

高精度高分解能レーザー分光による分子の構造と励起状態ダイナミクス

(京都大院理^a, 福岡大理^b, 富山大理^c) ○馬場正昭^a・御園雅俊^b・榎本勝成^c

Molecular structure and excited-state dynamics by high-precision high-resolution laser spectroscopy

(Kyoto Univ.^a, Fukuoka Univ.^b, Toyama Univ.^c)

Masaaki Baba^a, Masatoshi Misono^b, Katsunari Enomoto^c

We are developing a new experimental setup of high-resolution laser molecular spectroscopy with a high-precision calibration system. A polyatomic molecule is of great interest to observe and analyze the rotationally resolved spectrum, which gives us much information on excited-state dynamics. A diatomic molecule of heavy atoms is important to elucidate the interatomic force and chemical bond. Our final goal is to accurately determine the potential energy curve by observing transition wavenumbers of thousands of rotational lines in the electronic spectrum. We discuss the preliminary results on perylene and Yb₂. In both cases, the accurate rotational constant is the key to investigate the structure and dynamics of the electronically excited molecule.

近年の波長標準、光周波数コム、安定化光共振器の発展により、紫外・可視領域のレーザー光の波長観測と波長制御の精度が飛躍的に向上した。そこで、これらの技法をドップラーフリー分子分光法に適用して高精度高分解能分子スペクトルを測定する新たな観測システムを構築し、典型的な分子についての測定に着手した。ここでは、その前期的な実験結果を報告し、将来の展開について議論したい。

分子の電子励起状態の研究で興味深いのは、孤立分子における輻射・無輻射遷移や前期解離といった励起分子ダイナミクスであり、そこで鍵となるのが電子励起に伴う分子構造の変化である。分子間の衝突が起こると分子本来の性質を見ることができないので、ここでは主に超音速ジェットを用いて孤立冷却分子を生成し、コリメートしたジェットに垂直にレーザー光を照射して励起分子からのけい光を観測する。この手法によって、衝突や分子運動によるドップラー効果の影響が極めて小さい高分解能スペクトルを得ることができる。図1は、ペリレン分子¹⁾の高分解能けい光励起スペクトルであるが、線幅が約10 MHzの単一振動回転スペクトル線が分離して観測された。この幅は

寿命幅とほぼ同じであり、ドップラー幅が充分小さくなっていることを示している。使用しているチタンサファイアリングレーザーの周波数ゆらぎが大きいのと、分子の濃度が低いのが原因でまだまだスペクトルの質は低いですが、今後システムの改善を進めていく予定である。

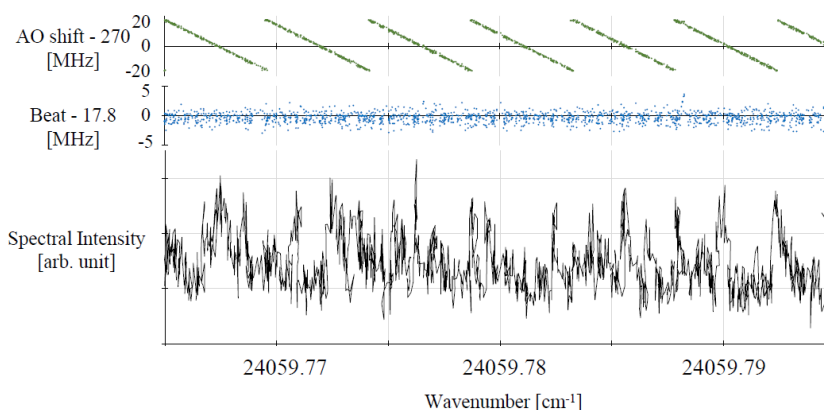


図1. ペリレンの高精度高分解能スペクトル

いくらスペクトルの分解能と質を高めたとしても、それぞれのスペクトル線の中心波数(遷移波数)の較正が悪いと、回転定数を正確に求めることができない。そこで我々は光周波数コムを導入し、レーザー光とのビートを測定することにより、スペクトルの横軸を 10 kHz に至る精度で決定できるシステムを開発した²⁾。実際には、レーザー光と光周波数コムの1つのモードとのビートを取り、AOM を用いてレーザー光の周波数の変化を打ち消すようにしてビート周波数を一定にする。周期的に AOM シフトに変化を与えて光周波数コムのモードを移し、分子のスペクトルと AOM のシフト周波数、およびビートの周波数を同時に連続に記録すれば、スペクトル線の遷移絶対波数を正確に較正できる。さらに高濃度コリメート超音速ジェット装置を開発し、これまでは高分解能スペクトルの測定が困難だったサイズの大きい複雑な分子についても精確な回転定数を求めることを試行したい。特に大きな分子の励起状態では、振電相互作用、コリオリ相互作用などを明らかにするのが重要課題であり、高精度高分解能スペクトルの観測、解析に期待が持たれる。

もうひとつの研究課題は、原子量の大きい原子の二原子分子の高分解能分光研究である。二原子分子には振動モードがひとつ、回転定数もひとつしかないので、電子スペクトルは比較的簡単な構造をしている。それでも原子量が大きくなると低エネルギー領域でも電子励起状態が近接し、状態間相互作用が大きくなってスペクトル解析も困難になる。しかも蒸気圧が極めて低いので、気体の二

原子分子を生成させるためにかなりの高温まで加熱する必要があり、凝縮や窓の傷みが激しくてセルも使用できない。ここでは、高温ノズル分子線とレーザーアブレーションの手法を用い、効率的に分子を生成してけい光を検出し、光子計数法を使って高感度に高分解能スペクトルを測定する。すでにこの手法で PbO 分子³⁾のスペクトルの測定と解析に

成功しているが、現在試みているのが Yb₂ 分子である。図 2 は高温ノズル分子線とナノ秒パルス色素レーザーを使ったけい光励起スペクトルと分散けい光スペクトルであるが、(1) $1_u(^1\Pi_u) \leftarrow X\ 0_g^+(^1\Sigma_g^+)$ の遷移が 430 – 470 nm の波長領域に観測されている。ここでは分解能は 0.1 cm⁻¹ でさほど高くはなく回転構造は分離されていないが、さらに高分解能スペクトルを測定できるように、半導体レーザーと差動排気型の分子線チャンバーの開発を進めている。

これらの研究課題で重要なのは、まずは基底状態と電子励起状態での回転定数を正確に決めることである。特に分子の励起状態ダイナミクスは励起状態のポテンシャルエネルギー曲線に強く依存するので、精確な回転定数を求めることは意義深い。それによって、多原子分子では ab initio 理論計算と比較して構造パラメーターを推定することもできるし、二原子分子ではポテンシャルエネルギーを正確に求めることもできる。

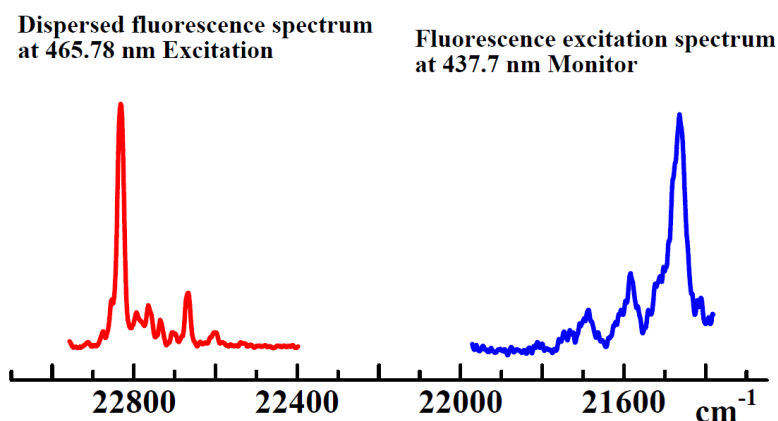


図 2. 分子線中の Yb₂ の (1) $1_u(^1\Pi_u) \leftarrow X\ 0_g^+(^1\Sigma_g^+)$ スペクトル

1) Y. Kowaka, M. Baba, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 260, 72 (2010)

2) A. Nishiyama, M. Misono, et al., *Opt. Lett.*, 39, 4923 (2014)

3) K. Enomoto, K. Kobayashi, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 339, 12 (2017)