

メタン $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ バンドの赤外赤外二重共鳴分光

(産総研^a, 慶大理工^b) ○佐々田博之^{a, b}・大久保章^a・稲場肇^a・奥田祥子^b

IR-IR double resonance of the $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ band of methane

(AIST^a, Keio Univ.^b) Hiroyuki Sasada^{a, b}, Sho Okubo^a, Hajime Inaba^a, Shoko Okuda^b
sasada@phys.keio.ac.jp

Abstract: We have carried out infrared-infrared double resonance spectroscopy of the $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ band of methane. The ν_3 band transitions are pumped using a 90.5-THz difference-frequency-generation (DFG) source frequency-controlled with an optical frequency comb, and ten tetrahedral components of the Q(1) to Q(4) transitions from the pumped levels are observed using another 88.4-THz DFG source with a sub-Doppler resolution. The transition frequencies are determined with an uncertainty of a few tens kilo-hertz using the OFC.

メタンの ν_3 振動モードは点群 T_d の F_2 対称種に属し、基本バンドは赤外活性で、サブドップラー分解能分光と光周波数コム (OFC) により約 90 THz の遷移周波数が数 kHz の不確かさで測定されている^{1,2}。一方、 $\nu_3 = 2$ 振動励起状態は E, F_2, A_1 対称種に属する状態に分裂し、 E, A_1 状態は振動基底状態から電気双極子遷移が禁止されている。このため、 $\nu_3 = 1$ 振動励起状態を経由した赤外赤外二重共鳴分光が行われたが、光源がパルスレーザーだったため分解能は 4.5 GHz と低かった^{3,4}。

本研究では狭線幅の CW 光源を用いてメタンの $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ バンドの赤外赤外二重共鳴分光を行い、10 本の遷移周波数を数 10 kHz の不確かさで決定した。図 1 は実験装置を示す。波長 $1.5\ \mu\text{m}$ の外部共振器型半導体レーザー (ECLD) と波長 $1.06\ \mu\text{m}$ の Nd:YAG レーザーからの光は周期反転リチウムナイオベート (PPLN) 内の差周波発生で 90.5 THz の中赤外光に変換さ

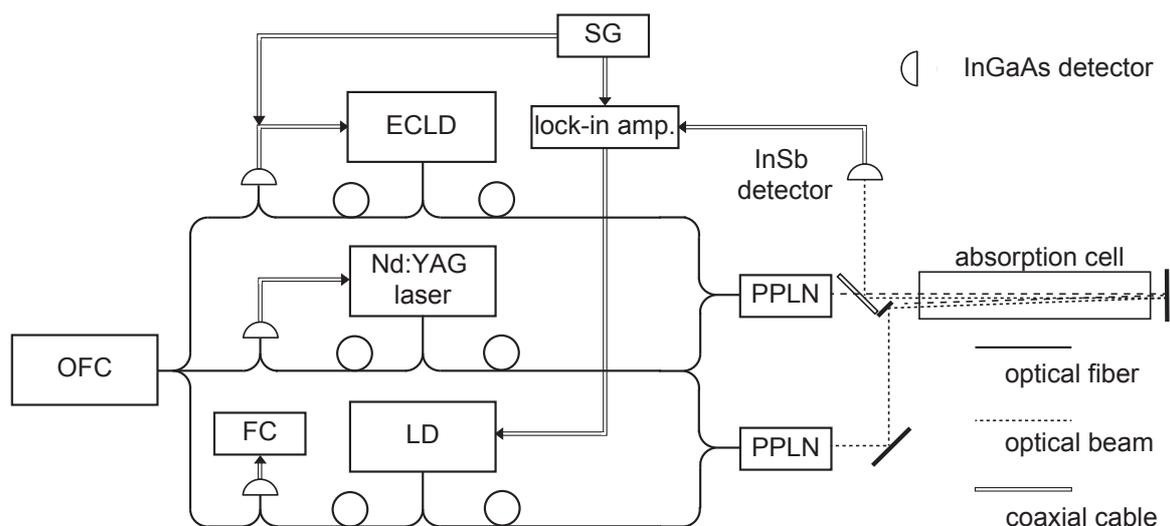
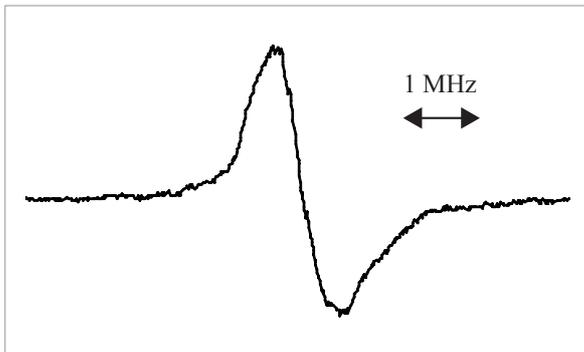


図 1. 実験装置図。ECLD: 外部共振器半導体レーザー、LD: 狭線幅半導体レーザー、PPLN: 周期反転リチウムナイオベート、OFC: 光周波数コム、FC: 周波数カウンター、SG: 信号発生器

れ ν_3 バンド遷移を励起する。一方、狭線幅半導体レーザー(LD)とNd:YAGレーザーからの光は2台目のPPLN内で88.4 THzの中赤外光となり、 ν_3 バンドの励起準位から $2\nu_3 A_1$ 状態への遷移をプローブする。ECLDとNd:YAGレーザーの発振周波数はそれぞれ繰り返し周波数が約100 MHzのOFCの最近接モードに位相同期して ν_3 バンド遷移の中心周波数¹に同調している。信号発生器(SG)からの3.1 kHzの正弦波でECLDの周波数を振幅300 kHzで周波数変調し、セルを透過したプローブ光をInSb検出器で検出しlock-in amp.で位相敏感検波している。



吸収セルは長さ50 cm、メタンの圧力は1.3 Paで、励起光とプローブ光はセル中で対向して重なっている。図2は $2\nu_3 A_1-\nu_3 Q(3)F_1$ 遷移のスペクトルを示す。分散形のスペクトルの幅はpeak to peakで0.87 MHzである。この出力をLDの電源に

図2. 観測された $2\nu_3 A_1-\nu_3 Q(3)F_1$ 遷移の赤外赤外二重共鳴スペクトル

フィードバックしてプローブ光周波数を遷移周波数に安定化し、その時のLDとOFCの最近接モードとのビート周波数をラジオ波周波数カウンター(FC)で測定する。ECLD、Nd:YAGレーザー、LDの波長は波長計で約30 MHzの不確かさで測定し、OFCのモードの次数差を決定する。

$2\nu_3 A_1-\nu_3$ バンドのQ(1)からQ(4)のテトラヘドラル分裂した10本の遷移を全て観測し、遷移周波数を数10 kHzの不確かさで決定した。表1はその一部を示す。これらの遷移周波

表1 測定結果

| 励起遷移 | 励起遷移周波数 ¹ / MHz | プローブ遷移 | プローブ遷移周波数 / MHz |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------|
| $\nu_3 Q(3)F_2$ | 90 488 114.363 3 | $2\nu_3 A_1-\nu_3 Q(3)F_1$ | 88 460 336.07 |
| $\nu_3 Q(4)A_1$ | 90 468 721.185 7 | $2\nu_3 A_1-\nu_3 Q(4)A_2$ | 88 507 067.09 |

数から $\nu_3 = 2 A_1$ 状態の分子定数を決定した。この状態の回転定数 B' が振動基底状態の B'' より大きいことは文献4で既に指摘されていたが、このことが確認された。テトラヘドラル構造が分離して観測されたため、遠心力歪みのテンソル項の符号が振動基底状態と逆であることがはじめて明らかになった。

赤外赤外二重共鳴分光法はサブドップラー分解能が容易に得られる。本研究は、これに光周波数コムを組み合わせれば、一光子遷移で観測できない高振動励起状態の精密分光が可能であることをはじめて示した。

参考文献

- 1) S. Okubo, H. Nakayama, K. Iwakuni, H. Inaba, and H. Sasada, Opt. Express, **19**, 23878 (2011).
- 2) M. Abe, K. Iwakuni, S. Okubo, and H. Sasada, J. Opt. Soc. Am. B, **30**, 1027 (2013).
- 3) A. de Martino, R. Frey, and F. Pradere, Chem. Phys. Lett., **95**, 200 (1983).
- 4) A. de Martino, R. Frey, and F. Pradere, Chem. Phys. Lett., **100**, 329 (1983).