

4D07 ドップラーフリー偏光ラベル分光法によるナフタレン分子の超高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト¹・京大院理²) 笠原 俊二¹, 豊谷 仁男¹, 山脇 三知¹,
馬場 正昭², 加藤 肇¹

【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。最近、我々は、これらの分光法をナフタレン分子の $A^1B_{1u}(\nu_{33}=1) \rightarrow X^1A_g(\nu=0)$ 遷移 [33^1_0 band] 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、励起状態の構造を高い精度で決定した[1, 2]。今回は、さらに約 1000 cm^{-1} 高波数側のバンドについて観測を行い、回転遷移におけるエネルギーシフトを見出し、励起状態における状態間相互作用に関する知見を得ることができた。

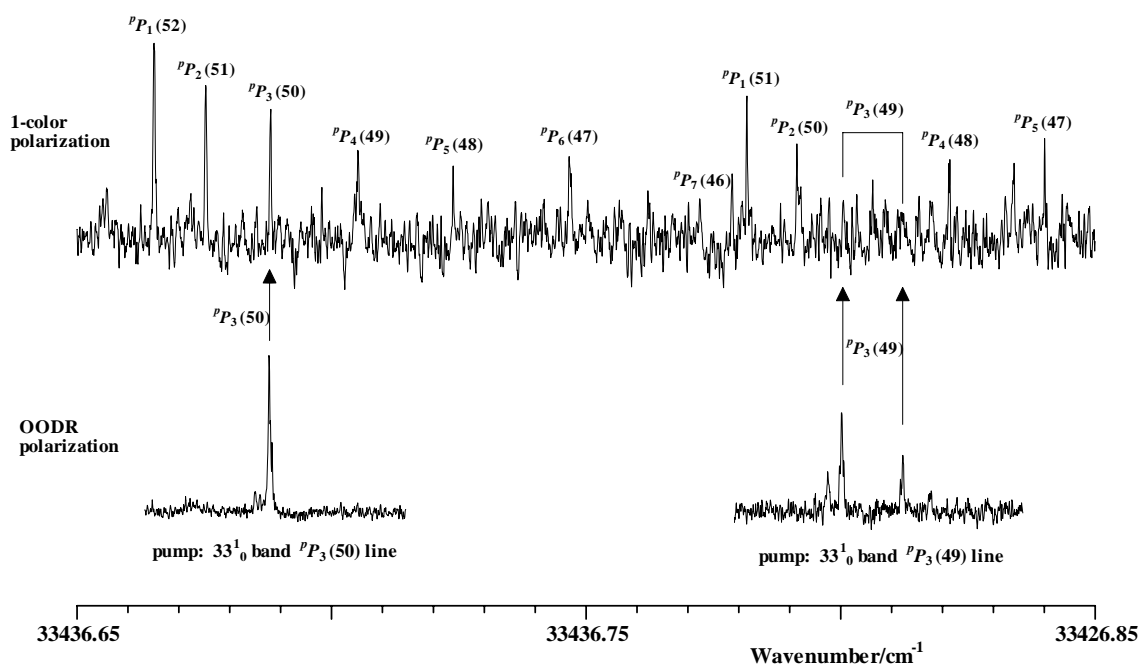


図 1. 観測された偏光分光スペクトル(上段) および光・光二重共鳴偏光分光スペクトル(下段) の一部

【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、エネルギーシフトが生じて帰属が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ため、帰属の容易なスペクトルとして観測することが可能となる。観測されたスペクトル線の線幅は 15 MHz、スペクトル線の読み取り精度は 0.0002 cm^{-1} である。

【結果】これまでに観測・帰属された $A\ ^1B_{1u} (v_{33}=1) \quad X\ ^1A_g (v=0)$ 遷移 [33^1_0 band] は、0-0 band から 435 cm^{-1} 高波数側にあり、回転遷移におけるエネルギーシフトは全く観測されなかった。今回、さらに約 1000 cm^{-1} 高波数側 [0-0 band の 1422 cm^{-1} 高波数側] にある $A\ ^1B_{1u} (v_{33}=1, v_7=1) \quad X\ ^1A_g (v=0)$ 遷移 [$33^1_07^1_0$ band] について観測を行った。観測されたスペクトル線の帰属を行い、分子定数を決定するとともに、多くの回転準位にエネルギーシフトが存在することを見出した。そこで、シフトの生じている領域について、帰属が容易でかつ高感度なスペクトルを観測することのできる光・光二重共鳴法を利用してスペクトルを観測し、帰属を確実にした。観測された $33^1_07^1_0$ band のスペクトルの一部を図 1 に示す。上段はレーザー一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、下段は pump 光の波数をナフタレン分子の $A\ ^1B_{1u} (v_{33}=1) \quad X\ ^1A_g (v=0)$ 遷移 [33^1_0 band] の特定の回転遷移に固定したときに観測されたドップラーフリー光・光二重共鳴偏光分光スペクトルである。左側は pump 光により $^pP_3(50)$ 遷移を、右側は pump 光により $^pP_3(49)$ 遷移を励起しつつ測定した二重共鳴スペクトルで、それぞれ $^pP_3(50)$ 遷移、 $^pP_3(49)$ 遷移と容易に帰属することができた。特に、 $^pP_3(49)$ 遷移では 2 本の二重共鳴スペクトル線が観測され、摂動相手準位への回転遷移も同時に帰属することができた。これらは二重共鳴法を利用することで初めて帰属が可能となった例である。このように、強度が強くて摂動の無いバンドの既知の回転線を利用して二重共鳴スペクトルを観測することで、強度が弱くしかも摂動によりエネルギーシフトした回転線を明確に観測・帰属することができた。こうした光・光二重共鳴スペクトルを $K_a=0-10$, $J=20-100$ において見出したエネルギーシフトの生じている領域の回転準位について繰り返し行い、状態間摂動についての詳細な情報を得ることができた。現在、さらに高波数側のバンドの測定を試みており、その結果もあわせて報告する。

- References [1] M. H. Kabir *et al.*, Chem. Phys. **283**, 237 (2002)
[2] M. H. Kabir *et al.*, J. Chem. Phys. **119**, 3691 (2003)