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。

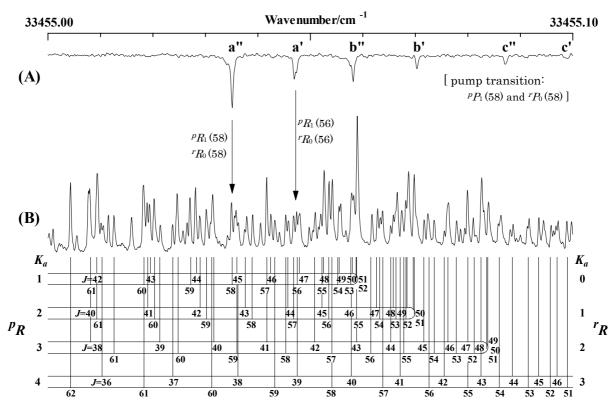


図 1. 観測された偏光分光スペクトル(A) および UV-UV 光・光二重共鳴偏光分光スペクトル(B) の一部

【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 CR899-29: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、スペクトル線の読み取り精度は 0.0002 cm⁻¹である。

この 33^{1_0} バンドについて $32444 \cdot 32458$ cm $^{-1}$ 領域 のスペクトルを観測した結果、 $K = 0 \sim 40$ 、 $J = 4 \sim 154$ 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、 00^0 バンドの 1422 cm $^{-1}$ 高波数側のバンドにおいて、 33^{1_0} 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。

に、各遷移の帰属を行うことができた。

_		1		
sta	ate	molecular constants	this work	Ref.[2]
		A	0.10405207(16)	0.10404893(23)
	1	В	0.041126892(27)	0.04112714(14)
X	$X^{1}A_{1g}$	C	0.0294838072(80)	0.02948429(12)
(v	=0)	Δ_K	$1.305(14) \times 10^{-8}$	
(-,	Δ_{JK}	$1.598(19) \times 10^{-9}$	
		Δ_J	$1.1977(42) \times 10^{-10}$	
		A	0.10155127(16)	0.101548549(68)
		В	0.040501429(38)	0.040501444(36)
	$A^{1}B_{1u}$	C	0.0289313476(81)	0.028931883(15)
A		ΔK	1.088(16)×10 ⁻⁸	
		ΔJK	1.641(67)×10 ⁻⁹	
(v_3)	₃ =1)	ΔJ	$1.588(42)\times10^{-10}$	
		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)