

비선형분광간섭을 이용한 여러가지 기체의 비공명 3차 감수율 측정*

한재원 · 이은성

한국표준과학연구원, 양자연구부

(1994년 6월 30일 받음)

CARS 신호의 비선형 간섭을 이용하여 여러가지 기체의 비공명 3차 감수율을 측정하였다. 알곤 기체를 기준으로 하기 위하여 기준셀에 알곤 기체를 채우고 시료셀에 측정대상 기체를 주입하여 직렬로 배열하였다. 두 기체 셀 사이에 설치된 위상편이장치의 두께를 바꾸어 가면서 두 기체 셀에서 발생한 CARS 신호의 간섭무늬를 측정하였다. 기체의 전체 비공명 감수율의 값은 여러가지 기체에서 구한 간섭무늬의 진폭으로부터 구하였다. 각 기체에서 전자만의 기여에 의한 비공명 감수율의 크기를 구하기 위하여 기체의 먼 공명 분광선(off-resonance line)에 의한 기여를 뺐다. 측정된 결과를 다른 연구자들이 구한 결과와 비교하였다. 본 연구에서 측정된 값의 불확정도는 5% 이내이다.

I. 서 론

CARS 기술은 고온 연소기체의 온도나 농도를 측정하는데 널리 사용되고 있으며,^[1,6] 열악한 환경에서 열류나 연소상태를 진단하는데 가장 유용한 기술로 인정받고 있다.^[7-10] CARS 신호는 3차 비선형 감수율의 제곱에 비례하며, 이 3차 비선형 감수율은 분자의 라만 공명분광, 여러기체들의 먼 라만 공명분광, 그리고 전자의 기여함에 의한 항들의 합으로 표현된다.^[11,12]

일반적으로 라만 공명 분자의 농도가 전체의 수 % 이하에 이르면, 비공명항에 의한 기여가 공명항과 비교될 정도가 되고, CARS 분광선에 변조된 신호모양이 나타나게 된다.^[13] 이와 같이 비공명 배경신호에 의하여 CARS 신호의 모양변화가 생기면 분광선의 모양맞춤이 매우 힘들게 된다. 특히 이러한 경우 측정된 CARS 신호로부터 구해지는 온도나 농도 값의 정확도는 비공명 배경신호에 관계되는 비공명감수율의 값의 정확도 이내에서 결정된다.^[13-15] 뿐만아니라 최근에는 이러한 비공명 감수율을 기준으로하여 농도를 구하는 방법이 여러 연구자들에 의해 제안되고 있다.^[16,17] 따라서, 여러가지 기체의 비공명 3차 감수율의 정확한 측정은 CARS 기술에서 매우 중요한 일이다.

1965년 Chang 등^[18]이 최초로 비선형 신호의 간섭기술을 이용하여 비선형 매질 내에서 발생된 이차고조파와 기본파의 상대적인 위상을 측정하였다. 그후 Yacoby 등^[19]이 이러한 기술을 응용하여 CARS 신호의 배경신호를 제거하는 실험을 수행하였다. 그들은 파장이 다른 비선형 광신호들의 위상을 조절하기 위하여 세개의 창을 가진 이중 셀을 사용하였으며, 가운데 창을 위치를 이동하여 두 셀의 길이를 조정하였다. Marowsky와 Lupke^[20]는 따로 떨어진 두 개의 시료 사이에 위상편이장치(phase shifting unit)라는 것을 설치하여 광신호 간의 상대적인 위상차이를 조절할 수 있는 편리한 장치를 선보였다. 이 장치는 실험도중 셀 내부의 압력의 변화가 없이 일정한 값을 유지할 수 있는 장점을 가지고 있었으며, 우리도 기체들의 비공명 감수율 측정하기 위하여 이러한 기술을 도입하였다.

많은 연구자들이 여러가지 기술을 이용하여 여러가지 기체의 비공명 감수율을 측정하였다. 예를 들면, 광파혼합,^[21-25] 전기장에 유도된 이차고조파 발생,^[26] 전기 광학효과,^[27] Kerr 효과,^[27] 등, 1967년 Rado^[21]가 사광파 혼합기술을 이용하여 수소의 공명선을 기준으로 여러가지 기체의 비공명 감수율의 크기를 상대적으로 측정하였다. 같은 방법으로 Lundeen 등^[22]도 수소탄화물 기체를 포함한 여러 기체의 비공명 감수율을 측정하였다. 그들 또한 수소를 기준기체로 사용하였는데, 수소 분광선의 선평과 분광선에 기여하는 분자의 수밀도를 고려

*본 연구는 파기처 출연기관연구개발 사업으로 수행되었다.

하여 Rado의 결과를 다시 계산하였다. 중수소의 라만 Q-가지 분광선을 기준으로 하여 Rosasco와 Hurst^[23,28]는 알곤과 수소의 비공명 감수율의 크기를 위상변조라만 분광법으로 측정하였다. 그리고 최근에는 Farrow 등^[14,25]이 알곤, 질소, 여러가지 연소관련 기체들을 질소와 혼합하여 측정된 CARS 분광선을 수정된 에너지 간격법칙을 사용하여 곡선맞춤하여 그 값들을 정하였다.

본 연구에서는, 비선형 간섭현상을 이용하여 기체의 비공명 감수율을 측정하는 새로운 방법을 제안하였다. 알곤을 기준으로 하였으며, 아무런 이론적인 가정없이 여러가지 기체의 비공명 감수율의 상대적인 값을 직접적인 방법으로 정확하게 측정하였다.

II. 두 개의 셀에서 발생된 CARS 신호의 간섭무늬

그림 1에서 보는 바와 같이 두 개의 기체 셀을 직렬로 배열하고 위상편이장치를 가운데 설치하였을 때, 두 셀에서 발생된 CARS 신호를 각각 E_r , E_s 라고 두면 두 신호가 간섭하여 만드는 간섭무늬는 다음 식과 같이 계산된다.^[29] 계산에서는 두 기체 셀의 굴절율의 변화는 무시할 수 있을 정도로 작다고 가정하였다.

$$I \cong |E_r + E_s|^2 \\ \cong (c_0 \delta \chi_r P_r E_{10}^2 E_{20}^*)^2 \\ \{1 + \eta^2 + 2\eta \cos(\Delta k_r d_r + \Delta k_s d_s - \Gamma)\}, \quad (1)$$

여기서

$$\eta = \frac{\chi_s P_s \phi}{\chi_r P_r}$$

$$\Gamma = 2\gamma_l - \gamma_l(\omega_2) - k_l(\omega_3)$$

그리고 $\Delta k_j = 2k_j(\omega_1) - k_j(\omega_2) - k_j(\omega_3)$ ($j = r, s, p$)

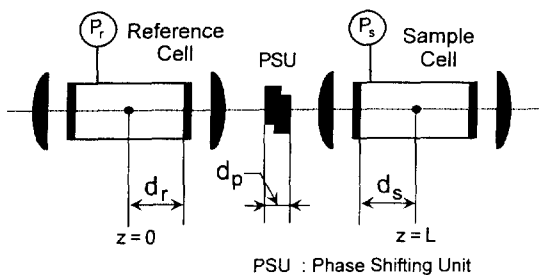


그림 1. An apparatus for nonlinear interferometry of CARS.

윗 식에서 c_0 는 CARS신호 발생의 효율, δ 는 레이저 광이 모여서 CARS 신호를 발생시키는 매우 짧은 길이를 나타내고, χ_r 과 χ_s 는 각각 기준셀과 시료셀에 채운 기체의 3차 비선형 감수율의 크기를 나타낸다. P_r 과 P_s 는 기준셀과 시료셀 내의 기체 압력을 나타내며, ϕ 는 두셀에서 CARS 신호발생 효율의 차이를 보정하는 항이다. 그리고 γ 는 셀 내부의 기체와 위상편이장치를 제외한 셀의 창, 렌즈, 셀간의 공기, 등에 의해 생기는 위상지연을 나타내고, k 는 광의 진행벡터를 나타낸다. 여기서 아래첨자 1, 2, 3은 각각 펌프광, 스톱스광, CARS 신호를 의미하며, r, s, p 는 각각 기준기체, 시료기체, 위상편이장치를 의미한다.

1. 위상편이장치의 두께를 변화

두 셀 사이에 설치된 위상편이장치의 두께를 변화시키면서 간섭무늬를 관찰하면, (1)식으로부터 간섭무늬는

$$I \cong (c_0 \delta \chi_r P_r E_{10}^2 E_{20}^*)^2 \{ \eta^2 + \eta^2 + 2\eta \cos(\Delta k_r d_p - \Gamma') \}, \quad (2)$$

여기서 $\Gamma' = \Delta k_r d_r + \Delta k_s d_s - \Gamma$. 그림 2에 계산된 간섭무늬의 모양이 그려져 있다. 계산에서 ϕ 의 값은 1로 가정하였으며, 위상편이장치에 의해 유도되는 위상지연값의 변화에 대하여 간섭무늬 모양을 계산하였다.

2. 시료셀의 압력 변화

기체의 굴절율이 기체 압력에 비례한다고 가정하면, 굴절률 n_s 는 다음식으로 표현할 수 있다.^[30]

$$n_s \cong 1 + \alpha P. \quad (\alpha \ll 1) \quad (3)$$

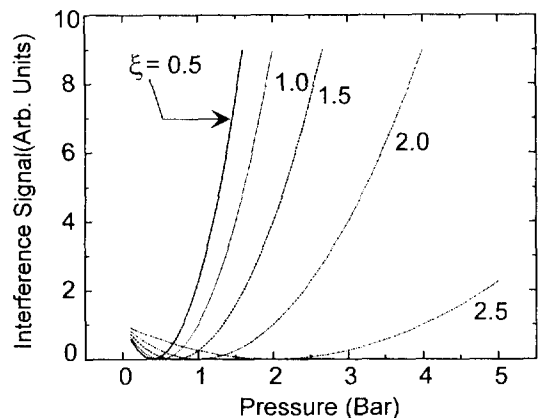


그림 2. The intensity of the interference signal calculated by changing the phase shift induced by the PSU at several ξ in Eq. (2).

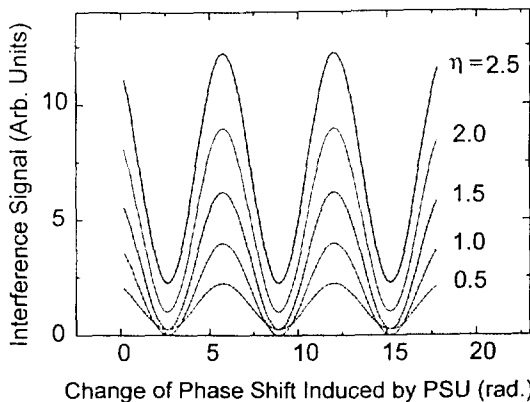


그림 3. The intensity of the interference signal calculated by changing the pressure of the sample cell at several η in Eq. (3).

그러면, (1)식에 기술된 간섭무늬는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$I \cong (c_0 \delta \chi P, E_{10}^2 E_{20}^*)^2 [1 + \xi^2 P_s^2 + 2\xi P_s \cos(2\pi \Delta \alpha P_s d_s + \Gamma'')], \quad (4)$$

여기서

$$\xi = \frac{\chi_s \phi}{\chi_r P_r},$$

$$\Delta \alpha = \frac{2\alpha(\omega_1)}{\lambda_1} - \frac{\alpha(\omega_2)}{\lambda_2} - \frac{\alpha(\omega_3)}{\lambda_3},$$

$$\Gamma'' = \Delta k_s d_s + \Delta k_p d_p + \Delta k_o d_o - \Gamma,$$

그리고 $\Delta k_0 = \frac{1}{c}(2\omega_1 - \omega_2 - \omega_3).$

그림 3에 시료셀의 기체압력을 바꾸어 가면서 간섭무늬를 계산한 결과가 그려져 있다. 계산에서 (4) 식의 ϕ , $\Delta \alpha$, d_s 는 각각 1, $1.56 \times 10^{-5}/\text{bar} \cdot \text{cm}$, 8 cm의 값을 주었다. 이 계산에서 압력을 변화시키면서 구한 간섭무늬를 볼 때, 기준기체에 대하여 시료기체의 비공명감수율의 값을 직접구하기는 어려울 것으로 판단된다.

III. 실 험

본 연구에서 사용한 CARS 분광기에 대한 상세한 내용은 여러차례 기술된 바^[31] 있으므로 여기서는 간략한 내용만을 언급하고자 한다. 먼저 실험에서 사용한 장치의 개략도가 그림 1에 그려져 있다. 에너지가 약 150 mJ,

펄스 폭이 7~8 ns인 Q-스위칭 모우드로 작동되는 Nd:YAG 레이저(Quantel YG660-10)의 2차 고조파를 이용하여 스톱스광으로 사용된 색소레이저를 동작시켰으며, 그 중 일부(에너지 수 mJ 정도)를 펄프광으로 사용하였다. BOXCARS 위상정합조건^[32]으로 실험하기 위하여 펄프광을 둘로 나누었으며, 두 펄프광의 상관관계(correlation)를 줄이기 위하여 약 5 cm 거리 지연을 두었다.

Nd:YAG 레이저는 연속발전 Nd:YAG 레이저를 seeder 광원으로 하여 인젝션 록킹방식으로 단일 종모우드 발진하는 것으로 레이저 펄스의 주파수 대역폭은 약 100 MHz 이내이다.^[33] 스톱스 광원으로 사용하는 색소레이저는 grazing 입사방식^[34]으로 단일 종모우드 발진하는 것으로 펄스의 주파수 대역폭은 약 500 MHz 이내이다. 파장을 변화시킬 때, 색소레이저의 단일 종모우드 발진의 안정도는 엄밀하게 확인되지 않았다. 그러나 레이저 정렬을 정밀하게 하고 색소레이저 파장을 특정한 파장에 고정시켰을 때, 단일종모우드 발진의 안정도는 본 실험을 수행하는데 지장이 없을 정도로 좋았다.

두 펄프광의 중심 간의 간격은 5~6 mm였고, 건조한 Ar기체를 슬릿형 노즐로 불면서 측정한 CARS의 공간분해능은 2~3 mm였다. 펄프광과 스톱스 광 모두 수평으로 편광되었고, CARS 신호도 같은 편광으로 측정하였다. 신호 발생의 대칭성을 지키기 위하여 펄프광과 스톱스 광은 4개의 색수차를 줄인 렌즈를 사용하여 집중하였다.

시료 셀 뒤에 비공명 신호만을 발생시키는 다른 기체 셀(프로판 2기압)을 두고 여기서 발생된 CARS 신호를 이용하여 신호를 펄스마다 규격화시켰다. 사용한 기체 셀의 크기는 직경 10 mm, 길이 10 cm였다. 이러한 신호규격화 방식을 사용하였을 때 CARS 신호의 꼭지 대 잡음의 비가 약 1/8 이내로 줄어드는 것을 확인하였다. CARS 신호는 이중회절발분광기(Jobin-Yvon, U1000, f=1 m)를 거쳐서 광증배관(PMT: EMI9658)으로 측정되었으며, 신호규격화를 위한 비공명신호를 측정하기 위해서 분광기(Jobin Yvon HR-320)과 광증배관(Hamamatsu R955)을 사용하였다. 두 광증배관에서 나온 신호는 박스카 평균기(boxcar averager, Stanford Research SR-250)으로 측정하여 그 값을 컴퓨터(IBM 386 compatible)에 저장하였다. 위상편이장치는 쉼기 모양의 두개의 BK-7 유리로 만들어져 있는데, 쉼기의 한 쪽을 미끄러지게 하여 두께를 변화시켰다. 데이터 저장 및 위상편이장치 조절 등이 컴퓨터와 연결되어 자동조절이 가능하다.

본 연구에서 정확한 비공명 감수율의 값을 구하기 위해서는 정확한 압력의 측정이 매우 중요하다. 따라서

측정시 전 기체 연결선을 100 mTorr 이하의 진공으로 만든 후 측정하고자 하는 기체로 한번 채웠다가 비운 후 다시 그 기체를 셀에 일정한 압력으로 채웠다. 기준 셀과 시료셀에 주입하는 기체의 압력은 하나의 압력계(Druck PDCR-911)를 사용하여 측정하였으며, 압력계에 인가한 전원(Precision power supply, HP 6115A)은 정확한 전압을 발생시키는 것을 사용하였다. 압력계의 교정은 압력계, 전원, 전압계(HP 3478A, $5^{1/2}$ digits) 전체를 피스톤 압력계(Ruska 2465)를 기준으로하여 0~2 기압 범위에서 20점에서 교정하였다. 교정의 불확정도는 0.1% 이내로 추정된다.

알곤(Ar, Matheson 99.995 %)를 기준으로 하여 여러 가지 기체의 비공명 3차 감수율의 상대적인 값을 측정하였다. 시료로 사용한 기체는 아세틸렌(C_2H_2 , 99.6%), 산소(O_2 , 99.99%), 질소(N_2 , 99.99%), 수소(H_2 , 99.999%), 일산화탄소(CO , 99.95%), 이산화탄소(CO_2 , 99.99%), 메탄(CH_4 , 99.8%), 프로판(C_3H_8 , 99.5%), 그리고 프레온(CF_4 , 99.7%)이다. 알곤과 프레온(Matheson Freon-14)를 제외한 대부분의 기체는 한국특수기체에서 공급받았다.

간섭무늬의 명암비(contrast)를 무늬의 최대값과 최소값의 비로 정의하면, 기준셀, 시료셀 모두 같은 기체를 같은 압력으로 채웠을 때 가장 높은 값을 가졌다. 이 명암비는 장치의 정렬, 사용 레이저 펄스의 주파수 대역폭, 셀 창오염 정도 등에 매우 민감하였다. 실험에서는 명암비가 100 이상이었다. 질소나 일산화탄소의 공명라인을 피하기 위하여 측정은 라만편이가 각각 2157 cm^{-1} , 2334 cm^{-1} 인 점에서 수행되었다.

IV. 결과 및 분석

기준셀과 시료셀에 알곤 기체를 각각 0.99 기압, 0.51 기압 채우고, 위상편이장치의 두께를 변화시키면서 간섭무늬를 측정한 결과가 그림 4에 그려져 있다. 그림에서 간섭거리(coherence length)는 $2\pi/\Delta k_p$ 로 정의된 값이다. 십자형(+)로 표시된 각점은 5개 펄스를 평균하여 구한 값이며 실선은 (2)식을 최소자승법으로 데이터와 맞춘 것이다. 이 실선의 진폭을 간섭무늬의 진폭으로 사용하였다.

여러가지 기체의 비공명 감수율의 크기를 알곤 값의 상대적인 비로 구하기 위하여 시료기체의 압력을 바꾸어 가면서 간섭무늬의 진폭의 크기를 측정하였으며, 그 결과가 그림 5에 그려져 있다. 그림에서 직선은 데이터 점을 직선으로 맞춘 것이다. 데이터 점과 직선이 아주 잘 맞는 것을 볼 수 있으며, 특히 직선의 절편이 거의

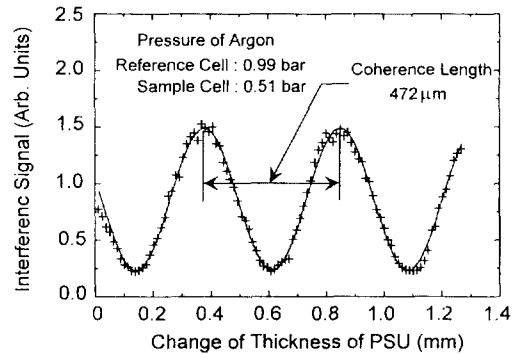


그림 4. A typical interference fringe obtained by filling both the reference and the sample cells with argon at the pressure listed.

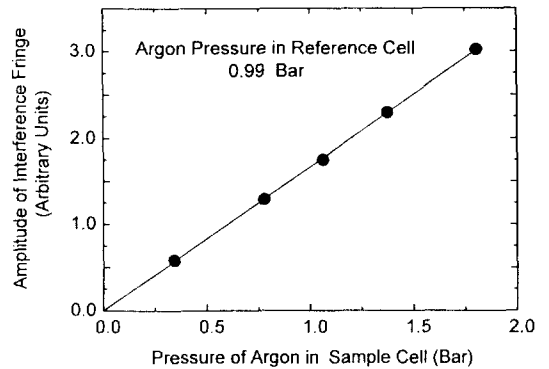


그림 5. Amplitude of the interference fringe measured by changing the thickness of the PSU at several pressures of argon in the sample cell.

의 값을 가지는 것은 주목할만하다.

다음, 시료셀을 비우고 측정하고자 하는 기체를 채우고 같은 방법으로 시료셀의 압력을 바꾸어 가면서 간섭무늬의 진폭을 측정하여 기울기를 구하였다. 이 때 구한 기울기와 시료셀에 알곤을 넣고 구한 기울기 값의 상대적인 비를 구하여 기체의 감수율의 크기를 정했다. 이런 방법으로 여러가지 기체에서 구한 진폭의 값을 같은 기압에서 구한 알곤의 진폭으로 나눈 값을 표시하여 그래프로 그린 것이 그림 6이다. 그림에서 직선은 전부 데이터 점들을 직선맞춘 것인데, 직선들의 절편이 모두 영에 가까운 값을 가지고 있다. 직선맞춤에서 구해진 시료기체의 기울기 값을 알곤기체에서 구해진 기울기와 비교하여 유효 비공명 3차 감수율을 구하였다.

여러가지 기체에서 구한 상대적인 기울기 값과 계산된

유효 비공명 3차 감수율 값을 표 1에 정리하였다. 유효 감수율을 계산하는 과정에서 알곤의 비공명 감수율의 값은 Rosasco와 Hurst가 구한 값을 사용하였다. 괄호 속의 값들은 추정되는 불확정도를 나타낸다. 불확정도 추정에는 직선맞춤에서 구해진 알곤기체의 기울기의 불확정도, 시료기체의 불확정도, 압력측정의 불확정도가 고려되었다. 표 1에 정리된 대부분의 기체의 기울기는 2~3% 정도였으며, 최대로 5%를 넘지 않았다.

이렇게 구해진 유효 비공명 3차 감수율에서 전자에 의한 비공명 3차 감수율을 구하기 위해서는 먼 공명선에

의한 기여항을 빼주어야 한다. 먼 공명항에 의한 기여항을 계산하기 위하여 CARS 감수율의 일반적인 표현을 살펴보면,^[11]

$$\chi_{\text{CARS}}^{(3)} = \frac{N}{h} \sum_{a,b} (\rho_{aa} - \rho_{bb}) \frac{c^4}{\omega_1 \omega_2^3} \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{1}{\omega_{ba} - \omega_1 + \omega_2 + i\gamma_{ba}}, \quad (5)$$

여기서 N 은 단위체적당 분자 수, ρ_{aa} 와 ρ_{bb} 는 각각 라만

표 1. The effective susceptibility $\chi_{NR}^{(3)}$ determined in this work

Gas	Ratio*	Effective $\chi_{NR}^{(3)}$	Raman shift (cm ⁻¹)
Acetylene	4.11(0.08)	38.9(0.76)	2157
Carbon dioxide	1.14(0.05)	10.8(0.5)	2157
Methane	2.84(0.15)	26.9(1.4)	2157
Nitrogen	1.08(0.02)	10.2(0.2)	2157
Oxygen	0.733(0.019)	7.31(0.18)	2157
Propane	10.7(0.390)	101.2(3.7)	2157
Carbon monoxide	1.09(0.03)	10.3(0.3)	2334
Freon	0.730(0.026)	6.91(0.25)	2334
Hydrogen	0.704(0.018)	6.66(0.17)	2334

(Units: 10⁻¹⁸ cm³/erg·amagat)

*Ratio of the slope of the interference fringe of the sample gas to that of argon.

Estimated uncertainties are shown in the parentheses. The effective susceptibility $\chi_{NR}^{(3)}$ are calculated based on the value of the nonresonant susceptibility of argon (9.46×10⁻¹⁸ cm³/erg·amagat) reported by Rosasco and Hurst.²³

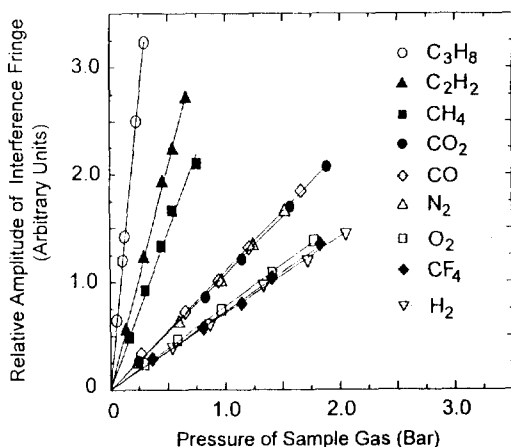


그림 6. Amplitudes of the interference fringes measured by changing thickness of the PSU at several pressures of the sample gases in the sample cell. The amplitudes were normalized with the slope of the interference fringe of argon.

표 2. Raman cross section^{34,35} and the calculated off-resonant term

Gas	Raman band (cm ⁻¹)	Raman cross section	Off-resonant term	
			at 2157 cm ⁻¹	at 2334 cm ⁻¹
Acetylene	1973	23.76	-12.00	-
Carbon dioxide	1285	3.37	-0.35	-
Carbon dioxide	1388	5.23	-0.62	-
Methane	1917	39.31	4.17	-
Nitrogen	2331	4.32	2.30	-
Oxygen	1555	4.41	-0.67	-
Propane	2890	100.0	12.5	-
Carbon monoxide	2143	4.15	-	-2.03
Freon	1283	3.01	-	-0.24
Hydrogen	4156	14.9	-	0.77

(Units of Raman cross section: 10⁻³¹ cm²/sr.)

(Units of off-resonant term: 10⁻¹⁸ cm³/erg·amagat)

표 3. Electronic susceptibilities $\chi_{NR}^{(3)}$ of various gases

Gas	This work	IRS ^a	CARS ^b	CARS ^c	CARS ^c	694 + 976 nm
		676 + 584 mm	532 + 607 mm	532 + 683 mm	532 + 683 mm	
Argon	(9.46)	9.46	9.6	—	10.56	9.31
Acetylene	50.9					
Carbon dioxide	11.8			9.1	12.3	12.02
Methane	22.7			31.3	26.6	17.72
Nitrogen	7.90		8.5	7.0	8.47	8.11
Oxygen	7.98			7.7	11.4	7.81
Propane	88.7		80			
Carbon monoxide	12.3				12.5	11.81
Freon	7.15					
Hydrogen	5.90	5.34		6.9		

(Units: $10^{-18} \text{ cm}^3/\text{erg} \cdot \text{amagat}$)

Uncertainties of the absolute values of the electronic susceptibility $\chi_{NR}^{(3)}$ listed in this table are estimated to be 10%.

^aIRS (inverse Raman spectroscopy), ref. 23, 28. ^bref. 15, 25. ^cthe effective $\chi_{NR}^{(3)}$ obtained by comparing the absolute intensities of the nonresonant CARA signals of two gases in USED CARS configuration. ^dCARS, ref. 22. ^eCARS, ref. 21, reevaluated data, see text.

천이선의 바닥상태와 들뜬상태의 수밀도를 나타내며, $d\sigma/d\Omega$ 는 라만 산란단면적, ω_{ba} 는 라만천이선, 그리고 γ_{ba} 는 라만 천이선의 선폴을 나타낸다. 먼 공명영역에서는 $|\omega_{ba} - \omega_1 + \omega_2| \ll \gamma_{ba}$ 이므로, γ_{ba} 를 무시할 수 있으므로 윗 식을 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\chi_{CARS}^{(3)} = \frac{N}{h} \sum_{a,b} (\rho_{aa} - \rho_{bb}) \frac{c^4}{\omega_1 \omega_2^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{1}{\omega_{ba} - \omega} \quad (6)$$

여기서 ω 는 라만 편이($=\omega_1 - \omega_2$)를 나타낸다. 먼 공명 라만 감수율에 기여하는 분자의 회전/진동 준위를 고려하여 그 값을 계산하였으며, 실험에서 사용한 기체의 라만 산란단면적^[35,36]과 계산된 먼공명 기여항의 값이 표 2에 정리되어 있다.

본 연구에서 구한 여러가지 기체의 전자기여에 의한 비공명 3차 감수율의 값이 표 3에 정리되어 있다. 표에서 다른 연구자들에 의해 구해진 값들을 비교하였다. Range와 Wolfrum^[37]이 구한 값은 USED CARS 위상정합 방식에서 두 기체에서 발생하는 비공명 CARS 신호의 절대값을 각각 측정하여 상대적인 값을 비교하여 구하였다. Rado의 값은 Rosasco와 Hurst^[23]가 보고한 수소와 3차 감수율 값을 정확히한 최신 값을 대입하여 재 환산한 값이다. 표에서 기술한 대부분의 기체의 비공명 3차 감수율의 값은 다른 문헌에서 인용한 값과 비교적 잘 일치한다. 측정방법의 신뢰도를 확인하기 위하여, 산소의 유효감수율을 다른 라만편이 (2334 cm^{-1})에서 다시 측정하여 $7.28(\pm 0.18) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{erg} \cdot \text{amagat}$ 의 값을 얻었

다. 이 값에서 먼 공명항의 크기($-0.53 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{erg} \cdot \text{amagat}$)를 빼고 다시 전자에 의한 비공명 3차 감수율을 계산한 결과 $7.81 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{erg} \cdot \text{amagat}$ 의 값을 얻었는데, 이것은 표 3에 기술된 라만 편이 2157 cm^{-1} 에서 측정된 값과 2.1% 이내에서 잘 일치하였다.

V. 결 론

비선형 신호의 간섭현상을 이용하여 여러가지 기체의 비공명 3차 감수율을 측정하였다. 이 방법을 이용하면 여러점에서 구한 값들을 직접 맞추고, 기준기체와 시료기체에서 발생한 CARS 신호를 직접적인 방법으로 비교함으로써 측정의 오차를 줄일 수 있다. 특히 이러한 기술은 비선형 광신호가 미약한 여러가지 기체의 비공명 3차 감수율을 측정하는데 매우 유용하다. 본 연구에서 사용한 이 방법의 오차는 대략 5% 이내로 추정한다.

감사의 글

저자는 압력계 교정을 도와준 한국표준과학연구원 우삼용, 김부식씨께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] P. R. Regnier and J. P. E. Taran, "On the possibility of measuring gas concentrations by stimula-

- ted anti-Stokes scattering," Appl. Phys. Lett. **23**, 240-242(1973).
- [2] W. B. Rho, P. W. Schreiber, J. P. E. Taran, "Single-pulse coherent anti-Stokes Raman scattering," Appl. Phys. Lett. **29**, 174-176(1976).
- [3] I. A. Stenhouse, D. R. Williams, J. B. Cole, and M. D. Swords, "CARS measurements in an internal combustion engine," Appl. Opt. **18**, 3819-3825 (1979).
- [4] W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald, and A. B. Harvey, "A review of the theory and application of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," Appl. Spectro. **31**, 253-271(1977).
- [5] L. A. Rahn, S. C. Johnston, R. L. Farrow, and P. L. Mattern, "CARS thermometry in an internal combustion engine," in *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* Vol.5, part 1, J. F. Schooley, ed.(Instrument Society of America, Pittsburgh, 1982), pp. 609-613.
- [6] A. C. Eckbreth, G. M. Dobbs, J. H. Stufflebeam, and P. A. Tellex, "CARS temperature and species measurements in augmented jet engine exhausts," Appl. Opt. **23**, 1328-1339 (1984).
- [7] G. L. Switzer, W. M. Roquemore, R. B. Bradley, P. W. Schreiber, and W. B. Rho, "CARS measurements in a bluff-body stabilized diffusion flame," Appl. Opt. **18**, 2343-2345(1979).
- [8] D. A. Greenhalgh, F. M. Porter, W. A. England, "The application of coherent anti-Stokes Raman scattering to turbulent combustion thermometry," Combustion and Flame **49**, 171-181(1983).
- [9] W. A. England, J. M. Milne, S. N. Jenny, and D. A. Greenhalgh, "Application of CARS to an operating chemical reactor," Appl. Spectro. **38**, 867-875(1984).
- [10] D. A. Klick, K. A. Marko, and L. Rimai, "Broadband single-pulse CARS spectra in a fired internal combustion engine," Appl. Opt. **20**, 1178-1181 (1981).
- [11] S. A. J. Druet and J. P. E. Taran, "CARS spectroscopy," Prog. Quant. Electro. **7**, 1-72(1981).
- [12] J. W. Nibler and G. V. Knighten, "Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, A. Weber, ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1979), pp. 253-299.
- [13] R. J. Hall and A. C. Eckbreth, "Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy(CARS): Application to combustion diagnostics," in *Laser Applications* vol. 5, J. F. Ready and R. K. Erf, eds. (Academic Press, Inc., Orlando, 1984), pp. 213-309.
- [14] R. L. Farrow, R. P. Lucht, G. L. Clark, and R. E. Palmer, "Species concentration measurements using CARS with nonresonant susceptibility normalization," Appl. Opt. **24**, 2241-2251(1985).
- [15] R. L. Farrow and L. A. Rahn, "Interpreting coherent anti-Stokes Raman spectra measured with multimode Nd:YAG pump lasers," J. Opt. Soc. Am. **B 2**, 903-907(1985).
- [16] M. Alden and W. Wendt, "Application of CARS spectroscopy to the detection of SO₂," Appl. Spectro. **42**, 1421-1426(1988).
- [17] J. W. Hahn, S. N. Park, E. S. Lee, C. Rhee, K. T. Kang, S. H. Chung, C. Y. Choi, Y. D. Huh, "Measuring the concentration of minor species from the modulation dip of the nonresonant background of broadband CARS spectra," Appl. Spectro. **47**, 710-714(1993).
- [18] J. Chang, J. Ducuing, and N. Bloembergen, "Relative phase measurement between fundamental and second-harmonic light," Phys. Rev. Lett. **15**, 6-8(1965).
- [19] Y. Yacoby, R. Fitzgibbon, and B. Lax, "Coherent cancellation of background in four-wave mixing spectroscopy," J. Appl. Phys. **51**, 3072-3077(1980).
- [20] G. Marowsky and G. Lupke, "CARS-background suppression by phase-controlled nonlinear interferometry," Appl. Phys. **B 51**, 49-51(1990).
- [21] W. G. Rado, "The nonlinear third order dielectric susceptibility coefficients of gases and optical third harmonic generation," Appl. Phys. Lett. **11**, 123-125(1967).
- [22] T. Lundeen, S. Y. Hou, and J. W. Nibler, "Nonresonant third order susceptibilities for various gases," J. Chem. Phys. **79**, 6301-6305(1983).
- [23] G. J. Rosasco and W. S. Hurst, "Measurement of resonant and nonresonant third-order nonlinear susceptibilities by coherent Raman spectroscopy," Phys. Rev. **A 32**, 281-299(1985).
- [24] S. La and L. E. Harris, "Relative value of the third-order nonresonant susceptibility of water," Appl. Opt. **25**, 4501-4503(1986).
- [25] R. L. Farrow, R. P. Lucht, and L. A. Rahn, "Measurements of the nonresonant third-order susceptibilities of gases using coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," J. Opt. Soc. Am. **B 4**, 1241-1246(1987).
- [26] J. F. Ward and C. K. Miller, "Measurements of nonlinear optical polarizabilities for twelve small

- molecules," *Phys. Rev. A* **19**, 826-833(1979).
- [27] D. Heiman, R. W. Hellwarth, M. D. Levenson, and G. Martin, "Raman-induced Kerr effect," *Phys. Rev. Lett.* **36**, 189-192(1976).
- [28] G. J. Rosasco and W. S. Hurst, "Dispersion of the electronic contribution to the third-order nonlinear susceptibility of H_2 ," *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 1251-1256(1986).
- [29] E. S. Lee, J. W. Hahn, S. N. Park, C. Rhee, "Study on the interference of nonlinear-optical signals," *J. Korean Opt. Soc.* **3**, 239-243(1992).
- [30] *Principle of Optics*, fifth edition M. Born and E. Wolf eds. (Pergamon Press, Oxford, 1975), pp. 87-90.
- [31] J. W. Hahn, S. N. Park, E. S. Lee, and C. Rhee, "Construction and performance test of a coherent anti-Stokes Raman spectrometer," *Korean J. Appl. Phys.* **4**, 314-320(1991).
- [32] A. C. Eckbreth, "BOXCARS: Cross-beam phase-matched CARS generation in gases," *Appl. Phys. Lett.* **32**, 421-423(1978).
- [33] J. W. Hahn, S. N. Park, and C. Rhee, "Fabry-Pérot wavemeter for shot-by-shot analysis of pulsed lasers," *Appl. Opt.* **32**, 1095-1099(1993).
- [34] H. W. Schrotter and H. W. Klockner, "Raman scattering cross sections in gases and liquids," in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, A. Weber, ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1979), pp. 123-166.
- [35] J. Martin, "Raman intensities of propane in the gas phase," *J. Raman Spectro.* **16**, 139-142(1985).
- [36] M. G. Littman and H. J. Metcalf, "Spectral narrow pulsed dye laser without beam expander," *Appl. Opt.* **17**, 2224-2227(1978).
- [37] B. Lange and J. Wolfrum, "The impact of laser field statistics in determination of temperature and concentration by multiples USED CARS," *Appl. Phys. B* **51**, 53-58(1990).

Nonlinear Interferometry for Measuring the Nonresonant Third Order Susceptibilities of Gases

Jae Won Hahn and Eun Seong Lee

Korea Research Institute of Standards and Science, P.O.Box 102, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea

(Received: June 30, 1994)

We have applied nonlinear interferometry of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) to measure the nonresonant third order susceptibilities of various gases. For the experiment, we placed two gas cells serially and filled the first cell with argon as a calibration standard and the second cell with gases under test. The interference fringes of the CARS signals generated in the two gas cells were obtained by changing the thickness of the phase shifting unit which was made of BK-7 glass. The total effective nonresonant susceptibilities were determined from the measured amplitudes of the interference fringes of the CARS signals of the gases. The nonresonant susceptibilities were obtained by subtracting off resonant vibrational contributions from the total effective susceptibilities. The results of this work are compared with the published data and the overall uncertainty is estimated to be less than 5%.