

ドップラーフリー2光子吸収分光法による ナフタレン分子 $S_1^1B_{1u} (v_4=1) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ 遷移の高分解能分光

(福岡大理) ○西山明子・中島一樹・松葉歩美・御園雅俊

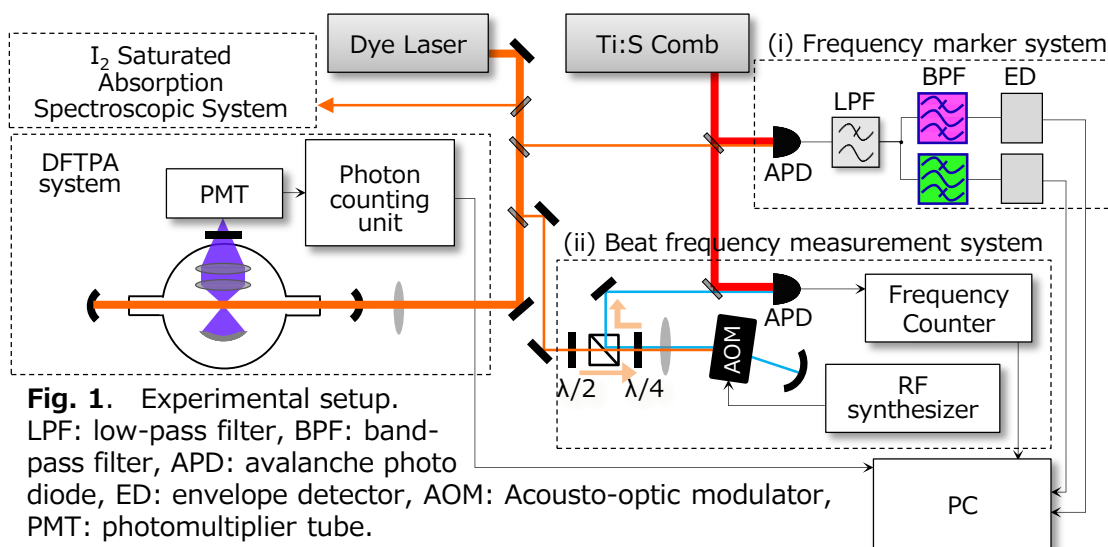
High-Resolution Spectroscopy of $S_1^1B_{1u} (v_4=1) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ Transition of Naphthalene by Doppler-Free Two Photon Absorption Spectroscopy

(Fukuoka Univ.) Akiko Nishiyama, Kazuki Nakashima, Ayumi Matsuba, and Masatoshi Misono

In high-resolution molecular spectroscopy, the precise measure of the optical frequency is crucial to evaluate minute shifts and splittings of the energy levels. We have been developed two types of high-resolution spectroscopic systems employing an optical frequency comb. In this study, we measured Doppler-free two-photon absorption spectra of $S_1^1B_{1u} (v_4=1) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ transition of naphthalene applying the developed systems. We obtained highly resolved rovibronic spectra with the linewidth of about 2.5 MHz and determined absolute frequencies with the uncertainty of less than 100 kHz. For $Q(K_a)Q(J)$ transition, the rotational lines are assigned, and molecular constants in the excited state were determined. To determine molecular constants more precisely, we proceed to analyze $S(K_a)S(J)$ transitions.

【序】多原子分子の電子振動回転遷移は、広周波数範囲にわたる複雑なスペクトルを示す。また、多原子分子の電子励起状態に生じる無放射緩和や状態間摂動などの興味深い現象は、スペクトルのわずかな周波数シフトや線幅の変化として現れる。そのため多原子分子の電子励起状態のダイナミクスの研究のためには、高分解能・高精度な測定を広周波数範囲にわたって行う必要がある。我々は、多原子分子の電子振動回転スペクトルの詳細な計測のために、光周波数コムを周波数目盛として用いた2つの高分解能分光システムを開発した[1,2]。今回、開発したシステムをナフタレン分子のドップラーフリー2光子吸収分光計測に適用し、 $S_1^1B_{1u} (v_4=1) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ 遷移の高精度周波数計測を行った。

【実験】Figure 1 に開発した高分解能分光システムの概略を示した。分光光源としては線幅 130 kHz の狭線幅色素レーザーを用い、この周波数を連続的に掃引して測定を行った。ドップラーフリー2光子吸収分光システムでは、共振器内にナフタレンセル（圧力 20 Pa）を設置し、ナフタ



レン分子からの蛍光を観測した。この光共振器の共振器長を制御し、掃引している狭線幅色素レーザーに対してつねに共鳴が保たれるようにした。

周波数計測システムでは、モード同期Ti:Sレーザーを光周波数コムとして用いた。本研究では、GPS衛星搭載のCs原子時計(不確かさ $\sim 10^{-11}$)からの信号に光周波数コムコムを安定化し、掃引している狭線幅色素レーザーの高精度周波数計測のための光周波数目盛として用いた。光周波数コムを用いた周波数計測の方法としては、(i)RFフィルターを用いた周波数マーカー生成[1]、(ii)音響光学変調器(AOM)を用いたビート周波数の直接測定[2]、のいずれかの方法を使用して測定を行った。(i)の周波数マーカー生成システムは、周波数掃引している色素レーザーと光周波数コムとのビート信号を狭い通過帯域を持つ2種類のバンドパスフィルターに入力することで、およそ40 MHz 間隔の周波数マーカーを得るものである(Fig. 2 (b))。この方法は簡便な方法であり、速い掃引速度で測定を行う場合にも適用できる。(ii)のビート周波数の直接測定システムでは、色素レーザー光をAOMに入射し、色素レーザーの掃引周波数を打ち消すようにAOMを制御することで、光周波数コムとの間に生じるビート周波数を直接測定し続けることができる。この方法は、遅い掃引速度で測定を行う場合に適しており、GPS時計に安定化したコムが持つ 10^{-11} の精度での周波数計測が可能である。

【結果】 Figure 2 は、ナフタレン分子 $S_1^1B_{1u} (v_4=1 : b_{1u}) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$ 遷移のバンドオリジンを含む広範囲のスペクトルを、システム(i)で生成した周波数マーカーを周波数校正に用いて測定したものである。バンドオリジンから低波数側に $Q^{(K_a)}Q(J)$ 遷移として帰属される電子振動回転スペクトルが見られ、高波数側には、 $S^{(K_a)}S(J)$ 遷移が見られている。

次に、 $Q^{(K_a)}Q(J)$ 遷移と $S^{(K_a)}S(J)$ 遷移が見られる範囲 (それぞれ $33575.3\text{-}33578.1 \text{ cm}^{-1}$ と $33579.9\text{-}33584.3 \text{ cm}^{-1}$) について、システム(ii)によってビート周波数を直接測定しながら測定を行った。得られたすべての回転線をローレンツ関数にフィットし、遷移の絶対周波数を 100 kHz 以下の不確かさで決定した。スペクトルの線幅は、およそ 2.5 MHz であり、これまでで最も狭い線幅でナフタレン分子の電子振動回転スペクトルが観測された。 $Q^{(K_a)}Q(J)$ 遷移の帰属を行い、その遷移周波数から励起状態の分子定数を高い精度で決定した。遷移周波数の系統的なシフトからは、励起状態間にコリオリ相互作用が生じていることが示された。ただし、 $Q^{(K_a)}Q(J)$ 遷移の測定から導いた分子定数の精度は、基底状態の分子定数の精度に制限されており、本研究の測定精度に対して得られる分子定数の不確かさは大きい。 $Q^{(K_a)}Q(J)$ 遷移以外の遷移を測定すれば基底状態の分子定数を決定できるため、現在 $S^{(K_a)}S(J)$ 遷移スペクトルの解析を進めている。

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

[2] A. Nishiyama, A. Matsuba, and M. Misono, Opt. Lett. 39, 4923 (2014).

