

4P108 分子線を利用したドップラーフリー二光子吸収分光装置の開発

(神戸大分子フォト¹・京大院理²) 笠原 俊二¹, 仙波 洋介¹, 伊藤 正秀¹, 馬場 正昭²

【序】これまでにベンゼンやナフタレンなどの芳香族多原子分子の励起状態を各種ドップラーフリー高分解能分光法により観測してきた。なかでも、ドップラーフリー二光子吸収分光法は最も分解能が高い手法であり、磁場によるゼーマン分裂などの微小なスペクトル変化を観測するのに非常に有用な方法である。我々がこれまでに開発してきた測定システムでは、入射レーザー光を多重反射させるための光共振器の中に試料セルを配置して、二光子吸収によって生じる蛍光を観測することで高分解能スペクトルを得ていた。しかし、セルを用いた分光であるため、セル内での分子の衝突の影響や、圧力によるスペクトル幅の増大等の問題点があった。そこで、本研究では分子線を利用することで衝突の影響を無くし、さらに分解能の高いスペクトルを得ることを目的として、装置の開発を行った。

ベンゼン励起状態について、我々は、ドップラーフリー二光子吸収法により、 $S_1^1B_{2u}$ $S_0^1A_{1g}$ 遷移の高分解能分光を行ってきた。[1-3] 特に、 $1_0^214_0^1$ バンドについては、無輻射遷移によるスペクトル線幅の増大とピークの減少が起こることが知られている。[3] したがって、より詳細な観測には、さらに高分解能かつ感度の良い測定が必要である。また、このバンドを従来の気体分子セルを用いた二光子吸収分光法で測定すると、高波数領域の観測時にセルの窓がレーザーで焼けてスペクトルの観測が困難になることも問題であった。これらを解決するために、分子線を用いたドップラーフリー二光子吸収分光装置を作製し、ベンゼンの S_1 S_0 遷移の超高分解能分光スペクトルを測定した結果、従来の装置よりも線幅の狭いスペクトルが得られた。

【実験】実験配置を図1に示す。二光子吸収に必要な高いレーザー強度を得るため、セルの両端にレーザー光を多重反射させるための二枚の球面鏡 (Front Mirror: 曲率半径 $r = 100$ mm、反射率 $R = 90\%$ 、End Mirror: $r = 100$ mm、 $R = 99.9\%$) からなる光共振器を設置して、球面鏡の焦点を

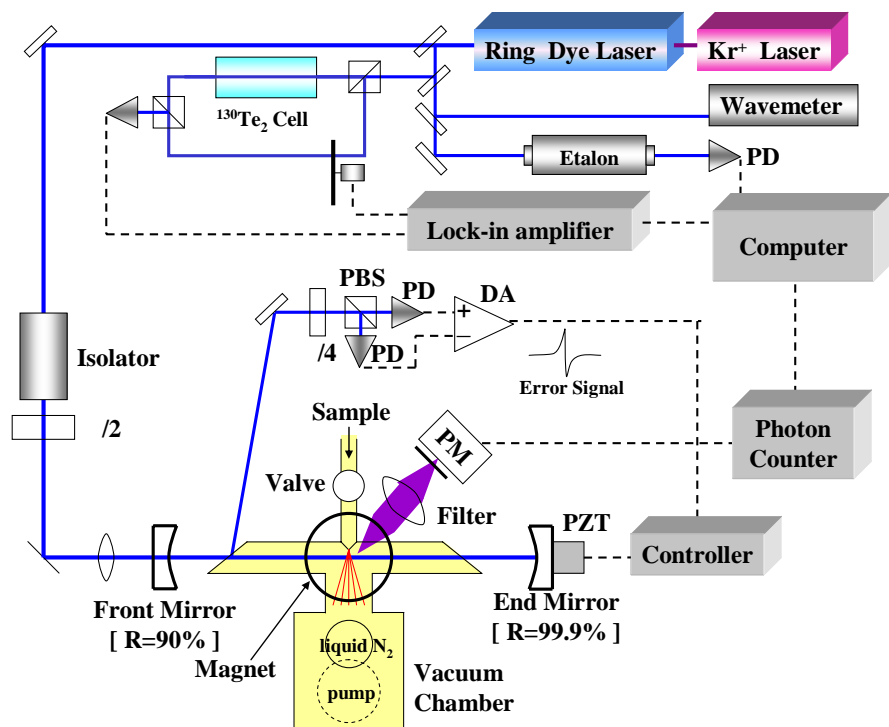


図1. 実験配置図 (PBS: 偏光ビームスプリッター、PZT: ピエゾ素子、 $\lambda/2$, $\lambda/4$: 波長板、PD: フォトダイオード、PM: 光電子増倍管)

通りレーザー光に直交するように分子線のノズルを取り付けた。ノズルとレーザーの距離は 2 mm とした。セルは真空チャンバーに連結され、拡散ポンプで排気し、窒素トラップで試料を回収するようにした。光源には、 Kr^+ レーザー(Spectra Physics 2080-KV)励起の単一モードリングレーザー(Coherent 699-29、色素：Coumarin 102)を用いた。出力の単一モード青色レーザー光の分解能は数 MHz、出力は約 240 mW であった。このレーザー光を二光子吸収用の光共振器に導入して共鳴条件を保つように共振器長をコントロールした。次にベンゼン蒸気をセル内に導入しながら、真空ポンプで排気し続け、フローセルとしてベンゼン側のバルブとポンプ側のバルブを調整してセル内の圧力と蒸気の流れをコントロールした。ベンゼンが二光子吸収によって S_1 状態に励起された時に生じる紫外領域の発光を光電子増倍管で検出し、単一光子計数法により計測した。この時レーザーの散乱光はガラスフィルターでカットした。様々な圧力下でスペクトルを測定しシグナルの変化を調べた結果、 10^{-4} Torr 程度の低い圧力でも十分な強度のシグナルが得られたので、約 3×10^{-4} Torr の圧力でスペクトルを測定した。観測されたスペクトル線の線幅は 6 MHz、スペクトル線の読み取り精度は相対波数で 0.0002 cm^{-1} である。

【結果】 観測されたスペクトルの一部を図 2 に示す。本研究で得られた分子線を用いたドップラーフリー二光子吸収分光法による超高分解能スペクトル(下段)の線幅は約 6MHz で、従来の気体分子セルを用いた測定(上段)に比べ線幅を小さくすることができた。これはセル内の圧力が小さくなったことで、圧力幅が小さくなったためである。一方、低圧の条件にしたにも関

わらずシグナルの大きさは約三倍になっている。またノイズの大きさも従来の気体分子セルを用いたときは約 200 カウントだったが、分子線を用いると約 60 カウントまで減少しているのでスペクトルの質がかなり向上したといえる。現在、電磁石の設置により、磁場によるゼーマン分裂が観測できるように装置を改良中であり、その結果も併せて報告する。

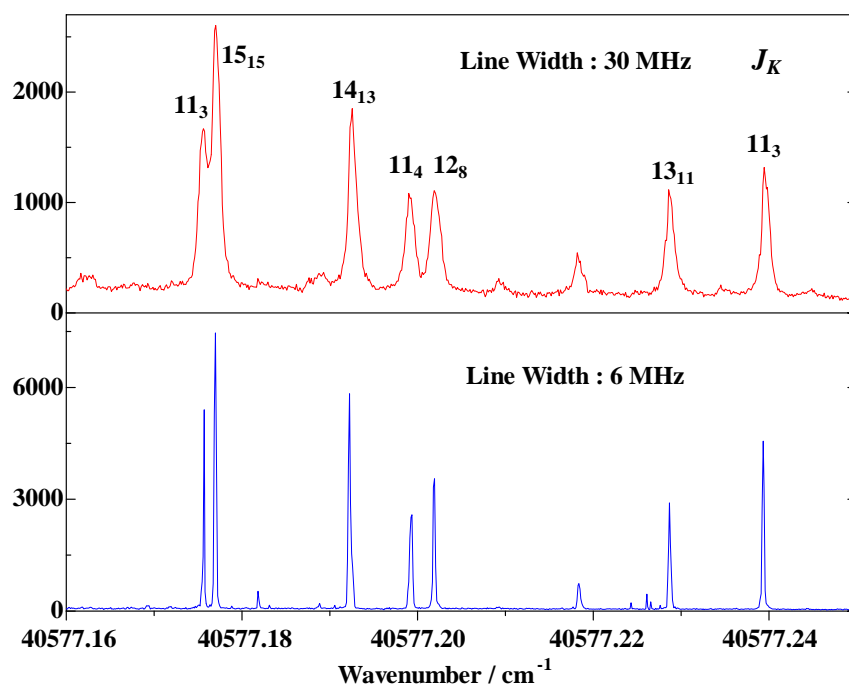


図 2. ベンゼン $S_1 - S_0 1_0^1 14_0^1$ バンドの超高分解能スペクトル
 上段：気体分子セルを用いて観測した時のスペクトル
 下段：分子線を利用した二光子吸収法によるスペクトル

References

- [1] J. Wang, A. Doi, S. Kasahara, M. Baba, and H. Katô, J. Chem. Phys. **121**, 9188 (2004)
- [2] D. Y. Baek, J. Wang, A. Doi, S. Kasahara, M. Baba, and H. Katô, J. Phys. Chem. A **109**, 7127 (2005)
- [3] D. Y. Baek, J. Chen, J. Wang, A. Doi, S. Kasahara, M. Baba, and H. Katô, Bull. Chem. Soc. Jpn. **79**, 75 (2006)