

気相反応解析のためのレーザ分光

秋濱一弘，久保修一，山崎 哲

Laser Diagnostics for Gas Phase Reaction

Kazuhiro Akiham, Shuichi Kubo, Satoshi Yamazaki

1. はじめに

エンジン筒内の燃焼，火炎，プラズマ等の非定常な高速気相反応を詳細に解析しようとする試みが，環境・エネルギー問題を背景として，最近特に活発に展開されている。

気相反応を解析するためには，反応場の温度，化学種の組成等を実時間に，その場で観測する必要がある。この手法の一つとして分光法がある。分光法は非接触の計測法であり，測定対象を乱さずに測定できる長所を持つが，通常の光源を用いた吸収法や発光スペクトル分析法は，検出感度，対象化学種，空間分解能等に限界がある。

一方，上記問題に対し近年レーザを光源とする新しい分光法が種々提案されてきており，一部実用域に達しているものもあり，その重要性が増している。本稿では，最近活発に展開されている反応解析のためのレーザ分光法について概説する。

レーザは (1) 単色性，(2) 指向性・集光性，(3)

高出力，(4) 極短パルス発生などの特徴を持つ。従ってそれを光源とするレーザ分光には (1) 対象物の高選択性，(2) 高時間・空間分解能，(3) 高感度など，通常の光源を用いた手法には無い種々の特徴がある。その種類も多種多様であるが，ここでは最近気相反応解析に広く用いられている (1) レーザ誘起蛍光法，(2) ラマン分光法，(3) 赤外半導体レーザ分光法および (4) 非線形レーザ分光法について取り上げる。

2. レーザ誘起蛍光 (Laser Induced Fluorescence : LIF) 法

2.1 原理と測定法¹⁾

LIF法は，レーザにより原子・分子を電子励起させ，それらが基底準位に落ちる際に発する蛍光を観測する手法である。エネルギー準位間の共鳴遷移を利用するため，その励起の確率は大きく，極めて高い感度の検出が可能となる²⁾。従ってLIF法では反応に関わる微量の原子・分子及びラジカル等が検出対象となる。逆に検出対象が高濃度成分の場合は，励起光の吸収，蛍光の再吸収など複雑な問題が生じ適用が難しい。

ここではまずLIFの原理を単純な2準位モデルで説明する。Fig.1に示すLIF過程に關与する2準位系において， I を励起光強度， A ， B を各々アインシュタインの A 及び B 係数，また Q を無放射遷移速度定数（励起原子・分子等が系中の他物質との衝突により消滅する過程（クエンチング）の程度を示す）， c を光速とする。時間的に連続な励起（定常状態）のもとではレート方程式より蛍光強度 I_{FL} は次式で示される^{*1}。

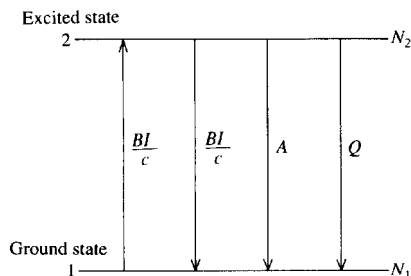


Fig. 1 Two-level model.

キーワード

レーザ分光，気相反応，レーザ，レーザ誘起蛍光，ラマン散乱，赤外吸収，CARS，DFWM

$$I_{FL} = \frac{AB}{c(Q+A) + 2BI} N_0 I \phi \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで $N_0 = N_1 + N_2$ (N_1 , N_2 は各々準位1, 2の数密度), ϕ は検出効率 (検出光学系の立体角, 測定体積, 集光効率, 及び検出器感度等により決まる) である。例えば濃度計測を考えると, 上式より N_0 を求めることが可能であるが, Q を知る必要がある。ところが Q は共存する気体の種類・濃度に大きく依存し, 未知の場合も多い。一方, I が十分に強い場合 [$BI \gg c(Q+A)$] には, $I_{FL} [= (A/2)N_0\phi]$ は飽和して I に無関係となる。この場合は A と ϕ が既知であれば数密度の絶対値が I_{FL} より直接求まる。この観点から飽和蛍光法は絶対濃度の計測手法として関心を集めている。

ここで取り上げた2準位系モデルは準位が単純な原子においては比較的良く合うと考えられるが, 分子の場合は2準位系では不十分である。すなわち分子の場合は振動・回転準位が加わるため, 光励起された分子の基底準位への直接遷移過程と共に, 他の回転準位への無放射遷移 (励起移乗) を考慮しなければならない。検出対象が分子・ラジカルの場合は, 励起移乗を考慮した4準位モデル等³⁾を用いる必要がある。

次に実際のLIFの測定装置・方法を紹介する。一般的にはFig.2に示す装置構成で, 励起レーザー光を測定点に集光させ, 発生したLIF光をレンズ等の集光系で検出系に集める。LIF励起用光源としては波長可変な色素レーザーを用いる場合が多い。色素レーザーを励起する光源としては, 窒素, エキシマ, あるいはQスイッチYAGレーザーの高調波などが用いられる。色素レーザーの発振波長範囲は, 色素および励起光源の種類に依存するが, 350~1000nm程度である。特に紫外光が必要な時は色素レーザー出力の高調波を用いる場合もある。

測定法は目的に応じていくつかある。通常の濃

度測定には, 励起波長および検出波長域を固定して蛍光強度を測定する方法が多く用いられる。一方, 特に分子を対象とした場合, スペクトルを測定する場合もある。LIFスペクトル測定法としては, 励起光波長の掃引 (励起スキャン) による蛍光強度の励起波長依存性, いわゆる“励起スペクトル”を測定する方法があり, 温度測定に用いられる場合が多い。もう一つの方法は, 励起光の波長は特定の準位を励起するよう固定し, 分光器の中心波長を掃引 (蛍光スキャン) して得られる“蛍光スペクトル”を測定する方法であり, 前述の励起移乗の研究などに有用である。

いずれの方法においても信号検出には光電子増倍管が一般的に用いられ, 励起レーザーパルスに同期させたボックスカー積分器により積分処理する場合が多い。なお蛍光スペクトル測定に関してはマルチチャンネル検出器⁴⁾を用いると分光器の掃引なしにスペクトル測定ができる。

2. 2 成分濃度および反応速度の測定

気相反応において重要な役割をはたすラジカルの濃度測定にLIF法が有効である。例えば燃焼反応におけるOHラジカルがその典型例であり酸化・反応促進などに重要な役割を持ち, その計測は燃焼過程を理解する上で重要である⁵⁻⁷⁾。BechtelとTeets⁸⁾はLIF法による大気圧下のメタン・空気炎のOHラジカル濃度の空間分布測定を行うと同時に吸収法を併用し絶対濃度を求めた。Fig.3にOH空間濃度分布測定結果を示すが, 素反応を用いた計算結果と良い一致を示している。後述のラマン

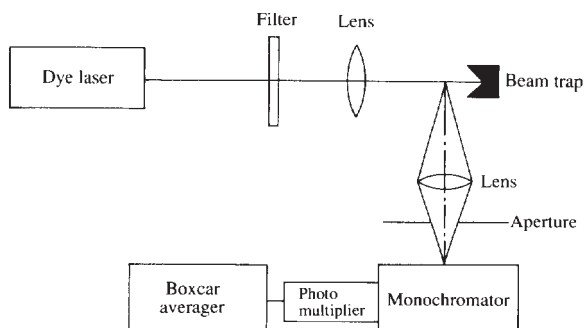


Fig. 2 Generalized experimental schematic for LIF measurements.

*1 レート方程式は各準位の数密度の時間変化を記述するもので, Fig.1に対しては次式となる。

$$dN_1 / dt = (BI / c) (N_2 - N_1) + (Q + A) N_2$$

$$dN_2 / dt = (BI / c) (N_1 - N_2) - (Q + A) N_2$$

定常状態では, $dN_1 / dt = dN_2 / dt = 0$ となり, これより N_2 が求まり, $I_{FL} = AN_2\phi$ より式(1)が求まる。

分光法による主要化学種の測定と共に、この例のようなラジカルの計測を行うことは、反応モデルの妥当性をより多角的に評価できるため反応解析上の意義は大きい。

また最近では半導体プロセス解析への応用も盛んである⁹⁾。例えばシリコン薄膜形成に関連したCVDプロセス中のSi, Si₂, SiHの計測¹⁰⁻¹³⁾、あるいは炭素膜形成におけるC₂の計測¹⁴⁾等があげられる。特にラジカル濃度の空間分布の測定結果よりラジカル拡散の研究、反応シミュレーションとの比較検討などが行われており、半導体プロセスのより詳細な反応の解析が進んでいる。

大気圧以上での絶対濃度測定に関しては、励起分子と他分子との衝突によるクエンチングと励起移乗が顕著になるため、蛍光強度から絶対濃度を見積もることが難しくなる。現在、大気圧でのLIF法による絶対濃度測定には、飽和蛍光法を除き決定的方法は無いと考えられる¹⁵⁾。この観点からAndresenら¹⁶⁾は通常のLIF法で問題となるクエンチングの影響を受けにくい前期解離を利用し

たLIPF法^{*2}を提案しており、今後エンジン等の高圧場への適用も含め発展が期待される。

実際の反応は多数の素反応からなるため、個々の素反応の反応速度定数の測定は反応解析上最も基本的項目である。Fig.2の装置において、レーザー光分解でラジカルを発生させ、ラジカル濃度の時間減衰を測定することで、反応速度定数を決定する手法が開発されている。Sandersら¹⁷⁾はNd:YAGレーザーの第4高調波(266nm)を用いCH₃ONO + hν → CH₃O + NOの光分解反応を起こさせた後、CH₃O濃度の時間減衰を色素レーザー励起LIFにて測定し、これよりNOとの反応速度定数を決定している。同様の研究は数多く、反応速度定数測定に関しては文献18)が詳しい。

2.3 温度測定

LIF強度は励起の基底準位の数密度に比例する。したがって基底準位中の異なる回転準位から励起して得られる励起スペクトルは、基底準位中の回転準位の数密度分布を反映している。そこでボルツマン分布を仮定すれば、励起スペクトルから回転温度が求まる。Okazakiら¹⁹⁾はNOラジカルの2光子励起スペクトルを測定し、その回転スペクトル線強度より温度を求めた。基底準位でボルツマン分布している場合は、回転線強度の自然対数は回転エネルギーと直線関係となり、その傾きより温度が求まる(Fig.4)。同様に大気圧バーナ中のOHの温度を求めた例²⁰⁾もある。大気圧中の計測において励起波長掃引により励起準位を変えていく場合、各準位毎に励起移乗の差があるため検出波長域を広くするなど励起準位と蛍光波長域について注意が必要である。この励起移乗の影響を除く目的で、同一励起準位へ異なる2つの基底準位から励起し、各々の蛍光強度の比から温度を求める方法(Two-line method)等も行われている²¹⁾。

2.4 2次元画像計測

実際の反応場の解析には、成分濃度・温度の分布計測が重要であり、前項で紹介したように測定点を移動する方法が一般的に用いられる。しかし最近では、測定点を移動する代わりに、レーザー光

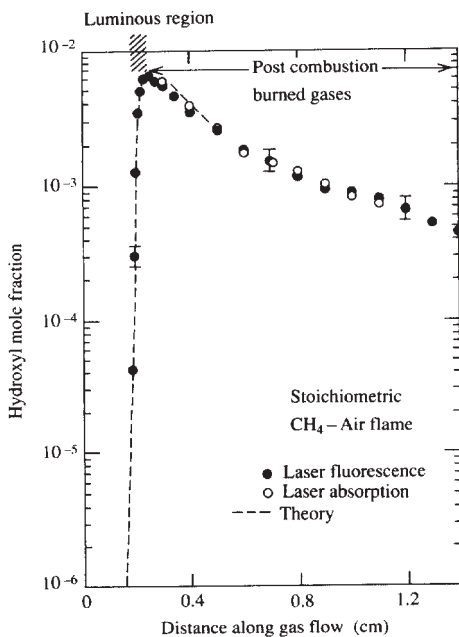


Fig.3 Hydroxyl concentration for stoichiometric methane-air flame vs. distance along gas flow.⁽⁸⁾

*2 Laser Induced Predissociative Fluorescence

をシート状にして2次元の測定領域を一度に励起し、その蛍光の2次元画像を計測する手法が開発されている^{16, 22-25)}。

2次元画像計測では、スペクトル測定とは異なり励起波長・検出波長域固定のLIF強度分布を測定することになる。しかしLIF強度は濃度と温度両方の関数であるため、成分濃度分布測定をする場合は、LIF強度の温度依存性の小さい励起準位を用いる等の注意が必要である。最近の例として野田・出口²⁶⁾の水素乱流拡散火炎におけるOHラジカル計測がある。Fig.5にその測定例を示す。この例のごとく2次元計測は特に時間的に非定常な反応場への適用が有効であり、今後乱れを含んだ反応場の解析等に重要なデータを提供していく事が期待される。

3. ラマン分光法

3. 1 原理と測定法²⁷⁾

振動数 ν の光を分子に入射した場合、入射光と同じ振動数の光散乱（レイリー散乱）の他に、異

なる振動数 $\nu \pm \nu_R$ の光が散乱され、これをラマン散乱と呼ぶ。 $\nu - \nu_R$, $\nu + \nu_R$ を各々ストークスおよび反ストークス散乱と呼び、入射光とラマン散乱光の振動数差 $\pm \nu_R$ をラマンシフトという。このラマン散乱は分子振動 ν_R における分子の分極率変化に基づいた散乱である。

基底準位 ν, J (ν, J は各々振動及び回転量子数)からの振動・回転ラマン散乱強度は

$$I_R = (\partial \sigma / \partial \Omega) N_{\nu J} I \phi \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで $(\partial \sigma / \partial \Omega)$ はラマン散乱断面積、 $N_{\nu J}$ は基底状態の分子数密度、 I は入射光強度、また ϕ は式(1)と同様の検出効率である。式(2)より、ラマンスペクトルから $N_{\nu J}$ の振動回転分布が直接測定でき、これより振動及び回転温度がわかる。

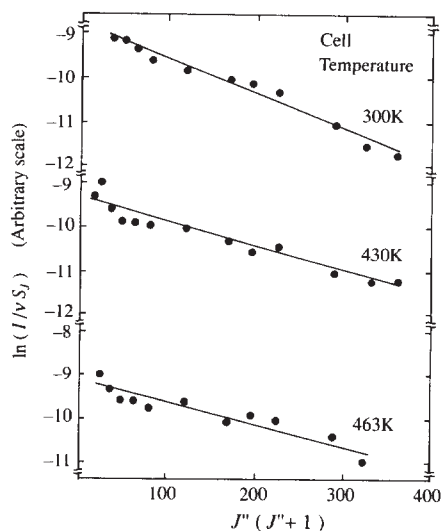


Fig.4 The $\ln(I/\nu S_J)$ for the $R_{11} + Q_{21}$ branches of the $\gamma(0-0)$ band of the NO plotted against $J''(J''+1)$. Observations at three different temperatures are shown. I : the intensity of the lines, ν : excitation wave number, S_J : the line strength, J'' : rotational quantum number.¹⁹⁾

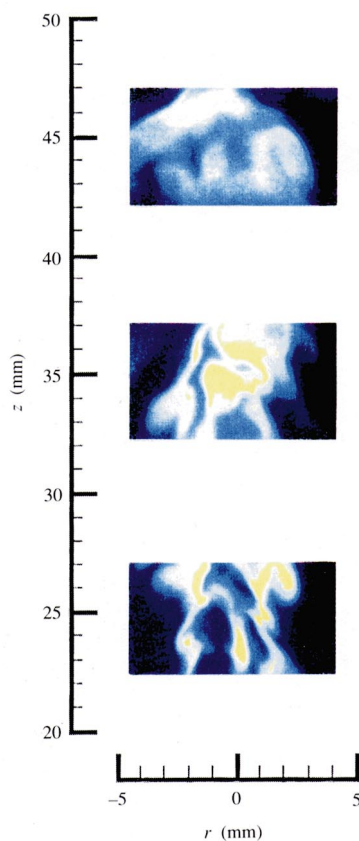


Fig.5 Two-dimensional images of OH LIF. Reprinted with permission of the authors.²⁶⁾

また ϕ が絶対値校正されており，ラマン散乱断面積が既知であれば直接濃度測定も可能である。

ラマン分光の特徴は同一の入射光でも測定対象分子固有のラマンシフトに相当する検出波長領域を設定することだけで，ラマン活性な多くの分子が測定できる点にある。しかしラマン散乱強度は弱い（レイリー散乱強度の 10^{-4} 程度）ため，反応中の低濃度分子・ラジカル測定に適用するケースはまれで，高濃度分子の測定が主である。また火炎のように強い背景光が存在する系では，弱いラマン光の検出が困難となり，測定対象が限定される。

測定装置はFig.2のLIF法とほぼ同じである。ラマン散乱断面積は入射光振動数の4乗に比例するため，短波長レーザが励起光として有利である。一般的にはルビー，YAG（高調波），エキシマレーザが，また連続発振では Ar^+ レーザが用いられる。信号強度が弱い場合レイリー散乱・背景光の除去が重要であり，迷光の極めて少ないダブルあるいはトリプル分光器が用いられることが多い。また検出において，できるだけ大きな立体角を有するレンズまたはミラー系を用いるのが望ましい。場合によっては励起レーザを多重反射させて測定点を通過させることで励起効率の向上を図ることも必要である。信号が微弱な場合の処理には光子計数法が用いられる。

3.2 成分濃度・温度測定

ラマン分光の燃焼反応解析への応用の典型的例としてBechtel²⁸⁾らの研究がある。彼らはメタン-空気バーナ中の主要化学種である CH_4 ， O_2 ， H_2O ， CO_2 ， CO ， H_2 濃度の空間分布と温度分布を測定し，反応モデルの検討を行った。結果の一例をFig.6に示す。濃度測定に関しては反応系中に存在し，かつ既知濃度の窒素のラマンスペクトル（積分）強度を基準とした各化学種のラマンスペクトル強度比から濃度を決定している。また温度も窒素のラマンスペクトル形状から決定している。その他にも火炎中の温度・濃度測定の研究は数多い²⁹⁻³²⁾。さらに同様の方法は半導体プロセスの解析にも応用されている^{33, 34)}。

またLIFの場合と同様にラマン散乱の2次元画像の計測も試みられている³⁵⁾が，基本的に散乱光

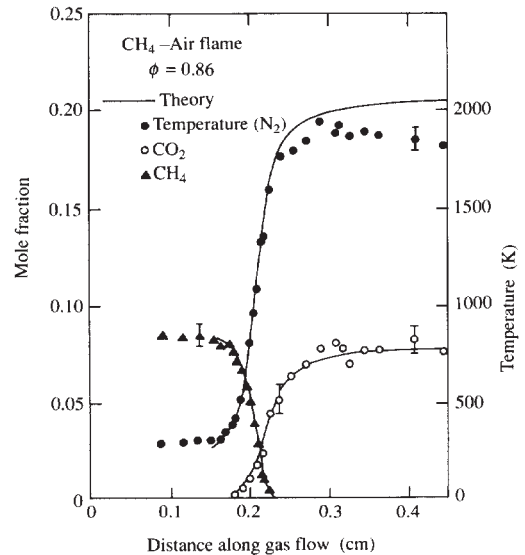


Fig.6 Concentration and temperature profiles of fuel-lean ($\phi = 0.86$) atmospheric pressure, premixed, laminar CH_4 -air flame.²⁸⁾

が弱いために高濃度かつラマン散乱断面積の大きい分子が対象となる。

ここで述べたようにラマン分光は主要化学種の計測に適しており，前述のLIF法の少数分子・ラジカル計測に対して相補的役割をはたす。

4. 赤外半導体レーザ分光法

4.1 原理・特徴

赤外半導体レーザ分光法は，分子の振動・回転のエネルギー準位間の赤外吸収遷移を利用したものである。この分光法の特徴は，光源として半導体レーザを用いる点にある。

赤外半導体レーザは， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ に代表される鉛塩化合物半導体のpn接合部に電流を流すことにより中赤外領域のレーザ光を発生する。その発振波長は使用する半導体の組成に依存するバンドギャップで決まる（発振可能波長範囲：3～30 μm ）。このバンドギャップは温度の影響を強く受けるため，動作温度を変化させることにより発振波長を変えることができ，1つの素子で発振可能な波長

幅は、約 100cm^{-1} である。鉛塩系レーザ素子は現在のところ 100K 以下の極低温でしか発振せず、発振波長が著しく温度に依存するためヘリウムを用いた冷凍機で冷却し、高感度シリコンダイオード温度センサによる高精度な温度制御（ 0.3mK 程度の安定性）が必要である。レーザ出力は 0.1mW 程度と小さいが、この出力エネルギーの全てが数本の発振線に集中しその発振幅が極めて狭い（ 10^{-4}cm^{-1} 以下）ため高輝度光源となっている。

このように半導体レーザは、中赤外領域において単色性に優れ、高輝度で発振波長可変である光源として有用である。レーザを光源とした赤外分光法の特徴は(1)高分解能（対象分子の選択的検出、市販の分光器に比べ 1000 倍程度優れている）、(2)高感度・高速応答などの点である。

次に赤外半導体レーザ分光装置の基本構成をFig.7に示す。光源の他に、多モード発振時の発振モード選択用分光器が用いられる。また波長校正には、厳密に吸収波長が決定できるエタロンが用いられる。赤外吸収光の検出には目的波長に応じた量子型検出器（ HgCdTe 、 InSb 等）を用いるのが一般的である。実際の測定においては、感度向上やベースラインの緩やかな変化の除去に対して

光源変調法が有効である³⁶⁾。この光源変調法は、半導体レーザの注入電流に交流成分を重ねFM変調（周波数 f ）させる方法であり、それによる吸収信号の検出には、 $2f$ 成分のみをロックインアンプで検出する（2次微分吸収測定）方法が用いられる。

4.2 ラジカル検出

反応過程におけるラジカルの計測は、素反応経路の解明に重要な情報を与える。このラジカルの検出を高感度に行う手法として、赤外半導体レーザ分光法とZeeman変調法あるいは放電電流変調法を組み合わせたものがある。Zeeman変調法はラジカルの不対電子に対して交流磁場を加えZeeman効果により回転スペクトルの分裂またはシフトしたものだけを選択的に検出する方法である。また放電電流変調法は放電で生成した短寿命ラジカルに対して放電電流を高周波でオン・オフすることによってラジカルの濃度を变化させて選択的に検出する方法である。これらの手法を用いて各種ラジカルの赤外吸収スペクトルが観測されている³⁷⁻⁴²⁾。特に反応解析への適用例として後藤、廣田⁴⁰⁻⁴²⁾が行ったアモルファスシリコンの成膜に用いられるシランプラズマ中の非発光ラジカル

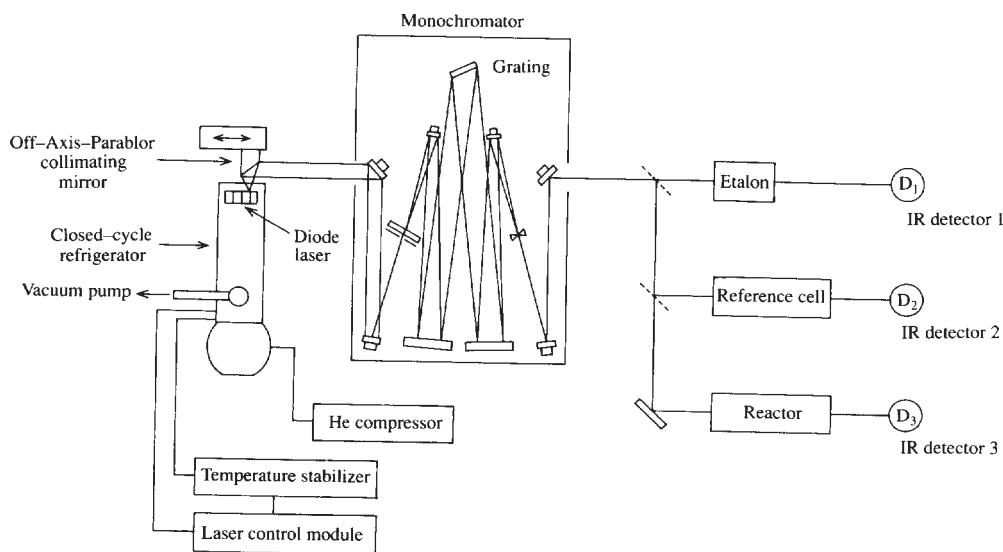


Fig.7 Tunable diode laser spectrometer system

計測があげられる。その中でも可視・紫外スペクトルを持たずLIF法では検出できない SiH_3 ラジカルの測定に、赤外半導体レーザ分光法と放電電流変調法を組み合わせることで成功している点が注目される。Fig.8には SiH_3 の吸収スペクトルを示すが、これより吸収係数 $k(\nu)$ を求め、それを積分することにより SiH_3 ラジカル密度の決定をしている。

4.3 反応速度定数の測定

パルスレーザによる光分解やパルス放電によりラジカルを発生させ、そのラジカルの時間的な振る舞いを直接観測することで素反応速度定数の測定が行える。この場合、高分解能・高感度の赤外半導体レーザ分光法を用いることで、着目分子を選択的に追跡することが可能である。反応追跡の例として CH_3 、 SiH_3 の再結合反応やその酸化反応⁴²⁻⁴⁵⁾および HO_2 の再結合反応⁴⁶⁾等がある。Sugawara⁴⁵⁾は、シランの燃焼反応解析のため CO_2 パルスレーザと赤外半導体レーザ分光装置とを組み合わせ、 $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$ 反応素過程の研究を行っている。この場合、 SiH_3 の吸収ピークに波長を固定し吸収ピークの時間変化を測定することでラジカル濃度の時間減衰を求め、反応速度定数を決

定している。ここでレーザ吸収より速度定数を決定する上で遷移モーメントの大きさから分子数密度を求めなくてはならない場合、そのデータが短寿命分子についてはほとんどないため ab initio 分子軌道法による推定値を用いなければならない事が問題であろう。

4.4 温度測定

赤外半導体レーザ分光法による温度測定は、主に燃焼反応場に適用されており二つの方法がある。一つは燃焼反応で生成する CO に着目し、その異なる回転準位の赤外吸収スペクトル線の強度比からボルツマン分布を仮定することで、回転温度を決定する方法である^{47,48)}。Arnoldら⁴⁸⁾は、 CO_2 パルスレーザで着火した定容燃焼器中の火炎伝播時の温度変化を $50\mu\text{sec}$ の時間分解能で高速計測している。もう一つは吸収スペクトル線幅がドップラー幅と等しくなるような低圧燃焼場において、温度依存性のあるドップラー幅を測定して温度を決定する方法である⁴⁹⁾。この方法は吸収線幅が分子間衝突による圧力広がりの影響を受けない低圧場でしか用いることはできないが、高分解能赤外半導体レーザ分光法の特徴を生かした計測法である。

5. 非線形レーザ分光法

5.1 原理

電磁気学では通常分極 P と電場 E は線形として扱われるが、パルスレーザ等のように E が大きくなると線形からのずれが無視できなくなり

$$P = \chi E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \cdots \quad (3)$$

$\chi^{(n)}$: n 次の非線形感受率テンソル

で示される第2項以降の非線形分極を考慮しなければならない⁵⁰⁾。この非線形分極に基づく現象を非線形光学効果と呼び、非線形レーザ分光はこの効果を利用した分光である。ここで本稿で扱う気相は中心対称性を有する媒質に相当し、この場合上式中 $\chi^{(2)} = 0$ となる。従ってここでは3次の非線形光学効果を利用した分光法(3つの電場の相互作用を利用)を取り上げる。非線形レーザ分光の特徴として位相整合があり、入射レーザと信号光が位相整合条件を満たすようにすれば信号光はコヒーレントに発生する。従ってビーム状の信号光

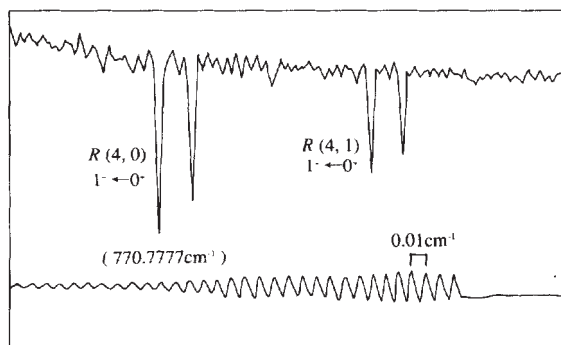


Fig.8 Observed line profiles of the $R(4,0)(1^- \leftarrow 0^-)$ and $R(4,1)(1^- \leftarrow 0^-)$ lines of SiH_3 . All the R-branch transitions are split into two components by the spin-rotation interaction. The lower trace is the fringe pattern generated by an etalon with a free spectral range of about 0.01cm^{-1} .⁴¹⁾

の集光効率は極めて高い。また信号強度は前節までの線形分光とは異なり、3次の非線形分光の場合、入射レーザー光強度の3乗に比例し、分子の数密度の2乗に比例する。以下に非線形分光のうち、最近頻繁に用いられているCARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) とDFWM (Degenerate Four-Wave Mixing) について概説する。

5.2 CARS

分子に2つの光 (周波数 ν_p, ν_s) を入射し、さらに $\nu_p - \nu_s$ が前述のラマンシフト ν_R に等しい場合、分子振動がコヒーレントに励起され $\nu_{\text{CARS}} = 2\nu_p - \nu_s = \nu_p + \nu_R$ の反ストークス周波数を持った3次の非線形分極が発生する。

この非線形分極から発生するCARS光は、2つの ν_p と ν_s (各々ポンプ光、ストークス光と呼ばれる)、合計3つの入射光電場による3次の非線形効果によるものである。光学遷移過程中にラマン遷移を含むためCARSで得られる情報はラマン分光と同じである。しかし ν_p, ν_s を特定の分子振動に共鳴させるためその信号強度は、通常のラマン散乱に比べ 10^5 倍に達するが^{5.1)}、逆に ν_p, ν_s が対象分

子毎に固定されるため多種分子の同時計測は一般的に行えない。CARSの位相整合は各光の波数ベクトルの間で $2K_p - K_s - K_{\text{CARS}} = 0$ が満足されるような角度で ν_p, ν_s の入射レーザーを測定点で重ね合わせる必要がある。この事は逆に重ね方で高い空間分解能が達成できる利点にもなる^{5.2, 5.3)}。

CARSもラマン分光と同様にその応用分野は広い^{5.4)}が、この中で最も成功したものに温度計測があげられる。ここでは他の分光法では困難なエンジン筒内のガス温度計測をLuchtrら^{5.5)}の研究を例に紹介する。Fig.9にその装置を示すが、入射レーザーを立体的に重ね合わせることで、高い空間分解能を確保している。対象分子は系中に最も多く存在し、反応にほとんど寄与しない窒素としている。ストークス光として広帯域発振の色素レーザーを用い、複数の窒素の振動・回転準位を一度に励起させ、マルチチャンネル検出器によりCARSスペクトルを検出している (マルチブックスCARS法)。温度は測定したCARSスペクトルの形状から求められる。

このようなエンジン内の温度計測は、例えばノ

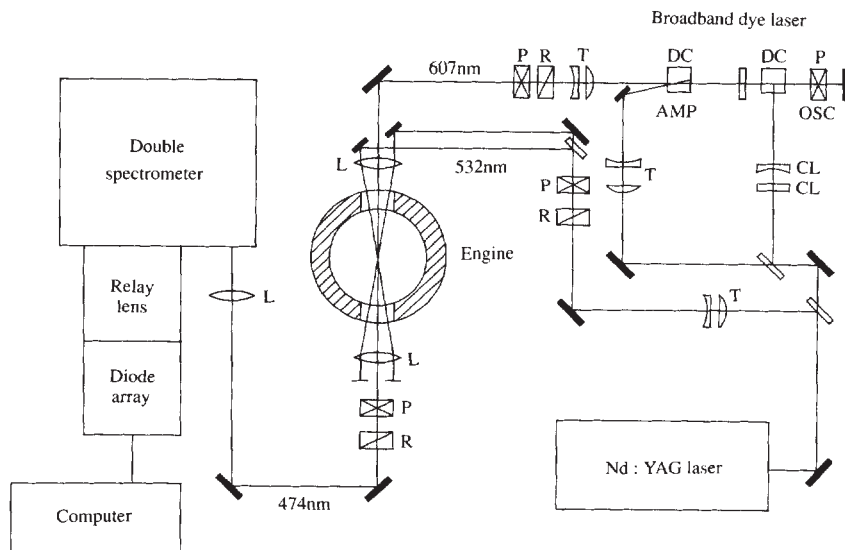


Fig.9` Experimental apparatus for the CARS measurements.⁵⁵⁾

CL : Cylindrical lens P : Polarizer DC : Dye cell R : 1/2 waveplate L : Lens T : Telescope

ッキングの反応解明における基礎データを与えるため、その高精度化が重要である^{56, 57)}。

その他半導体プロセスへの応用例もあり^{58, 59)}、秦らによる SiH_4 プラズマ中の SiH_4 分子の濃度・温度計測等が代表的である。また最近の動向として入射光の波長を工夫して多種分子を同時計測する方法、通常のQ枝ラマン遷移以外を用いる方法など多くの新しい方法が開発されている⁶⁰⁻⁶³⁾。

5.3 DFWM

DFWMの場合は、全て同じ波長の3本の入射レーザー（2本のポンプレーザーとプローブレーザー）を用い、信号も同じ波長のビームとして得られる。通常波長は分子・ラジカルの電子遷移に共鳴させるため、前述のLIF法と同様の情報を得ることができる。この際電子遷移吸収のみを利用するため対象分子・ラジカルが非発光であっても良い。位相整合は各レーザー光の波数ベクトルの間で $K_{\text{PUMP}} - K_{\text{PUMP}} + K_{\text{PROBE}} - K_{\text{DFWM}} = 0$ を満足させる。すなわち2本のポンプ光を互いに進行方向を逆にして重ねさらにプローブ光を重ねるとDFWM信号はプローブ光の逆方向に位相共役波としてビーム状に発生する（Fig.10参照）。

DFWMは特に2次元画像計測法として注目されている。Ewartら⁶⁴⁾はNaClをシーディングしたメタン - 空気バーナ中のNa原子濃度の2次元分布を測定し、その有効性を示した。Fig.10に測定装置、Fig.11に結果の例を示す。DFWMは一種の指向性をもったLIFと考える事ができ、指向性を持たない背景光との分離が容易であり、より明瞭な画像計測が可能となる。その他OHの画像計測例もある⁶⁵⁾。さらにDFWMは共鳴2準位間の遷移を利用しているため、その遷移確率はLIF法で問題となるクエンチングの確率に比べ約10倍程度大きい（DFWMの遷移がクエンチング速度の10倍早い）ため、クエンチングの影響を受けにくい^{66, 67)}。従って前述のLIFと同様に高圧場への応用も期待される。また入射レーザーを波長掃引する代わりに広帯域発振させることで、DFWMスペクトルを一度にとる方法（マルチプレックスDFWM）の試み⁶⁸⁾もなされており、今後の発展が期待される。

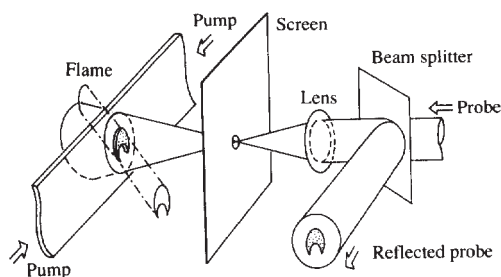


Fig.10 Arrangement of the pump and probe beams for DFWM.⁶⁴⁾

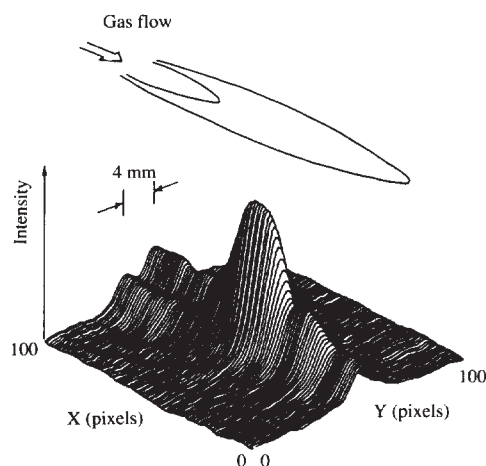


Fig.11 Intensity profile of a probe beam reflected from a planar section through a laminar flame recorded by a single laser shot.⁶⁴⁾

6. おわりに

ひと昔前はレーザーは専門家でなければ扱えない厄介な代物であった。しかし最近ではかなり安定した動作をする市販レーザーが数多く出回ってきており身近な存在となった。また近年フェムト秒の極短パルス発生も可能となり化学結合の切断のダイナミクスなど、反応のより基本的現象の直接

計測も可能になってきている^{6,9)}。今後、レーザー及び検出器の性能向上により、レーザー分光の適用範囲はさらに広がると考えられ、反応解析に果たす役割もより重要となっていくと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Eckbreth, A. C. : Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species, (1988), 301, Abacus Press
- 2) Gelbwachs, J. A., et al. : Appl. Phys. Lett., 30-9(1977), 489
- 3) Berg, J. O. and Shackelford, W. L. : Appl. Opt., 18-13 (1979), 2093
- 4) 南茂夫 : 分光研究, 40-6(1991), 325
- 5) 出口祥啓, ほか2名 : 日本機械学会論文集 (B 編), 55-517(1989), 2830
- 6) Barlow, R. S., et al. : Opt. Lett., 14-5(1989), 263
- 7) Lucht, R. P., et al. : Combust. Flame, 50(1983), 189
- 8) Bechtel, J. H. and Teets, R. E. : Appl. Opt., 18-24(1979), 4138
- 9) 橘邦英 : 分光研究, 37-2(1988), 142
- 10) Takubo, Y., et al. : J. Appl. Phys., 64(1988), 1050
- 11) Breiland, W. G., et al. : J. Appl. Phys., 60(1986), 1505
- 12) Breiland, W. G., et al. : J. Appl. Phys., 59(1986), 3267
- 13) Matsumi, Y., et al. : J. Vac. Sci. Technol., A4(1986), 1786
- 14) Okada, T., et al. : Appl. Phys., B44(1987), 175
- 15) 田久保嘉隆 : レーザー研究, 11-4(1983), 33
- 16) Andresen, P., et al. : Appl. Opt., 29-16(1990), 2392
- 17) Sanders, N., et al. : Chem. Phys., 48(1980), 203
- 18) 反応追跡のための分光測定 (時間からピコ秒まで), 中原勝儼, ほか2名編, (1984), 218p., 学会出版センター
- 19) Okazaki, T., et al. : J. Appl. Phys., 52(1981), 2593
- 20) Closley, D. R. and Smith, G. P. : Combust. Flame, 44 (1982), 27
- 21) Cattolica, R. : Appl. Opt., 20-7(1981), 1156
- 22) Cattolica, R. J. and Vosen, S. R. : Combust. Sci. Technol., 48(1986), 77
- 23) Seitzman, J. M., et al. : Appl. Opt., 26-14(1987), 2892
- 24) Felton, P. G., et al. : SAE Tech. Pap. Ser., No.881633, (1988), 8p.
- 25) Lee, M. P., et al. : Opt. Lett., 12-2(1987), 75
- 26) 野田松平, 出口祥啓 : 第29回燃焼シンポジウム前刷集, (1991), 469
- 27) Long, D. A. : Raman Spectroscopy, (1977), 276p., McGraw-Hill
- 28) Bechtel, J. H., et al. : Combust. Flame, 42(1981), 197
- 29) Stephenson, D. A. and Aiman, W. R. : Combust. Flame, 31 (1978), 85
- 30) Stephenson, D. A. : Seventeenth Symp. (Int.) on Combustion, (1979), 993, The Combustion Inst.
- 31) 吉川典彦, ほか3名 : 日本航空宇宙学会誌, 31-350(1983), 30
- 32) 吉川典彦, ほか2名 : 日本機械学会論文集 (B 編), 52-482(1986), 3581
- 33) Sedgwick, T. O. and Smith, Jr. J. E. : J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, 123-2(1979), 254
- 34) Breiland, W. G. and Kushner, M. J. : Appl. Phys. Lett., 42 (1983), 395
- 35) Long, M. B., et al. : Opt. Lett., 10-6(1985), 267
- 36) Schiff, H. I., et al. : Environ. Sci. Technol., 17-8(1983), 352A
- 37) Yamada, C., et al. : J. Chem. Phys., 75(1981), 5256
- 38) Yamada, C. and Hirota, E. : J. Chem. Phys., 80(1984), 4694
- 39) Yamada, C., et al. : J. Chem. Phys., 88(1988), 46
- 40) 後藤俊夫, 廣田栄治 : レーザー研究, 17(1989), 595
- 41) Itabashi, N., et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1567
- 42) Itabashi, N., et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989), L325
- 43) Yamada, C. and Hirota, E. : J. Chem. Phys., 78(1983), 669
- 44) Laguna, G. A. and Baughcum, S. L. : Chem. Phys. Lett., 88 (1982), 568
- 45) Sugawara, K., et al. : Chem. Phys. Lett., 157(1989), 309
- 46) Cattell, F. C., et al. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 82 (1986), 1999
- 47) Schoenung, S. M. and Hanson, R. K. : Combust. Sci. Technol., 24(1981), 22
- 48) Arnold, A., et al. : Twenty-Third Symp. (Int.) on Combustion, (1990), 1783, The Combustion Inst.
- 49) Rosier, B., et al. : Appl. Opt., 27(1988), 360
- 50) Bloembergen, N. : Nonlinear Optics, (1965), 229p., W. A. Benjamin, Inc.
- 51) Nibler, J. W. and Knighten, G. V. : Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Ed. by Weber A., (1979), 253, Springer-Verlag
- 52) Eckbreth, A. C. : Appl. Phys. Lett., 32(1978), 421
- 53) Furuno, S., et al. : Combust. Flame, 54(1983), 149
- 54) Ref.1), 220
- 55) Lucht, R. P., et al. : Combust. Sci. Technol., 55(1987), 41
- 56) Pealat, M., et al. : Appl. Opt., 24-7(1985), 1012
- 57) 秋浜一弘, 浅井健 : 日本機械学会論文集 (B 編), 57-541(1991), 339
- 58) 川崎昌博, ほか2名 : 日本化学会誌, No.10(1984), 1484
- 59) Hata, N., et al. : J. Appl. Phys., 59(1986), 1872
- 60) Eckbreth, A. C. and Anderson, T. J. : Appl. Opt., 24-16 (1985), 2731
- 61) Lucht, R. P. : Opt. Lett., 12-2(1987), 78
- 62) Lucht, R. P., et al. : Opt. Lett., 12-6(1987), 386
- 63) Akihama, K. and Asai, T. : Appl. Opt., 29-21(1990), 3143
- 64) Ewart, P., et al. : Opt. Lett., 14-11(1989), 563
- 65) Rakestraw, D. J., et al. : Opt. Lett., 15-12(1990), 709
- 66) Dreier, T. and Rakestraw, D. J. : Appl. Phys., B50(1990), 479
- 67) Ewart, P. and O'Leary, S. V. : Opt. Lett., 11-5(1986), 279

- 68) Ewart, P. and Snowden, P. : Opt. Lett., 15-23(1990),1403
 69) Rosker, M. J., et al. : Science, 241(1988), 1200

著 者 紹 介



秋濱一弘 Kazuhiro Akihama
 生年：1959年。
 所属：エネルギー研究室。
 分野：LIF, CARS分光法等による反応解析。
 学会等：日本分光学会，応用物理学会，
 日本機械学会会員。



久保修一 Shuichi Kubo
 生年：1963年。
 所属：エネルギー研究室。
 分野：赤外半導体レーザー分光法による反応解析。
 学会等：日本分光学会会員。



山崎 哲 Satoshi Yamazaki
 生年：1946年。
 所属：エネルギー研究室。
 分野：気相及び表面反応解析。
 学会等：日本機械学会会員。
 工学博士。