

## 時間分解赤外二重共鳴により CH<sub>3</sub>F の振動励起状態の緩和時間の測定

(岡山大院自然) 〇唐 健・岡林裕介・宮本祐樹・川口建太郎

### Measurement of the relaxation time for the vibrationally excited states of CH<sub>3</sub>F by time-resolved infrared double resonance

(Okayama Univ.) Jian Tang, Yusuke Okabayashi, Yuki Miyamoto, Kentarou Kawaguchi

Time-resolved infrared double resonance spectroscopy is a direct method to study the process of rotational vibrational energy transfer and relaxation. However, this method in the 3 $\mu$ m wavelength region has not been applied easily due to lack of tunable pulsed laser in the region. In the present study, we applied this method to measure the relaxation time for the vibrationally excited state of CH<sub>3</sub>F. We use an OPO pulsed laser (LaserVision) with the 6-10 mJ power at 3 $\mu$ m (pulse width 7 ns, linewidth 0.15 cm<sup>-1</sup>) for pumping and a homemade cw OPO laser with the output of 2-10 mW (linewidth 2 MHz) for probing. When the pumping laser is set at the <sup>o</sup>P<sub>3</sub>(6) (J, K=5, 2 $\leftarrow$ 6, 3, 2976.131 cm<sup>-1</sup>) transition of the  $\nu_4$  band for CH<sub>3</sub>F and the probing laser is set at the <sup>r</sup>R<sub>3</sub>(6) (J, K=7, 4 $\leftarrow$ 6, 3, 3043.598 cm<sup>-1</sup>) transition of the same band, the observed decay curve gives the longitudinal relaxation time  $T_1$  for the common lower energy level J, K=6, 3 in the ground state and the pressure coefficient of  $T_1$  was obtained as 22.4(6)  $\mu$ s $\cdot$ P(mTorr) from the pressure dependence of  $T_1$ . When the probing laser is set at the <sup>o</sup>P<sub>2</sub>(5) (J, K=4, 1 $\leftarrow$ 5, 2, 2972.692 cm<sup>-1</sup>) transition of the  $2\nu_4 - \nu_4$  band, the pressure coefficient of  $T_1$  was obtained as 27.0(16)  $\mu$ s $\cdot$ P(mTorr) for the common upper level J, K=5, 2 in the  $\nu_4=1$  state. The derived pressure broadening coefficient for the  $\nu_4$  band is  $\Delta\nu_p=13$  MHz/Torr, which is smaller than the corresponding value  $\sim 23$  MHz/Torr from the analysis of the Voigt line profile.

【序】時間分解二重共鳴分光法は分子衝突の振動回転の緩和過程において直接的な手法であるが、赤外の 3 $\mu$ m 波長領域では波長可変なパルスレーザーが従来容易に得られないため、あまり行われていなかった。近年 OPO 赤外パルスレーザーは広い赤外領域に発振できることで、時間分解二重共鳴分光法で用いられることになった。Han ら<sup>1</sup>は OPO の NIR パルスレーザーと UV パルスレーザーの時間分解二重共鳴で振動励起した C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子の振動回転エネルギー移動を研究した。本研究では 3 $\mu$ m 赤外領域での OPO パルスレーザーと cw-OPO レーザーの時間分解二重共鳴で CH<sub>3</sub>F 分子の基底振動および  $\nu_4$  振動励起状態の振動回転の緩和時間を観測し、 $\nu_4$  バンドの振動回転遷移の圧力幅係数を導出した。

【実験】OPO パルスレーザー (LaserVision) は Nd:YAG レーザー (Continuum, Surelite EX) でポンプされ、3 $\mu$ m 帯の出力は 6-10 mJ (パルス幅 7 ns、線幅約 0.15 cm<sup>-1</sup> or 450MHz) である。cw-OPO レーザー (自作) はファイバーレーザーでポンプされ、3 $\mu$ m 帯の出力は 2-10 mW (線幅約 2 MHz) で使用した。パルスレーザーで CH<sub>3</sub>F 分子を  $\nu_4$  振動励起状態にポンプするが、cw プロブレーザーでは二通りのモニターする方法がある：同じ  $\nu_4$  振動の回転準位をモニターするときは共通の基底振動の回転準位が depletion から定常状態に緩和する過程を観測することになり、 $2\nu_4 - \nu_4$  の吸収信号をモニターするときは共通の  $\nu_4$  振動の回転準位が pumping から定常状態に緩和する過程を観測することになる (図 1)。広い線幅のパルスレーザーはスペ

クトル線の全ドップラー幅をポンプするが、対向方向の狭い線幅の cw レーザーはある特定な速度成分の分子をプローブする。観測された緩和時間は縦緩和時間  $T_1$  になり、 $1/(\pi T_1)$  は圧力幅 (FWHM) に関係する。

【実験結果】 パルスレーザーを  $\text{CH}_3\text{F}$  分子の  $\nu_4$  振動回転遷移  ${}^p\text{P}_3(6)$  ( $J, K=5, 2 \leftarrow 6, 3$ ,  $2976.131 \text{ cm}^{-1}$ ) に共鳴させ、cw レーザーを  ${}^r\text{R}_3(6)$  ( $J, K=7, 4 \leftarrow 6, 3$ ,  $3043.598 \text{ cm}^{-1}$ ) に共鳴させたところ、図 1 の上の信号が観測された。 $\text{CH}_3\text{F}$  ガスの圧力が 160, 97, 55, 34, 22 mTorr における  $J, K$

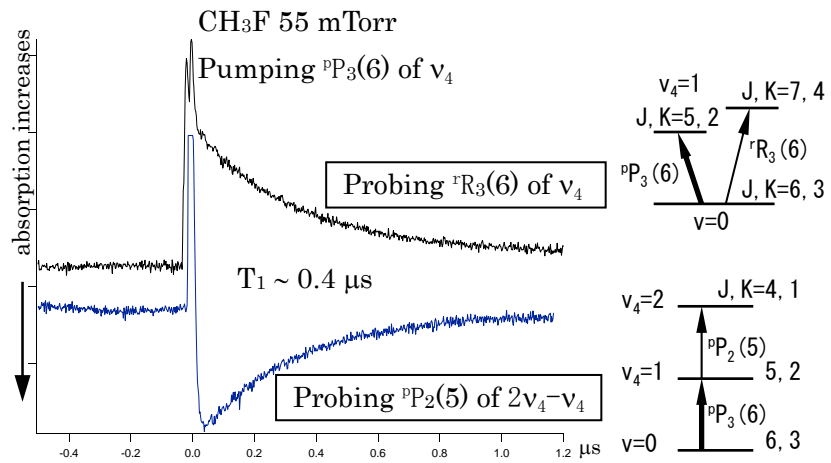


図 1. Two observed DR signals for two pump-probe schemes

= 6, 3 準位の  $T_1$  は、それぞれ 0.142, 0.227, 0.416, 0.706, 1.017  $\mu\text{s}$  と得られた。この圧力依存性を直線で解析することによって、 $T_1$  の圧力係数は  $22.4(6) \mu\text{s}\cdot\text{mTorr}$  と得られた。この値は時間分解 IR-MW 二重共鳴法 ( $\text{CO}_2$  レーザーでポンプ、マイクロ波でプローブ) から得られた係数  $10.5(6) \mu\text{s}\cdot\text{mTorr}$  ( $\text{CH}_3\text{F}$  の  $J, K = 4, 3$  基底振動状態)<sup>2</sup> と大きく異なり、 $J$  の値の違いだけでは説明できない。さらに cw レーザーを  $2\nu_4 - \nu_4$  の振動回転遷移  ${}^p\text{P}_2(5)$  ( $J, K=4, 1 \leftarrow 5, 2$ ,  $2972.692 \text{ cm}^{-1}$ ) に共鳴させると、共通の  $J, K = 5, 2$  準位 ( $\nu_4=1$ ) の  $T_1$  の圧力係数が  $27.0(16) \mu\text{s}\cdot\text{mTorr}$  と得られた。同様に  $J=4, 3, 2$  ( $\nu_4=1, K=2$ ) の  $T_1$  の圧力係数が  $35.6(27)$ ,  $26.7(5)$ ,  $16.9(9) \mu\text{s}\cdot\text{mTorr}$  とそれぞれ得られた。

【考察】 上下準位の緩和時間  $T_u$  と  $T_l$  から、振動回転遷移の圧力全幅は  $\Delta\nu_p = \frac{1}{2\pi}(1/T_l + 1/T_u)$  となる<sup>3</sup>。したがって、本実験で  $\nu_4$  振動回転遷移  ${}^p\text{P}_3(6)$  では  $\Delta\nu_p=13 \text{ MHz/Torr}$  と得られた。この値は、 $\nu_4$  振動回転遷移の 1 Torr 付近での Voigt 線形解析から得られた圧力全幅の圧力係数  $\sim 23 \text{ MHz/Torr}$ <sup>4</sup> よりかなり小さい。その違いの理由として 1 つ考えられるのは本研究で使われた線幅広い ( $0.15 \text{ cm}^{-1}$ ) ポンプレーザーが全ドップラー幅の分子を励起し、cw-OPO レーザーではある速度成分をプローブしているので、異なる並進速度をもつ  $\text{CH}_3\text{F}$  分子間の衝突では速度交換が起こりえ、縦緩和時間は見かけ上、長くなることが考えられる。

#### 【参考文献】

1. J. Han, K. Freel, and M. Heaven, J. Chem. Phys. **135**, 244304 (2011).
2. H. Jetter, E. F. Pearson, C. L. Norris, J. C. McGurk, and W. H. Flygare, J. Chem. Phys. **59**, 1796 (1973).
3. T. Shimizu, F. O. Shimizu, R. Turner, and T. Oka, J. Chem. Phys. **55**, 2822 (1971).
4. A. G. Cartlidge and R. J. Butcher, J. Phys. B **23**, 2083 (1990).