

CO₂レーザーによるSF₆の誘導透過・誘導吸収の測定(II)

—— 振動エネルギーの空間的広がり ——

宮永喜一郎・服部幸彦・北嶋 巖*

Measurements of Induced Transmission and Absorption of SF₆ after Pumped by a CO₂ Laser (II) - Spatial Evolution of Vibrational Energy -

Kiichiro MIYANAGA, Yukihiro HATTORI, and Iwao KITAZIMA

(Received Feb. 28, 1991)

The spatial distribution and dissipation of vibrational energy in SF₆ gas after multi-photon excitation was measured with the pump-probe technique by use of two tunable TE CO₂ lasers. The probe beam (0.5mm radius) monitored the induced transmission and absorption both inside and outside of the pumped region (0.6mm), or the in-axis and off-axis vibrational distribution. The vibrationally excited (hot) molecules are extended over the radial distance of 3mm out of the pumped region at the delay time of 50μs after pumping. It was observed that the probed spectra and time behavior of the off-axis absorption was quite different from that of the in-axis. The vibrational temperature of the off-axis molecules seems much lower than that of the in-axis. Thus, it is considered that the surrounding molecules are sufficiently excited by the T-V collisional process due to the gas expansion out of the pumped region rapidly heated up by the V-T relaxation. The effects of gas pressure, additive gas (He, N₂) and pump intensity were also studied.

1. 序論

本論文は、前報¹⁾の赤外-赤外2重共鳴法を用いてSF₆ガスをCO₂レーザーで赤外励起した後、振動エネルギーが空間的に広がる様子を調べたものである。

赤外多光子励起後されたSF₆分子の振動エネルギーの緩和過程は、赤外-赤外2重共鳴法¹⁻⁶⁾や、赤外-ラマン2重共鳴法^{7,8)}などのポンプ・プローブ法で早くから調べられている。また、分子内の振動エネルギーがV-T緩和の結果、熱に変換され、励起領域内はもちろんのことガスセル内全体で生じる(圧力、密度、温度)などの変化は、干渉法⁹⁾や光屈折偏向法¹⁰⁾などで部分的に調べられている。すなわち、励起された振動エネルギーは、分子内・分子間でV-V緩和をし、最終的にV-T緩和により熱となる。そのため励起領域内ではガス温度が上昇し、熱膨張が起こる。その結果、励起領域内及びその周辺では急激に分子密度が変化することにより、屈折率が変化し、また音波を生じる。このような微視的な分子間のエネルギー移乗から巨視的な屈折率変化や音波発生へ移り変わる過渡的現象はいまだ明確とは言えない。

本研究の目的は、振動エネルギー分布の時間変化を直接観測する方法として用いられてきた赤外-赤外2重共鳴法により励起領域内のみならずその周辺で振動エネルギーがどのように空間的に広がり散逸していくかを調べることである¹¹⁾。

実験は、2台のパルスCO₂レーザーを用いたポンプ・プローブ法で誘導透過・誘導吸収の測定を行う。励起領域内及び励起領域外で測定を行い、吸収スペクトルのシフト、誘導信号の時間変化、誘導信号の空間的広がりを観測する。その結果から振動エネルギーがどのような過程で空間的に広がっていくかを考察する。更にSF₆ガス圧、添加ガス、励起光強度が振動エネルギーの空間的広がりや散逸過程に及ぼす影響についても検討する。

2. 測定原理

振動エネルギーが空間的に広がっていく過程には、次の4つが考えられる¹¹⁾。

- (a) 励起分子からの輻射を他の未励起分子が共鳴吸収することにより振動エネルギーが広がる。
- (b) 励起分子自体の拡散により、振動エネルギーが広がる。
- (c) 分子間衝突により、励起分子の振動エネルギーをそのまま未励起分子に受け渡すことにより振動エネルギーが広がり、運動エネルギーも大きくなる。
- (d) V-T緩和後のガス温度上昇に伴う圧力波発生により、周囲の未励起分子が第一種衝突励起され、振動エネルギーが広がる。

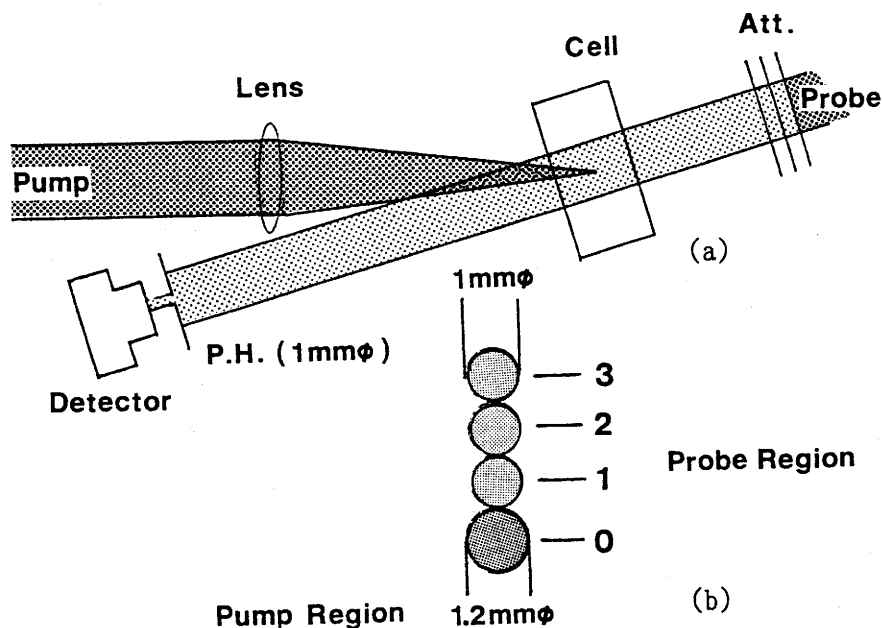


Fig.1. Arrangement of pump beam and probe beam in a sample cell;(a) horizontal cross configuration of two beams with angle of 15°,(b) vertical probe positions within pump axis (0mm) and shifted out of it (1,2,3mm).

などの過程が考えられる。本論文では、振動エネルギーがこれらのどの過程によって広がっていくかを、振動エネルギーを直接に観測できるポンプ・プローブ法を用いて調べる。

ポンプ・プローブ法の原理は前報^{1,5,6)}で述べているが、プローブ光の吸収は、ポンプ光で励起された準位から更に上の準位に対して行われる。ところで、SF₆の振動準位は、非調和項の影響で上準位ほど振動準位間隔が縮小していくので、ポンプ光で励起される準位が高くなればなるほどプローブ光の吸収は長波長側にシフトする。そのため、SF₆ガス中を通るプローブ光は、ポンプ光が照射された後、短波長側では吸収が減り誘導透過となり、長波長側では吸収が増え誘導吸収となる。それ故、プローブ光の吸収スペクトルを観測することにより振動温度、ガス温度を推定できる。また、誘導信号の時間変化及び空間分布を観測することにより、振動エネルギーの空間的広がりと同エネルギーの流れを考察することができる。

ここで吸収係数 α (cm⁻¹·Torr⁻¹)と、誘導信号 Δ はそれぞれ次式で表される。

$$\alpha = -\frac{1}{P\ell} \ln \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

$$\Delta = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (2)$$

ただし、P:SF₆ガス圧、 ℓ :試料セル長、 I_0 :ポンプ光なしの場合のプローブ光強度、 I :ポンプ光ありの場合のプローブ光強度である。ここで $\Delta > 0$ のとき誘導透過、 $\Delta < 0$ のとき誘導吸収である。

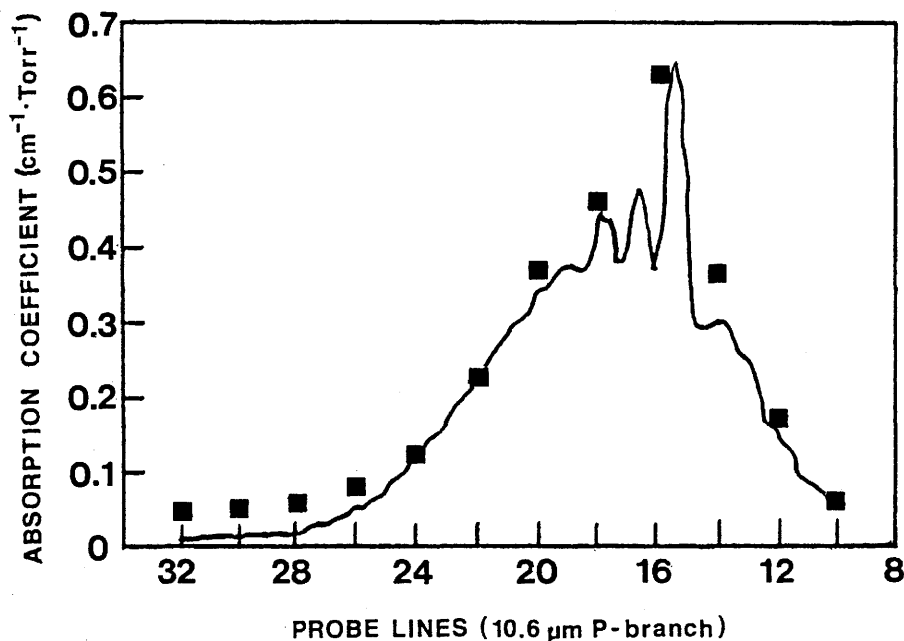


Fig. 2. Fundamental or ground state absorption coefficient (cm⁻¹·Torr⁻¹) of SF₆. Solid square points were observed with pulsed weak CO₂ laser (300ns, 0.4mJ/cm²), and solid curve is usual absorption profile (after J. I. Steinfeld).

3. 実験系

ポンプ・プローブ法の実験には、2台のTE CO₂レーザーを用いた。今回、主にポンプ光として用いているレーザー光強度は0.4J/cm²で、これは1分子当たり約3~5光子吸収に相当する。励起鎖

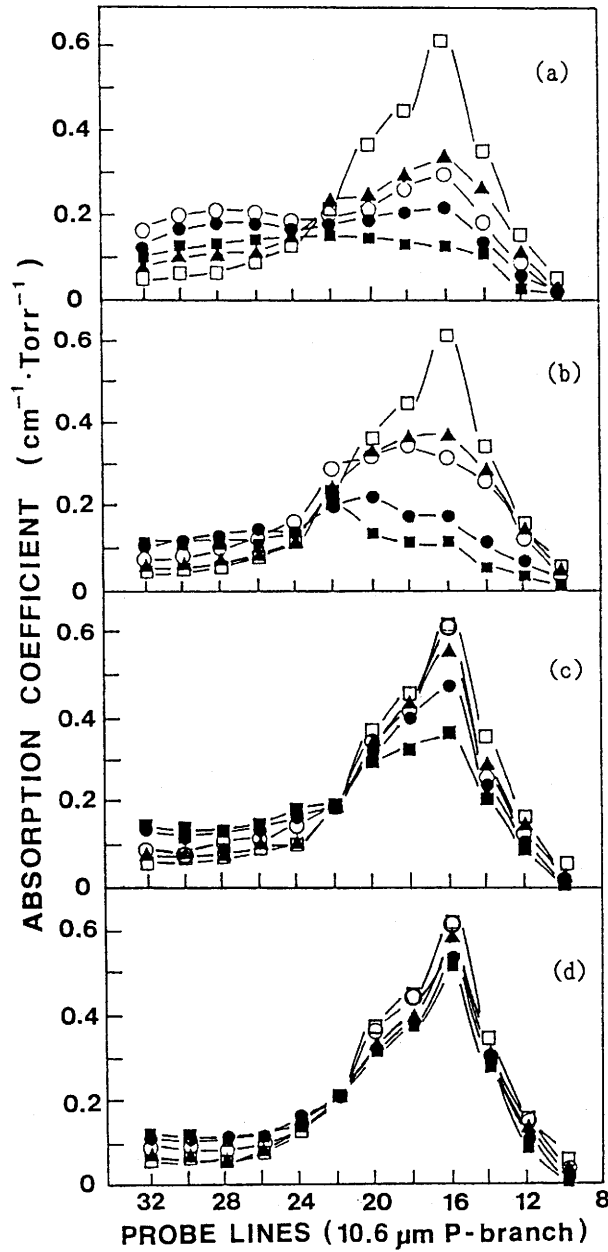


Fig. 3. Absorption spectra with 0.4J/cm² for 2Torr SF₆. (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=1\text{mm}$, (c) $r=2\text{mm}$, (d) $r=3\text{mm}$. \square : without pump, \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau=50\ \mu\text{s}$, \bullet : $\tau=100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau=200\ \mu\text{s}$.

域内の実験では、ポンプ光を 1.4cm厚の試料セル内に照射した後、遅延時間を与えてその励起領域 (1.2mm ϕ) にプローブ光を入射し、その時の透過率を測定した。Fig.1 に示すように励起領域外の測定はプローブ光の検知器の位置を励起中心(0mm)より、1mmずつ上方にずらして行った。なお、プローブ光は位置により強度が異なるためアッテネーターで調整して用いた。

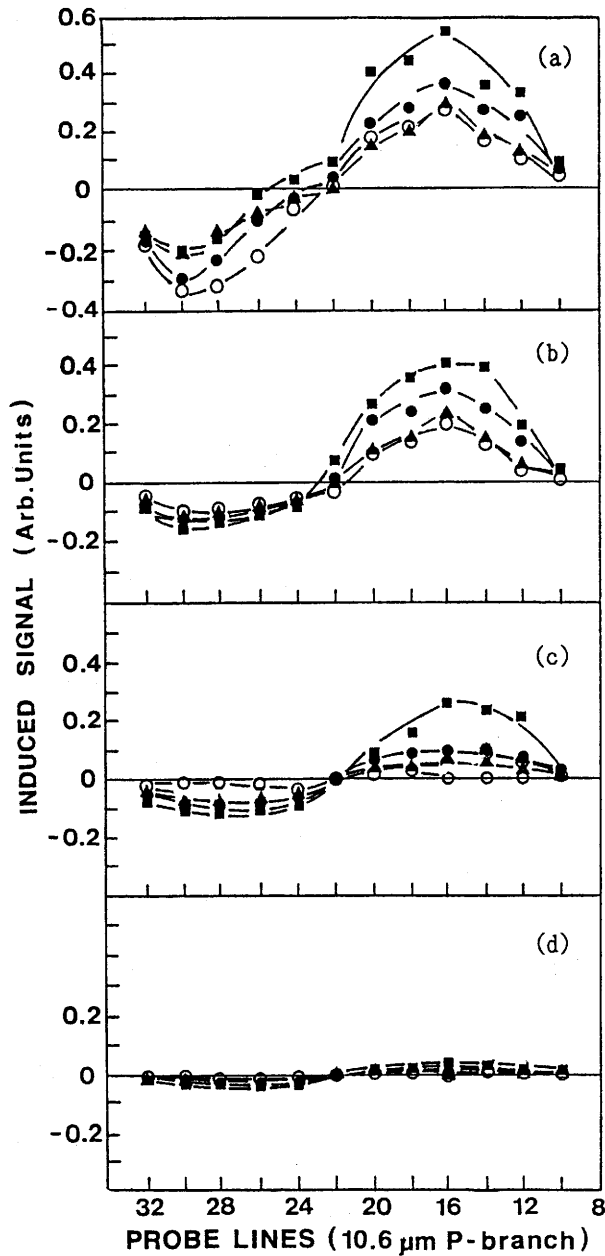


Fig.4. Induced spectra with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 . (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=1\text{mm}$, (c) $r=2\text{mm}$, (d) $r=3\text{mm}$. \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau=50\ \mu\text{s}$, \bullet : $\tau=100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau=200\ \mu\text{s}$.

Fig. 2 に SF_6 ν_3 モードの $\nu=0$ から $\nu=1$ への基礎吸収のスペクトルを示す。実線は、Brunet¹²⁾ が Globar で測定した吸収スペクトルである。本実験で用いるプローブ光で測定したスペクトルと比べてみると、P(26) より長波長側では誤差を生じているが、大体よい一致を得ている。また、ポンプ光とプローブ光の出力の変動を $\pm 5\%$ 以下に抑えるため、オシロスコープでレーザー出力をモニターしながら測定を行った。

ここで、励起領域内ではポンプ領域とプローブ領域が重なっているので IN AXIS と呼び、励起領域外では、2つのレーザー光は交差しないので OFF AXIS と呼ぶ^{10, 11)}。

4. 実験結果

4. 1 振動エネルギーの空間的広がり

Fig. 3 に CO_2 レーザーパルスで SF_6 2 Torr を赤外多光子励起後に、プローブ光の波長を P(10) から P(32) まで変えた時の吸収スペクトルを示す。(a), (b), (c), (d) はそれぞれ励起領域内、及び励起領域から 1, 2, 3 mm 離れた点で測定したスペクトルである。測定時刻は、励起直後 (時間分解能 $\leq 1 \mu\text{s}$) 及び、50, 100, 200 μs の遅延時間後である。吸収スペクトルは、励起直後には、ポンプ光なしのスペクトルと比べて P(22) を境にして、短波長側ではプローブ光の吸収が減少し、長波長側では増加することが分かった。その光吸収の増減の割合は、励起領域から離れるにつれ少なくなっていく。

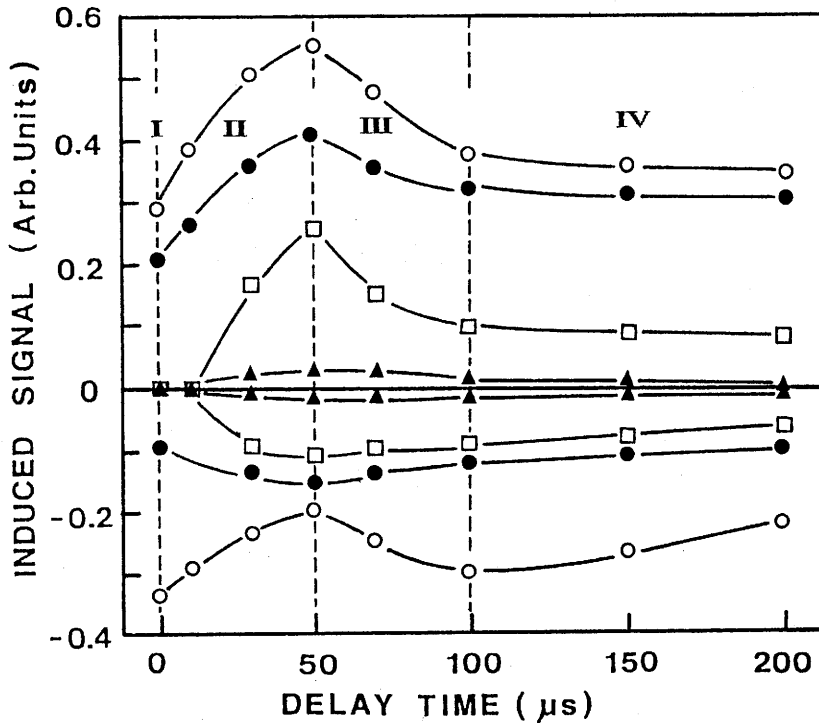


Fig. 5. Time dependence of the induced signals at two probe lines P(16) and P(30) in and off pump beam axis with 0.4 J/cm^2 for 2 Torr SF_6 .
 ○: in pump axis, ●: for distance from pump beam axis $r=1 \text{ mm}$, □: $r=2 \text{ mm}$,
 ▲: $r=3 \text{ mm}$.

いった。(a)の励起中心では、遅延時間 $50\mu\text{s}$ で、スペクトルは最も長波長側へシフトし、信号の大きさは全体的に小さくなり、なだらかに広がった。その後時間が100, $200\mu\text{s}$ と経つにつれ、スペクトルは短波長側に戻り、信号はポンプ光なしのスペクトルに近づいていった。(b)の1mm離れた場合には、スペクトルのピークは、 $50\mu\text{s}$ 後にP(22)付近にシフトするが、長波長側へのシフトは励起領域内に比べれば少ない。(c), (d)と励起領域から離れるにつれ、信号はポンプ光なしの場合とほとんど変わらなくなっていった。

Fig. 4に誘導透過、誘導吸収のスペクトルを示す。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ励起領域内、及び励起領域から1, 2, 3mm離れた点で測定したスペクトルである。(a)の場合、信号は、励起直後にP(22)を境にして短波長側では誘導透過、長波長側では誘導吸収となった。スペクトルの境目は、 $50\mu\text{s}$ 後に長波長側のP(26)付近にシフトし、その後時間が経つにつれ、P(22)に戻っていった。(b)の場合には、スペクトルの境目は $50\mu\text{s}$ 後にP(24)付近にシフトする。(c), (d)と、それ以上離れるとスペクトルの境目は、遅延時間によらずP(22)で一定であり、励起領域内から離れるにつれ、誘導信号の大きさが減少していった。

Fig. 5に誘導信号のより詳しい遅延時間変化を調べるために ν_3 モードの $v=0 \rightarrow v=1$ への吸収が最も大きいP(16)をプローブ光の短波長側の代表に選び、長波長側の代表をP(30)に選んだときの、遅延時間 $\leq 1\mu\text{s}$, 10, 30, 50, 70, 100, 150, $200\mu\text{s}$ における変化を示す。このとき、信号の振舞いは、励起領域内と励起領域外で全く異なっていることが分かった。特に誘導吸収の振舞いの違いは顕著である。励起領域内での信号の時間変化は4つの区間に分けることができる。(I)励起直後、短波長側では誘導透過となり、長波長側では誘導吸収となる。(II) $50\mu\text{s}$ までは誘導透過は増加し、誘導吸収は減少する。(III) $100\mu\text{s}$ までは、誘導透過は減少し、誘導吸収は回復する。(IV) $100\mu\text{s}$ 以降では、誘導透過、誘導吸収はともにゆっくりと減衰していく。これに対し励起領域外では、励起直後、2mm, 3mm離れたところでは信号は生じておらず、信号の立ち上がりに時間遅れがみられる。 $50\mu\text{s}$ までは、誘導透過、誘導吸収はともに立ち上がり、その後ともにゆっくりと減衰していった。

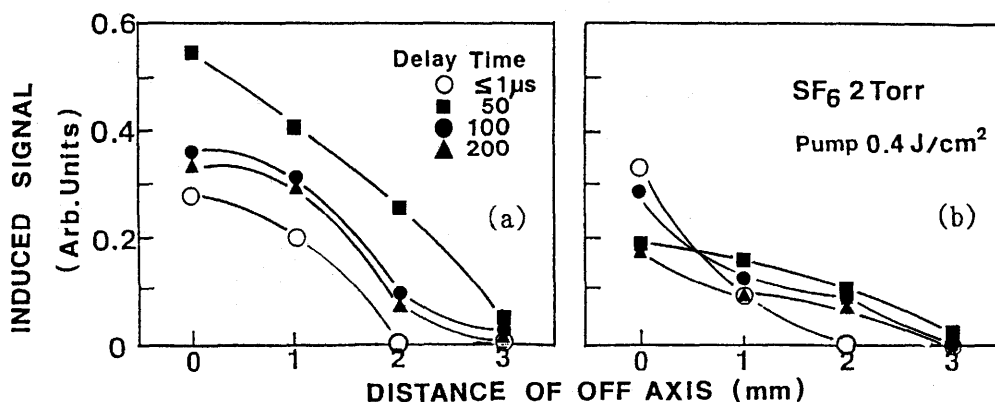


Fig. 6. Spatial evolution of induced signals with parameter of delay time. (a) induced transmission of P(16) probe line, and (b) induced absorption of P(30) with 0.4 J/cm^2 for 2 Torr SF_6 . \circ : delay time $\tau \leq 1\mu\text{s}$, \square : $\tau = 50\mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100\mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200\mu\text{s}$.

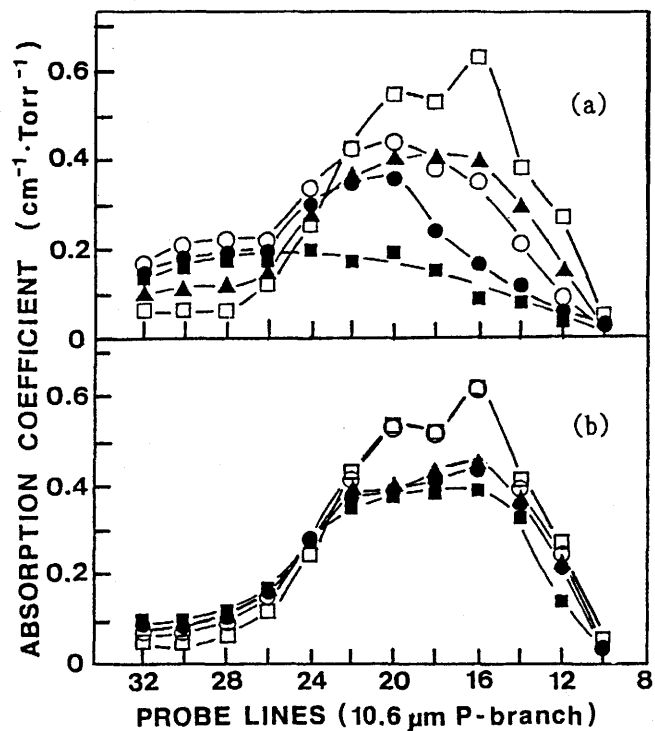


Fig. 7. Absorption spectra with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 5Torr SF_6 . (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$. \square : without pump, \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau = 50\ \mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200\ \mu\text{s}$.

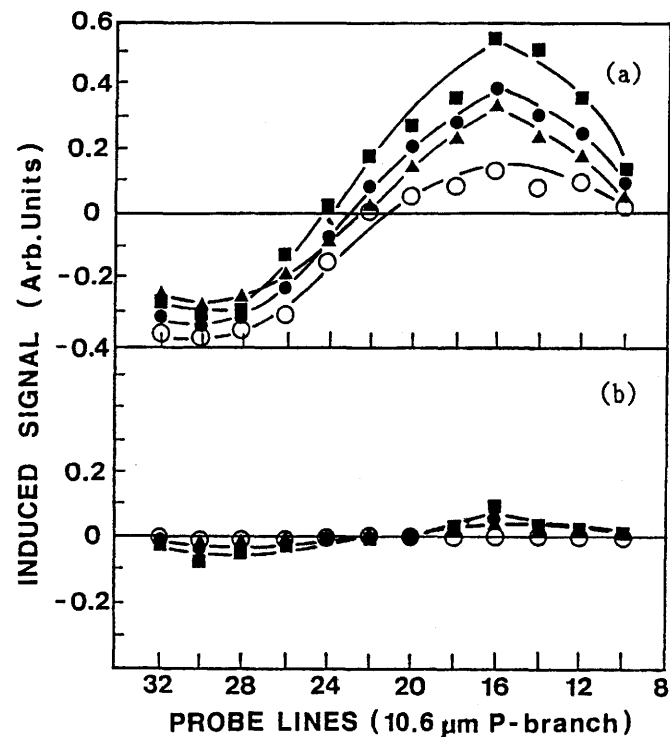


Fig. 8. Induced spectra with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 5Torr SF_6 . (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$. \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau = 50\ \mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200\ \mu\text{s}$.

Fig.6 に、誘導信号すなわち、振動エネルギーが空間的に広がっていく様子を遅延時間 $\leq 1 \mu\text{s}$ 、50、100、200 μs をパラメーターとして示す。横軸は励起領域からの距離、縦軸は (a)誘導透過及び (b)誘導吸収の大きさを示している。誘導信号は、励起直後には2mm、3mm 離れたところでは生じておらず、励起領域外の信号が時間とともに増加していく。そして、誘導信号は50 μs 後に最も広がっている。ただし、その振動エネルギーとしての広がりは励起領域内から高々3mm 程度であることが分かった。

4. 2 SF₆ガス圧依存性

Fig.7 にSF₆ガス圧を 5Torrに変えたときの(a)励起領域内と、(b)励起領域外2mmでの吸収スペクトルを示す。ポンプ光なしの吸収スペクトルはSF₆ 2Torrのときより、長波長側に広がった。(a)の場合、吸収スペクトルのピークは励起直後にP(20) にあり、その後、ピークは50 μs 後に、P(28)にシフトしている。(b)の場合、プローブ光なしのスペクトルとほとんど変わらなかった。

Fig.8 に同じく 5Torrのときの(a)励起領域内と、(b)励起領域外2mm での誘導信号スペクトルを示す。(a)の場合、誘導信号は、2Torr のときに比べ全体的に大きくなる。(b)の場合、スペクトルの境目は2Torr のときと同様に遅延時間によらずP(22)となった。

Fig.9 に誘導信号の時間変化を示す。励起領域内及び励起領域外での信号の立ち上がりのピークはともに30 μs となり、2Torrのときの50 μs と比べて早くなった。励起領域外では励起直後、2mm、3mm離れたところでは信号は生じておらず、信号の立ち上がりに時間遅れがみられた。

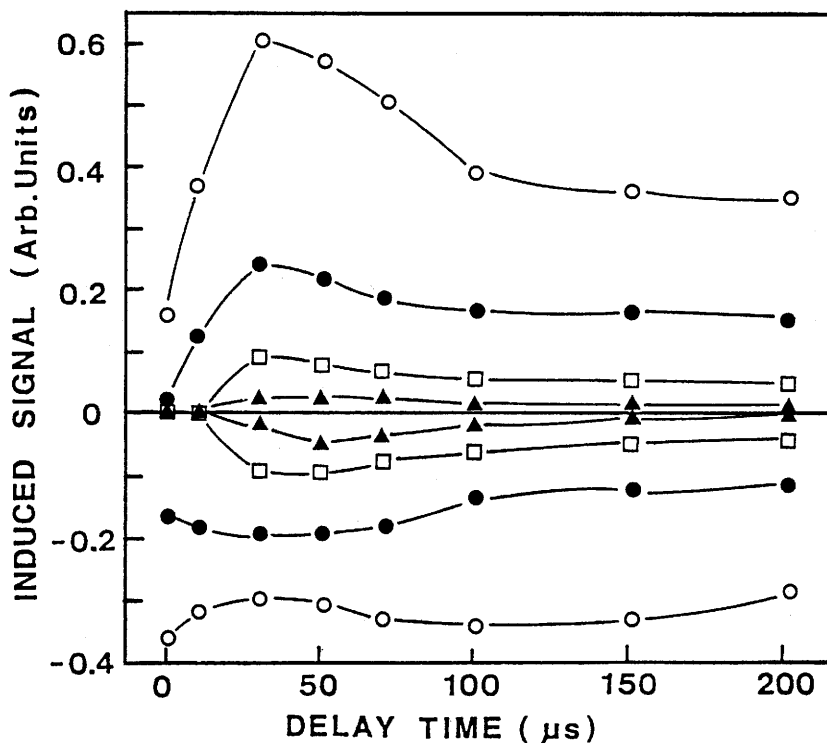


Fig.9. Time dependence of the induced signals at two probe lines P(16) and P(30) in and off pump beam axis with 0.4 J/cm^2 for 5Torr SF₆.
 ○:in pump axis, ●:for distance from pump beam axis $r=1\text{mm}$, □: $r=2\text{mm}$,
 ▲: $r=3\text{mm}$.

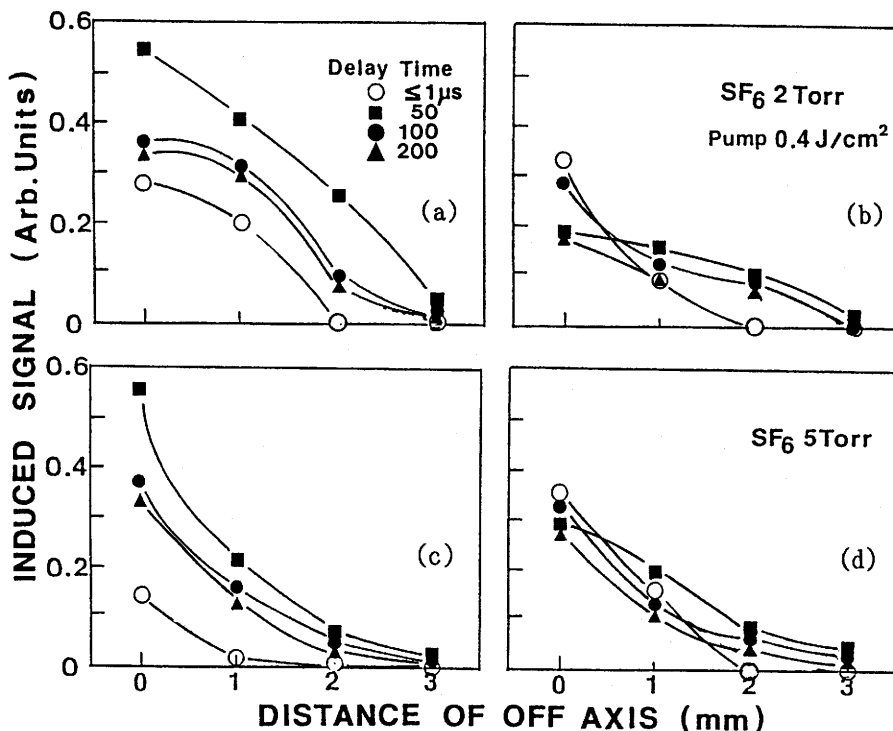


Fig.10. Spatial evolution of induced signals with parameter of delay time. (a) induced transmission of P(16) probe line, and (b) induced absorption of P(30) with 0.4 J/cm^2 for 2Torr SF_6 . (c) induced transmission of P(16) probe line, and (d) induced absorption of P(30) with 0.4 J/cm^2 for 5Torr SF_6 . \circ : delay time $\tau \leq 1 \mu\text{s}$, \square : $\tau = 50 \mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100 \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200 \mu\text{s}$.

Fig.10(a), (b) はFig.6(a), (b)と同じく 2Torrのときの振動エネルギーの空間分布であり、(c), (d)には 5Torrのときの振動エネルギーの空間的広がりを示す。誘導信号は、2Torrのときに比べ励起領域内では大きくなるが、励起領域から離れるにつれ急激に減少している。50 μs 後においても信号はあまり励起領域外には大きく広がっているとは言えなかった。

4. 3 添加ガス効果

Fig.11 に SF_6 2TorrにHe 20Torrを添加した場合の吸収スペクトルを示す。(a)は励起領域内でのスペクトルで、(b)は励起領域外2mmでのスペクトルである。(a)の場合、ポンプ光なしの場合の吸収係数は SF_6 のみのときと比べてやや大きくなり、長波長側に広がった。また、50 μs 後でのスペクトルの長波長側へのシフトはあまり見られなくなり、長波長側の信号は小さくなった。(b)ではスペクトルの変化は少なかった。

Fig.12 に SF_6 2Torrに N_2 20Torrを添加した場合の吸収スペクトルを示す。(a)は励起領域内でのスペクトルで、(b)は励起領域外2mmでのスペクトルである。吸収係数の増加の割合は、He添加のときに比べて大きくなった。スペクトルは、Heの場合と同様に長波長側に広がる。(a)の場合、He添加のときと同様に長波長側の信号は小さくなった。(b)では He添加のときと同様にスペクトルの変化は少なかった。

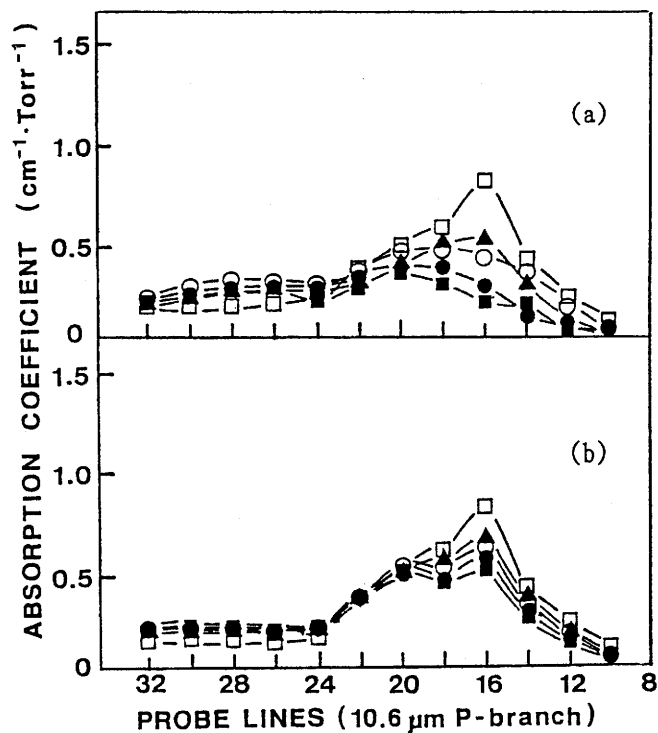


Fig.11. Absorption spectra with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 and 20Torr He. (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$. \square : without pump, \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau = 50\ \mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200\ \mu\text{s}$.

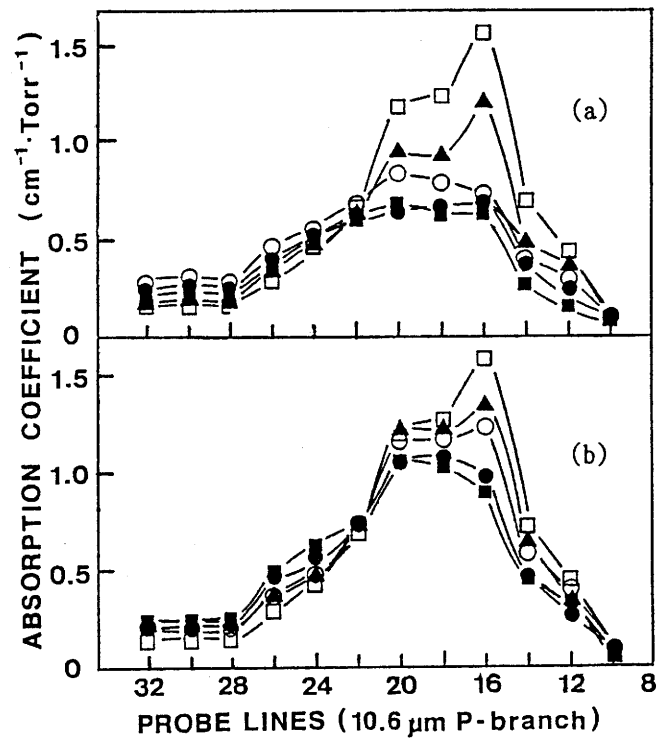


Fig.12. Absorption spectra with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 and 20Torr N_2 . (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$. \square : without pump, \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau = 50\ \mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200\ \mu\text{s}$.

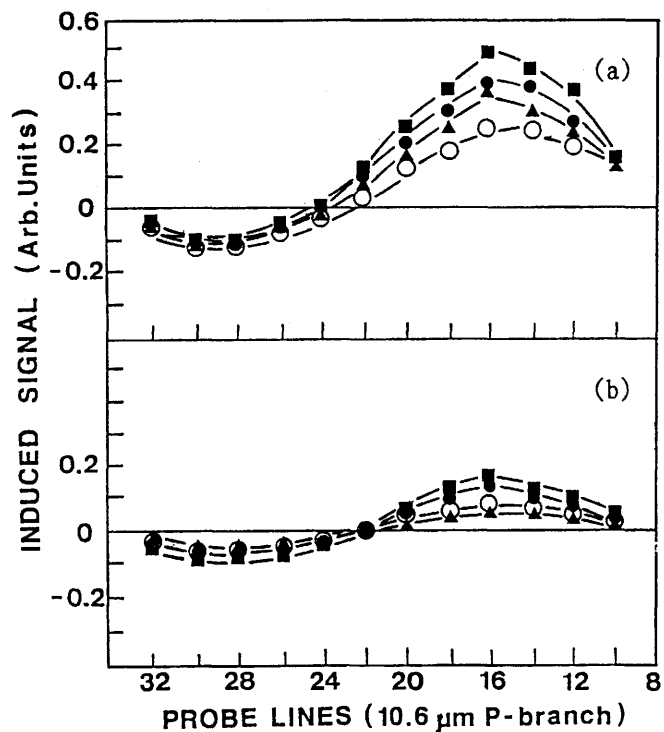


Fig.13. Induced spectra with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 and 20Torr He. (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$.
 ○: delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, ■: $\tau=50\ \mu\text{s}$, ●: $\tau=100\ \mu\text{s}$, ▲: $\tau=200\ \mu\text{s}$.

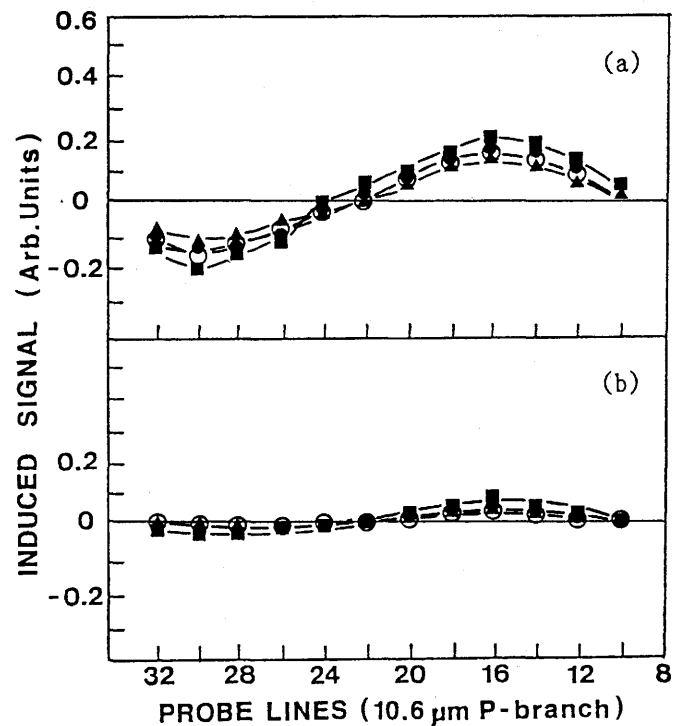


Fig.14. Induced spectra with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 and 20Torr N_2 . (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$.
 ○: delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, ■: $\tau=50\ \mu\text{s}$, ●: $\tau=100\ \mu\text{s}$, ▲: $\tau=200\ \mu\text{s}$.

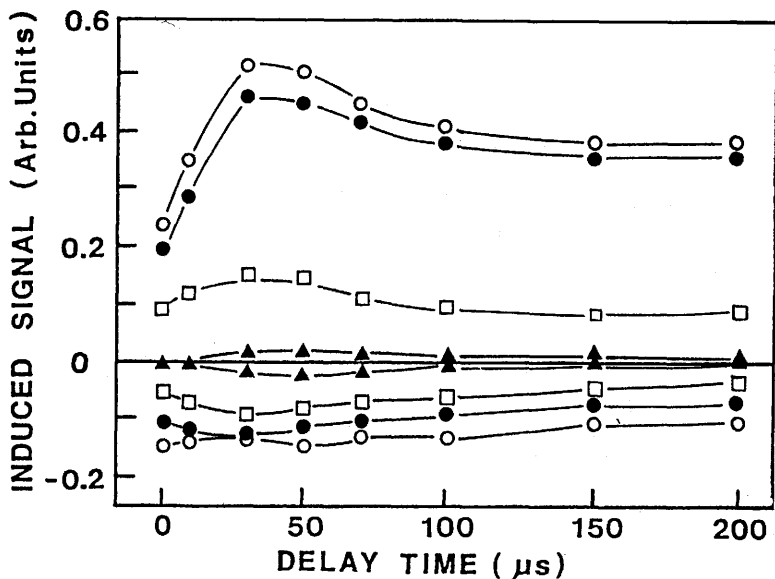


Fig.15. Time dependence of the induced signals at two probe lines P(16) and P(30) in and off pump beam axis with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 and 20Torr He. \circ : in pump axis, \bullet : for distance from pump beam axis $r=1\text{mm}$, \square : $r=2\text{mm}$, \blacktriangle : $r=3\text{mm}$.

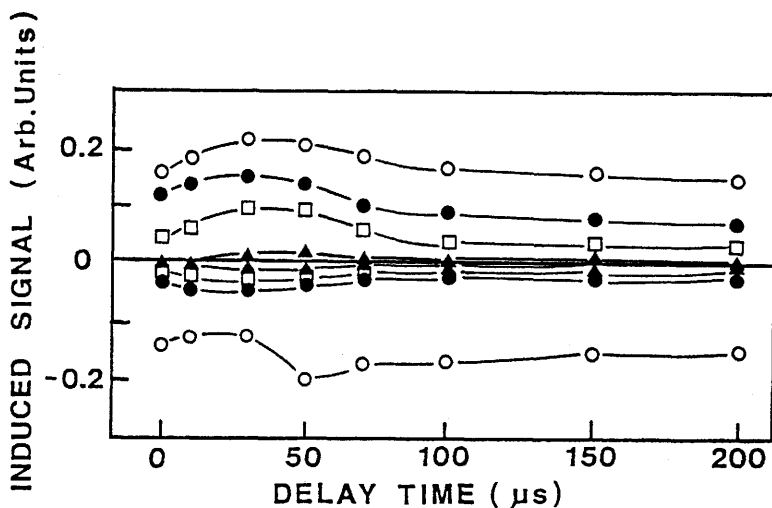


Fig.16. Time dependence of the induced signals at two probe lines P(16) and P(30) in and off pump beam axis with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 and 20Torr N_2 . \circ : in pump axis, \bullet : for distance from pump beam axis $r=1\text{mm}$, \square : $r=2\text{mm}$, \blacktriangle : $r=3\text{mm}$.

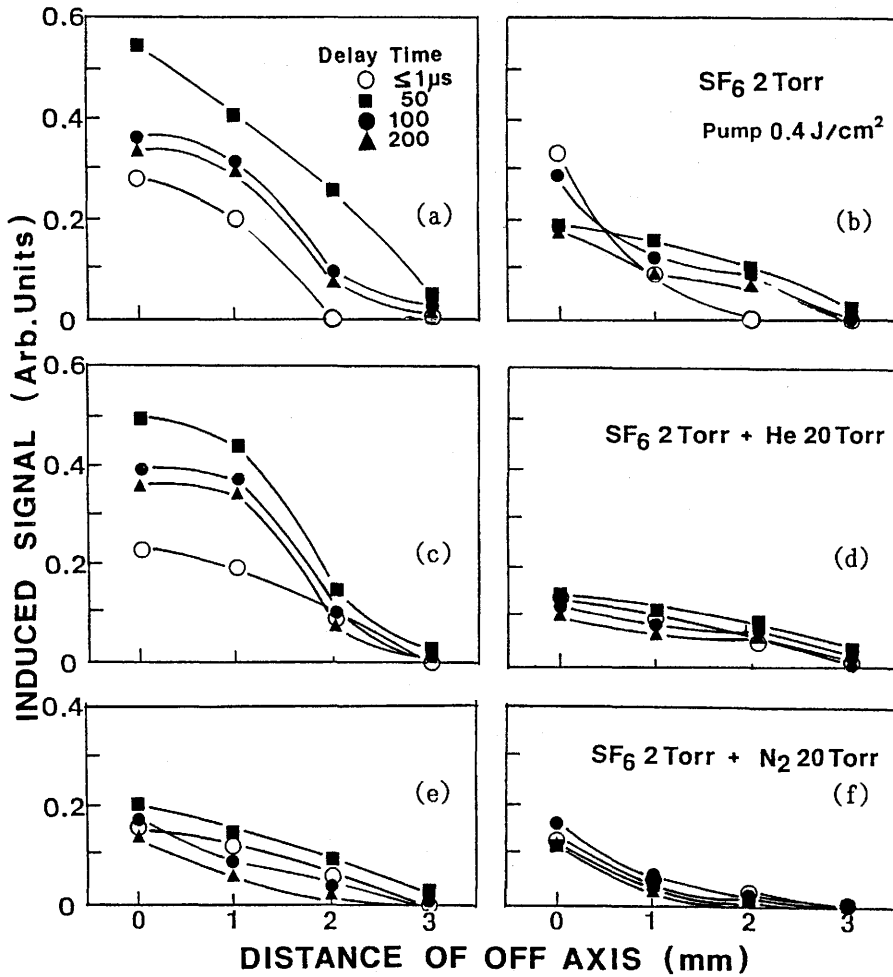


Fig.17. Spatial evolution of induced signals with parameter of delay time. (a) induced transmission of P(16) probe line, and (b) induced absorption of P(30) with 0.4 J/cm^2 for 2 Torr SF_6 . (c) induced transmission of P(16) probe line, and (d) induced absorption of P(30) with 0.4 J/cm^2 for 2 Torr SF_6 and 20 Torr He. (e) induced transmission of P(16) probe line, and (f) induced absorption of P(30) with 0.4 J/cm^2 for 2 Torr SF_6 and 20 Torr N_2 . \circ : delay time $\tau \leq 1 \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau = 50 \mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100 \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200 \mu\text{s}$.

Fig. 13 にHe を添加した場合の誘導信号スペクトルを示す。(a) は励起領域内でのスペクトルで、(b)は励起領域外2mm でのスペクトルである。(a)の場合、誘導吸収の信号が、 SF_6 のみのときに比べ小さくなっていることが分かった。しかし、スペクトルのシフトや、(b) での信号の振舞いに変化はなかった。

Fig. 14 に N_2 を添加した場合の誘導信号スペクトルを示す。(a) は励起領域内でのスペクトルで、(b)は励起領域外2mmでのスペクトルである。(a), (b)ともに、信号は、 SF_6 のみのときに比べ全体的に小さくなっていることが分かった。

Fig. 15 に Heを添加した場合の誘導信号の時間変化を示す。励起領域内では信号の立ち上がりのⅡの区間が $30\mu s$ と、 SF_6 のみのときの $50\mu s$ と比べて早くなった。また、Ⅲの区間が $70\sim 80\mu s$ と短縮している。励起領域外でも信号の立ち上がりは $30\mu s$ と早くなった。

Fig. 16 に N_2 を添加した場合の誘導信号の時間変化を示す。励起領域内では信号の立ち上がりは $30\mu s$ と早くなり、Ⅲの区間は $70\sim 80\mu s$ と短縮した。励起領域外でも信号の立ち上がりは $30\mu s$ と早くなった。

Fig. 17(a), (b) は、Fig. 6(a), (b)の SF_6 2Torrの結果を転載したものである。ここで (c), (d)にHeを添加した場合の振動エネルギーの空間的広がりを示す。誘導信号の広がりの大きさは SF_6 のみの場合とほとんど変わらなかった。また、(e), (f)に N_2 を添加した場合の振動エネルギーの空間的広がりを示す。誘導信号は励起領域内及び励起領域外ともに、 SF_6 のみのときに比べて全体的に小さくなっている。

4. 4 励起光強度依存性

Fig. 18 に SF_6 2Torrのとき、励起光強度を $0.1J/cm^2$ に変えた場合の吸収スペクトルを示す。(a) は励起領域内でのスペクトルで、(b)は励起領域外2mm でのスペクトルである。(a)の場合、長波長側へのシフトが、 $0.4J/cm^2$ のときに比べて少ないことが分かった。(b)の場合、励起後のスペクトルは、ポンプ光なしのスペクトルとほとんど変わらなかった。

Fig. 19 に同じく励起光強度 $0.1J/cm^2$ の場合の誘導信号スペクトルを示す。(a)は励起領域内でのスペクトルで、(b)は励起領域外2mmでのスペクトルである。(a) の場合、スペクトルの境目は、励起直後にはP(20) にあり、 $0.4J/cm^2$ のときのP(22)に比べ短波長側にあることが分かる。スペクトルは、 $50\mu s$ 後にP(22)にシフトし、その後再びP(20)に戻っていった。(b)の場合、ほとんど誘導信号を観測できなかった。

Fig. 20 に励起光強度 $0.1J/cm^2$ の場合の誘導信号の時間変化を示す。励起領域内ではⅢの区間が $70\mu s$ までとなり、 $0.4J/cm^2$ のときの $100\mu s$ に比べて短縮した。励起直後には、励起領域から2mm、3mm 離れたところでは信号は生じておらず、信号の立ち上がりに時間遅れがみられた。また、励起領域外の信号は小さくなった。

Fig. 21(a), (b) は Fig. 6 と同じく SF_6 2Torrに $0.4J/cm^2$ のポンプで行ったものである。(c), (d) には励起光強度 $0.1J/cm^2$ の場合の振動エネルギーの空間的広がりを示す。誘導信号は、励起領域内及び励起領域外ともに、 $0.4J/cm^2$ のときに比べて小さくなった。

5. 検討・考察

5. 1 振動エネルギーの空間的広がり

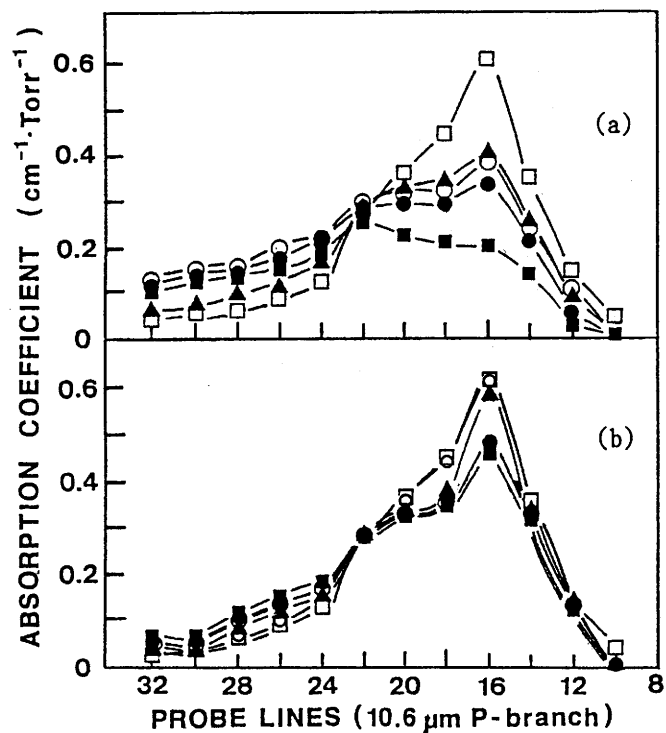


Fig.18. Absorption spectra with $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 . (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$.
 \square : without pump, \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau = 50\ \mu\text{s}$,
 \bullet : $\tau = 100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200\ \mu\text{s}$.

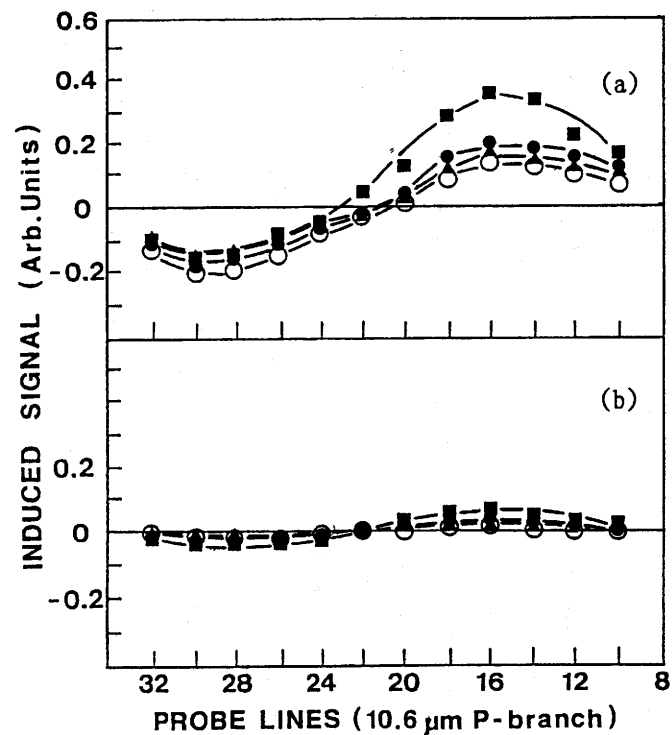


Fig.19. Induced spectra with $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 . (a) in pump axis, (b) for distance from pump beam axis $r=2\text{mm}$.
 \circ : delay time $\tau \leq 1\ \mu\text{s}$, \blacksquare : $\tau = 50\ \mu\text{s}$, \bullet : $\tau = 100\ \mu\text{s}$, \blacktriangle : $\tau = 200\ \mu\text{s}$.

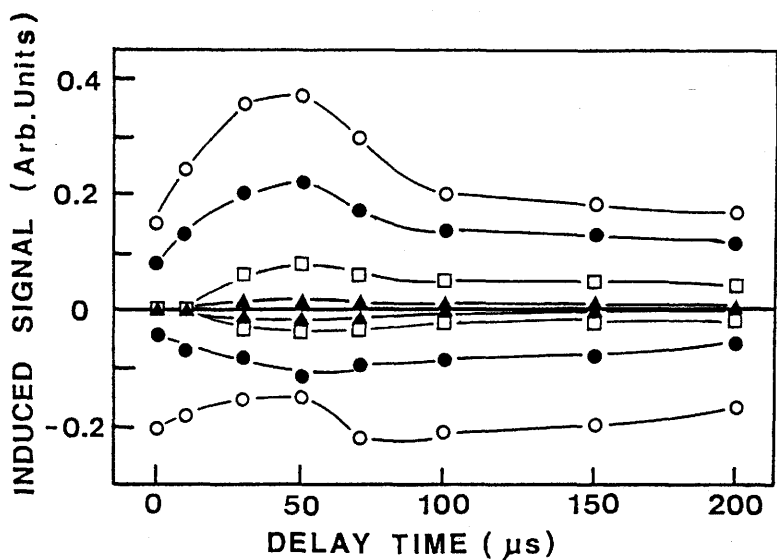


Fig.20. Time dependence of the induced signals at two probe lines P(16) and P(30) in and off pump beam axis with $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 .
 ○:in pump axis, ●:for distance from pump beam axis $r=1\text{mm}$, □: $r=2\text{mm}$,
 ▲: $r=3\text{mm}$.

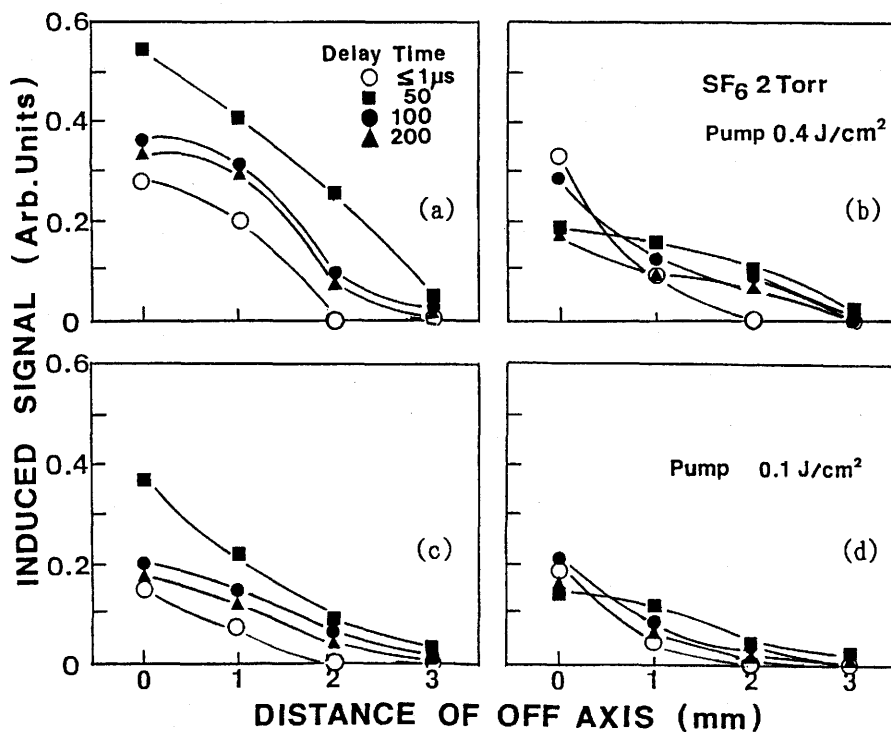


Fig.21. Spatial evolution of induced signals with parameter of delay time. (a)induced transmission of P(16) probe line, and (b)induced absorption of P(30) with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 . (c)induced transmission of P(16) probe line, and (d)induced absorption of P(30) with $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 . ○:delay time $\tau \leq 1\mu\text{s}$, ■: $\tau=50\mu\text{s}$, ●: $\tau=100\mu\text{s}$, ▲: $\tau=200\mu\text{s}$.

[1] 振動エネルギーの緩和

励起領域内での誘導信号の時間変化は4つの区間に分けられ、次のような緩和モデルで既に説明されている^{1, 5, 6)}。(I) 励起された振動エネルギーは ν_3 モードから $1\mu\text{s}$ 以内に、他のモードや準連続状態内にR-R、V-V緩和を行う($\leq 1\mu\text{s}$)。(II) V-T緩和が始まり、ガス温度が上昇する。V-T緩和はV-V緩和に比べてゆっくりしている($\tau_{\nu-\tau}=122\mu\text{s}\cdot\text{Torr}^{-2}$)、 $\tau_{\nu-\nu}=1.1\mu\text{s}\cdot\text{Torr}^{-13}$)ので振動エネルギーの分布は広がる($\leq 50\mu\text{s}$)。(III) 励起領域内からの分子拡散や急激なガス温度上昇に伴う熱膨張により励起領域内に未励起分子が入り込み、振動温度が下がる($\leq 100\mu\text{s}$)。(IV) ガス冷却とともに準連続状態内の振動エネルギーがゆっくりと緩和する($100\mu\text{s}\leq$)。

[2] 振動温度、ガス温度の推定

振動温度、ガス温度は、吸収スペクトルのピークの位置から推定できる。Table I. に、赤外-赤外2重共鳴法⁴⁾や衝撃波法¹⁴⁾を用いて得られている吸収スペクトルのピークと振動温度、ガス温度の関係を示す。ただし、赤外-赤外2重共鳴法では、まず振動温度が上昇しその後、V-T緩和によって、ガス温度が上昇する。一方、衝撃波法では、まずガス温度が上昇し、T-V励起によって振動温度が上昇する。われわれの実験では、最も振動エネルギーの空間的広がりが大きくなる $50\mu\text{s}$ 後には、V-T緩和はすでに進行しているため、振動温度 T_{ν} とガス温度 T_{gas} はすでに平衡状態に達していると仮定することができる。このことにより、 SF_6 2Torrにおけるスペクトルのシフトから温度を計算すると^{14, 15)}、励起領域内ではスペクトルのピークは300Kにおいて $\nu=0\rightarrow\nu=1$ の遷移に対応する 947cm^{-1} (P(16))から、 $50\mu\text{s}$ 後には 937cm^{-1} にシフトするので、650Kに上昇していると考えられる。同じく励起領域外1mmのところでは 942cm^{-1} にシフトするので450Kに、2mm離れたところでは 944cm^{-1} にシフトするので350Kに上昇し、3mm離れたところではスペクトルのシフトはみれず、300Kであると考えられる。

[3] 振動エネルギーの空間的広がり

振動エネルギーが空間的に広がっていく過程には、(a) 輻射の共鳴吸収、(b) 励起分子自体の拡散、(c) 分子間衝突による励起、(d) 圧力波発生による未励起分子の第一種衝突励起、などが考えられる。これを励起領域外での振舞いの特徴、すなわち、(1) 誘導吸収の時間的振舞いが励起領域内と励起領域外では全く異なったこと、(2) 吸収スペクトルが長波長側へシフトしないこと、(3) 誘導信号は励起領域から離れるにつれ立ち上がりが遅れること、(4) 誘導信号は時間とともに励起領域外に広がっていくこと、などを考慮すると次のように考えられる。

- (a) まず、Fig. 22(a)のように、高振動励起分子が誘導放出した光を他の分子が吸収し励起されるという輻射の共鳴吸収が考えられる¹⁶⁾。しかしこの過程は励起後直ちに起こるはずであり、励起領域内からの距離に依存して誘導信号の立ち上がりが遅れていることを説明できない。
- (b) 次に、励起分子自体の拡散については信号の立ち上がりの遅れを説明することができるが、Fig. 22(b)のように同じ分子が空間的に広がっていくので励起領域内と励起領域外とでの信号の振舞いは同じはずである。しかし、誘導吸収の時間変化は明らかに異なっている。
- (c) 分子間衝突により、他の分子に振動エネルギーを与えると同時に、運動エネルギーも大きくなる。この場合、信号の立ち上がりの遅れを衝突により広がっていく時間と考えることができる。また、主に低い振動準位に励起されるので励起領域外ではスペクトルは長波長側にシフトしていないことを説明できる。しかし、Fig. 22(c)の点線のような、衝突によって振動エネルギーをそ

Table I. Sound velocity of SF₆ gas

Authors (year)	Ref.	Results	Experimental method (method of excitation)
O' Connor (1954)	17)	138m/s	Acoustic interferometric method
Wood et al. (1970)	18)	132m/s	Infrared fluorescence (Q-sw CO ₂ laser)
Katayama et al. (1975)	9)	140m/s	Interferometric method (Q-sw CO ₂ laser)

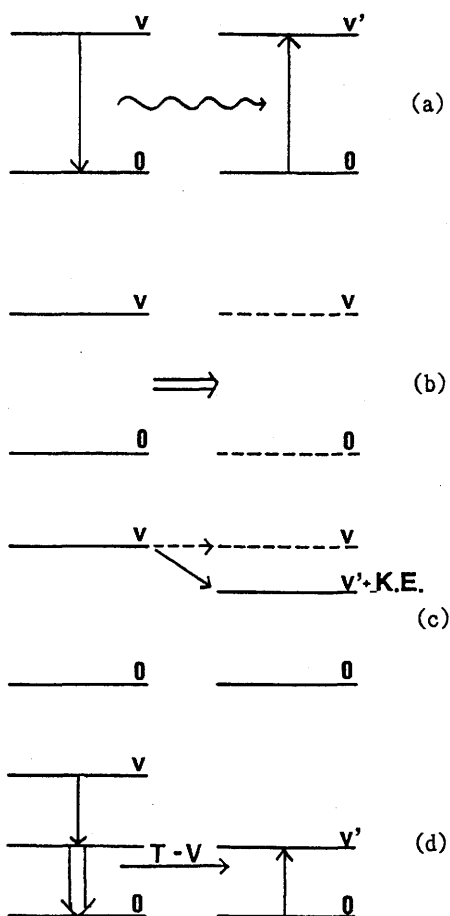


Fig.22. Probable processes of spatial evolution of vibrational energy in SF₆ gas after pumping; (a)the radiative energy transfer by emission and absorption process, (b)the molecular diffusion out of the pumped region, (c)the V-V energy transfer by molecular collisions, (d)the T-V excitation by collisions of first kind between heated-up molecules and surrounding unexcited molecules.

のまま移乗する過程もあることを考えると、(b) の分子拡散の場合と同様に、励起領域内と励起領域外での信号の振舞いの違いを説明できない。

(d) 最後に、Fig. 22(d) に示すように未励起分子の第一種衝突励起が考えられる。励起分子が V-T 緩和を行うことにより励起領域内の温度が急激に上昇し、熱膨張が生じる。この熱膨張は励起領域外に圧力波として伝播する。よってこの圧力波により励起領域周辺の未励起分子が T-V 励起される、と考えられる。信号の遅れを圧力波が伝播するのに要する時間と考え、また、励起領域外のスペクトルが長波長側にシフトしていないことは衝突によつては低い単位が主に励起されることを考えれば妥当である。

以上のことから、振動エネルギーは励起領域外には主に (d) の未励起分子の第一種衝突励起によつて広がっていくと考えられる。

[4] 圧力波の伝播速度

誘導信号の立ち上がりの遅れは、[3] での考察により、圧力波の伝播に要する時間と考えることができる。すなわち、励起領域から 2mm 離れたところでは、信号の立ち上がりが $10\ \mu\text{s}$ 遅れることから圧力波の速度は約 200m/s と推定できる。Table II. に示すように、この圧力波の速度は 300K での SF_6 ガス中を伝わる音速よりも速いといえる。このことから、圧力波は、励起領域内での急激な温度上昇に伴う熱膨張により生じ、励起領域から 3mm 程度離れたところまで T-V 励起することのできるエネルギーを持って伝播していくと考えられる。しかし、それ以上離れると T-V 励起できるほどのエネルギーはないので、音波だけが伝わり、エネルギーを散逸していくと考えられる。

[5] 振動エネルギーの散逸モデル

以上のことから振動温度、ガス温度、密度変化（圧力波、音波）を結び付けて次のような振動エネルギーの散逸モデルが考えられる。

(1) CO_2 レーザー $10.4\ \mu\text{m}$ の P 分枝で SF_6 の ν_3 モードを赤外多光子励起すると、励起領域内の振動温度が上昇する。(2) その後、振動エネルギーは、分子内及び分子間で R-R、V-V 緩和を行う。最終的に ν_6 モードからの V-T 緩和により基底状態に戻り、ガス温度が上昇する。一方、V-T 緩和は V-V 緩和に比べて非常にゆっくりしているため、励起領域内では振動温度が上昇する。(3) ガス温度上昇により生じた急激な熱膨張により局所的な密度の減少が起こり圧力波が生じる。圧力波によつて励起領域周辺の未励起分子が第一種衝突励起されるので励起領域周辺 ($\leq 3\text{mm}$) の振動温度が上昇する。(4) 圧力波は衝突によりエネルギーを放出してしまうので、3mm 以上より離れたところでは衝突により、熱を伝導していくだけになる。

5. 2 SF_6 ガス圧依存性

SF_6 ガス圧を 2Torr から 5Torr へ高くすると、ポンプ光なしの場合の吸収スペクトルは長波長側に広がる。これはガス圧が高くなると励起分子同士の衝突が頻繁になり衝突励起 (V-V up pumping) が起こり、より高単位に励起されやすくなるためである。同様の理由で、吸収スペクトルの長波長側へのシフトは大きくなっている。

励起領域内での誘導信号の時間変化では V-T 緩和時間に相当する II の区間が $30\ \mu\text{s}$ と短縮され、ガス温度冷却に相当する IV の区間は反対に長くなっている。これは分子間衝突に強く依存する V-T 緩和は促進され逆にガス温度は長く保持されることを示している。このことは振動エネルギーの空間的広がりからも説明できる。すなわち、ガス圧が高くなると励起領域内で分子間衝突が頻繁にな

るため、励起分子は励起領域外に出にくくなり閉じ込められる。そのため励起領域外では振動励起される分子数が少なくなると考えられる。

5. 3 添加ガス効果

SF₆ に添加ガスを混入すると吸収係数が大きくなった。これは、He あるいは、N₂ が励起パルス幅内でSF₆ と衝突することにより、SF₆ の振動エネルギーを添加ガス分子の並進エネルギーとして奪いやすくなり、回転緩和を促進させるためである。このことから、回転単位内で分布が広がりレーザーパルスをより有効に利用できるようになり、高密度に分子が励起されるようになる⁸⁾。N₂の方がHeよりも吸収係数が大きくなったのは、N₂の方が質量が大きいため回転緩和をより促進するためと考えられる。

添加ガスを加えても、励起領域内のスペクトルにおいてあまり長波長側へのシフトはみられなかった。これは添加ガス分子との衝突によって、V-T 緩和が促進するためである。このことは誘導信号の時間変化においてV-T 緩和に相当するⅡの区間が短縮したことから説明できる。また衝突によりガス温度上昇時間に相当するⅢの区間も短縮した。He添加の場合、衝突によってSF₆ の振動エネルギーは並進エネルギーに変換される。並進エネルギーを得たHeは、励起領域外に広がっていくが、HeはSF₆ に比べて非常に軽いのでSF₆ の圧力波発生に影響を与えない。一方、N₂は2330cm⁻¹に振動単位を持つので、分子間衝突によりSF₆ の準連続状態内から振動エネルギーを容易に受け取ることができる。そのため、励起領域内ですでに誘導信号は小さくなり、励起領域外への振動エネルギーの広がりは抑えられる。励起領域外では、N₂同士の衝突で振動エネルギーがゆっくりと熱に変えられていると考えられる。

5. 4 励起光強度依存性

励起光強度を0.4J/cm²から0.1J/cm²に弱くすると、励起領域内では、吸収スペクトルは長波長側へのシフトが少なくなり、誘導信号スペクトルはスペクトルの境目が短波長側にあることが分かった。誘導信号の時間変化においては、ガス温度上昇に伴う分子拡散に相当するⅢの区間、ガス冷却に相当するⅣの区間が短縮された。励起領域外ではほとんど誘導信号を観測できなかった。これらのことはすべて吸収される振動エネルギーが小さいことから、励起される単位が低いことで説明できる。すなわち、励起光が強いほど多くの分子が励起され、また、振動エネルギーは高単位に高密度に励起できるので励起領域内の誘導信号は大きくなり、ガス温度がより上昇する。そのため、より大きな圧力波が発生し、励起領域外に振動エネルギーはより広がると考えられる。

6. 総括

1) 振動エネルギーの空間的広がり；赤外多光子励起後、振動エネルギーはV-T 緩和により励起領域内では急激にガス温度が上昇し、熱膨張が起こる。そのため、熱膨張による圧力波が生じる。この圧力波により励起領域周辺の分子が第一種衝突励起されることにより振動エネルギーは広がっていくと考えられる。振動エネルギーとしての広がりは励起領域内から高々3mm程度であることが分かった。この圧力波の伝播速度は約200m/sと推定でき、300KにおいてSF₆ ガス中を伝わる音速よりも速いことが分かった。

2) SF₆ ガス圧依存性；SF₆ ガス圧を高くすると、分子間衝突によって励起分子は励起領域内に閉じ

Table II. Temperatures of SF₆ molecules as a function of maximum value of energy (ν_{max}).

Authors(year) (method)			
	Lyman et al.(1975) (Shock wave) ^{1,4)}	Bagratashvili et al.(1979) (IR-IR double resonance) ⁴⁾	
ν_{max} (cm ⁻¹)	T _{eq} (K) ^{a)}	T _{v.t.r} (K) ^{b)}	T _v (K) ^{c)}
P(20) (944.2)	350		
P(22) (942.4)	420		
P(24) (940.5)	500	450±50	550±50 ^{d)}
P(26) (938.7)	570		
P(28) (936.8)	640	610±60	750±60 ^{e)}

a):Equilibrium temperature.

b):Heating of all degrees of freedom.

c):Heating of only vibrational degrees of freedom.

d): $\phi = 0.16\text{J/cm}^2$, e): $\phi = 0.34\text{J/cm}^2$.

定められる。そのため励起領域外で振動励起されている分子数は少なくなった。

3) 添加ガス効果; Heを加えても、SF₆の振動エネルギーの空間的広がり大きさはほとんど変わらなかったが、N₂を加えると、分子間衝突によりSF₆の準連続状態内から振動エネルギーとしても受け取ることができるので、SF₆の振動エネルギーとしての広がり抑えられることが分かった。

4) 励起光強度依存性; 励起光を強くすると、より多くの分子を高単位に高密度に励起することができる。そのため、励起領域内でのガス温度上昇が高くなり、より大きな圧力波が発生するので、振動エネルギーは、より大きく広がることが分かった。

謝辞

従来、励起された分子の振動緩和を調べるために用いられてきた赤外-赤外2重共鳴法を振動エネルギーの空間的広がり活用に活用した例は他にはない¹⁹⁾。この発想は著者の一人(I.K.)が2年前にカナダのLaval Universityを訪ねてProf.S.L.Chinらと熱エネルギーの空間分布をdiscussionしてきたことに誘起されて、研究室のゼミナール中に出でてきたものである。当時、院生であった服部²⁰⁾や、現在院生の宮永²¹⁾を中心に卒研生、北口雅哉、中谷猛、長谷川武彦君らの協力により実験が遂行された。ここに合わせて謝意を表しておきたい。

参考文献

- 1) 北島, 服部, 宮永, 岡井, 岩澤; 福井大学工学部 研究報告 38 (1990) 91.
- 2) J.I. Steinfeld, I. Burak, D.G. Sutton and A.V. Nowak; J.Chem.Phys. 52 (1970) 5421.
- 3) T.F. Deutsch and S.R.J. Brueck; Chem.Phys.Lett. 54 (1978) 258.
- 4) V.N. Bagratashvili, V.S. Dolzhikov and V.S. Letokhov; Sov.Phys.JETP 49 (1979) 8.
- 5) I. Kitazima and H. Iwasawa; Laser Chem. 11 (1991) 39.
- 6) 北島, 服部, 岩澤; レーザー研究 (1991) 掲載予定.
- 7) V.N. Bagratashvili, V.S. Dolzhikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, L.P. Malyavkin, E.A. Ryabov, E.G. Sil'kis and Yu.G. Vainer; Opt.Comm. 38 (1980) 31.
- 8) 北島, 木下, 八田, 岡井, 岩澤; レーザー研究 18 (1990) 22.
- 9) H. Aung and M. Katayama; Opt.Comm. 14 (1975) 85.
- 10) M.C. Gagne, P. Galarneau and S.L. Chin; Can.J.Phys. 64 (1986) 1116.
- 11) I. Kitazima; Opt.Comm. 79 (1990) 421.
- 12) H. Brunet; Compt.Rend. 264 (1967) 1721.
- 13) J.T. Knudtson and G.W. Flynn; J.Chem.Phys. 58 (1973) 1467.
- 14) A.V. Nowak and J.L. Lyman; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 15 (1975) 1945.
- 15) S.A. Akhmanov, S.M. Gladkov, M.G. Karimov, N.I. Koroteev, V.N. Zadkov and G. Marowsky; IEEE J. Quant. Electron. QE-20 (1984) 424.
- 16) A.M. F. Lau; Phys.Rev.A 19 (1979) 1117.
- 17) C.L. O'Connor; J. Acoust. Soc. Am. 26 (1954) 361.
- 18) O.R. Wood and S.E. Schwarz; Appl.Phys.Lett. 16 (1970) 518.
- 19) I. Kitazima; Quantum Electronics Laser Science Conference (QELS'91) QWD38 (May 1991), to be published.
- 20) 服部幸彦; 福井大学修士論文 (1989年2月).
- 21) 宮永喜一郎; 福井大学修士論文 (1991年2月).

