

1A05

アセトニトリルのフェムト秒レーザーフーリエ変換テラヘルツ回転分光

(東大院理¹, INSTITUT d'OPTIQUE², JST さきがけ³) 小野敬亮¹, ○岩崎純史¹, Benjamin Vest², 畑中耕治^{1,3}, 山内 薫¹

【序】比較的軽い分子の高励起回転準位間の光学遷移や、分子内ならびに分子間振動準位間の光学遷移は、テラヘルツ波（100 GHz と 10 THz の間の周波数帯の電磁波）の領域に光によって誘起される。近年になって、非線形光学結晶や光伝導アンテナにフェムト秒パルスレーザーを照射させることによって、広帯域テラヘルツ波の発生やその検出が可能となり、テラヘルツ領域の分光測定が比較的容易に行えるようになってきた[1]。

我々は、フェムト秒レーザーパルスより発生したテラヘルツ領域のパルス光を用いた時間領域分光法によって、アセトニトリル分子（CH₃CN）の回転スペクトルを測定した。得られた回転スペクトルに現れた高回転励起準位間の回転遷移を帰属した。

【実験】フェムト秒レーザーパルスをビームスプリッター(97:3)によりテラヘルツ発生用パルスとプローブ用パルスに分離した。テラヘルツ発生用パルスを電気光学(EO:Electro Optic)結晶である ZnTe に導入し、テラヘルツパルスを発生した。発生したテラヘルツパルスを、ポリエチレン窓（厚さ 1 mm）を持つガスセル（セル長 200 mm）を透過させた後、非同軸放物面鏡を用いて検出用 EO 結晶に集光した。また、プローブ用パルスを、レトロリフレクターを搭載した光学遅延回路によって、0~600 ピコ秒の光学遅延の後、偏光面を半波長板によって回転させ、検出用 EO 結晶に集光した。また、テラヘルツパルスの強度は、パルスが EO 結晶に入射した時に生じる屈折率の過渡的な異方性を利用して、プローブ光パルスの偏光成分の位相差として検出した。テラヘルツ光は、ITO 膜を塗布したガラス板に 45 度入射で導入し、ガラス板を透過したプローブ光と同軸とした。検出用 EO 結晶を透過したプローブパルスを、1/4 波長板によって円偏光とした後に、ウォラストンプリズムによって P/S 偏光成分に分離し、それぞれの偏光成分をバランス光検出器によって検出し、ロックイン増幅器によって増幅した後に記録した。

光学遅延回路の距離を測定するために、ヘリウムネオンレーザー（波長 635.4 nm）を偏光ビームスプリッター（PBS: Polarization Beam Splitter）によって 2 つに分離し、「テラヘルツ波と同じレトロリフレクターと光学遅延回路を透過するビーム」と、「固定光学遅延回路を通過するビーム」を、もう一つの PBS によって合波し、その干渉成分のみを偏光子によって取り出した後に光検出器に

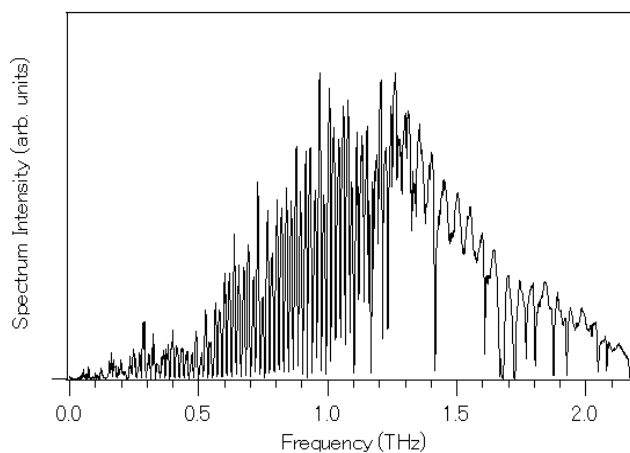


図 1. アセトニトリルのテラヘルツ領域の回転スペクトル

よって検出した。これをロックイン増幅器によって増幅した後に、テラヘルツ時間分解スペクトルと同時に記録した。このマイケルソン干渉計を用いて光学遅延回路の距離を高精度で補正した。

【結果・考察】図1にアセトニトリルの試料ガス圧が1 kPaの時に得られたテラヘルツスペクトルを示す。横軸は、同時に計測したヘリウムネオンレーザーのマイケルソン干渉信号より補正されている。また、0.5~2 THzに存在する水分子の吸収ピークを用いて周波数の校正を行った。周波数精度は0.7 GHz、周波数分解能は5 GHzと見積もられる。吸収スペクトルには、0.3~1.3 THzの範囲にほぼ等間隔の吸収ピークが観測された。それらのピークのそれぞれは、アセトニトリル分子の $J=14\sim 69$ の回転準位からの吸収遷移と帰属された。

回転量子数 J に対して、得られたピークの遷移エネルギーに対してプロットを行い、既に報告されているマイクロ波、ならびに差周波分光の結果[2-5]と比較した。各遷移周波数から、回転定数の文献値 $B=9.198$ GHz

[5]を用いて計算した $2B(J+1)$ を、今回得られた各遷移周波数から差し引き、それらの値を図2にプロットした。この図から分かるように、本研究で得られた回転準位間の遷移周波数は、過去の分光計測と矛盾のないものであった。このことは、高分解能テラヘルツ吸収分光が、分子の高回転励起状態間の遷移を広いエネルギー領域にわたって高い分解能で測定できる手法であることを示している。

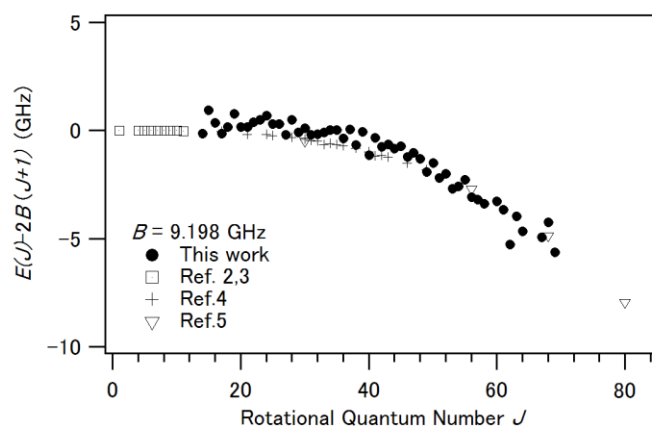


図 2. テラヘルツ領域のアセトニトリルの回転遷移エネルギーの $2B(J+1)$ からのずれのプロット

【参考文献】

- [1] 例えば Q. Chen, M. Tani, Z. Jinag, X.-C. Zhang, *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 823-831 (2001).
- [2] P. Venkateswarlu, J. G. Baker and W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 215-228 (1961).
- [3] S.G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, **76**, 97-101 (1982).
- [4] R. Bocquet, G. Wlodarczak, A. Bauer, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, **127**, 382-389 (1988).
- [5] F.S. Pavone, L.R. Zink, M. Prevedelli, and M. Inguscio, *J. Mol. Spectrosc.*, **144**, 45-50 (1990).