

ドップラーフリー 2 光子吸収分光システムの開発と ナフタレンの高分解能分光

御園 雅俊¹⁾・東藤 毅¹⁾・河本 敏郎²⁾

(平成20年11月30日受理)

Development of a System for Doppler-free Two-photon Absorption Spectroscopy and High Resolution Spectroscopy of Naphthalene

Masatoshi MISONO¹⁾, Tuyoshi TODO¹⁾, and Toshiro KOHMOTO²⁾

(Received November 30, 2008)

Abstract

High resolution spectroscopy of polyatomic molecules is a significant subject not only for studies on fundamental science but for applications to environmental and biological investigation. In electronic excited states of polyatomic molecules, there exist interesting phenomena such as, perturbation between vibronic states, intersystem crossing, intra-molecular vibrational energy redistribution, and quantum chaos. These phenomena appear in the spectra as frequency shift, broadening, or splitting. These effects are too minute to observe conventional low resolution spectroscopy. To observe these minute effects we develop a system for high resolution spectroscopy. Our system consists of a Doppler-free two-photon absorption spectroscopic system and an optical frequency comb. In this report, we describe our development of the former and its application to high resolution spectroscopy of naphthalene. We observed 2Q transitions in $A^1B_{1u} (\nu = 4b_{1u}) \leftarrow X^1A_g (\nu = 0)$ transition. The signal to noise ratio was improved, and the spectral linewidth was 5 MHz, thus each rotational line was resolved.

1. はじめに

多原子分子の高分解能レーザー分光による研究は、基礎科学としての興味はもちろん、環境汚染物質^[1, 2]や生体分子の性質を研究するための基礎としても重要である。このような研究を行うために用いられる基本的な多原子分子としては、少数のベンゼン環を持つベンゼン^[3]、ナフタレン^[4-6]、アントラセンなど、2つ

のケト基を持つトランス-グリオキサール^[7, 8]などが挙げられる。

多原子分子の電子励起状態には、状態間摂動、項間交差、分子内振動エネルギー再分配、量子カオス等の興味深い現象が存在する^[9, 10]。これらの現象は、個々の電子・振動・回転状態によって大きく異なるため、一つ一つのエネルギー準位を分離して測定する必要がある。

¹⁾ 福岡大学理学部物理科学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

²⁾ 神戸大学大学院理学研究科物理学専攻, 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1

Graduate school of Physics, Kobe University, Nada-ku, Kobe 657-8501, Japan

励起状態におけるダイナミクスを研究するために、昨今は時間分解分光が行われることが多いが、時間分解分光においては光源などのスペクトルは幅広く、個々のエネルギー準位の特性について研究することができない。このため、周波数分解能の高い分光法を用いて一つ一つのエネルギー準位を分離して測定する必要がある。

多原子分子の電子励起状態における様々な現象は、励起準位の微小なシフトや広がり、分裂等として現れる。これらの変化は微小であるため、通常の周波数分解能の低い分光法では観測することができない。電子励起状態のレーザー分光の相対精度は、大半の研究において 10^{-5} から 10^{-6} 程度である。この程度の分解能では、原子数の少ない分子（すなわち、エネルギー準位間隔の大きい分子）の回転遷移がようやく分離される程度である。大まかな分子構造の考察はできるが、興味深い多原子分子の詳細な分子構造の研究、さらにはその電子励起状態のダイナミクスの詳細の研究は不可能である。このため、高分解能レーザー分光によってこれらを精密に計測する必要がある。

気体分子の分光計測において、分解能の劣化に最も大きく影響するのはドップラー効果である。この影響を取り除くためには、ドップラーフリー2光子吸収分光法^[2-7]、光-光二重共鳴偏光分光法^[5, 11]、分子線分光法^[1, 2]などのドップラーフリー分光法を用いる必要がある。これらの分光法を採用すれば、分解能は数MHz程度となり、光周波数と比較すると、分解能は 10^{-8} 程度となる。

我々は、高分解能レーザー分光の研究をさらに進めるため、量子力学的限界まで分解能を高めることのできる分光法であるドップラーフリー2光子吸収分光法

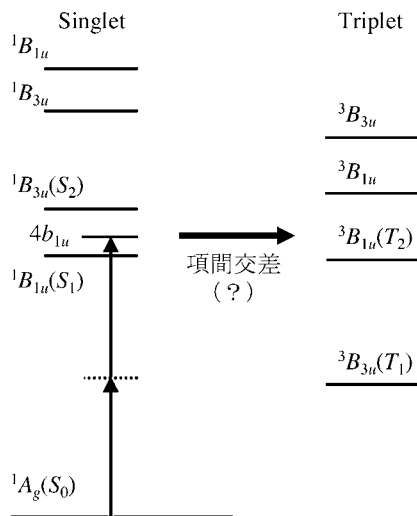


Fig. 1 Energy levels of naphthalene.

と、高精度な光周波数の目盛である光周波数コム^[12, 13]とを組み合わせたレーザー分光システムの開発を行っている。今回は、これらのうちドップラーフリー2光子吸収分光システムの開発と、それを利用したナフタレンの分光について報告する。今回製作したドップラーフリー2光子吸収分光システムは、光周波数コムと組み合わせて使うことを前提としているため、とくに、堅牢性・安定性に留意して設計を行った。

ナフタレンは、その単純な構造のため、状態間の相互作用や反応素過程の研究に適している。ナフタレンのエネルギー準位の一部をFig. 1に示す。ナフタレンの電子励起状態では、項間交差や一重項状態間の相互作用など、興味深い現象が観測されている。とくに、これまでナフタレンの一重項状態は三重項状態と強い項間交差によって結合していると考えられていたが、これが一重項状態間の相互作用である可能性も指摘されている^[4]。

2. 実験

気体分子の分光計測を行う上では、ドップラー効果による線幅の広がりが問題となる。Figure 2に示すように、気体分子はランダムな運動をしているので、ある分子はレーザー光と同じ方向に運動しているが、別の分子はレーザー光と逆方向に運動しており、分子によっては、レーザーの進行方向に速度成分を持たないものもある。レーザー光と同じ方向に進んでいる分子には、ドップラー効果のため、レーザー光の周波数が小さく見える。反対に、レーザー光と逆向きに進んでいる分子から見ると、レーザー光の周波数は大きく見えることになる。分子の速度分布はマクスウェル分布をしているので、気体分子の分光計測を行った際の信号は広がってしまうことになる。

一般に、一つの分子からの信号の線幅は数MHz程度、ドップラー効果によって広がった信号の幅は数

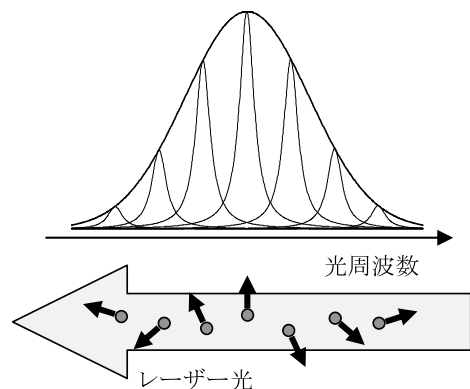


Fig. 2 Line broadening by Doppler effect.

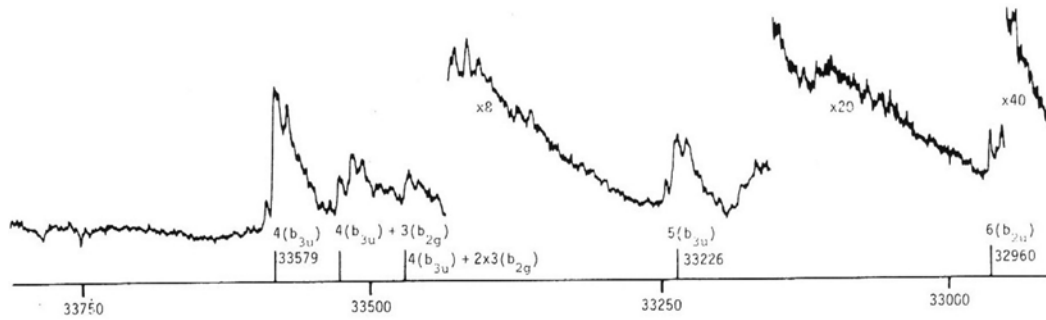


Fig. 3 Doppler limited spectrum of naphthalene [7].

100 MHz から数 GHz 程度なので、ドップラー効果のために分解能は 2-3 桁劣化することになる。

Figure 3 はパルス色素レーザーによる 2 光子吸収分光法で測定されたナフタレンのスペクトルである^[14]。これはドップラーフリー分光法によって測定されたスペクトルではなく、ドップラー効果によって線幅が約 1.1 GHz に広がっている。また光源の線幅も同程度なので、個々の回転線は分離されず、数 10 cm^{-1} 程度にわたって連続的に広がった振電バンドを形成している。当然のことながら回転線の微小なシフト、幅の広がり、分裂などは測定されないため、電子励起状態の詳細な構造やダイナミクスなどの研究を行うことはできない。

この問題を解決するため、本研究ではドップラーフリー 2 光子吸収分光法を採用し、その分光計測システムの開発を行った。この分光法の原理を Fig. 4 に示す。Figure 4(a) のように、2 枚のミラーでファブリー・ペロー型光共振器を構成し、この光共振器内に気体分子を封入したサンプルセルを設置する。いま、この光共振器に入射しているレーザー光の周波数を ν とする。また、ある気体分子について、速度の光軸成分を u とする。ある分子から、その分子と同じ向きに進むレーザー光を見たときの光の周波数は $\nu(1-u/c)$ 、反対向きに進むレーザー光を見たときの光の周波数は $\nu(1+u/c)$ となる。これらのドップラーシフトは絶対値が等しく符号が異なるので、これらの光子を 1 つずつ吸収すればドップラーシフトが打ち消し合い、ドップラーフリースペクトルを得ることができる (Fig. 4(b))。

なお、同じ向きに進む光子を 2 つ吸収する確率は、異なる向きの光子を 1 つずつ吸収する確率の $1/2$ である^[15]。すなわち、吸収線の面積が $1/2$ となるため、この影響は無視できないはずである。しかしながら、同じ向きの光子を 2 つ吸収する場合の吸収線幅はドップラー効果によって 10^2 から 10^3 倍に広がっているため、ピークは 10^{-2} から 10^{-3} 倍に小さくなる。このように、ドップラーフリー 2 光子吸収分光法で得られた分子の

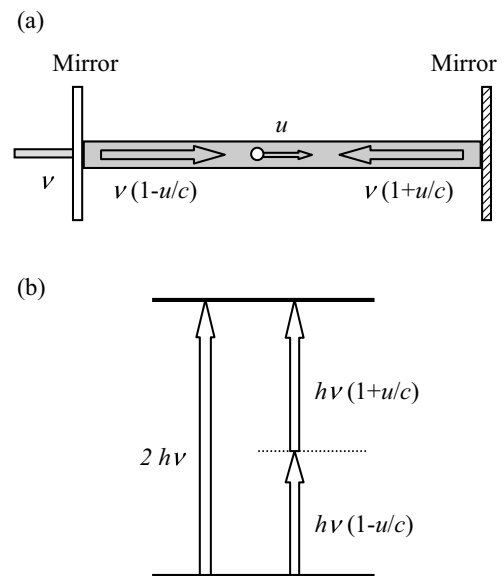


Fig. 4 Doppler-free two-photon absorption spectroscopy.

吸収線は、幅の広いバックグラウンドの上に幅の狭いドップラーフリー信号が乗った形で現れる。

また、この分光法は、原理的に完全にドップラーフリーであるほかに、光共振器によって光強度を増大させることができる、速度によらず全ての分子が信号に寄与する、可視や赤外領域の光源で紫外遷移の励起が可能、1 光子遷移と選択則が異なる等の特徴を持つ。

本研究の実験配置を Fig. 5 に示す。光源は、 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Spectra Physics, Millennia Pro 10s) の第 2 高調波によって励起された、連続発振の単一モード色素レーザー (Coherent, 899-21) である。色素はローダミン 6 G を使用し、波数は約 $16\,789\text{ cm}^{-1}$ 、出力はおよそ 500 mW、偏光は鉛直方向の直線偏光であった。

このレーザー光をアイソレーターに通した後、サンプルセルを設置したファブリー・ペロー型光共振器に入射させた。アイソレーター出力の $\lambda/2$ フレネルロムを調整することによって、入射光が水平方向の直線偏

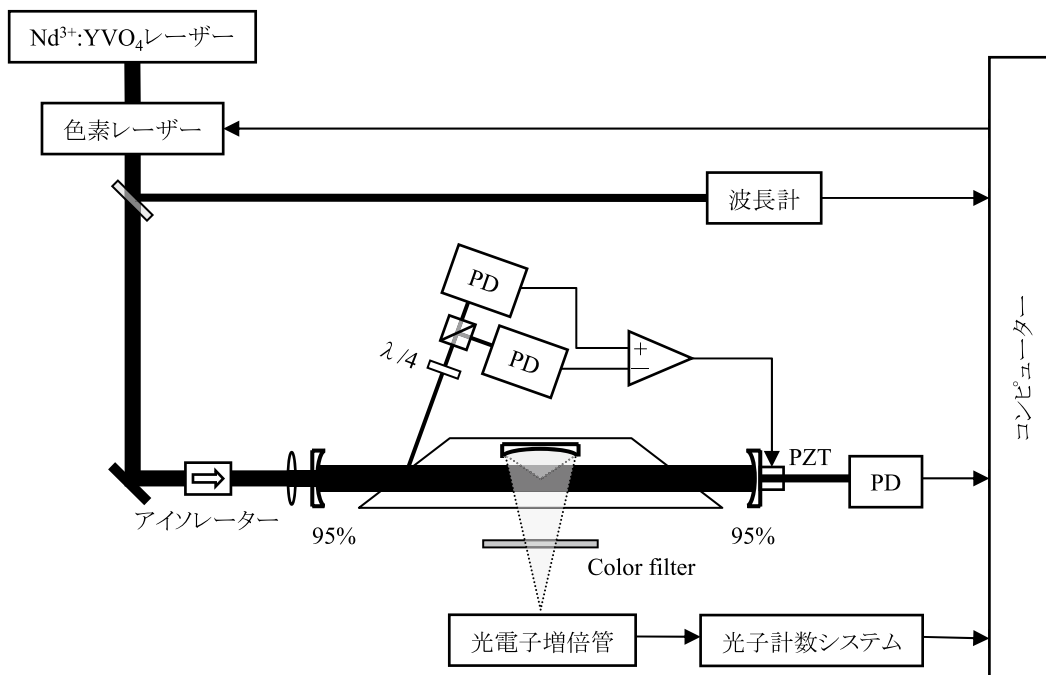


Fig. 5 Experimental setup. PD: Photodiode, $\lambda/4$: 1/4 wave plate, PZT: Piezoelectric transducer.

光となるようにした。

ファブリー・ペロー型光共振器は、反射率95%の2枚のミラーにより構成した。サンプルセルにはブリュスター窓を取り付け、水平方向の直線偏光に対して損失が少なくなるように設置した。これにより、水平方向の直線偏光のみが光共振器中で共鳴できる。

このファブリー・ペロー型光共振器は、測定中には常にレーザー光と共鳴している必要がある。このため、Hänsch-Couillaudの方法^[16]を用いて常に共鳴状態が保たれるように共振器長を制御した。これは、ブリュスター窓を通過し、光共振器で共鳴できる直線偏光（本研究の装置では水平方向）と、それに直交する方向の直線偏光の位相差を検出して誤差信号とする方法である。

ナフタレンからの蛍光は、反射鏡により集光した。反射鏡を用いる方法は、レンズを使用する方法よりも大きな立体角となる設計を行いやすい。

この蛍光は、色ガラスフィルター（シグマ光機、UTVAF、3枚）で可視光をカットした後、光電子増倍管（浜松ホトニクス、R585）に入射させた。光電子増倍管の出力をフォトンカウンティングユニット（浜松ホトニクス、C3866）でパルス整形し、周波数カウンター（Agilent, 53132A）によって計数した。これらのゲート時間は100msとした。

また、色素レーザー光の波数の測定は波長計（HighFinesse, WS7）を利用して行い、色素レーザー波数の掃引やデータの取得などはコンピューターによ

り行った。

3. 結果と考察

我々の製作したドップラーフリー2光子吸収分光のためのファブリー・ペロー型光共振器の特性をFig. 6に示す。Figure 6(a), (b), (c)とも横軸は周波数（相対値）、縦軸は任意目盛である。Figure 6(b)より、FSRは930 MHz、透過ピークの半値半幅は7.8 MHzであり、フィネスは約120であることが分かる。すなわち、共振器内の光強度を入射光の約120倍とすることができるので、共振器内の光強度は約60 Wであった。誤差信号はFig. 6(a)に示すように対称性の良いものを得ることができた。これを利用してファブリー・ペロー型光共振器の共鳴周波数を入射光の周波数に安定化したときの透過光強度がFig. 6(c)である。このときの透過光強度は、Fig. 6(b)の曲線のピーク値とほぼ等しい値に保たれていることが分かる。

この装置を使用して測定したナフタレンのスペクトルをFigure 7に示す。これは、 $A^1B_{1u}(S_1) \leftarrow X^1A_g(S_0)$ 遷移を測定したものである。この遷移は本来は禁制であるが、 S_1 状態が S_2 状態等と振電相互作用によって混合するために許容となっている。

今回測定したのは、この電子励起状態のうち、 $4b_{1u}$ 振動状態への遷移である。なお、振動状態の記号の付け方は、座標軸のとり方によって異なる。ナフタレンの場合はPariserの規則^[17]によることが多いが、本

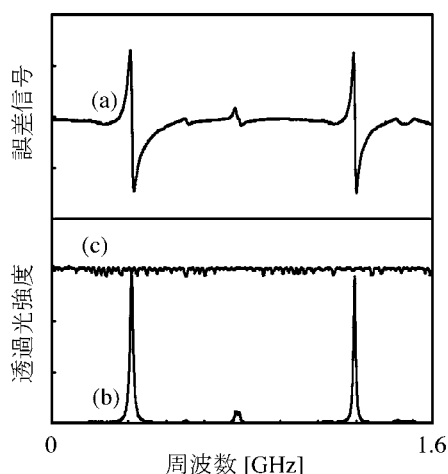


Fig. 6 Characteristics of our Fabry-Perot optical resonator. (a)Error signal. (b)Transmitted light intensity (without stabilization). (c)Transmitted light intensity (stabilized).

研究では、ナフタレンの長軸方向 (a 軸) を z 軸、面に垂直な方向 (c 軸) を y 軸とした。文献^[14]とは軸のとり方が異なるため、この文献では $4b_{3u}$ と表記されているが、同じ振動状態である。この遷移のバンドオリジンは $33\,578.038\,84\text{cm}^{-1}$ にあり^[6]、ここから低波数側へ約 25cm^{-1} にわたって広がっている。Figure 7 は、このうちバンドオリジンを含む 0.85cm^{-1} の範囲を示したものである。測定された遷移はすべて 2Q 遷移、すなわち、全角運動量子数 J およびその長軸方向成分 K が、下準位と上準位とで等しい遷移である。

このスペクトルの一部を拡大したものを Fig. 8 に示す。文献^[6]のスペクトルより S/N 比が向上した。まず、これは、蛍光集光のために、レンズではなく反射鏡を利用したことによる。ナフタレンの蛍光は、ファブリー・ペロー型光共振器の中で最もビーム径が

細く、光強度が大きくなる中心部から、最も強く放出される。したがって、蛍光の集光効率を向上させるためには、この中心部を見込む立体角を大きくすることが重要である。このためには、レンズを使用するよりも反射鏡を利用する方が有利であるので、本研究においては反射鏡を利用した。本研究においては、立体角およそ 1.6π 、すなわち、約40%の蛍光を集光した。

また、サンプルセルやその排気系を堅牢で振動を受けにくい構造としたことも、S/N 比の向上や周波数精度・確度の向上に寄与している。振動源のうち最も影響の大きいものは真空ポンプであるが、排気系を最適化することによって、高速な排気と振動の除去とを両立させた。

測定された信号の線幅は 5 MHz であり、個々の回転線を分離して測定することに成功した。この回転線の線幅はレーザー光の周波数ゆらぎで制限されている。今回測定したナフタレンのエネルギー準位の自然幅は 0.9MHz であるため、レーザー光のスペクトル線幅を狭窄化することによって、より高分解能な分光を行うことが可能である。

4. まとめ

多原子分子の高分解能レーザー分光を行うために製作したドップラーフリー2光子吸収分光システムについて述べた。製作したシステムを利用してナフタレンのドップラーフリー2光子吸収分光を行い、所期の特性を持つスペクトルを得ることに成功した。

今回は波数の決定に波長計を用いたが、確度のメーカー保証値は 60MHz であり、高分解能スペクトルにおける信号の微小な変化を定量的に研究するには不十分である。

このため、我々は高精度な光周波数の目盛である光

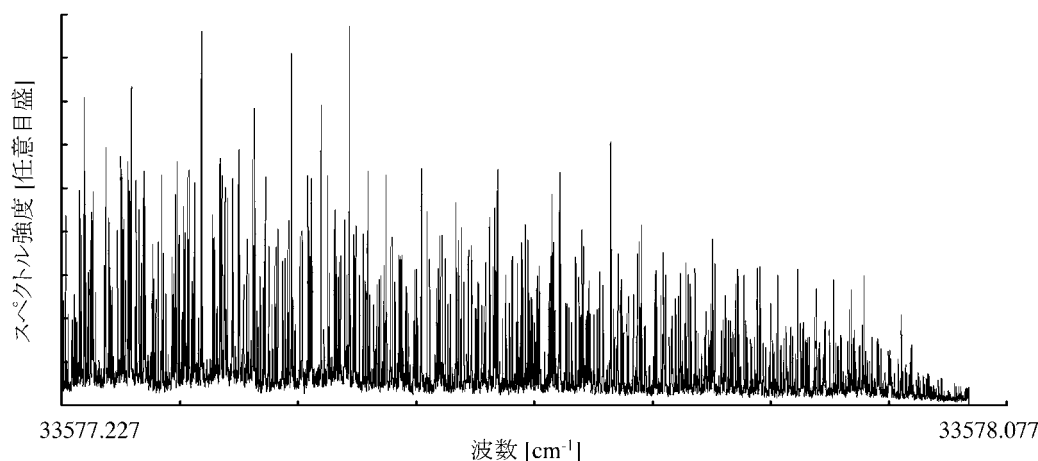


Fig. 7 Doppler-free two-photon absorption spectrum of naphthalene.

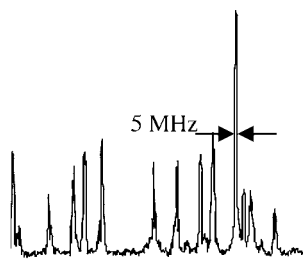


Fig. 8 Doppler-free two-photon absorption spectrum of naphthalene (enlarged).

周波数コムを開発を行っている。これは一定間隔で並ぶモードからなるもので、このモードを光周波数の目盛として利用することができる。この利用法として、我々は、光周波数コムを基準として色素レーザー光の周波数を掃引する、光シンセサイザー^[18]の開発を行っている。この方法によれば色素レーザーの周波数線幅の狭窄化も同時に行うことができ、線幅を1 MHz以下とすることができるので、自然幅（分解能の量子力学的限界）まで分解能を高めることが可能となる。

謝 辞

本研究の初期の段階におきまして、大久保光士博士にご尽力いただきましたことに感謝いたします。また、本研究の遂行にあたって、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業、松尾学術振興財団 研究助成、科学研究費補助金（若手研究(B) No.18750019）の援助を受けた。

参考文献

- [1] M. Baba, K. Mori, M. Yamawaki, K. Akita, M. Ito, S. Kasahara, T. Yamanaka, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10000, (2006).
- [2] M. Baba, A. Doi, Y. Tatamitani, S. Kasahara, and H. Kato, *J. Phys. Chem. A* **108**, 1388 (2004).
- [3] M. Misono, J. G. Wang, M. Ushino, M. Okubo, H. Kato, M. Baba, and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.* **116**, 162 (2002).
- [4] M. Okubo, J. G. Wang, M. Baba, M. Misono, S. Kasahara, and H. Kato, *J. Chem. Phys.* **122**, 144303 (2005).
- [5] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtroder, Y. Tatamitani, M. Okubo, M. Misono, J. G. Wang, M. Baba, D.-L. Joo, J. O'Reilly, A. Doi, Y. Kimura, and H. Kato, *Chem. Phys.* **283**, 237 (2002).
- [6] M. Okubo, M. Misono, J. G. Wang, M. Baba, and H. Kato, *J. Chem. Phys.* **116**, 9293 (2002).
- [7] M. Misono, J. G. Wang, M. Baba, and H. Kato, *J. Chem. Phys.* **118**, 5422 (2003).
- [8] M. Misono, J. G. Wang, M. Okubo, S. Kasahara, H. Kato, and M. Baba, *Mol. Phys.* **100**, 1147 (2002).
- [9] P. Avouris, W. M. Gelbart, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **77**, 793 (1977).
- [10] E. C. Lim, *Adv. Photochem.* **23**, 165 (1997).
- [11] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtroder, Y. Tatamitani, A. Doi, H. Kato, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **119**, 3691 (2003).
- [12] J. L. Hall, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1279 (2006).
- [13] T. W. Hänsch, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1297 (2006).
- [14] U. Boesl, H. J. Neusser and E. W. Schlag, *Chem. Phys.* **15**, 167, (1976)
- [15] W. Demtroder, *Laser Spectroscopy: Experimental Techniques*, (Springer, Berlin, 2008).
- [16] T. W. Hänsch and B. Couillaud, *Opt. Commun.* **35**, 441 (1980).
- [17] R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **24**, 250 (1956).
- [18] T. R. Schibli, K. Minoshima, F. L. Hong, H. Inaba, Y. Bitou, A. Onae, and H. Matsumoto, *Opt. Lett.* **30**, 2323 (2005).