

1B05

ベンゼンの $S_1 - S_0$ 遷移のドップラーフリー二光子吸収分光

(神戸大院・理¹ 神戸大・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】我々のグループでは、気相における多原子分子の分光を行っている。気相では凝縮相に比べ分子間の影響が少ないので分子内におけるダイナミクスを観測することができる。エネルギー分解能の高いレーザー光を用い、分子の並進運動によるドップラー効果をなくす手法を適用すれば、回転線まで分離した電子励起スペクトルを測定でき、分子内における励起状態ダイナミクスについての詳細な知見が得られる。

本研究では、単一モード波長可変リング色素レーザーを用い、ドップラーフリー二光子吸収分光法という手法でベンゼン分子の電子励起スペクトルを回転線まで分離して測定した。この手法はドップラー効果を完全に除去できるうえに、一光子吸収では励起できない状態に励起できるので有用である。また、Zeeman スペクトルも測定し、励起ダイナミクスについての知見を得た。今回測定したのは、 $S_1 - S_0$ 遷移の $1^1_0 14^1_0$ バンド ($E_{excess} = 2492 \text{ cm}^{-1}$) と、 $1^2_0 14^1_0$ バンド ($E_{excess} = 3412 \text{ cm}^{-1}$) である。ベンゼンの S_1 状態では振動エネルギーが 3000 cm^{-1} を超えると、channel three という無輻射過程が起こり始める。この現象は多くの関心を集め、詳細に研究されてきた。今回の実験結果をもとに、この無輻射過程について議論する。

【実験】Kr イオンレーザー (Spectra-Physics 2080-KV) 励起による単一モード波長可変リング色素レーザー (Coherent CR699-29, Dye: Coumarin 102) の出力光を二つの凹面鏡からなる外部共振器に導入した。波長掃引に合わせて共振器長を制御して常にレーザー光を共振させることで、二光子吸収に必要な光の強度を得た。共振器内に真空チャンバーを設置し、気体セルでの実験ではチャンバー内に気体ベンゼンを 3 Torr 程度封入して、分子線での実験ではチャンバー内を真空ポンプで 10^{-5} Torr 程度に排気しながら気体ベンゼンをレーザー光と直交するノズルから噴出させた。二光子吸収によって励起された分子からの蛍光を光子計数法で検出しながら波長を掃引することでドップラーフリー二光子吸収スペクトルを得た。また、チャンバーに電磁石を設置して磁場によるスペクトルの変化も測定した。

ベンゼンのスペクトルの波長校正のために、共振器長を安定化したエタロンの透過パターンと $^{130}\text{Te}_2$ のドップラーフリー飽和吸収スペクトルをベンゼンのスペクトルと同時に測定した。

【結果】図 1 に超音速ジェットによるベンゼンの $S_1 - S_0$ スペクトルを示す。分解能は 0.2 cm^{-1} で、一光子吸収、二光子吸収によるスペクトルをそれぞれ赤色と青色で描いている。一光子と二光子では選択則が異なり、それぞ

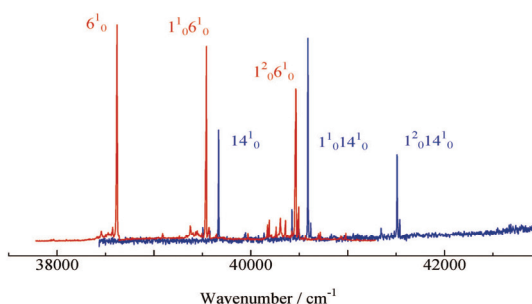


図 1 超音速ジェットによるベンゼン $S_1 - S_0$ 蛍光励起スペクトル
赤色 一光子吸収 青色 二光子吸収

れ e_{2g} 振動と b_{2u} 振動が観測される。これらの振電スペクトルは数多くの回転線から成っている。このうち $1^1_014^1_0$ バンドと $1^2_014^1_0$ バンドを、ドップラーフリー二光子吸収分光法で測定すると、図2のようになる。 $1^2_014^1_0$ バンドでは、channel three によって寿命が短くなるために、多くの回転線は幅が広がり強度が小さくなっている。かろうじて観測できるのは、主に回転量子数が $K=0$ か $K=J$ の回転線である。このようなスペクトルが観測される原因は、Coriolis interaction によって励起状態が S_1 状態内の他の振動状態と混合し、速い無輻射緩和が起こっているためである、と報告されている。[1,2]

今回、我々はドップラーフリー二光子吸収分光法と分子線を組み合わせてスペクトルを測定した。 $1^1_014^1_0$ バンドについては、3 Torr の気体セル中での回転線の幅は 30 MHz であったが、分子線を用いると衝突の影響が抑えられ、線幅は 6 MHz 程度になった。 $1^2_014^1_0$ バンドでは、Coriolis interaction のために回転線の幅には回転依存性があるが、最も線幅が狭いと考えられる $J=K=0$ の回転線で線幅が 5 MHz 程度となった。時間分解の実験によると、この回転線の幅は 3 MHz 程度と報告されている。[2] 我々の実験では色素レーザーの波長の不安定性が線幅に影響していると考えられる。

また、 $1^1_014^1_0$ バンドについて、Zeeman スペクトルを測定すると、図3のようになる。磁場による回転線の広がり方から、この領域

では項間交差はほとんど起こらず、electronic Coriolis interaction による S_1 と S_2 の混合によって磁気モーメントが生じている、と解釈している。[3,4] $1^2_014^1_0$ バンドにおける Zeeman スペクトルも同様の大きさ・回転量子数依存性が観測され、項間交差の channel three への寄与は小さいと考えられる。さらに我々は Zeeman 広がり回転依存性を利用して、 $1^2_014^1_0$ バンドの回転線の帰属を進めている。

【参考文献】

- [1] E. Riedle and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.*, 80, 4686 (1984)
- [2] U. Schubert, E. Riedle, H. J. Neusser, and E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.*, 84, 6182 (1986)
- [3] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 456 (2007)
- [4] D. Y. Baek, J. Chen, J. Wang, A. Doi, S. Kasahara, M. Baba, and H. Katô, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 75 (2006)

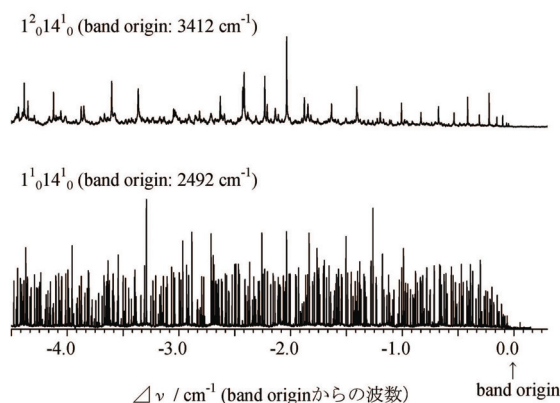


図2 ベンゼン S_1 - S_0 遷移のドップラーフリー二光子吸収スペクトル

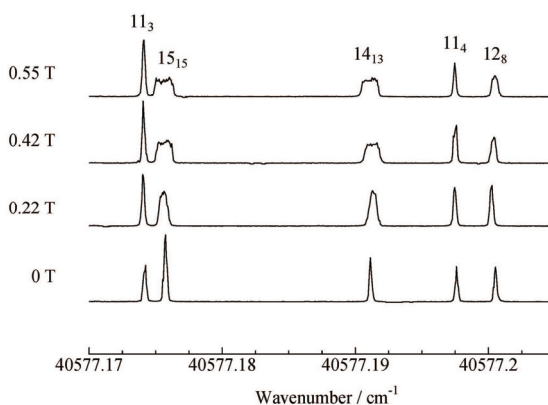


図3 $1^1_014^1_0$ バンドにおける Zeeman スペクトル