

研究論文

縮退四波混合分光法の燃焼計測における基本特性

—1999年8月4日受理—

東京大学大学院工学系研究科 佐野 洋一郎
手崎 衆
松 為 宏 幸

1 はじめに

燃焼場，反応場に対する非接触の分光検出法として，近年縮退四波混合分光法 (Degenerate Four-Wave Mixing Spectroscopy; DFWM) が注目されている．この方法はコヒーレント反ストークスラマン分光法 (CARS) と同様に，媒質の光に対する3次の非線形感受率に基づく光混合過程の応用であるが，信号光と3つの入射光の波長が全て同一であることからこのように命名されている．信号光を生ずる過程が，交叉した1対の入射光の干渉により形成される回折格子により第三の入射光が回折されるものとして説明されることから，レーザ誘起回折格子分光法とも呼ばれる⁽¹⁾⁻⁽³⁾．

線形のレーザ分光法として普及しているレーザ誘起蛍光法 (LIF) は実験装置も比較的単純であり，蛍光収率の高い化学種に対しては高感度の検出手段である．しかし消光 (quenching) や前期解離等の無輻射遷移を起こす化学種では感度が低下し，消光は雰囲気依存が大きいため定量性を失う．このことは大気圧下の燃焼場の計測において特に重大な問題である．

それにたいして DFWM は，消光性の強い雰囲気でも感度の変化は小さく，蛍光を発生しない化学種でも信号が得られるとされる⁽⁴⁾．信号光が指向性の強いコヒーレントな光であるので輝

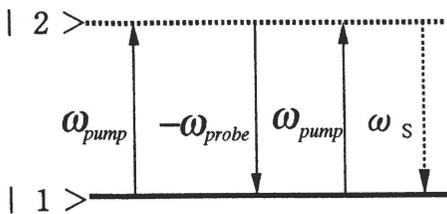
炎，微粒子など背景光を有する系でも高い S/N が得られ LIF よりも有利となる場合がある．

これまでに燃焼中の化学種として OH, NO, NH, CH, CH₃, HCO 等を対象に測定例⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾がある．DFWM の検出限界は，レーザから発せられた入射光の観測容器内の壁面及び気体の入射光の散乱によるバックグラウンドにより決められ，それを改善するために偏光散乱特性を利用した技術が用いられている．

しかし，DFWM は様々なパラメータに対して非線形の依存性を示し，定量性の高い計測を高温度で行うためには温度依存性，圧力依存性及び入射光依存性等の LIF では既知であるにも関わらず DFWM ではまだよくわかっていない事柄が数多く残されている．

本研究では，燃焼場で測定対象種の濃度や場の温度を決めるために特に重要な，雰囲気ガスの種類とその圧力に対する信号強度依存性と，信号強度の温度依存性について実験的に調べ，それらが光励起分子の衝突による緩和によっていかに説明されるかを検討した．

これまでに知られている雰囲気ガス依存として，LIF の信号強度は消光係数が大きい CO₂ 等と，消光係数が小さく殆ど消光を生じない N₂ 等との間では大きな違いが現れることがわかっている．しかし DFWM の信号強度は雰囲気



Energy diagram showing DFWM signal generation.

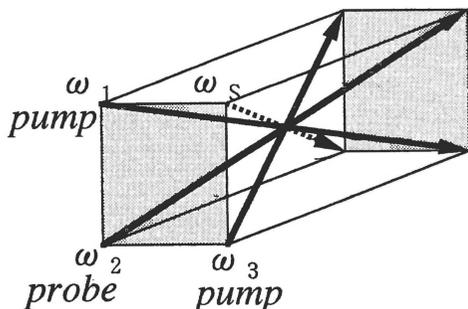


Fig. 1. Forward Box DFWM geometry.

組成の変化に対してはあまり変わらない。また全圧の上昇と共に信号が低下する依存性は存在し、その原因として消光以外の緩和過程が既に示唆されている⁽⁸⁾⁻⁽⁹⁾。今まで、その定量的な説明は十分になされておらず、信号強度の温度依存性も密度変化と熱平衡回転分布の変化だけでは説明できないとされている⁽⁸⁾。

2 DFWMの原理

一般に四波混合過程では、角周波数 ω_1 , ω_2 , ω_3 の3つの光がそれぞれ波数ベクトル k_1 , k_2 , k_3 を持って非線形媒質に入射すると、角周波数 $\omega_s = \pm\omega_1 \pm\omega_2 \pm\omega_3$ の4つ目の光が新たに発生する。3つの入射光の周波数を等しく ω として、信号光の周波数も $\omega_s = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 = \omega$ とすべて等しくなった場合が DFWM である (Fig. 1)。このとき位相整合条件 $k_1 + k_3 = k_2 + k_s$ に従った特定の方向に指向性を持った信号光が得られ

る⁽²⁾。これを実現するビーム配置には幾つかの種類があるが、本研究で採用したのは Fig. 1 の forward box 配置である。図に示したエネルギー準位間の遷移の方向から ω_1 , ω_3 をポンプ光、 ω_2 をプローブ光と呼ぶ。

弱電磁場での基本原理としては、信号強度はそれぞれの入射光強度に比例し、対象分子の濃度の二乗に比例する。但し現実には飽和吸収に相当するレーザー強度が用いられることが多いので、より複雑な依存性を示す。

DFWM の検出限界を決めるのは多くの場合、入射光の散乱が信号検出ラインに乗って生じるバックグラウンドであり、光学配置を最適化した上でさらに改善するために、偏光特性を利用し入射光の迷光を除去する方法等が用いられている⁽⁵⁾。

3 実験装置および方法

Fig. 2 に実験装置の概略図を示す。エキシマレーザー励起の色素レーザーの出力を過倍して UV パルス光を得る。波長域は NO 分子の A-X (0⁻0⁺) 遷移の存在する 225-227 nm である。この UV 出力は空間フィルターを通して整形し、偏光子 (Glan laser prism) によって水平方向の直線偏光とし、2 個のビームスプリッターによって 3 ビームに分割し、その 3 ビームが正四角錐の 3 辺となる forward box 型に配置して、石英窓を持ったサンプルセルに入射して中央の観測部で交差させた。交差角は約 2 度で交差部でのガウスビームの径は半値全幅で約 200 μm である。信号光は入射光と同一波長で、四角錐の残った 1 辺の延長上に強い指向性を持って発生する。信号発生点から検出器までの距離を約 2 m と離し、その間に空間フィルターと数個のピンホールを置いて入射光の迷光を除去して信号光を検出した。本研究の光学系では、ビームを分割してから交叉させるまでに迎える光路長が等しくなるように配慮した。これは用いたレーザーの線幅では、ビーム間の干渉性を保つことが、強い信号を得るために重要であることが判ったからで

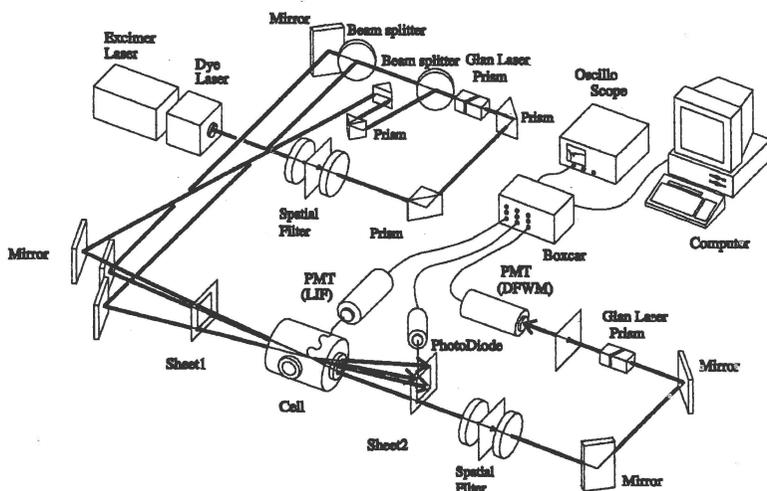


Fig. 2. Schematic diagram of DFWM apparatus.

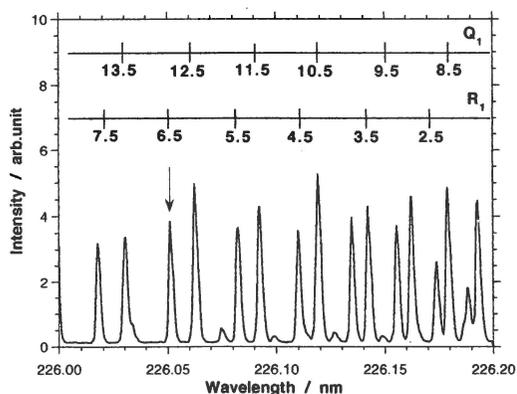


Fig. 3. DFWM spectrum of the A-X(0'-0'') band of NO. Ambient pressure dependence was measured at R₁(6.5).

ある。カタログ値から推定される UV 光での線幅は 0.36 cm^{-1} であり、コヒーレンス長は $1/2 \Delta\omega = 1.6 \text{ cm}$ となる。これは強い DFWM 信号が得られた光路長の範囲と一致した。サンプルセルにはシリンダからの NO と雰囲気ガスをそれぞれフローメータを通して連続で流し NO の分

圧が一定となるように設定した。

信号強度の雰囲気圧力依存性について、NO (A-X) 0'-0'' バンドの R₁ ($J'' = 6.5$) の回転線を対象として調べた。一定圧力での信号強度の温度依存性について、占有数の温度依存性の異なる $J'' = 2.5$ および $J'' = 16.5$ の回転線について測定した (Fig. 3)。

4 実験結果および考察

4.1 信号強度と緩和過程

DFWM の信号強度の雰囲気圧力依存性の測定結果を Fig. 4 に、同時に得た LIF についての結果を Fig. 5 に示す。NO の分圧は 40 mTorr で一定に保ち、He, N₂, CO₂, O₂ の 4 種類の雰囲気ガスの圧力を変化させて信号強度の変化を測定した。図中の各シンボルが実験点であるが、曲線は後述する理論計算値である。

He と N₂ は 1 気圧でも問題にならないほどに消光断面積が非常に小さく CO₂, O₂ は衝突頻度に匹敵する大きな消光の速度定数を持つことが知られている⁽⁹⁾。LIF の信号強度はこの消光過程に依っていることが Fig. 5 から明らか

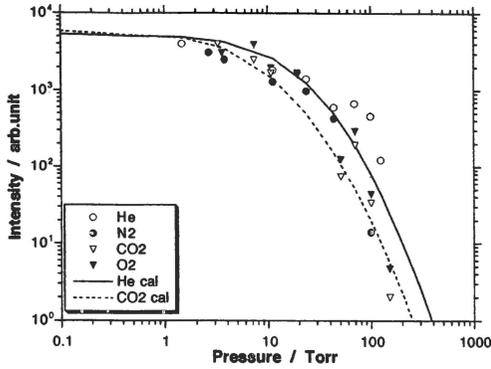


Fig. 4. DFWM signal intensity of NO vs. buffer gas pressure. Experimental condition: total pressure = 10 Torr of the indicated buffer gas, NO partial pressure = 30 mTorr. Symbols are experimental data of present study at indicated buffer species. Solid and dashed curves are calculations using present model equations (2)-(6) for He and CO₂ buffer gases, respectively, where population decay rate constant is given as: 1.5×10^{-11} cm³/s (He) and 3.5×10^{-11} cm³/s (CO₂) (see text).

で、CO₂ と O₂ の圧力上昇に伴って NO の DFWM 信号強度は大きく低下している。一方 N₂, He では信号強度の低下は起こっていない。

以上による LIF の信号強度 I の雰囲気圧力依存は以下の式によって表される。

$$\frac{I}{I_0} = \frac{k_r}{k_r + k_Q[Q]} \quad (1)$$

ここでは I_0 は消光の無いときの信号強度, k_r は励起分子の自然放出の速度定数, すなわち蛍光寿命 τ_r の逆数で, NO(A) の τ_r は 220 ns 程度である。 k_Q は消光の速度定数で [Q] は消光を起こす分子の濃度である。

一方 Fig. 4 に示されているように, DFWM はどの雰囲気ガスでもほぼ一様に信号強度が低下している。従来の報告例では N₂ と CO₂ について調べられており, それらの間で圧力依存性がやはりほぼ同じか, やや CO₂ の方が大きく低

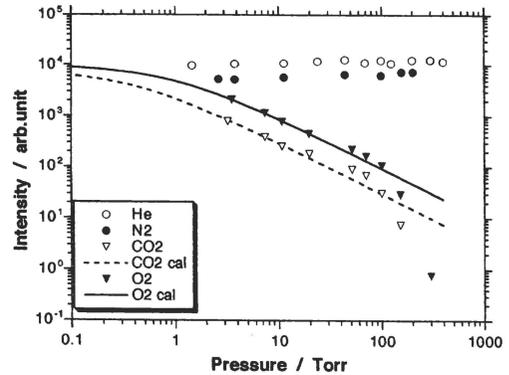


Fig. 5. LIF signal intensity of NO vs. buffer gas pressure. Experimental condition: total pressure = 10 Torr, NO pressure = 30 mTorr. Symbols are experimental data of present study at indicated buffer species. Solid and dashed curves are calculations using equation (1) for O₂ and CO₂ buffer gases, respectively, where quenching rate constant is given as 1.34×10^{-10} cm³/s (O₂) and 3.58×10^{-10} cm³/s (CO₂).

下する結果となっている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。以上より, DFWM は LIF と異なり, 雰囲気ガスとの衝突による消光以外の何らかの緩和過程の影響を強く受けて, 信号強度が低下していると考えられる。

光と分子の共鳴作用の理論では緩和過程は縦緩和と横緩和の概念に区分して扱われている (Fig.6)。縦緩和は励起分子が別のエネルギー状態に遷移するエネルギー緩和, 横緩和は位相緩和とも呼ばれエネルギー状態は変化せずに分子の誘起分極と光電場の間のコヒーレンスが失われる過程である。但しエネルギー準位が変化してもコヒーレンスが失われることに変わりがないので, 実効的な横緩和速度は純位相緩和と縦緩和の速度の和として与えられる。無輻射で基底電子状態に失活する消光過程は当然縦緩和に属するが, 回転状態の遷移はそれによって共鳴準位ではなくなることから, やはり縦緩和として作用すると考えられる。基底状態の NO での

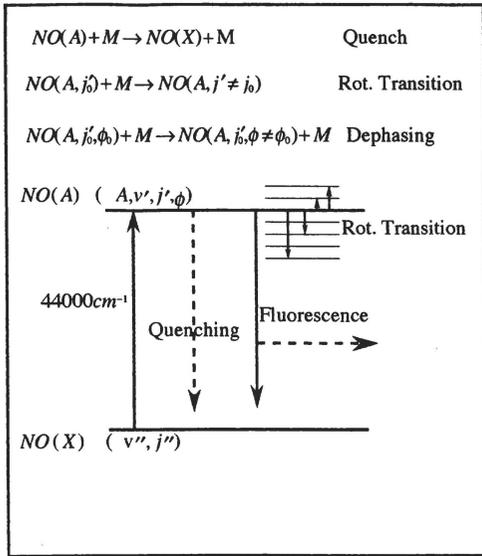


Fig. 6. An illustration of the photolytic excitation and de-excitation processes of NO.

回転緩和効率は、衝突数に対しほぼ 1 の速い過程とされており⁽¹²⁾、励起状態内での回転緩和も同様と予想される。横緩和もまた、ほぼ全ての衝突で起こるとされている。一方振動緩和は十分遅くて問題にならない。

以上の考察を既存の共鳴四波混合の理論式⁽¹³⁾と組み合わせ、以下の式により信号強度の圧力依存を見積もることができる。

$$I_{DFWM} = \alpha_0^2 L^2 \frac{4(I_{pump} / I_{SAT})^2}{(1 + 4I_{pump} / I_{SAT})^3} I_{probe} \quad (2)$$

$$I_{SAT} = \frac{c \hbar \epsilon_0}{2} \frac{\Gamma_0 \gamma_{12}}{|\mu_{12}|^2} \quad (3)$$

$$\Gamma_0 = k_r + k_q [Q] \quad (4)$$

$$\gamma_{12} = \delta \nu (\delta \nu_D, \delta \nu_{col}) \quad (5)$$

$$\alpha_0 = \frac{\omega}{2nc} \frac{\Delta N_0 |\mu_{12}|^2}{\hbar E_0 \gamma_{12}} \quad (6)$$

(2) 式は Abrams らによる密度行列演算子を用いた理論式である。ここで I_{pump} は入射ポンプ光強度、 I_{probe} は入射プローブ光強度、 I_{SAT} は線中心の光吸収の飽和強度で (3) 式で与えられる。 Γ_0 と γ_{12} はそれぞれ縦緩和と横緩和の速度で、 k_q は DFWM に影響する衝突起因のエネルギー移動の速度定数である。横緩和速度定数 γ_{12} については単一回転線の分光線幅 $\delta \nu$ がそのまま当てはまるものとした。すなわち分子の吸収線幅よりも光源の線幅の方が大きい本実験条件の場合には、ドップラー効果による不均一拡がりも分子間の共鳴相互作用時間を支配しており、実効的に横緩和として働くと考えた。

$\delta \nu$ の圧力依存はドップラー拡がりや衝突拡がりのたたみ込み積分によって与えられる。 Γ_0 と γ_{12} が圧力の関数であることにより I_{SAT} は圧力に依存する。 α_0 はスペクトルの線幅に反比例する線中心の吸収係数である。さらに我々の装置では上記の拡がりがあっても光源の線幅の方が大きく、分子の線幅に渡って積分した量が最終的に得られる信号強度となるので、(2) 式の値に $\delta \nu$ を乗じている。

縦緩和、横緩和の圧力依存性を示したのが、Fig. 7 および Fig. 8 である。縦緩和は全圧 1 Torr 位から徐々に増加するが、横緩和は数 10 Torr までは変化が少なくそれ以上で急激に増加する。これは、低圧ではドップラー幅が支配的であるが、高圧になってくると衝突幅が支配的になるからである。

Fig. 9 は横軸が I / I_{SAT} でポンプ光の飽和度、縦軸の反射率 (Reflectivity) とは位相共役反射率と呼ばれるもので、信号強度の入射プローブ光強度に対する比である。反射率は、ほぼ飽和度 $I / I_{SAT} = 1$ に近いレーザー強度で最大値となる。また (3)~(5) 式より圧力が上がると Γ_0 と γ_{12} が大きくなり、それに従って I_{SAT} も大きくなるた

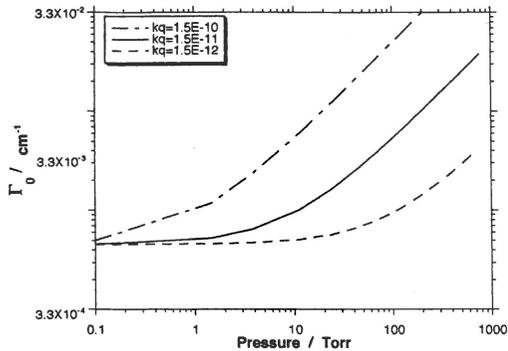


Fig. 7. Population decay rate Γ_0 vs. buffer gas pressure. Population decay rate is calculated by equation 4 with radiation lifetime of NO $k_r = 220$ ns (from ref. 9) and indicated rate of collisional energy relaxation k_q .

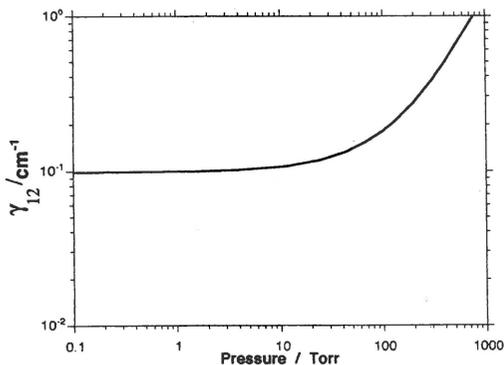


Fig. 8. Coherence decay rate γ_{12} vs. buffer gas pressure. Pressure dependence of coherence decay was calculated by the combination of Doppler broadening and collision broadening.

め、レーザー光強度が一定の場合は圧力と共に飽和度が減少するため信号強度が変化すると解釈できる。

4.2 入射光強度と圧力依存

次に NO の分圧を一定として、雰囲気圧を上げていったときの圧力依存を、初期飽和度が 10, 1, 0.1 の 3 種類について計算したものが Fig. 10

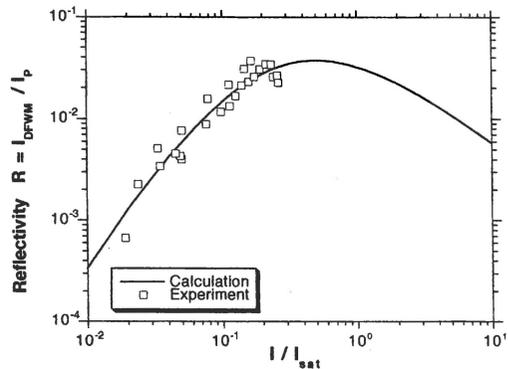


Fig. 9. Phase conjugate reflectivity R vs. normalized input pump intensity I/I_{SAT} . R is defined as the ratio of signal intensity to input probe intensity. Solid curve is calculation using equation (2) and symbols are experimental data at total pressure = 10.3 Torr in He, NO partial pressure = 30 mTorr and saturation intensity $I_{SAT} = 35 \mu\text{J}$ (see text).

である。ここで用いている初期飽和光強度 $I_{SAT}(0)$ とは衝突過程のない低圧極限での飽和光強度のことである。

DFWM の信号強度の圧力依存が入射レーザー光強度により相当異なることが示されている。信号強度は入射光の飽和度を変数として非線型に変化し、しかも飽和度は圧力に依存するためである。

これによると高圧での信号強度の低下を抑えるためには、入射レーザー強度の大きい方が有利であることが予想される。一方低圧の極限では $I/I_{SAT}(0) = 1$ 程度が有利である。つまりはそれぞれの圧力での飽和度が 1 に近い条件が良いことになる。

式 (2)~(6) による計算値を実測の圧力依存と比べた結果が Fig. 11 である。実測に基づき常温での低圧極限の飽和光強度を $I_{SAT} = 35 \mu\text{J}$ として計算を行った。ポンプ光の強度は $1.1 \mu\text{J}$ と $11.2 \mu\text{J}$ だから飽和度はそれぞれ 0.032 と 0.32 となる。初期飽和度が 0.032 の時に理論値と実測値のカーブがほぼ等しくなる様に k_q を選んで

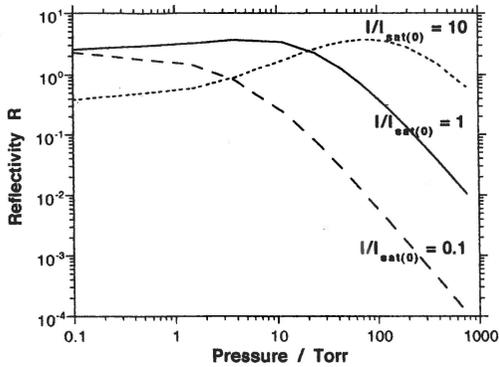


Fig. 10. Phase conjugate reflectivity R vs. buffer gas pressure. $R = I_{\text{DFWM}}/I_{\text{probe}}$ is calculated with present model equations for indicated normalized input pump intensity $I/I_{\text{SAT}(0)}$. $I_{\text{SAT}(0)}$ is the saturation intensity at zero pressure.

$1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を与えた。次に初期飽和度が 0.32 に対して同じパラメータでの計算値は、カーブ形状は実際のものに概ね合うが、0.032 の場合との信号強度比は計算の方がかなり大きい。これは式 (2)~(6) ではプローブ光に対しては比例領域を仮定してその飽和特性が考慮されていないためと見られる。今回の実験条件の範囲では異なる入射光強度での圧力依存形状に大きな差を生じていない。Rakestraw⁽¹²⁾ らは、入射光がより強い条件について N_2 雰囲気での圧力依存性を測定し、低圧側では信号強度が圧力とともに増加するという、本研究での計算と符合する結果を得ている。

4.3 圧力依存形状の雰囲気ガス種依存性

雰囲気ガスの種類による DFWM の圧力依存性の差異について検討し、得られた計算値を実測値と共に Fig. 4 にプロットした。

実験的には、前述したように雰囲気ガス種による差異が LIF の場合に比べて非常に小さいが、 CO_2 と O_2 が比較的小さな圧力から信号低下が起こり、He が最も高圧側にシフトしてい

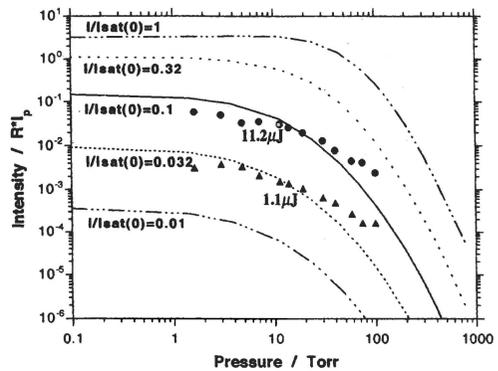


Fig. 11. DFWM signal intensity vs. buffer gas pressure at various input pump intensities. Curves are the present model calculations with indicated pump saturations, where collisional population decay rate constant k_q is $1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Closed triangles and closed circles are the experimental data of present study at input pump pulse energy of $1.1 \mu\text{J}$ and $11.2 \mu\text{J}$, respectively. Ordinate scale was adjusted so as to fit experimental data at $1.1 \mu\text{J}$ with calculation at $I/I_{\text{SAT}} = 0.032$.

る傾向にある。前項までで He 雰囲気中で成り立つ各緩和項の値を求めてきたが、雰囲気ガスの種類が異なる場合、横緩和係数及び縦緩和項の中の回転緩和は大きく変わらず、消光係数の差によって縦緩和項の値が差が生じると考えられる。そこでモデル計算では消光係数の大きな CO_2 , O_2 の組に約 2 倍の縦緩和係数を与え、より低い圧力からの信号強度低下を再現した。

N_2 は消光係数の点では He に近くなると予想されるが、今回の実験結果では判然としない。消光以外の回転緩和などの項が He とは異なることもあり得る。ここで定めた縦緩和の速度定数は消光や回転緩和について知られている、衝突頻度に匹敵する速度定数と比べると一桁小さい。本研究での取り扱い、共鳴遷移での四波混合光発生に影響する各種緩和過程を適切に取り入れたものとは考えているが、Abrams の理論式 (2) における二準位近似は改良されてはい

ないなど、その定量的精度には限界がある。回転緩和速度などのより直接的な評価のためには、二光源の四波混合装置を組み、緩和先準位にまたがる二重共鳴での観測をナノ秒スケールの時間分解能で行うことが有効と思われる。

5 信号強度の温度依存性

DFWM のスペクトルから場の温度を求めるには、各回転線間の相対強度が回転準位の占有数と遷移強度係数の積の二乗となる関係が用いられる。一方温度分布のある場で濃度分布を得ようとするなら、特定の回転線の信号強度の温度依存性を知る必要がある。まずその回転準位の占有数の変化のみを考えてみる。

一定圧力ではボルツマン分布の分率に、温度に反比例する全密度を乗じて占有数が得られ、信号強度が単に占有数の二乗に比例すると置いて求めることができる。

$$P(J;T) \propto \frac{1}{T} x(J;T) = \frac{(2J+1)}{TQ} \exp\left(-\frac{E(J)}{kT}\right) \quad (7)$$

$$I_{\text{DFWM}} \propto P(J;T)^2 \quad (8)$$

しかし実際に得られる温度依存性は、このモデルに比べて高温ほど信号が小さい事が Axner ら⁽⁸⁾によっても報告されている。彼らは回転準位の占有数の二乗分を除いた残りの温度依存性として、 $O_{12}(2)$ の回転線については T^{-2} 、 $P_{2,12}(10)$ について $T^{-1.1}$ と実験的に求めている。

今回我々はそれらの関係について次のように考えた。占有数以外に温度に依存して信号強度を決める因子には、前述の圧力依存と同様に、スペクトルの線幅と同時に変化する吸光係数がある。(2) - (6) 式及び光源線幅の効果の温度依存性について、線中心吸光係数にまとめると結局 α_0 の 1 乗となって、

$$I_{\text{DFWM}} \propto \alpha_0 P(J;T)^2 \propto \frac{1}{\delta\nu} P(J;T)^2 \quad (9)$$

となる。ドップラー支配領域では線幅は温度の $1/2$ 乗である。以上の式による値を測定値と共に温度の関数として Fig. 12 に示した。測定値は NO 分圧 30 mTorr、全圧 10 Torr、He 雰囲気中で行なった。

$R_1(16.5)$ については、(8) 式よりも (9) 式によって実測の温度依存がよく再現されている。 $R_1(2.5)$ については両式の間差が比較的小さく、実測値のばらつきの範囲にあつて判然としないが、全体としては (9) 式がより適切であると考えられる。

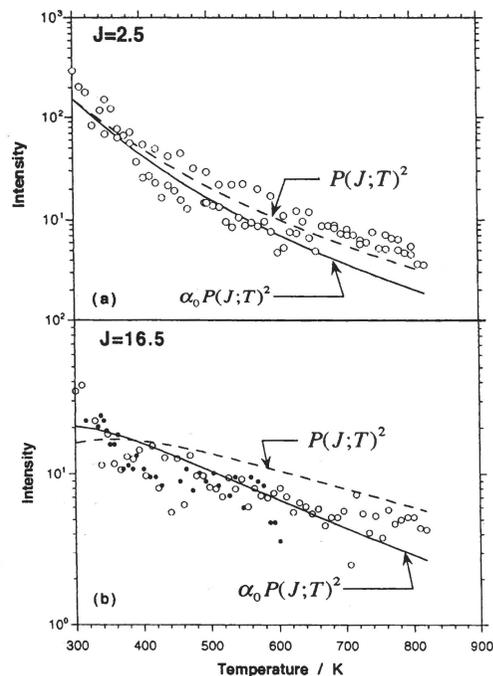


Fig. 12. Temperature dependence of DFWM signal intensity at constant NO partial pressure (30 mTorr) and constant total pressure (10 Torr He). Open and closed circles are data from separate experiments. Dashed and solid curves are the calculations with equations 8 and 9, respectively.

(a) Rotational quantum $J'' = 2.5$ (b) $J'' = 16.5$

6 結論

縮退四波混合分光法 (DFWM) を燃焼計測に応用することを目的として、NO 分子を対象として信号強度の雰囲気圧力依存性及び温度依存性について検討した結果、

- ・分子間衝突に起因する回転緩和等のエネルギー緩和と位相緩和による飽和光強度の変化を与えることによって、DFWM の信号強度を雰囲気圧力の関数として適切に表わすことができた。
- ・信号強度の圧力依存は入射レーザー強度をパラメータとしてそれぞれの圧力で飽和度が 1 に近い入射光強度が有利であり、高圧ほど強い入射光を用いる方が良い。
- ・信号強度の温度依存は占有数の変化だけでは説明しきれず、吸光係数の温度依存性を考慮に入れることによって実験結果を再現することができた。
- ・信号強度の、プローブ光強度まで含めた、入射レーザー強度依存性に関しては実験とモデルが合わない問題が残されている。この点では実験条件上の検討余地もあり、今後の課題である。

参考文献

- (1) Hall, G. and Whitaker, B. J., Laser-induced Grating Spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, (1994), 1.
- (2) 築山光一, 非線型分光: 原理と応用, *分光研究*, 46, (1997), 256.
- (3) Farrow, R. L. and Rakestraw, D. J., Detection of Trace Molecular Species Using Degenerate Four-Wave Mixing, *Science*, 257, (1992), 1894.
- (4) Farrow, R. L., Bui-pham, M. N. and Sick, V., Degenerate Four-Wave Mixing Measurements of Methyl Radical Distributions in Hydrocarbon Flames, *Twenty-Sixth Symp. (Int.) Combust.*, (1996), pp.975, The Combustion Institute.
- (5) Williams, S., Zare, R. N. and Rahn, L. A., Reduction of Degenerate Four-Wave Mixing Spectra to Relative Populations I. Weak-Field Limit, *J. Chem. Phys.*, 101, (1994), 1072.
- (6) Mischler, B., Beud, P., Gerber, T., Tzannis, A. P. and Radi, P. P., Degenerate Four-Wave Mixing of S₂ and OH in Fuel-Rich Propane/Air/SO₂ Flame, *Comb. Sci. Tech.*, 119, (1996), 375.
- (7) Rahn, L. A. and Brown, M. S., Polarization Properties of Degenerate Four-Wave Mixing in Flame OH, *Optics Letters*, 19, (1994), 1249.
- (8) Ljungberg, P. and Axner, O., Experimental Investigation of the Effect of Collisions and Temperature on Degenerate Four-Wave Mixing, *Appl. Phys. B*, 63, (1996), 69.
- (9) Zang, R., Crosley, D. R., Temperature Dependent Quenching of A²Π⁺ NO between 215 and 300 K, *J. Chem. Phys.*, 102, (1995), 7418.
- (10) Danehy, P. M., Paul, P. H. and Farrow, R. L., Thermal-Grating Contributions to Degenerate Four-Wave Mixing in Nitric Oxide, *J. Opt. Soc. Am. B*, 12, (1995), 1564.
- (11) Williams, S., Zare R. N. and Rahn, R. L., Reduction of Degenerate Four-Wave Mixing Spectra to Relative Populations II. Strong-Field Limit, *J. Chem. Phys.*, 101, (1994), 1093.
- (12) Lambert, J. D., *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases*, (1977), Clarendon Press. Oxford.
- (13) Abrams, R. L., Lam, J. F., Lind, R. C., Steel D. G. and Liao, P. F., in *Optical Phase Conjugation*, ed. R. A. Fisheer, (1983), pp.211, Academic Press.

Fundamental Characteristics of Degenerate Four-Wave Mixing Spectroscopy in Combustion Measurement

Yoichiro Sano, Atsumu Tezaki and Hiroyuki Matsui

*Department of Mechanical Engineering,
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*

Buffer gas pressure dependence and temperature dependence of degenerate four-wave mixing (DFWM) spectroscopy have been investigated experimentally and model formulations were proposed. Resonant DFWM signal intensity from NO shows significant decrease with increasing pressure of buffer gases (He, N₂, CO₂, O₂) for a constant pressure of NO. The small discrepancy between buffer gas species indicates that not only quenching but also other collision processes such as rotational and phase changing relaxation are responsible, unlike laser-induced fluorescence (LIF). These effects were incorporated in a theoretical model in terms of pressure dependent linewidth of resonant absorption, by which the pressure and input power dependence was reasonably reproduced. Temperature dependence of a specific rotational line strength at constant total pressure is accounted by considering the temperature dependent linewidth in addition to the term from thermal equilibrium state density.