光・光二重共鳴法を利用した多原子分子の ドップラーフリー超高分解能分光

(神戸大分子フォト・京大総合人間)

○笠原俊二, 畳谷仁男, Md. H. Kabir, 馬場正昭, 加藤肇

【序】ドップラーフリー高分解能分光は複雑な多原子分子の励起状態を観測するのに有用な方法 であるが、ほとんどの多原子分子の励起状態は紫外領域にあるため、紫外領域でのドップラーフ リー分光の開発が必要である。多原子分子の励起状態はエネルギー準位が密集しており、しかも 多くの場合それらの状態間における相互作用により準位構造は非常に複雑になるため、スペクト ルの帰属は非常に困難である。そこで、準位の選択性が高く帰属の容易なスペクトルを観測する ことのできる光・光二重共鳴法を紫外領域でのドップラーフリー分光に適用することは非常に有 用である。近年、第二高調波発生外部共振器により比較的高出力かつ安定な単一モード紫外レー ザー光を得ることが可能となり、ドップラーフリー偏光分光法ならびに光・光二重共鳴偏光分光法 に適用できるようになった。この分光法は、1)室温でのドップラーフリー吸収スペクトルを高感 度に観測することができる、2) 偏光を選ぶことにより、PR 枝と Q 枝とを区別して観測することが できる、3)光・光二重共鳴法を利用することにより帰属の容易なスペクトルを観測することが できる、といった特徴があるため、複雑な準位構造をもつ多原子分子の励起状態を観測するのに 非常に有用な方法である。本研究では、これらの分光法をナフタレン分子の励起状態の観測に適 用して、近紫外領域における超高分解能スペクトルの測定を行い[1]、励起状態の構造を高い精度 で決定するとともに、状態間相互作用に関する知見を得ることができた。



図 1. 観測された偏光分光スペクトル(A) および UV-UV 光・光二重共鳴偏光分光スペクトル(B) の一部

【実験】励起光源には2台の単一モード波長可変リングレーザー(Coherent CR699-29 および CR 899-29:線幅 1MHz)、ならびに第二次高調波発生外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)を 用いて、単一モード紫外レーザー光 [線幅 2MHz、出力 35mW]を得た。得られた紫外光により ドップラーフリー偏光分光スペクトルを観測した。また、帰属の困難な領域については、第二の 単一モード紫外レーザー光を導入して、ドップラーフリーUV-UV 光・光二重共鳴偏光分光スペク トルを観測した。この方法では、一方のレーザー光 (pump 光)によりドップラーフリー偏光分光 法を行い、特定遷移の中心波数にレーザーの波数を固定しつつ、もう一方のレーザー光 (probe 光)をセルに入射して波数掃引することで、pump 光によって選択された単一の準位からの probe 光による遷移のみを観測することができる。観測されたスペクトル線の線幅は 15MHz、スペクト

【結果】 ナフタレン分子の $A^{1}B_{1u}(v_{33}=1) \leftarrow X^{1}A_{g}(v=0)$ 遷移[33¹0,バンド]について観測されたス ペクトルの一部を図 1.に示す。このバンドは 0⁰ バンドの 435 cm⁻¹ 高波数側に観測され、S1← So 遷移では最も強度の強いバンドである。下段(B)はレーザーー台のみ用いて観測したドップラ ーフリー偏光分光法によるスペクトルで、上段(A)は pump 光の波数をナフタレン分子の 33¹0バ ンドの P (58)および P (58)遷移に固定したときに観測されたドップラーフリーUV-UV 光・光 二重共鳴偏光分光スペクトルである。Pump 光によって選別された $X^{1}A_{1g}(v=0, K_{a}=1, J=58)$ および $X^{1}A_{1g}(v=0, K_{a}=0, J=58)$ 準位からの遷移である P (58)および P (58)遷移 [図中 a"] と、同じく pump 光によって選別された $A^{1}B_{1u}(v_{33}=1, K_{a}=0, J=57)$ および $A^{1}B_{1u}(v_{33}=1, K_{a}=1, J=57)$ 準位からの遷移である P (56)および P (56)遷移 [図中 a'] が光・光二重共鳴偏光分光シ グナルとして観測されている。(また、図中 b',b",c',c"で示している遷移は pump 光によって励起 された他の遷移に起因するもので、すべて帰属はなされている。) このような光・光二重共鳴ス ペクトルを幾つかの pump 遷移について繰り返し行った結果、(B)のスペクトル下部に示したよう

に、各遷移の帰属を行うことができた。 この33¹⁰バンドについて32444-32458 cm⁻¹領域 のスペクトルを観測した結果、K=0~40、J=4 ~154 にわたってスペクトル線の帰属をするこ とができた。解析の結果、得られた分光定数を Table.1 に示す。このように、基底状態だけでな く、励起状態の分光定数についても高い精度で且 つ高次の項まで決定することができた。現在、 状態間相互作用に関する詳細な知見を得るこ とを目的としてさらに高いエネルギー領域の 観測を行いつつあり、00⁰ バンドの1422 cm⁻¹ 高 波数側のバンドにおいて、33¹⁰ バンドでは観測さ れなかったエネルギーシフトを発見すること ができたので、あわせて報告する。

state	molecular	this work	Ref.[2]
	constants		
$X^{1}A_{1g}$	A	0.10405207(16)	0.10404893(23)
	В	0.041126892(27)	0.04112714(14)
	С	0.0294838072(80)	0.02948429(12)
(v=0)	Δ_K	$1.305(14) \times 10^{-8}$	
()	Δ_{JK}	1.598(19)×10 ⁻⁹	
	Δ_J	$1.1977(42) \times 10^{-10}$	
$A^{1}B_{1u}$ (v ₃₃ =1)	A	0.10155127(16)	0.101548549(68)
	В	0.040501429(38)	0.040501444(36)
	С	0.0289313476(81)	0.028931883(15)
	ΔK	1.088(16)×10 ⁻⁸	
	ΔJK	1.641(67)×10 ⁻⁹	
	ΔJ	1.588(42)×10 ⁻¹⁰	
	δK	3.68 (31)×10 ⁻¹⁰	
	δJ	2.25(212)×10 ⁻¹¹	
	T0	32453.510404(28)	32453.5102(3)
	std.	0.00023	0.00020
	line	4632	2343

Table 1. 決定した分光定数(単位: cm⁻¹)

References [1] M. H. Kabir *et al.*, Chem. Phys. 283, 237 (2002)

[2] D. -L. Joo et al., J. Mol. Spectrosc. 215, 155 (2002)