

光周波数コムを利用したナフタレン励起振電状態の高分解能分光

(福岡大理^a, 電通大情報理工^b) ○中島一樹^a, 西山明子^b, 御園雅俊^a

High resolution spectroscopy of higher vibronic band of naphthalene referenced to an optical frequency comb

(Fukuoka Univ^a, UEC^b.) K. Nakashima^a, A. Nishiyama^b, and M. Misono^a

In the excited states of naphthalene, there exist interesting phenomena such as, internal conversion (IC), intersystem crossing (ISC), and intramolecular vibrational energy redistribution (IVR). For vibronic states with excess energy of more than about 2000 cm^{-1} in the S_1 state, IVR is known to become prominent. To analyze the onset of the phenomenon clearly, we observe Doppler-free two-photon absorption spectra of $A^1B_{1u} \leftarrow X^1A_g 8^1_0 4^1_0$ transition of naphthalene. The excess energy of the excited state is 2260 cm^{-1} . We used our high resolution spectroscopic system with an optical frequency comb for accurate and precise measurement. We obtained rotationally resolved spectra from 34277.60 cm^{-1} to 34279.85 cm^{-1} , and corrected the wavenumber axes of the spectra according to the optical frequency comb. The FWHM of the obtained rovibronic line is 2.46 MHz .

【序】多原子分子のスペクトルは、広い周波数領域にわたって複雑な構造を持つ。電子励起状態においては内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)などの興味深い現象が存在する。特に、過剰エネルギーが 2122 cm^{-1} より大きい振電バンドにおいて、IVR が顕著になることが報告されている[1]。このような現象を詳細に研究するために、我々は光周波数コムを用いた高精度な周波数計測システムを開発した[2]。今回、開発したシステムをナフタレンの高分解能スペクトルの測定に適用し、過剰エネルギーが約 2260 cm^{-1} である $A^1B_{1u} \leftarrow X^1A_g 8^1_0 4^1_0$ 遷移のドップラーフリー2光子吸収スペクトルを測定した。

【実験】図1に本研究の実験システムを示した。分光光源として、波長約 583 nm 、出力 1.4 W 、線幅 210 kHz の色素レーザーを用いた。ドップラーフリー2光子吸収システムでは、ファブリー・ペロー共振器内に設置したナフタレンセルからの蛍光強度を観測した。測定中に共鳴状態を保つため、Pound-Drever-Hall法を用いて共振器長を制御した。

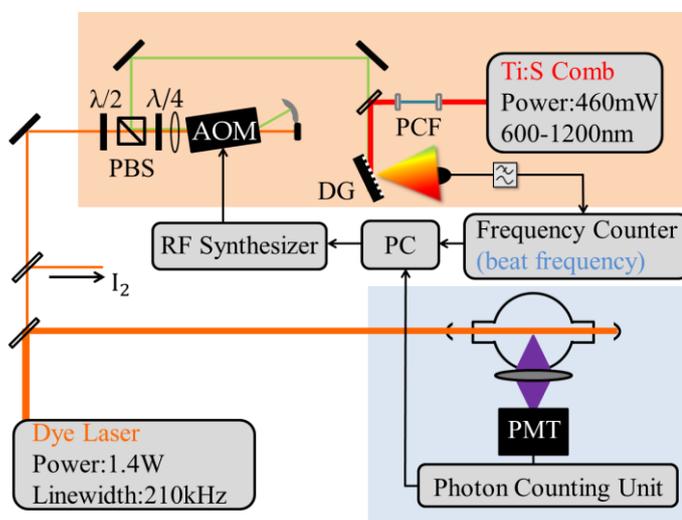


図1. 実験システム。

AOM:音響光学変調器、PBS:偏光ビームスプリッター、PCF:フォトニック結晶ファイバー、DG:回折格子、PMT:光電子増倍管。

周波数計測システムでは、Ti:Sapphire コムを利用して周波数を測定した。分岐した色素レーザー光を AOM に入射させてシフト周波数を制御し、光周波数コムとの間に生じるビート周波数を測定した。本測定では、コムのモードの絶対周波数の不確かさが周波数計測の不確かさを決定している。

【結果】ナフタレン $A^1B_{1u} \leftarrow X^1A_g 8^1_0 4^1_0$ 遷移のバンドオリジンから低周波数側に広がる $Q(K_a)Q(J)$ 遷移のスペクトルを測定した。今回は、 34277.60 cm^{-1} から 34279.85 cm^{-1} の範囲の測定を行った。図 2 に、測定例として、 34278.56 cm^{-1} から 34278.64 cm^{-1} のスペクトルを示した。横軸は、2 光子遷移であるため、色素レーザーの波数の 2 倍となっている。フィットしたローレンツ関数の FWHM は 2.46 MHz であった。現在、 $Q(K_a)Q(J)$ 遷移について、回転線の帰属と解析を進めている。

[1] S. M. beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **74**, 43 (1981).

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

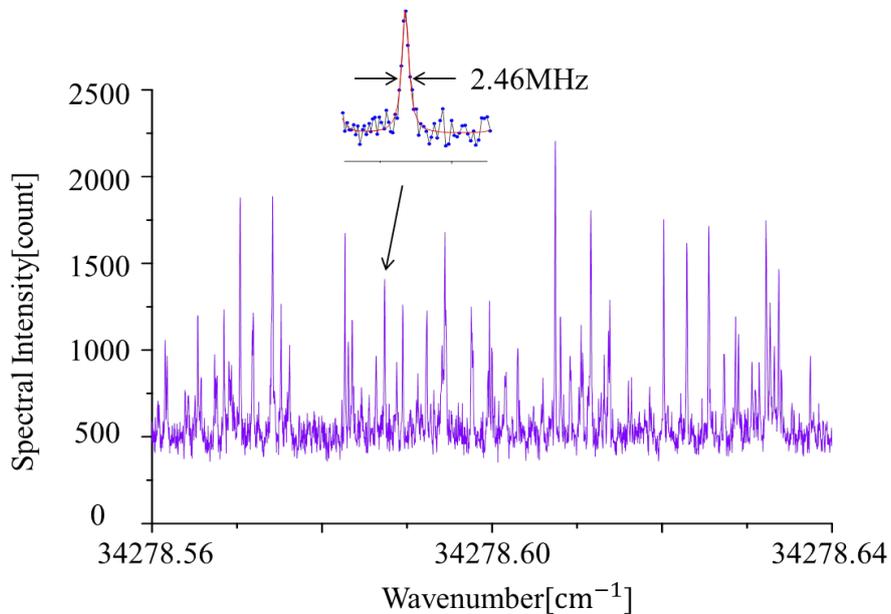


図 2. 測定したスペクトルの 1 部と拡大図