

光周波数コムを用いたナフタレン分子の高分解能分光

(福岡大理) ○西山明子・松葉歩美・御園雅俊

High resolution spectroscopy of naphthalene with an optical frequency comb
(Fukuoka Univ.) Akiko Nishiyama, Ayumi Matsuba, Masatoshi Misono

Interactions between energy levels in excited states of polyatomic molecules are of great interest not only in fundamental science but in various applications. Since the interactions appear as minute effects in spectra, high resolution spectroscopy have been required to reveal the effects.

In this study, we developed a Doppler-free two-photon absorption (DFTPA) spectroscopic system which has a precise frequency measurement scheme employing an optical frequency comb and an acousto-optic modulator. The system provides high resolution and high frequency precision limited only by an uncertainty of GPS-disciplined clock. We measured DFTPA spectra of $S_1^1B_{1u} (v_4=1 : b_{1u}) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ transition of naphthalene ($C_{10}H_8$) around 298 nm.

【序】多原子分子の電子励起状態には、無放射緩和や状態間摂動など、分子の詳細な構造や化学反応の過程を明らかにするために重要である多様な現象が存在する。これまで、我々は多原子分子の励起状態間の相互作用を研究するために、高分解能・高精度な分光測定システムを開発してきた。今回は、開発したシステムを用いて、ナフタレン分子のドップラー・フリー2光子吸収スペクトルを観測し、得られたスペクトルの周波数精度や線幅について考察した。

【実験】Figure 1に、我々が作成した高分解能分光システムの概略を示した。ドップラー・フリー2光子吸収分光システムでは、掃引している狭線幅色素レーザーに共鳴を保つように制御した共振器内にナフタレンセルを設置し、ナフタレン分子からの蛍光を観測した。ナフタレンセルは、圧力広がりを防ぐため20 Pa程度の圧力に保った。フォトンカウンティング

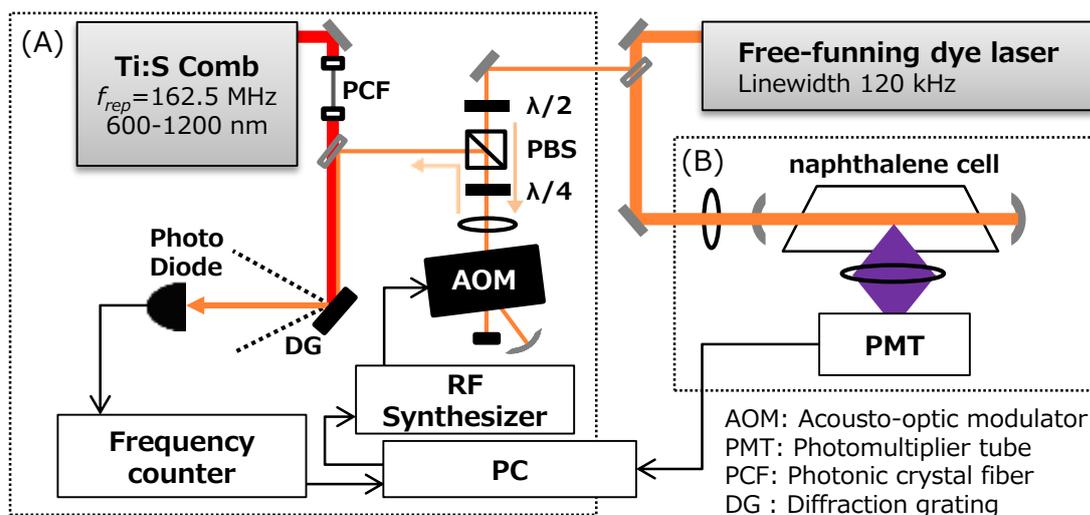


Fig. 1. Experimental setup. The spectroscopic system is composed of two parts: (A) an absolute frequency measurement part with an optical frequency comb and an AOM, and (B) Doppler-free two photon absorption spectroscopic system.

のゲートタイムは0.2 sとし、その間に連続掃引している色素レーザーの周波数はおよそ 200 kHz 変化した。色素レーザーの線幅は 120 kHz であるから、今回の 2 光子遷移スペクトルの測定では 400kHz 程度の分解能が期待できる。

周波数計測システムでは、GPS 衛星搭載の Cs 原子時計に安定化したモード同期 Ti:S レーザーを光周波数コムとして用いた。光周波数コムは、安定な周波数基準に安定化することによって、高い精度を持つ分子分光計測の光周波数目盛として用いることができる[1]。コムを用いたレーザー周波数の連続計測において、掃引しているレーザーとコムとのビート周波数を測定する際には、ビート周波数を測定できない周波数領域が生じることが問題となる。そこで本システムでは、色素レーザー光の一部を音響光学変調器(AOM)によって周波数シフトさせ、コムとのビート周波数を測定した。AOM のシフト周波数はレーザーの掃引周波数を打ち消すように変化させ、色素レーザーの掃引中もビート周波数がほぼ一定となるようにした。

【結果】 Figure 2 に得られたナフタレン分子スペクトルの一部と、同時に記録した AOM のシフト周波数(f_{AOM})、測定したビート周波数(f_{beat})を示した。色素レーザーの絶対周波数(f_{dye})は、 f_{AOM} 、 f_{beat} 、さらにコムモード周波数(f_n)より、 $f_{\text{dye}} = f_n - f_{\text{AOM}} + f_{\text{beat}}$ として与えられる。スペクトルの横軸は 2 光子遷移であるので f_{dye} の 2 倍として校正した。この横軸の不確かさは GPS 衛星の Cs 原子時計の不確かさ($\sim 10^{-11}$) によってのみ制限されている。測定は 298 nm 付近の $S_1^1B_{1u} (v_4=1 : b_{1u}) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ 遷移に対して行った。ナフタレン分子の基底状態から第一励起状態への遷移は本来 2 光子禁制であるが、この遷移では終状態が b_{1u} 対称性の振動状態であるため、振電相互作用によって許容となる。得られた回転線の線幅はおよそ 1.3 MHz であり、励起状態の蛍光寿命から計算される自然幅(0.9 MHz)に近い幅のスペクトルが得られた。本研究によって得られたスペクトルから、励起状態の詳細な構造や相互作用について高い精度で解析を行うことができる。

[1] A.Nishiyama, D. Ishikawa, M. Misono, J. Opt. Soc. Am. B 30, 2107 (2013).

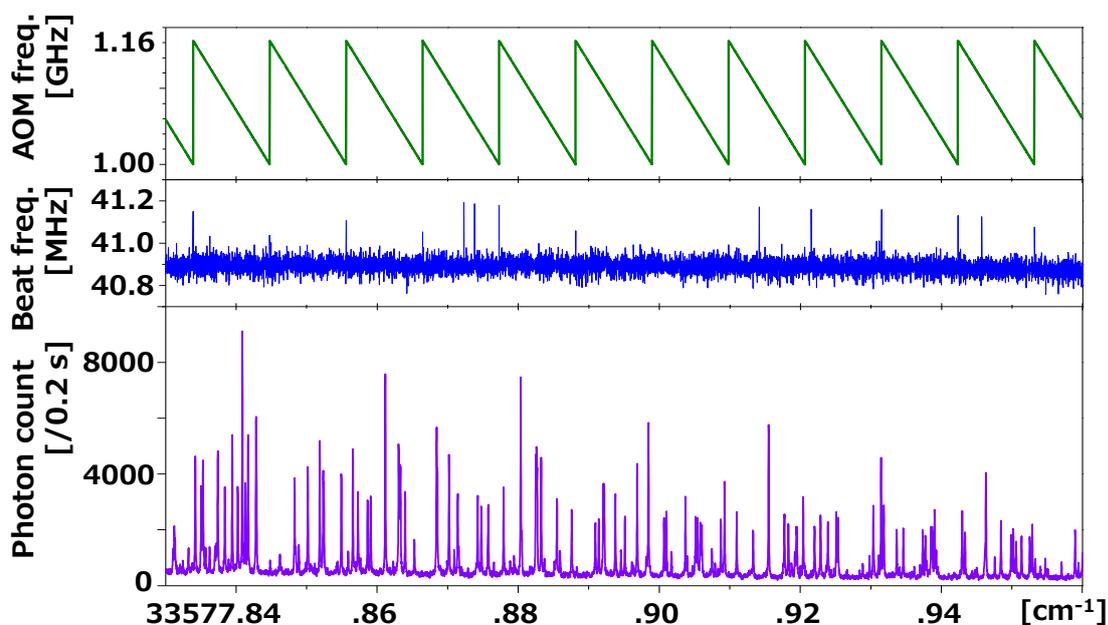


Fig. 2. Doppler-free two photon absorption spectrum of a part of $S_1^1B_{1u} (v_4=1 : b_{1u}) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ transition of naphthalene. The top plot is the shift frequency (f_{AOM}) of the AOM. The second plot is the beat frequency (f_{beat}) between the comb and the frequency shifted dye laser.