

# 重二原子分子の超高分解能分光への挑戦

京都大学理学研究科化学専攻 馬場正昭

二原子分子は分子の基本であり、その高分解能分光は分子科学の基礎である。これまで、多くの二原子分子について狭帯域 CW レーザーとドップラーフリー分光法を用いて超高分解能スペクトルを測定し、その振動回転準位のエネルギー構造、電子励起状態でのダイナミクスについての解明を進めてきた。今回紹介するのは、重原子の二原子分子の超高分解能スペクトルへの挑戦である。原子量が大きくなると、通常分子ではさほど気にならなかった状態間相互作用が強くなってスペクトルはとても複雑になる。実験的にも、蒸気圧が小さくなる、反応性が大きくなって分子が不安定になるなどの困難があってこれまで研究がなかなか進んでいなかったが、新たな装置を開発して試行錯誤を繰り返し、最近になって Yb<sub>2</sub> 分子の予備的なスペクトルの観測に成功した。この講演では、その結果と今後の計画を示し、超高分解能分子分光の新たな展開を探りたい。

二原子分子の振動、回転準位のエネルギー構造は単純で規則正しく、高分解能スペクトルはとても美しい。その中に規則正しく観測されるスペクトル線の遷移エネルギーを正確に測定してやれば、各電子状態での振動、回転エネルギー準位を決定することができる。そこから、ポテンシャルエネルギー曲線などの化学結合に関する基礎情報や、励起状態で見られる状態間相互作用に由来するダイナミクスに関する知見が得られ、二原子分子の精密解析をするためには超高分解能分子分光は極めて重要である。これまでの多くの研究で、比較的原子量の小さい分子の二原子分子についてはほとんど解明され、振動、回転エネルギーや化学結合の本質について、基礎的な理論は確立されている。しかしながら、原子量が大きくなると、質量による二次的な作用や相対論的な効果が顕著になって、スペクトルも違ってくる。本研究の目的は、重原子の二原子分子の超高分解能スペクトルを観測し、それぞれに特有の相互作用を正確に解析することである。

最もよく研究されているのは、アルカリ金属(Li, Na, K, Rb, Cs)の二原子分子である。Fig.1 は、ヒートパイプ中に生成した Cs<sub>2</sub> 分子を、D 状態の  $v=3, J=59$  の準位に励起したときの分散けい光スペクトルを焦点距離 1.26m の分光器を用いて測定したものである(M.Baba, K. Ishikawa, H. Kato et al., *J. Chem. Phys.* **98**, 2670 (1993))。分散けい光スペクトルには基底状態の振動準位が反映されるが、このスペクトルには基底状態の全振動準位へのスペクトル線が観測されている。これと同時に、ドップラーフリー超高分解能スペクトルを測定して、

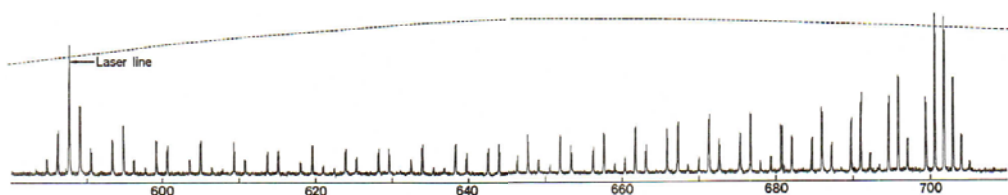


Fig.1 Cs<sub>2</sub> 分子の分散けい光スペクトル

単一振動回転スペクトル線の遷移エネルギーを求めれば、基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を正確に決定することができる。

Fig.2 は、I<sub>2</sub> 分子の超高分解能スペクトルを示したものである(H. Kato, M. Baba, M. Misono et al., "High-resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule, JSPS (2000))。中段のスペクトルはセル中の I<sub>2</sub> 分子のけい光励起スペクトル（ドップラー限界）で、単一の振動回転準位間の遷移が規則正しく並んでいる。下段はドップラーフリー飽和スペクトルで、そのひとつの遷移の中に多くのスペクトル線が含まれているのがわかる。これは I 原子の核スピン(I=5/2)による超微細構造で、ハロゲン分子では核四重極相互作用が大きく、核スピン準位間の分裂も大きい。さらに、この超微細スペクトル線のそれぞれの強度が回転準位によって異なることが見出され、これから I<sub>2</sub> 分子は前期解離していることもわかっている。

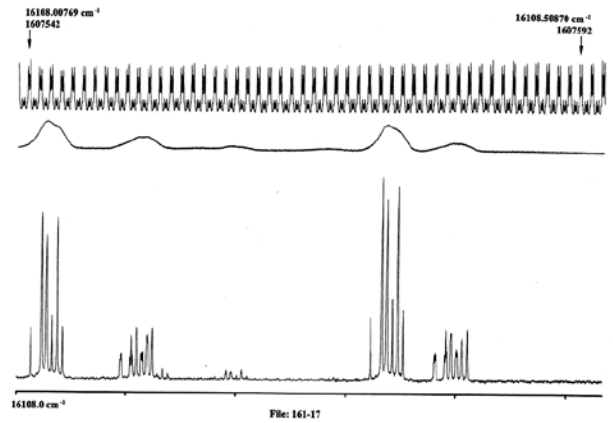


Fig.2 I<sub>2</sub>分子のドップラーフリースペクトル

Yb は原子番号 70 の希土類元素（ランタノイド）で、アルカリ土類のひとつとも考えられる。アルカリ土類(Ca, Sr, Ba)の二原子分子については多くの高分解能分光の研究がなされ、ポテンシャルエネルギー曲線も決定されている。しかし、Yb<sub>2</sub> 分子については通常の方法でのスペクトル測定がまったくなく、冷却原子トラップでのレーザー光会合による超高分解能スペクトルが報告されているだけである(K. Enomoto, Y. Takahashi, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 203201 (2007))。その原因は実験的な困難にある。まずは、気体の Yb<sub>2</sub> 分子をどのように生成するかである。Yb は蒸気圧が極めて低く、十分な密度の気体分子を生成するには、

金属を高温に加熱する必要がある。通常セルでは光学窓を保護できないのでヒートパイプを用いるのだが、圧力幅が大きく温度によるゆらぎもあるので質の高い高分解能スペクトルの測定は難しい。そこで現段階では高温炉を使った分子線を試みているのだが、今後はさらに高濃度の Yb<sub>2</sub> 分子が得られるような改善をする必要がある。もうひとつは光源の問題である。これまでの我々の実験で B 状態の吸収帯が 440-470nm に見出されたが、その領域の光は単一モードリングレーザーで簡単に出すことができない。おそらく、半導体レーザーや和周波変換のシステムを開発するのが現実的であるが、これらの問題がクリアできれば、分子や化学結合に対して新しい概念が生まれる可能性は高い。たとえば、Yb のように原子量が大きくなると(173.1)、質量による二次的な相互作用、相対論的な効果によるスピン軌道相互作用が顕著になると予想され、当然、ポテンシャルエネルギー曲線や振動、回転エネルギー構造が本質的に違ってくる。多くの質量同位体が存在するので質量の効果を比較検討できる。新しい理論計算の手法の開発にもつながる。こように、重原子二原子分子の超高分解能分光には大きな意義があり、現在も高分解能スペクトル測定を試み続けている。

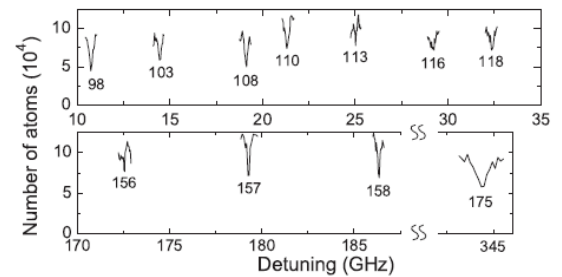


FIG. 1. Example of the observed spectra. The number of atoms after the PA laser irradiation is plotted as a function of the laser frequency detuning from the <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-<sup>1</sup>P<sub>1</sub> atomic resonance. The labels indicate the vibrational quantum numbers *v'*.

Fig.3 Yb<sub>2</sub>分子の光会合スペクトル