

低圧気相分子の縮重四光波混合分光—電子遷移の観測

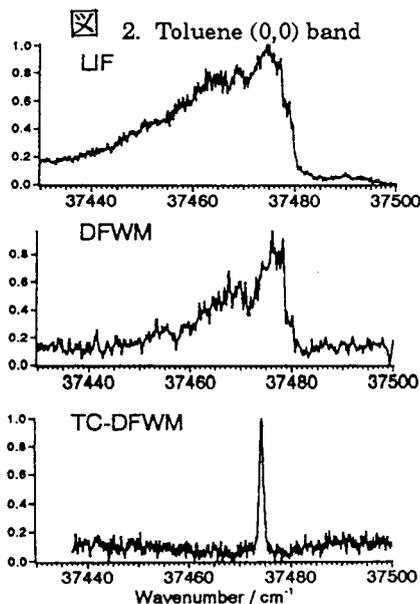
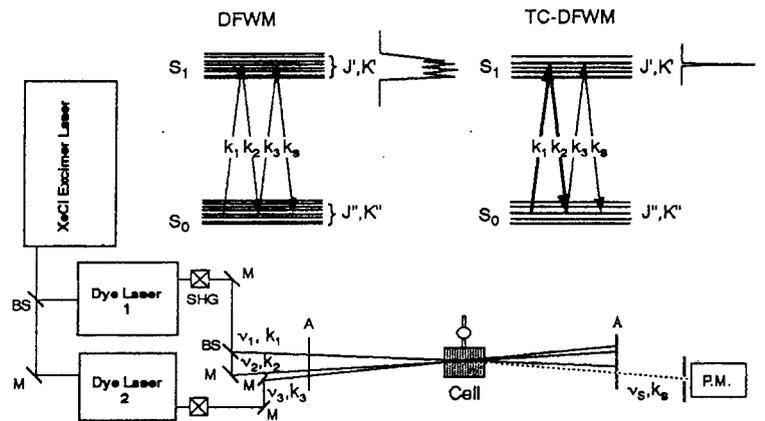
東北大 理学部

○井口佳哉 江幡孝之 三上直彦

[序]最近,非線形分光である縮重四光波混合(DFWM)の気相分子の分光への応用が盛んに行われるようになってきた。従来,非線形分光は高次の過程であるため比較的感度が低く,凝集相の分子の研究が主であったが,縮重四光波混合は共鳴条件を用いるために光散乱の強度が飛躍的に増大し,気相分子の分光が可能となった。そこで本研究ではこれまで3原子分子までに限られていたこの分光法の応用範囲を広げ,気相芳香族分子の電子遷移のDFWMスペクトルの測定を行った。発表では芳香族分子のDFWMスペクトルの特徴や,DFWM分光法の利点について述べる。さらに多原子分子の有効な電子スペクトル測定法として新たに二波長縮重四光波混合分光(TC-DFWM)を開発したので報告する。

[実験]図1に二波長縮重四光波混合分光の実験装置と遷移のスキームを示す。XeClエキシマーレーザー光で二台の色素レーザーを発振させた。まず第二のレーザー光($h\nu_3, k_3$)を特定の回転準位(J",K")からの電子遷移に固定しておく。一方,第一のレーザー光を二つに分け($h\nu_1, k_1, h\nu_2, k_2$), $h\nu_3$ とともに試料気体セル中で交差させる。 $h\nu_1(= h\nu_2)$ を波長掃引し $h\nu_3$ と一致すると $h\nu_3$ が回折し,その散乱光が検出されTC-DFWMスペクトルが得られる。この分光法の特徴は三つ全てのレーザー光が特定の回転準位(J",K")からの遷移に一致したときのみ強い散乱光が得られ,スペクトルが非常に単純化されることである。今回対象としたのは気相ベンゼンおよび置換ベンゼンの S_1-S_0 電子スペクトルである。

図1 縮重四光波混合および二波長縮重四光波混合分光(DFWM) (TC-DFWM)



[結果と考察]図2に室温トルエン気体の(0,0)バンドのレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトル,通常の縮重四光波混合(DFWM)スペクトル,および $h\nu_3$ を 37474.5 cm^{-1} に固定して得た二波長縮重四光波混合(TC-DFWM)スペクトルを示す。通常のDFWMのスペクトル強度は吸収係数の四乗に比例するためにLIFに比べスペクトルの強弱が強調されて現れている。しかしながら室温気体ではBoltzmann分布している全ての準位からの遷移が重なっており,依然解析が困難である。一方TC-DFWMでは, $h\nu_1(= h\nu_2)$ が $h\nu_3$ に一致したときのみ一本の強い散乱光 $h\nu_s$ が得られている。この分光法の利点は,スペクトルの単純化のみならずスペクトル線の巾から電子励起状態の寿命が見積もることができることである。そこで現在,より寿命の短いハロゲン化ベンゼンの電子スペクトルについて同様の測定を行っており, S_1 状態の寿命の測定の可能性について検討している。