



# DOPPLER-FREE OPTICAL-OPTICAL DOUBLE RESONANCE POLARIZATION SPECTROSCOPY ON THE STRUCTURE AND DYNAMICS OF ALKALI METAL DIATOMIC MOLECULES

笠原, 俊二

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1993-03-31

(Date of Publication)

2007-09-26

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1211

(JaLCDOI)

<https://doi.org/10.11501/3092491>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001211>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	かき はら しゅん じ 笠原俊二	(兵庫県)
博士の専攻分野の名称	博士(理学)	
学位記番号	博い第29号	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
学位授与の日付	平成5年3月31日	
学位論文題目	DOPPLER-FREE OPTICAL-OPTICAL DOUBLE RESONANCE POLARIZATION SPECTROSCOPY ON THE STRUCTURE AND DYNAMICS OF ALKALI METAL DIATOMIC MOLECULES (ドプラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法によるアルカリ金属二原子分子の構造とダイナミックスに関する研究)	
審査委員	主査 教授 加藤 肇	
	教授 國友正和	教授 難波孝夫
	教授 赤坂一之	

### 論文内容の要旨

アルカリ金属二原子分子は可視領域に吸収帯をもち、さらに、解離原子の発光も可視領域にあるため、分子の電子励起状態の詳細な研究、及び、解離の機構を研究するには分光的に扱いやすい分子である。しかし、気体分子は並進運動に起因するドプラー幅を持つために、その影響を受けない分光学的の方法が必要である。そこで、単色性のよい色素レーザー二台を用いて、ドプラー効果の影響がなく、しかも、準位の選択性が高く高感度な分光法であるドプラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法によりアルカリ金属二原子分子の励起状態の高分解能分光を行った。

励起光源には単色性のよい波長可変単一モードリング色素レーザー2台(コヒーレント社、CR699シリーズ)を用いた。まず、一方のレーザー光を強度の強い円偏光(励起光)と強度の弱い直線偏光(検出光)の二つに分け、互いに逆方向からセルに入射してレーザー偏光分光法によるドプラー効果の影響の無いシグナルを検出した。そして、そのシグナルをモニターすることにより、特定の遷移のドプラー幅の中心波数にレーザー光の波数を固定した。そこに、もう一方のレーザー光を新たな検出光として励起光と逆方向からセルに入射して波長掃引した。この方法では、励起光による遷移と検出光による遷移とが同じ準位を共有するときのみシグナルが得られるため、検出光による遷移のうち、励起光の影響を受ける特定の準位からの遷移だけを選択的に検出することができる。この時、励起光を特定遷移のドプラー幅の中心波数に固定しているため、ドプラー効果の影響もなくすることができる。また、励起光を円偏光にすれば、PR枝が強く観測され(このときPR枝の符号は反転しQ枝は微分型となる)、励起光を検出光の偏光面に対して45°傾けるとQ枝が強く得られる。このようにドプラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法は、多くの遷移が重なっている領域でも、その高い選択性により目

的の遷移だけを高感度に、しかも、同定の簡単なスペクトルとして観測することができるため、分子の励起状態を観測するのに非常に有用な分光法である。主としてドプラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法による観測の結果、次のような知見を得ることができた。

### 1. 高分解能レーザー分光法による NaK 分子の $B^1\Pi$ 状態の解離限界近傍における前期解離に関する研究 (第3章)

ドプラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法によって NaK 分子の励起状態である  $B^1\Pi$  状態を観測した結果ほぼ解離限界に至るまでの分光定数、及び、ポテンシャルエネルギー曲線を高い精度で決定することができ、得られたポテンシャル曲線より、 $B^1\Pi$  状態の解離エネルギー、及び、遠距離における原子間相互作用定数を分光学的に高い精度で決定することができた。また、観測されたスペクトルのうち、振動量子数が 32 よりも大きいものは、スペクトル線の線幅が異常に広がっていることが分かった。 $B^1\Pi$  状態は直接解離によって Na ( $3s^2S_{1/2}$ ) 原子と K ( $4p^2P_{3/2}$ ) 原子を生じることが知られているが、この線幅の広がり、この解離限界よりもエネルギーが約  $58\text{ cm}^{-1}$  低い Na ( $3s^2S_{1/2}$ ) 原子と K ( $4p^2P_{1/2}$ ) 原子を生ずるような解離限界を越えたところでみられた。解析の結果、観測された線幅の広がり、 $B^1\Pi$  状態と  $(2)^3\Sigma^+$  状態の解離連続帯とがスピン軌道相互作用をすることによって、Na ( $3s^2S_{1/2}$ ) 原子と K ( $4p^2P_{1/2}$ ) 原子を生じるといった前期解離に起因することが明らかとなった。また、線幅の変化の振動量子数依存性から、 $(2)^3\Sigma^+$  状態は  $B^1\Pi$  状態の振動量子数が 34 付近のポテンシャル曲線の内側で交差していると予想することができた。

### 2. ドプラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法による NaK 分子の高励起状態に関する研究 (第4章)

ドプラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法により二段階励起によるスペクトルから NaK 分子の高励起状態の観測を行った。中間状態を  $B^1\Pi$  状態の特定の振動回転準位として観測を行った結果、幾つかの高励起一重項状態を発見し、その分光定数を決定することができた。また、スペクトルのパターンから、観測された高励起一重項状態を同定することができた。NaK 分子の二光子遷移の領域には、多くの電子状態が存在することが予想され、様々な状態間相互作用及び前期解離が期待される。解析の結果、観測された多くの回転準位はエネルギーシフトが生じていることが判明し、幾つかの状態間摂動の存在を明らかにすることができた。

### 3. ドプラーフリー高分解能レーザー分光法による $\text{Cs}_2$ 分子の $D^1\Sigma_u^+$ 状態の前期解離に関する研究 (第5章)

ドプラーフリー分光法であるレーザー偏光分光法、および、分子線を利用した励起スペクトル法により、 $\text{Cs}_2$  分子の励起状態である  $D^1\Sigma_u^+$  状態の観測を行った。 $\text{Cs}_2$  分子は回転定数が小さいためスベ

クトル線が込み合っており、さらに、状態間摂動の存在によりスペクトル線の帰属が非常に困難であるため、準位の選択性の高いドブラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法を行うことにより、正確にスペクトル線の帰属を行うことができた。帰属したスペクトルをもとに解析を行った結果、振動量子数  $v'=58$  までの分光定数、及び、ポテンシャル曲線を精度よく決定することができた。観測された振動準位間のエネルギー差に不規則なシフトがみられ、これは  $D^1 \Sigma_u^+$  状態と  $(2)^3 \Pi_u$  状態との状態間摂動に起因することを明らかにすることができた。また、Cs 分子線を利用して原子の発光をモニターしながら励起スペクトルを測定した結果、 $v' > 20$  で前期解離が生じていることが分かり、その機構を明らかにすることができた。

## 論文審査の結果の要旨

第1章は Introduction.

第2章は

- 1) ドブラーフリー偏光分光法の手法と原理について、
- 2) ドブラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法の手法と原理について、記述し、シグナルの大きさと符号についての理論的根拠を明らかにしている。

第3章は、 $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  分子の  $B^1 \Pi$  状態の解離限界近傍に至るまでのドブラーフリー高分解レーザー分光と、解離限界近傍における前期解離について記述している。

光・光二重共鳴レーザー分光法を活用すれば、数多くのスペクトル線と重なっており且つ強度が弱いため検出・同定が困難な振動量子数の大きな準位からの光吸収遷移を、高感度で且つ選択的に検出できることに着目し、 $\text{NaK}$  分子の  $B^1 \Pi$  状態の解離限界近傍に至るまでのドブラーフリー高分解能レーザー分光法による研究を行った。

精度の高い分光定数とこれに基づいて解離限界近傍に至るまでのポテンシャルエネルギー曲線を求めた。これは分光学的高精度で  $\text{Na}$  ( $3^2S_{1/2}$ ) 原子と  $\text{K}$  ( $4^2P_{3/2}$ ) 原子間の遠距離力を求めた最初の研究である。

さらに、スペクトル線の線幅が振動量子数が32より大きな所で異常に広がることを発見し、これが  $B^1 \Pi$  状態と  $(2)^3 \Sigma^+$  状態とのスピン・軌道相互作用により起こる前期解離に起因することを明確にした。

第4章は、 $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  分子の高励起状態に関するドブラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法による研究について記述している。

光・光二重共鳴偏光分光法はドブラーフリーの高分解能分光法であるばかりでなく、 $B^1 \Pi$  状態の特定の振動回転準位を二段階光励起の中間状態として選択すれば、振動回転量子数の同定が確実に出

来ること、許容遷移の分類から高励起状態の電子状態の同定が明確になること等を活用し、 $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  分子の高励起状態に関する研究をおこなった。

いくつかの $^1\Sigma$ 状態、 $^1\Pi$ 状態、 $^1\Delta$ 状態を発見・同定し、それぞれの分光定数を決定した。スペクトル線に幾つかのエネルギーシフトがあることが明らかになり、状態間摂動が存在することが明確にされた。

本研究はNaK分子の高励起状態に関する最初の研究であり、先駆的研究としての評価は高い。

第5章 ドブラーフリー高分解能レーザー分光法による $\text{Cs}_2$ 分子の $D^1\Sigma_u^+$ 状態とその前期解離に関する研究について記述している。

三種類のドブラーフリー高分解能レーザー分光法（並進方向の揃った分子線に直角方向よりレーザー光を照射して測定する励起スペクトル法、ドブラーフリー偏光分光法、ドブラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法）を活用し、 $\text{Cs}_2$ 分子の $D^1\Sigma_u^+$ 状態について、分光定数、ポテンシャルエネルギー曲線、状態間摂動を明確にした。

$\text{Cs}_2D^1\Sigma_u^+$ 状態の前期解離を発見すると共にその機構を解明した。

以上のように、本論文はドブラーフリー高分解能レーザー分光の手法（主として、ドブラーフリー光・光二重共鳴偏光分光法）を活用し、 $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ 分子の $B^1\Pi$ 状態および高励起状態、 $\text{Cs}_2$ 分子の $D^1\Sigma_u^+$ 状態と前期解離に関する重要な知見を得ていると認められる。

これらの成果は、アルカリ金属分子の構造とダイナミクスに関する研究分野の発展に寄与するところが大きい。

よって、学位申請者笠原俊二は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。