低圧力下における CARS シミュレーション*

藤本 哲夫^{*1}, 新美 智秀^{*1}, 原 豊^{*2}
福田 裕一^{*3}, 大羽 浩幸^{*4}

CARS Simulations in the Low-Pressure Range

Tetsuo FUJIMOTO, Tomohide NI-IMI, Yutaka HARA,
Yuuichi FUKUDA and Hiroyuki OHBA

The Q-branch multiplex CARS of nitrogen is simulated in the low-pressure range. In general, Voigt profiles are used when both Doppler and pressure broadening can not be neglected. It is verified that Voigt profiles become Doppler-limit profiles as the pressure-broadening parameter approaches zero. The pressure range in which the Doppler-limit profiles can be used is investigated by the least-squares fitting of Doppler-limit profiles to Voigt profiles. It is found that Doppler-limit profiles can be used in the pressure range lower than 20 Torr if temperature errors of less than 30 K are permitted.

Key Words: Laser, Simulation, Spectroscopic Measurement, Thermometry, Q-branch CARS, Nitrogen, Doppler Broadening, Pressure Broadening

1. 緒 言

CARS(Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy)は、散乱光を利用した気体の温度計測法として発展してきた。CARSはコヒーレントな光発生過程のため信号強度が強く、背景光の強い測定対象にも適用可能である。また、Q ブランチ-CARSを利用すれば、CARS 光の波長が入射レーザ光の波長とかなり異なり、レーザ光との分離が容易である。CARSによる温度計測は、そのスペクトル形状の温度依存性に基づいて、実測されたスペクトルと理論スペクトルを比較することによって行われるが、CARS スペクトルが温度だけでなく圧力にも依存してその形状が変化する。すなわち、CARS スペクトルの形状は、各遷移線の温度に依存するドップラー広がり、圧力に比例する圧力広がりによって決まる。したがって、CARSによる温度計測には、圧力の正確な測定が必要となる。一般に圧力広がり、ドップラー広がりともに無視

できない場合には、その両方を考慮したフォークトプロファイル⁽¹⁾ (Voigt Profile)が用いられているが、低圧力になるにしたがって温度のみに依存するドップラー広がり支配的となり、圧力広がりは無視できる程度となる。低圧力において圧力広がり無視したスペクトル線の表式は、ドップラー極限近似プロファイル(Doppler-limit Profile)と呼ばれている⁽²⁾。低圧で、しかも Multiplex CARSのように高分解能分光ではない場合には、多少の誤差を許容すれば、圧力依存性のないドップラー極限近似スペクトルが理論 CARS スペクトルとして、ある程度高い圧力まで適用可能であると考えられる。その場合には圧力を考慮することなく温度を計測でき、用意する理論スペクトルデータも温度に関するデータのみでよく、非常に簡便となる。本研究では理論スペクトルとして幅広く使用され、信頼性の高いフォークトプロファイルを真の値として、それとドップラー極限近似プロファイルとを比較し、違いを明らかにするとともに、ドップラー極限近似の適用できる圧力上限を数値実験によって見積もることを目的としている。なお、この研究の結果に基づき、ドップラー極限近似プロファイルを低圧の噴流やプラズマジェットに適用することを考えている。

* 平成 3 年 10 月 17 日 第 69 期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成 3 年 10 月 23 日。

^{*1} 正員、名古屋大学工学部 (〒464-01 名古屋千種区不老町)。

^{*2} 正員、名古屋大学大学院。

^{*3} 名古屋大学大学院。

^{*4} 学生員、名古屋大学大学院。

2. 主 な 記 号

 ω : 角周波数

(添字は, 1: ポンプ光

2: ストークス光

 as : CARS 光) $I_p(\omega)$: ポンプ光強度 $I_s(\omega)$: ストークス光強度 $I_{as}(\omega)$: CARS 光強度 δ : デルタ関数 K : 定数 ϵ_0 : 真空の誘電率 h : プランク定数 N : 分子数密度 $\Delta\rho_{v,J}$: ボルツマン分布ポピュレーション差 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v,J}$: 微分ラマン散乱断面積 $\omega_{v,J}$: ラマン遷移周波数 Γ_J : 圧力広がり(ラマン線幅: FWHM) χ_{NR} : 非共鳴感受率 v, J : v は振動量子数, J は回転量子数を表し, $(v, J) \rightarrow (v+1, J)$ の遷移を示す c : 光速 v_z : 光軸方向の分子速度成分 $F(v_z)$: 光軸方向の分子速度分布

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi} u_m} \exp \left[-\left(\frac{v_z}{u_m} \right)^2 \right]$$

$$u_m: \text{最大確率速度} = \left(\frac{2k_B T}{M} \right)^{1/2}$$

 k_B : ボルツマン定数 T : 絶対温度 M : 分子の質量

3. 窒素 Q ブランチ-Multiplex CARS の理論

図1にQブランチ-CARSの遷移過程を示す。Qブランチ-CARSは媒質中に周波数の異なる2本のレーザビーム(ω_1 : ポンプ光, ω_2 : ストークス光)を重ねて入射するとき, その周波数差が媒質分子のラマン遷移周波数 $\omega_{v,J}$ に一致すると, 基底状態(v, J)から仮想準位を経て励起状態($v+1, J$)に至る遷移, すなわち $\omega_{v,J} = \omega_1 - \omega_2$ で振動する分極が選択的に誘起され, さらにこの分極と ω_1 のレーザ光が結合して $\omega_{as} = 2\omega_1 - \omega_2$ の周波数を持つコヒーレントな光を発生して元の基底状態に戻る遷移過程として説明される。

次に窒素のQブランチ-Multiplex CARS スペクトルのシミュレーションの概略を示す。CARS 光の強度

は三次の非線形感受率の絶対値の二乗に比例するが, ポンプ光の線幅が広く partial coherence⁽³⁾⁽⁴⁾ を考慮した場合には, 式(1)で表される。測定対象が低圧であり, 各遷移線が分離していると仮定して孤立線近似⁽⁵⁾ を用いることにすれば, 三次の非線形感受率は式(2)で与えられる⁽⁶⁾。

$$\begin{aligned} I_{as}(\omega_{as}) &= K \iiint \chi^{(3)}(\omega'_1 - \omega_2) + \chi^{(3)}(\omega'_1 - \omega_2)^2 \\ &\quad \times I_p(\omega'_1) I_p(\omega'_1) I_s(\omega_2) \\ &\quad \times \delta(\omega'_1 + \omega'_1 - \omega_2 - \omega_{as}) d\omega'_1 d\omega'_1 d\omega_2 \quad \cdots \cdots (1) \\ \chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) &= \chi_R^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) + \chi_{NR} \\ &= A \sum_v \sum_J \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta\rho_{v,J} (d\sigma/d\Omega)_{v,J} F(v_z) dv_z}{\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2)(1 - v_z/c) - i\Gamma_J/2} \\ &\quad + \chi_{NR} \quad \cdots \cdots (2) \\ A &= \frac{16\pi^3 \epsilon_0 c^4 N}{h\omega_1^2} \end{aligned}$$

ここで,

$$Z(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\theta^2)}{\theta - \zeta} d\theta \quad \cdots \cdots (3)$$

(ただし, $\text{Im}\zeta > 0$)

によって定義されるプラズマ分散関数⁽⁷⁾を用いると, 式(2)の共鳴感受率 χ_R は次式で表される⁽⁸⁾。

$$\chi_R^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = -A \sum_v \sum_J \frac{\Delta\rho_{v,J} (d\sigma/d\Omega)_{v,J}}{(\omega_1 - \omega_2) u_m/c} Z^*(\zeta_{v,J}) \quad \cdots \cdots (4)$$

ここで, $Z^*(\zeta)$ はプラズマ分散関数の複素共役である。

ただし,

$$\zeta_{v,J} = \xi_{v,J} + i\eta_{v,J} \quad \cdots \cdots (5)$$

$$\xi_{v,J} = \frac{\omega_{v,J} - (\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 - \omega_2) u_m/c} \quad \cdots \cdots (6)$$

$$\eta_{v,J} = \frac{\Gamma_J/2}{(\omega_1 - \omega_2) u_m/c} \quad \cdots \cdots (7)$$

式(4)が圧力広がりと同ドブラー広がりをとともに考慮したフォークトプロファイルを与える感受率である。ただし, このプロファイルは孤立線近似を用いている

図1 CARS 遷移過程

ため、大気圧以下においてのみ有効である。ところで、式(7)で与えられる $\eta_{v,J}$ は、圧力広がり とドップラー広がり の比を表している。圧力が低くなり、 Γ_J が零になった極限では、

$$\eta_{v,J} \rightarrow 0; \xi_{v,J} \rightarrow \xi_{v,J}$$

となり、式(4)は、

$$\chi_k^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = A \sum_v \sum_J \frac{\Delta \rho_{v,J} (d\sigma/d\Omega)_{v,J}}{(\omega_1 - \omega_2) u_m / c} \times \left[2e^{-\xi_{v,J}^2} \int_0^{\xi_{v,J}} e^{t^2} dt + i\sqrt{\pi} e^{-\xi_{v,J}^2} \right]$$

(Doppler-limit Profile) (8)

で表される⁽⁸⁾。この式を用いて式(1)のコンボリューション積分を行うと、ドップラー極限近似におけるCARSスペクトルが得られ、その形状は温度のみに依存する。

4. 実験方法

ドップラー極限近似プロファイルの理論CARSスペクトルとしての適用性を調査するために次の二つの実験を行った。

4.1 フォークトプロファイルとドップラー極限近似プロファイルとの比較 窒素のQブランチ-Multiplex CARSスペクトルのシミュレーションにおいて、圧力が低くなるにしたがってフォークトプロファイルがドップラー極限近似プロファイルに漸近することを確かめるため、温度および圧力の設定を種々に変えて両プロファイルと比較した。このシミュレーションにおいて、ポンプ光は線幅 1 cm^{-1} のガウス形プロファイルを有する波長 532 nm のYAGレーザ第2高調波、ストークス光はフラットな強度分布を有する色素レーザ光と仮定した。また、非共鳴成分は無視できるとして $\chi_{NR} = 0$ とした。フォークトプロファイルの計算における圧力広がり を表すラマン線幅 Γ_J は modified exponential gap law⁽⁹⁾ を用いて計算した。ただし、この計算においては、分光器による広がり を表すスリット関数によるコンボリューション積分は行っていない。

4.2 最小二乗法による温度の推定 ドップラー極限近似プロファイルが適用可能な圧力の上限を定量的に見積もるために、フォークトプロファイルを実際の測定によって得られるスペクトルと仮定して、それにドップラー極限近似プロファイルを最小二乗誤差フィッティングさせることで温度を推定した。フィッティングの手順は、次のとおりである。まず、各温度と圧力において得られたフォークトプロファイルに対し、 25 K 間隔で計算したドップラー極限近似プロファイル

をフィットさせ、最も誤差の少なくなる温度を決定する。次に、その決定された温度の上下 $\pm 25 \text{ K}$ の範囲において、線形補間によって 5 K 間隔のドップラー極限近似プロファイルを作成し、それらをフォークトプロファイルにフィッティングさせて最小二乗誤差を与える温度を決定する。このシミュレーションにおいてはスリット関数を 1 cm^{-1} の広がりを持つガウス形と仮定して式(1)のコンボリューション積分を行った。フォークトプロファイルは、温度が 300 K から 2300 K まで 500 K 間隔とし、各温度において圧力を $5 \sim 300 \text{ Torr}$ ($6.7 \times 10^2 \sim 4 \times 10^4 \text{ Pa}$) に設定した。他の条件は4.1節と同じである。なお、ここで用いたフォークトプロファイルが、室温一定の条件下で、圧力が 5 Torr から 760 Torr の範囲において実測されたスペクトルと良い一致をすることは、実験により確認した。その一例を図2に示す。

5. 結果および考察

5.1 両プロファイルの比較の結果 図3~5に、温度が 800 K で、圧力が 300 Torr ($4 \times 10^4 \text{ Pa}$)、 50 Torr ($6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$)、 5 Torr ($6.7 \times 10^2 \text{ Pa}$) の場合のフォークトプロファイルとドップラー極限近似プロファイルとの比較を示す。各図のスペクトルの下にはドップラー極限近似からフォークトプロファイルを引いた差を示した。図3~5から、圧力の低下とともにフォークトプロファイルが、ドップラー極限近似プロファイルに漸近することがわかる。同様の比較を $300, 800, 1300, 1800, 2300 \text{ K}$ の温度に関して、圧力を $5 \sim 300 \text{ Torr}$ ($6.7 \times 10^2 \sim 4 \times 10^4 \text{ Pa}$) の範囲で種々に変えて行った。両プロファイルの違いを定量的に評価するために、各温度と圧力におけるフォークトプロファイルの面積に対する、ドップラー極限近似プロファイルとフォーク

図2 実測スペクトルと理論スペクトルのフィッティングの一例(測定対象は窒素であり、この例では温度が 295 K 、圧力は 196 Torr 、測定された温度は 280 K である)

図3 フォークトプロファイルとドップラー極限近似との比較 ($T=800\text{ K}$, $P=300\text{ Torr}$ ($4 \times 10^4\text{ Pa}$))

図4 フォークトプロファイルとドップラー極限近似との比較 ($T=800\text{ K}$, $P=50\text{ Torr}$ ($6.7 \times 10^3\text{ Pa}$))

図5 フォークトプロファイルとドップラー極限近似との比較 ($T=800\text{ K}$, $P=5\text{ Torr}$ ($6.7 \times 10^2\text{ Pa}$))

トプロファイルの差の面積の比を計算した。図6には、この比の圧力への依存性を温度をパラメータとして示した。図6から、温度にかかわらず、圧力が低くなるにつれてフォークトプロファイルが、ドップラー極限近似プロファイルに漸近することがわかる。また、温度が高くなるとともにドップラー広がり優勢となり、両プロファイルの差が小さくなることわかる。

5.2 ドップラー極限近似が適用可能な圧力上限

図7と図8に、一例として温度が800 Kで、圧力がそれぞれ20 Torr ($2.7 \times 10^3\text{ Pa}$)と50 Torr ($6.7 \times 10^3\text{ Pa}$)の場合のフォークトプロファイルにドップラー極限近似プロファイルを最小二乗誤差フィッティングした結果を示す。図7から、20 Torr ($2.7 \times 10^3\text{ Pa}$)においては20 Kの差が生じるが、スペクトルの形状としてはそれほど大きな差はなく、両者はよく一致していることがわかる。しかし、図8の50 Torr ($6.7 \times 10^3\text{ Pa}$)の場合には温度誤差も75 Kと大きくなり、スペクトルの形状についてもかなりの差がみられる。

図9は、フォークトプロファイルの設定温度とそれにベストフィットされたドップラー極限近似プロファイルから推定された温度との差を圧力に関して示した結果である。ドップラー極限近似プロファイルは圧力広がり分だけフォークトプロファイルより狭いため、最小二乗誤差フィッティングにおける理論スペクトルとしてドップラー極限近似プロファイルを用いると、フォークトプロファイルの設定温度より高い温度を推定する。すなわち、最小二乗誤差フィッティング

図6 同一温度におけるフォークトプロファイルとドップラー極限近似との差の面積がフォークトプロファイルの面積に対して占める割合

では、スペクトルの圧力広がり分を温度増加によるドップラー広がり増分で一致させる操作が行われる。図9から、高温のほうが、高圧力においても温度差が小さいことがわかる。これは、高温になるとドップラー広がりが大きくなり、低温の場合に比較して高い圧力までドップラー広がり優勢となること、および高温では回転分布が広がって各回転線が分離し、スペクトル形状の温度に対する変化が大きくなることに起因していると考えられる。図10に、 $J=12$ の遷移における圧力広がりとドップラー広がり、温度をパラメータにして示した。実線は、圧力広がり、一点鎖線はドップラー広がりを表す。図10中の黒丸は各温度に

おいて圧力広がり、ドップラー広がり一致する点を示している。図10からも、高温の場合ほど高い圧力までドップラー広がり優勢であることがわかる。

ところで、図6によれば300 Kの場合の温度誤差は800 Kの場合の温度誤差よりも大きくなることが予想されるが、図9によると300 Kの場合における温度誤差は800 Kの場合に比べて小さくなっている。前述したようにフォクトプロファイルの圧力広がり分を温度増加によるドップラー広がり増分で一致させようとすると、温度増加させたドップラー極限近似プロファイルは温度増加分だけ回転分布が広がりフォクトプロファイルの圧力広がり分を補う効果が生じる。しかし、温度増加によるドップラー広がり(Gauss形)の

図7 800 K, 20 Torr [2.7×10^3 Pa] のフォクトプロファイルへのドップラー極限近似による最小二乗誤差フィッティング

図8 800 K, 50 Torr [6.7×10^3 Pa] のフォクトプロファイルへのドップラー極限近似による最小二乗誤差フィッティング

図9 フォクトプロファイルにドップラー極限近似を最小二乗誤差フィッティングしたときの温度誤差

図10 $J=12$ の遷移における圧力広がり、ドップラー広がり

機構と圧力が広がり(Lorentz形)の機構とは本質的に異なるので、両広がりスペクトル形状に及ぼす影響も違ってくる。また、300 K程度の低い温度の場合は、スペクトル形状が鋭く、そのピーク近傍の形状を形成している回転線数は少ないので、温度増加に伴うスペクトル形状へ寄与する回転線の増加は、両スペクトル形状に大きな違いを生じさせるものと考えられる。したがって、比較的小さな温度誤差において最小二乗誤差を与えると考えられる。

図9より、本研究において設定した条件では約30 K程度の誤差を許容するならば、20 Torr (2.7×10^3 Pa)以下の圧力状態の場合にドップラー極限近似によるシミュレーションが適用可能と考えられる。しかし、実験装置の分解能や測定対象の状況あるいは温度推定における手法の違いなどによって測定誤差は変化するので、注意が必要である。

6. 結 論

CARSによる温度計測の理論スペクトルとしてドップラー極限近似プロファイルを用いることができる圧力範囲を明らかにするため、フォークトプロファイルを基準として両プロファイルを比較した。その結果、以下の結論が得られた。

(1) フォークトプロファイルは低圧力の極限でドップラー極限近似によるプロファイルに漸近する。

(2) フォークトプロファイルを基準とした、同一温度におけるフォークトプロファイルとドップラー極限近似プロファイルの面積差は、温度にかかわらず圧力の上昇とともに増加し、温度が高くなるにつれて減少する。

(3) ドップラー極限近似を理論スペクトルにした最小二乗誤差フィッティングによる温度の計測において、その誤差は結論(2)の結果を反映せず、対象の温度に強く影響される。

(4) 約30 K程度の誤差を許容するならば、20 Torr (2.7×10^3 Pa)以下の圧力においてドップラー極限近似によるシミュレーションが適用可能である。

文 献

- (1) Eckbreth, A. C., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, (1988), 75, ABACUS PRESS.
- (2) 霜田, レーザ物理入門, (1986), 159, 岩波書店.
- (3) Kataoka, H., Maeda, S. and Hirose, C., *Appl. Spect.*, **36-5**(1982), 565.
- (4) Teets, R. E., *Opt. Lett.*, **9-6**(1984), 226.
- (5) Hall, R. J., Verdick, J. F. and Eckbreth, A. C., *Opt. Comm.*, **35-1**(1980), 69.
- (6) Druet, S. A. J., Taran, J. -P. E. and Bordé, Ch. J., *J. de Phys.*, **40**(1979), 825.
- (7) 文献(1)の157ページ.
- (8) Henesian, M. A. and Byer, R. L., *J. Opt. Soc. Am.*, **68**(1978), 648.
- (9) Rahn, L. A. and Palmer, R. E., *J. Opt. Soc. Am.*, **B, 3-9**(1986), 1164.