

分子線を用いたドップラーフリー二光子吸収による ベンゼンの超高分解能分光

(神戸大院理¹、分子フォト²、京大院理³) ○仙波 洋介¹、笠原 俊二²、馬場 正昭³

【序】芳香族炭化水素の電子励起状態は、古くから多くの研究が行われ、励起状態ダイナミクスについての議論がなされてきた。なかでも、ベンゼンの $S_1^1B_{2u} \leftarrow S_0^1A_{1g}$ 遷移において、振動エネルギーが 3000 波数を越えた領域では、蛍光量子収率が激減する第3チャンネルという現象が有名である。その機構を説明するために様々な研究が行われてきたが、1980年代の Neusser 等の研究により、分子内振動再分配 (IVR) と、それに続く内部転換 (IC) がその原因であると結論された。[1]

我々は、さらに定量的な議論を進めるために、ドップラーフリー二光子吸収によるベンゼンの超高分解能分光を行ってきた。[2,3] これまでは、Neusser らの実験と同様に、気体セル中で分光をおこなっていたため、スペクトルに衝突幅が残っていたが、今回、衝突の影響が少ない分子線を用いたドップラーフリー二光子吸収分光装置による実験でスペクトルを観測することができたので、その結果について報告する。

【実験】実験配置図を図1に示す。Kr⁺レーザー(Spectra Physics, Beamlok 2080-KV)によって励起された単一モードリング色素レーザー(Coherent CR699-29, $\Delta E = 0.00003 \text{ cm}^{-1}$ 、色素: クマリン 102)の出力光を外部光共振器に導いた。光共振器の両端には球面鏡が設置されており、内部でレーザー光を多重反射させることで二光子吸収に必要な光の強度を得ることができる。また、片方のミラーにはピエゾ素子を取り付けられており、レーザー波長の掃引に対して、共振器長を制御している。

試料としてベンゼンの蒸気を、共振器内のレーザー光と直交するノズルからチャンバー内に噴出させた。チャンバー内は真空ポンプで排気して圧力を 10^{-4} Torr 程度に保った。光学フィルターでレーザー光の散乱をさえぎって、光電子増倍管でベンゼンの蛍光を検出して光子計数器で測定した。

【結果と考察】図2に、分子線を用いた装置で測定されたベンゼンの $S_1^1B_{2u} \leftarrow S_0^1A_{1g}$ 遷移における超高分解能蛍光励起スペクトルを示す。下段が $1^1_014^1_0$ バンド ($E_{\text{excess}} = 2492 \text{ cm}^{-1}$)、上段が $1^2_014^1_0$ バンド ($E_{\text{excess}} = 3412 \text{ cm}^{-1}$) のバンドオリジン付近のスペクトルである。二光子吸収の選択則から、 $\Delta J=0, \Delta K=0$ の qQ 枝が観測され、図中には、 J_K で示してある。上段のスペクトルは、強度を 15 倍に拡大してある。 $1^1_014^1_0$ バンドでは、ベンゼン

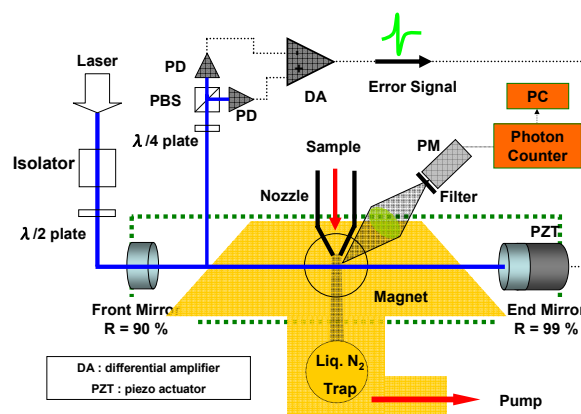


図1. 分子線を用いたドップラーフリー二光子吸収の実験配置

を対称コマ分子として計算した位置にスペクトル線が現れており、図2の領域では帰属もできている。ここでは $K=0$ の回転線のみ帰属を示している。しかし、 $1^2_014^1_0$ バンドでは、ほとんどの回転線が消失し、 $K=0$ の回転線のみ観測されている。

$1^2_014^1_0$ バンドのバンドオリジン付近では、分子軸に沿った方向のコリオリ相互作用が支配的で、その選択則は $\Delta K=0$ 、行列要素は K に比例している。よって $J_{K=0}$ 以外の回転線は他の振動準位と相互作用して寿命が短くなって線幅は広がり、ICによって蛍光量子収率が減るために強度は小さくなる。そのため $J_{K=0}$ の回転線しか観測できない。分子線を用いた二光子吸収実験では、衝突幅がほとんどなくなるため、 $J_{K=0}$ の線幅は気体セルによる実験より狭くなっている。

また、図で示した領域より低波数側では、分子軸に垂直な方向のコリオリ相互作用が支配的になり、その選択則は $\Delta K=\pm 1$ 、行列要素は $[J(J+1)-K(K\pm 1)]^{1/2}$ に比例するため $J_{K=J}$ 以外の回転線はやはり消失してしまう。気体セルを用いた実験では $J_{K=J}$ の回転線を観測できているが、分子線を用いた二光子吸収実験ではまだ十分なSN比で観測できていない。これは、寿命幅が衝突幅よりも大きくなり、分子線での測定が不利になっていると考えられる。

現在、線幅の広い領域も測定できるように、装置の改良、測定法の工夫を試みている。

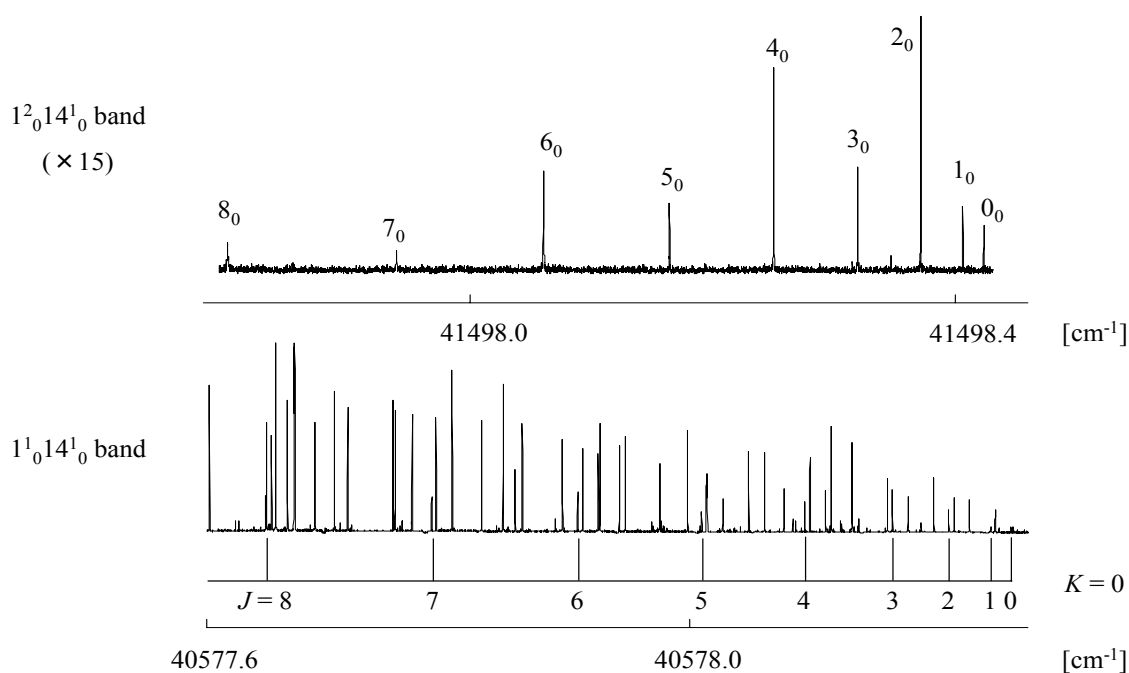


図2. ベンゼンの $S_1\ ^1B_{2u} \leftarrow S_0\ ^1A_{1g}$ 遷移における $1^1_014^1_0$ バンド（下段）と $1^2_014^1_0$ バンド（上段）の分子線を用いたドップラーフリー二光子吸収蛍光励起スペクトル

References

- [1] E.Riedle and H.J.Neusser, *J.Chem.Phys.* **80**, 4686 (1984)
- [2] D.Y.Baek, J.Chen, J.Wang, A.Do, S.Kasahara, M.Baba, and H.Katô, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **79**, 75 (2006)
- [3] H.Katô, M.Baba, and S.Kasahara, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **80**, 456 (2007)