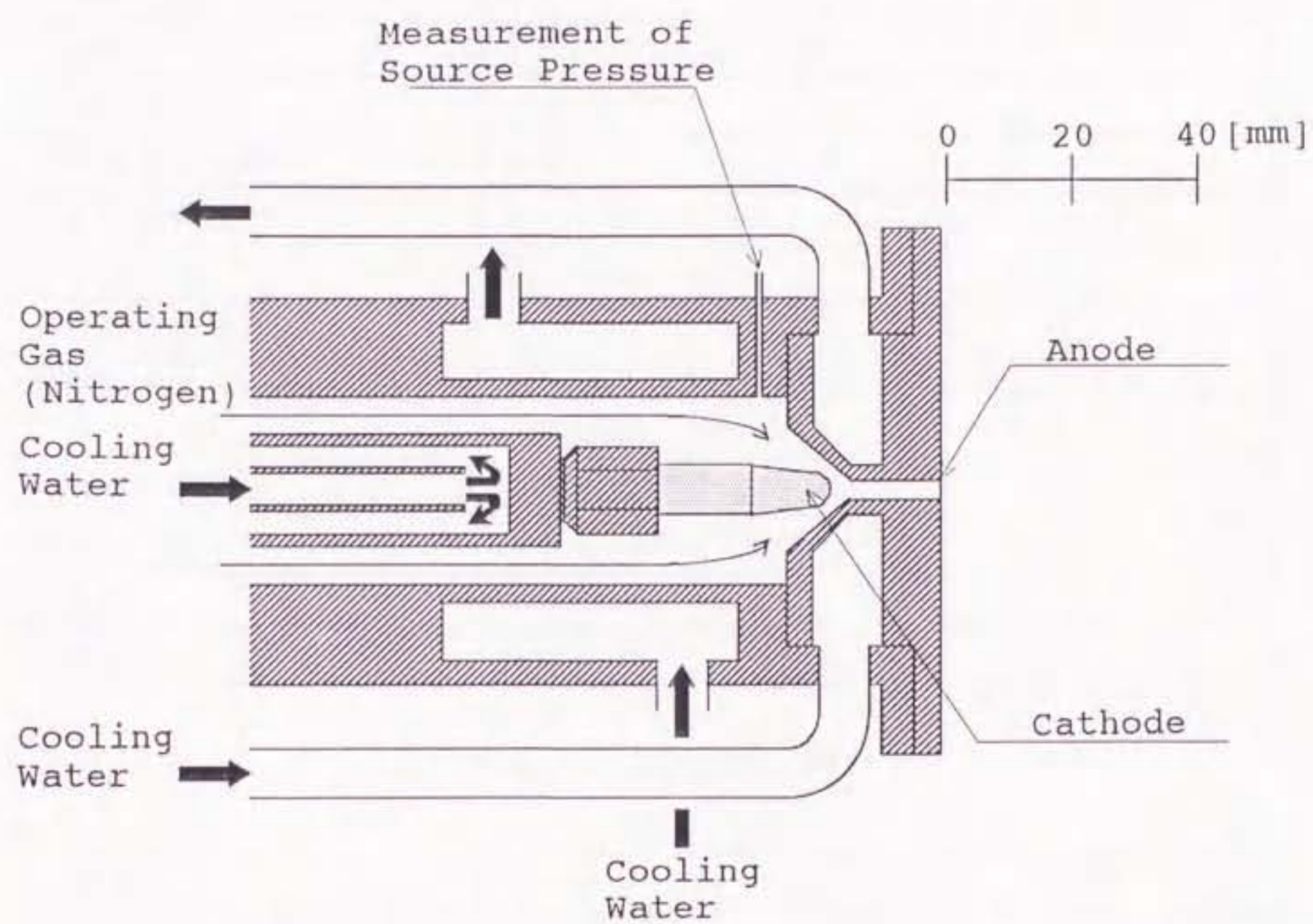


図 5 - 3 プラズマ発生装置

型式	AR-II500S
製造メーカー	大阪電気株式会社
定格入力電圧	220V
入力電圧変動許容範囲	200～240V
定格周波数	50／60Hz兼用
相数	3相
定格入力	25kVA (18.7kW)
始動電圧	104V
最高無負荷電圧	52V
出力電圧	16～32V
出力電流	50～500A
定格使用率	100%
整流方式	サイリスタによる相間リアクトル付き二重星型六相半波
冷却方式	強制風冷
外形寸法	500×660×995mm
重量	185kg
絶縁の種類	II種

表5-5 直流溶接用電源の仕様

型式	ACT-500S
製造メーカー	大阪電気株式会社
溶接電流容量	500A
定格入力電圧	100V
定格周波数	50／60Hz兼用
相数	単相
定格使用率	100%
冷却方式	強制風冷
高周波発生方式	火花発振方式 直列重畳形 出力約30W
外形寸法	280×360×180mm
重量	13kg
絶縁の種類	F種

表5-6 高周波発生装置の仕様

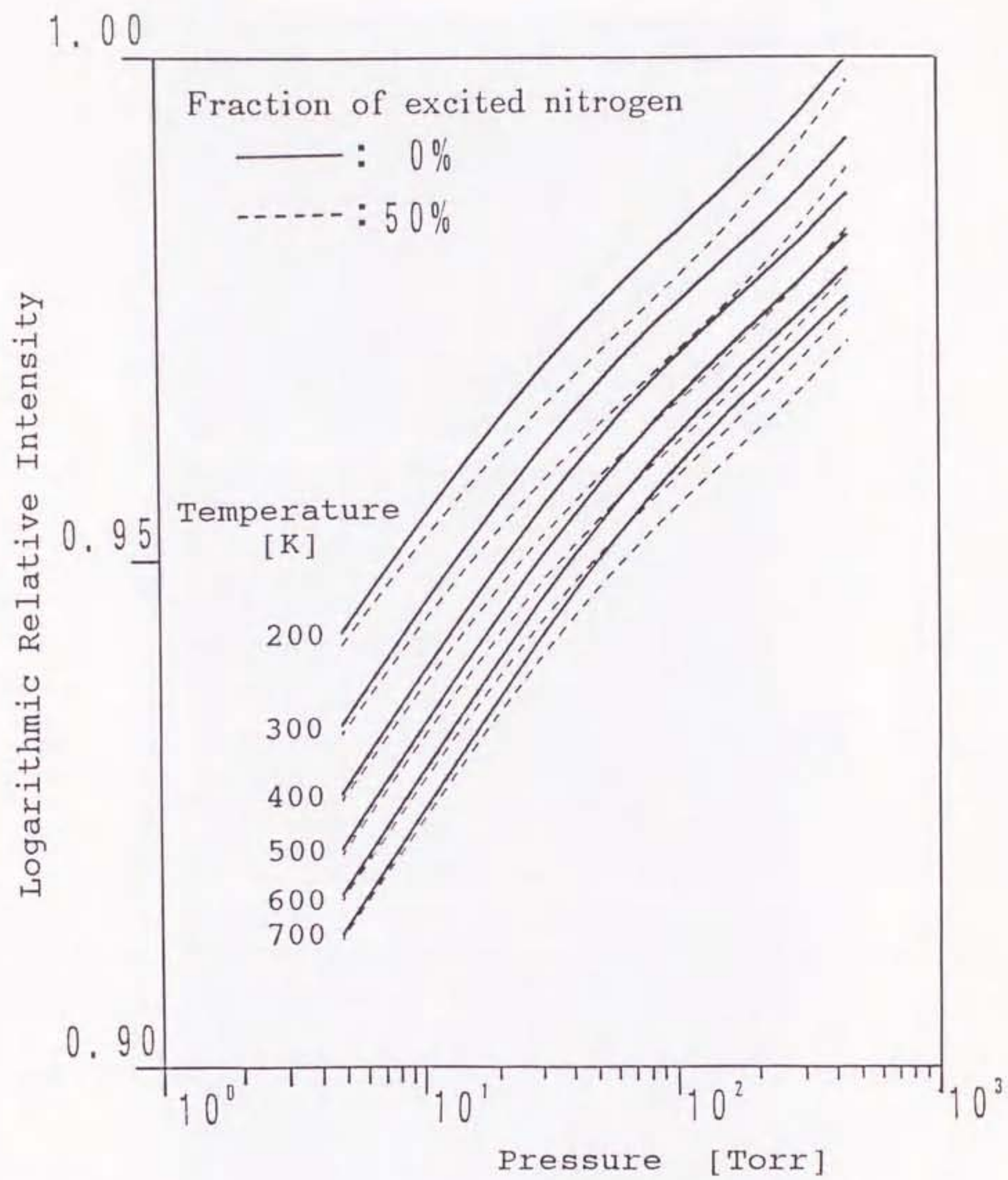


図5-4 CARS 光強度と圧力の関係



(a)



(b)



(c)

図 5 - 5 プラズマジェットの観測写真

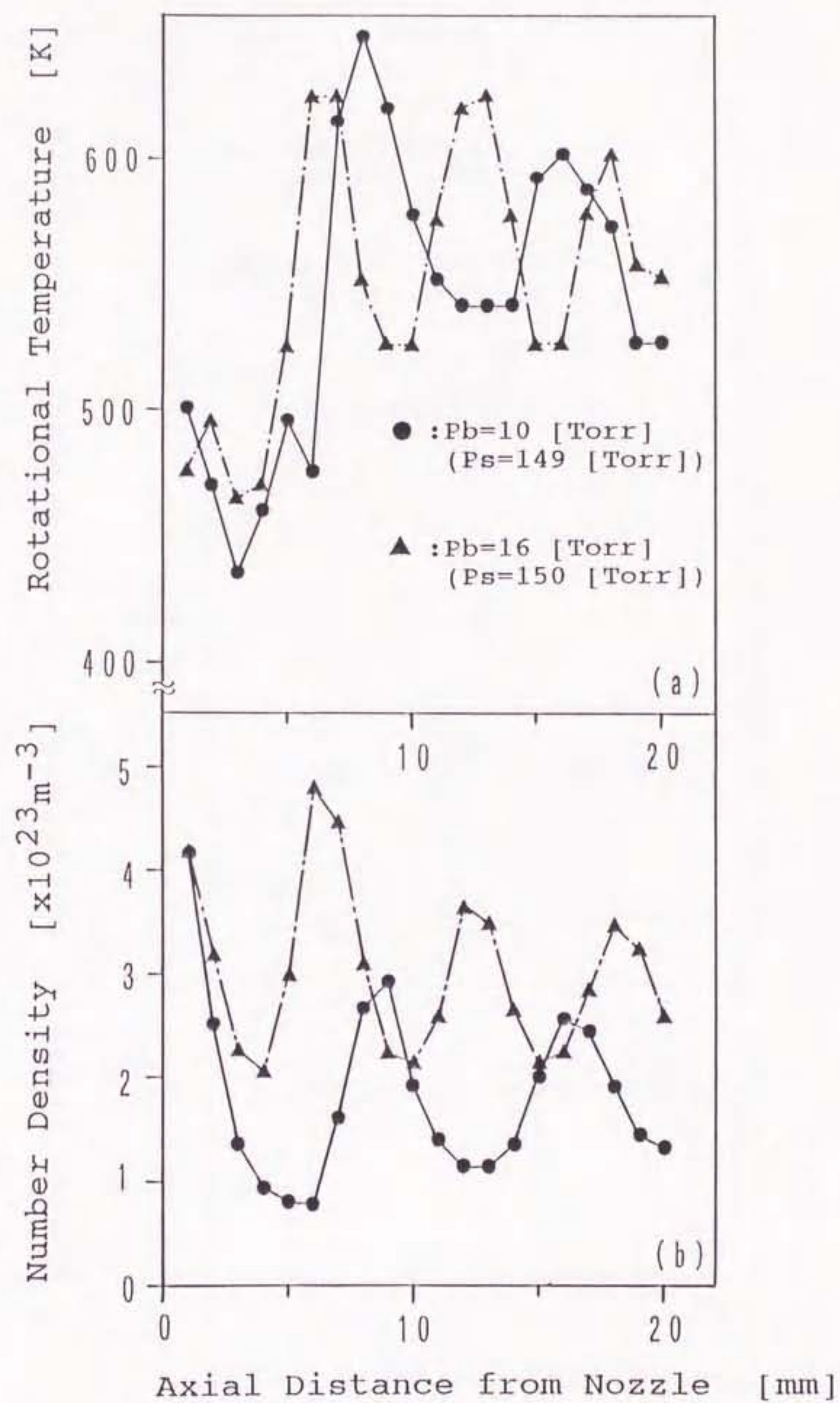


図 5 - 6 チョークしている流れ場の回転温度と数密度の分布

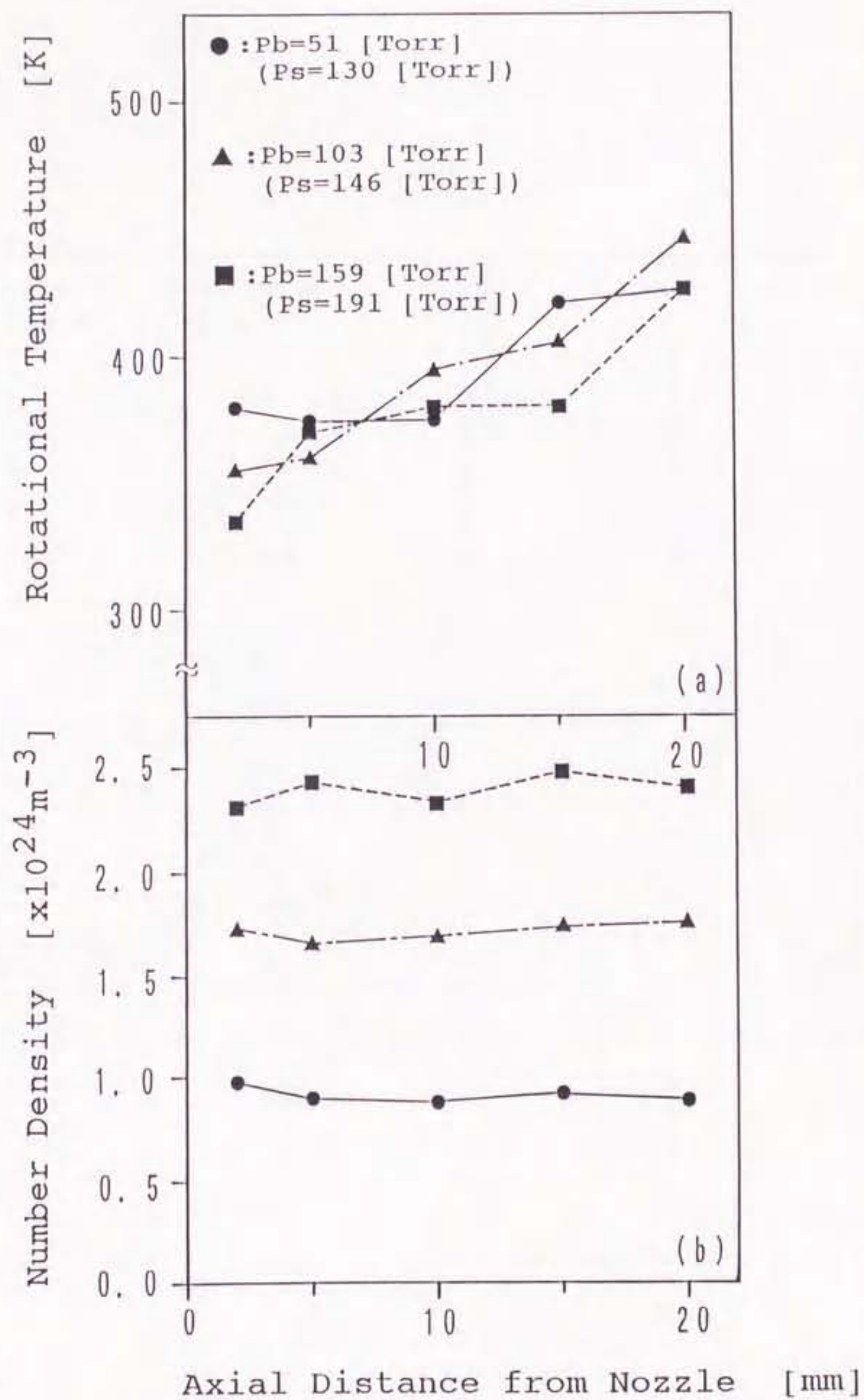


図5-7 チョークしていない流れ場の回転温度と数密度の分布

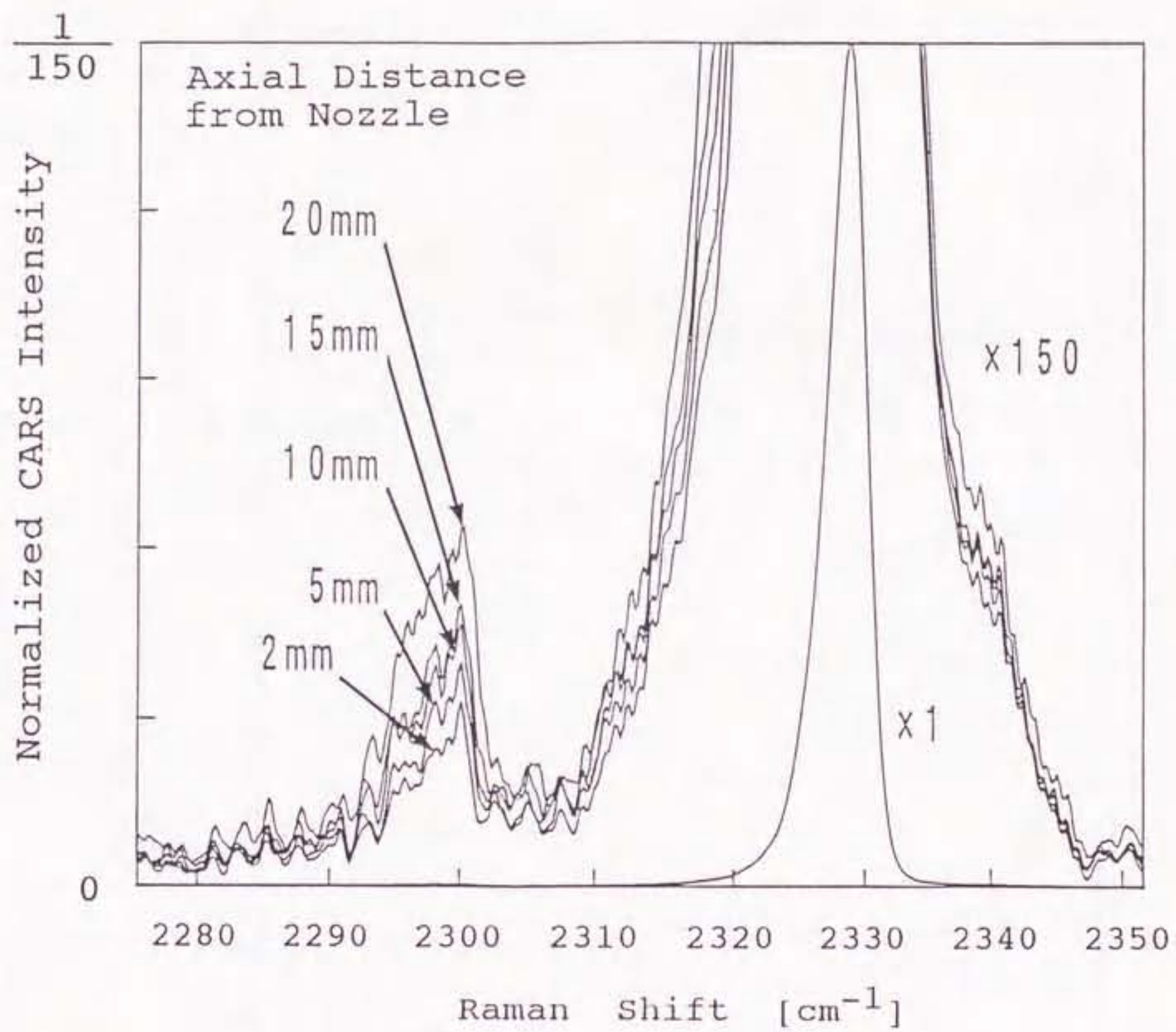


図5-8 観測されたホットバンド

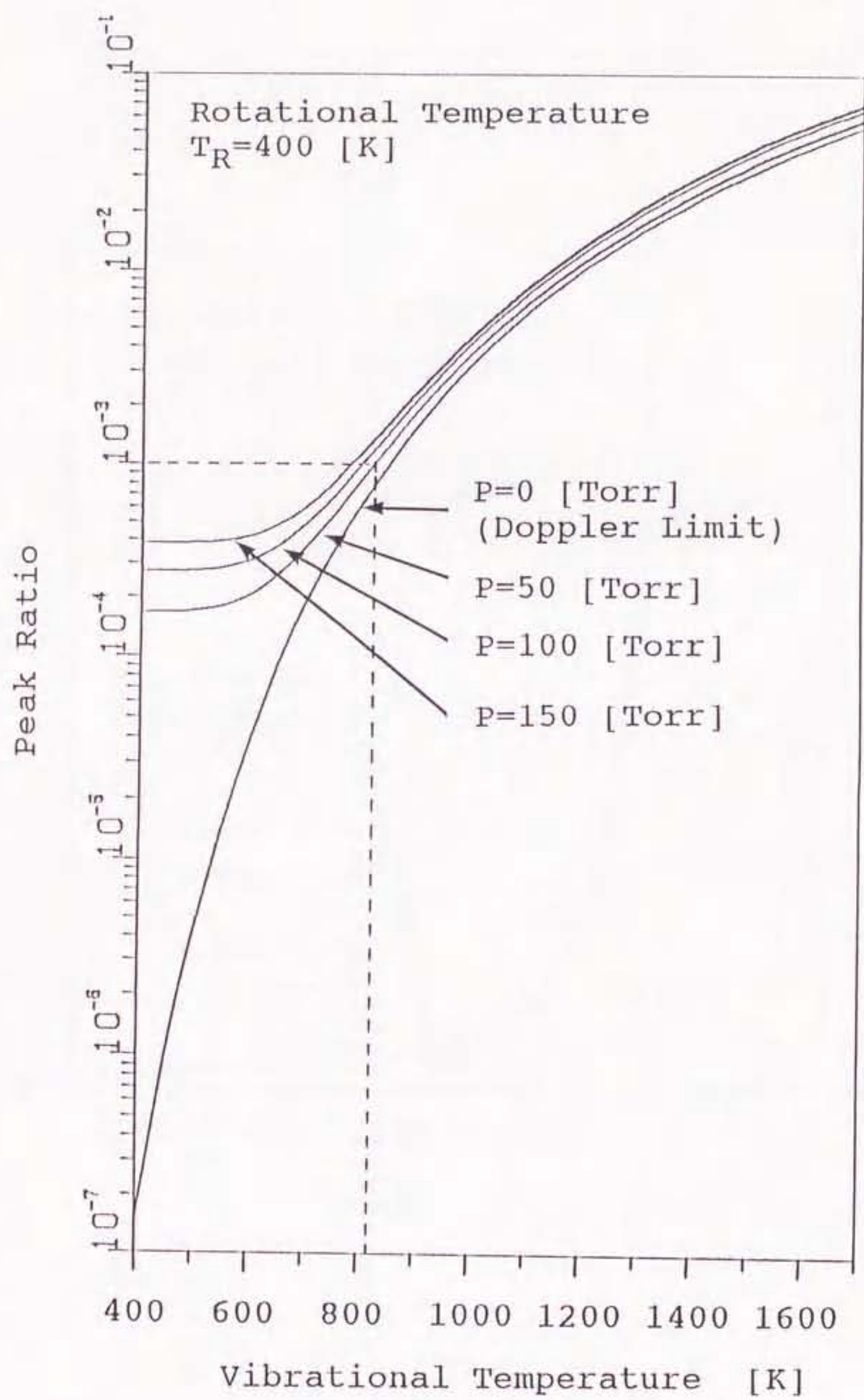


図 5-9 ピーク比と振動温度の関係

$\frac{1}{150}$

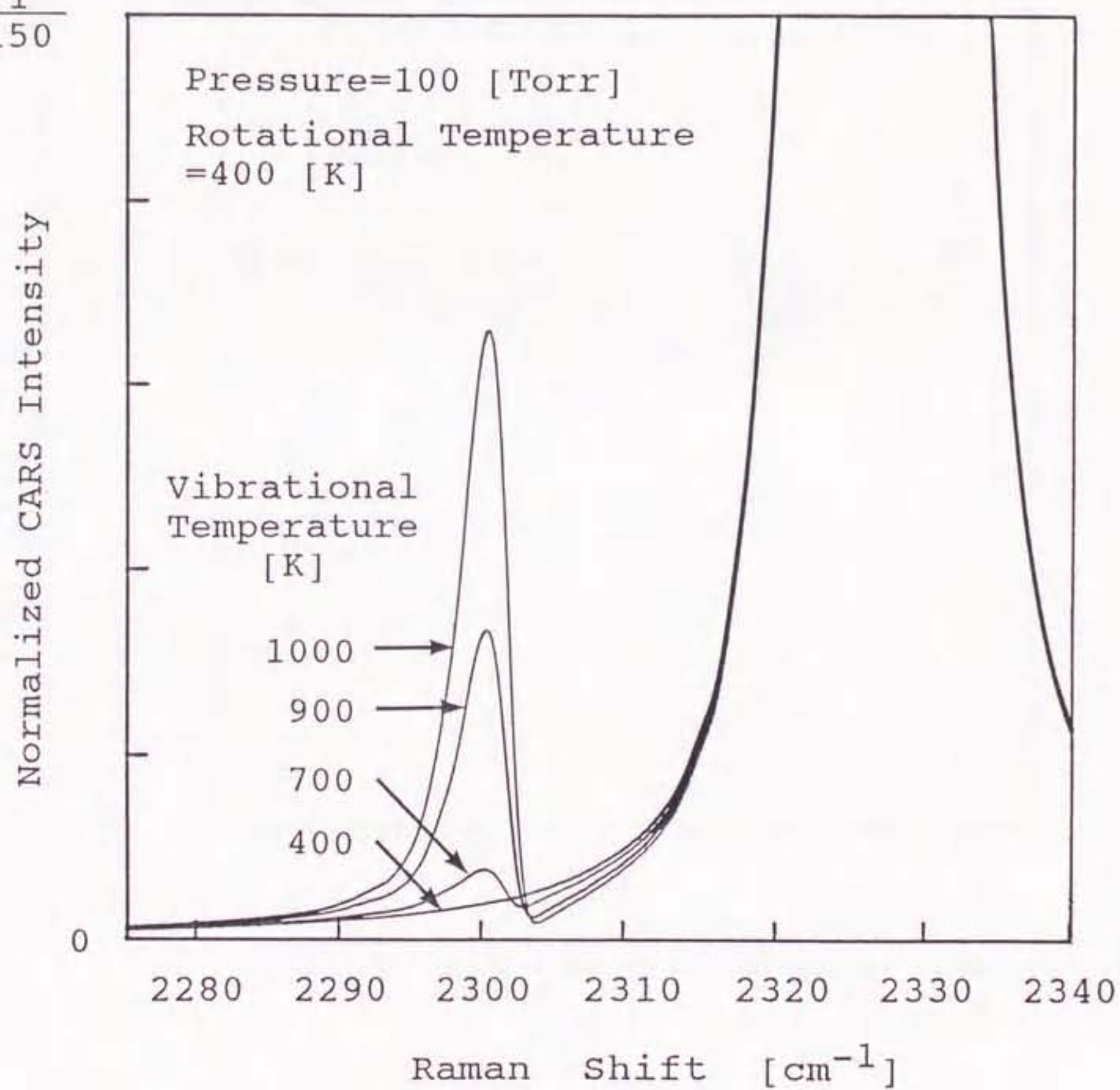


図5-10 回転温度 400 K において種々の振動温度を仮定した場合の
ホットバンド (理論計算)

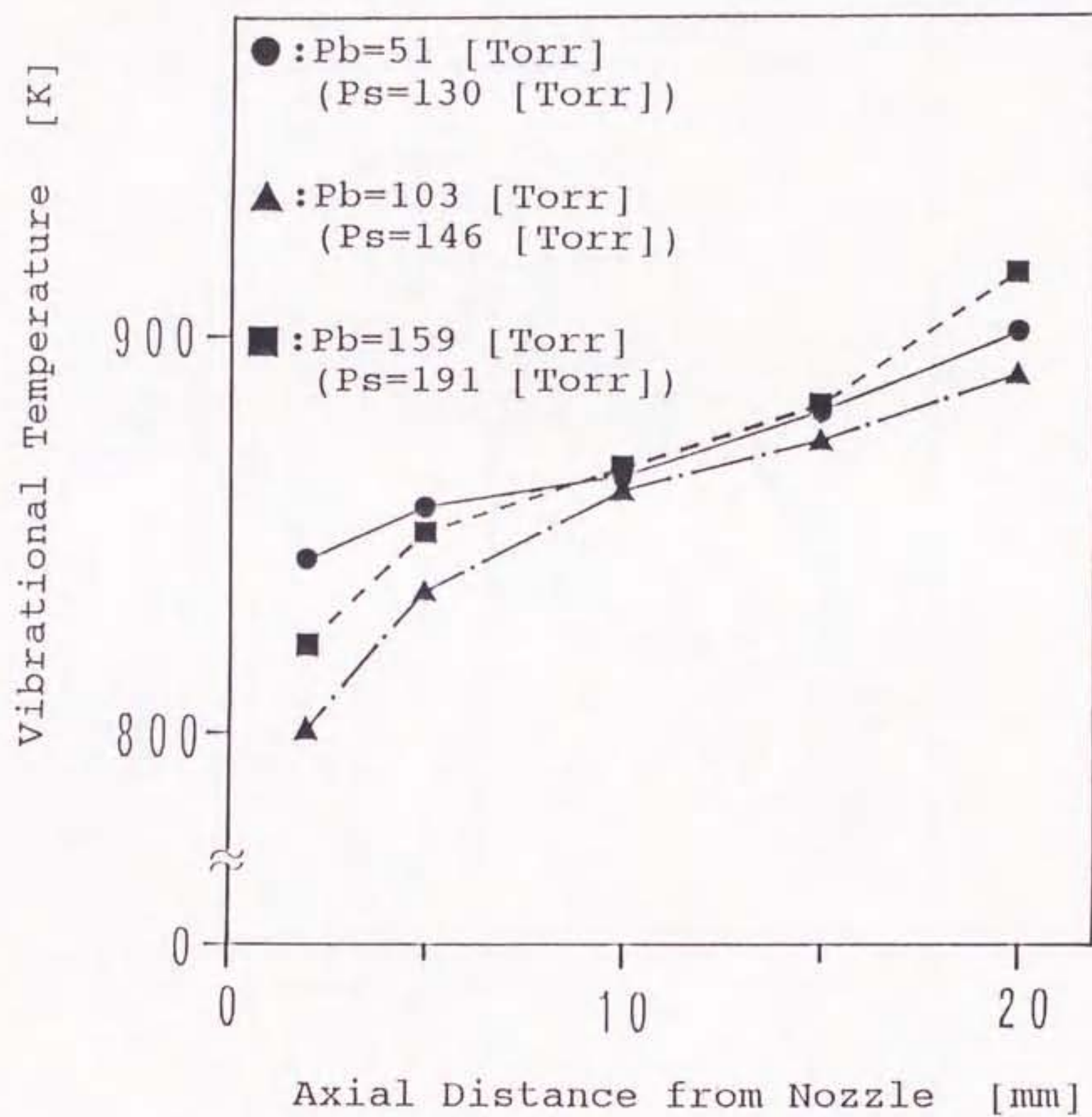


図5-11 振動温度の変化

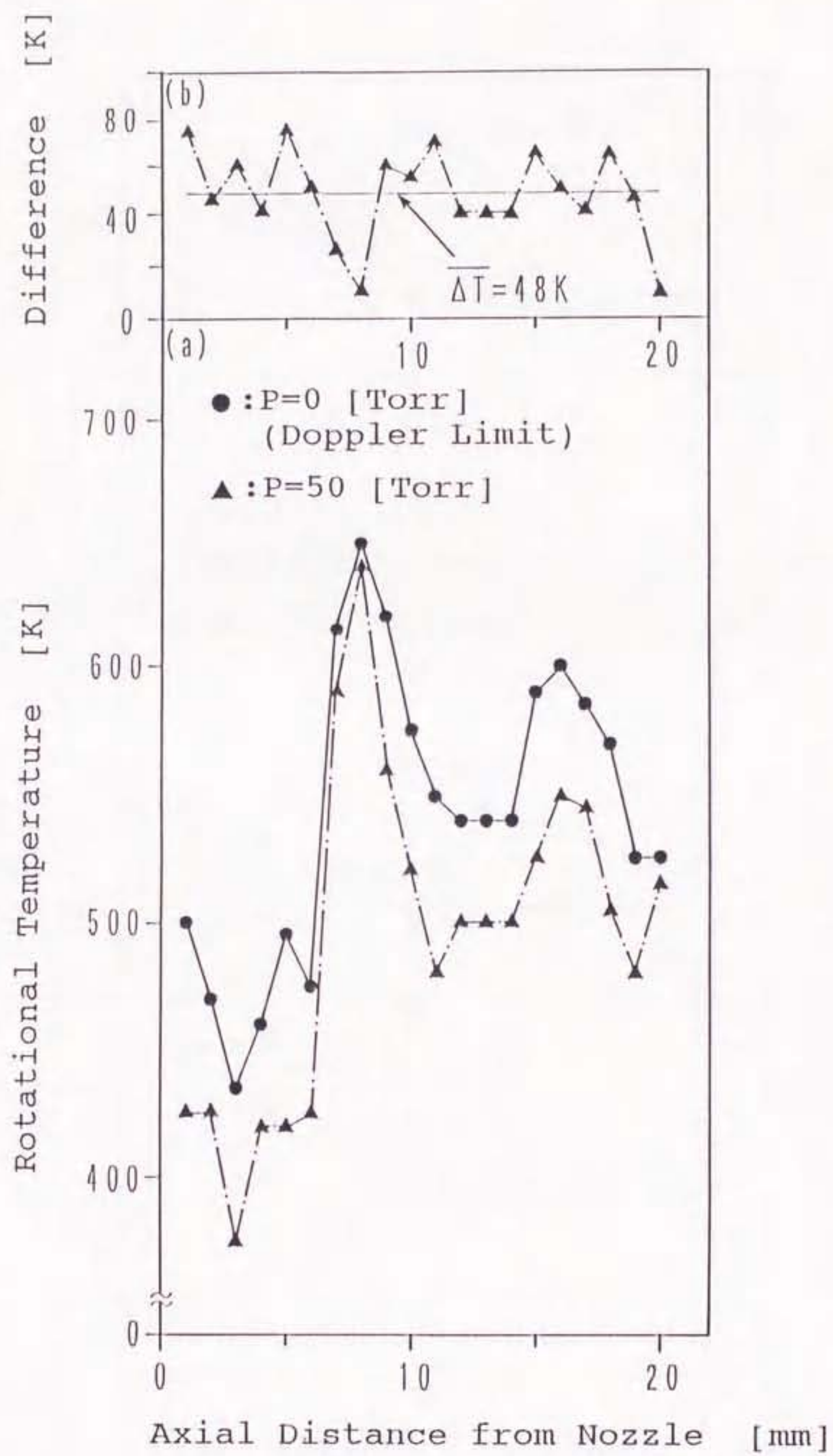


図5-12 設定圧力の違いが温度推定に及ぼす影響
($P_b=10$ [Torr] ; $P_s=149$ [Torr])

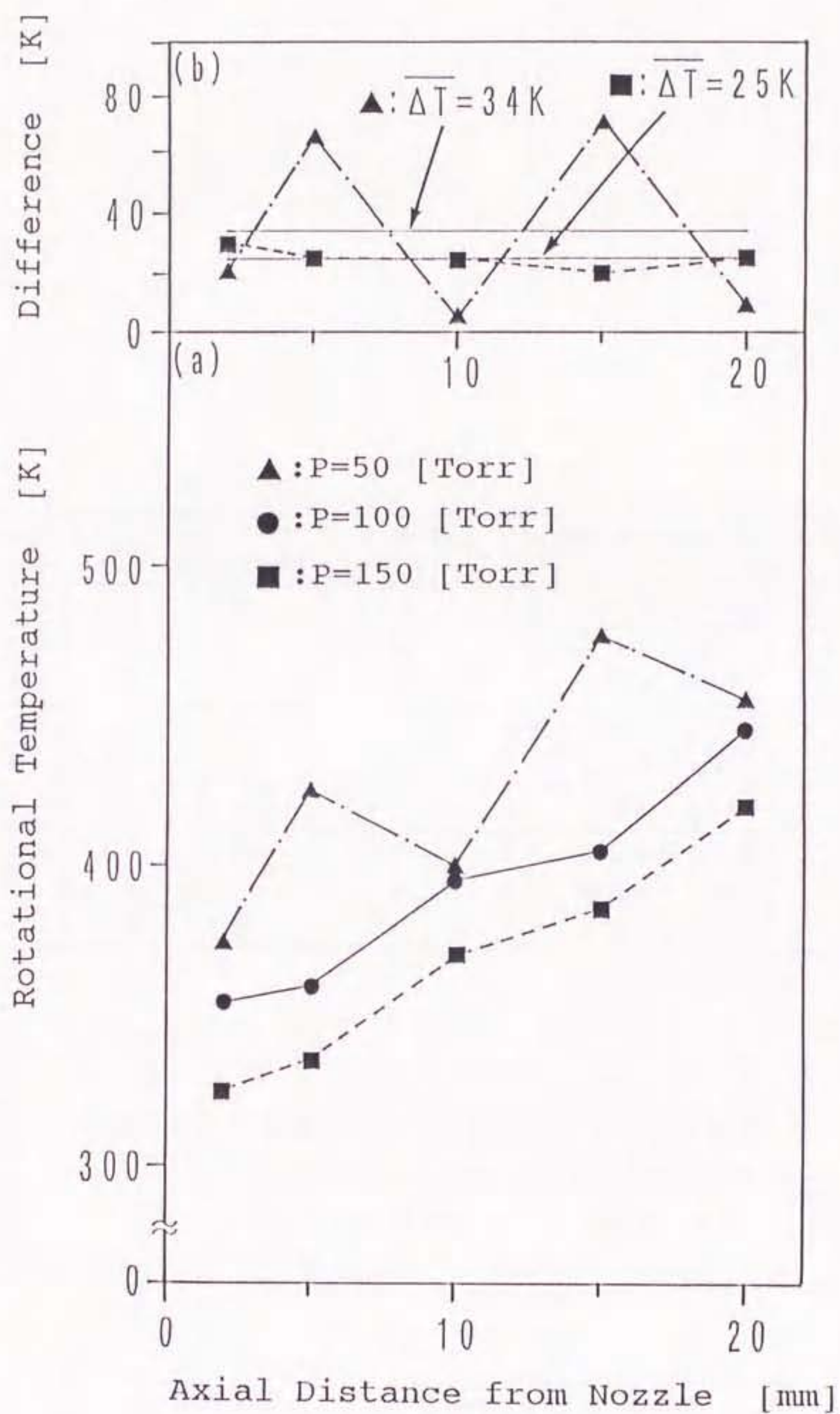


図5-13 設定圧力の違いが温度推定に及ぼす影響
($P_b=103$ [Torr] ; $P_s=146$ [Torr])

Temperature (K)	Temperature Deviation(K)	Pressure (Torr)	Number Density (m^{-3})	Error Percentage
350	-50	4.1	1.12×10^{23}	7.4 %
400	0	5.0	1.21×10^{23}	—
450	+50	5.9	1.27×10^{23}	5.0 %
350	-50	16.2	4.48×10^{23}	7.2 %
400	0	20.0	4.83×10^{23}	—
450	+50	23.7	5.09×10^{23}	5.4 %
350	-50	79.1	2.18×10^{24}	9.5 %
400	0	100.0	2.41×10^{24}	—
450	+50	120.7	2.59×10^{24}	7.5 %

表 5-7 温度誤差が数密度の測定に及ぼす影響
($T=400$ [K] ; $P=5, 20, 100$ [Torr] の場合
について 図 5-4 により計算した結果)

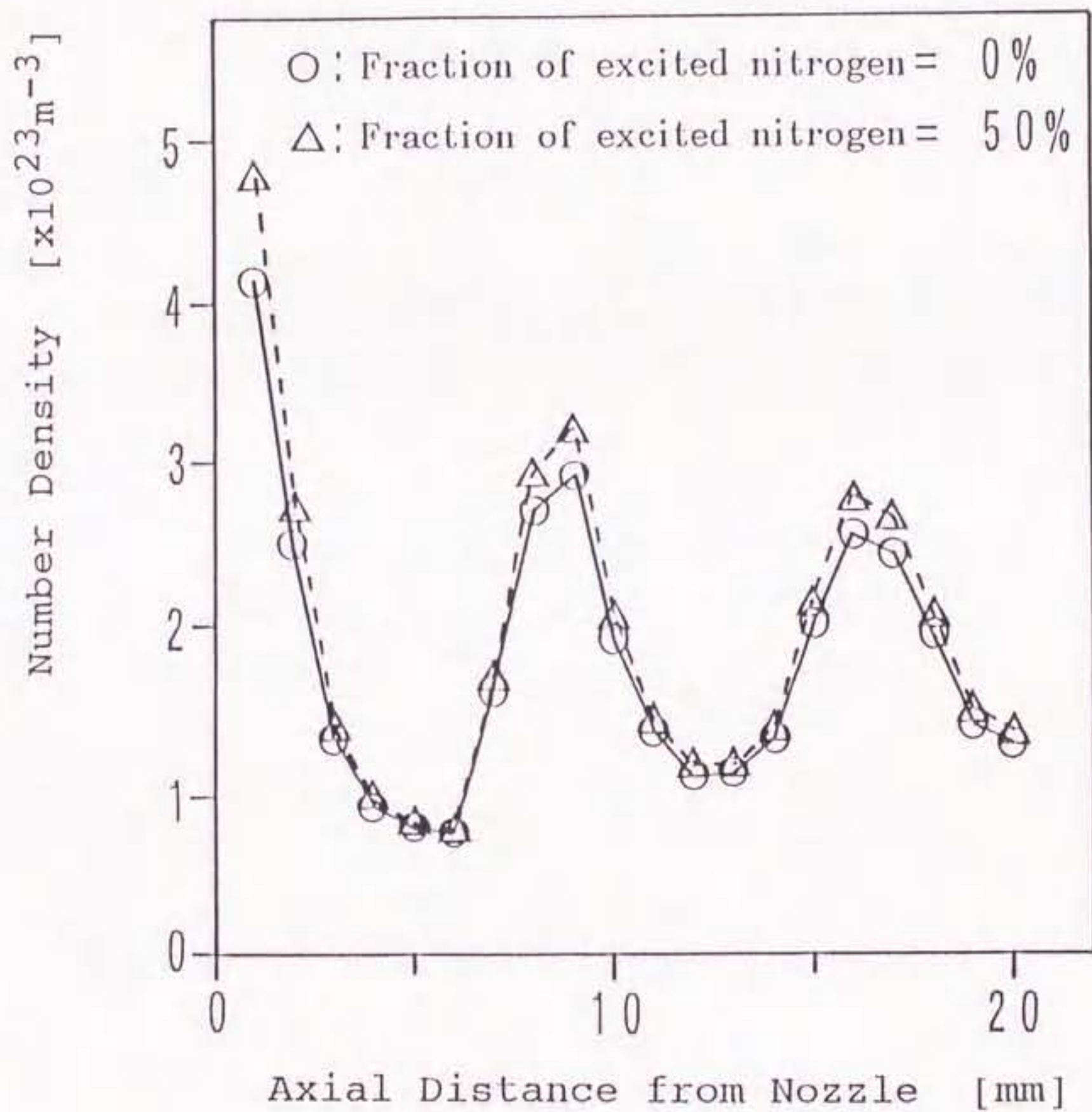


図5-14 励起率の違いが数密度の測定に及ぼす影響
 (Pb=10 [Torr] ; Ps=149 [Torr])

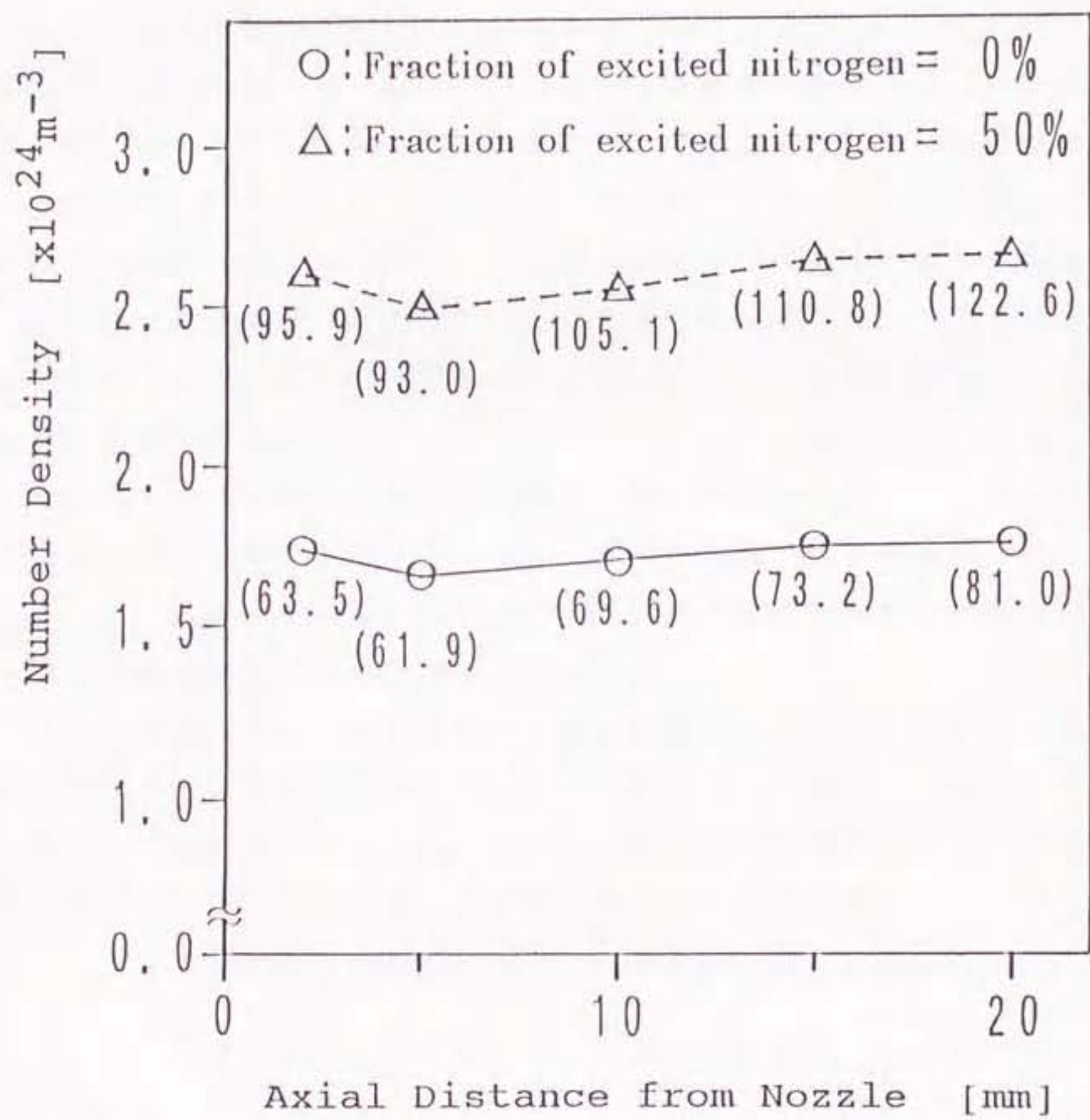


図 5 - 1 5 励起率の違いが数密度の測定に及ぼす影響
 (Pb=103 [Torr] ; Ps=146 [Torr])

第 6 章

総括

CARS は比較的新しい計測法であり、そのコヒーレントな性質から強い信号強度が得られること、高い空間分解能で計測が可能なこと、非接触な計測法であることなどの利点を持ち、燃焼やプラズマなどの有力な診断手法として期待が持たれている。しかし、そのスペクトルの温度・圧力依存性により、温度・圧力が両方とも未知の測定対象、特に温度・圧力が場所により急激に変化をするような対象については、その応用は困難なものとなる。CARS の応用分野を広げ、より一般的な計測手法とするには、CARS の測定法としての簡易化が必要と考えられる。

本研究では、低真空領域での CARS 測定の簡易化として、ドップラー極限近似の適用の可能性を明らかにした。調査は窒素の Q 枝振動 CARS のマルチプレックス法による計測を仮定し、30 K の温度誤差を許容した場合のドップラー極限近似が適用可能な圧力の上限を求めた。

また、本研究では、直流放電による純窒素のプラズマジェットの温度分布と数密度分布を Q 枝振動 CARS によって測定し、プラズマジェット内の流れ場の物理的特性を明らかにした。さらに、温度推定や数密度推定において仮定された設定値の変動に起因する推定値の誤差について考察し、CARS 法のプラズマジェットへの適用可能性について調査を行った。

以下に、各章において明らかとなった諸点をまとめ、本研究の総括とする。

第 1 章では、本研究の目的と意義を明らかにするとともに、CARS の燃焼診断、プラズマ、その他への応用に関する過去の研究を概観した。

第 2 章では、光の散乱について物理的な基礎を明らかにし、本研究で用いる窒素の Q 枝振動 CARS の遷移過程について物理的な考察を行った。

第 3 章では、CARS の理論について古典論に基づいた考察を行った。始め

にMaxwellの方程式より出発して波動方程式を導き、次にそれを基にしてCARS光の成長方程式を導いた。その結果、CARS光強度がポンプ光強度の2乗とストークス光強度の1乗の積に比例することを示し、また、位相整合条件について明らかにした。次に気体分子を調和振動子と仮定することによりCARS分極の表式を導き、前に求めた結果と比較することによりCARSの非線形電気感受率を導出した。さらに実際のスペクトル合成に関して必要となる定数の値や、コンボリューション積分の手続きについて検討を行った。

第4章では、低圧力下でのCARSスペクトルの計算に関し考察を行った。まず、第3章で求めたCARS感受率にドップラー効果を導入してフォークト形の感受率を導き、低圧力の極限におけるドップラー極限近似による感受率の表式を導出した。次に、フォークト形の感受率とドップラー極限近似による感受率を比較し、模擬実験によってドップラー極限近似が適用可能となる上限圧力の調査を行って以下の結論を得た。

- 【1】 フォークト形感受率によるスペクトルは、低圧力の極限で、ドップラー極限近似によるスペクトルに漸近する。
- 【2】 フォークト形感受率によるスペクトルの面積 (S_{voigt}) に対する、同一温度におけるドップラー極限近似によるスペクトルとフォークト形感受率によるスペクトルの差の面積 (ΔS) の比 ($\Delta S / S_{\text{voigt}}$) は、温度に関わらず、圧力の上昇と共に増加し、温度が高くなるにしたがって減少する。
- 【3】 ドップラー極限近似によるスペクトルを、理論データスペクトルとして用いた温度推定の模擬実験において、その結果得られた温度誤差は【2】の結果を反映せず、対象の温度に強く影響される。
- 【4】 模擬実験の条件 (ポンプ光線幅 1 cm^{-1} ; スリット関数幅 1 cm^{-1}) においては、約 30 K 程度の誤差を許容するならば、20 Torr ($2.7 \times 10^3 \text{ Pa}$) 以下の圧力において、ドップラー極限近似が適用可能である。

第5章では、CARSのプラズマへの応用として、Q枝振動CARSのマルチプレックス法による純窒素プラズマジェットの実験を行い、その流れ場の電子基底状態にある窒素分子の回転温度、振動温度、および数密度分布を調査して以下の結論を得た。

- 【1】 本研究で形成されたプラズマジェット内の回転温度は約 300 K から 600 K であり、衝撃波のセル構造に応じた温度分布が得られた。
- 【2】 数密度が高く、CARS 光強度が強い場合には、回転温度が低いにもかかわらず、僅かながらホットバンドが観測された。それから推定された振動温度は約 800 K から 900 K であり、回転温度との間に非平衡性が確認された。
- 【3】 衝撃波のセル構造が消え、チョークしていない流れ場では、ノズルから離れるにしたがって回転温度と振動温度が徐々に上昇する傾向が観測された。
- 【4】 回転温度の推定における圧力の設定に ± 50 Torr の誤差が生じた場合の温度推定に及ぼす影響は、約 ± 50 K の範囲内である。
- 【5】 数密度の推定において、温度誤差が ± 50 K 生じた場合の数密度の誤差は、 ± 10 %以内である。また、励起率の違いが数密度の推定に及ぼす影響は、圧力が低い場合にはそれほど小さくなく、高圧になった場合に大きくなる。しかし、本研究において得られたプラズマジェットの励起率は、0 %以上 50 %以下と考えられ、かなりの分子が電子基底状態に存在していると推測される。

参考文献

- [1] 早川保昌, 松本 修:「プラズマ化学とその応用」, 裳華房, (1971)
- [2] ヴェ・イ・コスチコフ, ユ・ア・シェステリン 著, 青山忠明 訳:
「プラズマ溶射法」, 日・ソ通信社, (1981)
- [3] 第4回 専門講習会テキスト:「プラズマ生成・制御の基礎」,
(社) プラズマ・核融合学会, (1991), pp. 57-67.
- [4] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. Koshino: "High Rate Synthesis
of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition", *Applied
Physics Letters*, 52-6, (1988), pp. 437-438.
- [5] 濱口宏夫, 平川暁子 編:「ラマン分光法」, 学会出版センター, (1988)
- [6] P. D. Maker, and R. W. Terhune: "Study of Optical Effects due to an
Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength",
Physical Review, 137-3A, (1965), pp. A801-A818.
- [7] P. R. Régnier, and J. P. E. Taran: "On the Possibility of Measuring
Gas Concentrations by Stimulated Anti-Stokes Scattering", *Applied
Physics Letters*, 23-5, (1973), pp. 240-242.
- [8] P. R. Régnier, and J. P. E. Taran: "Gas Concentration Measurement by
Coherent Raman Anti-Stokes Scattering",
in "Laser Raman Gas Diagnostics", edited by M. Lapp and C. M. Penny,
Plenum Press, (1974), pp. 87-101.
- [9] F. Moya, S. A. J. Druet, and J. P. E. Taran: "Gas Spectroscopy and
temperature Measurement by Coherent Raman Anti-Stokes Scattering",
Optics Communications, 13-2, (1975), pp. 169-174.
- [10] W. B. Roh, P. W. Schreiber, and J. P. E. Taran: "Single-Pulse Coherent
Anti-Stokes Raman Scattering", *Applied Physics Letters*, 29-3, (1976),
pp. 174-176.
- [11] A. C. Eckbreth: "BOXCARS: Crossed-Beam Phase-Matched CARS Generation
in Gases", *Applied Physics Letters*, 32-7, (1978), pp. 421-423.

- [12] L. A. Rahn, L. J. Zych, and P. L. Mattern: "Background-Free CARS Studies of Carbon Monoxide in a Flame", *Optics Communications*, 30-2, (1979), pp. 249-252.
- [13] L. P. Goss, J. W. Fleming, and A. B. Harvey: "Pure Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Scattering of Simple Gases", *Optics Letters*, 5-8, (1980), pp. 345-347.
- [14] J. A. Shirley, R. J. Hall, and A. C. Eckbreth: "Folded BOXCARS for Rotational Raman Studies", *Optics Letters*, 5-9, (1980), pp. 380-382.
- [15] D. V. Murphy, and R. K. Chang: "Single-Pulse Broadband Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Thermometry of Cold N₂ Gas", *Optics Letters*, 6-5, (1981), pp. 233-235.
- [16] J. B. Zheng, A. Leipertz, J. B. Snow, and R. K. Chang: "Simultaneous Observation of Rotational Coherent Stokes Raman Scattering and Coherent Anti-Stokes Raman Scattering in Air and Nitrogen", *Optics Letters*, 8-7, (1983), pp. 350-352.
- [17] J. B. Snow, J. B. Zheng, and R. K. Chang: "Spatially and Spectrally Resolved Multipoint Coherent Anti-Stokes Raman Scattering from N₂ and O₂ Flows", *Optics Letters*, 8-12, (1983), pp. 599-601.
- [18] J. B. Zheng, J. B. Snow, D. V. Murphy, A. Leipertz, and R. K. Chang: "Experimental Comparison of Broadband Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Scattering [CARS] and Broadband Vibrational CARS in a Flame", *Optics Letters*, 9-8, (1984), pp. 341-344.
- [19] B. Dick, and A. Gierulski: "Multiplex Rotational CARS of N₂, O₂, and CO with Excimer Dye Lasers: Species Identification and Thermometry in the Intermediate Temperature Range with High Temporal and Spatial Resolution", *Applied Physics B*, 40, (1986), pp. 1-7.
- [20] M. Aldén, P.-E. Bengtsson, and H. Edner: "Rotational CARS Generation through a Multiple Four-Color Interaction", *Applied Optics*, 25-3, (1986), pp. 4493-4500.
- [21] W. B. Roh, and P. W. Schreiber: "Pressure Dependence of Integrated CARS Power", *Applied Optics*, 17-9, (1978), pp. 1418-1424.

- [22] M.A. Yuratich: "Effects of Laser Linewidth on Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy", *Molecular Physics*, 38-2, (1979), pp. 625-655.
- [23] H. Kataoka, S. Maeda, and C. Hirose: "Effects of Laser Linewidth on the Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy Spectral Profile", *Applied Spectroscopy*, 36-5, (1982), pp. 565-569.
- [24] R.E. Teets: "Accurate Convolutions of Coherent Anti-Stokes Raman Spectra", *Optics Letters*, 9-6, (1984), pp. 226-228.
- [25] R.L. Farrow, and L.A. Rahn: "Interpreting Coherent Anti-Stokes Raman Spectra Measured with Multimode Nd:YAG Pump Lasers", *Journal of Optical Society of America B*, 2-6, (1985), pp. 903-907.
- [26] R.J. Hall: "Intensity Convolutions of CARS Spectra", *Optics Communications*, 52-5, (1985), pp. 360-366.
- [27] D.A. Greenhalgh, and R.J. Hall: "A Closed Form Solution for the CARS Intensity Convolution", *Optics Communications*, 57-2, (1986), pp. 125-128.
- [28] F.Y. Yueh, and E.J. Beiting: "Analytical Expressions for Coherent Anti-Stokes Raman Spectral (CARS) Profiles", *Computer Physics Communications*, 42, (1986), pp. 65-71.
- [29] J.C. Luthe, E.J. Beiting, and F.Y. Yueh: "Algorithms for Calculating Coherent Anti-Stokes Raman Spectra: Application to Several Small Molecules", *Computer Physics Communications*, 42, (1986), pp. 73-92.
- [30] R.L. Farrow, P.L. Mattern, and L.A. Rahn: "Comparison between CARS and Corrected Thermocouple Temperature Measurements in a Diffusion Flame", *Applied Optics*, 21-17, (1982), pp. 3119-3125.
- [31] S. Furuno, K. Akihama, M. Hanabusa, S. Iguchi, and T. Inoue: "Nitrogen CARS Thermometry for a Study of Temperature Profiles through Flame Fronts", *Combustion and Flame*, 54, (1983), pp. 149-154.
- [32] 大沢敏彦: 「燃焼研究とCARS法」, *燃焼研究*, 74, (1987), pp. 12-22.
- [33] I.G. Shepherd, F.M. Porter, and D.A. Greenhalgh: "Spatial Resolution Effects of CARS in Turbulent Premixed Combustion Thermometry", *Combustion and Flame*, 82, (1990), pp. 106-109.

- [34] R. J. Hall, J. F. Verdieck, and A. C. Eckbreth: "Pressure-Induced Narrowing of the CARS Spectrum of N_2 ", *Optics Communications*, 35-1, (1980), pp. 69-75.
- [35] G. J. Rosasco, W. Lempert, W. S. Hurst, and A. Fein: "Line Interference Effects in the Vibrational Q-Branch Spectra of N_2 and CO ", *Chemical Physics Letters*, 97-4, 5, (1983), pp. 435-440.
- [36] M. L. Koszykowski, R. L. Farrow, and R. E. Palmer: "Calculation of Collisionally Narrowed Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy Spectra", *Optics Letters*, 10-10, (1985), pp. 478-480.
- [37] H. Kataoka, S. Maeda, C. Hirose, and K. Kajiyama: "A Study for N_2 Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy Thermometry at High Pressure", *Applied Spectroscopy*, 37-6, (1983), pp. 508-512.
- [38] D. Klick, K. A. Marko, and L. Rimai: "Optical Multichannel Analysis with Rapid Mass Storage of Spectra: Application to CARS Measurements of Temperature Fluctuations", *Applied Optics*, 23-9, (1984), pp. 1347-1351.
- [39] 梶山康一, 藤本准一: 「レーザによる最近の燃焼計測技術 (2)」, *機械の研究*, 37-11, (1985), pp. 1235-1256.
- [40] T. Nakada, T. Itoh, and Y. Takagi: "Unburnt Gas Temperature Measurements Using Single Shot CARS in a Spark Ignition Engine", *International Symposium COMODIA 90*, (1990), pp. 393-398.
- [41] F. Grisch, and M. J. Cottureau: "Simultaneous Temperature and CO_2 Concentration Measurements by CARS in an Engine", *International Symposium COMODIA 90*, (1990), pp. 389-392.
- [42] D. A. Greenhalgh, F. M. Porter, and S. A. Barton: "A Polynomial Energy Gap Model for Molecular Linewidths", *HARWELL Engineering Sciences Division*, AERE-R-11260, (1984)
- [43] D. A. Greenhalgh, F. M. Porter, and S. A. Barton: "A Polynomial Energy-Gap Model for Molecular Linewidths", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 34-1, (1985), pp. 95-99.

- [44] B. Lavorel, G. Millot, R. Saint-Loup, C. Wenger, H. Berger, J. P. Sala, J. Bonamy, and D. Robert: "Rotational Collisional Line Broadening at High Temperatures in the N_2 Fundamental Q-Branch Studied with Stimulated Raman Spectroscopy", *Journal de Physique*, 47, (1986), pp. 417-425.
- [45] L. A. Rahn, and R. E. Palmer: "Studies of Nitrogen Self-Broadening at High Temperature with Inverse Raman Spectroscopy", *Journal of Optical Society of America B*, 3-9, (1986), pp. 1164-1169.
- [46] G. J. Rosasco, L. A. Rahn, W. S. Hurst, R. E. Palmer, and S. M. Dohne: "Measurement and Prediction of Raman Q-Branch Line Self-Broadening Coefficients for CO from 400 to 1500 K", *Journal of Chemical Physics*, 90-8, (1989), pp. 4059-4068.
- [47] K. Akihama, T. Nomura, M. Hanabusa, S. Furuno, S. Iguchi, and T. Inoue: "Temperature and Pressure Dependence of N_2 CARS Spectra", in *Proceedings of the 9th International Conference on Raman Spectroscopy*, (1984), pp. 334-335.
- [48] E. J. Beiting: "Coherent Interference in Multiplex CARS Measurements: Nonresonant Susceptibility Enhancement due to Laser Breakdown", *Applied Optics*, 24-18, (1985), pp. 3010-3017.
- [49] E. J. Beiting: "Multiplex CARS Temperature Measurements in a Coal-Fired MHD Environment", *Applied Optics*, 25-10, (1986), pp. 1684-1692.
- [50] P. E. Bengtsson, M. Aldén, S. Kröll, and D. Nilsson: "Vibrational CARS Thermometry in Sooty Flames: Quantitative Evaluation of C_2 Absorption Interference", *Combustion and Flame*, 82, (1990), pp. 199-210.
- [51] R. D. Hancock, P. O. Hedman, and S. K. Kramer: "Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) Measurements in Coal-Seeded Flames", *Combustion and Flame*, 87, (1991), pp. 77-88.
- [52] R. J. Hall, and J. A. Shirley: "Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy of Water Vapor for Combustion Diagnostics", *Applied Spectroscopy*, 37-2, (1983), pp. 196-202.

- [53] 出口祥啓, 吉川典彦, 大竹一友: 「水蒸気とアセチレンのCARSシミュレーション」, 日本機械学会論文集 (B編), 56-531, (1990), pp. 3522-3528.
- [54] R.L.Farrow, R.P.Lucht, and L.A.Rahn: "Measurements of the Nonresonant Third-Order Susceptibilities of Gases using Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy", *Journal of Optical Society of America B*, 4-8, (1987), pp. 1241-1246.
- [55] 秋浜一弘, 浅井 健: 「偏光SブランチCARSの応用 (温度測定と非共鳴感受率測定に関する検討)」, 日本機械学会論文集 (B編), 56-521, (1990), pp. 200-205.
- [56] M.Aldén, K.Fredriksson, and S.Wallin: "Application of a Two-Color Dye Laser in CARS Experiments for Fast Determination of Temperatures", *Applied Optics*, 23-13, (1984), pp. 2053-2055.
- [57] A.C.Eckbreth, and T.J.Anderson: "Dual Broadband CARS for Simultaneous Multiple Species Measurements", *Applied Optics*, 24-16, (1985), pp. 2731-2736.
- [58] R.P.Lucht, R.E.Palmer, and M.A.Maris: "Simultaneous Acquisition of Pure Rotational and Vibrational Nitrogen Spectra using Three-laser Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy", *Optics Letters*, 12-6, (1987), pp. 386-388.
- [59] S.Fujii, M.Gomi, K.Eguchi, S.Yamaguchi, and Y.Jin: "Time-Resolved LDV and CARS Measurements in a Premixed Reacting Flow", *Combustion Science and Technology*, 36, (1984), pp. 211-226.
- [60] 藤井昭一, 五味光男: 「レーザによる高温ガス温度計測の簡易化」, 日本航空宇宙学会誌, 35-401, (1987), pp. 23-30.
- [61] S.Fujii, and M.Gomi: "Fast Temperature Determination by Nitrogen Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy", *AIAA Journal*, 26-3, (1988), pp. 311-315.
- [62] 五味光男, 藤井昭一, 金井美一: 「CARS温度計の測定精度」, 日本機械学会論文集 (B編), 55-512, (1989), pp. 1212-1216.
- [63] S.Fujii, and M.Gomi: "Application Examples of a Rapid and Simplified Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Technique", *International Symposium COMODIA 90*, (1990), pp. 383-388.

- [64] J.D.Black, and R.J.Parker: "Use of Retroreflective Material for Pseudo Single-Ended CARS", *Optics Communications*, 81-1,2, (1991), pp. 85-88.
- [65] P.Snowdon, S.M.Skippon, and P.Ewart: "Improved Precision of Single-Shot Temperature Measurement by Broadband CARS by Use of a Modeless Laser", *Applied Optics*, 30-9, (1991), pp. 1008-1010.
- [66] J.W.Nibler, J.R.Mcdonald, and A.B.Harvey: "CARS Measurement of Vibrational Temperatures in Electric Discharges", *Optics Communications*, 18-3, (1976), pp. 371-373.
- [67] W.M.Shaub, J.W.Nibler, and A.B.Harvey: "Direct Determination of Non-Boltzmann Vibrational Level Populations in Electric Discharges by CARS", *Journal of Chemical Physics*, 67-5, (1977), pp. 1883-1886.
- [68] M.Péalat, J.P.E.Taran, J.Taillet, M.Bacal, and A.M.Bruneteau: "Measurement of Vibrational Populations in Low-Pressure Hydrogen Plasma by Coherent Anti-Stokes Raman Scattering", *Journal of Applied Physics*, 52-4, (1981), pp. 2687-2691.
- [69] J.P.Taran: "CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) Diagnostics of Discharges", *Pure and Applied Chemistry*, 59-10, (1987), pp. 1295-1300.
- [70] M.Péalat, M.Lefebvre, J.P.E.Taran, and P.L.Kelley: "Sensitivity of Quantitative Vibrational Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy to Saturation and Stark Shifts", *Physical Review A*, 38-4, (1988), pp. 1948-1965.
- [71] S.I.Valyanskiĭ, K.A.Vereshchagin, V.Vernke, A.Yu.Volkov, P.P.Pashinin, V.V.Smirnov, V.I.Fabelinskiĭ, and P.L.Chapovskiĭ: "Studies of the Kinetics of the Vibrational and Rotational Distribution Functions of Nitrogen Excited by a Pulsed Discharge", *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 14-9, (1984), pp. 1226-1228.
- [72] V.V.Smirnov, and V.I.Fabelinskiĭ: "Measurement of the Temperature and Spectroscopy of Discharge-Excited Vibrational-Rotational States by the CARS Method", *JETP Letters*, 28-7, (1978), pp. 427-430.

- [73] 秦 信宏, 松田彰久, 田中一宜: 「CARSによるシランプラズマ診断」,
応用物理, 54-3, (1985), pp. 208-214.
- [74] W. C. Roman, M. B. Colket III, S. O. Hay, and A. C. Eckbreth: "CARS Diagnostics
and Analysis of Species in Diamond Deposition Process",
in Proceedings of 9th International Symposium on Plasma Chemistry,
(1989), pp. L82-L93.
- [75] R. Rodriguez, J. R. Fincke, and G. Pentecost: "Measurement of
Temperature and Concentration Gradients of Entrained Gases in
Thermal DC Plasma using CARS", in Proceedings of the 12th
International Conference on Raman Spectroscopy, (1990), p. 832.
- [76] V. Kornas, V. Schulz-von der Gathen, T. Bornemann, H. F. Döbele, and
G. Prosz: "Temperature Measurements by H₂-CARS in the Reactive Zone
of a Plasma Test Reactor for Hydrocarbon Synthesis",
Plasma Chemistry and Plasma Processing, 11-2, (1991), pp. 171-184.
- [77] B. B. Krynetsky, L. A. Kulevsky, V. A. Mishin, A. M. Prokhorov, A. D. Savel'ev
and V. V. Smirnov: "High Resolution CW CARS Spectroscopy in D₂ Gas",
Optics Communications, 21-2, (1977), pp. 225-228.
- [78] W. Nitsch, and W. Kiefer: "High Resolution Pulsed CARS Spectroscopy
of the Q-Branched of Some Simple Gases",
Optics Communications, 23-2, (1977), pp. 240-244.
- [79] M. D. Duncan, P. Osterlin, and R. L. Byer: "Pulsed Supersonic
Molecular-Beam Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy of C₂H₂",
Optics Letters, 6-2, (1981), pp. 90-92.
- [80] P. Huber-Wälichli, and J. W. Nibler: "CARS Spectroscopy of Molecules
in Supersonic Free Jets", Journal of Chemical Physics, 76-1, (1982),
pp. 273-284.
- [81] H. D. Barth, and F. Huisken: "CARS Spectroscopy in Supersonic Jets of
Ammonia Monomers and Clusters", Journal of Chemical Physics, 87-5,
(1987), pp. 2549-2559.
- [82] H. D. Barth, C. Jackschath, T. Pertsch, and F. Huisken: "CARS Spectroscopy
of Molecules and Clusters in Supersonic Jets",
Applied Physics B, 45, (1988), pp. 205-214.

- [83] K. H. Chen, C. Z. Lü, L. A. Aviles, E. Mazur, and N. Bloembergen:
"Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy Study of
Infrared-Multiphoton-Excited OCS", *Journal of Chemical Physics*,
91-3, (1989), pp. 1462-1468.
- [84] E. Mazur, C. Z. Lü, S. Deliwala, and J. Goldman: "Coherent Anti-Stokes
Raman Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules in a
Jet", in *Proceedings of the 12th International Conference on Raman
Spectroscopy*, (1990), pp. 232-233.
- [85] S. A. J. Druet, J. P. E. Taran, and C. J. Bordé: "Line Shape and Doppler
Broadening in Resonant CARS and Related Nonlinear Processes
through a Diagrammatic Approach", *Le Journal de Physique*, 40, (1979),
pp. 819-840.
- [86] T. Kamisuki, K. Suzuki, Y. Adachi, S. Maeda: "Line-Shape Analysis of
Extra Resonance Signal in Coherent Stokes Raman Scattering of
Acridine in the T₁ State", *Journal of Chemical Physics*, 91-4, (1989),
pp. 2030-2035.
- [87] E. K. Gustafson, J. C. McDaniel, and R. L. Byer: "CARS Measurement of
Velocity in a Supersonic Jet", *IEEE Journal of Quantum Electronics*,
17-12, (1981), pp. 2258-2259.
- [88] S. B. Bunkin, S. M. Gladkov, A. M. Zheltikov, N. I. Koroteev, V. B. Morozov,
M. V. Rybchev, and A. B. Fedorov: "Coherent Anti-Stokes Raman
Scattering by Excited Tin Atoms in a Laser-Plasma Flame",
Optics and Spectroscopy, 66-5, (1989), pp. 690-691.
- [89] 北川 禎三, A. T. Tu: 「ラマン分光学入門」, 化学同人, (1988)
- [90] A. C. Eckbreth: "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and
Species", ABACUS PRESS, (1988)
- [91] 光通信理論研究会 編, 広田 修 監修: 「スクイズド光」, 森北出版, (1990)
- [92] A. Yariv 著, 多田邦雄, 神谷武志 訳: 「光エレクトロニクスの基礎」, 丸善,
(1988)
- [93] D. A. Long: "Raman Spectroscopy", McGraw-Hill, (1977)
- [94] W. A. Bingel 著, 佐藤博保 訳: 「分子の構造とスペクトル」, 培風館, (1973)

- [95] G. Herzberg: "Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules", VAN NOSTRAND REINHOLD, (1950)
- [96] R. H. Dicke: "The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines", Physical Review, 89-2, (1953), pp. 472-473.
- [97] 霜田光一: 「レーザー物理入門」, 岩波書店, (1986)
- [98] 宮本健郎: 「核融合のためのプラズマ物理」, 岩波書店, (1976)
- [99] M. A. Hennesian, and R. L. Byer: "High-Resolution CARS Line-Shape Function", Journal of Optical Society of America, 68, (1978), pp. 648-649.
- [100] 秋浜一弘, 浅井 健: 「QブランチCARS温度計測の高精度化 (検出系スペクトル分解能の効果)」, 日本機械学会論文集 (B編), 57-541, (1991), pp. 3199-3204.

謝辞

本研究は名古屋大学工学部電子機械工学科第4講座において行われましたが、研究の全期間を通じて多くの方々の公私に亘る御指導と御協力を戴いた賜であることを銘記します。

本論文を結ぶにあたり、終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学藤本哲夫教授に対し、謹んで感謝の意を表します。本研究をまとめるにあたり、名古屋大学内川嘉樹教授ならびに竹野忠夫教授からは貴重な御助言を賜りました。ここに厚く感謝の意を表します。研究の進行過程において、数々の有益な御意見と御助力を賜りました名古屋大学新美智秀助教授に深く感謝の意を表します。さらに、実験装置の製作において、御協力を頂きました名古屋大学青木延幸技官に心から感謝いたします。

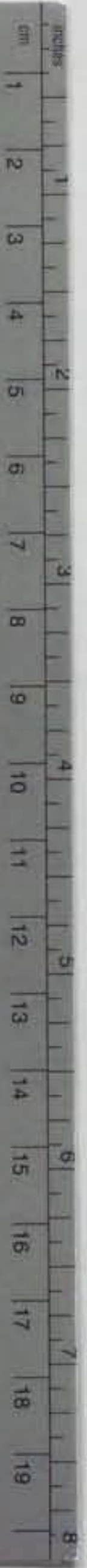
なお、本研究で使用したスペクトル拡大器およびスペクトル計算に関して、豊田中央研究所秋浜一弘氏に有益な御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。また、実験に使用したプラズマ発生装置の製作をして頂いた名古屋大学実験実習工場の高橋末雄氏と立花一志氏に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたって多大な御協力を頂いた、当時名古屋大学大学院生武藤弘樹君、名古屋大学大学院生福田裕一君、大羽浩幸君、名古屋大学4年生伊藤智君、ならびに名古屋大学工学部電子機械工学科第4講座の諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に本論文をまとめるにあたり、種々の御支援を賜った方々に深く謝意を表します。

平成4年9月





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

