

REMPIによる超希薄気体流計測に
関する研究

名古屋大学図書



11315824

森 英 男

Contents

主な記号	iv
Chapter 1 緒論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	3
1.3 気体流計測に関する過去の研究	4
1.3.1 プローブを用いた気体流計測	4
1.3.2 分光学的手法による気体流計測	5
1.4 多光子吸収および REMPI に関する過去の研究	7
1.4.1 多光子吸収に関する研究の発展	7
1.4.2 REMPI の登場	8
1.4.3 N ₂ -REMPI に関する過去の研究	10
1.5 本研究の概要	11
Chapter 2 REMPI の基本原理	12
2.1 多光子吸収およびイオン化	12
2.2 REMPI 過程のモデル	14
2.2.1 レート方程式の導出	15
2.2.2 共鳴準位における分子数一定を仮定した近似解	16
2.3 選択律	17
2.3.1 電子準位	18
2.3.2 回転量子数	18
2.3.3 波動関数の対称性	19
2.4 N ₂ -REMPI	20
2.5 結言	22
Chapter 3 REMPI スペクトルのシミュレーション	23
3.1 分子の振動・回転エネルギー分布	23
3.1.1 振動および回転エネルギー	23

3.1.2	ボルツマン分布	25
3.2	REMPI 信号の回転スペクトル線強度	27
3.3	振動バンド強度およびバンドの選択	28
3.4	スペクトル広がりの影響	29
3.4.1	ドップラー広がり	29
3.4.2	衝突広がり	31
3.4.3	入射レーザー光の線幅による影響	32
3.5	シミュレーション方法	32
3.5.1	Voigt 型広がり of 計算法	32
3.5.2	スペクトルシミュレーションの手順	33
3.6	結言	35
Chapter 4	REMPI スペクトルの基本特性と回転温度計測法の提案	36
4.1	緒言	36
4.2	実験スペクトルとの比較	36
4.2.1	実験およびシミュレーションの条件	36
4.2.2	衝突・ドップラー広がりおよびレーザー線幅の影響	37
4.2.3	シミュレーションの妥当性の検証	37
4.3	N ₂ -REMPI スペクトルの特性調査およびスペクトル線の選択	41
4.4	結言	45
Chapter 5	超音速自由分子流における REMPI スペクトルの解析	46
5.1	緒言	46
5.2	実験系および実験方法	46
5.2.1	測定対象	48
5.2.2	光学系	48
5.2.3	検出部	50
5.2.4	実験方法	53
5.3	実験結果および考察	54
5.3.1	REMPI スペクトル	54
5.3.2	REMPI 信号の入射光強度依存性	56
5.3.3	REMPI 信号の数密度依存性および検出感度	56
5.3.4	複数のブランチを利用したボルツマンプロット	59
5.4	結言	60
Chapter 6	総括	62

Appendix A	自由分子流における温度非平衡	66
A.1	温度非平衡	66
A.1.1	並進, 振動, 回転温度	66
A.1.2	温度の緩和・凍結	67
A.2	回転緩和モデル	67
A.2.1	回転緩和の導出式	67
A.2.2	回転衝突数	68
A.3	回転緩和のシミュレーション	70
参考文献		73
謝辞		82

主な記号

B_v	振動準位 v における回転定数
c	真空中の光速
C	イオン化準位の分子数密度
C	回転量子数に独立な定数
C	熱運動速さ
\bar{C}	分子の平均速度
\bar{C}_{rel}	衝突する分子間の平均相対速度
d_m	気体分子直径
d^*	分子の斥力中心間距離
D	ノズル出口直径
D_v	振動準位 v における回転定数
E_1	基底準位のエネルギー
E_2	共鳴準位のエネルギー
E_C	イオン化準位のエネルギー
E_{el}	電子エネルギー
E_{ig}	仮想準位と基底準位のエネルギー差
E_{rot}	回転エネルギー
E_{total}	全エネルギー
E_{vib}	振動エネルギー
f	レンズの焦点距離
$f(C)$	熱運動速さ C に関する分布関数
F	入射光束密度
$F_v(J)$	振動準位 v , 回転準位 J における回転項
g	電子準位が偶 (gerade) であることを表す
g_c	衝突広がりプロファイル
g_D	ドップラー広がりプロファイル
g_L	レーザー線幅プロファイル
g_V	Voigt 型広がりプロファイル

$g(J)$	回転準位 J の核スピン縮退度
$G(v)$	振動準位 v における振動項
h	プランク定数
\hbar	$= h/2\pi$
I	イオン電流強度
I_0	0 次のベッセル関数
I_2	2 次のベッセル関数
$I_{J',J''}$	基底準位 J'' , 共鳴準位 J' における回転スペクトル線強度
I_s	原子核スピン
J	分子の回転量子数
k	ボルツマン定数
\mathbf{k}	光の波数ベクトル
K	遷移確率
k_0	共鳴準位からの 1 光子自然放射確率
k_p	共鳴準位の失活確率
m	気体分子の質量
$M(\Delta J)$	電子遷移双極子モーメントの積で与えられる因子
M	電気双極子モーメント
M_a	マッハ数
n	分子数密度
n_0	貯気室内分子数密度
N_0	総分子数
N_J	回転準位 J に存在する分子数
N_v	振動準位 v に存在する分子数
p	気体の圧力
p_0	貯気室内圧力
r	原子核間距離
R	共鳴準位の分子数密度
\mathbf{R}	遷移モーメント
$S(J', J'')$	(2 光子) ヘンル・ロンドン因子
t	時間
t_L	レーザー光パルスの持続時間
T_0	貯気室内温度
T_e	電子項

T_e^R	共鳴準位の電子項
T_e^X	基底準位の電子項
T_{rot}	回転温度
T_{total}	全エネルギー項
T_{tr}	並進温度
T_{vib}	振動温度
u	流速
u	電子準位が奇 (ungerade) であることを表す
$u(x, y)$	Voigt 関数
v	分子の振動量子数
v	気体分子の速度
w_0	レンズ焦点におけるビーム径
$w(z)$	Voigt 関数を実部にもつ関数
x	ノズル出口からの距離 (下流方向)
X	基底準位の分子数密度
X_0	初期状態における基底準位の分子数密度
Z_r	分子の回転衝突数
α	吸収および誘導放射確率
α	引力および斥力の空間変化割合を表す比例定数
β	イオン化確率
γ	気体の比熱比
$\delta_n^{(r)}$	n 光子吸収断面積
$\delta_m^{(i)}$	m 光子イオン化断面積
Δ	$\Lambda = 2$ である電子状態を表す
ΔJ	基底準位と共鳴準位間の回転量子数の差
$\Delta T_{R \leftarrow X}$	基底準位と共鳴準位間の項値の差
$\Delta \nu_c$	衝突幅
$\Delta \nu_D$	ドップラー幅
$\Delta \nu_L$	入射光の半値全幅
ϵ	摂動パラメータ
λ	入射光の波長
λ	気体分子の平均自由行程
Λ	電子軌道角運動量の分子軸方向成分
μ	換算質量

ν	入射光の波数
ν'	入射光の周波数
ν_0	気体分子の吸収スペクトル線中心または入射光プロファイル中心の波数
Π	$\Lambda = 1$ である電子状態を表す
Σ	$\Lambda = 0$ である電子状態を表す
σ	気体分子の衝突断面積
ψ_e	電子準位の波動関数
ψ_f	共鳴準位の波動関数
ψ_g	基底準位の波動関数
ψ_i	多光子吸収遷移における仮想準位の波動関数
ψ_r	回転準位の波動関数
ψ_{total}	全波動関数
ψ_v	振動準位の波動関数
τ	減衰する光の寿命
τ_r	回転緩和時間
ω	入射光の角周波数
ω_0	ドップラーシフトを受けない入射光の角周波数
ω_e	振動定数
$\omega_e x_e$	振動定数
$\omega_e y_e$	振動定数
Ω	電子の角運動量の分子軸方向成分
+	(エネルギー準位を表すとき) 対称であることを表す
-	(エネルギー準位を表すとき) 反対称であることを表す
'	共鳴準位における量子数を表す
"	基底準位における量子数を表す

Chapter 1 緒論

1.1 研究の背景

気体の平衡状態は十分な数の分子間衝突によって達成される。ある系において、気体分子同士の衝突によって分子間で並進運動エネルギーの交換が起こると、気体分子の並進運動エネルギー分布が変化し、やがてマクスウェル-ボルツマン分布⁽¹⁾と呼ばれる分布に収束する。この後、気体分子の衝突による並進運動エネルギー交換が起こっても分子全体のエネルギー分布に変化が生じなくなる。この状態が平衡状態である。また、この並進運動エネルギー分布の広がりを表す統計量が並進温度である。窒素などの2原子分子では、並進運動のほかに原子核間振動や回転運動が存在し、それぞれの運動に関して温度(振動温度, 回転温度)が定義される。これらの運動エネルギー分布も並進運動エネルギーと同様に分子間衝突によりマクスウェル-ボルツマン分布に収束する⁽²⁾。また同時に、分子間衝突によってこれらの運動モード間のエネルギー交換が起こり、平衡状態では並進, 振動, 回転温度がすべて等しくなる。一方、本研究で対象とする超希薄気体流では、平衡状態を維持するのに必要な分子間衝突数が得られず、分子速度分布がマクスウェル-ボルツマン分布から逸脱したり、並進, 振動, 回転温度が各々異なるなどの強い非平衡現象が現れる。

近年の半導体薄膜製造における反応炉内の超高真空化や航空宇宙分野におけるスペースシャッターの製作に伴い、超希薄流の重要性がますます高まり、分子レベルでの解析および計測法の開発が急がれている。例えば、より超高真空を得るための真空材料の表面処理技術として電解複合研磨, 表面の酸化技術, アルミニウム合金の特殊な加工法が開発されているが、これらの表面処理技術の評価には材料からの放出ガス量などの静的な調査以外に、材料表面における気体分子の挙動を明らかにすることが必要である。航空宇宙分野においても、人工衛星の姿勢制御用スラスタージェットの排気ガス流同士の干渉問題や、スラスタージェットの排気ガスがアンテナや太陽電池パネルに及ぼす影響の調査, または高高度飛行体の受ける抗力の調査には、低密度ジェット of 構造や固体表面と気体分子とのエネルギー交換を明らかにする必要がある。しかし、従来より流れ場の計測に用いられてきたピトー管による速度計測や熱電対による温度計測などの手法は、密度に依存した手法であるためこれらの超低密度流れへの適用が不可能であり、シュリーレン法による気体流の可視化も流れ場の屈折率変化を利用した手法であるため適用できない。また、これらの超低密度流では分子間衝突頻度が低いため、並進, 振動, 回転温度が各々異なる温度非平衡現象が生じており、非平衡性の調査が可能な温度計測法が要求され

ている。しかし、たとえば面-分子干渉実験において反射分子の密度および速度計測に最もよく用いられる質量分析器による計測では、高精度な密度計測は可能であるが、2原子および多原子分子の振動・回転エネルギー分布の計測は不可能である。このような温度非平衡の強い流れ場の計測には、分子の内部構造に基づく計測法の適用が不可欠である。

近年、流れ場に擾乱を引き起こさず、気体分子を選択的に計測でき、さらには流れの非平衡性の計測も可能な分光学的手法が開発されてきた。分光学的手法を応用した計測法は測定対象の気体分子自体からの発光や散乱などを利用するため、分子の内部構造に基づく計測が可能であり、非平衡が生じている流れ場の計測に非常に有効である。その代表例としては、電子線蛍光法 (Electron Beam Fluorescence, EBF)^{(3),(4)}、レーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence, LIF)⁽⁵⁾⁻⁽¹⁵⁾、コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱法 (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, CARS)⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾ などがあり、それぞれに適した数密度範囲(図 1.1⁽³⁾)・用途によって使い分けられている。しかし、これらの計測法の中で最も感度の良い LIF 法においても 10^{12} molecules/cm³ の分子数密度が必要であり、これより低密度の気体流の計測にはさらに高感度の分光学的計測法の開発が望まれてきた。例えば、前述のスラスタージェットの排気ガスでは、バックフロー領域で数密度が 10^{11} molecules/cm³ 程度まで減少するため、この領域では LIF 法による計測は困難である。また、薄膜製造における反応炉内では、数密度は $10^{13} - 10^9$ molecules/cm³ 程度であり⁽²⁰⁾、反応炉内における気体分子の挙動調査では LIF 法による計測が困難な数密度領域への適用が可能な計測法が要求される。以上のような超希薄気体流の計測には、共鳴多光子イオン化法 (Resonantly Enhanced Multi-Photon Ionization, REMPI) を用いた手法が有効である。

REMPI は気体分子に複数個の光子を入射し、そのエネルギーを利用して気体分子をイオン化する手法である。通常、光子による分子のイオン化には多くの光子を必要とするためイオン

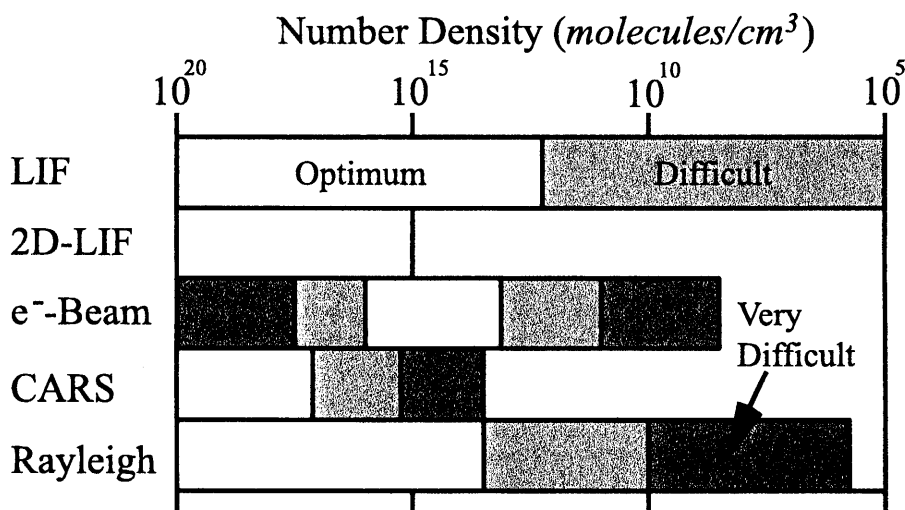


Fig. 1.1 分光学的手法を用いた計測技術の適用範囲⁽³⁾

化確率は低いが、REMPIではイオン化の途中に実在の共鳴準位を介在させることによって同時に関与する光子数を減らし、イオン化確率を高くする。このため、REMPIを応用することにより、低密度流れに適用可能な高感度の計測法が実現可能である。例えば、 N_2 -REMPIでは、2R+2 REMPIで 10^9 molecules/cm³(21), 2R+1 REMPIで 10^5 molecules/cm³(22)(標準状態において約 10^{-9} Pa)の検出感度を有することが報告されている。しかし、現在までに行われてきたREMPIに関する研究は分光学的研究に関するものが大半を占めており、超希薄気体流の温度や数密度などの物理量計測への応用例はほとんど報告されていない。

REMPIによる超希薄気体流計測法を確立するためには、測定対象である超希薄流におけるREMPIスペクトルの温度・圧力依存性などの基本特性を詳細に調査する必要があるが、現在のところ、これらの基本特性や温度計測に用いるスペクトル線の選択方法は明らかにされていない。また、各種スペクトル広がりや入射レーザー光の線幅の影響、スペクトルのブランチ毎の強度比などを考慮した正確なシミュレーションにより、実験スペクトルによくフィットする理論スペクトルを計算することも必要である。

1.2 研究の目的

本研究は、共鳴多光子イオン化法 (REMPI) を用いて、LIF法など従来の手法では計測が困難な数密度 10^{12} molecules/cm³ 以下の超希薄気体流の計測に利用可能な高感度の計測法を確立することを目的としている。これにより、計測対象の流れ場に擾乱を引き起こさず、流れの非平衡性の計測も可能であり、さらに従来の分光学的計測法に比べて非常に高感度な計測法が実現できる。また、従来の質量分析器を用いた面一分子干渉実験における散乱分子の計測では真空中における質量分析器の移動が困難なため、得られるデータは主に分子線の入射平面内における二次元的な速度および数密度分布に限定されていたが、REMPIによる手法ではレーザーの焦点位置を変化させることにより散乱分子の三次元的計測が容易に実現できる。さらに、REMPI信号は気体分子の内部エネルギー状態に依存するため、質量分析器による計測では不可能であった分子の振動・回転エネルギー計測も可能となる。

本研究では、2R+2(2光子共鳴遷移+2光子イオン化) N_2 -REMPIによる超希薄気体流計測法を確立することを目的として、シミュレーションによりREMPIスペクトルの基本特性を明らかにするとともに、2R+2 REMPIによる窒素の回転温度計測を行うための実験装置を構成し、超音速自由噴流の中心線上におけるREMPIスペクトルの測定および解析を行う。窒素は空気の主成分であり、また人工衛星の姿勢制御スラスタージェットの排気ガス成分の一つでもある(23)ため、窒素を対象としたREMPIによる計測法は1.1節で述べたような真空材料の表面処理技術の評価、スラスタージェットの排気ガスと太陽電池パネル表面との相互作用の解析および高高度飛翔体の受ける抗力の調査など、2R+2 N_2 -REMPIの応用範囲は非常に広い。

初めに、レート方程式を用いて REMPI の基本原理および信号強度の入射光強度依存性を明らかにし、本研究で用いる N_2 -REMPI の手法を概観する。REMPI スペクトルのシミュレーションでは、スペクトル線強度に影響を及ぼす各種パラメータを明らかにし、振動バンドの選択についての指針を与えるとともに、スペクトルの Voigt 型広がりを考慮した計算方法を述べる。シミュレーションにより得られた理論スペクトルを、真空中に噴出する超音速自由噴流を用いて実験的に得られたスペクトルと比較し、その妥当性を検証する。さらに、理論スペクトルを用いて REMPI スペクトルの温度依存性を示し、ボルツマンプロットの手法により温度を計測する際のスペクトル線を選択方法と問題点を明らかにする。

従来のボルツマンプロットでは、異なるブランチに属するスペクトル線を用いることができず、プロットに利用できるスペクトル線の本数が限定され、温度計測の精度を向上させることが困難であった。これは、2光子共鳴遷移の回転遷移強度を表す2光子ヘンル・ロンドン因子に含まれる電子遷移双極子モーメントの値を理論的に求めることが非常に困難であることに起因している。そこで本研究では、2光子ヘンル・ロンドン因子に含まれる O 枝と P 枝の電子遷移双極子モーメントの比を実験的に求めることにより、異なるブランチに属する複数のスペクトル線を用いたボルツマンプロットを可能にする。さらに、得られた電子遷移双極子モーメントの比を利用してシミュレーションを行うことにより、理論スペクトルを実験スペクトルへフィッティングさせることを可能にし、スペクトルフィッティングの手法による温度計測の可能性を示す。

1.3 気体流計測に関する過去の研究

1.3.1 プローブを用いた気体流計測

従来より気体流の局所的な流速計測にはピトー管などの圧力プローブを用いた手法による計測が行われてきたが、これらの手法では流れ場にプローブを挿入することにより衝撃波の形成など気体流に擾乱を引き起こす問題がある。Tourneyan ら⁽²⁴⁾が行った低圧風洞における超音速流れに関する研究では、ピトー管を用いた窒素の超音速流れにおける静圧および全圧計測を行い、これらを利用して流れ場のマッハ数を求めた。ピトー管は静圧プローブと衝撃圧(全圧)プローブの2種類がある。衝撃圧プローブは傾斜をつけた円筒状の棒の先端に孔を有しており、静圧プローブは先端を丸くした円筒状の棒の側面にスリットを有した形状をしている。計測の際はピトー管の先端を上流方向へ向けて配置する。これらのピトー管により計測された静圧および全圧を用いて、局所的なマッハ数を求めることができる。なお、ピトー管を用いた超音速流れの圧力計測では、ピトー管の挿入により管の前方に離脱衝撃波が形成されるため注意が必要である。ピトー管による全圧計測で得られる圧力は離脱衝撃波の下流における圧力であるから、離脱衝撃波の存在しない場合の圧力を求めるには補正が必要となる⁽²⁵⁾。また、ピトー管を用い

た静圧計測では、離脱衝撃波の形成を防ぐため静圧プローブの先端を超音速ノズル開口部に挿入して計測を行う。

Dankert および Koppenwallner^{(26),(27)} による 2 つの超音速流れの干渉に関する研究では、窒素の超音速流れの計測にパターソンプローブを用いた。パターソンプローブは先端にスリットオリフィスを有する細い管 (径 2mm 程度) でできており、オリフィスを通過した気体の圧力を電離真空計で計測する。パターソンプローブによる計測では先端の管を流れ方向に対して垂直に配置する。パターソンプローブは主に自由分子流を対象とした計測に用いられ、その解析法は Hughes ら⁽²⁸⁾ によって述べられている。

プローブによる超音速流れの温度計測は、上述の Touryan ら⁽²⁴⁾ による低圧風洞における窒素の超音速流れに適用した研究例がある。この研究では、熱伝導による損失の少ないクロメル-コンスタンタン熱電対を利用し、先端に熱電対を埋めこんだプローブを用いて温度計測を行った。この手法では、プローブによる衝撃波形成の問題のほか、超希薄域においてプローブと対象気体との熱交換が不十分になり、温度計測が困難になる問題がある。また、計測法の原理上、温度非平衡が生じている希薄流において、振動温度や回転温度など、分子の内部構造に基づく温度を個別に計測することも原理上不可能である。

面-分子干渉実験における散乱分子の数密度分布の計測では、古くは Furuya ら⁽²⁹⁾ による多結晶白金表面におけるアルゴンおよび窒素の散乱実験のように、圧力プローブと電離真空計を用いた計測も行われていたが、近年では一般的に質量分析器を用いた計測が行われる。また、質量分析器を用いた計測では、飛行時間 (Time-of-Flight, TOF) 法による分子の速度計測も可能である。しかし、真空中で質量分析器の位置を三次元的に移動させるのが困難なため、質量分析器で計測を行った実験データは主に分子線の入射平面内 (in-plane) における二次元データに限定されていた。また、質量分析器による計測では反射分子の振動・回転エネルギーの計測も不可能である。面-分子干渉実験における質量分析器を用いた散乱分子の TOF による速度計測例としては、Fujimoto ら⁽³⁰⁾ による多結晶ニッケル表面におけるアルゴンおよび窒素分子の散乱実験、藤本ら⁽³¹⁾ によるセラミックス表面とアルゴン分子線とのエネルギー交換に関する研究、近藤ら^{(32),(33)} によるヘリウムやアルゴンなどの希ガス分子とステンレス表面の干渉実験および近藤ら^{(33),(34)}・Fujimoto ら⁽³⁵⁾ による銀イオンプレーティングによるステンレス表面の表面改質調査、Shobatake ら⁽³⁶⁾ によるキセノン、酸素および塩素とグラファイト表面との干渉実験などがある。

1.3.2 分光学的手法による気体流計測

分光学的手法を用いた流れ場の物理量計測法は、分子自身からの発光や散乱を利用するため流れ場に擾乱を引き起こさず、局所的な物理量や分子の内部状態 (振動・回転エネルギーなど) の計測も可能である。

電子線蛍光法 (EBF) を用いた温度計測法は、初期の分光学的計測法として比較的古くから用いられてきた。EBF は高エネルギーの電子線を気体分子に入射し、イオン準位に励起された分子からの蛍光を観測する手法である。EBF による手法は解析理論が非常に難しく、また分子がイオン化される時に発生する高エネルギーの二次電子が他の分子を励起およびイオン化するため解析が困難になる問題がある。しかし、実験装置の高高度飛翔体への搭載が容易なため、近年でも主に高高度域を超音速で飛行する飛翔体壁面における境界層の計測などに用いられる。電子線蛍光法 (EBF) を用いた計測に関する研究例としては、Muntz⁽⁴⁾ による窒素の振動および回転温度計測への応用などがある。また、近年の高高度域における計測など EBF を応用した気体計測に関する数多くの研究例が Cattolica⁽³⁷⁾ によってまとめられている。

レーザーの発達に伴い、電子線の代わりにレーザー光を用いて気体分子を励起することが可能になると、EBF に代わってレーザー誘起蛍光法 (LIF) による手法が一般的に用いられるようになった。LIF は分子の励起にレーザーを用いるため、EBF に見られる二次電子の生成の問題がなく、また線形分光法であるため信号光である蛍光の強度が高く、比較的高感度な計測が可能である特徴をもつ。さらに、入射レーザー光をシート状にすることにより流れ場の可視化および二次元計測も可能となる。例として、新美ら⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾ はヨウ素をトレーサーとして混入したアルゴン気体の希薄流に対し波長の異なる 2 つのレーザー光をシート状にして照射し、発生する蛍光強度の比を用いて希薄気体流の可視化および二次元計測を行った。このように、LIF による気体流計測では、ヨウ素などのハロゲン気体をトレーサーとして作動気体に混入し、トレーサーが発する蛍光を計測する手法が一般的である。特に、ヨウ素は可視光域に多数の吸収スペクトル線を持つことや、これまでにヨウ素に関する多くの分光学的研究が行われており詳細な分光データが用意されていること、また適度な蒸気圧を有することなどの利点をもつため、トレーサーとして最もよく用いられてきた。³ しかし、ヨウ素は毒性や腐蝕性が強く、ヨウ素を流すことにより実験装置が腐蝕を受けるという重大な問題がある。また自由分子流ではトレーサー分子の流れ場への追従性や作動気体との温度緩和が不十分になる問題がある。また、LIF の手法自身の問題点として、衝突失活による影響を見積もることが困難な点もある。

エキシマレーザーなどの紫外光レーザーが開発されると、レーザーによる酸素分子の励起が可能となり、酸素を対象とした LIF の研究が行われるようになった。酸素分子は励起状態における前期解離の影響が強いため、衝突失活の影響が非常に小さくなり、従来の LIF に比べて解析が容易な利点がある。このような手法はレーザー誘起前期解離蛍光法 (LIPF) と呼ばれる。酸素の LIPF 法には、前期解離による解析の容易さのほかにも、酸素は空気中に約 20% 含まれているため空気を作動気体として用いるときにはトレーサーが不要となる利点もある。しかし、前期解離の影響により蛍光強度が弱くなるため、希薄気体流計測への応用は困難である。石田ら⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾ は、チャンバーに散乱光を除去するためのシールドを設置したり、蛍光を透過し散乱光を遮断するような透過波長域を持つフィルターを用いるなど、光学系および検出系への工夫を

行い蛍光の S/N を高めることによって、酸素の LIPF による希薄気体流の可視化を可能とした。また中山ら⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾は、広帯域レーザーを利用して複数の吸収スペクトル線を励起し、発生する複数の蛍光を分光器およびフィルターで分離することにより、異なる波長の蛍光スペクトルのデータを同時に計測することを可能にした。これを用いて、高い時間分解能を持つ酸素の温度計測法および可視化が可能であることを示した。

LIF および LIPF には、信号光がコヒーレントではないため燃焼場やプラズマなどの計測において背景光の影響を受けやすい問題もある。このような流れ場に適用が可能な手法として、コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱法 (CARS) による計測法が開発された。CARS は、3 次の非線形光学効果を利用した計測法である。CARS では、信号光がコヒーレントであり、背景光の影響を受けにくいという特徴をもつため、主に燃焼場やプラズマを対象とした計測に用いられる。しかし、CARS は非線形分光学的手法であるため、高出力のレーザー光を必要とすることや、スペクトル形状が温度および圧力の双方に依存するため解析が困難なこと、低密度な分子の検出が困難であることなどの欠点を持ち、その適用範囲は非常に限定されている。CARS の気体流計測への適用例としては、藤本ら⁽¹⁶⁾ および Hara ら^{(17),(19)} によるプラズマジェットへの応用、原ら⁽¹⁸⁾ による希薄気体流への応用などが挙げられる。

近年では、LIF と CARS の長所を併せもつ分光学的計測法として、縮退四光波混合 (DFWM) を応用した計測法が登場した。DFWM は非線形の分光学的手法であるが、LIF と同様に共鳴現象を利用する分光法であるため LIF と同程度の高い検出感度を持ち、さらに信号がコヒーレントであるため背景光の影響を受けにくいという特徴があり、これまでに鈴木ら⁽³⁸⁾⁻⁽⁴¹⁾ により気体流計測への応用に関する研究が行われた。しかし、衝突失活の効果がスペクトルに与える影響が複雑で、解析が困難になるという問題点が指摘されている。

1.4 多光子吸収および REMPI に関する過去の研究

本研究では、多光子吸収による共鳴遷移を利用する REMPI の超希薄気体流計測への適用の可能性を調査することが主たる目的の一つである。そこで、ここでは多光子吸収に関連した過去の研究を概観する。

1.4.1 多光子吸収に関する研究の発展

多光子吸収による共鳴遷移の可能性については 1929 年に M. Göppert-Mayer によって予見されている⁽⁴²⁾ が、多光子吸収過程にはパワーの高い光源が必要であり、多光子吸収を実験的に検証するには 1960 年のレーザーの発明を待たなければならなかった。1961 年には Kaiser ら⁽⁴³⁾ により多光子吸収の実験が行われ、この研究により初めて多光子吸収現象が確証された。この研

究では、 Eu^{2+} をドーピングした CaF_2 の結晶にルビーレーザーの光 (波長 694.3nm) を入射し、励起された Eu^{2+} イオンから青色 (波長 425nm 付近) の蛍光を観測した。この過程において、蛍光強度が入射光強度の 2 乗に比例することから、遷移が 2 光子吸収によるものであることが示されている。

1970 年代に入り、発振波長が多様かつ可変である色素レーザーが開発されると、様々な分子を対象とした分光実験が可能となり、数多くの可視-紫外域における多光子吸収の研究が行われるようになった。多光子吸収による分光法は、 N_2 や H_2 など、共鳴遷移エネルギーが高いため 1 光子で電子遷移を起こすことが困難な分子の分光法として、あるいは基底準位からの 1 光子遷移が禁制となる準位や、リユードベリ準位のように、近くのエネルギー準位に比べて 1 光子による遷移強度が低いため 1 光子分光法による観測が困難な準位への遷移を観測する分光法として利用されてきた⁽⁴²⁾。多光子吸収遷移の研究例として、Filseth ら⁽⁴⁴⁾ による LIF を用いた CO および N_2 の 2 光子吸収に関する研究がある。この研究では、 CO を 2 光子で励起し、発生する蛍光を観測することにより、 CO の $A^1\Pi \leftarrow X^1\Pi^+$ (Fourth Positive System) の遷移を観測している。また、 N_2 の $a^1\Pi_g$ 準位は失活が起きやすく蛍光強度が低いため、 CO と N_2 の混合気体を用い、 $a^1\Pi_g$ 準位の N_2 と基底準位の CO との衝突により励起された CO が発する蛍光を計測することにより、 N_2 の $a^1\Pi_g$ 準位への遷移 (Lyman-Birge-Hopfield バンド) を観測する手法を示している。

また、多光子遷移の理論解析では、仮想準位を介した遷移を考慮しなくてはならないように、回転遷移強度および選択律も 1 光子遷移とは異なるため、多光子吸収強度を見積もるためには、多光子遷移における回転遷移強度を求める必要がある。2 原子分子の 2 光子遷移における回転遷移強度 (2 光子ヘンル・ロンドン因子) の式は、これまでに Bray ら⁽⁴⁵⁾、Chen ら⁽⁴⁶⁾、Halpern ら⁽⁴⁷⁾ による論文などで報告されている。2 原子分子の 3 光子ヘンル・ロンドン因子については Halpern ら⁽⁴⁷⁾ により報告されている。

1.4.2 REMPI の登場

多光子吸収による共鳴遷移を利用した共鳴多光子イオン化 (REMPI) は、発光強度ではなくイオンを検出する手法であるために検出感度が非常に高い分光法であり、REMPI の登場は多光子吸収の分光実験の発展に大いに貢献した。

最初の REMPI の実験は、1975 年に Petty ら⁽⁴⁸⁾ および Johnson^{(49),(50)} により別々に行われている。Petty らの実験では、366nm–380nm の紫外光を用いてヨウ素を 2 光子で励起し、さらに 1 光子を吸収させてイオン化している (2R+1 REMPI)。Johnson の実験では、360nm–450nm の光を用いてベンゼンをイオン化している。Johnson はこの実験に関して、360nm–400nm の領域では 2R+1、400–450nm の領域では 3R+1 REMPI が起きていると報告している⁽⁵⁰⁾。

その後も、数多くの分子を対象とした REMPI の研究が行われ、分子の新準位の発見をもたらしてきた。また、REMPI は高感度な検出法としても非常に優れているため、面一分子干渉実験(気体分子と固体表面との相互作用に関する実験)における反射分子の検出およびその内部エネルギー測定法としても利用されている。例として、水素に関する REMPI の研究としては、 $2R+1$ REMPI^{(51),(52)}, $3R+1$ REMPI^{(53),(54)} および 2 波長 $1R+1$ REMPI⁽⁵⁵⁾ に関する分光学的研究や、 $2R+1$ REMPI による水素分子の振動・回転温度計測⁽⁵⁶⁾, 同じく $2R+1$ REMPI によるニッケル表面において散乱した水素分子のエネルギー分布の計測^{(57),(58)}, 水素のプラズマ解離に関する調査への応用例^{(59),(60)} などがある。一酸化窒素では、分光学的研究^{(61),(62)}, 超音速流における回転・電子エネルギー分布計測⁽⁶³⁾, 銅表面において反射された NO の検出およびエネルギー分布計測⁽⁶⁴⁾ などの研究が行われている。また、アンモニア^{(65),(66)}, 水⁽⁶⁷⁾⁻⁽⁶⁹⁾ などの分子を対象とした REMPI も報告されている。近年では、高感度な検出法としての特性を利用して、公害物質である窒素酸化物や各種の芳香族炭化水素の検出に REMPI を適用する研究も行われてきている。Pastel ら⁽⁷⁰⁾ は一酸化窒素および二酸化窒素の検出に REMPI を適用し、信号強度の濃度依存性および検出感度の調査を行った。Rohlfing ら⁽⁷¹⁾ は *p*-ジクロロベンゼンの検出法確立のため、膨張冷却した *p*-ジクロロベンゼンにおける $1R+1$ REMPI スペクトルを計測した。Matsumoto ら⁽⁷²⁾ は、超短パルスレーザーを用いて、励起寿命の短い各種ハロゲン化ベンゼンおよびクロロフェノールの検出に REMPI を適用した。

REMPI における多光子遷移およびイオン化過程のモデル化および遷移強度の理論解析に関する研究は Cremaschi ら⁽⁶¹⁾ および Zakheim ら⁽⁷³⁾ によって行われた。Cremaschi らの研究⁽⁶¹⁾ では、NO の $3R+1$ および $2R+2$ REMPI に関して、動力的モデルを用いたレート方程式の導出を行い、その解を示している。Zakheim らの研究⁽⁷³⁾ では、レート方程式を $nR+m$ REMPI に関して一般化し、その一般解および入射光強度が極限の場合における近似解を示すことにより、信号強度の入射光強度依存性および光吸収飽和による入射光強度依存性への影響が示されている。さらに、4 準位モデル(共鳴準位が 2 つ存在する)の場合におけるレート方程式についても述べている。

1981 年に Johnson および Otis が発表した論文⁽⁷⁴⁾ の中で、REMPI に関する概略がまとめられている。この論文では、スペクトル広がりや AC Stark 効果など REMPI スペクトルに影響を及ぼす効果や、光吸収飽和による S/N の悪化、入射光の偏光による影響などについても述べられている。また、Goodman と Philis も著書⁽⁴²⁾ の中で、多光子吸収の原理、2 光子遷移の選択律および各種の測定法について記しており、REMPI についても簡略化した遷移モデルを用いて概略を述べている。

1.4.3 N₂-REMPIに関する過去の研究

窒素を対象としたREMPIは、これまで2R+2, 2R+1, 3R+1 REMPIの手法が考案され、特に2R+2 および 2R+1 REMPIに関する研究が数多く行われている。

2R+2 REMPIでは、 $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の遷移(Lyman-Birge-Hopfieldバンド)を利用している。Carletonら⁽²¹⁾およびBrunoら⁽⁷⁵⁾の研究では、REMPIスペクトル線強度の理論・実験的解析および検出感度の検証が行われた。Tricklら⁽⁷⁶⁾による研究では、2R+2 REMPIの実験によって、Lyman-Birge-Hopfieldバンドに関する詳細な解析が行われた。また、Sitzら⁽⁷⁷⁾⁻⁽⁷⁹⁾は、銀表面において散乱された窒素分子の計測に2R+2 REMPIを用いる研究を行った。この一連の研究において、Sitzらは入射および散乱分子の回転エネルギー分布だけでなく、散乱分子の回転角運動量分布の二次および四次モーメントの測定を行った。

2R+1 REMPIについては、Lykke⁽²²⁾によって報告されており、こちらは $a''^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の遷移を利用している。 $a''^1\Sigma_g^+$ は窒素の第1リユードベリ準位であり、 $X^1\Sigma_g^+$ 準位からは1光子遷移は禁制となるが、2光子遷移は許容される。2R+1 REMPIは、2R+2 REMPIより検出感度が高い(10^5 molecules/cm³)ことや、スペクトル線としてQ枝のみが現れるため解析が容易であることなどの利点を持つが、2R+2 REMPIよりも短波長の光源が要求されるため実験系の構成が複雑になるなどの欠点もある。

3R+1 REMPIでは、励起準位として $o^1\Pi_u$, $b^1\Pi_u$, $c^1\Pi_u$, $c^1\Sigma_u^+$ などへの遷移を利用し、波長287nm付近の入射光を用いて窒素分子を遷移させている。Prattら^{(80),(81)}は、 $o^1\Pi_u$ が窒素イオンの $A^2\Pi_u$ 準位を核に持つリユードベリ準位であること、また $A^2\Pi_u \leftarrow o^1\Pi_u$ のイオン化においては振動準位に関して $(v^+, v') = (1, 1)$ および $(2, 2)$ の遷移が支配的であることを利用して、3R+1 REMPIの手法により $A^2\Pi_u$ 準位($v^+ = 1, 2$)の窒素イオンを選択的に生成できることを光電子スペクトルの測定により実験的に検証した。また、遷移過程における $o^1\Pi_u$, $b^1\Pi_u$, $c^1\Pi_u$, $b^1\Sigma_u$ および $c^1\Sigma_u$ の準位間の摂動によるスペクトル位置の変動などの影響についても詳細な調査を行った。Ebataら⁽⁸²⁾の研究では、2R+2 REMPIと同様に窒素分子を一旦 $a^1\Pi_g$ 準位へ励起した後、さらに $33400\text{-}34100\text{cm}^{-1}$ (波長295nm付近)の入射光を用いて $b^1\Pi_u$, $b^1\Sigma_u^+$, $c^1\Pi_u$ および $c^1\Sigma_u^+$ 準位へ励起している(2波長2+1+1 REMPI)。Ebataらはこれらの共鳴準位において、 $^1\Sigma_u^+$ と $^1\Pi_u$ の準位間で起こる摂動がスペクトル強度に及ぼす影響を観測した。

REMPIによって生成された励起準位の窒素イオンが発する蛍光を計測する研究も行われている。Ebataら⁽⁸²⁾の研究では、2R+2 REMPIの過程($a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$)によって生成された $X^2\Sigma_g^+$ 準位のN₂⁺イオンを $B^2\Sigma_u^+$ 準位に励起し、 $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 遷移(first-negative system)におけるLIFを測定している。Guthrieら⁽⁸³⁾の研究では、193nmおよび248nmの入射光を用いてそれぞれ2R+1および3R+1 REMPIにより $B^2\Sigma_u^+$ 準位に励起したイオンからの蛍光を計測している。Pariggerら⁽⁸⁴⁾の研究では、 $B^2\Sigma_u^+$ 準位のイオンを生成する方法として、248nmの入射光を用いて窒素をイオン化する方法を示すとともに、光によるプラズマ化(絶縁破壊)も同時に行っている。

1.5 本研究の概要

第2章では、REMPIの基本原理を示し、REMPIにおける多光子遷移およびイオン化の過程について述べる。また、REMPI信号強度の入射光強度依存性や飽和の条件および2光子吸収における選択律についても論ずる。さらに、窒素を対象としたREMPIでよく用いられる $2R+2$ および $2R+1$ REMPIの手法を比較し、本研究において $2R+2$ REMPIの手法を採用した理由について述べる。

第3章では、REMPIスペクトルに影響を及ぼす窒素の回転準位分布の温度依存性を示したうえで、REMPIスペクトルの理論式を述べ、REMPIスペクトルを利用した温度解析の方法を示す。また、実験によって得られるREMPIスペクトルに見られる、圧力およびドップラー広がりや入射レーザー光の線幅の影響などの各種スペクトル広がり効果について論じ、これらスペクトル広がり効果を考慮したREMPIスペクトルのシミュレーションの手法を示す。

第4章では、スペクトルシミュレーションを用いたREMPIスペクトルの解析により、ドップラー広がりや圧力広がりREMPIスペクトルに及ぼす影響を調査する。さらに、極低温領域(20K付近)や低温-室温付近(120-300K)の温度域ごとにスペクトル線同士の重なりの影響を調査することにより、ボルツマンプロットによる温度計測に適用可能なスペクトル線の選定を行う。

第5章では、 $2R+2$ N_2 -REMPIの実験系を構成し、超音速自由分子流の中心線上においてREMPIスペクトルを計測する。実験によって得られたREMPIスペクトルを用いて、2光子ヘンル・ロンドン因子に含まれるO枝とP枝の電子遷移双極子モーメントの比を実験的に求め、異なるブランチに属するスペクトル線を用いたボルツマンプロットの手法を提案する。また、得られた電子遷移双極子モーメントの比を利用して、実験スペクトルとよくフィットするスペクトルのシミュレーションを可能にし、スペクトルフィッティングの手法による温度計測の可能性を示す。

第6章では、本研究において得られた結果を総括する。

また、Appendix Aにおいて、本研究で計測対象としている2原子分子の超音速自由噴流における回転緩和および温度非平衡について概説する。

Chapter 2 REMPIの基本原理

本研究で利用する共鳴多光子イオン化法 (Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization, REMPI) は、光子のエネルギーにより気体分子をイオン化する手法である。REMPI は多光子吸収による共鳴準位への励起過程と、同じく多光子吸収による共鳴準位からのイオン化過程からなる。REMPI 信号を解析するためには、REMPI 過程に関するすべてのエネルギー準位でのレート方程式を解き、イオン電流を理論的に見積もる必要がある。

本章では、REMPI の基本原理を示し、REMPI における多光子遷移およびイオン化の過程について述べたうえで、REMPI 過程をモデル化する。さらに、REMPI 信号強度の入射光束密度依存性および飽和の条件について論ずる。

2.1 多光子吸収およびイオン化

エネルギーの低い準位 (基底準位: エネルギー E_1) にある気体分子に周波数 ν' の光を入射すると、気体分子は光子の持つエネルギー $h\nu'$ を吸収する (h : プランク定数)。このとき、ある励起準位 E_2 と基底準位とのエネルギー差 $E_2 - E_1$ が光子のエネルギー $h\nu'$ に等しいとき、気体分子は光子のエネルギーを吸収して励起される (共鳴)。励起準位は基底準位に比べて不安定なため、励起された分子はやがて光子を放出してエネルギーを失い基底準位に戻る。このとき放出される光は蛍光と呼ばれる。分子が励起状態を維持できる時間を、励起準位の緩和時間または寿命という。また、気体分子同士の衝突などにより、光を放出せずにエネルギーを失う場合もある (失活)。励起された分子がエネルギーを失う前に、さらに光を吸収させることにより、より高いエネルギー準位に遷移させることも可能である。一方、基底準位からのエネルギー差が入射光の光子エネルギー $h\nu'$ に等しいような準位が存在しないとき、気体分子は直ちにエネルギーを失い、入射光と同じ周波数の光を放出して元の基底準位に戻る (Rayleigh 散乱)。

水素や窒素など比較的分子量の小さい分子の場合、基底準位と異なる電子準位に属するすべてのエネルギー準位は基底準位とのエネルギー差が大きく、可視光や近紫外光による励起は困難である。この場合でも、基底準位とのエネルギー差 $E_2 - E_1$ が n 個の光子の持つエネルギー $n h\nu'$ に等しい準位が存在するとき、気体分子は n 個の光子を吸収して励起される。この過程を多光子吸収遷移という。多光子吸収遷移では、関与する n 個の光子が気体分子に同時に作用する必要があるため、一般的に、多光子吸収遷移は 1 光子吸収遷移に比べて遷移確率が低く、関

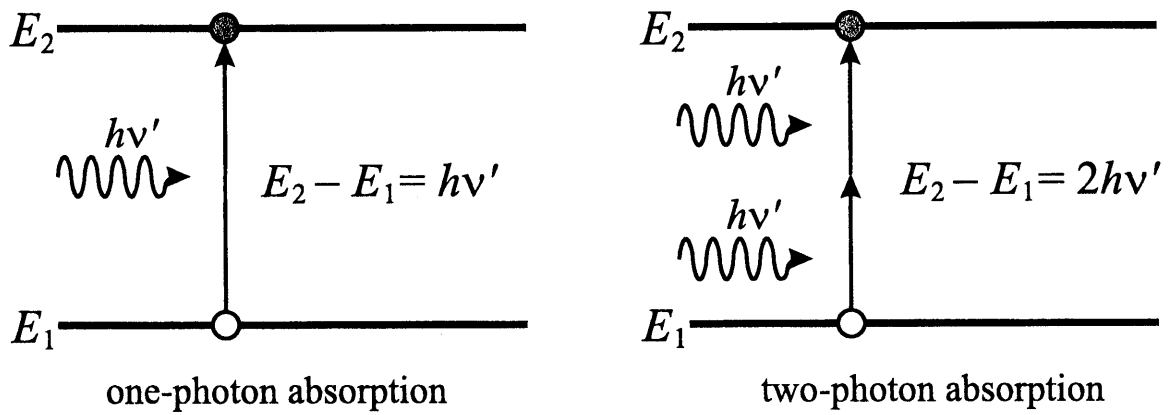


Fig. 2.1 1光子吸収と2光子吸収の比較

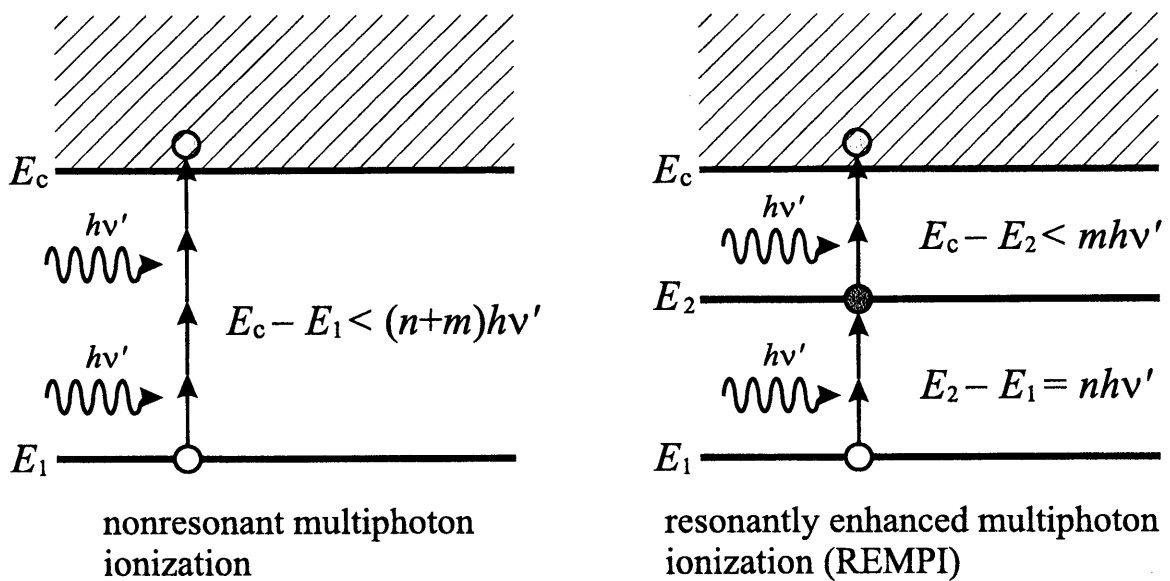


Fig. 2.2 非共鳴多光子イオン化と共鳴多光子イオン化 (REMPI) の比較

与する光子数が増えるほど遷移確率が著しく減少する。多光子吸収過程の例として、2光子吸収過程の1光子吸収過程との比較を図2.1に示す。

光子の吸収によって気体分子が得たエネルギーが分子のイオン化エネルギーを越えると、分子の持つ電子が原子核の束縛を離れて自由電子となり、電子を失った気体分子は1価の陽イオンとなる。このとき、分子が吸収したエネルギーとイオン化に要したエネルギーとの差は自由電子の量子化されない運動エネルギーとなるため、イオン化における光吸収スペクトルは連続スペクトルとなる。一般的に、気体分子のイオン化エネルギーは可視光や紫外光1光子のエネルギーに比べて高いため、光エネルギーによる気体分子のイオン化には複数個の光子を同時に気体分子に作用させ、多光子吸収過程を起こす必要がある。例として、本研究で扱う窒素分子のイオン化エネルギーは約15.6eVであり⁽²²⁾、光子吸収による窒素のイオン化には、波長300nm(約4eV)付近の紫外光では4光子、200nm(約6eV)付近の真空紫外光でも3光子を必要とする。このように、気体分子のイオン化には多くの光子を必要とするため、非共鳴の多光子イオン化の確率は非常に低い。これに対し、REMPIでは多光子イオン化の際に共鳴遷移を介することによって、同時に作用する光子数を減らして遷移確率を飛躍的に高め、非共鳴のイオン化に比べて非常に高いイオン信号強度を実現している。非共鳴のイオン化とREMPIとの比較を図2.2に示す。

2.2 REMPI過程のモデル

REMPIにおける共鳴励起・イオン化過程を正確に記述するためには、量子力学的な解析を行う必要がある。特に、測定対象の系とレーザー場の相互作用のコヒーレンス性が強い場合には、量子力学に基づく解析によってのみ共鳴励起およびイオン化過程の正確な記述が可能となる。しかし、一般的なREMPIの過程においては、レート方程式を用いた動力学的なモデル化により共鳴励起およびイオン化過程を近似的に記述することが可能である⁽⁷³⁾。

本節で行う共鳴励起およびイオン化過程のモデル化にあたり、以下のような仮定を行う。

- 1) 入射レーザー光は単色であり、基底準位から励起準位へのエネルギー差と完全に共鳴する周波数を持つ。また、レーザーパルスの時間波形は矩形である。すなわち、レーザーパルスの持続時間内における強度は一定である。
- 2) 分子のエネルギー交換に関して、単一の分子と入射光の相互作用(吸収・誘導放射)および分子の自然放射・自然失活過程のみを考慮し、分子の非弾性衝突による失活の影響を無視する。
- 3) n 光子による吸収遷移およびイオン化の強度は入射光束密度の n 乗に比例する。これは、摂動論による量子力学的解析から得られる結果である^{(42),(73)}。

本研究で対象としている超希薄流のような低密度場では、分子同士の衝突頻度が非常に低く、レーザーパルスの持続時間内における衝突回数が1よりも十分小さいため、2)のような近似を行うことができる。

2.2.1 レート方程式の導出

$nR+m$ REMPIでは、基底準位の分子は n 個の光子を吸収して一旦共鳴準位に励起され、その後、気体分子の緩和時間内に m 個の光子を吸収してイオン化される。このとき、共鳴準位に励起した分子に n 個の光子が作用して起こる誘導放射、共鳴準位の分子が蛍光を発して基底準位に遷移する自然放射、共鳴準位の分子がコヒーレンス性を失うことにより起こる不可逆的な失活などの影響も作用する。図 2.3 に $nR+m$ REMPI 過程のモデル図を示す。

基底準位・共鳴準位・イオン状態にある分子の数密度をそれぞれ X , R , C としてレート方程式を立てると以下のとおりになる⁽⁷³⁾。

$$dX/dt = -\alpha X + (\alpha + k_0)R \quad (2.1a)$$

$$dR/dt = \alpha X - (\alpha + k_0 + k_p + \beta)R \quad (2.1b)$$

$$dC/dt = \beta R \quad (2.1c)$$

ここで、 α は n 光子吸収 (誘導放射) 定数、 β は m 光子イオン化定数であり、

$$\alpha \equiv \delta_n^{(r)} F^n, \quad \beta \equiv \delta_m^{(i)} F^m \quad (2.2)$$

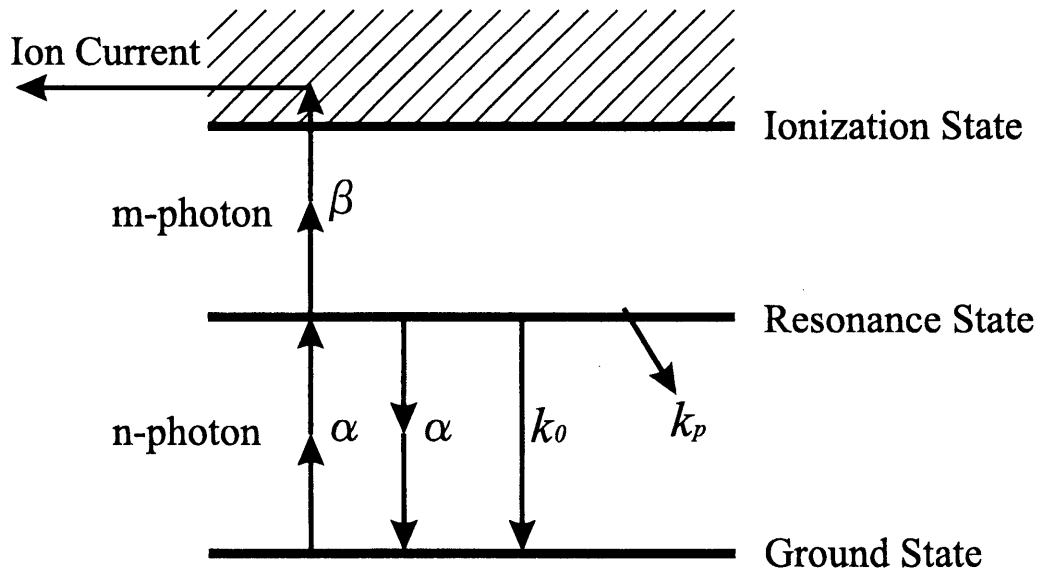


Fig. 2.3 $nR+m$ REMPI 過程のモデル化

と定義される。ただし、 $\delta_n^{(r)}$ 、 $\delta_m^{(i)}$ はそれぞれ n 光子吸収断面積、 m 光子イオン化断面積であり、 F は入射光の光束密度である。また、 k_0 は共鳴準位からの 1 光子自然放射確率、 k_p は共鳴準位の失活確率である。

初期状態における基底準位の分子数密度を X_0 、入射レーザーパルスの持続時間を t_L として式 (2.1) を解くと、イオン数密度は以下のようになる。

$$C = \frac{\beta X_0}{\beta + k_p} \left[1 + \frac{L}{K - L} e^{-Kt_L} - \frac{K}{K - L} e^{-Lt_L} \right] \quad (2.3)$$

ただし、

$$\begin{cases} K \\ L \end{cases} = \frac{(A + \alpha)}{2} \begin{cases} + \\ - \end{cases} \left[\frac{[(A + \alpha)^2 - 4\alpha(\beta + k_p)]^{1/2}}{2} \right] \quad (2.4)$$

$$A = \alpha + k_0 + k_p + \beta \quad (2.5)$$

である。

2.2.2 共鳴準位における分子数一定を仮定した近似解

前項で行った解析の結果、REMPI の過程において発生するイオンの数密度が式 (2.3) によって求められることが明らかとなったが、この式において、入射光束密度や失活確率などのパラメータは複雑な形で関与しており、この結果を用いて REMPI 信号強度の入射光束密度依存性を理解するのは非常に困難である。

レーザーパルスの持続時間内において、基底および共鳴準位の分子数がほぼ一定である (イオン化および脱励起割合の和と吸収励起割合が等しくなる) と仮定する⁽⁴²⁾ と、前項におけるレート方程式の解析は非常に容易になる。

$dR/dt = 0$ と仮定したとき、式 (2.1b) より

$$R = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + k_0 + k_p} X \quad (2.6)$$

となる。ここで、基底準位から励起準位への遷移に比べて励起準位からイオン化準位への遷移が非常に速く (遷移確率が大きく)、 $\alpha \ll \beta$ とみなせるとき、式 (2.1c) および (2.6) より、イオン電流 I は

$$\begin{aligned} I &\propto \frac{dC}{dt} = \frac{\alpha\beta}{\beta + k_0 + k_p} X \\ &= \frac{X \delta_n^{(r)} \delta_m^{(i)} F^{m+m}}{\delta_m^{(i)} F^m + k_0 + k_p} \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。本研究で扱う 2R+2 REMPI の場合、 $\delta_2^{(r)} \sim 10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$ 、 $\delta_2^{(i)} \sim 10^{-40} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$ のオーダーであるため⁽⁴²⁾、この $\alpha \ll \beta$ の仮定に従う解析は十分に妥当であるといえる。

入射光強度が弱く、 $\delta_m^{(i)} F^m \ll k_0, k_p$ となる場合には、

$$I \propto \frac{X \delta_n^{(r)} \delta_m^{(i)}}{k_0 + k_p} F^{n+m} \quad (2.8)$$

となり、基底準位の数密度 X がほぼ一定とみなせる場合、 I は光束 F の $n+m$ 乗に比例する。

一方、入射光強度が、基底準位の分子が枯渇しない程度に強く、 $\delta_m^{(i)} F^m \gg k_0, k_p$ となる場合には、

$$I \propto X \delta_n^{(r)} F^n \quad (2.9)$$

となり、 I は F の n 乗に比例する。この場合、REMPI 信号のスペクトルは n 光子による基底準位からの励起過程 [$\delta_n^{(r)}$] のみを反映するため⁽⁴²⁾、気体の回転温度計測に REMPI を適用する場合、入射光束密度をこのように設定すると、回転温度導出のためのスペクトル解析が容易になる。

2.3 選択律

1 光子吸収遷移において、基底準位 ψ_g - 共鳴準位 ψ_f 間の遷移確率は、次式で与えられる遷移モーメント \mathbf{R} の 2 乗で与えられる⁽²⁾。

$$\mathbf{R} = \langle \psi_f | \mathbf{M} | \psi_g \rangle = \int \psi_f^* \mathbf{M} \psi_g d\tau \quad (2.10)$$

ただし、 \mathbf{M} は電気双極子モーメント演算子である。

2 光子遷移における遷移確率 K は、2 次の摂動論により次式のような仮想準位を介した遷移確率の総和で与えられる^{(42),(47)}。

$$K \propto \left| \sum_i \frac{\langle \psi_f | \mathbf{M} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \mathbf{M} | \psi_g \rangle}{E_{ig} - \hbar\omega} \right|^2 \quad (2.11)$$

ψ_i は遷移における仮想準位の波動関数、 ω は入射光の角周波数、 E_{ig} は仮想準位と基底準位のエネルギー差である。

基底準位と共鳴準位の波動関数が満たす条件により、式 (2.10) および (2.11) の分子の積が 0 となることがある。その結果、遷移確率が 0 となる場合には、両者の準位間の遷移は起こらない。このような遷移を禁制遷移と呼ぶ。禁制でない (遷移確率が 0 でない) 遷移は許容遷移と呼ばれる。なお、本研究における 2R+2 REMPI のような 2 光子吸収遷移の場合、選択律が 1 光子吸収の場合と異なるが、式 (2.11) の分子が式 (2.10) の右辺の積の形で表されていることから、2

光子遷移過程の選択律を考えると、仮想準位を介した1光子遷移が連続して起こると考えることによって、1光子遷移における選択律を利用して導き出すことが可能である。

本節では、遷移が許容または禁制となる条件について記し、2光子遷移の選択律における1光子遷移との違いについて述べる。なお、本節における以下の説明において、 \leftrightarrow は許容遷移を、 \nleftrightarrow は禁制遷移を示す。

2.3.1 電子準位

3.1.1項で述べるように、個々のエネルギー準位の全波動関数 ψ_{total} は、Born-Oppenheimer 近似により次式のように電子・振動・回転モードに関する波動関数 ψ_e , ψ_v , ψ_r の積の形で表すことが可能である⁽²⁾。

$$\psi_{total} = \psi_e \cdot \frac{1}{r} \cdot \psi_v \cdot \psi_r \quad (2.12)$$

なお、 r は原子核間距離である。

窒素などの同核2原子分子の場合、原子核の交換による電子準位の波動関数 ψ_e の変化は、元の波動関数に対して不変であるか符号が反転するかのどちらかとなる。前者の場合を電子準位が偶(ドイツ語で gerade)であるといい、後者を奇(ungerade)であるという。電子準位の偶奇は、電子準位を表す記号($\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$)の右下に書かれる添字(g または u)で示される。

1光子吸収遷移の場合、電子準位のパリティに関して

$$g \leftrightarrow u, \quad g \nleftrightarrow g, \quad u \nleftrightarrow u \quad (2.13)$$

の選択律が存在する⁽²⁾。窒素の基底準位 $X^1\Sigma_g^+$ は偶のパリティを持つため、1光子吸収ではこの選択律により $a^1\Pi_g$ や $a''^1\Sigma_g^+$ など電子準位が偶である準位へ遷移させることができない。

これに対し、2光子吸収遷移の場合では選択律が

$$g \nleftrightarrow u, \quad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u \quad (2.14)$$

となり⁽⁴²⁾、1光子遷移の場合と異なるため、これにより1光子吸収で遷移できない準位への励起が可能となる。本研究で対象としている2R+2 REMPIでも2光子吸収を利用しており、この選択律に従うため、1光子吸収で禁制遷移となる $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ (Lyman-Birge-Hopfield バンド) の電子遷移が許容される。

2.3.2 回転量子数

1光子遷移の場合、回転量子数 J に関して次式のような選択律が存在する⁽²⁾。

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{ただし } J = 0 \nleftrightarrow J = 0) \quad (2.15)$$

基底準位と共鳴準位における回転準位差 ΔJ が等しいスペクトル線群を枝 (branch) と呼ぶ。 $\Delta J = -1, 0, +1$ であるスペクトル線はそれぞれ P 枝, Q 枝, R 枝と呼ばれる。

2 光子遷移の場合, 回転量子数 J に関する選択律は,

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (2.16)$$

となる^{(42),(47)}。この関係は, 仮想準位を介した2つの連続した遷移が式 (2.15) の選択律に従うことから容易に導き出される。

2 光子遷移において許容される $\Delta J = -2, +2$ のスペクトル線をそれぞれ O 枝, S 枝と呼ぶ。

2.3.3 波動関数の対称性

すべてのエネルギー準位に対応する波動関数は, 座標の符号を反転させる操作を行った場合, 波動関数の形は変化しない (対称) か, または符号のみが反転する (反対称) ことが知られている⁽²⁾。対称となる準位は正, 反対称となる準位は負のパリティを持つと呼ばれる。

電子モードに関する波動関数 ψ_e は, Π 準位や Δ 準位など, 電子軌道角運動量の分子軸方向成分 (量子数 Λ で表される) が 0 でない準位では, 電子軌道角運動量の向きが異なる2つの準位が存在し, 両者は互いに対称性が異なるがエネルギーは等しい (縮退)。一方, Σ 準位では, 電子軌道角運動量の分子軸方向成分が 0 となるため, 縮退は起こらず, 個々の電子準位は対称または反対称性を示す。このとき, 対称性を示す準位は Σ^+ , 反対称性を示す準位は Σ^- と呼ばれる。振動遷移による波動関数への寄与部分 (ψ_v/r) は核間距離の大きさの関数であるため, 位置座標の符号による変化はなく常に対称となる。回転モードに関する波動関数 ψ_r は, 回転量子数 J が偶数のとき対称, 奇数のとき反対称となる。

以上により, 電子・振動・回転準位の波動関数の対称性によって式 (2.12) を用いてエネルギー準位の正負を求めることができる。その結果, $\Lambda > 0$ となる電子準位に属するすべての準位は, パリティが正および負となる準位が縮退して存在することが分かる。また, $\Lambda = 0$ となる電子準位 (Σ 準位) に属する準位では, 回転量子数 J の値により準位のパリティが決まる。 Σ^+ 準位では, J が偶数の準位が正, 奇数の準位が負となり, Σ^- 準位では正負が逆になる。

1 光子遷移において, エネルギー準位の対称性に関して

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow - \quad (2.17)$$

の選択律が存在する^{(2),(82)}。

2 光子遷移ではエネルギー準位の対称性に関する選択律は次式のようなになる。

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow - \quad (2.18)$$

上述のように、 $\Lambda \neq 0$ である電子準位 (Π, Δ など) に属するすべての準位では、エネルギーが縮退しパリティのみが異なる準位が存在するため、これらの準位を介する遷移において、見かけ上は対称性に関する選択律により禁制となる遷移はない。そのため、2R+2 REMPIで用いる $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の遷移でも、波動関数の対称性に関する選択律の制限を受けず、前述の O, P, Q, R, S 枝の遷移はすべて許容される。

一方、 $\Lambda = 0$ である電子準位 (Σ 準位) では縮退は起こらないため、 $\Sigma-\Sigma$ 間の遷移において、対称性に関する選択律により禁制となる遷移が存在する。2光子遷移では、 $\Sigma^+ \leftarrow \Sigma^+$ および $\Sigma^- \leftarrow \Sigma^-$ 遷移のいずれにおいても、 $\Delta J = \pm 1$ となる遷移は禁制となり、スペクトル線は観測されない ($\Sigma^+ \leftarrow \Sigma^-$ 間の遷移は禁制)。窒素の 2R+1 REMPI で用いられる $a''^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の電子遷移では、基底および共鳴準位の両方が $^1\Sigma^+$ 準位であるため、この遷移において P 枝および R 枝のスペクトル線は現れない。実際、Bray らにより求められた回転遷移強度によると、この遷移において P 枝および R 枝の遷移確率が 0 となることが報告されている⁽⁴⁵⁾。O 枝および S 枝は許容遷移であるが、Bray らによる回転遷移強度に関する研究および Lykke らにより報告されている 2R+1 REMPI において、直線偏光の入射光に対する O および S 枝のスペクトル線強度は非常に弱く、Q 枝のスペクトル線のみが強く現れることが知られている^{(22),(45)}。

2.4 N₂-REMPI

本研究で対象としている窒素は、原子番号 7, 分子量 14.0067 である窒素原子 2 個で構成される 2 原子分子である。混合気体である空気の主成分であり、地表における大気の 78.1%(体積比) を占める。また、表 2.1 に示すように、人工衛星の姿勢制御用スラスタージェットの主要な排気ガス成分の 1 つとなっている⁽²³⁾。

Table 2.1 各種スラスタージェットの主な燃料および排気ガス⁽²³⁾

Thruster	Propellant	Main exhaust gas components
Liquid bipropellant	Monomethyl-hydrazine (fuel) N ₂ O ₄ (oxidant)	H ₂ O, N ₂ , CO, H ₂ , CO ₂
Liquid monopropellant	N ₂ H ₄ (hydrazine) H ₂ O ₂	H ₂ , N ₂ , NH ₃ H ₂ O, O ₂
Cold gas	N ₂ , CF ₄ , H ₂	
Resistojet	N ₂ , CF ₄ , H ₂ , NH ₃ , He and CO ₂ , H ₂ O (biowaste products)	(Same as propellant)

窒素を対象とした REMPI では、これまでに $2R+1$, $2R+2$, $3R+1$ の手法が報告されており、分子のエネルギー分布調査には主に $2R+1$ と $2R+2$ の手法が広く用いられている。

$2R+2$ REMPI では、 $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の電子遷移を利用している。この遷移は一般に Lyman-Birge-Hopfield バンドと呼ばれ、 $(1, 0)$ 振動バンドの 2 光子吸収スペクトルは波長 283nm 付近に位置する。2.3.1 項で述べたように、この遷移は基底準位・共鳴準位とも電子準位のパリティが偶 (gerade) であるため、1 光子吸収では禁制遷移であるが、2 光子吸収では許容遷移である。 $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ では、回転遷移として O, P, Q, R, S 枝が存在するため、これらのスペクトル線が互いに重なり合う領域においてスペクトル線の分離が困難であり、解析が難しくなるという問題がある。

$2R+1$ REMPI では $a''^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の電子遷移を利用しており、 $(v', v'') = (0, 0)$ バンドの 2 光子吸収スペクトルは 202nm 付近に位置する。この遷移における共鳴準位である $a''^1\Sigma_g^+$ 準位は $X^2\Sigma_g^+$ の窒素イオンを核に持つリュードベリ準位 (Rydberg state) の 1 つであるためイオン化が起こりやすい⁽²²⁾。また、この準位への遷移も電子準位の選択律により 1 光子吸収において禁制、2 光子吸収において許容遷移である。 $2R+1$ REMPI における $^1\Sigma_g^+ - ^1\Sigma_g^+$ の遷移では、2.3.3 項で述べたとおり、直線偏光の入射光に対して Q 枝のみがスペクトルとして現れやすくなる。さらに、回転スペクトル線の遷移強度が回転量子数 J に依存せず⁽²²⁾、回転エネルギー分布が直接的にスペクトル強度として表れるため、REMPI スペクトルを利用した回転温度計測が非常に容易である。

現在のところ、 $2R+2$ REMPI の手法において 10^9 molecules/cm³⁽²¹⁾、 $2R+1$ REMPI においては 10^5 molecules/cm³⁽²²⁾ の検出感度が報告されている。両者を比較すると、 $2R+1$ REMPI の方が感度の点において有利であり、かつ回転スペクトルの解析が容易であるという利点を持つ。しかし、光源として波長 200nm 付近の入射光が必要であるため、色素レーザー出力の第三高調波を用いる必要があるが、第三高調波発生は、第二高調波発生に比べて光学系が複雑になるうえに、高調波発生の変換効率が低いために入射光強度が低くなる問題がある。また、 $(v', v'') = (0, 0)$ バンドにおいて、Q(26) のスペクトル線が他のスペクトル帯による摂動の影響を受け、強度がほぼ半分になるという問題も指摘されているが、この摂動に関する詳細は不明である⁽²²⁾。さらに、大気中に含まれる酸素分子は波長 200nm 付近に吸収スペクトルを持っているため、光路上において酸素分子により入射光が吸収され、入射光強度の減衰が起こる可能性がある。そこで本研究では、光学系が比較的簡単であり、かつ入射光強度の高い光源を利用できる $2R+2$ REMPI の手法を採用した。

2.5 結言

本章では、REMPIの基本原理について述べたうえで、REMPI信号強度の入射光束密度依存性を見積もるため、動力的なモデル化によるレート方程式を解き、イオン数密度を求めた。得られたイオン数密度には、入射光束密度や失活確率などのパラメータが非常に複雑に関与しており、REMPI信号強度の入射光束密度依存性を理解するのは非常に困難である。そこで本研究では、レーザーパルスの持続時間内において、イオン化および脱励起割合の和と吸収励起割合が等しくなると仮定した近似を行うことによって、REMPI信号強度の入射光束密度への依存性を示した。その結果、基底準位から共鳴準位への n 光子遷移が枯渇せず、共鳴準位からのイオン化が飽和する程度に強い入射光束密度条件において、REMPI信号強度が入射光束密度の n 乗に比例することを明らかにした。また、この条件下ではREMPIスペクトルが基底準位からの n 光子共鳴遷移のみに基づくため、この入射光束密度条件がスペクトル解析による温度計測に適することを明らかにした。

次に、REMPIスペクトル解析に重要となる共鳴遷移の選択律について述べ、2光子遷移におけるスペクトルの特徴について1光子遷移の場合と比較しながら概説した。

最後に、窒素を対象としたREMPIの手法として、 $2R+2$ および $2R+1$ REMPIについて述べ、両者の特徴と問題点を示した。両者の手法を比較検討した結果、本研究では光学系が比較的簡単であり、高い入射光強度の光源が利用可能な $2R+2$ REMPIの手法を採用することを示した。

Chapter 3 REMPI スペクトルのシミュレーション

2R+2 N₂-REMPI を応用した窒素の回転温度計測を行うためには、REMPI スペクトルを計測し、得られた回転スペクトル線強度を用いてボルツマンプロットを行う手法が一般的である。もしくは、シミュレーションにより求められた理論スペクトルを実験スペクトルと比較し、両者がよくフィットする温度条件を調べることにより回転温度を求めることも可能である。いずれの場合においても、REMPI スペクトルのシミュレーションを行い、想定する温度域における REMPI スペクトル形状を見積もることによって、回転温度計測を行うのに適したスペクトルの波長域をあらかじめ決定しておく必要がある。

本章では、REMPI の回転スペクトル線強度の温度依存性について述べ、REMPI スペクトルの理論計算方法について説明する。また、スペクトル形状に影響を及ぼす各種のスペクトル線広がり効果についても述べ、これらの広がり効果を含めたスペクトルのシミュレーション方法を示す。

3.1 分子の振動・回転エネルギー分布

3.1.1 振動および回転エネルギー

気体分子の持つ内部エネルギーは、分子の電子状態、原子核間振動、原子核の回転運動によるエネルギーで表される。厳密にはこれらの内部状態は互いに影響を及ぼし合うが、一般的にこれらの相互作用による影響は小さい。Born-Oppenheimer 近似によると、気体分子の内部エネルギー状態を表す全波動関数を、次式のように電子・振動・回転モードを記述する波動関数の積の形で表すことが可能である⁽²⁾。

$$\psi_{total} = \psi_e \cdot \frac{1}{r} \cdot \psi_v \cdot \psi_r \quad (3.1)$$

ψ_e , ψ_v , ψ_r はそれぞれ電子、振動、回転モードに関する固有関数である。それぞれの波動関数の固有値を E_{el} , E_{vib} , E_{rot} とすると、 ψ_{total} の固有値として求められる気体分子の内部エネルギー E_{total} は、次式のように E_{el} , E_{vib} および E_{rot} の和で表すことができる。

$$E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3.2)$$

Table 3.1 N₂ の電子項および振動定数⁽²⁾

electronic state	T_e [cm ⁻¹]	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	$\omega_e y_e$ [cm ⁻¹]
$X^1\Sigma_g^+$	0	2359.61	14.456	0.00751
$a^1\Pi_g$	69290	1692.01	12.791	-0.3489

Table 3.2 N₂ の回転定数⁽⁷⁶⁾

electronic state	vibrational state	B_v [cm ⁻¹]	$10^6 \times D_v$ [cm ⁻¹]
$X^1\Sigma_g^+$	$v'' = 0$	1.9895781	5.74118
$a^1\Pi_g$	$v' = 0$	1.6077841	5.97172
	1	1.5898295	5.98938
	2	1.5718003	6.00704
	3	1.5536995	6.02469
	4	1.5355306	6.04235

E_{el} , E_{vib} , E_{rot} をそれぞれ電子エネルギー, 振動エネルギー, 回転エネルギーと呼ぶ.

分光学では, エネルギー準位を表す際に, エネルギー値をプランク定数 h と真空中の光速 c の積で割った値を用いて表すことが多い. これを項 (term) と呼ぶ. 項の次元は長さの逆数であり, 単位長さあたりの光波の数 (波数) に相当する. 気体分子のエネルギー状態を項 T_{total} で表すと次式のようなになる.

$$T_{total} = \frac{E_{total}}{hc} = \frac{E_{el}}{hc} + \frac{E_{vib}}{hc} + \frac{E_{rot}}{hc} \\ = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (3.3)$$

T_e は電子項, $G(v)$ は振動項, $F_v(J)$ は回転項である.

特定の電子状態に対する, 振動準位 v および回転準位 J における振動項 $G(v)$ および回転項 $F_v(J)$ は次式によって求めることができる.

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3.4)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (3.5)$$

ω_e , $\omega_e x_e$ および $\omega_e y_e$ は振動定数, B_v および D_v は回転定数である. 窒素の $X^1\Sigma_g^+$ および $a^1\Pi_g$ 準位における電子項と振動定数の値⁽²⁾ を表 3.1 に, $X^1\Sigma_g^+$, $v'' = 0$ および $a^1\Pi_g$, $v' = 1-4$ の準位における回転定数の値⁽⁷⁶⁾ を表 3.2 に示す. なお, 分光学分野では, 基底準位における振動量

子数 v および回転量子数 J にはプライム記号 ($'$) を 2 つ付け、共鳴準位における振動および回転量子数にはプライム記号 1 つを付けて表すのが一般的であり、本論文でもこの表記法に従う。

基底準位 X における (v'' , J'') 準位と共鳴準位 R における (v' , J') 準位のエネルギー差は次式で表される。

$$\Delta T_{R \leftarrow X} = [T_e^R + G(v') + F_{v'}(J')] - [T_e^X + G(v'') + F_{v''}(J'')] \quad (3.6)$$

ただし、 T_e^R および T_e^X は共鳴および基底順位の電子項である。入射光の波数 ν が $\Delta T_{R \leftarrow X}$ に等しいとき、両順位間で遷移が起こる。2R+2 REMPI では、 $2\nu = \Delta T_{R \leftarrow X}$ である光を入射したときに窒素分子が基底準位から共鳴準位へ遷移する。この式を用いて、2R+2 REMPI におけるスペクトル線の位置を計算することができる。

3.1.2 ボルツマン分布

個々のスペクトル線強度は、準位間の遷移確率と基底状態におけるエネルギー分布によって決まる。このことを利用して、REMPI スペクトルを解析することにより振動および回転エネルギー分布の調査を行うことが可能である。

振動・回転モードに関してマクスウェル-ボルツマン分布則が成立するとき、振動温度 T_{vib} および回転温度 T_{rot} は、振動準位 v および回転準位 J における分子数 N_v , N_J の分布に関して次式が成り立つように定義される⁽²⁾。

$$\begin{aligned} N_v &\propto \exp(-E_{vib}(v)/kT_{vib}) \\ &= \exp\left\{\frac{-hc[\omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \dots]}{kT_{vib}}\right\} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} N_J &\propto (2J+1) \exp(-E_{rot}(J)/kT_{rot}) \\ &= (2J+1) \exp\left\{\frac{-hc[B_v J''(J''+1) - D_v J''^2(J''+1)^2 + \dots]}{kT_{rot}}\right\} \end{aligned} \quad (3.8)$$

なお、 k はボルツマン定数である。

2原子分子において、一般的に振動準位間のエネルギーは非常に大きく、そのため $v > 0$ の分子は $v = 0$ の分子に比べて非常に少ない。例として N_2 では、温度 300K において $N_{v=1}/N_{v=0} = 1.40 \times 10^{-5}$ 、1000K においても $N_{v=1}/N_{v=0} = 3.50 \times 10^{-2}$ 程度である。よって、スペクトル解析においても、基底準位 $v'' = 1$ をもつスペクトル線強度は $v'' = 0$ のスペクトル線強度に比べて非常に低い。

図 3.1 は回転温度 20K、150K および 300K における窒素の回転エネルギー分布である。回転準位間のエネルギーは振動準位間エネルギーに比べて小さいため、振動準位の場合と異なり、

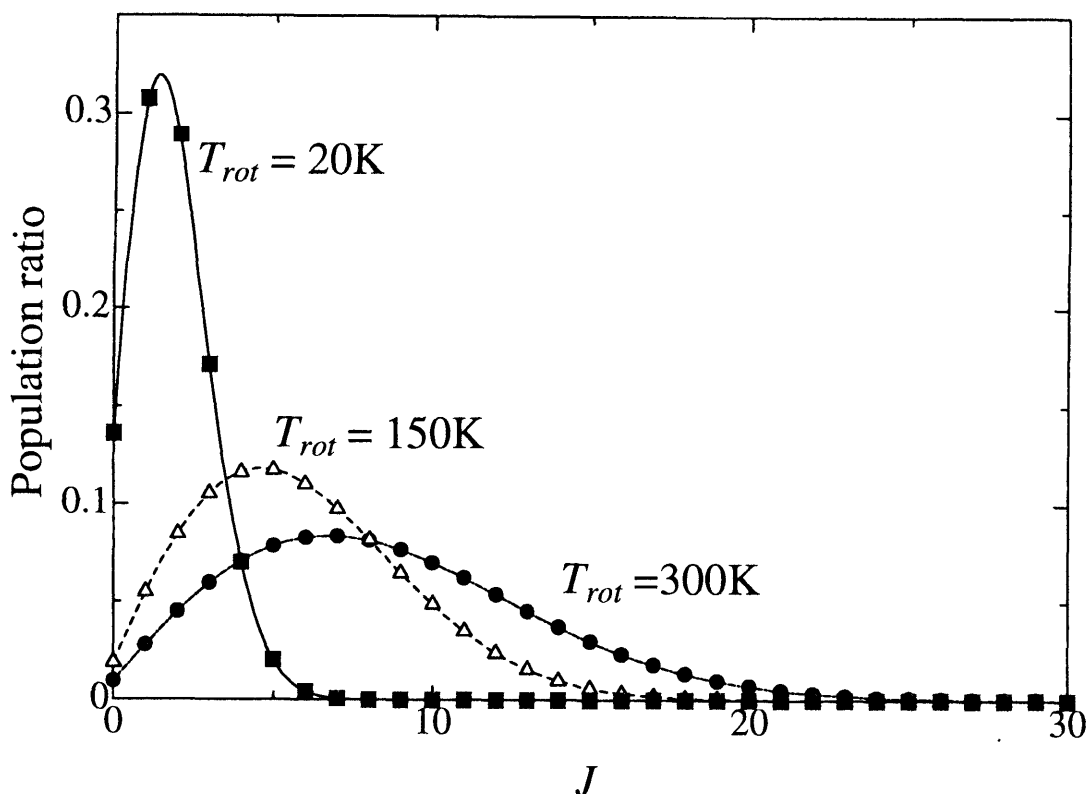


Fig. 3.1 窒素の回転エネルギーに関するボルツマン分布

高い回転準位にも比較的多くの分子が存在する。また、個々のエネルギー準位が $2J+1$ の多重度を持つため、回転エネルギー分布は振動エネルギー分布のような指数関数的分布とはならず、図3.1に示されるような極大値を持つ分布となる。また、この図から明らかなように、回転エネルギー分布は温度域によって分布の度合が大きく変化する。これにより、REMPIスペクトルの形状が大幅に変化するうえに、 T_{rot} が上昇すると、高い回転準位のスペクトル線が現れることによりこれらのスペクトル線同士の重なりが大きくなり、回転温度の解析にも大きな影響が出る。そのため、回転温度計測の際にはあらかじめ計測を行う温度域におけるREMPIスペクトルの特徴を調査する必要がある。

平衡状態では、振動および回転温度は気体分子の並進運動を統計的に表す温度、すなわち並進温度と等しくなるが、本研究で測定対象としている超音速自由分子流など、分子間衝突が非常に少ない流れ場においては、振動温度や回転温度が並進温度と異なる現象が生じる。この状態を温度非平衡という。温度非平衡に関してはAppendix Aで述べる。

3.2 REMPI信号の回転スペクトル線強度

本節では、特定の電子振動バンドにおける回転スペクトル線強度の理論式を示し、回転スペクトル線の遷移強度について述べる。

レーザーパワーが一定の場合、REMPIスペクトル線強度は主にスペクトル線の基底準位に存在する分子数とスペクトル線の遷移強度の積に依存するため、ある特定の電子振動バンド内の回転スペクトル線強度 $I_{J',J''}$ は次式で与えられる^{(21),(85)}。

$$I_{J',J''} = Cg(J'')S(J', J'') \exp(-E_{rot}/kT_{rot}) \quad (3.9)$$

ここで C は回転量子数に独立な定数であり、3.3節で説明する振動遷移強度(フランク・コンドン因子)や、2.2節で述べたレーザー強度への依存性を表す項や分子の数密度などを含む。

$g(J'')$ は核スピン縮退度であり、原子核スピンの値によって決まる統計的重みである。核スピン I_s が整数となる分子に対して、回転量子数 J'' が奇数のとき $(2I_s+1)I_s$ 、偶数のとき $(2I_s+1)(I_s+1)$ となる。 I_s が半整数となる分子に対しては逆に J'' が奇数のとき $(2I_s+1)(I_s+1)$ 、偶数のとき $(2I_s+1)I_s$ となる。 N^{14} の原子核では $I_s = 1$ であるので、 J'' が奇数のとき 3、偶数のとき 6 となる⁽²⁾。

$S(J', J'')$ は回転遷移強度(2光子ヘルムホルツ・ロンソン因子)であり、基底および励起準位の電子角運動量 Ω ならびに入射光の偏光(直線偏光・円偏光)に依存する。窒素の $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移における、直線偏光に対する2光子ヘルムホルツ・ロンソン因子の値^{(45),(47),(75)}を表3.3に示す。表中において、 $M(\Delta J)$ は電子遷移双極子モーメントの積で与えられる因子であり、ブランチの種類に依存するが、回転準位 J には依存しないため、同一ブランチのREMPIスペクトルを解析する場合には定数とみなすことが可能である⁽⁴⁷⁾。しかし、第5章で述べるとおり、2R+2 REMPIスペクトル線において、異なるブランチのスペクトル線同士の重なりの影響が大きいため、同一のブランチに属し、かつ他の線との重なりがないスペクトル線は少なく、これらを用いたボル

Table 3.3 直線偏光の入射光による N_2 の $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移に対する2光子ヘルムホルツ・ロンソン因子^{(45),(47),(75)}

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

ツマンプロットはスペクトル測定誤差の影響を強く受ける。そのため、第5章で述べるように、実験スペクトルを用いて各ブランチ間の相対強度を示す $M(\Delta J)$ を求めることができれば、複数のブランチに属する孤立したスペクトル線を用いたボルツマンプロットが可能となる。また、実験スペクトルと理論スペクトルのフィッティングによる温度計測を行うには、実験スペクトルによくフィットする理論スペクトルをシミュレーションにより計算する必要があるが、このような場合にもあらかじめ $M(\Delta J)$ を求める必要がある。

$\exp(-E_{rot}/kT_{rot})$ は、3.1.2項で述べた回転温度 T_{rot} における気体分子のボルツマン分布を表す項である。 E_{rot} は式(3.5)で求められる基底準位の回転エネルギーである。式(3.8)で示されるように、回転量子数 J の準位は $(2J+1)$ 重に縮退しているため、回転準位 J の分子数 N_J も指数関数項と多重度 $2J+1$ の積に比例する。しかし、この $2J+1$ の多重度の影響は2光子ヘンル・ロンドン因子に含まれている⁽⁷⁵⁾ ため、式(3.9)には表れない。

式(3.9)から明らかなように、 E_{rot}/k を横軸、 $\ln(I/gS)$ を縦軸としてスペクトル強度をプロットすると、これらの点は直線上に並び、その傾きは $-T_{rot}^{-1}$ となる(ボルツマンプロット)。このようにして、REMPIスペクトルを用いて気体の回転温度を求めることが可能である。また、ボルツマンプロットを行う代わりに、本章で示したシミュレーションによるスペクトルを測定スペクトルにフィッティングさせ、最も良くフィットする温度条件を検索する方法を用いても回転温度計測が可能である。

3.3 振動バンド強度およびバンドの選択

N_2 -REMPIのスペクトル計測において、正確な測定を行うためには、式(3.9)中の比例定数 C に含まれるフランク・コンドン因子の大きい振動バンドを選び、REMPI信号強度を上げてS/Nを大きくすることが重要である。 N_2 分子の $a \leftarrow X$ 遷移におけるフランク・コンドン因子はBeneschら⁽⁸⁶⁾によって報告されており、(1,0)、(2,0)、(3,0)、(4,0)振動バンドに対する値はそれぞれ0.1155、0.1707、0.1832、0.1600である。しかし、これらのフランク・コンドン因子の値はTricklら⁽⁷⁶⁾により疑わしいことが報告されている。また、Nazariらの研究⁽⁸⁷⁾により、(1,0)バンドの強度は(2,0)バンドの強度とほぼ同じであることが示されている。Nazariらの研究によると、信号強度がもっとも高い振動バンドは(3,0)バンドであることが示されている。(3,0)バンドは271nm付近に存在しており、(3,0)バンドを利用する実験にはCoumarin 153を使用した色素レーザーが用いられるが、この場合、色素レーザーの励起光源としてXe-ClエキシマレーザーまたはNd-YAGの第三高調波を使用する必要がある。一方、(1,0)バンドは283–284nm付近に存在するため、Nd-YAGの第二高調波で励起が可能なRhodamine 590を使用した色素レーザーを用いることができる。本研究ではNd-YAG励起の色素レーザーを使用するが、Nd-YAGの第三高調波は第二高調波に比べて発振強度が低いため、(3,0)バンドを用いた実験は入射光強

度の点において不利となる。そのため、本研究では(1, 0)バンドを用いた。

3.4 スペクトル広がりの影響

前節までの議論では、スペクトル線が完全に単色であり、入射光の波数が基底および共鳴準位のエネルギー項の差に完全に等しい場合にのみ遷移が起こると仮定している。しかし、実際に観測される REMPI スペクトルは、完全な単色ではなく、ドップラー広がり、衝突広がりなどの各種広がり効果を受ける。また、入射レーザー光も完全に単色ではないため、実験に使用するレーザー光の線幅の影響も受ける。スペクトル線の広がり効果により、近接したスペクトル線同士の重なりが大きくなると、個々のスペクトル線強度を正確に求められなくなるため、ボルツマンプロットによる温度解析の誤差が大きくなる。そのため、スペクトル線広がりの影響を考慮して REMPI スペクトルのシミュレーションを行うことにより、REMPI スペクトルの広がりや重なりがボルツマンプロットに及ぼす影響を調査する必要がある。また、スペクトルフィッティングの手法による温度計測を行う場合にも、これらスペクトル広がりや衝突広がりなどを考慮したシミュレーションを行わなければ、実験スペクトルによくフィットする理論スペクトルを計算することはできない。本研究では、ドップラーおよび衝突広がりを含む Voigt 型広がり⁽⁸⁸⁾を適用し、さらに入射レーザー光のプロファイルとのコンボリューションを行うことによって、REMPI スペクトルのシミュレーションを行った。

本節では、REMPI スペクトルに影響を及ぼすドップラーおよび衝突広がり、そして入射レーザー光の線幅の影響について述べる。なお、このほかにスペクトル線広がりをもたらす原因として、エネルギー準位に自然寿命が存在するため不確定性原理により準位のエネルギー幅が生じることによるスペクトル広がり(自然幅)が存在するが、通常その影響は圧力幅やドップラー幅に比べて非常に小さいため無視することができる⁽⁸⁸⁾。

3.4.1 ドップラー広がり

光の入射方向の速度成分を持つ気体分子が光を吸収するとき、吸収される光の周波数はドップラー効果により実際の入射光の周波数からシフトする。実際の入射光の角周波数を ω_0 、波数ベクトルを \mathbf{k} 、気体分子速度を \mathbf{v} とすると、気体分子から見た入射光の角周波数 ω は

$$\omega = \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (3.10)$$

となる⁽⁸⁹⁾。このため、気体分子が吸収する光の共鳴周波数は実際の入射光の周波数からずれる結果となる。

個々の気体分子の速度はランダムであるため、統計的に見ると、光の吸収スペクトルは気体分子の速度分布に応じた広がりを生じる。測定対象の気体は並進モードに関して平衡と仮定す

ると、気体の速度分布はマクスウェル-ボルツマン分布に従うとみなせるため、ドップラー広がりには次式で表されるガウス型の形状をもつ。

$$g_D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi k T_{tr}}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta \nu_D^2} \right] \quad (3.11)$$

$\Delta \nu_D$ はドップラー広がりにおける半値全幅であり、ドップラー幅と呼ばれる。ドップラー幅 $\Delta \nu_D$ は次式で与えられる。

$$\Delta \nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 k T_{tr}}{m}} \quad (3.12)$$

ν_0 は吸収スペクトル線中心の波数、 T_{tr} は並進温度、 m は気体分子の質量である。

超音速自由噴流の中心線上の点における REMPI スペクトルを、ドップラー広がり を考慮したシミュレーションによって求めるには、噴流中における並進温度を計算する必要がある。超音速自由噴流の中心線上における並進温度は、対象点におけるマッハ数を用いて、一次元定常等エントロピー流れを仮定して求めた。

一次元定常等エントロピー流れにおいて、マッハ数 M_a の状態における並進温度 T_{tr} は以下の式で求められる⁽²⁵⁾。

$$\frac{T_0}{T_{tr}} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_a^2 \quad (3.13)$$

T_0 は貯気室内温度、 γ は比熱比である。室温以下の温度域における 2 原子分子では、ほぼ $\gamma = 1.40$ とみなすことができる⁽¹⁾。

超音速領域における自由噴流の中心線上のマッハ数の計算には、Ashkenas および Sherman によって提唱された以下の経験式⁽⁹⁰⁾を用いた。

$$M_a = A \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2A} \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{-\gamma+1} + C \left(\frac{x - x_0}{D} \right)^{-3(\gamma-1)} \quad (3.14)$$

x はノズル下流からの距離、 D はノズル径である。 x_0 , A および C は経験則に基づくパラメータであり、比熱比 γ に依存する。 $\gamma = 1.67, 1.40, 1.29$ におけるパラメータの値を表 3.4 に示す。なお、

Table 3.4 Ashkenas-Sherman の経験式⁽⁹⁰⁾ における定数の値

γ	x_0/D	A	C
1.67	0.075	3.26	0.31
1.40	0.40	3.65	0.20
1.29	0.85	3.96	—

ノズル出口付近の遷音速領域 ($x/D < 1$) では式 (3.14) を用いることができないので, Sherman によって行われた 2 原子分子の遷音速領域におけるマッハ数計測の実験結果⁽⁹⁰⁾ を 8 次の多項式近似により数式化して用いた。

ドップラー広がりとは不均一広がりとも呼ばれる。これは、ドップラー広がりのある吸収スペクトルを持つ気体に対して単色光を入射した時に起こる光の吸収は、ドップラーシフトを受けた吸収スペクトル線が入射光と共鳴するような速度を持つ分子のみによって起こり、他の速度の分子が関与しないためである⁽⁸⁸⁾。

3.4.2 衝突広がり

衝突広がりとは圧力広がりとも呼ばれ、気体分子同士の衝突により励起準位の寿命が短くなり、その結果、ハイゼンベルグの不確定性原理によりエネルギーに幅を生じることによって起る。減衰する光の寿命が τ で表されるとき、圧力広がり半値全幅 $\Delta\nu_c$ は次式で表される⁽⁸⁸⁾。

$$\Delta\nu_c = \frac{1}{\pi\tau} \cdot \frac{1}{c} \quad (3.15)$$

寿命 τ は以下の式により求められる⁽¹⁾。なお、 p は圧力である。

$$\tau^{-1} = \frac{\bar{C}_{rel}\sigma}{kT_{tr}} p \quad (3.16)$$

\bar{C}_{rel} は衝突相手となる分子との平均相対速度であり、

$$\bar{C}_{rel} = \sqrt{\frac{8kT_{tr}}{\pi\mu}} \quad (3.17)$$

である (μ : 換算質量)。窒素同士の衝突では、 $\mu = m/2 = 2.326 \times 10^{-26} \text{kg}$ である。 σ は衝突断面積であり、剛体球モデルにおける窒素の分子直径が $3.756 \times 10^{-10} \text{m}$ であることから、 $\sigma = 4.432 \times 10^{-19} \text{m}^2$ となる。また、 p は圧力である。

圧力に関しても並進温度の導出と同様に、計測点におけるマッハ数を用いて、以下の式により一次元定常等エントロピー流れを仮定して求めた⁽²⁵⁾。なお p_0 は貯気室内圧力である。

$$\frac{p_0}{p} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_a^2\right)^{\gamma/\gamma - 1} \quad (3.18)$$

吸収スペクトル線中心の波数を ν_0 とすると、入射光の波数 ν に対する吸収スペクトル強度分布は次式のようなローレンツ型となる。

$$g_c(\nu) = \frac{\Delta\nu_c}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_c/2)^2} \quad (3.19)$$

3.4.3 入射レーザー光の線幅による影響

ここまでの議論において、入射光は単色光と仮定していたが、実在のレーザーが発する光は厳密に単色ではなく、レーザー媒質の特性により広がりを生ずる。そのため、入射光の中心周波数が吸収スペクトルからわずかにずれている場合でも、入射光が吸収スペクトルと重なる周波数成分を持っている場合には光の吸収が起こる。

本研究において、レーザー光の広がりには次式のようなガウス型と仮定した。なお、レーザー光プロファイル中心の波数を ν_0 、半値全幅を $\Delta\nu_L$ とする。

$$g_L(\nu) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu_L} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_L} \right)^2 \right] \quad (3.20)$$

本研究では 2R+2 REMPI を利用するが、2R+2 REMPI における基底準位から共鳴準位への 2 光子遷移では、2 章で述べたように光の吸収強度が入射レーザー光強度の 2 乗に比例するので、観測されるスペクトルは次式のようなコンボリューションによって表される。

$$I(\nu) = \int I_0(\nu') g_L^2(\nu - \nu') d\nu' \quad (3.21)$$

ここで、 I_0 は気体分子の吸収スペクトル分布である。

3.5 シミュレーション方法

3.5.1 Voigt 型広がり の 計 算 法

前節で述べたように、気体分子の吸収スペクトルはガウス型のドップラー広がり と ローレンツ型の圧力広がりを持つ。この両者の広がり の 影響が共に現れる場合、スペクトル分布は Voigt 型広がりと呼ばれる形状になる。

Voigt 型広がり の 分布は次式によって表される^{(91),(92)}。

$$g_V(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} u(x, y) \quad (3.22)$$

$u(x, y)$ は Voigt 関数と呼ばれ、次式で表される。

$$u(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (3.23)$$

ここで、

$$y = \frac{\Delta\nu_c}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (3.24)$$

$$x = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (3.25)$$

である。通常、式 (3.22) を数値解析的に解くことは困難であるため、Voigt 型広がりを持つスペクトル線のシミュレーション計算には、複素関数を利用して積分計算を容易にする方法が考案されている⁽⁹¹⁾⁻⁽⁹³⁾。

次式のような複素関数を考える。

$$w(z) = \frac{i}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{z-t} dt \quad (3.26)$$

ここで、

$$z = x + iy \quad (3.27)$$

とする。このとき、関数 $w(z)$ の実部は式 (3.23) で示される Voigt 関数 $u(x, y)$ と等しくなる。式 (3.26) の積分計算は、Gauss-Hermite 法による数値解析手法を用いることができるので、これを用いて Voigt 型広がりを持つスペクトル線をシミュレーションにより計算することが可能となる。本研究において、Voigt 型広がり計算には Humlíček⁽⁹³⁾ によって書かれたプログラムルーチンを用いた。

3.5.2 スペクトルシミュレーションの手順

本章で示した式を用いて計算を行うことにより、スペクトル線広がりやレーザー線幅の影響を考慮した、超音速自由噴流の中心線上の点における REMPI スペクトルのシミュレーションを行うことが可能である。本研究で行った REMPI スペクトルのシミュレーションにおけるフローチャートを図 3.2 に示す。

貯気室内温度および圧力、ノズル径の入力データから測定点におけるマッハ数を求め、一次元定常等エントロピー流れを仮定して並進温度および圧力を求めた。これらのデータを用いて衝突幅およびドップラー幅を計算した。次に、3.2 節で示した式 (3.9) および回転遷移強度などのパラメータを用いて、 $0 \leq J'' \leq 50$ の範囲における、広がり影響を含まないスペクトル線強度を計算した。また、各スペクトル線の波数は式 (3.6) を用いて求めた。なお、2R+2 REMPI で利用する $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の遷移における共鳴準位である $a^1\Pi_g$ 準位は、電子の角運動量の分子軸方向成分を表す量子数 Ω' の値が 1 であるが、 Ω' の値は共鳴準位の回転量子数 J' の最小値に対応するため、 $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の遷移における O, P, Q 枝のスペクトル線はそれぞれ O(3), P(2), Q(1) から始まる。各スペクトル線に対して、式 (3.26) より求めた Voigt 型広がりプロファイルを適用し、スペクトル広がりを持つ REMPI スペクトルを計算した。最後に式 (3.21) を用いて、吸収スペクトル線強度と入射レーザー光プロファイルとのコンボリューションを行い、入射光広がり考慮した REMPI スペクトルを求めた。

なお、本研究で行った REMPI スペクトルのシミュレーションにおいて、計算を行う波数範囲は $35200 - 35335\text{cm}^{-1}$ (波長 283.0 - 284.1nm)、刻みは 0.025cm^{-1} とした。

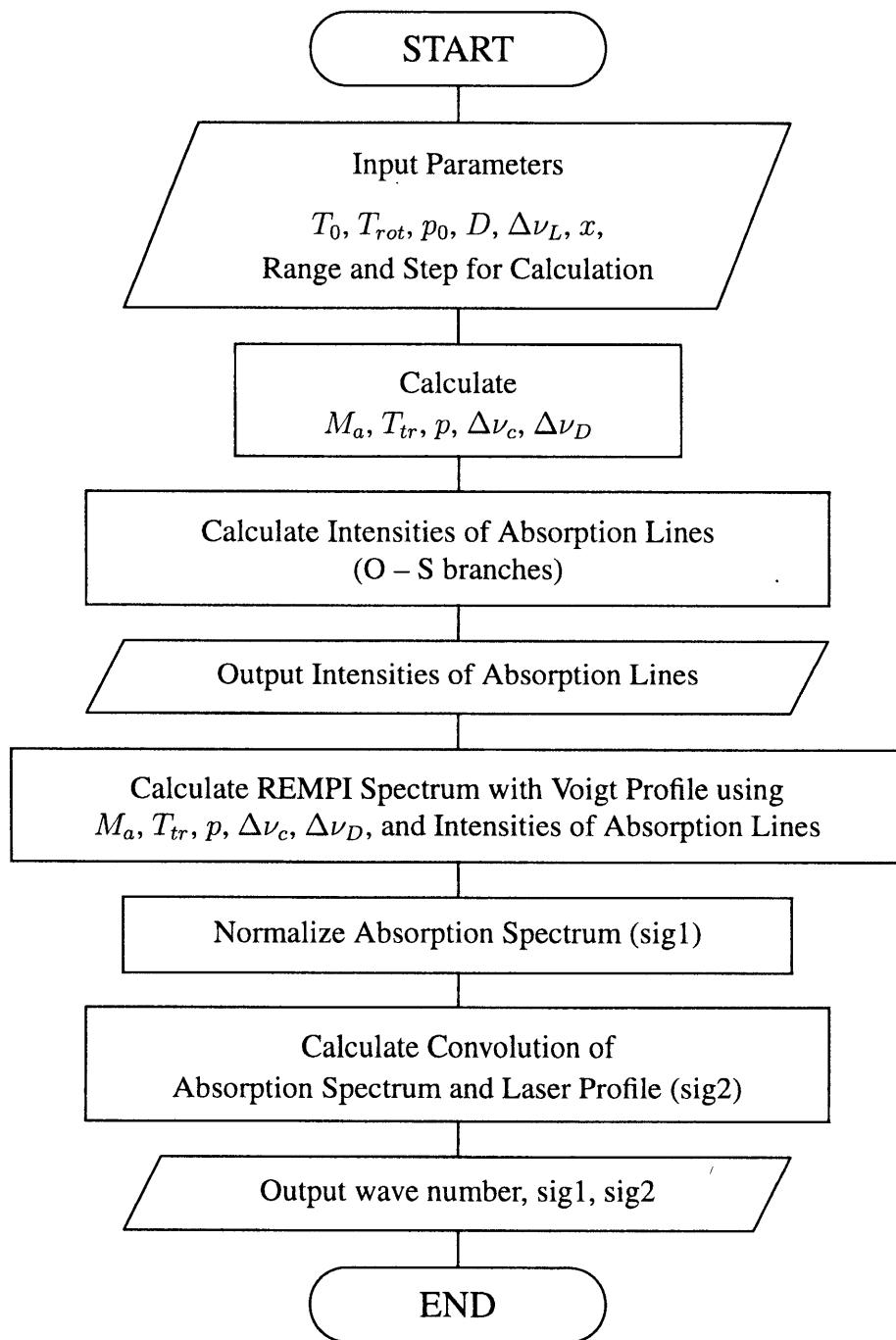


Fig. 3.2 REMPI スペクトルシミュレーションのフローチャート

3.6 結言

本章では、REMPIの回転スペクトル線強度を用いた回転温度計測法を示すとともに、シミュレーションにより特定の電子振動バンドにおけるREMPI回転スペクトルを求めるのに必要な、回転スペクトル線強度の理論式およびスペクトル線強度に影響を及ぼすパラメータについて述べた。

初めに、気体分子のボルツマン分布について述べ、特定の振動・回転温度における分子の振動および回転エネルギー分布を明らかにした。次に、REMPI信号の回転スペクトル線強度の式を示し、回転スペクトル線強度を決定する2光子ヘンル・ロンドン因子などの各種パラメータについて述べた。また、スペクトル解析に影響を及ぼす各種のスペクトル線広がり効果についても明らかにし、これらの広がり効果を含めたVoigt型広がりをもつREMPI回転スペクトルのシミュレーション法を示した。

Chapter 4 REMPI スペクトルの基本特性と 回転温度計測法の提案^{(94), (95)}

4.1 緒言

第3章では、REMPI スペクトルの理論式を示し、REMPI スペクトルに影響を及ぼす窒素の回転エネルギー分布の温度依存性や回転遷移強度などの各種パラメータを明らかにしたうえで、ボルツマンプロットによる回転温度解析の方法を示した。しかし、回転温度が100 Kを越えると、スペクトル線の重なりが起これ、個々のスペクトル線強度を測定することが困難になる。そのため、ボルツマンプロットによる超希薄気体流の温度計測には、他のスペクトル線との重なりがなく強度も十分高いスペクトル線を計測温度範囲に応じて選択する必要がある。

本章では、REMPI スペクトルのシミュレーションにより、REMPI スペクトルの基本特性を明らかにするとともに、ボルツマンプロットによる回転温度計測に適したスペクトル線の選択方法およびその問題点を明らかにする。スペクトルシミュレーションには、スペクトル線の Voigt 型広がりおよび入射レーザープロファイルを考慮し、得られたシミュレーション結果を真空中に噴出する超音速自由噴流を用いて実験的に得られたスペクトルと比較し、その妥当性を検証する。

4.2 実験スペクトルとの比較

4.2.1 実験およびシミュレーションの条件

前章で示したシミュレーション法の妥当性を検証するため、シミュレーションによって得られた REMPI スペクトルを超音速自由噴流の中心軸上において計測された REMPI スペクトルと比較した。比較対象の実験スペクトルには、ドイツ航空宇宙研究所 (DLR) において Nazari によって測定されたスペクトル⁽⁸⁷⁾を用いた。この実験における貯気室内圧力と温度はそれぞれ 3750 Torr, 300 K であり、ノズル出口直径は 0.582 mm である。スペクトルのシミュレーションの際、入射レーザー光のプロファイルをガウス型と仮定したうえで、図 4.1 のスペクトルにおいて S(1) および S(2) の線の半値全幅に関するフィッティングを行い、シミュレーションに用いるレーザー線幅を 1.4cm^{-1} と決定した。

図 4.1, 4.2 はそれぞれ $x/D=17, 83$ (x : ノズル出口からの距離, D : ノズル径) の条件において行われた実験スペクトルとシミュレーション結果との比較を行ったものである. 実験スペクトルの S(1), S(2), S(3), S(4) のスペクトル線を用いたボルツマンプロット (図 4.3) から, 回転温度はそれぞれ 16.2 K, 7.5 K と求まり, シミュレーションにはこれらの温度を用いた.

4.2.2 衝突・ドップラー広がりおよびレーザー線幅の影響

図 4.1 の場合 ($x/D = 17$) において, 計測点のマッハ数 M_a は 11.2 となり, 並進温度 T_{tr} は 11.4 K, 圧力 p は 4.05×10^{-2} Torr となった. このとき, 衝突ならびにドップラー広がりはそれぞれ $\Delta\nu_c = 1.50 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_D = 3.22 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ となる. 同様に, 図 4.2 の場合 ($x/D = 83$) において, $M_a = 21.3$, $T_{tr} = 3.26 \text{ K}$, $p = 5.01 \times 10^{-4} \text{ Torr}$, $\Delta\nu_c = 3.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_D = 1.72 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ である. これらより, 低圧条件下の REMPI スペクトルにおいて, 衝突広がり $\Delta\nu_c$ の影響が無視できるほど小さいことがわかる. また, 本実験のような極低温条件下では, ドップラー広がりの影響も小さくなり, スペクトル広がりの原因としてレーザー線幅 (1.4 cm^{-1}) の影響が支配的になることが分かる.

4.2.3 シミュレーションの妥当性の検証

図 4.1, 4.2 より, シミュレーション結果と実験スペクトルがよく一致していることがわかる. しかし, 図 4.1 ($x/D = 17$) において, S(1) と S(2) のスペクトル線の相対強度に差異がみられる. これは, 極低温領域において, これらのスペクトル線の強度比が回転温度により著しく変化するため, ボルツマンプロットにおけるわずかな温度誤差が S(1), S(2) のスペクトル線強度に大きな影響を及ぼすからである. 図 4.3 において, $x/D = 17$ の場合にボルツマンプロットが直線上にないことから, このボルツマンプロットにより計測した温度にも誤差が含まれていると予想される.

また, Q(1) と P(2) など, 異なるブランチに属するスペクトル線の相対強度にも差異が見られるが, これは本研究で行ったシミュレーションにおいて, 表 3.3 に示した 2 光子ヘンル・ロンドン因子に含まれる $M(\Delta J)$ の値に関して, ブランチ毎の差異を考慮していないためである. ボルツマンプロットを行う際に同一ブランチに属するスペクトル線群を用いる場合, 温度計測に関して $M(\Delta J)$ の値の影響は問題とならない. 次節で述べるように, 本実験スペクトルのような極低温域では, S 枝に属するスペクトル線がいずれも孤立しており強度も高いので, S 枝のスペクトル線のみを用いたボルツマンプロットにより温度計測が可能である. しかし, 高い温度域ではスペクトル線の重なりの影響が大きく, 孤立したスペクトル線に限られるため, $M(\Delta J)$ の値を求めることにより, 異なるブランチのスペクトル線をボルツマンプロットに利用する工夫が必要となる. また, スペクトルフィッティングにより温度計測を行う場合にも, あらかじめ

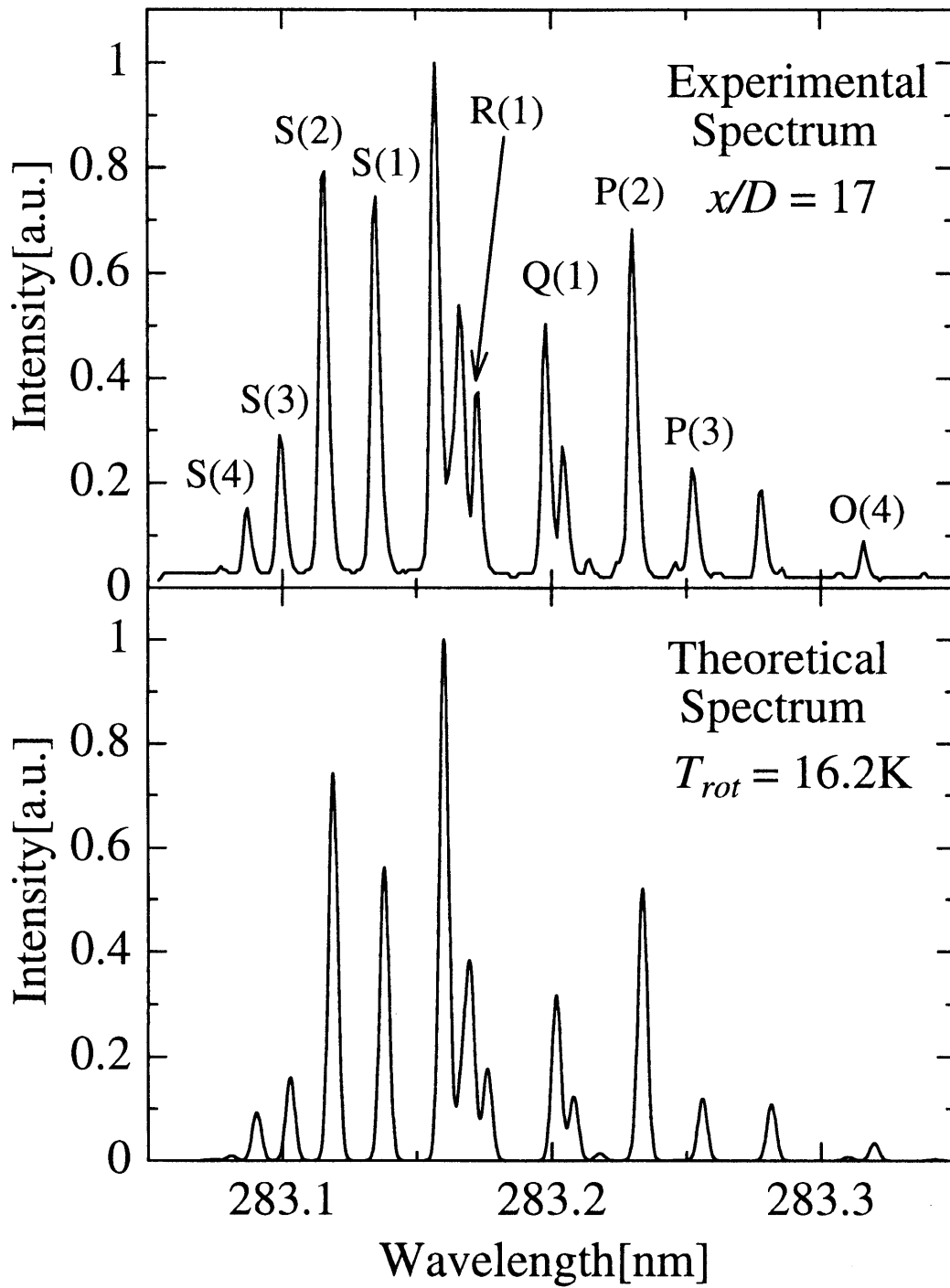


Fig. 4.1 $x/D=17$ における実験スペクトルと $T_{rot} = 16.2\text{K}$ における理論スペクトルの比較

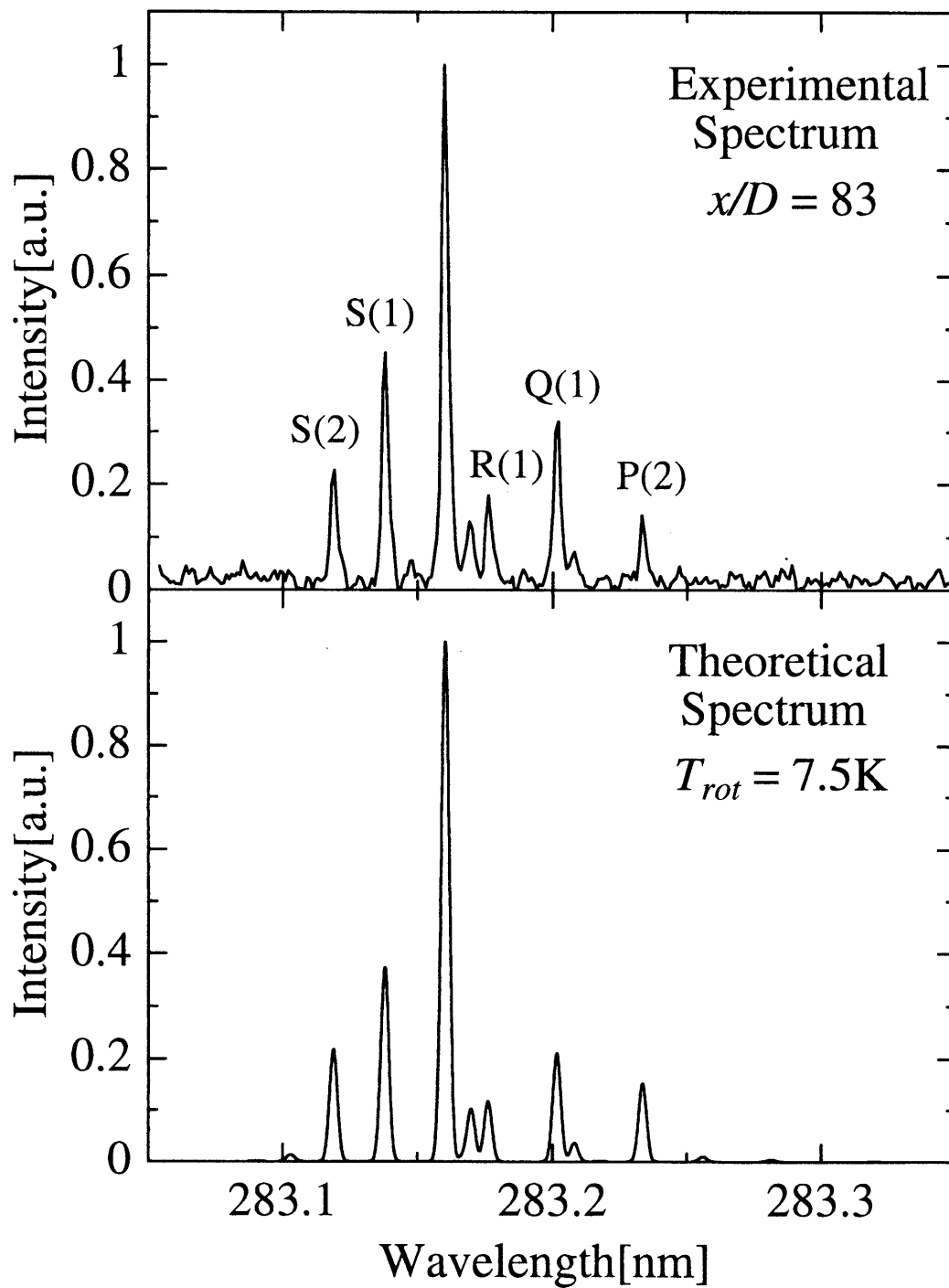


Fig. 4.2 $x/D = 83$ における実験スペクトルと $T_{rot} = 7.5 K$ における理論スペクトルの比較

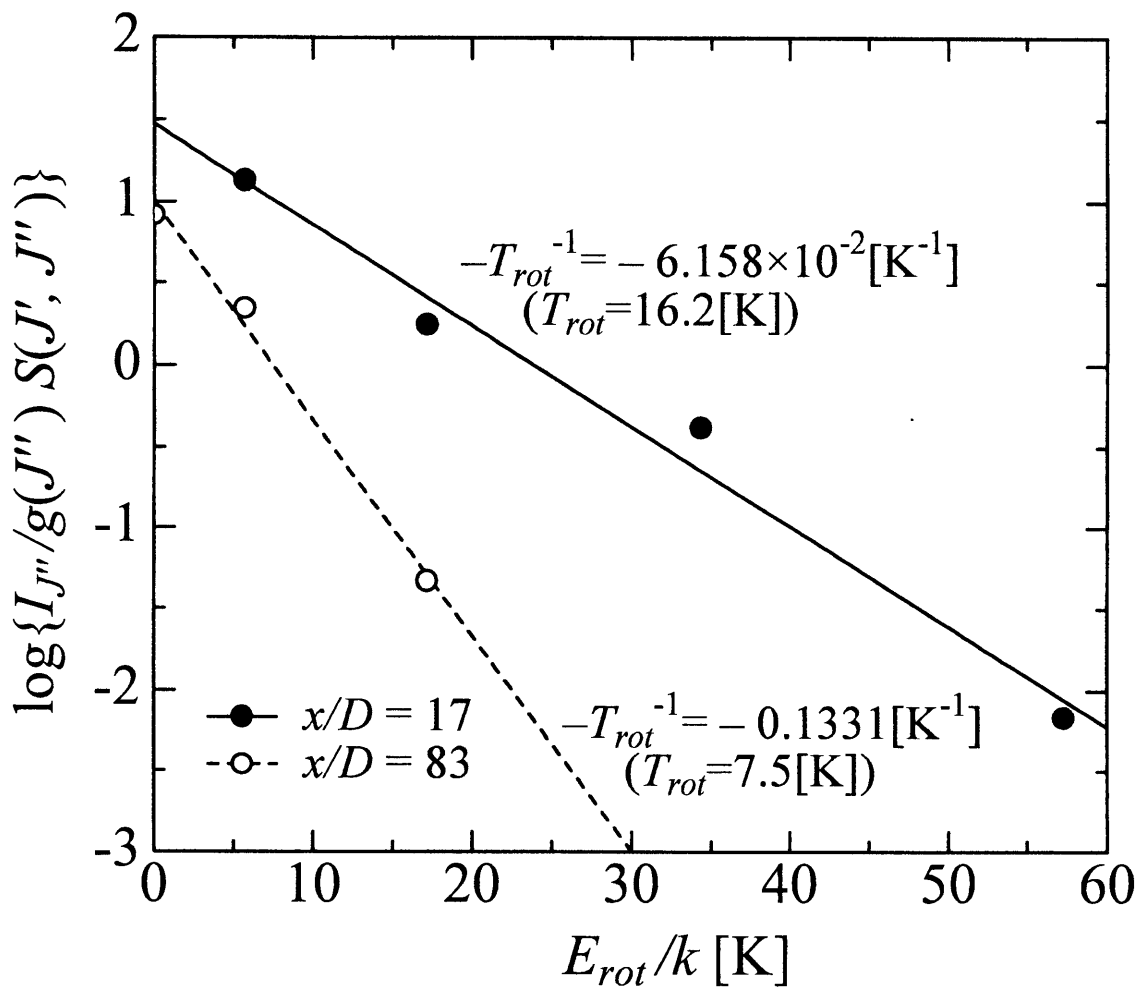


Fig. 4.3 ボルツマンプロット

め回転温度が既知である実測スペクトルをシミュレーション結果と比較することにより、理論計算の困難な $M(\Delta J)$ の値を実験的に求めておく必要がある。

4.3 N₂-REMPI スペクトルの特性調査およびスペクトル線の選択

本研究では、REMPI スペクトルの温度、圧力依存性などの基本特性を明らかにするため、静止気体における REMPI スペクトルのシミュレーションを行うとともに、その結果を元に、温度計測に用いるスペクトル線の選択を行った。この節におけるいずれのスペクトルにおいても、並進温度は回転温度と等しいと仮定した。また、4.2.2 項で示したように、本研究で対象としている超希薄流領域、すなわち低圧力条件下では、衝突広がりは無視できるほど小さい。そこで、本節における REMPI スペクトルのシミュレーションでは衝突広がりへの影響は考慮していない。

図 4.4, 4.5, 4.6 は、シミュレーションによって求めた $(v', v'') = (1, 0)$ バンドにおける N₂-REMPI スペクトルである。レーザー線幅は 1.5cm^{-1} とし、図 4.4, 4.5, 4.6 の回転温度 T_{rot} はそれぞれ 20 K, 120 K, 300 K である。これらの図では、下部が REMPI スペクトルの相対強度 (最大値で規格化) を表し、上部が式 (3.6) で求められる基底準位の回転量子数 J'' と対応する吸収スペクトルの波長位置の関係を表している (Fortrat 図)。

図 4.4 ($T_{rot} = 20\text{ K}$) に示すような極低温条件におけるスペクトルでは、スペクトル線の数も少なく、また S 枝においてスペクトル線の重なりがほとんどないため、ボルツマンプロットに S(1), S(2), S(3), S(4) のスペクトル線を利用して温度を求めることが可能である。

しかし、回転温度が 100 K を越えると、図 4.5 ($T_{rot} = 120\text{ K}$) に示すように、高い回転準位 ($J'' > 10$) のスペクトル線が現れるため、バンドヘッドを形成する S 枝のスペクトル線が互いに重なり合うようになる。この影響により、S 枝のスペクトル線を利用して温度を求めることは非常に困難になる。この場合に S(1), S(2), S(3), S(4) を利用してボルツマンプロットを行うと、求められる回転温度は 134.9 K となる。これは S(12) ならびに S(11) のスペクトル線がそれぞれ S(3), S(4) と重なり、これらのスペクトル線強度を求めるためにスペクトル線を分離することが非常に困難になるからである (図 4.5 上部の Fortrat 図参照)。このような条件下では、他の線との重なりが非常に少ない O(5), O(10), O(11), O(12) の線を利用することにより正しい温度を求めることが可能となる。図 4.5 のスペクトルにおいて、O(5), O(10), O(11), O(12) のスペクトル線を用いてボルツマンプロットを行った場合、回転温度 120.0 K を得る。しかし、実際の計測において、S/N が悪い条件下では、強度の弱い O(11) や O(12) のスペクトル線強度が正確に計測できない可能性もある。このような場合には、スペクトルフィッティングの手法を用いて温度計測を行うことができる。

300 K 付近の温度領域においても、同様に O(5), O(10), O(11), O(12) のスペクトル線を用いてボルツマンプロットを行うことができる。一方、この温度領域では、図 4.6 ($T_{rot} = 300\text{ K}$)

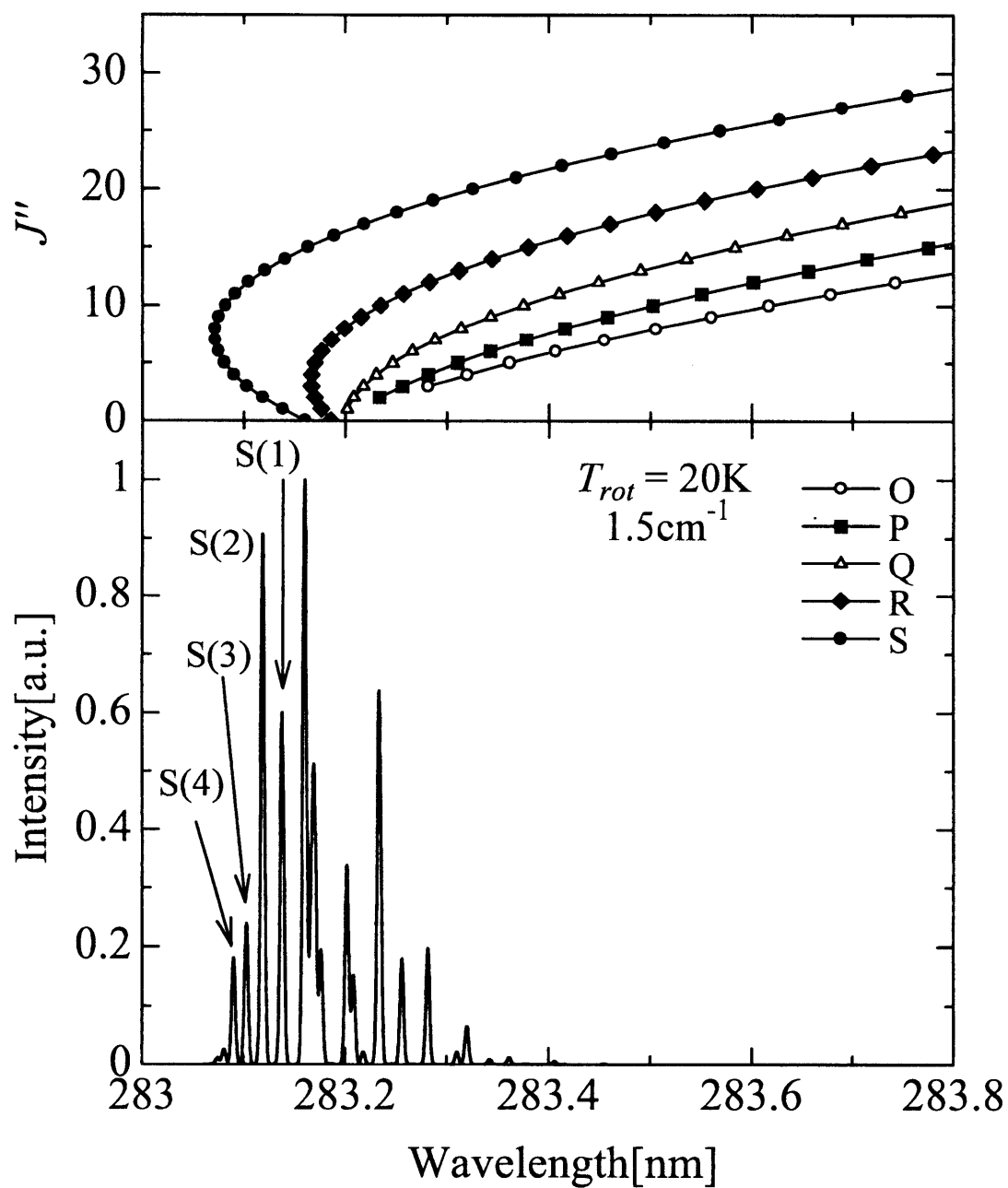


Fig. 4.4 $T_{rot} = 20\text{ K}$ における理論 REMPI スペクトル (レーザー線幅 1.5cm^{-1})

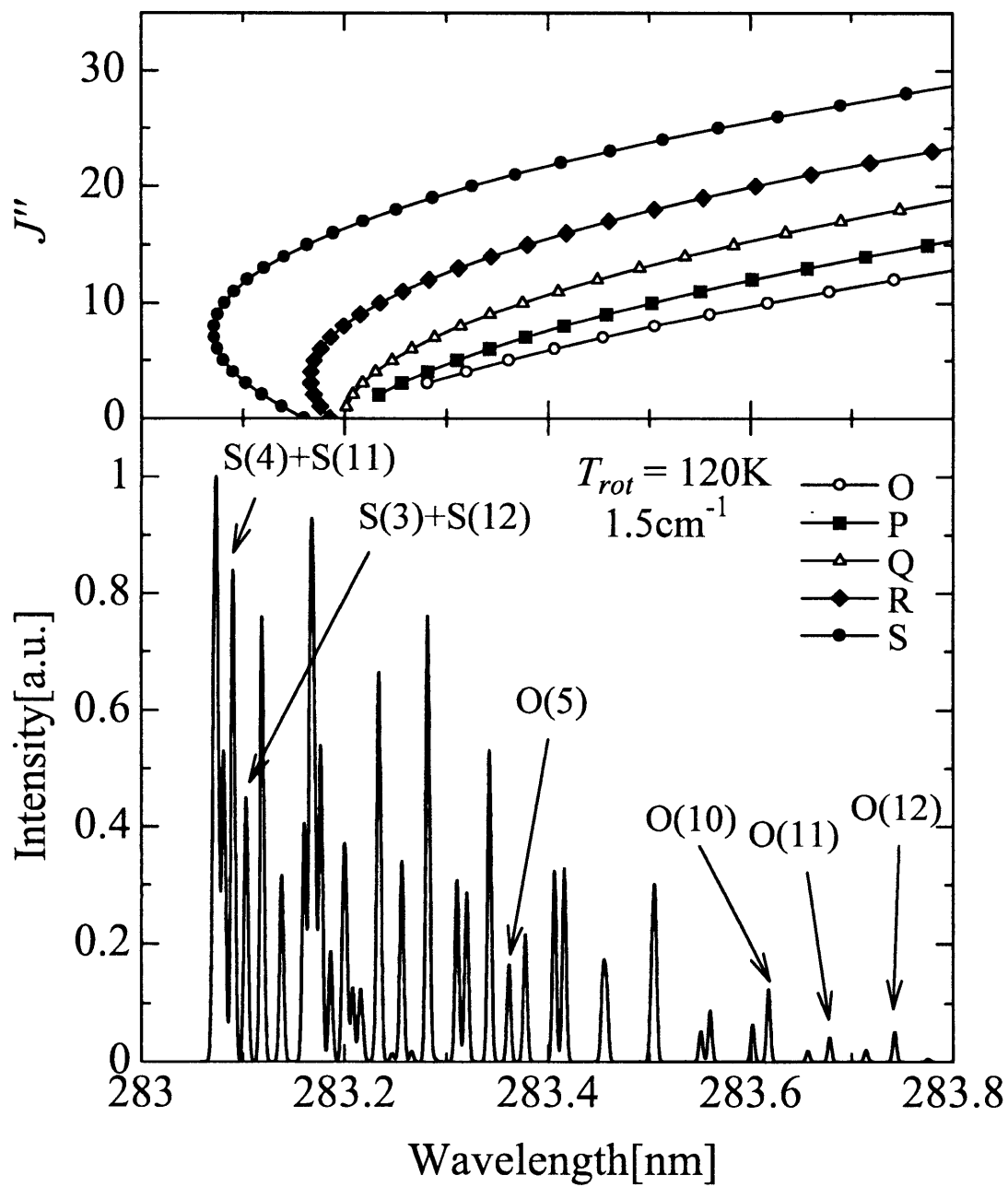


Fig. 4.5 $T_{rot} = 120\text{ K}$ における理論 REMPI スペクトル (レーザー線幅 1.5cm^{-1})

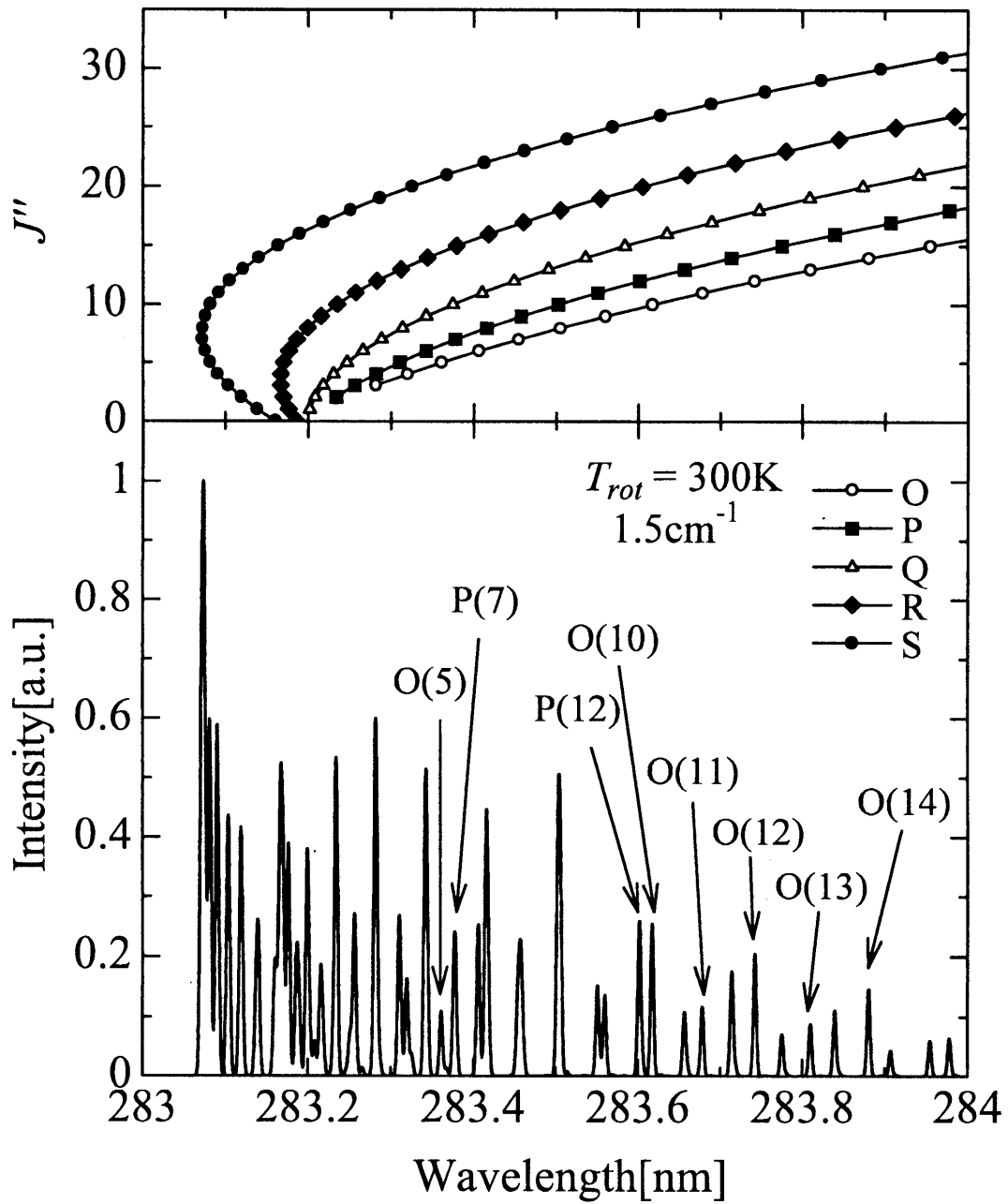


Fig. 4.6 $T_{rot} = 300\text{ K}$ における理論 REMPI スペクトル (レーザー線幅 1.5cm^{-1})

に示すように、O(13)、O(14)のスペクトル線強度も高く、またこれらは他のスペクトル線とも十分離れているので、300 K以上の温度領域では、O(11)、O(12)、O(13)、O(14)のスペクトル線を用いてボルツマンプロットを行うことも可能である。

なお、ボルツマンプロットは、本来各スペクトル線の積分強度が用いられるべきであると考えられるが、スペクトル線の重なりが大きく各スペクトル線が適切に分離できない場合には、計測した温度に誤差を含む結果となることが予想される。本節で示した、REMPIスペクトルのシミュレーション結果を利用したボルツマンプロットによる温度計測の結果においても、各スペクトル線のピーク値を利用した方が、より精度の高い温度を求めることが可能であった。本節においてボルツマンプロットにより求めた温度はすべて、各スペクトル線のピーク強度を利用して求めた。

本章におけるボルツマンプロットでは、いずれも同一ブランチに属するスペクトル線を用いた。しかし、特に100 Kを越える温度域において、ボルツマンプロットに用いることのできるスペクトル線は限られており、計測精度の点で問題が起こる場合がある。次章で述べるように、ヘンル・ロンドン因子に含まれる $M(\Delta J)$ の値を実験的に求めることによって異なるブランチのボルツマンプロットが可能となり、計測精度の向上にもつながる。

4.4 結言

本章では、第3章で述べた理論式を用いて、Voigt型広がりおよび入射レーザープロファイルを考慮したシミュレーションを行い、非常に希薄な窒素気体におけるREMPIスペクトルの基本特性を明らかにした。本章で得られた結果を以下に示す。

- (1) 本研究のシミュレーションによるREMPIスペクトルを実測スペクトルと比較することにより、本研究で行ったREMPIスペクトルのシミュレーションの妥当性を示した。
- (2) ボルツマンプロットの方法により、 $2R+2N_2$ -REMPIスペクトルを利用して温度を求める場合、極低温領域(20 K付近)においては信号強度の高いS(1)、S(2)、S(3)、S(4)のスペクトル線を利用できることを示した。
- (3) 120 K以上の温度域では、スペクトル線が増加し、S枝に属するスペクトル線同士が重なり合うためこれらの線を利用したボルツマンプロットでは温度が正しく求まらない。この場合には、他のスペクトル線との重なりが少ないO(5)、O(10)、O(11)、O(12)のスペクトル線を利用することにより温度が正確に求められることを示した。

Chapter 5 超音速自由分子流における REMPI スペクトルの解析⁽⁹⁶⁾

5.1 緒言

第4章では、シミュレーションによって、窒素を対象とした2R+2 REMPI スペクトルの温度依存性などの基本特性および温度計測に用いるスペクトル線の選択方法を明らかにした。しかし、第4章で示したような従来のボルツマンプロットでは、異なるブランチに属するスペクトル線を用いることができず、プロットに利用できるスペクトル線の本数が限定され、温度計測の精度を向上させることが困難であった。これは、表3.3で示される2光子ヘンル・ロンドン因子に含まれる電子遷移双極子モーメントの値を理論的に求めることが非常に困難であることに起因している。これらの値を求めるには、REMPI スペクトルの測定実験を行い、異なるブランチに属するスペクトル線強度の関係を調査する必要がある。

本研究では、2光子ヘンル・ロンドン因子におけるO枝とP枝の電子遷移双極子モーメントの比を実験的に求めることにより、これまでは不可能であった、異なるブランチに属する複数のスペクトル線を用いたボルツマンプロットを可能にする。そのため、2R+2 REMPIによる窒素の回転温度計測を行うための実験装置を構成し、超音速自由分子流の中心線上におけるREMPI スペクトルの測定を行う。また、本研究で構成した実験系におけるREMPI信号の入射光強度依存性、数密度依存性および温度計測が可能な数密度限界を調査する。さらに、実験的に得られたO枝とP枝の電子遷移双極子モーメントの比の値をシミュレーションに用いることによって、理論スペクトルを実験スペクトルへフィットさせることを可能にし、スペクトルフィッティングの手法による温度計測の可能性を示す。

5.2 実験系および実験方法

本研究では、超音速自由分子流の中心線上におけるREMPI スペクトルの解析を行うため、スペクトルの測定対象である自由分子流を形成するためのチャンバーおよび排気系、REMPI スペクトルの光源であるレーザーなどの光学系、および発生したREMPI信号を検出および信号処理するための装置などで構成される実験装置を用いて実験を行った。本研究で構成した実験系の装置図を図5.1に示す。

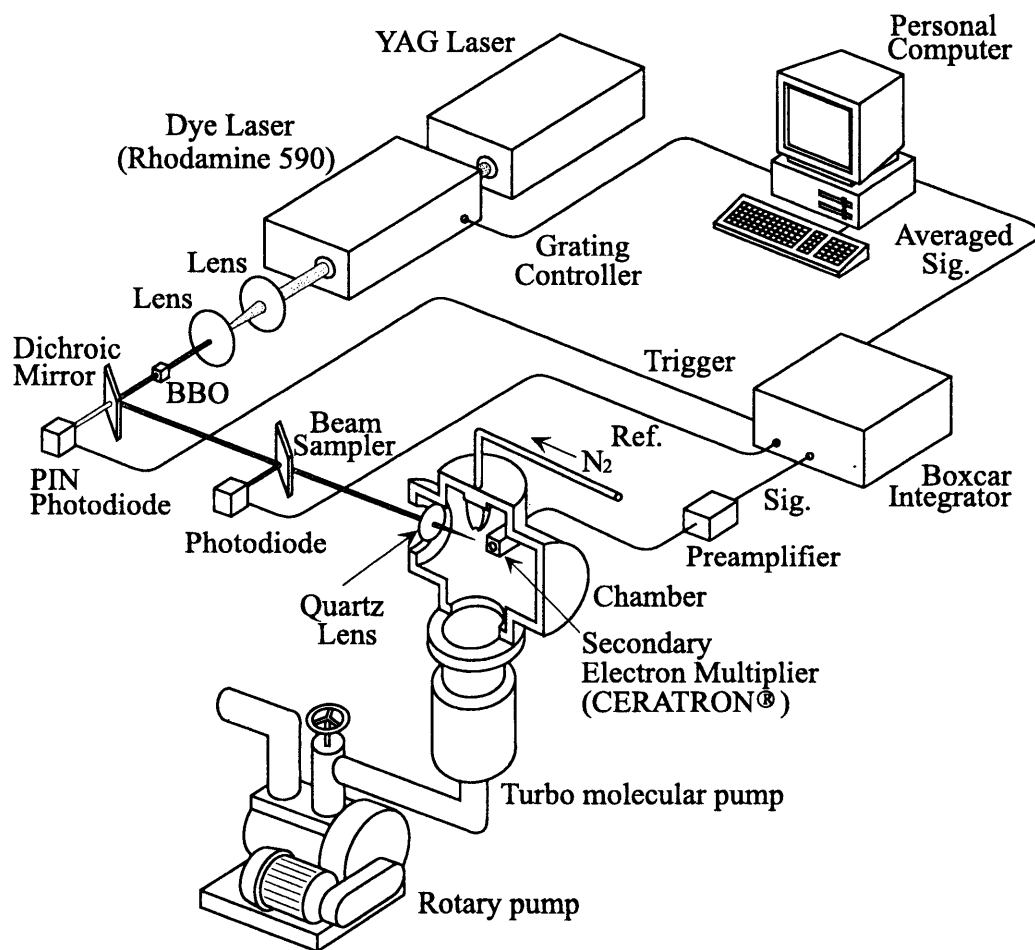


Fig. 5.1 実験装置図

5.2.1 測定対象

本研究では、窒素気体の超音速自由分子流の中心線上における REMPI スペクトルを計測し、得られたスペクトルを解析することにより測定点における回転温度を求めた。

測定対象の窒素気体は出口直径 $D = 0.50\text{mm}$ の音速ノズルを介して真空チャンバー内で膨張させ、窒素の超音速自由分子流を形成する。真空チャンバーの排気には2つのターボ分子ポンプ(日本真空技術製)を並列に配置して用いた。ターボ分子ポンプを作動させるには圧力を 10^{-3}Torr にする必要があるため、補助ポンプとしてロータリーポンプ(日本真空技術製 GP-2T および D-240DK)を用いた。排気に用いたターボ分子ポンプの仕様を表 5.1 に示す。

チャンバー内の圧力測定には超高真空計(日本真空技術製)を用いた。超高真空計の仕様を表 5.2 に示す。

この系において、貯気室内圧力を $0.60\text{Torr}(80\text{Pa})$ 、貯気室内温度を 294K とした場合、チャンバー内圧力は $3.3 \times 10^{-5}\text{Torr}(4.4 \times 10^{-3}\text{Pa})$ となる。

5.2.2 光学系

光学系は Nd-YAG レーザー、YAG レーザーの第二高調波を発生させるための第二高調波発生装置、YAG レーザー励起の色素レーザー、色素レーザーの第二高調波を発生させるための BBO 結晶、レンズ、ミラーなどから成る。

本研究で用いた YAG レーザーおよび色素レーザー(ともに Spectra-Physics 製)の仕様を表 5.3, 5.4 に示す。本研究では、YAG レーザーの出力(波長 1064nm)の第二高調波(532nm)を色素レーザーの発振に用いた。発振周波数は 10Hz である。レーザー発振に用いる色素には、メタノールに溶解した Rhodamine 590 を用いた。YAG レーザーパルスにより励起された色素が放出する光は共振器により増幅され、レーザー光として発振される。Rhodamine 590 が放出する光は波長 $553\text{--}577\text{nm}$ のバンドを持つ。回折格子の角度を調節することによりバンド中の任意の波長の光を取り出すことが可能であり、これによりほぼ連続的に波長可変なレーザーを実現できる。

本研究で利用する $2\text{R}+2\text{N}_2\text{-REMPI}$ の $(1, 0)$ バンドには波長 $283\text{--}284\text{nm}$ の紫外光が必要なた

Table 5.1 ターボ分子ポンプの仕様

形式	UTM-300	UTM-150
排気速度 (N_2)	300l/s	190l/s
最大圧縮比 (N_2)	10^8 以上	10^8 以上
到達圧力	10^{-8}Pa	10^{-8}Pa

Table 5.2 超高真空計の仕様

形式	GI-N5
測定子	WIN-G1
測定範囲	$2.0 \times 10^{-9} - 4.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ $1.5 \times 10^{-11} - 3.0 \times 10^{-3} \text{Torr}$
サンプリング時間	約 0.8 秒
表示	仮数部 2 桁, 指数部 2 桁
使用環境	5-40 °C

Table 5.3 YAG レーザーの仕様

形式	DCR-3D(10)
繰り返し周波数	最適 10Hz, 可変範囲 2-20Hz
発振波長	1064nm (第二高調波 532nm)
レーザー出力	850mJ/pulse (基本波: 10Hz 時) 360mJ/pulse (第二高調波: 10Hz 時)
レーザー線幅	1.35cm^{-1}
ビーム径	7mm (公称値)
ビーム広がり角	0.5mrad (全角)
パルス幅	7-9nsec (基本波) 5-7nsec (第二高調波)

Table 5.4 色素レーザーの仕様

形式	PDL-2
励起光源	YAG レーザー 第二高調波 (532nm)
使用色素	Rhodamine 590
発振波長	553-577nm (max 560nm)
エネルギー変換効率	28% (max)
レーザー線幅	約 0.17cm^{-1} (公称値)
出力ビーム径	7mm

め、BBO 結晶を用いて色素レーザー出力の第二高調波を得た。BBO 結晶などの非線形光学結晶を用いた第二高調波発生は、色素レーザーの光を1度だけ結晶に通過させて起こすことができるため、第三以上の高調波発生に比べて光学系の構成が単純になる。しかし、高い変換効率で第二高調波を発生させるには、基本波と第二高調波の位相整合を得るため、レーザービームの結晶への入射角度を微調整する必要があるが、最適な入射角度は入射光の波長により異なる。本研究では、測定を行う波長範囲 0.05nm(基本波で 0.1nm) 毎に BBO 結晶への入射角度調整を行った。

発生した第二高調波をダイクロイックミラーにより基本波から分離し、チャンバ内に入射した。測定点におけるレーザー光の入射光束密度を高めるために、焦点距離 120mm の石英レンズを用いて、測定対象である超音速自由分子流の中心線上の点において入射レーザー光を集光した。このとき、焦点におけるビーム径 w_0 は

$$w_0 = \sqrt{\lambda f / \pi} \quad (5.1)$$

となる。 λ は入射光の波長、 f は焦点距離である。 $\lambda = 283\text{nm}$ 、 $f = 120\text{mm}$ より、焦点におけるビーム径は $1.0 \times 10^{-4}\text{m}$ となる。

レーザー強度は 11.3mJ/pulse 、発振周波数は 10Hz であり、1パルスの持続時間は 7ns である。これより、入射光の波長が 283.6nm (1光子あたり $7.00 \times 10^{-19}\text{J}$) のとき、焦点位置における平均レーザー光束密度は $2.94 \times 10^{32}\text{photons / m}^2 \cdot \text{s}$ となる。

5.2.3 検出部

検出部は N_2^+ イオンの検出を行うための二次電子増倍管、イオン電流信号のインピーダンス変換を行うプリアンプ、信号の積算処理を行うボックスカー積分器などにより構成される。

N_2^+ イオンの検出に用いる二次電子増倍管として、セラトロン[®](村田製作所製)を用いた。セラトロン[®]の仕様を表 5.5 に示す。

Table 5.5 セラトロン[®]の仕様

形式	EME-2061C
最大動作圧力	$5 \times 10^{-5}\text{Torr}$
最適印加電圧	2.0-3.0kV
利得	1×10^6 以上 (印加電圧 3kV 時)
出力電流	$10\mu\text{A}$ までリニア
バックグラウンドノイズ	$2 \times 10^{-15}\text{A}$ 以下

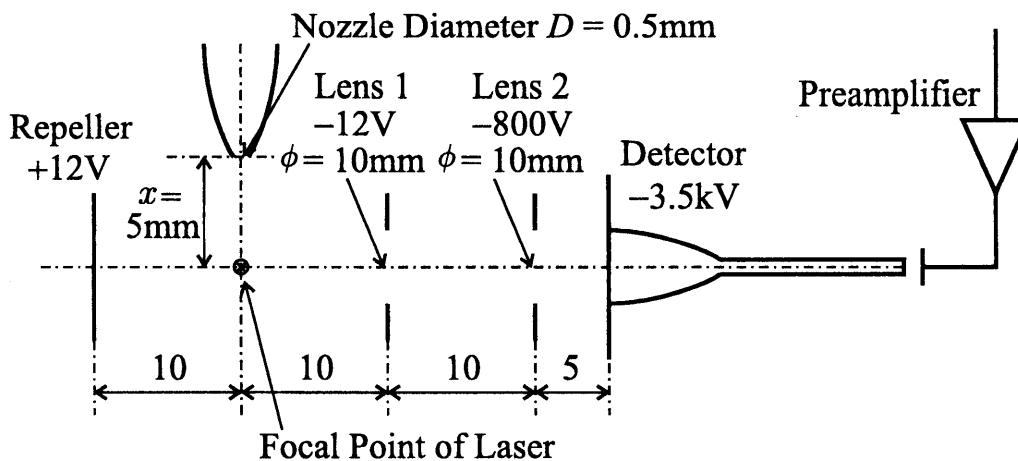


Fig. 5.2 検出系

Table 5.6 電流入力プリアンプの仕様

形式	LI-76		
最大許容入力電圧	±50V		
最大出力電圧	±2V (負荷 10kΩ 以上)		
出力インピーダンス	約 600Ω		
動作温湿度範囲	0 °C–40 °C, 10–90%RH		
利得 (100Hz) 負荷 100kΩ 以上	10 ⁸ (V/A) ±2%	10 ⁶ (V/A) ±1%	10 ⁴ (V/A) ±1%
入力インピーダンス (1kHz) TYP.	100kΩ	1kΩ	10Ω
推奨信号源インピーダンス	1MΩ 以上 220pF 以下	10kΩ 以上 220pF 以下	1kΩ 以上 220pF 以下
周波数特性 (±1dB)	DC–2kHz	DC–20kHz	DC–100kHz
入力換算雑音 (Bw1Hz) 入力オープン	1.3 × 10 ⁻¹⁴ Arms	1.3 × 10 ⁻¹³ Arms	2 × 10 ⁻¹² Arms

Table 5.7 ボックスカー積分器の仕様

本体形式		BX531
タイムウインドウ (TW)	レンジ	100ns–500s 1, 2, 5 系列 30 段
タイムディスプレイ (TD)	レンジ	100ns–500ms 1, 2, 5 系列 21 段
	マルチプライヤ (MP)	0.00–0.99 0.01 分解能
	初期遅延時間	30ns+ 設定レンジの 1% (MP=0.00–0.01)
最小遅延時間		150ns+ 設定レンジの 1% (TD · MP=0.00)
サンプルポイント		TW 内を 1, 2, 4, …, 512, 1023 (11 段)
アベレーシング回数		EXP (荷重平均) : 2 ⁴ , 2 ⁶ , 2 ⁸ , …, 2 ²² , 2 ²⁴ (11 段) SUM (加算平均) : 2 ³ , 2 ⁵ , 2 ⁷ , …, 2 ²¹ , 2 ²³ (11 段)
バリアブルゲートユニット形式		BP-10
アナログ入力	入力レンジ (フルスケール)	±100mV, ±200mV, ±500mV, ±1V 4 レンジを切替可能
	入力インピーダンス	1MΩ//35pF
	オーバーロードレベル	(入力レンジ FS) × 4
	入力増幅器 立ち上がり時間	16ns (TYP)
ゲート	ゲート幅	10ns–5ms (1, 2, 5 系列 18 段)
動作温度範囲		0–40 °C

二次電子増倍管の先端部に負の高電圧を印加し、静電気力により陽イオンである N_2^+ イオンを加速させ、二次電子増倍管内に入射させる。 N_2^+ イオンは増倍管の壁面に衝突し、壁面より二次電子を発生させる。増倍管の終端を接地することにより増倍管内に電界が生じるため、発生した二次電子には終端方向の静電気力が生ずる。終端方向へ向かう電子は途中で増倍管の壁面に衝突し、さらなる二次電子を発生させる。これによりイオン電流の増幅を行うことができる。

イオンの検出効率を上げるために、電極板(レンズ)を用い、図 5.2 に示すような検出系を構成した。レンズ穴の径は二次電子増倍管の口径と同じ 10mm とした。また、イオンの検出効率が最大になるように、リペラー、レンズ、二次電子増倍管の印加電圧を調整した。その結果、リペラー・レンズ1・レンズ2・二次電子増倍管の印加電圧は、それぞれ +12V, -12V, -800V, -3.5kV とした。

セラトロン出力は高インピーダンスであるため、検出されるイオン電流信号はケーブルによる伝達の過程で減衰が起こりやすい。そのため、高精度な計測を行うには、信号の減衰を防ぐために出力信号のインピーダンス変換を行う必要がある。本研究では、電流入力プリアンプ(エヌエフ回路設計ブロック製)を用いて、イオン信号の増幅およびインピーダンス変換を行った。プリアンプの仕様を表 5.6 に示す。

増幅された REMPI 信号および入射光強度はボックスカー積分器(エヌエフ回路設計ブロック製)で積算および平均化を行い、パーソナルコンピュータのディスクに記録した。ボックスカー積分器の仕様を表 5.7 に示す。ボックスカー積分器による積算のトリガーとして用いるため、ダイクロミックミラーで分離された基本波のパルス的高速応答の PIN フォトダイオード(浜松ホトニクス製、形式 S1190)で測定した。

入射光強度のゆらぎによる信号強度への影響を補正するため、信号と同時に入射光強度の測定を行った。このため、チャンバーに入射する直前で入射光の一部を反射率 5% のビームサンプラーで分離し、その強度を紫外光計測用のフォトダイオード(浜松ホトニクス製、形式 S1336-18BQ)により測定した。

5.2.4 実験方法

スペクトルの測定では、入射光の波長を 0.001nm(レーザー基本波で 0.002nm)刻みで掃引し、各波長毎に 128 個の信号パルスの強度を測定し、これを積算した。なお、本研究室で開発したソフトウェアを用いて、色素レーザーの波長の掃引やボックスカー積分器の制御および積算データの記録を 1 台のコンピュータで行うことにより、入射光の波長の掃引と REMPI 信号の測定を同期させることを可能にしている。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 REMPI スペクトル

前節で示した実験系を用いて、 $2R+2N_2$ -REMPI の $(v', v'') = (1, 0)$ バンドにおけるスペクトルを測定した。図 5.3 は、噴流の中心線上のノズル下流位置 $x = 5.0\text{mm}$ ($x/D = 10$) において測定した (図 5.2 参照) REMPI スペクトルである。縦軸は O(10) のスペクトル線強度で規格化した信号強度、横軸は入射レーザー光の波長である。貯気室内温度は 294K であり、計測点における数密度は $1.6 \times 10^{13} \text{ molecules/cm}^3$ である。なお、波長 283.4–283.57nm の範囲に存在するスペクトル線は互いに重なり合っており、これらのスペクトル線を利用したボルツマンプロットは不可能なため、本研究ではこの波長範囲におけるスペクトルの測定を行っていない。

O(5), O(10), O(11), O(12) および P(7), P(12), P(13), P(14) のスペクトル線 (ピーク位置における強度) を利用してボルツマンプロットを行い、計測点における回転温度を求めた。ボルツマンプロットの結果を図 5.4 に示す。縦軸を $\ln(I/gS)$ 、横軸を E_{rot}/k としたグラフ上にこれらのスペクトル線強度と回転エネルギーとの関係をプロットし、直線による最小二乗近似を行った。その直線の傾きが $-T_{rot}^{-1}$ となることを利用して、計測点における回転温度を求めた。その結果、O 枝を用いた場合において回転温度 $T_{rot} = 246\text{K}$ 、P 枝を用いた場合において $T_{rot} = 248\text{K}$ と求められた。これより、O 枝と P 枝のどちらを用いた場合においても、ほぼ同じ回転温度の値が求められることが確認された。

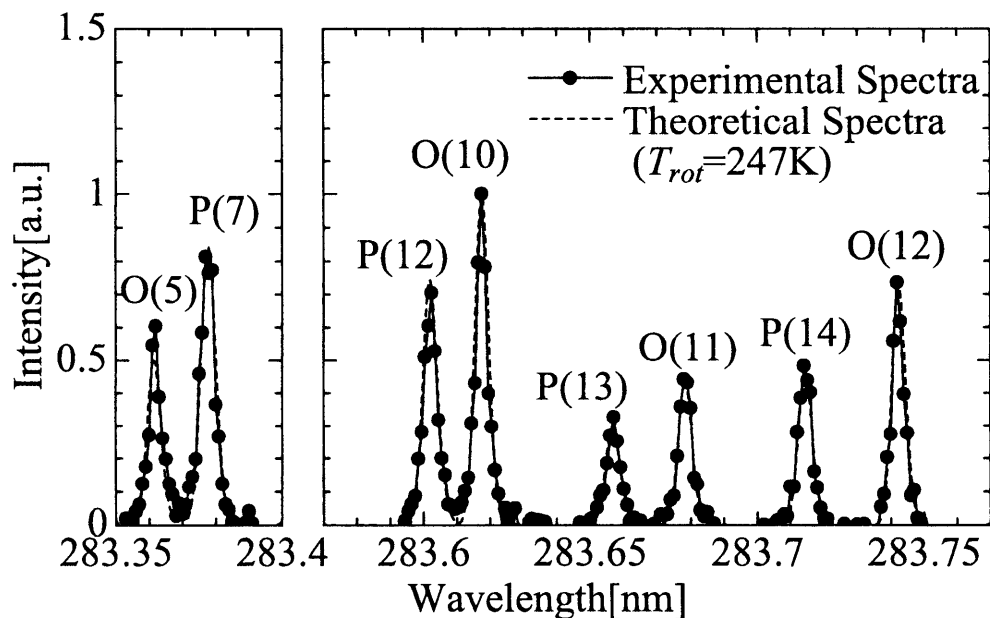


Fig. 5.3 REMPI 実験スペクトル

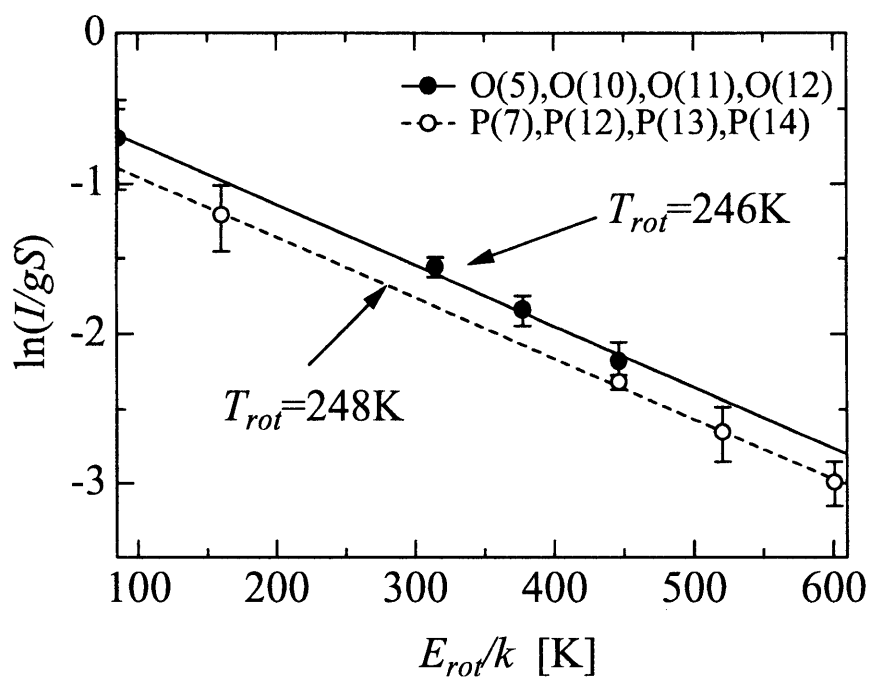


Fig. 5.4 REMPI スペクトルを用いたボルツマンプロット

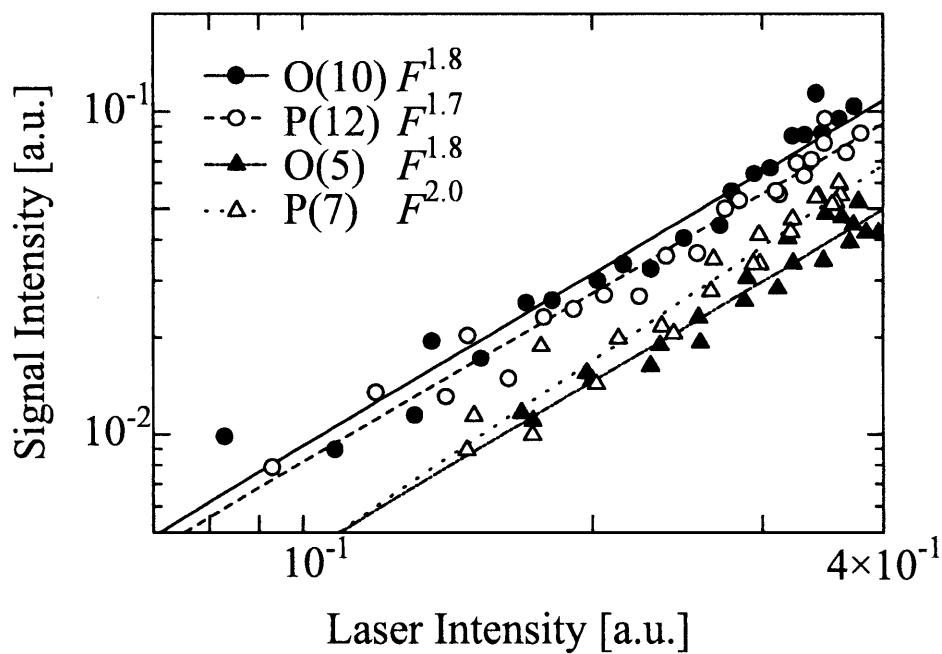


Fig. 5.5 REMPI 信号の入射光強度依存性

5.3.2 REMPI 信号の入射光強度依存性

O(5), P(7), O(10), P(12)におけるREMPI信号の入射光強度依存性を図5.5に示す。図の横軸は入射レーザー光強度、縦軸は信号強度であり、両対数スケールで示した。図中には、入射光強度と信号強度の関係を最小二乗近似して得られた直線を記してある。この直線の傾きがほぼ1.7から2.0の範囲にあることから、本研究で測定したREMPI信号強度が入射光強度のほぼ2乗に比例していることが分かる。よって、第2章で述べたように、本計測システムのレーザー強度では共鳴準位へ励起された分子のほぼ全てがイオン化されるため、REMPIスペクトルが基底準位の回転エネルギー分布を反映していることがわかる。

なお、本研究において、入射光強度の揺らぎの影響をなくすため、入射光強度を用いて信号強度の補正を行ったが、図5.5および5.3.4項で示す調査の結果、信号強度を入射光強度の1.7乗で規格化するのが最適であることが明らかとなった。そのため、本論文で示したREMPI信号強度およびスペクトルは、すべて入射光の1.7乗で規格化している。

依存性の次数が2より小さくなるのは、レーザーの焦点位置において、レーザー強度が時間的および空間的に均一ではなく、ほぼガウス型に近い形状の分布を持っているため、最も強度が高い中心部分において、2光子吸収励起が飽和していることが原因であると思われる。

5.3.3 REMPI 信号の数密度依存性および検出感度

温度計測が可能な数密度限界

貯気室内圧力を調節することにより計測点における数密度を変化させ、O(10)およびP(12)のスペクトル線におけるREMPI信号強度の数密度依存性および測定が可能な数密度限界を調査した。

O(10), P(12)におけるREMPI信号強度の窒素分子数密度に対する依存性を図5.6に示す。横軸は測定位置における窒素の数密度、縦軸は信号強度である。この図より、本研究で測定したREMPI信号強度が数密度に対してほぼ線形に変化することが分かる。

数密度 1.6×10^{13} molecules/cm³, 5.3×10^{12} molecules/cm³ および 4.0×10^{12} molecules/cm³ におけるREMPIスペクトルを図5.7, 5.8に示す。横軸は入射レーザー光の波長、縦軸はO(10)のスペクトル線強度で規格化した信号強度である。図5.8は図5.7の数密度 5.3×10^{12} molecules/cm³ と 4.0×10^{12} molecules/cm³ に対して縦軸のスケールを拡大したものである。これらの図において、数密度 4.0×10^{12} molecules/cm³ でS/Nがほぼ1となり、REMPIスペクトルが不明瞭になる。これより、本研究で構成した系において、これらのスペクトル線が測定可能な数密度限界はおよそ 4.0×10^{12} molecules/cm³ であることが分かる。O(5)やP(7)など、ボルツマンプロットに利用する他のスペクトル線の強度は、O(10)およびP(12)と同程度であるので、温度計測が可能な数密度限界もおよそ 4.0×10^{12} molecules/cm³ であるといえる。これは、LIF法と同程度の感度であ

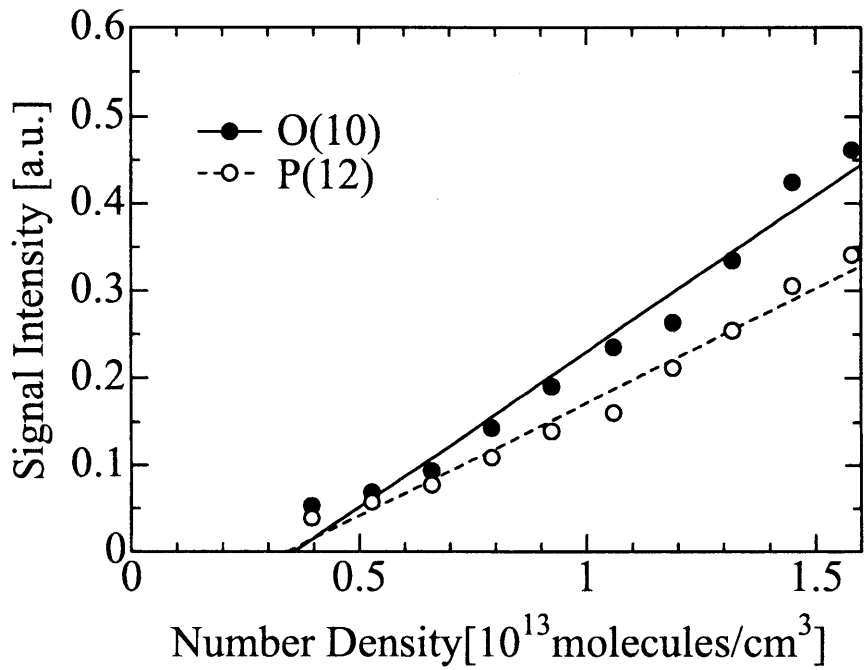


Fig. 5.6 REMPI 信号強度の数密度依存性

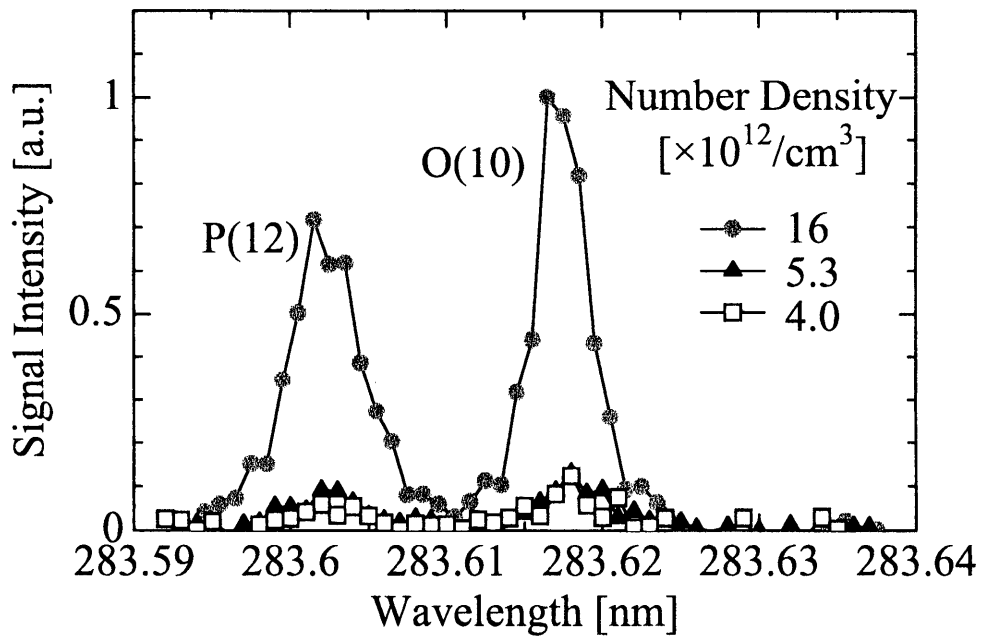


Fig. 5.7 REMPI スペクトルの数密度依存性

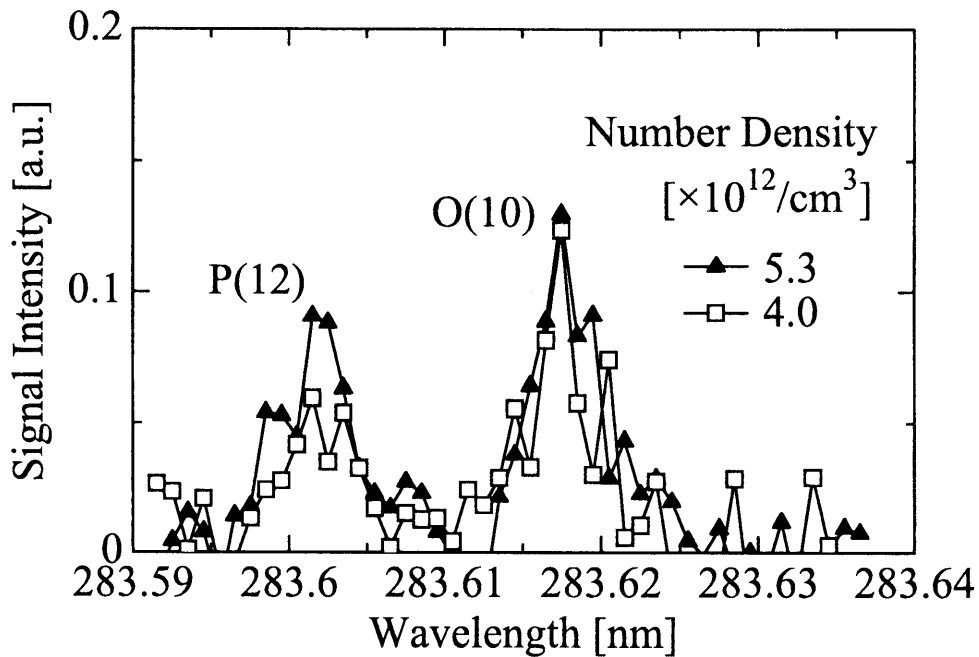


Fig. 5.8 低密度において計測された REMPI スペクトル

るが、次項に示すような実験系の改良を行うことにより、感度はさらに向上すると思われる。

検出感度を高めるための手法

検出感度を高めるためには、入射光強度を増加させることや、検出器のゲインを増加させることが挙げられる。しかし、本研究の系において、二次電子増倍管のゲインを増加させるために印加電圧を上げたところ、バックグラウンドノイズを生じ、結果的に S/N が悪化した。このバックグラウンドノイズの原因として、チャンバーの粗引きに使用しているロータリーポンプのオイル蒸気が微量にチャンバー内に存在し、このオイル蒸気がイオン化するためにノイズが生じることが考えられる。このようなノイズを減少させるためには、粗引きに用いるポンプを変えるなど排気系の改良を行うほかに、イオン検出器を計測点から遠ざけることにより、分子質量の違いによる検出器への到達時間の差を利用して窒素イオンと高分子イオンを分離する方法を用いることもできる。ただし、検出器を遠ざけることによってイオン検出の感度が減少する問題が生じる。また、ポンプの排気量が小さくチャンバー内圧力が高いために、イオン検出器である二次電子増倍管においてイオンフィードバック (信号増幅過程において二次電子増倍管内に発生した電子により気体分子がイオン化される現象) によるノイズが生じる問題も起きる。これらの問題の対策としては、イオン検出部で差動排気を行い、検出部における真空度を良くすることが必要となる。

5.3.4 複数のブランチを利用したボルツマンプロット

第4章および5.3.1項で示した温度計測の手法では、ボルツマンプロットに利用する回転スペクトル線の本数が少ないため、スペクトル測定におけるわずかな計測誤差がボルツマンプロットに及ぼす影響が大きい。これを解決するためには、ボルツマンプロットに使用するスペクトル線の本数を増やす必要があるが、スペクトル線同士の重なりの影響やスペクトル線自身の強度の問題があるため、ボルツマンプロットに利用できるスペクトル線は非常に限定されている。

第3章で述べたように、表3.3の2光子ヘンル・ロンドン因子における $M(\Delta J)$ の値の比を求めることができれば、異なるブランチのスペクトル線を用いたボルツマンプロットが可能になり、計測誤差が求められる温度に及ぼす影響を小さくすることが期待できる。そこで、本研究では、 $M(\Delta J)$ の値の比を実験的に求めることにより、O枝とP枝の両方のスペクトル線を同時に利用したボルツマンプロットを可能にした。図5.4のボルツマンプロットにおいて、 $M(P)/M(O)$ をパラメータとして変化させ、O枝およびP枝の両者のスペクトル線強度の実験データを用いた最小二乗近似を行い、実験データと最小二乗近似による直線との誤差が最小になるように $M(P)/M(O)$ を定めた。

ところで、第2章で述べたように、本研究における REMPI スペクトル線強度は入射光強度のほぼ2乗に比例する。REMPIの手法を用いて正確に温度計測を行うためには、同時に測定した入射光強度を用いて適切な規格化を行い、入射光強度のゆらぎによる影響を除去する必要がある。本研究で測定した REMPI スペクトル線強度を入射光強度で規格化する最適な方法を求めるため、入射光強度の1.7, 1.8, 1.9, 2.0乗で規格化した信号光を用いてボルツマンプロットを行い、それぞれの場合において最適な $M(P)/M(O)$ を求め、その時の最小二乗近似の誤差を検証した。その結果、信号強度を入射光の1.7乗で規格化した場合における、 $M(P)/M(O) = 0.806$ が最適値であることが確認された。図5.9は、 $M(P)/M(O) = 0.806$ を用い、O(5), O(10), O(11), O(12), P(7), P(12), P(13), P(14)のスペクトル線を利用してボルツマンプロットを行った結果である。これより、測定点における回転温度は247Kと求められた。

このようにして求められた $M(P)/M(O)$ の最適値および回転温度の妥当性を検証するため、 $M(P)/M(O) = 0.806$ および $T_{rot} = 247\text{K}$ における REMPI スペクトルのシミュレーションを行い、実験結果と比較した(図5.3)。この図より、シミュレーション結果が実験結果と良く一致していることがわかる。これより、本研究で測定した信号強度を入射光強度の1.7乗で規格化する方法および $M(P)/M(O) = 0.806$ として行った REMPI スペクトルのシミュレーション手法の妥当性が示された。また同時に、このシミュレーション結果を用いたスペクトルフィッティングによる温度計測法の可能性も示された。

REMPI スペクトル解析により求められた回転温度の妥当性を検証するため、Gallagher と Fenn によって導かれた緩和方程式⁽⁹⁷⁾ を解くことにより、REMPIの測定点 ($x/D = 10$) における回転温度を求めた(詳細に関しては Appendix A の A.2 節を参照)。なお、回転衝突数 Z_r は $4.2^{(98)}$ と

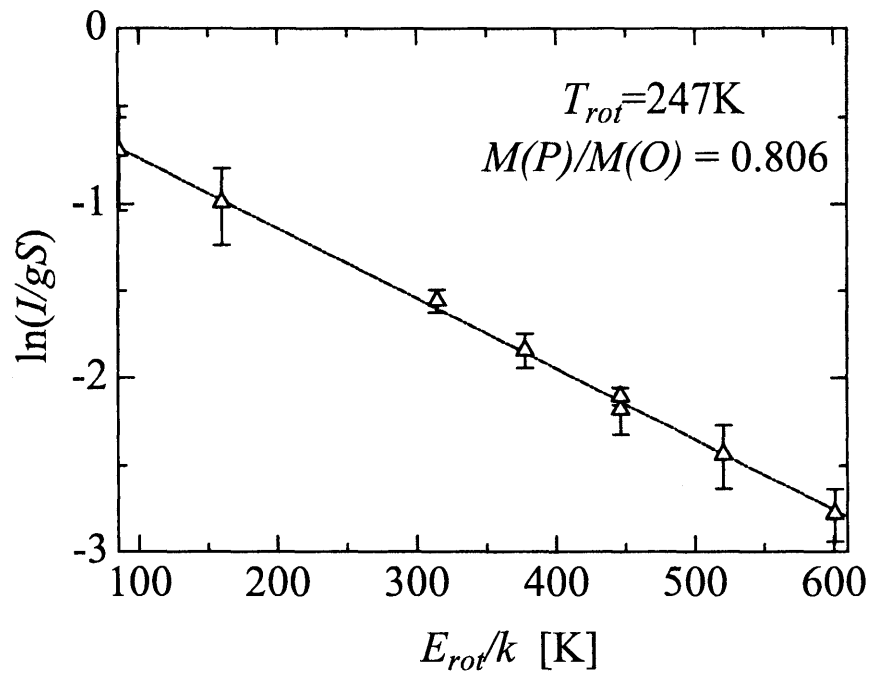


Fig. 5.9 O枝およびP枝のスペクトル線を用いたボルツマンプロット

した。この計算の結果、 $x/D = 10$ において $T_{rot} = 235K$ となり、実験結果よりやや低いもののほぼ近い値が求められた。一般的に、 Z_r の値はよどみ点温度および圧力などの実験条件により大きく変化する⁽⁹⁹⁾。本研究で行った実験条件に適する Z_r は4.2よりやや高くなることが予想されるが、正確な Z_r を求めるためには、さらなる実験を行い、 x/D に対する回転温度の依存性を解析する必要がある。

5.4 結言

本章では、窒素を対象とした2R+2 REMPIによる超希薄気体流計測法を確立するため、REMPI信号測定のための実験系を構成し、超音速自由分子流の中心線上におけるREMPIスペクトルの測定を行った。本章で得られた結果を以下に示す。

- (1) 本研究で構成した実験系において、REMPI信号強度が入射光強度の約1.7乗に比例することを確認した。これより、本計測システムのレーザー強度では共鳴準位へ励起された分子のほぼ全てがイオン化されるため、REMPIスペクトルが基底準位の回転エネルギー分布を反映していることを示した。
- (2) REMPI信号強度が窒素の数密度にほぼ比例していることを確認した。また、本実験系において、温度計測が可能な数密度限界がほぼ 4.0×10^{12} molecules/cm³であることを確認した。

なお、検出感度を高めるためには、入射光強度を増加させることや、検出器のゲインを増加させることのほかに、検出部を高真空化する必要があることを示した。

- (3) O 枝または P 枝に属するスペクトル線を用いて REMPI 信号の計測点における回転温度を求めた。その結果、貯気室内温度および圧力がそれぞれ 294K, 0.60Torr でノズル出口直径が 0.5mm のとき、ノズル出口から下流 5.0mm の点において、回転温度がそれぞれ 246K および 248K となった。これより、O 枝と P 枝のどちらを用いた場合においても、ほぼ同じ回転温度の値が求められることを確認した。
- (4) ブランチの異なるスペクトル線を利用したボルツマンプロットを可能にするため、ヘンル・ロンドン因子の $M(P)$ と $M(O)$ の比を実験によって求め、 $M(P)/M(O) = 0.806$ を得た。これを利用して、O 枝と P 枝のスペクトル線強度を用いたボルツマンプロットを行い、回転温度 247K を得た。この回転温度と $M(P)/M(O) = 0.806$ の値を用いて REMPI スペクトルのシミュレーションを行った結果、実験スペクトルとよく一致した結果が得られた。これにより、複数のブランチに属するスペクトル線を用いたボルツマンプロットの手法の有効性を明らかにし、同時にスペクトルフィッティングによる温度計測法の可能性を示した。

Chapter 6 総括

従来より気体流計測において用いられてきたピトー管や熱電対、熱線流速計などのプローブを用いる手法は、プローブの挿入により流れ場に擾乱を引き起こすことや、流れ場の温度非平衡性まで含めた計測が不可能なことなどの問題がある。一方、分光学的手法を用いた気体流計測法は、流れ場に擾乱を引き起こさず、気体分子を選択的に計測でき、さらには流れの非平衡性の計測も可能であることから、これまでEBFやLIF、CARSなどの様々な計測法が考案され、それぞれに適した数密度範囲・用途によって使い分けられている。しかし、超希薄気体流の計測にはさらに高感度の分光学的計測法の開発が望まれる。

REMPIは気体分子に複数個の光子を入射し、そのエネルギーを利用して気体分子をイオン化する手法である。REMPIは検出感度が非常に高いため、超希薄気体流を対象とした計測法への応用が期待されているが、REMPIによる超希薄気体流計測法を確立するためには、測定対象である超希薄流におけるREMPIスペクトルの温度・圧力依存性などの基本特性を詳細に調査する必要がある。また、各種スペクトル広がりや入射レーザー光の線幅の影響、スペクトルのブランチ毎の強度比などを考慮した正確なシミュレーションにより、実験スペクトルによくフィットする理論スペクトルを計算することも必要である。

本研究では、 $2R+2 N_2$ -REMPIによる超希薄気体流計測法を確立することを目的として、シミュレーションによりREMPIスペクトルの基本特性を明らかにするとともに、 $2R+2$ REMPIによる窒素の回転温度計測を行うための実験装置を構成し、超音速自由分子流の中心線上におけるREMPIスペクトルの測定および解析を行った。

以下に、各章において明らかになった諸点をまとめ、本研究の総括とする。

第1章では、本研究の背景および意義を明らかにするとともに、希薄気体流計測における過去の研究について述べた。また、多光子吸収およびREMPIに関する過去の研究を概観し、本研究の位置づけを明らかにした。

第2章では、REMPIの基本原理について述べたうえで、REMPI信号強度の入射光束密度依存性を見積もるため、動力学的なモデル化によるレート方程式を解き、イオン数密度を求めた。得られたイオン数密度には、入射光束密度や失活確率などのパラメータが非常に複雑に関与しており、REMPI信号強度の入射光束密度依存性を理解するのは非常に困難である。そこで本研究では、レーザーパルスの持続時間内において、イオン化および脱励起割合の和と吸収励起割

合が等しくなると仮定した近似を行うことによって、REMPI 信号強度の入射光束密度への依存性を示した。その結果、基底準位から共鳴準位への n 光子遷移が枯渇せず、共鳴準位からのイオン化が飽和する程度に強い入射光束密度条件において、REMPI 信号強度が入射光束密度の n 乗に比例することを明らかにした。また、この条件下では REMPI スペクトルが基底準位からの n 光子共鳴遷移のみに基づくため、この入射光束密度条件がスペクトル解析による温度計測に適することを明らかにした。

次に、REMPI スペクトル解析に重要となる共鳴遷移の選択律について述べ、2 光子遷移におけるスペクトルの特徴について 1 光子遷移の場合と比較しながら概説した。

最後に、窒素を対象とした REMPI の手法として、 $2R+2$ および $2R+1$ REMPI について述べ、両者の特徴と問題点を示した。両者の手法を比較検討した結果、本研究では光学系が比較的簡単であり、高い入射光強度の光源が利用可能な $2R+2$ REMPI の手法を採用することを示した。

第 3 章では、REMPI の回転スペクトル線強度を用いた回転温度計測法を示すとともに、シミュレーションにより特定の電子振動バンドにおける REMPI 回転スペクトルを求めるのに必要な、回転スペクトル線強度の理論式およびスペクトル線強度に影響を及ぼすパラメータについて述べた。

初めに、気体分子のボルツマン分布について述べ、特定の振動・回転温度における分子の振動および回転エネルギー分布を明らかにした。次に、REMPI 信号の回転スペクトル線強度の式を示し、回転スペクトル線強度を決定する 2 光子ヘンル・ロンドン因子などの各種パラメータについて述べた。また、スペクトル解析に影響を及ぼす各種のスペクトル線広がり効果についても明らかにし、これらの広がり効果を含めた Voigt 型広がりをもつ REMPI 回転スペクトルのシミュレーション法を示した。

第 4 章では、第 3 章で述べた理論式を用いて、Voigt 型広がりおよび入射レーザープロファイルを考慮したシミュレーションを行い、非常に希薄な窒素気体における REMPI スペクトルの基本特性を明らかにした。その結果を以下に示す。

- (1) 本研究のシミュレーションによる REMPI スペクトルを実測スペクトルと比較することにより、本研究で行った REMPI スペクトルのシミュレーションの妥当性を示した。
- (2) ボルツマンプロットの方法により、 $2R+2$ N_2 -REMPI スペクトルを利用して温度を求める場合、極低温領域 (20 K 付近) においては信号強度の高い S(1), S(2), S(3), S(4) のスペクトル線を利用できることを示した。
- (3) 120 K 以上の温度域では、スペクトル線が増加し、S 枝に属するスペクトル線同士が重なり合うためこれらの線を利用したボルツマンプロットでは温度が正しく求まらない。この場合には、他のスペクトル線との重なりが少ない O(5), O(10), O(11), O(12) のスペクトル線を利用することにより温度が正確に求められることを示した。

第5章では、窒素を対象とした2R+2 REMPIによる超希薄気体流計測法を確立するため、REMPI信号測定のための実験系を構成し、超音速自由分子流の中心線上におけるREMPIスペクトルの測定を行った。その結果を以下に示す。

- (1) 本研究で構成した実験系において、REMPI信号強度が入射光強度の約1.7乗に比例することを確認した。これより、本計測システムのレーザー強度では共鳴準位へ励起された分子のほぼ全てがイオン化されるため、REMPIスペクトルが基底準位の回転エネルギー分布を反映していることを示した。
- (2) REMPI信号強度が窒素の数密度にほぼ比例していることを確認した。また、本実験系において、温度計測が可能な数密度限界がほぼ 4.0×10^{12} molecules/cm³であることを確認した。なお、検出感度を高めるためには、入射光強度を増加させることや、検出器のゲインを増加させることのほかに、検出部を高真空化する必要があることを示した。
- (3) O枝またはP枝に属するスペクトル線を用いてREMPI信号の計測点における回転温度を求めた。その結果、貯気室内温度および圧力がそれぞれ294K、0.60Torrでノズル出口直径が0.5mmのとき、ノズル出口から下流5.0mmの点において、回転温度がそれぞれ246Kおよび248Kとなった。これより、O枝とP枝のどちらを用いた場合においても、ほぼ同じ回転温度の値が求められることを確認した。
- (4) ブランチの異なるスペクトル線を利用したボルツマンプロットを可能にするため、ヘンル・ロンドン因子の $M(P)$ と $M(O)$ の比を実験によって求め、 $M(P)/M(O) = 0.806$ を得た。これを利用して、O枝とP枝のスペクトル線強度を用いたボルツマンプロットを行い、回転温度247Kを得た。この回転温度と $M(P)/M(O) = 0.806$ の値を用いてREMPIスペクトルのシミュレーションを行った結果、実験スペクトルとよく一致した結果が得られた。これにより、複数のブランチに属するスペクトル線を用いたボルツマンプロットの手法の有効性を明らかにし、同時にスペクトルフィッティングによる温度計測法の可能性を示した。

最後に、本研究に関する今後の課題について述べる。

本研究で構成した実験系では、温度計測が可能な数密度限界がほぼ 4.0×10^{12} molecules/cm³であることを確認したが、この検出感度はCarletonら⁽²¹⁾の結果(約 10^9 molecules/cm³)よりも低く、またLIFなど他の分光学的手法に比べて高感度ともいえない。そのため、入射光強度を増加させることや検出部の真空度を上げるなど、実験系に改良を加えることによって検出感度を高めることが必要である。

また、本研究では超音速自由分子流の中心線上でノズル出口から下流5.0mmにおいて計測を行ったが、今後は様々な位置におけるREMPIスペクトルを測定して回転温度を求めることにより、超音速自由分子流における回転温度分布を明らかにするとともに回転温度の凍結の存在を

確認する。また本研究では温度非平衡の確認のために、等エントロピー流れの仮定に基づいて並進温度を求め、回転温度と比較したが、本来は飛行時間法などの手法により実験的に得られる気体分子の速度分布から並進温度を求める必要がある。REMPIにおける入射レーザーのパルスをチョッパーとして用いることにより、REMPIと飛行時間法を組み合わせた気体分子の速度分布および並進温度の計測が可能となる。また、測定対象場における REMPI 信号強度を、温度および数密度が既知の参照セル中に封入された窒素における REMPI 信号強度と比較することにより、REMPI を応用した数密度計測も可能となる。今後は、REMPI による気体分子の速度分布および数密度計測の可能性についても実験的に調査する予定である。

現在、本研究室において面-分子干渉実験を行うための実験系を構成中であるが、この面-分子干渉実験における反射分子の計測に REMPI を応用することにより、反射分子の固体表面とのエネルギー交換や速度・数密度分布などについて三次元的な解析を可能にする。これにより、従来二次元的にしか知られていなかった、気体分子と固体表面のエネルギー交換などの相互作用による影響が明らかとなり、真空材料の表面処理技術や航空宇宙分野における技術などの発展に大いに貢献することが期待される。

Appendix A 自由分子流における温度非平衡

温度は気体の熱運動の激しさを統計的に表す物理量である。ヘリウムやアルゴンなどの単原子分子気体では気体分子の並進運動によって温度が定義されるが、窒素などの2原子分子では、並進運動のほかに振動や回転の熱運動が存在し、それぞれの運動に関して温度が定義される。分子間衝突の頻度が十分に高い気体では温度に関して平衡状態となり、これらの熱運動に基づく温度(並進温度, 振動温度, 回転温度)はすべて等しくなるが、本研究で測定対象としている超音速自由分子流のような分子間衝突の頻度が非常に低い気体においては、並進, 振動, 回転温度間の平衡が崩れ、これらの温度に差異を生じる現象が起こる。

本章では、並進, 振動, 回転温度に関して概説し、超音速自由分子流において生ずる温度非平衡について述べる。

A.1 温度非平衡

A.1.1 並進, 振動, 回転温度

平衡状態にある静止した気体において、個々の分子は静止してはおらず、無作為な任意の速度で移動している。これを気体分子の熱運動(並進運動)という。この並進運動の激しさを表す指標となる物理量が並進温度である。

平衡状態において、熱運動速さ C に関する分布関数 $f(C)$ はマクスウェル-ボルツマン分布則によって次式で与えられる^{(1),(100)}。

$$f(C) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T_{tr}} \right)^{3/2} C^2 \exp \left(-\frac{mC^2}{2kT_{tr}} \right) \quad (\text{A.1})$$

ここで m は分子の質量, k はボルツマン定数, T_{tr} は並進温度である。

多原子分子では、気体分子の熱運動には並進運動のほかに原子間の振動や回転運動が存在し、それぞれの熱運動エネルギーを振動エネルギーおよび回転エネルギーと呼ぶ。これらのエネルギーは量子化されており、2原子分子では、それぞれ振動量子数 v および回転量子数 J で示される。また、これらのエネルギー分布を示す量はそれぞれ振動温度, 回転温度と呼ばれる。

第3章の3.1.2項で述べたように、平衡状態では、振動、回転モードに関してもマクスウェル-ボルツマン分布則が成立し、振動温度 T_{vib} 、回転温度 T_{rot} における振動準位 v の分子数 N_v および回転準位 J の分子数 N_J は次式で与えられる⁽²⁾。

$$N_v = N_0 \frac{\exp(-E_{vib}(v)/kT_{vib})}{\sum_v \exp(-E_{vib}(v)/kT_{vib})} \quad (\text{A.2})$$

$$N_J = N_0 \frac{(2J+1) \exp(-E_{rot}(J)/kT_{rot})}{\sum_J (2J+1) \exp(-E_{rot}(J)/kT_{rot})} \quad (\text{A.3})$$

なお、 N_0 は総分子数である。式 (A.2) および (A.3) の分母は分子分配関数と呼ばれる⁽¹⁾。

A.1.2 温度の緩和・凍結

オリフィスやノズルを介して気体を真空中に噴出させると、気体は膨張して超音速流れを形成する。このとき、気体分子の並進エネルギーが巨視的な流れの運動エネルギーに変換されるため、気体の並進温度は急速に降下する。その後、分子同士の衝突により振動および回転温度に摂動を生じ、その結果、モード間においてエネルギー変換が起こるため各モードの温度が等しくなる。この過程を平衡状態への緩和という⁽¹⁰¹⁾。しかし、超音速自由分子流の条件下では、分子間の衝突頻度が小さいため緩和が起こりにくくなり、並進、振動、回転温度が異なる状態が発生する。これが温度非平衡状態である。分子間衝突の頻度が非常に小さくなると、緩和がほとんど起こらなくなり、流れに沿った振動および回転温度の降下が起こらなくなる。この現象が温度の凍結 (freezing) である。

分子の振動および回転モードの緩和に必要な衝突数をそれぞれ振動衝突数、回転衝突数と呼ぶ (定義は次節で述べる)。振動衝突数は非常に大きい (酸素分子で 10^4 のオーダー⁽⁹⁷⁾) ので、超音速噴流において振動緩和はほとんど起こらず、一般的に振動温度は貯気室内 (よどみ点) 温度に近い値で凍結する。回転モードは数回の衝突で緩和されるため、ノズル出口付近では回転温度は緩和されるが、ノズルからの距離が遠い位置において、分子数密度が減少し分子間の衝突数が非常に少なくなると、振動温度と同様に回転温度の凍結も起こる。

A.2 回転緩和モデル

A.2.1 回転緩和の導出式

分子の回転緩和に要する時間を回転緩和時間 τ_r と言い、次式で定義される⁽⁹⁷⁾。

$$\frac{DT_{rot}}{Dt} = \frac{T_{tr} - T_{rot}}{\tau_r} \quad (\text{A.4})$$

D/Dt は実質微分 (substantial derivative) であり, ノズル出口からの距離 x および流速 u を用いて, $D/Dt = \partial/\partial t + u(\partial/\partial x)$ と表される.

回転緩和時間中に起こる衝突の数が回転衝突数 Z_r であり,

$$Z_r \equiv \tau_r \frac{\bar{C}}{\lambda} \quad (\text{A.5})$$

で定義される. ただし, \bar{C} は平均速さ, λ は平均自由行程であり, それぞれ

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8kT_{tr}}{\pi m}} \quad (\text{A.6})$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d_m^2} \quad (\text{A.7})$$

で求められる (n は分子数密度, d_m は分子直径) ので, 回転衝突数 Z_r は次式となる.

$$Z_r = \tau_r \cdot 4nd_m^2 \sqrt{\frac{\pi kT_{tr}}{m}} \quad (\text{A.8})$$

式 (A.4) に式 (A.8) を代入し, さらに定常流れにおいて $\partial T_{rot}/\partial t = 0$ であることを考慮すると,

$$u \frac{dT_{rot}}{dx} = (T_{tr} - T_{rot}) \cdot \frac{4nd_m^2}{Z_r} \sqrt{\frac{\pi kT_{tr}}{m}} \quad (\text{A.9})$$

となる. 等エントロピー過程における並進温度および数密度とマッハ数 M_a の関係は

$$\frac{T_{tr}}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_a^2\right)^{-1} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{n}{n_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_a^2\right)^{-1/(\gamma - 1)} \quad (\text{A.11})$$

で表されるので⁽²⁵⁾ (T_0 : 貯気室内温度, n_0 : 貯気室内数密度, γ : 比熱比),

$$\frac{d(T_{rot}/T_0)}{d(x/D)} = \frac{-4D d_m^2 n_0 \sqrt{\pi/\gamma} \left[(T_{rot}/T_0) \left\{1 + (\gamma - 1)M_a^2/2\right\} - 1 \right]}{Z_r M_a \left\{1 + (\gamma - 1)M_a^2/2\right\}^{\gamma/(\gamma - 1)}} \quad (\text{A.12})$$

となる⁽⁹⁷⁾. なお, D はノズル出口直径である.

また, 振動緩和についても, 回転衝突数 Z_r の代わりに振動衝突数 Z_v を用いて式 (A.12) を解くことにより振動温度分布を計算することができる.

A.2.2 回転衝突数

前節において, 回転緩和の起こりやすさは回転衝突数 Z_r で表されることを示したが, 一般的に Z_r は並進温度などへの依存性を示すと考えられる. しかし, 考慮する温度域が狭く回転衝突

数の変化が小さい場合や、回転緩和の影響を定性的に見積もる場合で厳密な解析が不要なときは、 Z_r を一定とみなした近似的な解析を行うことも可能である。

これまでに特定の温度条件における回転衝突数の値が数多くの研究グループにより実験的に調査されている。例として、Miller および Andres の解析によると、貯気室内温度 300K における回転衝突数は $Z_r \sim 4.2$ となった⁽⁹⁸⁾。その他の研究グループからも、様々な実験条件において解析を行った回転衝突数の値が報告されているが、これらの値には互いに大きな差異が見られる⁽¹⁰²⁾。

詳細な解析のためには、回転衝突数の温度依存性を考慮した解析が必要である。以下では、回転衝突数の温度依存性を記述するモデルとして、Parker⁽¹⁰³⁾ による力学的なモデルおよび Lebed' ra⁽¹⁰⁴⁾ による回転準位間の遷移確率を考慮したモデルについて概説する。

Parker のモデル

Parker のモデル⁽¹⁰³⁾ では、分子を剛体とみなし、古典力学的に剛体の回転運動を考えて回転エネルギーを取り扱う。

本モデルにおいて、衝突する分子は同一の面で回転していると仮定する。斥力の中心は1つの分子に2つ存在し、これらは分子の中心軸上にある(原子核の位置にあるとは限らない)。また、衝突する分子間の斥力の大きさは、斥力の中心間の距離 r に関して、 $e^{-\alpha r}$ に比例する。引力の中心は1つ存在し、分子の重心位置に存在する。分子間の引力の大きさは、分子の重心の距離 R に関して、 $e^{-\alpha R/2}$ に比例する。なお、 α は引力および斥力の空間変化割合を表す比例定数である。

$$Z_r = \frac{Z_r^\infty}{\left[1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{T^*}{T_{tr}} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi \right) \left(\frac{T^*}{T_{tr}} \right) \right]} \quad (\text{A.13})$$

ただし、

$$Z_r^\infty = \frac{1}{16} (\alpha d / \epsilon)^2 \quad (\text{A.14})$$

である。 ϵ は摂動パラメータであり、以下の式で表される。

$$\epsilon = \frac{2I_2(\alpha d^*/2)}{I_0(\alpha d^*/2)} \quad (\text{A.15})$$

I_0 および I_2 は修正された0次および2次のベッセル関数(modified Bessel function)⁽¹⁰⁵⁾であり、 d^* は1つの分子がもつ2つの斥力中心間の距離(分子に固有)である。

Lebed' and Riabov のモデル

Parker のモデルでは、分子運動を古典力学的に取り扱っているため、実際の回転準位が量子化されている点を考慮していない。特に、回転温度が低くなると、気体分子の回転エネルギー分布が回転量子数 J の小さい準位に集中し、回転エネルギーを連続とみなした古典的取り扱いに破綻を生じるため、実際の回転緩和現象とのずれが大きくなる。

そこで、125K 以下の温度域において量子効果を考慮したモデルが Lebed' および Riabov により考案された⁽¹⁰⁴⁾。このモデルでは、衝突により回転エネルギーが失われる際に回転準位 J の分子が $J-2$ に遷移することに注目し ($J \rightarrow J-1$ の遷移は禁制⁽²⁾)、 $J \rightarrow J-2$ の遷移確率を利用して回転衝突時間を求める。

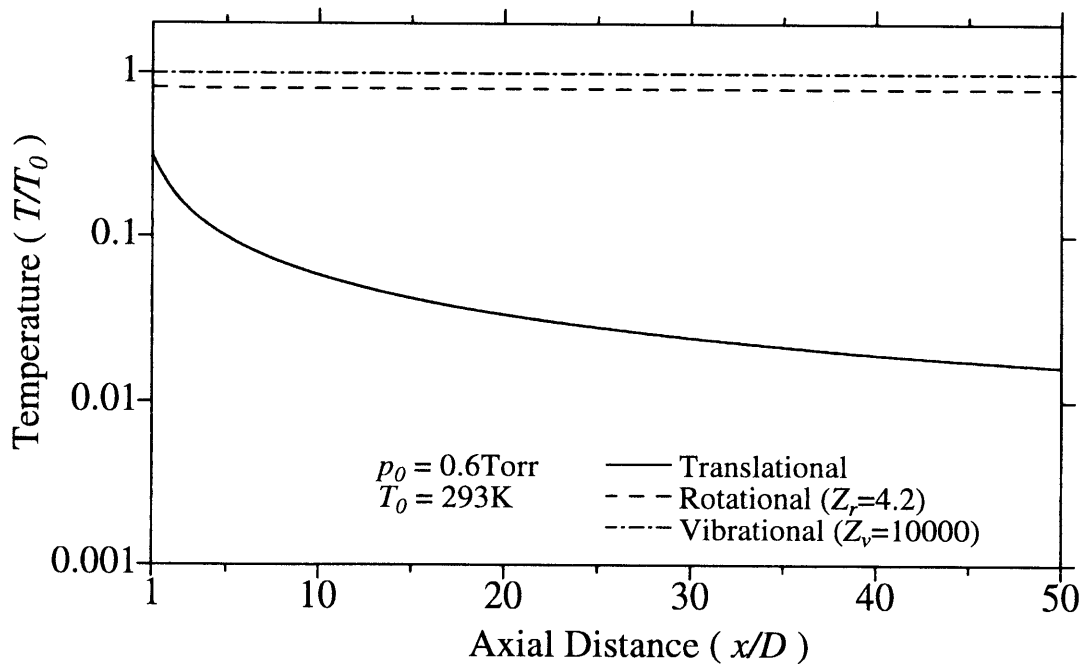
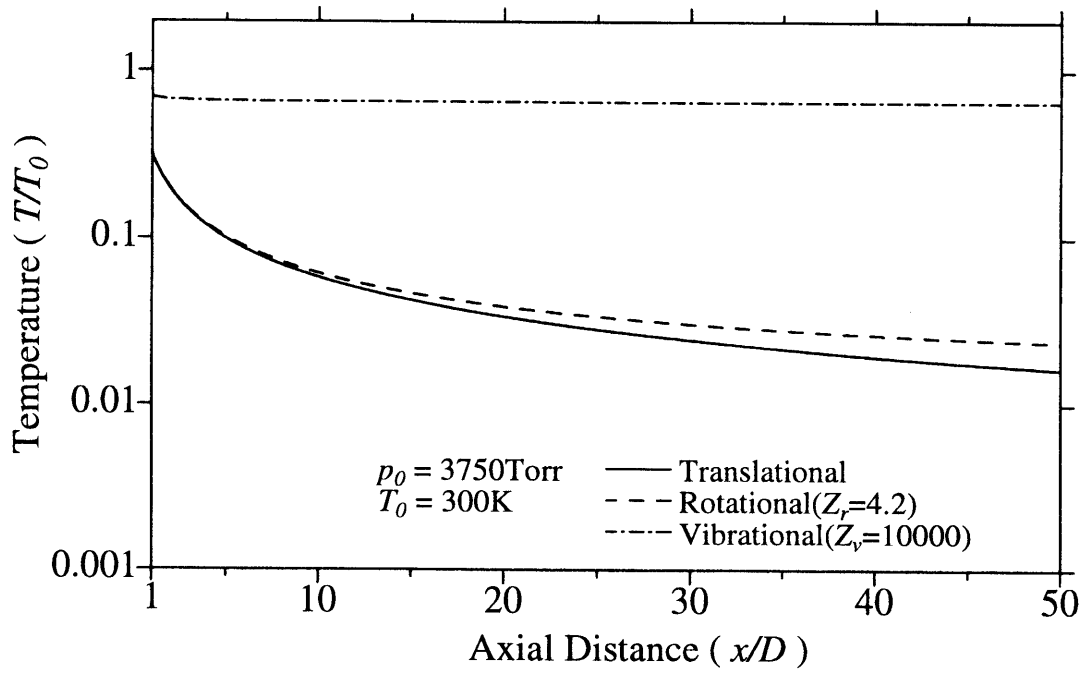
$$p\tau_r = \frac{kT_{tr}}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi\mu}{8kT_{tr}}} \frac{1}{\langle P_{J,J-2} \rangle} \quad (\text{A.16})$$

ここで、 σ は気体分子の衝突断面積、 μ は衝突する2つの分子の換算質量、 $\langle P_{J,J-2} \rangle$ は $J \rightarrow J-2$ の遷移確率である。

A.3 回転緩和のシミュレーション

本研究では、REMPI スペクトル解析により求められた回転温度の妥当性を検証するため、式 (A.12) を解くことにより、超音速自由分子流の中心線上における回転温度分布を求めた。なお、回転衝突数 Z_r は一定と仮定し、Miller ら⁽⁹⁸⁾ により報告されている値 ($Z_r = 4.2$) を用いた。超音速領域における自由噴流の中心線上のマッハ数の計算には、Ashkenas および Sherman によって提唱された経験式 (式 (3.14)) を用いた。遷音速領域では、Sherman によって行われた2原子分子のマッハ数計測の実験結果⁽⁹⁰⁾ を8次の多項式近似により数式化して用いた。窒素の分子直径は、剛体球モデルを仮定して窒素の粘性係数より求められた値 $d_m = 3.756 \times 10^{-10} \text{m}$ を用いた⁽¹⁰⁶⁾。また、式 (A.12) の微分方程式の解析には4次の Runge-Kutta 法による数値解析法を利用した。

図 A.1 は異なる2種類の貯気室内圧力条件におけるシミュレーションにより得られた回転温度分布である。横軸はノズル出口からの距離 x をノズル出口直径 D で無次元化したもの、縦軸は貯気室内温度 T_0 で無次元化した温度である。なお、式 (A.10) で求められる並進温度や、振動衝突数 $Z_v = 10^4$ を用いて計算した振動温度分布も併せて示す。(a) は、ドイツ航空宇宙研究所 (DLR) において Nazari⁽⁸⁷⁾ によって行われたスペクトル測定実験における条件、すなわち貯気室内圧力 $p_0 = 3750 \text{Torr}$ 、温度 $T_0 = 300 \text{K}$ 、ノズル径 $D = 0.582 \text{mm}$ を用いて行ったシミュレーション結果である。(b) は、本研究で行った REMPI スペクトル測定の実験条件に合わせ、 $p_0 = 0.6 \text{Torr}$ 、 $T_0 = 293 \text{K}$ 、 $D = 0.50 \text{mm}$ としてシミュレーションを行った結果である。



(b) at low stagnation pressure ($p_0 = 0.6 \text{ Torr}$)

Fig. A.1 超音速自由分子流の中心線上における窒素の回転温度分布

(a)では、貯気室における数密度が高く、噴流中における分子間衝突の頻度が十分に高いので、回転温度は並進温度にほぼ近い値で追従する。しかし、ノズル出口から離れるほど分子間衝突が少なくなるため、回転緩和が不十分になり、並進温度と回転温度の間にずれが生じる。一方、振動温度の緩和には数多くの(約 10^4 個のオーダー)分子間衝突が必要なため、超音速噴流中において振動緩和は起こらず、振動温度はノズル出口付近で凍結することが分かる。

(b)では貯気室内圧力が低く、噴流における数密度が小さくなり、分子間衝突頻度が低くなるため、ノズル出口付近において回転温度の凍結が起こる。なお、本研究において REMPI スペクトル測定を行った位置 $x/D = 10$ における回転温度は $T_{rot} = 235\text{K}$ と求まり、REMPI スペクトルのボルツマンプロットにより求められた値 $T_{rot} = 247\text{K}$ (第5章参照)に近い値を示す。これより、本実験で対象とした自由分子流における回転温度の凍結が実験および理論解析の両方によって確認された。

参考文献

- (1) W. G. Vincenti and C. H. Kruger, Jr, *Introduction to Physical Gas Dynamics*, John Wiley and Sons (1965).
- (2) G. Herzberg, *SPECTRA of DIATOMIC MOLECULES*, Van Nostrand Reinhold, New York (1950).
- (3) C. Dankert, R. Cattolica, and W. Sellers, *Local measurement of temperatures and concentrations: A review for hypersonic flows*, *New Trends in Instrumentation for Hypersonic Research*, pp. 563–581 (1994).
- (4) E. P. Muntz, *Static Temperature Measurements in a Flowing Gas*, *Phys. Fluids*, **5**, 1, pp. 80–90 (1962).
- (5) 新美智秀, 藤本哲夫, 近藤邦和, 清水紀宏, LIF法による可視化画像を用いた希薄気体流の温度計測法の開発(波長の異なる二つのレーザー光を用いた温度計測), 日本機械学会論文集 B 編, **56**, 529, pp. 2608–2615 (1990).
- (6) 新美智秀, 藤本哲夫, 原豊, 井嶋健一, LIF法による対向する超音速自由噴流の構造解析, 日本機械学会論文集 B 編, **57**, 539, pp. 2233–2238 (1991).
- (7) Tomohide Niimi, Tetsuo Fujimoto, and Toshihiko Ishida, *Selection of absorption lines for I₂-planar laser-induced fluorescence measurement of temperature in a compressible flow*, *Appl. Opt.*, **34**, 27, pp. 6275–6281 (1995).
- (8) 石田敏彦, 新美智秀, 藤本哲夫, 中山浩, O₂-LIPFによる超音速流れの可視化, 日本機械学会論文集 B 編, **60**, 577, pp. 3051–3057 (1994).
- (9) 石田敏彦, 中山浩, 海野敦, 新美智秀, O₂-LIPFによる超音速流れの可視化(第2報, 検出系の改善と検出光の解析), 日本機械学会論文集 B 編, **62**, 594, pp. 628–636 (1994).
- (10) Toshihiko ISHIDA, Tomohide NIIMI, Tetsuo FUJIMOTO, and Hiroshi NAKAYAMA, *Visualization of Supersonic Flow Using O₂-LIPF*, *JSME International Journal, Series B*, **39**, 3, pp. 533–539 (1996).

- (11) 石田敏彦, レーザー誘起蛍光による気体流の可視化と温度計測に関する研究, 名古屋大学大学院工学研究科博士論文 (1997).
- (12) 中山浩, 石田敏彦, 海野敦, 児玉康司, 新美智秀, O₂-LIPF を用いた高温空気流の温度計測法に関する研究 (広帯域レーザーを利用した温度計測), 日本機械学会論文集 B 編, **63**, 610, pp. 2029–2035 (1997).
- (13) 中山浩, 石田敏彦, 児玉康司, 新美智秀, O₂-LIPF を用いた二次元温度計測法に関する研究 (広帯域レーザーを利用した温度計測), 日本機械学会論文集 B 編, **64**, 618, pp. 436–441 (1998).
- (14) Hiroshi NAKAYAMA, Toshihiko ISHIDA, Yasushi KODAMA, and Tomohide NIIMI, *A Study of a Method for Temperature Measurement of High Temperature Air Flows by O₂-LIPF*, JSME Interantional Journal, Series B, **41**, 2, pp. 295–301 (1998).
- (15) 中山浩, 酸素のレーザー誘起前期解離蛍光法による空気流の温度計測に関する研究, 名古屋大学大学院工学研究科博士論文 (1998).
- (16) 藤本哲夫, 新美智秀, 原豊, 福田裕一, 大羽浩幸, CARS による温度・数密度計測 (プラズマジェットへの応用), 日本機械学会論文集 B 編, **58**, 549, pp. 1459–1466 (1992).
- (17) Y. Hara, T. Fujimoto, T. Niimi, Y. Fukuda, and H. Oba, *Measurement of temperature and number density by CARS: Application to plasma jets*, *Rarefied Gas Dynamics: Space Science and Engineering*, vol. 160, pp. 360–370, Vancouver (1992), 18th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, AIAA.
- (18) 原豊, 藤本哲夫, 新美智秀, 大羽浩幸, 伊藤智, 純回転 CARS による温度計測に関する研究 (希薄気体流への応用), 日本機械学会論文集 B 編, **60**, 571, pp. 1035–1040 (1994).
- (19) 原豊, CARS による温度・数密度計測に関する研究, 名古屋大学大学院工学研究科博士論文 (1992).
- (20) G. F. Weston 著, 石川和雄訳, 超高真空技術の実際, 共立出版 (1991).
- (21) Karen L. Carleton, Karl H. Welge, and Stephen R. Leone, *Detection of nitrogen rotational distributions by resonant 2+2 multiphoton ionization through the $a^1\Pi_g$ state*, Chem. Phys. Lett., **115**, 6, pp. 492–495 (1985).
- (22) Keith R. Lykke and Bruce D. Kay, *Two-photon spectroscopy of N₂: Multiphoton ionization, laser-induced fluorescence, and direct absorption via the $a''^1\Sigma_g^+$ state*, J. Chem. Phys., **95**, 4, pp. 2252–2258 (1991).

- (23) G. Dettleff, *Plume Flow and Plume Impingement in Space Technology*, Progress in Aerospace Sciences, **28**, pp. 1–71 (1991).
- (24) K. J. Touryan and R. M. Drake, Jr, *Flow Investigations in Delaval Supersonic Nozzles at Very Low Pressures*, *RAREFIED GAS DYNAMICS*, vol. 2, pp. 402–434. 3rd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1963).
- (25) 松尾一泰, 圧縮性流体力学, 理工学社 (1994).
- (26) C. Dankert and G. Koppenwallner, *Exploratory Plume Deformation Tests*, 222-84 A14, DLR-IB (1984).
- (27) C. Dankert and G. Koppenwallner, *Influence of Penetration Knudsen Number on Interaction of Two Rarefied Free Jets*, 222-84 A23, DLR-IB (1984).
- (28) P. C. Hughes and J. H. de Leeuw, *Theory for the Free Molecular Impact Probe at an Angle of Attack*, *RAREFIED GAS DYNAMICS*, vol. 1, pp. 653–676. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1965).
- (29) Yoshimasa Furuya, Tetsuo Fujimoto, and Tsutomu Hayashi, *Experiments on Scattering of Molecular Beams on Polycrystalline Platinum Surfaces*, Japanese Journal of Applied Physics, **15**, 12, pp. 2413–2420 (1976).
- (30) T. Fujimoto, Y. Furuya, T. Hayashi, and H. Takigawa, *SCATTERING OF MOLECULAR BEAMS ON THE POLYCRYSTALLINE NICKEL SURFACE*, *Rarefied Gas Dynamics: Progress in Astronautical and Aeronautics*, vol. 51, pp. 565–574. 18th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, AIAA (1977).
- (31) 藤本哲夫, 加藤征三, 正嶋宏祐, 分子線によるセラミックス表面のエネルギー交換に関する研究, 日本機械学会論文集 (B 編), **51**, 461, pp. 365–369 (1985).
- (32) 近藤邦和, 藤本哲夫, 新美智秀, 正嶋宏祐, 分子線による真空材料の評価 (第 1 報, 気体分子とステンレス表面の評価), 日本機械学会論文集 (B 編), **59**, 560, pp. 1057–1062 (1993).
- (33) 近藤邦和, 分子線による表面評価, 名古屋大学大学院工学研究科博士論文 (1994).
- (34) 近藤邦和, 藤本哲夫, 新美智秀, 正嶋宏祐, 分子線による真空材料の評価 (第 2 報, 銀イオンプレーティングによる表面改質), 日本機械学会論文集 (B 編), **59**, 562, pp. 1946–1952 (1993).

- (35) T. Fujimoto, T. Niimi, K. Shobatake, and K. Kondo, *A scattering experiment of molecular beams for estimation of the adsorption probability*, *Vacuum*, **44**, 5–7, pp. 429–431 (1993).
- (36) K. Shobatake, K. Ito, H. Yoshikawa, T. Ogi, H. Ariga, and H. Ohashi, *Dynamics and Energy Transfer in Scattering of Xe, O₂ and Cl₂ from Graphite Surface*, *Elementary Processes in Excitations and Reactions on Solid Surfaces*, pp. 112–122. 18th Taniguchi Symposium, Springer-Verlag (1996).
- (37) Robert J. Cattolica, *Modern Developments in Electron-Beam Fluorescence, Rarefied Gas Dynamics*, pp. 1581–1592. 17th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, VCH (1991).
- (38) 鈴木久雄, 森英男, 倉沢陽一, 原豊, 新美智秀, 縮退四光波混合の気体流計測への応用 (信号スペクトルのポンプ光強度, 圧力, 温度への依存性), *日本機械学会論文集 B 編*, **64**, 617, pp. 120–127 (1998).
- (39) 鈴木久雄, 森英男, 倉沢陽一, 原豊, 新美智秀, 縮退四光波混合の気体流計測への応用 (DFWM スペクトルのフィッティング), *日本機械学会論文集 B 編*, **64**, 618, pp. 428–435 (1998).
- (40) Hisao SUZUKI, Hideo MORI, Yoichi KURASAWA, Yutaka HARA, and Tomohide NIIMI, *Application of DFWM to Temperature Measurement of Gaseous Flows (Dependencies of DFWM Spectrum on Pump Intensity, Pressure, and Temperature)*, *JSME International Journal, Series B*, **42**, 1, pp. 111–118 (1999).
- (41) 鈴木久雄, 縮退四光波混合の気体流計測への応用に関する研究, 名古屋大学大学院工学研究科博士論文 (1998).
- (42) L. Goodman and J. Philis, *Applied laser spectroscopy: Techniques, instrumentation, and applications*, chap. 8, pp. 319–364, VCH pub. (1992).
- (43) W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Two-Photon Excitation in CaF₂:Eu²⁺*, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 6, pp. 229–231 (1961).
- (44) S. V. Filseth, R. Wallenstein, and H. Zacharias, *TWO PHOTON EXCITATION OF CO (A ¹Π) AND N₂ (a ¹Π_g)*, *Opt. Commun.*, **23**, 2, pp. 231–235 (1977).
- (45) R. G. Bray and R. M. Hochstrasser, *Two-Photon absorption by rotating diatomic molecules*, *Molecular Physics*, **31**, 4, pp. 1199–1211 (1976).
- (46) Kuo mei Chen and Edward S. Yeung, *Rovibronic two-photon transitions of symmetric top molecules*, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1, pp. 43–52 (1978).

- (47) J. B. Halpern, H. Zacharias, and R. Wallenstein, *Rotational Line Strengths in Two- and Three-Photon Transitions in Diatomic Molecules*, J. Mol. Spectrosc., **79**, pp. 1–30 (1980).
- (48) Gena Petty, C. Tai, and F. W. Dalby, *Nonlinear Resonant Photoionization in Molecular Iodine*, Phys. Rev. Lett., **34**, 19, pp. 1207–1209 (1975).
- (49) Philip M. Johnson, *Multiphoton ionization spectroscopy: A new state of benzene*, J. Chem. Phys., **62**, 11, pp. 4562–4563 (1975).
- (50) Philip M. Johnson, *The multiphoton ionization spectrum of benzene*, J. Chem. Phys., **64**, 10, pp. 4143–4148 (1976).
- (51) L. M. Hitchcock, G. S. Kim, E. W. Roche, and G. P. Reck, *Simulated Raman Pumping to $H_2(v''=1, J''=1)$ and Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization from it Using a Single Laser*, Applied Physics B, **52**, pp. 27–31 (1991).
- (52) Klaus-Dieter Rinnen, Mark A. Buntine, Dahv A. V. Kliner, and Richard N. Zare, *Quantitative determination of H_2 , HD, and D_2 internal-state distributions by (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization*, J. Chem. Phys., **95**, 1, pp. 214–225 (1991).
- (53) N. Sen, K. Rai Dastidar, and T. K. Rai Dastidar, *Effect of laser intensity on (3+1)-photon resonant enhanced multiphoton ionization of a H_2 molecule via the $B'^1\Sigma_u$ state*, Phys. Rev. A, **40**, 2, pp. 735–741 (1989).
- (54) Sarah W. Allendorf and Abraham Szöke, *High-intensity multiphoton ionization of H_2* , Phys. Rev. A, **44**, 1, pp. 518–534 (1991).
- (55) W. Meier, H. Rottke, H. Zacharias, and K. H. Welge, *Rotational state selective photoionization of the H_2 molecule from $B^1\Sigma_u^+(v' = 0, 3)$ states*, J. Chem. Phys., **83**, 9, pp. 4360–4363 (1985).
- (56) E. E. Marinero, C. T. Rettner, and R. N. Zare, *Quantum-State-Specific Detection of Molecular Hydrogen by Three-Photon Ionization*, Phys. Rev. Lett., **48**, 19, pp. 1323–1326 (1982).
- (57) G. Požgainer, L. Windholz, and A. Winkler, *Rovibrational state-specific detection of desorbing hydrogen molecules using multiphoton ionization (REMPI)*, Meas. Sci. Technol., **5**, pp. 947–953 (1994).
- (58) G. Požgainer, K. D. Rendulic, and A. Winkler, *Laser spectroscopy on hydrogen desorbing from nickel*, Surf. Sci., **307–309**, pp. 344–349 (1994).

- (59) Lynne M. Hitchcock, Gene P. Reck, Erhard W. Rothe, and C. C. Tung, *Diagnostics in H₂ discharges using a tunable 193nm excimer laser*, *SPIE*, vol. 1061, pp. 621–627 (1989).
- (60) Daniel C. Robie, L. E. Jusinski, and William K. Bischel, *Laser-based detection of highly excited H₂ for plasma diagnostics*, *SPIE*, vol. 1061, pp. 617–620 (1989).
- (61) P. Cremaschi, P. M. Johnson, and J. L. Whitten, *Multiphoton ionization spectroscopy: A theoretical analysis of the NO spectrum*, *J. Chem. Phys.*, **69**, 10, pp. 4341–4348 (1978).
- (62) Aa. S. Sudbø and M. M. T. Loy, *Measurement of absolute state-to-state rate constants for collision-induced transitions between spin-orbit and rotational states of NO(X²Π, v = 2)*, *J. Chem. Phys.*, **76**, 7, pp. 3646–3654 (1982).
- (63) H. Zacharias, M. M. T. Loy, P. A. Roland, and A. S. Sudbo, *Rotational and electronic relaxation in pulsed supersonic beams of NO seeded in He and Ar*, *J. Chem. Phys.*, **81**, 7, pp. 3148–3157 (1984).
- (64) J. S. Hayden and G. J. Diebold, *Multiphoton ionization detection of NO scattered from solid surfaces*, *J. Chem. Phys.*, **77**, 9, pp. 4767–4773 (1982).
- (65) Th. Seelemann, P. Andresen, J. Schleipen, B. Beyer, and J. J. Termeulen, *State-to-state collisional excitation of NH₃ by He and H₂ studied in a laser crossed molecular beam experiment*, *Chem. Phys.*, **126**, pp. 27–45 (1988).
- (66) Bruce D. Kay and T. D. Raymond, *Rotationally inelastic gas-surface scattering: NH₃ from NH₃-saturated W(100)*, *J. Chem. Phys.*, **85**, 7, pp. 4140–4147 (1986).
- (67) Marcus J. J. Vrakking, Yuan T. Lee, Richard D. Gilbert, and Mark S. Child, *Resonance-enhanced one- and two-photon ionization of water molecule: Preliminary analysis by multichannel quantum defect theory*, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3, pp. 1902–1915 (1993).
- (68) Akyhiro Iwata, Nobuaki Nakashima, Yasukazu Izawa, and Chiyoe Yamanaka, *One-Photon Ionization of Liquid Water upon 193nm Laser Irradiation*, *Chem. Lett.*, pp. 1939–1940 (1993).
- (69) Robert A. Crowell and David M. Bartels, *Multiphoton Ionization of Liquid Water with 3.0–5.0eV Photons*, *J. Phys. Chem.*, **100**, pp. 17940–17949 (1996).
- (70) R. L. Pastel and R. C. Sausa, *Detection of NO and NO₂ by (2+2) resonance-enhanced multiphoton ionization and photoacoustic spectroscopy near 454nm*, *Appl. Opt.*, **35**, 21, pp. 4046–4052 (1996).

- (71) Eric A. Rohlfing and Celeste McMichael Rohlfing, *Resonant Two-Photon Ionization Spectroscopy of Jet-Cooled p-Dichlorobenzene*, *J. Phys. Chem.*, **93**, pp. 94–101 (1989).
- (72) Junichi Matsumoto, Cheng-Huang Lin, and Totaro Imasaka, *Enhancement of the Molecular Ion Peak from Halogenated Benzenes and Phenols Using Femtosecond Laser Pulses in Conjunction with Supersonic Beam/Multiphoton Ionization Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.*, **69**, 22, pp. 4524–4529 (1997).
- (73) David S. Zakheim and Philip M. Johnson, *RATE EQUATION MODELLING OF MOLECULAR MULTIPHOTON IONIZATION DYNAMICS*, *Chem. Phys.*, **46**, pp. 263–272 (1980).
- (74) Philip R. Johnson and Charles E. Otis, *Molecular Multiphoton Spectroscopy with Ionization Detection*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, pp. 139–157 (1981).
- (75) Alfredo E. Bruno, Ulrich Schubert, Hans J. Neusser, and Edward W. Schlag, *RESONANTLY ENHANCED 2+2 MULTIPHOTON IONIZATION SPECTRA OF N₂ VIA THE $\tilde{A}^1\Pi_g$ STATE: A LINE INTENSITY STUDY*, *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 1,2, pp. 31–36 (1986).
- (76) T. Trickl, D. Proch, and K. L. Kompa, *Resonance-Enhanced 2+2 Photon Ionization of Nitrogen: The Lyman-Birge-Hopfield Band System*, *J. Mol. Spectrosc.*, **162**, pp. 184–229 (1993).
- (77) Greg O. Sitz, Andrew C. Kummel, and Richard N. Zare, *Population and alignment of N₂ scattered from Ag(111)*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 4, pp. 513–517 (1987).
- (78) Greg O. Sitz, Andrew C. Kummel, and Richard N. Zare, *Direct inelastic scattering of N₂ from Ag(111). I. Rotational populations and alignment*, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4, pp. 2558–2571 (1988).
- (79) Greg O. Sitz, Andrew C. Kummel, and Richard N. Zare, *Direct inelastic scattering of N₂ from Ag(111). II. Orientation*, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4, pp. 2572–2582 (1988).
- (80) S. T. Pratt, P. M. Dehmer, and J. L. Dehmer, *State selection by resonant multiphoton ionization: N₂⁺ A²Π_u, v⁺*, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4, pp. 1706–1708 (1984).
- (81) S. T. Pratt, P. M. Dehmer, and J. L. Dehmer, *Photoelectron studies of resonant multiphoton ionization of molecular nitrogen*, *J. Chem. Phys.*, **81**, 8, pp. 3444–3451 (1984).
- (82) Takayuki Ebata, Asuka Fujii, and Mitsuo Ito, *Two-Color Double Resonant Multiphoton Ionization of N₂ and the LIF Detection of N₂⁺ Ion Produced by Multiphoton Ionization*, *J. Phys. Chem.*, **91**, pp. 3125–3128 (1987).

- (83) J. A. Guthrie, X. X. Wang, and Leon J. Radziemski, *Resonance-enhanced multiphoton ionization of N_2 at 193 and 248 nm detected by N_2^+ fluorescence*, Chem. Phys. Lett., **170**, 1, pp. 117–120 (1990).
- (84) Christian Parigger, D. H. Plemmons, J. O. Hornkohl, and J. W. L. Lewis, *Temperature measurements from first-negative N_2^+ spectra produced by laser-induced multiphoton ionization and optical breakdown of nitrogen*, Appl. Opt., **34**, 18, pp. 3331–3335 (1995).
- (85) T. Niimi, C. Dankert, and B. K. Nazari, *Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization for Analyses of Rarefied Gas Flows*, 223-96 A42, DLR-IB (1996).
- (86) William Benesch, Joseph T. Vanderslice, S. G. Tilford, and P. G. Wilkinson, *Franck-Condon factors for observed transitions in N_2 above 6eV*, Astrophys. J., **143**, 1, pp. 236–252 (1966).
- (87) Behzad Kangarloo Nazari, *Untersuchung von Abgasstrahlen aus Kleintriebwerken mit der Lasermesstechnik REMPI*, 1999–27, DLR-Forschungsbericht (1999).
- (88) Alan C. Eckbreth, *LASER DIAGNOSTICS for COMBUSTION TEMPERATURE AND SPECIES*, ABACUS (1988).
- (89) Wolfgang Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer, 2 edn. (1996).
- (90) Harry Ashkenas and Frederick S. Sherman, *The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels*, RAREFIED GAS DYNAMICS, vol. 2, pp. 84–105. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1966).
- (91) Charles Young, *CALCULATIONS OF THE ABSORPTION COEFFICIENT FOR LINES WITH COMBINED DOPPLER AND LORENTZ BROADENING*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., **5**, pp. 549–552 (1965).
- (92) B. H. Armstrong, *SPECTRUM LINE PROFILES: THE VOIGT FUNCTION*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., **7**, pp. 61–88 (1967).
- (93) J. Humlíček, *AN EFFICIENT METHOD FOR EVALUATION OF THE COMPLEX PROBABILITY FUNCTION: THE VOIGT FUNCTION AND ITS DERIVATIVES*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., **21**, pp. 309–313 (1979).
- (94) H. Mori, T. Ishida, S. Hayashi, and T. Niimi, *Fundamental Study of REMPI as a Measurement Technique for Rarefied Gas Flow*, RAREFIED GAS DYNAMICS, vol. 1, pp. 575–582. 21st International Symposium on Rarefied Gas Dynamics (1999).

- (95) 森英男, 石田敏彦, 林繁幸, 青木義典, 新美智秀, REMPIによる超希薄気体流計測に関する研究 (REMPI スペクトルのシミュレーションとその基本特性), 日本機械学会論文集 (B 編), **65**, 637, pp. 3035–3041 (1999).
- (96) 森英男, 石田敏彦, 青木義典, 新美智秀, REMPIによる超希薄気体流計測に関する研究 (超音速自由分子流における REMPI スペクトルの解析), 日本機械学会論文集 (B 編) (掲載予定).
- (97) Robert J. Gallagher and John B. Fenn, *Relaxation rates from time of flight analysis of molecular beams*, J. Chem. Phys., **60**, 9, pp. 3487–3491 (1974).
- (98) David R. Miller and R. P. Andres, *Rotational Relaxation of Molecular Nitrogen*, J. Chem. Phys., **46**, 9, pp. 3418–3423 (1967).
- (99) B. K. Nazari, A. E. Beylich, and C. Dankert, *Rotational Temperature Measurements in the New DLR–High Vacuum Test Facility STG by Means of REMPI*, RAREFIED GAS DYNAMICS, vol. 1, pp. 583–590. 21st International Symposium on Rarefied Gas Dynamics (1999).
- (100) 日本機械学会編, 原子・分子の流れ, 共立出版 (1996).
- (101) James B. Anderson, *MOLECULAR BEAMS FROM NOZZLE SOURCES*, chap. 1, MARCEL DEKKER (1974).
- (102) Laurence A. Gochberg and Brian L. Haas, *Rotational Relaxation Analysis of Nitrogen in Low-Density Freejet Expansions*, *Rarefied Gas Dynamics 19*, pp. 476–482. 19th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Oxford University Press (1995).
- (103) J. G. Parker, *Rotational and Vibrational Relaxation in Diatomic Gases*, Phys. Fluids, **2**, 4, pp. 449–462 (1959).
- (104) I. V. Lebed' and V. V. Ryabov, *Quantum Effects in Rotational Relaxation of a Freely Expanding Gas*, Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, **20**, 1, pp. 1–3 (1979).
- (105) Jerry J. Repetski and Robert E. Mates, *Rotational Temperature in an Underexpanded Jet*, Phys. Fluids, **14**, 12, pp. 2605–2610 (1971).
- (106) S. Chapman and T. G. Cowling, *THE MATHEMATICAL THEORY OF NON-UNIFORM GASES*, Cambridge University Press (1960).

謝辞

本研究は名古屋大学工学研究科電子機械工学専攻集積機械工学講座にて行われましたが、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ことを銘記します。

本論文を結ぶにあたり、終始懇切丁寧な御指導を賜りました名古屋大学末松良一教授に深く感謝致します。本研究をまとめるにあたり、名古屋大学藤田秀臣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。本研究の御指導と御鞭撻を賜り、本論文に対する種々の御注意と御批判、幾多の御教示を賜りました新美智秀助教授に厚く感謝の意を表します。また、本研究の進行過程において、数々の有益な御意見と貴重な御助力を賜りました石田敏彦助手、ならびに実験に関して様々なノウハウを提供して頂いたうえ、実験データの引用に関しても快く許諾してくださった、当時ドイツ航空宇宙研究所 (DLR) 研究員 Behzad K. Nazari 氏および関係者の方々に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、実験装置の制作に御尽力くださった青木延幸技官、ならびに研究を行うにあたり御協力いただいた当時名古屋大学大学院生林繁幸氏、名古屋大学大学院生青木義典氏、当時名古屋大学学部生高須愛弓氏、名古屋大学学部生丹羽健二氏、ならびに名古屋大学工学研究科電子機械工学専攻集積機械工学講座の諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に幾多のご協力を頂きながら、ここに御芳名を掲載できなかった方々に対し、その失礼をお詫びするとともに、謹んで御礼申し上げます。

平成 12 年 1 月

森 英男