

学位申請論文

低温ヘリウム気体中におけるアルカリ金属－
ヘリウム exciplex の発光スペクトル

京都大学大学院 理学研究科
物理学・宇宙物理学専攻

榎本 勝成

2004 年

概要

アルカリ金属原子と He 原子が形成する分子は電子構造が極めて単純であるため、分子の性質の理論的考察が容易であり、非常に重要性の高い研究対象であるといえる。しかし、両者の間の引力相互作用が非常に弱いため、この分子の分光研究はこれまであまり進められていなかった。

本研究では、低温ヘリウム気体 ($1.2\text{--}100\text{ K}$, $9 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) 中にアルカリ金属原子 M ($M = \text{Cs, Rb, K, Na, Li}$) の気体を生成し、それを励起することで、アルカリ金属-ヘリウム exciplex $M^*\text{He}_n$ を生成し、その発光スペクトルを観測した (exciplex は電子励起状態の分子で、電子基底状態に遷移すると解離する分子)。これまで金属原子と He 原子が形成する exciplex の研究についてよく用いられてきた液体ヘリウムや液滴ヘリウムビームを用いた実験方法には、限られた exciplex しか観測できないという欠点があったのに対し、本研究ではヘリウム気体を用いることで温度や密度を変えられる自由度を利用することができ、用いた検出器の有感度領域 (波数 $> 6300\text{ cm}^{-1}$) において発光するすべての exciplex を観測することができた。これにより、 $\text{Cs}^*\text{He}_n (n = 1, 2)$ 、 $\text{Rb}^*\text{He}_n (n = 1\text{--}6)$ 、 $\text{K}^*\text{He}_n (n = 1\text{--}6)$ 、 $\text{Na}^*\text{He}_n (n = 1\text{--}4)$ 、 $\text{Li}^*\text{He}_n (n = 1, 2)$ の発光スペクトルを観測することができた。これらの exciplex の多くは本研究で初めて存在が確認できたものである。さらに、分子軌道法による第一原理計算等によりポテンシャル曲面の計算を行い、実験的に得られた発光スペクトルと理論計算とを比較してスペクトルの同定が正しいことを確認した。

また、液体ヘリウム中で形成される exciplex についても発光スペクトルを観測した。ヘリウム気体中での発光スペクトルとの比較から、液体ヘリウム中の exciplex は Cs^*He_2 、 Rb^*He_6 、 K^*He_6 の構造を取ることが明らかになった。こうした構造の同定は、結合 He 原子の数が多い Rb や K の場合は特に、すべての exciplex の発光スペクトルの同定が行われて初めて可能になった。

また、2 原子分子 $M^*\text{He}$ の数 K での発光スペクトルは明瞭な振動構造を有していることがわかった。これにより、理論原子間ポテンシャルとの詳細な比較が可能になった。そして発光スペクトルを各振動状態からの発光成分に decompose することで、微細構造緩和レート、exciplex 形成レート、 Cs^*He の $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態の前期解離レート等の各種時定数を見積もることができた。

アルカリ金属-ヘリウム exciplex は解離エネルギーとスピン-軌道相互作用が同程度の大きさであるという興味深い性質を持ち、多くの分子では微小な影響しか与えないスピン-軌道相互作用がこの exciplex の性質には多大な影響を及ぼす。本研究では $M(^2P_{1/2}) + \text{He} \rightarrow M^*\text{He}(A\ ^2\Pi_{1/2})$ と $M^*\text{He}_2(\tilde{A}\ ^2\Pi_{1/2}) + \text{He} \rightarrow M^*\text{He}_3$ の 2 つのプロセスにおいてスピン-軌道相互作用が生成するポテンシャル障壁について理論的・実験的に調べた。すべてのアルカリ金属原子について研究を行ったことで様々なスピン-軌道相互作用の強度の場合について比較することができ、上に述べた 2 つのプロセスはスピン-軌道相互作用の強い Cs ではどの温度でも阻害されるが、中程度の強さの Rb では温度 $T \lesssim 10\text{ K}$ においてのみ阻害が見られ、弱い K では $T \approx 2\text{ K}$ でもこの阻害効果は見られないことを実験的に明らかにした。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景と本研究の位置付け	1
1.1.1 気相希ガス中のアルカリ金属原子の分光学的研究	2
1.1.2 低温ヘリウム中の原子分子の研究	5
1.2 本研究の目的と本論文の構成	8
第 2 章 理論計算	10
2.1 断熱ポテンシャルの理論計算	10
2.2 スピン-軌道相互作用の取り入れとポテンシャル障壁の発生	15
2.3 $M^*\text{He}$ excimer におけるスペクトルとポテンシャル透過率の計算	23
2.4 $M^*\text{He}_n$ exciplex における発光スペクトルの見積り	28
第 3 章 実験装置	33
3.1 サンプルセルの作成方法	33
3.2 発光スペクトルの観測方法	35
3.3 液体ヘリウム中の exciplex の発光スペクトルの観測方法	39
第 4 章 観測されたスペクトルとその解析	40
4.1 Cs^*He_n の発光スペクトル	40
4.2 Rb^*He_n の発光スペクトル	46
4.3 K^*He_n の発光スペクトル	55
4.4 Na^*He_n の発光スペクトル	61
4.5 Li^*He_n の発光スペクトル	64
4.6 ^3He の exciplex の発光スペクトル	68
4.7 まとめ	71
第 5 章 結語	73
付 録 A 分子軌道法第一原理計算	75
付 録 B アルカリ金属様原子-希ガス van der Waals 分子の高分解能分光研究	80

第1章 序論

1.1 研究背景と本研究の位置付け

低温環境という特異な環境下の分子を研究することは、近年の分子分光研究の主要なテーマの一つである。低温環境では常温では観測できない束縛エネルギーが小さい分子の知見を得ることができる。その一例として、近年行われた He_2 分子の検出実験が挙げられる。引力相互作用が小さく零点振動エネルギーの大きい電子基底状態の He_2 分子は、実際に存在しうるかどうかは長い間議論的であったが、速度をそろえたヘリウム原子ビームを回折格子に通すことで He_2 が回折されるべき方向に確かにフラックスが存在することがわかり、 He_2 が存在することが実証された [1]。

低温環境で分子分光研究を行う手段としては、希ガスマトリクス分光法と超音速ビーム法が広く用いられている [2]。希ガスマトリクス分光法は、希ガス気体中に分子を含ませてそれを冷えた基板に吹きつけ、希ガスを固化させて含有分子を分光する方法である。この方法により、含有分子を光解離させて得られる不安定な分子などを観測することができる。また、超音速ビーム法は希ガス気体等に分子を含ませて高圧をかけ、細孔から真空中に吹き出させる方法で、並進・回転運動が冷却された分子や希ガス等が結合した van der Waals 分子（van der Waals 力によって結合している、結合の弱い分子）を得ることができる。また、近年ではあらかじめ 10 K 程度に冷却したヘリウム気体を同じように細孔から吹き出させてヘリウム液滴ビームを作成し、それに分子を吸着させて分光するヘリウム液滴単離分光法が開発され、盛んに研究が行われている [3]。

本研究ではアルカリ金属原子とヘリウム原子という、従来の分光学的研究において非常によく用いられてきた組み合わせが作る excimer、exciplex¹の発光スペクトルの観測と解析を行った。これらの exciplex も結合の弱い van der Waals 分子であり、観測には低温環境が必要になる。しかし、exciplex は電子励起状態でのみ安定であり、これらの exciplex を作成するには、アルカリ金属原子を励起させた後で He 原子と衝突させる等の方法で電子励起状態で He 原子を結合させる必要がある。そのため、前に述べた 3 つの典型的な手法では He の結合のレートを操作するのは困難であり、観測できる exciplex が制限される。これに対し、本研究では従来あまり用いられてこなかった低温ヘリウム気体中という環境を用いて実験を行った。この実験方法の採用により、形成の速度等を比較的自由に変えることが可能になり、結合 He 原子の数が異なる様々な exciplex の観測が可能になった。

本研究の研究背景については古くから行われている気相希ガス中でのアルカリ金属原子の分光学的研究と、この十年で急速な発展をとげた低温ヘリウム中にドーピングされた原子分子の研究の二面から記

¹excimer、exciplex は電子励起状態の分子で、電子基底状態に遷移すると解離する分子である。本論文では 2 原子分子 M^*He を excimer、3 原子以上の分子を exciplex と呼ぶ。また両者をまとめて exciplex と呼ぶこともある。

述することができる。なお、「*」は電子励起状態を表すものとし、M はアルカリ金属原子一般を表すものとする。

1.1.1 気相希ガス中のアルカリ金属原子の分光学的研究

希ガス気体中のアルカリ金属原子の分光学的な研究は長い歴史を有し、膨大な研究例が積み重ねられている。特に、衝突によるスペクトル線の広がり（圧力広がり）の研究や [4]、光ポンピングによる原子の偏極の研究 [5] では、この系が中心となって用いられている。アルカリ金属原子が分光学的研究のサンプル原子としてよく用いられてきた理由は4つ挙げられる。第一に、アルカリ金属原子は価電子が1つであるためエネルギーレベル構造が極めて単純であることである。第二に、アルカリ金属は飽和蒸気圧が比較的高く、Li 以外は分光学的研究に必要な原子密度（ 10^8 cm^{-3} 程度）が室温ないし数十℃程度の加熱で得られることである。第三に、励起状態への遷移が可視から近赤外の領域で起こるので、光源が比較的得やすいことである。第四に、電子遷移モーメントが大きく、分光学的に検出しやすいことである。例えば、近年の原子のレーザー冷却および希薄原子気体のボース・アインシュタイン凝縮の実現がアルカリ金属原子を中心に行われたのもこうした利点のためである。また、希ガス原子は化学的に不活性であり、電氣的・磁氣的応答も小さい。このため、希ガス気体はアルカリ金属原子の分光学的性質および偏極に対し大きな影響を与えないので、アルカリ金属原子の拡散を抑える緩衝気体（buffer gas）等に利用されてきた。

そうした中で、1970 年代に Gallagher らは希ガス原子とアルカリ金属原子の原子間ポテンシャルについて包括的な研究を行った。彼らは気相希ガス中のアルカリ金属原子の第一励起状態からの発光線（D 線）が長波長側に長く尾を引いている様子に着目した。そして、そのスペクトルの尾の部分の温度依存性から希ガス密度が十分大きい場合（つまり、希ガス原子との衝突が十分な回数起きて、電子励起状態における熱平衡状態が実現している場合）での発光スペクトル $I(\nu, T)$ についての古典的な関係式²

$$I(\nu, T) \propto \nu^3 \left| \frac{dr(\nu)}{d\nu} \right| r(\nu)^2 \exp\left(\frac{V_A(\infty) - V_A(r)}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

（ ν は光の波数、 T は温度、 k_B はボルツマン定数、 r は原子核間距離、 $V_A(r), V_X(r)$ はそれぞれ電子励起状態と電子基底状態のポテンシャル曲線で、 ν と r は $V_A(r) - V_X(r) = h\nu$ の関係式で結ばれる。 h はプランク定数。）を用いて原子間ポテンシャル曲線を見積もっている [6, 7, 8, 9]。こうしたポテンシャル曲線は偏極緩和や分子形成などの衝突に関する物理全般を定量的に解析するためには必要不可欠なものである。

ここで、アルカリ金属－希ガスのエネルギー準位について説明する。図 1.1 に準位の模式図を示す。まず、アルカリ金属原子 M の準位構造について説明する。Li, Na, K, Rb, Cs に対しそれぞれの主量子数を $n = 2, 3, 4, 5, 6$ とすると、基底状態は $n^2S_{1/2}$ 状態で第一励起状態は n^2P 状態である。その n^2P 状態はスピン－軌道相互作用により準位が分裂しており（微細構造分裂、その大きさを Δ_{SO} とする）、 $n^2P_{1/2}$ 状態よりも $n^2P_{3/2}$ 状態の方がエネルギーが高い。Cs に対する Δ_{SO} の値は 554.04 cm^{-1} であ

²本論文では発光スペクトルを単位波数あたりの光子数（エネルギーではない）で表す。

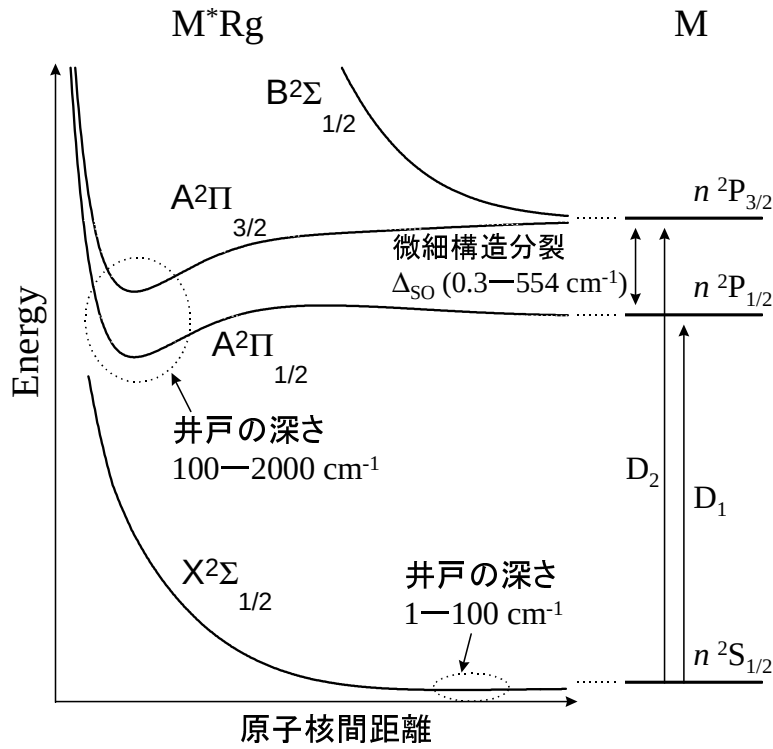


図 1.1: アルカリ金属原子のエネルギー準位とアルカリ金属－希ガスのポテンシャル曲線の模式図。1 $\text{cm}^{-1} = 1.438786 \text{ K}$ である。

り、Rb, K, Na, Li となるに従って小さくなり、Li では 0.34 cm^{-1} である [10]。 $n^2S_{1/2} \rightarrow n^2P_{1/2}$ の遷移を D_1 線、 $n^2S_{1/2} \rightarrow n^2P_{3/2}$ の遷移を D_2 線と呼ぶ。また、希ガス原子 (Rg とする) の基底状態は 1S_0 状態であり、アルカリ金属原子の D 線のエネルギーが 20000 cm^{-1} 以下であるのに対し、希ガス原子の第一励起状態のエネルギーは 65000 cm^{-1} 以上と十分大きいので [10]、希ガス原子の励起状態は考えなくてよい。詳しくは 2.2 節で述べるが、M-Rg 系において $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態が電子基底状態で、解離限界で $M(n^2S_{1/2}) + \text{Rg}$ になる。 $A^2\Pi$ 状態が第一電子励起状態で、スピン-軌道相互作用により $A^2\Pi_{1/2}$ 状態と $A^2\Pi_{3/2}$ 状態に分裂している。 $A^2\Pi_{1/2}$ 状態は $M(n^2P_{1/2}) + \text{Rg}$ に解離し、 $A^2\Pi_{3/2}$ 状態と $B^2\Sigma_{1/2}$ 状態はともに $M(n^2P_{3/2}) + \text{Rg}$ に解離する。スピン-軌道相互作用が無視できる場合、 $A^2\Pi$ 状態は価電子が p_π 軌道 (分子軸を z 軸として、 p_x や p_y 軌道) に、 $B^2\Sigma$ 状態は価電子が p_σ 軌道 (p_z 軌道) にある状態に対応する。 Gallagher らの実験的研究や同時期に行われた理論計算 [11] により、M-Rg の原子間ポテンシャルは、 $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態では 100 cm^{-1} 程度以下の深さのポテンシャル井戸しか持たないのに対し、 $A^2\Pi$ 状態では $100\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ 程度の深さのポテンシャル井戸を持つことが示された。発光スペクトルに現れた長波長側の尾は主にこの $A^2\Pi$ 状態に束縛された分子からの発光成分である。

これらの研究の後もアルカリ金属－希ガス van der Waals 分子の分光研究や原子間ポテンシャルの理論研究は精力的に行われた。理論計算の面では半経験的手法と第一原理 (*ab initio*)³⁾ 計算 (付録 A 参照) の双方で研究が進められ、そのうち半経験的手法の方では擬ポテンシャルを使う方法がよく用いられた [12]。これはアルカリ金属原子の内殻と希ガス原子と価電子の 3 体問題を考える方法で、アルカリ金属イオンと希ガスとの間のポテンシャル等を実験的に得られたものを用い、価電子の波動関数を変分的に計算してエネルギーを計算する方法である。この擬ポテンシャルを使う方法にとって、価電子が一つしかないアルカリ金属－希ガス系は理想的な系であると言える。中でも Pascale によって行われた、電子励起状態も含む各アルカリ金属－ヘリウム対のポテンシャルの理論計算は、現在に至るまで数多くの研究に用いられている [13]。また、第一原理計算によるポテンシャル計算は近年特に行われている。第一原理計算では全電子を扱うため、電子数の増加に伴い計算コストが急増するので、電子数の少ない軽いアルカリ金属 (Na, Li) と希ガス (Ne, He) の系が中心に研究されている。アルカリ金属原子と希ガス原子が作る van der Waals 分子は電子構造が極めて単純であるため、分子軌道法においてどの電子軌道がアルカリ金属－希ガス系の性質を決めているかがわかりやすい。最近では、スピン－軌道相互作用の大きさが希ガス原子の接近により変化する様子や [14]、価電子の波動関数の節に起因する Rydberg 状態の原子間ポテンシャル曲線に生じるうねり [15] についての研究例がある。

実験の面では、He 以外の希ガス原子の M-Rg 系については、電子基底状態に数十 cm^{-1} 程度のポテンシャル井戸が存在することから、超音速ビーム法により電子基底状態の分子が得られることがわかった。これにより、電子基底状態の束縛状態から第一電子励起状態の束縛状態への遷移 (bound-bound 遷移) について、回転構造についても分離した高分解能分光が行われた。その結果、ポテンシャル曲線のある解析関数形で記述して最小二乗法でその関数のパラメータを定める方法等により、原子間ポテンシャルが精度よく求められている。アルカリ金属原子 (及び Ag) と希ガス原子が形成する van der Waals 分子の bound-bound 遷移の分光研究については、付録 B にまとめている。

しかし、アルカリ金属－ヘリウムでは電子基底状態の引力相互作用は非常に小さく、ポテンシャル井戸の深さは約 1 cm^{-1} で、解離エネルギー (井戸の深さから零点振動エネルギーを引いたもの) は約 10^{-2} cm^{-1} と計算されている [16]。そのためアルカリ金属－ヘリウム van der Waals 分子については電子基底状態からの bound-bound 遷移の観測は行われていない。ただし、Havey らによって、 $\sim 350 \text{ K}$ の気体ヘリウム中において $\text{Li}^*\text{He} (3d^2\Delta \leftarrow A^2\Pi)$ の電子励起状態間の bound-bound 遷移の吸収スペクトルの観測は行われている⁴⁾ [17, 18]。

excimer、exciplex からの発光スペクトルの観測については、本研究と特に関係のある研究として次の 2 つが挙げられる。一つ目は、藪崎らによる高密度 ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) キセノン気体中における、 $\text{K}^*\text{Xe}_n(5S) \rightarrow \text{KXe}_n(4S)$ ($n = 1, 2, \dots$) の発光スペクトルの観測である⁵⁾ [21]。このような複数の希ガス原子が結合した exciplex M^*Rg_n についての研究例は 2 原子分子 M^*Rg の研究に比べて非常に少

³⁾ラテン語で from the beginning の意

⁴⁾興味深いことに、 $A^2\Pi$ 状態のポテンシャル井戸の深さは Li^*Ne の 212 cm^{-1} に対し [19]、 Li^*He では 1020 cm^{-1} である。これは軽い希ガスになるほど分極率が小さくなり、引力相互作用は小さくなるという一般的な予想から外れている。これは Li の p_π 軌道の価電子に対し、Ne の p_π 軌道の電子が反発を起こすが、He ではそれがないためと考えられている [20]。

⁵⁾K 原子において $4^2S_{1/2} \leftrightarrow 5^2S_{1/2}$ の遷移は禁制遷移であるが、Xe 原子の結合により価電子の波動関数に歪みが生じ、遷移が可能になる。

ない。

二つ目は、Wright や Havey らの研究で、彼らはガラスセル全体を冷却してセル内の金属アンプルの部分だけ外部からの交流電場で熱することによって、130 K 程度まで温度を下げた状態で Na, Li に Ne や He が結合して作られる excimer からの発光を観測している。これにより、Gallagher らの場合と違い、アルカリ金属原子の D 線と excimer からの発光の区別がつく発光スペクトルを観測することができ、それを基に古典的な式 (1.1) を用いてポテンシャル曲線を見積もっている [22, 23]。しかし、このような熱的な金属蒸気を用いる方法では Rb^*He や Cs^*He の解離エネルギーと同程度の 130 K までの冷却が限界であると考えられる。また、彼らは He や Ne が 2 個以上結合した exciplex の発光スペクトルについては観測していない。

本研究では、レーザーアブレーション法 (1.1.2 節及び 3.2 節参照) を用いて熱的な蒸気を用いずにアルカリ金属原子気体を生成し、 $T \geq 1.2$ K という低温の気体ヘリウム中での実験を行った。4 章で示すように、数 K の低温環境では M^*He の発光スペクトルに振動構造が現れ、古典的な式 (1.1) での記述は不適当になる。その代わりに、発光スペクトルを各振動状態からの発光成分に decompose することが容易になるため、より精度の高いポテンシャル曲線の決定が可能になる。また、数十 K 以下の低温では He が 2 個以上結合した exciplex が生成されるようになる。これについては次の節で述べる。

1.1.2 低温ヘリウム中の原子分子の研究

液体ヘリウム中に不純物をドーピングし、その不純物をプローブとして液体ヘリウムの物性を調べる研究は 1950 年代から行われた [24]。液体ヘリウム中にドーピングされた He^+ や電子の易動度の研究から、 He^+ の静電力により He^+ の周囲にヘリウム原子が密集して He_n^+ クラスタとして振る舞う「氷球 (snowball)」や、電子とヘリウム原子との間のパウリ反発力により電子の周囲には半径約 20 Å の空洞ができる「電子バブル」の存在が認められるようになった。こうした研究を通じて、不純物粒子とフォノン・ロトン等の準粒子との相互作用や、不純物粒子の移動により生成する渦糸や渦環 (渦糸が環状に閉じたもの) の研究など、超流動ヘリウムのミクロな見地からの研究が進展したが、その一方でドーピングされた粒子自身の性質についても興味を持たれた。しかし、物質を自発的にはほとんど溶解しない液体ヘリウムに中性原子をドーピングすることは困難であり、1989 年にイオンと電子を液体ヘリウム中で再結合させる手法 [25] が開発されるまで、ドーピング可能な不純物は電荷のあるものか He^* 、 He_2^* などの限られたものしかなかった。

その後、1992 年にヘリウム液滴単離分光法が Scoles らによって開発され、ヘリウム液滴にドーピングされた中性分子の分光が行われた [26]。また、1993 年には液体ヘリウム中に多量の金属原子を容易に生成できる方法として、液体ヘリウム中のバルク金属にパルスレーザーを集光して照射するレーザーアブレーション法が当京都大学のグループによって開発された [27, 28]。これらの成果の後、液体・液滴ヘリウム中の原子分子の研究は急速に発展した。また、固体や気体の状態の低温ヘリウムも用いられるようになり、図 1.2 に示すような種々の研究が現在に至るまで精力的に行われている。

特に大きな成果としては、 ^4He クラスタ中の分子の回転が周囲のヘリウムに妨げられていないこと

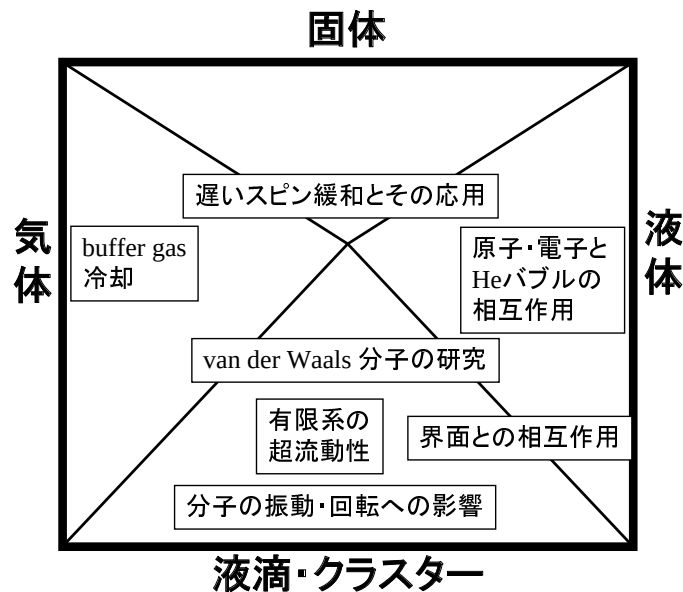


図 1.2: 近年行われた低温ヘリウム中の原子分子等を用いた研究。

が判明し、有限系であるヘリウムクラスターが超流動性を持つことが示されたことが挙げられる [29]。また、Doyle らによって、低温ヘリウム気体中にレーザーアブレーション法で生成した低温の原子・分子を磁気トラップに捕捉する buffer gas 冷却の技術が開発され、レーザー冷却が不可能な原子分子をも冷却・捕捉可能な方法として有望視されている [30, 31]。また、低温ヘリウム中のアルカリ金属原子の光ポンピングも行われ [32, 33]、中でも低温気体ヘリウム中ではスピン偏極の縦緩和時間が約 60 s であり、従来のいかなる緩衝気体中の環境に比べても群を抜いて長いことがわかった [34]。こうした低温ヘリウム中の偏極アルカリ金属原子は、低温ヘリウムの絶縁破壊電圧が高いことも加わって、高電場中でスピンの歳差運動の周波数を精密に測定する電子の永久電気双極子モーメントの測定実験への利用に有望視されている [35]。

そうした中で、液体ヘリウム中のアルカリ金属原子は、凝縮体ヘリウム中の原子という系の典型的サンプルとして特に精力的に研究が行われた。アルカリ金属原子の D 線について吸収・発光スペクトルが調べられ、吸収スペクトルの線幅は約 15 nm と大きく広がっており、ピーク位置も真空中の値から短波長側に約 15 nm シフトしていることがわかった [27]。一方、発光スペクトルについては D_2 線は観測されず、 D_1 線は線幅が約 2 nm、ピーク位置のシフトは真空中の値から短波長側に約 2 nm であった。このシフトは定性的には次のように理解できる。液体ヘリウム中のアルカリ金属原子には、周囲に半径約 6 Å の空洞ができる（原子バブル）。アルカリ金属原子が励起されると価電子の波動関数は広がるがヘリウム原子の配置はすぐには変化できないため、元の空洞では容積が小さいため斥力が生じ、その分真空中よりも大きい励起エネルギーが必要になる。一方、励起後は空洞が価電子の波動

関数に合った大きさに広がるので、発光の場合は励起の場合に比べより真空中に近い環境になり、シフトは小さくなる [36]。また、 D_2 線の吸収スペクトルには分裂が観測されており、これはバブルの四重極振動によって系の対称性が低下して $^2P_{3/2}$ 状態のサブレベルの縮退が解ける動的 Jahn-Teller 効果によるものであることが示された [37]。また、Na や Li については D 発光線は観測されず [27]、加圧した液体ヘリウム中では Rb の D_1 線の発光も消失することがわかった [38]。この原因として、励起アルカリ金属原子は周囲のヘリウム原子と結合して exciplex を形成し、その exciplex が赤外の領域で発光するか [38, 39]、励起状態と基底状態の準位交差により無輻射的に基底状態に緩和するか [40, 41] している可能性が指摘された。特に Dupont-Roc はアルカリ金属原子のスピン-軌道相互作用に着目し、He の接近により $^2P_{3/2}$ 状態に引き起こされるエネルギー分裂よりもスピン-軌道相互作用が強い Cs では2個までしか He 原子が結合しないが、弱い Na では5, 6個の He 原子がリング状に結合すると予想した [40]。その後、アルカリ金属様原子の中では、Ag について液体ヘリウム中の exciplex からの発光スペクトルが高見らによって観測され、Ag はスピン-軌道相互作用が強い方に分類されることが示された [42]。

液体ヘリウム中では He 原子が結合するプロセスは Debye 周波数の逆数程度の時間、即ち ~ 1 ps のオーダーで起こると考えられ、これはアルカリ金属原子の自然放出の寿命 (数十 ns) よりも十分短い。このため、exciplex からの発光スペクトルは最も緩和した状態 (これを $M^*\text{He}_{n_{\max}}$ と呼ぶ) からの発光成分しか観測されなかった。このため、液体ヘリウム中の exciplex の構造、つまり $n_{\max}$ の値を判定することは困難であった。このことは特にスピン-軌道相互作用が弱い場合である、 $n_{\max} > 2$ の場合に言える。 $n_{\max}$ の値を実験的に直接判定するためには、中間状態の ($n < n_{\max}$ の) exciplex の発光スペクトルを観測し、それを一つ一つ同定する必要があるからである。

中間状態の exciplex の研究例としては、次の2種類の例が挙げられる。一つはヘリウム液滴ビームを用いた方法である。ヘリウム液滴ビームに吸収されたアルカリ金属原子は He 原子との引力相互作用が非常に弱いことから、液滴内部に取り込まれずに液滴表面上に吸着した状況になる [44]。そのため、このアルカリ金属原子を励起すると液滴ヘリウムからの脱離が起こり、その過程で 1, 2 個の He 原子が結合した exciplex も生成される。この手法により、 K^*He_n ($n = 1, 2$)、 Na^*He_n ($n = 1, 2$) [44, 45]、 Rb^*He [46] の発光スペクトルが観測され、各 $M^*\text{He}$ excimer の発光スペクトルには振動構造が明瞭に現れていることがわかった。この振動構造の存在は振動緩和が十分に遅いことを示しており、excimer が液滴ヘリウムから脱離していることを示している。また、これらの exciplex の時間分解分光研究も行われ、液滴ヘリウム上の励起アルカリ金属原子が exciplex を形成する際にポテンシャル障壁があることがわかった [47]。さらに、この exciplex をもう1段励起してイオン化し、質量分析する研究も行われた。 K^*He_n がそのサンプルとして用いられ、結合 He 原子の数 n が増えるに従い、exciplex の population は急激に減少していることが示された [48]。このことから、この液滴ヘリウムビームを用いる手法では $n > 2$ の exciplex の発光の観測は困難であると考えられる。

もう1つの中間状態の exciplex の観測例として、高見らによって行われた ~ 10 K の気体ヘリウム中にレーザーアブレーション法で生成した Ag 原子の研究がある [49]。この研究では、低温ヘリウム気体中において D_2 線で励起した Ag の励起状態の寿命が非常に長いように見えることを報告している。

これは $\text{Ag}(^2P_{3/2})$ が He 原子と結合して Ag^*He を形成し、この Ag^*He が前期解離を起こして準安定状態の $\text{Ag}(^2D_{5/2})$ が生成されるためであることが示された (Ag ではアルカリ金属原子と異なり、 $^2D_{5/2}$ 状態は $^2P_{3/2}$ 状態よりも低いエネルギーを持つ)。この研究では Ag^*He の発光スペクトルを報告している。

本研究では、同じく低温ヘリウム気体 (温度 $T > 1.2$ K) を用いて、アルカリ金属 (Cs, Rb, K, Na, Li) と He 原子が構成する exciplex の研究を行った [50, 51, 52]。低温ヘリウム気体はヘリウム液滴ビームの実験に比べ、温度や圧力を調整できるという自由度があるため、exciplex の結合 He 原子の数 n に対する population 分布をある程度操作することができ、各 n に対するスペクトル成分を明瞭に観測することができるという利点がある。これは $n_{\max}$ の値が大きい exciplex の研究において、特に威力を発揮する。本研究では波数 $\nu > 6300 \text{ cm}^{-1}$ (波長 $1.6 \text{ }\mu\text{m}$ 以下) の範囲で、すべてのアルカリ金属-ヘリウム exciplex の発光スペクトルを観測した。特に、 Cs^*He_n ($n = 1, 2$)、 Rb^*He_n ($n = 2-6$)、 K^*He_n ($n = 3-6$)、 Na^*He_n ($n = 3, 4$)、 Li^*He_2 の発光の観測は本研究が初めてである。また、液体ヘリウム中のアルカリ金属原子 (Cs, Rb, K) の発光スペクトルとの比較を行い、 $n_{\max}$ の値を決定した。

さらに、こうした中間状態の exciplex からの発光を観測することにより、どの形成段階にポテンシャル障壁があるか等の exciplex の形成ダイナミクスを解明することができるようになった。Dupont-Roc の指摘により、スピン-軌道相互作用が exciplex の性質に大きな影響を及ぼすことが認識されるようになったが、中間状態の exciplex を通じてダイナミクスを明らかにすることで、スピン-軌道相互作用の影響をより詳細に調べることができた。また、スピン-軌道相互作用の強さの違う各アルカリ金属原子について調べることで、定量的な研究を行うことができた。

また、1.1.1 節で述べたように、excimer の明瞭な発光スペクトルの観測によって、アルカリ金属-ヘリウムの原子間ポテンシャルが精度よく評価できるようになった。また、これまでの理論研究はほとんどが M^*He excimer についてであったが、本研究のような M^*He_n exciplex の観測が行われるようになったことは、 $n \geq 2$ についての系の理論研究の契機になりうると考えられる。本研究では他の文献の理論原子間ポテンシャルや、基本的な第一原理量子化学計算の結果を用い、実験結果との比較を行った。

1.2 本研究の目的と本論文の構成

本研究の目的は以下のように要約できる。

- 振動構造が明瞭に現れた M^*He excimer の発光スペクトルを観測し、ポテンシャル曲線について議論する。
- 低温ヘリウム気体の利点を活かし、これまで観測されていないいくつかの M^*He_n exciplex の発光スペクトルを観測し、その同定を行う。
- $n_{\max}$ の値を同定し、液体ヘリウム中の exciplex の構造を明らかにする。

- 各アルカリ金属原子におけるスペクトルの違いやその温度依存性から exciplex 形成ダイナミクスを調べ、スピン-軌道相互作用の影響を明らかにする。

このような目的のために本研究では、クライオスタットを用いた低温での分光実験を行うとともに、Pascale の理論ポテンシャル曲線 [13] や分子軌道法第一原理計算で得られたポテンシャル曲線・曲面に、必要に応じてスピン-軌道相互作用を取りこんで、発光スペクトルの解析を行った。

本論文の構成は以下の通りである。この序章では本研究の位置づけを示し、第二章ではポテンシャル曲線や発光スペクトルの計算に必要な理論について述べる。第三章では低温ヘリウム中にアルカリ金属原子気体を生成し、発光スペクトルを観測するための実験装置の説明をする。第四章では各アルカリ金属原子ごとに分けて、観測された発光スペクトルを示し、その解析を行う。第五章では結論を述べる。また、付録 A では分子軌道法による第一原理計算について説明する。付録 B ではアルカリ金属様原子-希ガス van der Waals 分子の高分解能分光研究について参考文献をまとめた。

第2章 理論計算

本研究では実験で観測した発光スペクトルの同定等を行うため、この章で述べるような理論計算も行った。この章ではまずスピン-軌道相互作用を含まない場合の断熱ポテンシャル曲面の計算方法を示し、次にスピン-軌道相互作用を含める方法について述べる。その後、二原子分子における bound-free 遷移の発光スペクトルや準安定状態の前期解離レートの計算方法を示し、最後に多原子分子の発光スペクトルがどの波数あたりに現れるかを見積もる。なお、この章では一貫して ^4He を扱っている。 ^3He について考える場合は、ポテンシャル曲面については ^4He の場合と同じであるが、振動エネルギーは異なることに注意する必要がある。

2.1 断熱ポテンシャルの理論計算

この節ではスピン-軌道相互作用を無視した段階でのポテンシャルエネルギー計算について説明する。本研究では、アルカリ金属-ヘリウム exciplex のポテンシャルエネルギーの計算を2種類の方法で行った。まず、 Cs^*He_n の場合は電子数が多いので第一原理計算を行わずに、Cs-He 及び He-He の理論ペアポテンシャルを全ペアの組み合わせについて足し合わせたものをポテンシャルエネルギーと見なした。こうした近似は van der Waals クラスタや液体ヘリウム中の金属についての理論計算でよく用いられているもので、分極率の小さい He 原子については3体の効果（誘起双極子-誘起双極子-誘起双極子相互作用など）は十分小さいので妥当な近似である [53]。Cs-He のポテンシャルには Pascale の半経験的理論ポテンシャルを用いた [13]。この Pascale のポテンシャルはこれまでも低温ヘリウム中のアルカリ金属原子の研究によく用いられており、後で示すように分光実験によって精度良く調べられている Li^*He の $A\ ^2\Pi$ 状態について、ポテンシャル井戸の深さ等が実験値と非常に一致を示していることから本研究でも採用した。そのポテンシャル曲線を図 2.1 に示す。また、He-He のポテンシャルについては、励起状態の Cs-He のポテンシャルに比べ、はるかに高い精度でいくつか計算されており、本研究では解析的な Hartree-Fock-dispersion individual-damping 型で与えられている、文献 [54] の第一原理計算の結果を用いた。これを図 2.2 に示す。

足し合わせの方法は以下のように行った。まず電子基底状態については Cs-He の $X\ ^2\Sigma_{1/2}$ 状態のペアポテンシャル $V_{X\Sigma}(|\mathbf{r}_i|)$ と He-He の電子基底状態のペアポテンシャル $V_{\text{He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ を足し合わせたもの

$$\sum_i V_{X\Sigma}(|\mathbf{r}_i|) + \sum_{i < j} V_{\text{He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (2.1)$$

を用いた。ここで $\mathbf{r}_i$ は i 番目の He の位置で、Cs 原子は原点にあるとしている。

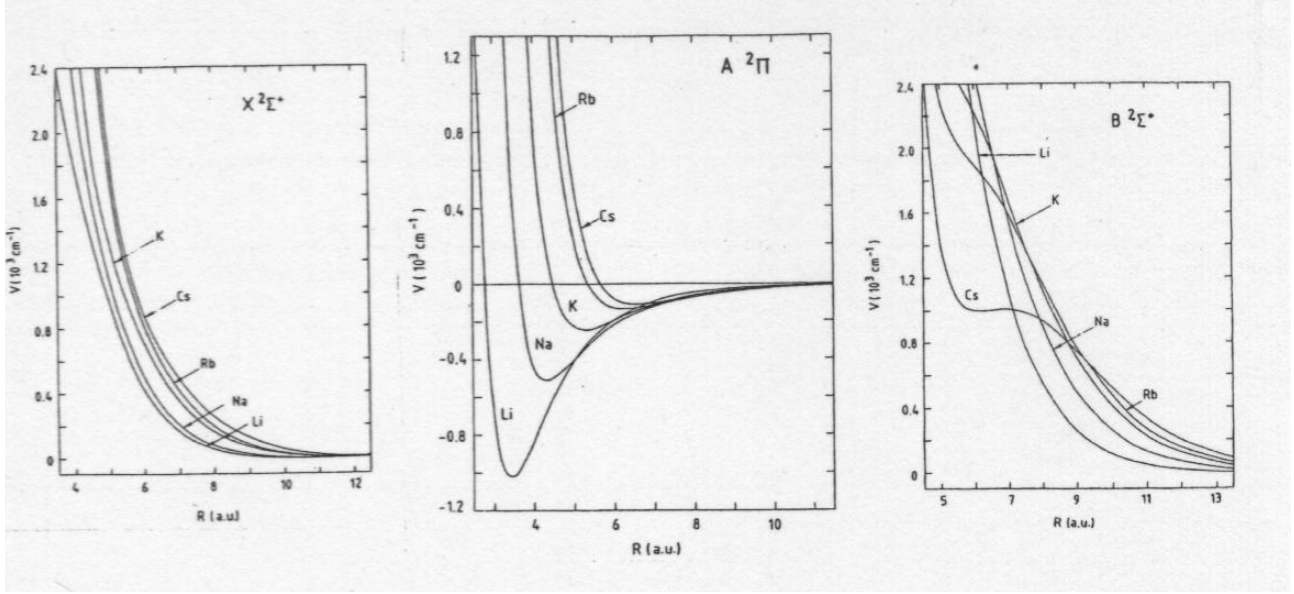


図 2.1: Pascale のアルカリ金属－ヘリウム理論ポテンシャル曲線。文献 [13] から引用。

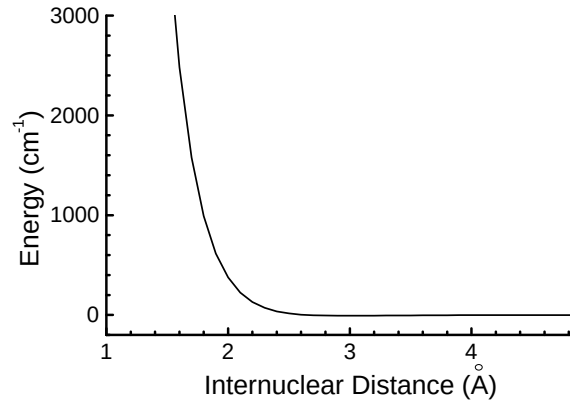


図 2.2: 文献 [54] の He-He 理論ポテンシャル曲線。

電子励起状態については、本研究ではアルカリ金属原子の第一 P 状態と He の基底状態の対に漸近する電子状態 ($A^2\Pi$ 、 $B^2\Sigma$ 状態) のみを考えた。 $A^2\Pi$ 状態のペアポテンシャルを $V_{A\Pi}(|\mathbf{r}_i|)$ 、 $B^2\Sigma$ 状態のペアポテンシャルを $V_{B\Sigma}(|\mathbf{r}_i|)$ とする。ある Cs-He のペアについて考えた場合、そのペアの軸方向を ξ_i 、それに直交する方向を ζ_i, η_i とすると、そのペアについてのポテンシャル $V_i(\mathbf{r}_i)$ は価電子が $p_{\xi_i}, p_{\zeta_i}, p_{\eta_i}$ 軌道である状態を基底として、

$$V_i(\mathbf{r}_i) = V_{A\Pi}(|\mathbf{r}_i|)|p_{\zeta_i}\rangle\langle p_{\zeta_i}| + V_{A\Pi}(|\mathbf{r}_i|)|p_{\eta_i}\rangle\langle p_{\eta_i}| + V_{B\Sigma}(|\mathbf{r}_i|)|p_{\xi_i}\rangle\langle p_{\xi_i}| \quad (2.2)$$

となる。これに回転を施すことで、共通な座標軸 x, y, z に対する p_x, p_y, p_z 軌道である状態 $|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$

の基底で表すことができる。これを、

$$\sum_i V_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} V_{\text{He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (2.3)$$

のように足し合わせて、その固有値を求めることでポテンシャル曲面が得られる。

また、Cs 以外のアルカリ金属原子の場合では分子軌道法による第一原理計算でポテンシャルエネルギーを求めた。分子軌道法についての説明は付録 A にまとめてある。分子軌道法のためのプログラムコードとして、本研究では Configuration Interaction (CI) 計算等が高速に行えるとされている MOLPRO を用いた [55]。

本研究では分子軌道法の中で、あまり精度は高くないが計算が高速で、振動エネルギーの計算も容易に行える spin-restricted Hartree-Fock 法 (RHF) を用いた。また、振動エネルギーを計算するのが容易な 2 原子分子の場合は、計算精度の高い multireference CI 法 (MRCI) [56] を適宜用いた。また基底関数系として Rb-He では Rb に 3-21G* [57]、He に 6-31G** [58] を使用した。K-He、Na-He、Li-He ではアルカリ金属、He とともに 6-311G** を使用した [59, 60]。この基底関数系の選択は必ずしも最適なものであるとは言えないが、Rb-He の場合では Rb*He の発光スペクトルを比較的よく再現できる基底関数系を、K, Na, Li の場合ではプログラムが期待通り走る範囲で極力大きな基底関数系を選択した。この方法で電子基底状態と、アルカリ金属原子の第一 P 状態と He の基底状態に漸近する電子励起状態についてポテンシャル曲面を計算した。そして、He が十分遠方にある極限で、電子励起状態と電子基底状態について得られたポテンシャルエネルギーの差が、実際のアルカリ金属原子の基底状態のエネルギーと第一 P 状態の微細構造に関する平均をとったエネルギー（つまり $^2P_{3/2}$ 状態と $^2P_{1/2}$ 状態のエネルギーの 1:2 の内分点）との差に一致するようにポテンシャル曲面を移動させた。

これらの方法を用いて、対称的な配置、つまりアルカリ金属原子を中心とした円周上に He 原子が等間隔に並んでいる配置について、ポテンシャルエネルギーを計算した。He 原子の数 n が 2 以下の場合 He が z 軸上に並んでいるとすると引力的な状態は $|p_x\rangle, |p_y\rangle$ の二つがあるが、 $n > 2$ の場合では He が xy 平面上に並んでいるとすると引力的な状態は $|p_z\rangle$ の 1 つしかない。このように He 原子は p 軌道の節面（価電子密度分布の小さい所）に結合する。これは価電子と He 原子との間に強く Pauli 反発力が働くことに起因する。以降、この He が並んでいる円周の半径を r とし、最もエネルギーが低い場合の半径を r_0 とする。また、この引力的な状態 ($\tilde{A}$ 状態) のエネルギーを r の関数として $V_A(r)$ とし、電子基底状態 ($\tilde{X}$ 状態) のエネルギーを $V_X(r)$ とする ($n = 1$ の場合は $V_A(r) = V_{A\Pi}(r)$, $V_X(r) = V_{X\Sigma}(r)$ となる)。なお、多原子分子の電子状態の表示は、波動関数の対称性が属する既約表現の表示と区別するために、 $X, A, B, \dots$ にチルダをつける例が多く、本論文でもこの表現を採用した。

次の節で示すように、スピナー軌道相互作用が強い Cs, Rb ではさらにスピナー軌道相互作用を取り入れるが、スピナー軌道相互作用の弱い K, Na, Li についてはこの節で得られたポテンシャルを用いて議論する。K, Na, Li について RHF 計算で得られた、各 n に対してのポテンシャル曲線 $V_A(r), V_X(r)$ を図 2.3 に示す。

実験的には Li*He のみ $A \ ^2\Pi$ 状態のポテンシャル曲線が分光研究で精度よく調べられており、その井戸の深さは $1020(20) \text{ cm}^{-1}$ 、平衡核間距離 r_0 は $1.78 \text{ \AA}$ であることがわかっている [18]。この結果は

Pascale のポテンシャルと非常によく一致を示している（深さ 1025 cm^{-1} , $r_0 = 1.82\text{ Å}$ ）。一方、MRCI（深さ 677.8 cm^{-1} , $r_0 = 1.87\text{ Å}$ ）、RHF（深さ 477.3 cm^{-1} , $r_0 = 1.91\text{ Å}$ ）の順に、ポテンシャル井戸は浅く算出され、実験とのずれは大きくなる。本研究では電子励起状態における振動エネルギーの計算も行う必要があるため精度の悪い RHF 計算を用いたが、この RHF 計算の結果は実際のポテンシャルエネルギーから数百 cm^{-1} 程度ずれている可能性がある、ということを念頭に置いておく必要がある。

また、図 2.3 からわかるように、 Na^*He_5 、 Na^*He_6 、 Li^*He_3 では $V_A(r)$ と $V_X(r)$ が解離限界よりも低いエネルギーで交差しているのがわかる。この準位交差により、これらの exciplex は前期解離により無輻射的に緩和する可能性がある。この点については 2.4 節で再び触れる。

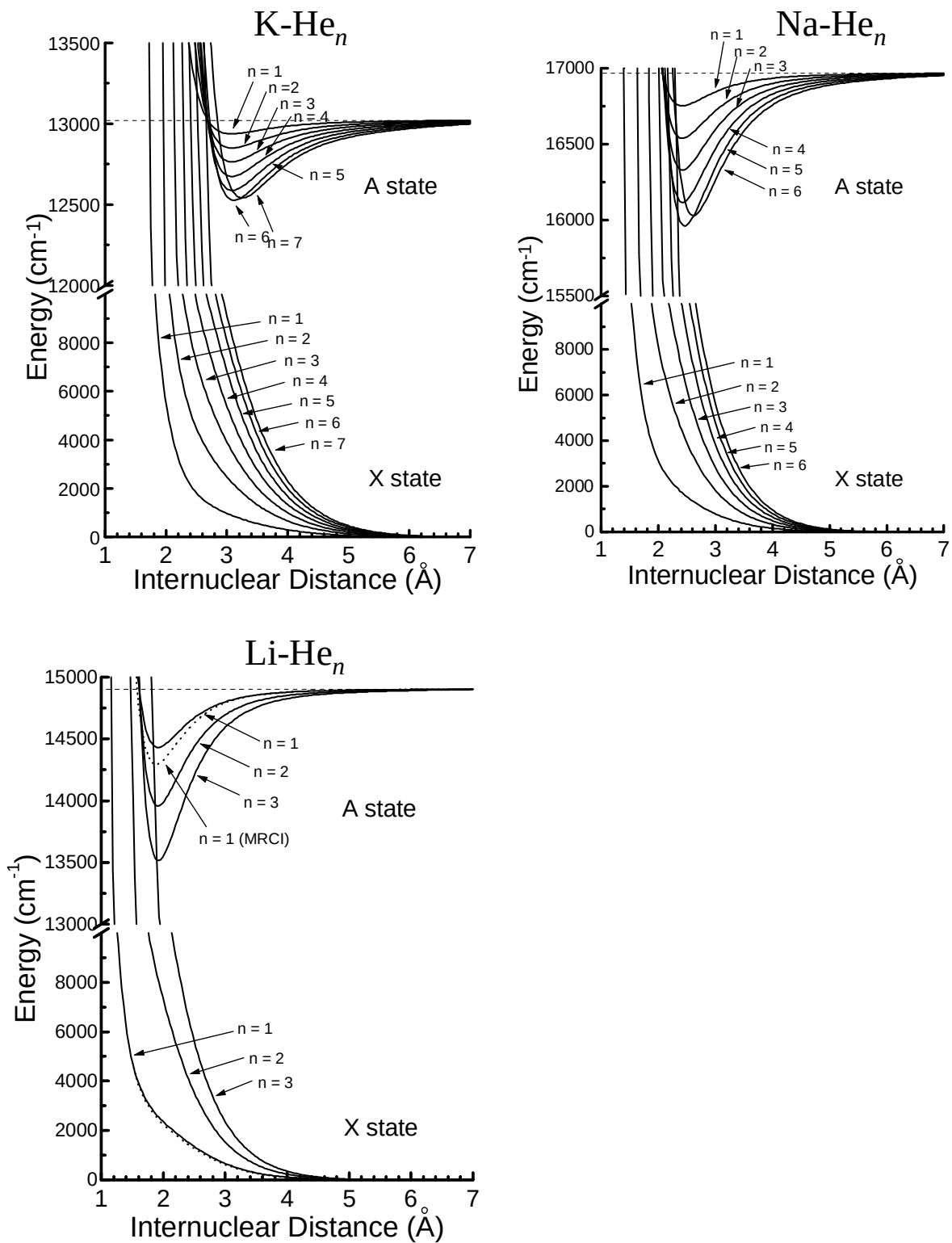


図 2.3: RHF 計算による対称配置における K-He_n , Na-He_n , Li-He_n の断熱ポテンシャル曲線 (実線)。Li-He については MRCI 計算の結果 (点線) も載せてある。鎖線は解離限界を示す。

2.2 スピン-軌道相互作用の取り入れとポテンシャル障壁の発生

前節で得られた断熱ポテンシャル曲線にはスピン-軌道相互作用が取り入れられておらず、スピン-軌道相互作用の強い Cs や Rb にとっては定性的にすら正しくないポテンシャルである。この節ではスピン-軌道相互作用の取り入れ方について説明する。

まずは 2P 状態にあるアルカリ金属原子単体の場合を考える。量子化軸を z 軸とし、核スピンは無視する。軌道角運動量 $\mathbf{L}$ の z 軸成分 L_z は $0, \pm 1$ 、電子スピン $\mathbf{S}$ の z 軸成分 S_z は $\pm 1/2$ であるので、この 2P 状態はスピン-軌道相互作用がない場合 6 重に縮退している。スピン-軌道相互作用は $\mathcal{H}_{so} = \kappa \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と書け、定数 κ はアルカリ金属原子の微細構造分裂の大きさ Δ_{so} を用いて $\kappa = 2\Delta_{so}/3\hbar^2$ と表すことができる ($\hbar = h/2\pi$)。

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+) \quad (2.4)$$

から、このスピン-軌道相互作用を $[|L_z, S_z\rangle = |1, 1/2\rangle, |1, -1/2\rangle, |0, 1/2\rangle, |0, -1/2\rangle, |-1, 1/2\rangle, |-1, -1/2\rangle]$ 基底で行列表示すると、

$$\mathcal{H}_{so} = \kappa \hbar^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{2}/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

となる。 $L_z + S_z > 0$ と $L_z + S_z < 0$ では混じり合う項がなく、対称的なので、以下では左上の 3×3 行列のみ考察する。行列 (2.5) を対角化して得られるエネルギー固有状態は、

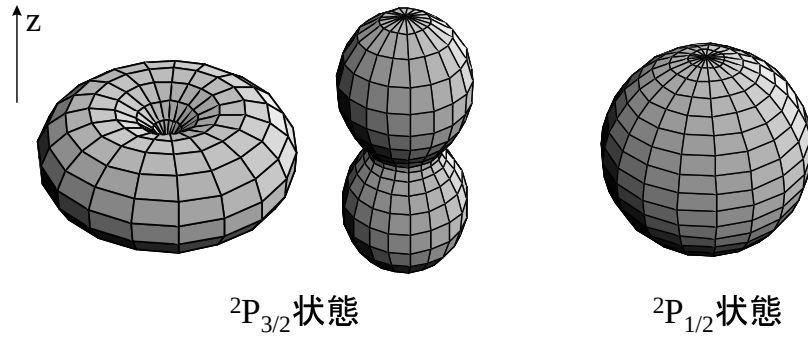
$$|1, 1/2\rangle$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(|1, -1/2\rangle + \sqrt{2}|0, 1/2\rangle) \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(-\sqrt{2}|1, -1/2\rangle + |0, 1/2\rangle)$$

の 3 つであり、上 2 つが固有エネルギー $\hbar^2 \kappa/2$ 、下 1 つが $-\hbar^2 \kappa$ であり、それぞれ $^2P_{3/2}$ 状態と $^2P_{1/2}$ 状態である。これらの波動関数の角度部分はそれぞれ、

$$\begin{aligned} & -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \exp(i\phi) \sin \theta \chi_+ \\ & \sqrt{\frac{1}{8\pi}} (2 \cos \theta \chi_+ - \exp(i\phi) \sin \theta \chi_-) \\ & \sqrt{\frac{1}{4\pi}} (\cos \theta \chi_+ + \exp(i\phi) \sin \theta \chi_-) \end{aligned} \quad (2.7)$$

図 2.4: P 状態のアルカリ金属原子の価電子密度の角度分布。

である。ここで θ は量子化軸からの角度、 ϕ は量子化軸に直交する平面内での角度、 $\chi_{\pm}$ はスピンの波動関数である。電子の確率密度の角度分布はそれぞれ、 $\frac{3}{2}\sin^2\theta$ 、 $\frac{1+3\cos^2\theta}{2}$ 、1 であり、以降それぞれリング形、ダンベル形、球形と呼び、図 2.4 にその形状を示す。

次に、二原子分子について考える。相互作用ハミルトニアン $\mathcal{H}$ において、原子間相互作用の項 V が加わり、

$$\mathcal{H} = V + \kappa \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.8)$$

となる。分子軸を z 軸とし、式 (2.8) を $[|L_z, S_z\rangle = |1, 1/2\rangle, |1, -1/2\rangle, |0, 1/2\rangle]$ 基底で行列表示すると、

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} V_{A\Pi}(r) & 0 & 0 \\ 0 & V_{A\Pi}(r) & 0 \\ 0 & 0 & V_{B\Sigma}(r) \end{pmatrix} + \kappa \hbar^2 \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{2}/2 \\ 0 & \sqrt{2}/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

と書ける [61, 62]。

ここで、スピナー軌道相互作用の大きさ κ は原子間距離 r に依存しないと仮定した。この仮定はアルカリ金属-ヘリウムの van der Waals 分子においてよい近似であると考えられる。式 (2.9) によれば、 κ が r に依存しないとすると、Hund's case (a) ($\mathbf{L}$ と分子軸の結合 ($V_{B\Sigma}(r) - V_{A\Pi}(r)$) $\gg$ スピナー軌道相互作用 $\gg$ 回転のエネルギー) の極限では分子の微細構造分裂が Δ_{so} の $2/3$ の大きさになることがわかる。これまでに行われたアルカリ金属様原子と希ガスの van der Waals 分子における、 $A \ ^2\Pi$ 状態のスピナー軌道相互作用についてのいくつかの研究では、重い希ガスになるほどそれが結合した時に κ は大きくなることが示された。例えば、Ag については $\Delta_{so} = 920.7 \text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、 Ag^*Rg の $A \ ^2\Pi_{3/2}$ 状態と $A \ ^2\Pi_{1/2}$ 状態の振動基底準位間のエネルギー差は、Xe で 921 cm^{-1} 、Kr で 890 cm^{-1} 、Ar で 611 cm^{-1} であり [63]、Na については $\Delta_{so} = 17.20 \text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、Xe で $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ 、Kr で $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ 、Ar で $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ であることがわかっている [64]。また、理論計算も行われ、Li については $\Delta_{so} = 0.34 \text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、Ar で $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ 、Ne で $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ であり、こうした κ の大きさの変化は主に希ガスの p_{π} 占有軌道と Li の価電子の p_{π} 軌道の重なりに起因するこ

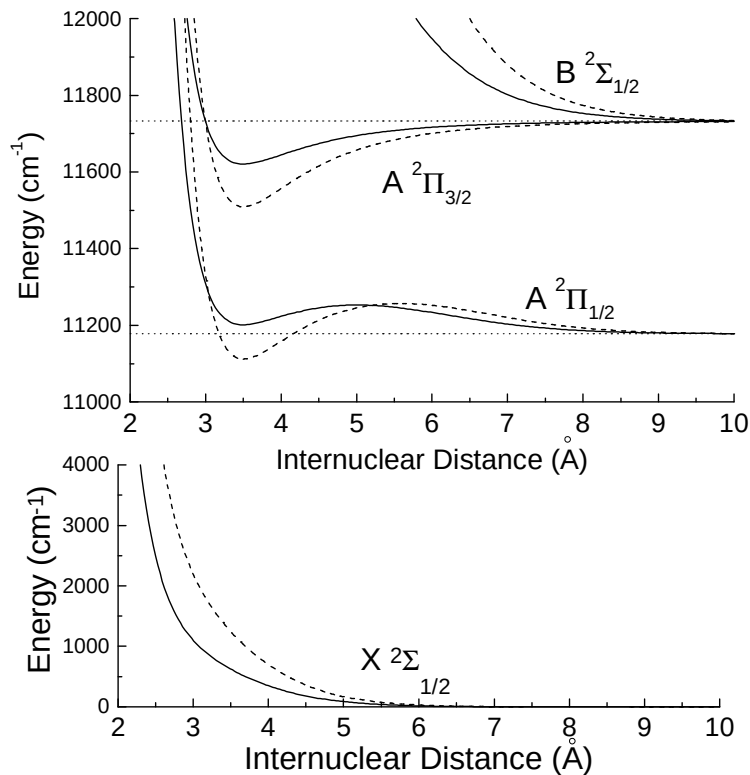


図 2.5: スピン-軌道相互作用を含んだ Cs-He_n ($n = 1$ が実線、2 が鎖線) の断熱ポテンシャル曲線。 $n = 2$ については対称配置を考えている。点線は各状態の解離限界を示す。

とが示された [14]。実験データの軽い希ガスへの外挿や、He には p_π 占有軌道がないことから、アルカリ金属-ヘリウム系ではスピン-軌道相互作用の強度の変化は非常に小さいと考えられる。

行列 (2.9) を各原子核間距離 r において対角化すれば、スピン-軌道相互作用を含んだ断熱ポテンシャル曲線が得られる。 $n = 2$ で変角運動を考えない場合も同様に計算できる。図 2.5 に式 (2.9) から得られた Cs-He_n ($n = 1, 2$) のポテンシャル曲線を示す。電子励起状態については r が小さい領域では Hund's case (a) が当てはまり、それに従って状態の名前を付けている。スピン-軌道相互作用をとりいれたことにより、 $A^2\Pi_{3/2}$ 状態のポテンシャル曲線は $V_{A\Pi}(r)$ をそのまま $\kappa\hbar^2/2$ だけ移動させただけであるが、 $A^2\Pi_{1/2}$ 状態と $B^2\Sigma_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線は変形し、 $A^2\Pi_{1/2}$ 状態にはポテンシャル障壁が生じる。

スピン-軌道相互作用の影響を価電子の密度分布の変化から考察する。アルカリ金属原子と He 原子の対を考える場合、量子化軸 z は分子軸方向になる。 $A^2\Pi_{3/2}$ 状態は図 2.4 のリング形の価電子密度分布に対応し、He が接近しても（第一 P 状態以外の状態の混入を無視すると）密度分布はリング形のままである。一方、 $B^2\Sigma_{1/2}$ 状態と $A^2\Pi_{1/2}$ 状態については、He の接近により式 (2.9) の対角項が大きくなるにつれてスピン-軌道相互作用が decouple して、それぞれ $|0, 1/2\rangle$ 状態と $|1, -1/2\rangle$ 状態（より窪んだダンベル形と、リング形）に近づく。

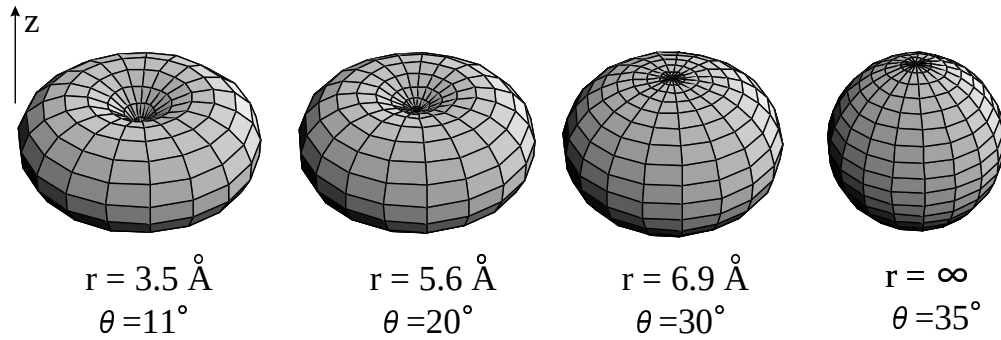


図 2.6: Cs^*He ($A\ ^2\Pi_{1/2}$) の各核間距離 r での価電子の密度分布の様子。各状態を $\cos\theta|1, -1/2\rangle + \sin\theta|0, 1/2\rangle$ とした時の θ の値も示してある。

$A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態についてももう少し詳しく見てみる。 Cs-He の $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態につながるポテンシャル曲線は、 $5.0\ \text{\AA}$ の所に解離限界から測って $75.2\ \text{cm}^{-1}$ のポテンシャル障壁を持つ。 Cs^*He ($A\ ^2\Pi_{1/2}$) の様々な核間距離 r での価電子の密度分布の様子を図 2.6 に示す。 r が大きい所では密度分布は球形に近く、基底状態の Cs のように He に対し反発的である。しかし、平衡核間距離 $r_0 = 3.5\ \text{\AA}$ ではほぼリング形になり、密度分布の窪みを作ってやや安定になる。この変化の途中においてポテンシャル障壁が生じているのである。このスピン-軌道相互作用に起因するポテンシャル障壁のため、 $\text{Cs}^*\text{He}(A\ ^2\Pi_{1/2})$ の振動状態が解離限界以上のエネルギーを持ち、トンネル効果を通じて解離できる準安定状態になる。アルカリ金属原子が軽くなるに従いスピン-軌道相互作用は弱くなり、ポテンシャル障壁は低くなる。これにより、 Cs 以外の $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態では安定な振動状態を持つ。また、 $\text{Cs}^*\text{He}(A\ ^2\Pi_{1/2})$ の価電子密度分布が $r \approx r_0$ でほぼリング形になったのに伴い、2 個目の He が 1 個目の He の反対側の密度分布の窪みに入る $\text{Cs}^*\text{He}(A\ ^2\Pi_{1/2}) + \text{He} \rightarrow \text{Cs}^*\text{He}_2(\tilde{A}\ ^2\Pi_{1/2})$ のプロセスには、ポテンシャル障壁は生じないと考えられる。

次に、 M^*He_n ($n > 2$) 等の非直線分子の場合を考えよう。この場合は軌道角運動量の x, y, z 軸方向の射影成分 L_i ($i = x, y, z$) が 0 の固有状態、つまり p_x, p_y, p_z 軌道の状態 $|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ を基底にとる。ここで、 x, y, z 軸を適切に選べば、状態 $|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ はスピン-軌道相互作用を含まない段階におけるエネルギー固有状態になる¹。そのエネルギー固有値を E_x, E_y, E_z とすると、スピン-軌道相互作用を取り入れた場合の相互作用ハミルトニアン (2.8) は $[|p_i, S_z\rangle = |p_x, 1/2\rangle, |p_y, 1/2\rangle, |p_z, -1/2\rangle]$ を基底として、

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_x & -i\Delta_{so}/3 & \Delta_{so}/3 \\ i\Delta_{so}/3 & E_y & -i\Delta_{so}/3 \\ \Delta_{so}/3 & i\Delta_{so}/3 & E_z \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

¹この対角化は、式 (2.3) のような実対称行列のハミルトニアンは、ある実直交行列で対角化でき、実直交行列は座標系の回転ないし座標反転を行うものに過ぎないことから保証される。

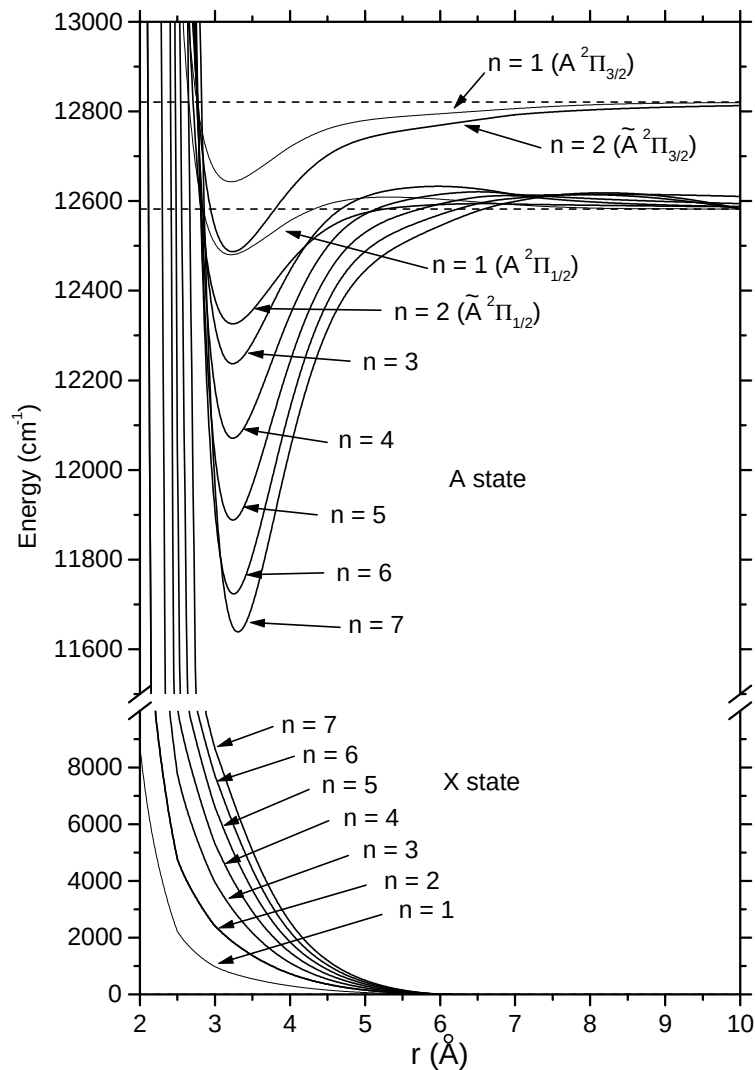


図 2.7: スピン-軌道相互作用を含んだ、対称配置における Rb-He_n の断熱ポテンシャル曲線。n = 1 については MRCI 計算を、n ≥ 2 については RHF 計算を行った。

となる。これを対角化することで、各原子配置での断熱ポテンシャル曲面が得られる。例として、対称配置 (Rb を中心とした円周上に He を等間隔に配置) における Rb-He_n (n = 1–6) のポテンシャル曲線を図 2.7 に示す。なお、n ≤ 2 では $^2\Pi_{3/2}$ 状態と $^2\Pi_{1/2}$ 状態の 2 つが束縛状態を持つが、M*He_n (n > 2) では束縛状態を持つのは $M(^2P_{1/2}) + n\text{He}$ に漸近する電子状態のみである。

すでに示したようにスピン-軌道相互作用は、M*He の $A^2\Pi_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線にエネルギー障壁を生じさせる。しかし、それだけでなく、 $M^*\text{He}_2(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}) + \text{He} \rightarrow M^*\text{He}_3$ のプロセスにおけるポテンシャル曲面においても、同じようにポテンシャル障壁を生じる。これはリング形の価電子密度分布には He が計 2 個結合できるが、3 個目の He が結合できる密度分布の窪みがリング形の分布にはないことに対応する。

$M^*He_2(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}) + He \rightarrow M^*He_3$ の結合プロセスにおけるポテンシャル障壁を見積もるために、Cs, Rb, K の場合について以下のようにポテンシャル曲面を考える。簡単のため、 M^*He_2 の各原子を直線状に配置して固定し、これに対し3個目の He を様々な位置に置いた場合のポテンシャル曲面を式 (2.10) から計算した。得られた3つの、M の 2P 状態に関連するポテンシャル曲面のうち、最もエネルギーの低い曲面 ($M^*He_2(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}) + He$ に漸近する曲面) を図 2.8 に示す。ここで、アルカリ金属原子 M は座標原点 $(x, y) = (0, 0)$ に、2 個のヘリウム原子は $(0, \pm r_0)$ (r_0 は Cs では $3.50 \text{ \AA}$ 、Rb では $3.24 \text{ \AA}$ 、K では $3.08 \text{ \AA}$) に配置した。ポテンシャルの極小点は”×”で、鞍点は”+”で示している。エネルギーの原点は3個目の He の解離限界にとっている。ポテンシャルの極小点は、位置については y 軸から見た角度 θ と原点からの距離 r で表すと、Cs の場合 $(r, \theta) = (3.5 \text{ \AA}, 46^\circ)$ で 10.7 cm^{-1} 、Rb の場合は $(3.24 \text{ \AA}, 65^\circ)$ で -93.9 cm^{-1} 、K の場合は $(3.1 \text{ \AA}, 90^\circ)$ で -69 cm^{-1} であった。

鞍点のエネルギーはスピン-軌道相互作用が強いほど高く、Cs では 33.1 cm^{-1} 、Rb では 20.5 cm^{-1} 、K では 5.8 cm^{-1} であった。こうしたポテンシャル障壁は、その高さに比べて熱エネルギーが小さい温度では He の結合を妨げると考えられる。また、Cs の場合、極小点付近のポテンシャルを3次元調和ポテンシャルと見なして3個目の He の零点振動エネルギーを計算すると、3個目の He に対しての振動準位が存在しないことがわかった。このことから Dupont-Roc の予測と同じく [40]、 Cs^*He_3 は形成されないことが予想される。

ここまでは M^*He_2 を直線状分子として考察してきたが、現実には M^*He_2 は直線形から変形することが可能である。そこで M^*He_2 が零点振動程度変形している場合を考える。このポテンシャル曲面の議論において最も影響が大きい振動モードは変角振動モードであるので、例として零点振動による振動分だけ変角した Rb^*He_2 を考える。変角振動の零点振動における古典的転回点は $\angle He-Rb-He = 169^\circ$ であり、この角度で曲がった Rb^*He_2 について、図 2.8 と同様にポテンシャル曲面を計算した。その結果を図 2.9 に示す。この場合、鞍点の高さは -3.4 cm^{-1} になり、解離限界より低くなる結果となったが、He の入り口となり得る解離限界よりポテンシャルエネルギーの小さい領域の立体角は小さく、 Rb^*He_3 の形成過程においてスピン-軌道相互作用が低温で形成レートを下げる役割をすることが考えられる。Cs についても同様に変角した Cs^*He_2 について計算を行った結果、古典的転回点は $\angle He-Cs-He = 167^\circ$ 、鞍点の高さは 7.6 cm^{-1} となった。Cs ではこの場合でも3個目の He についての振動準位は存在せず、 Cs^*He_3 は形成されないと考えられる。

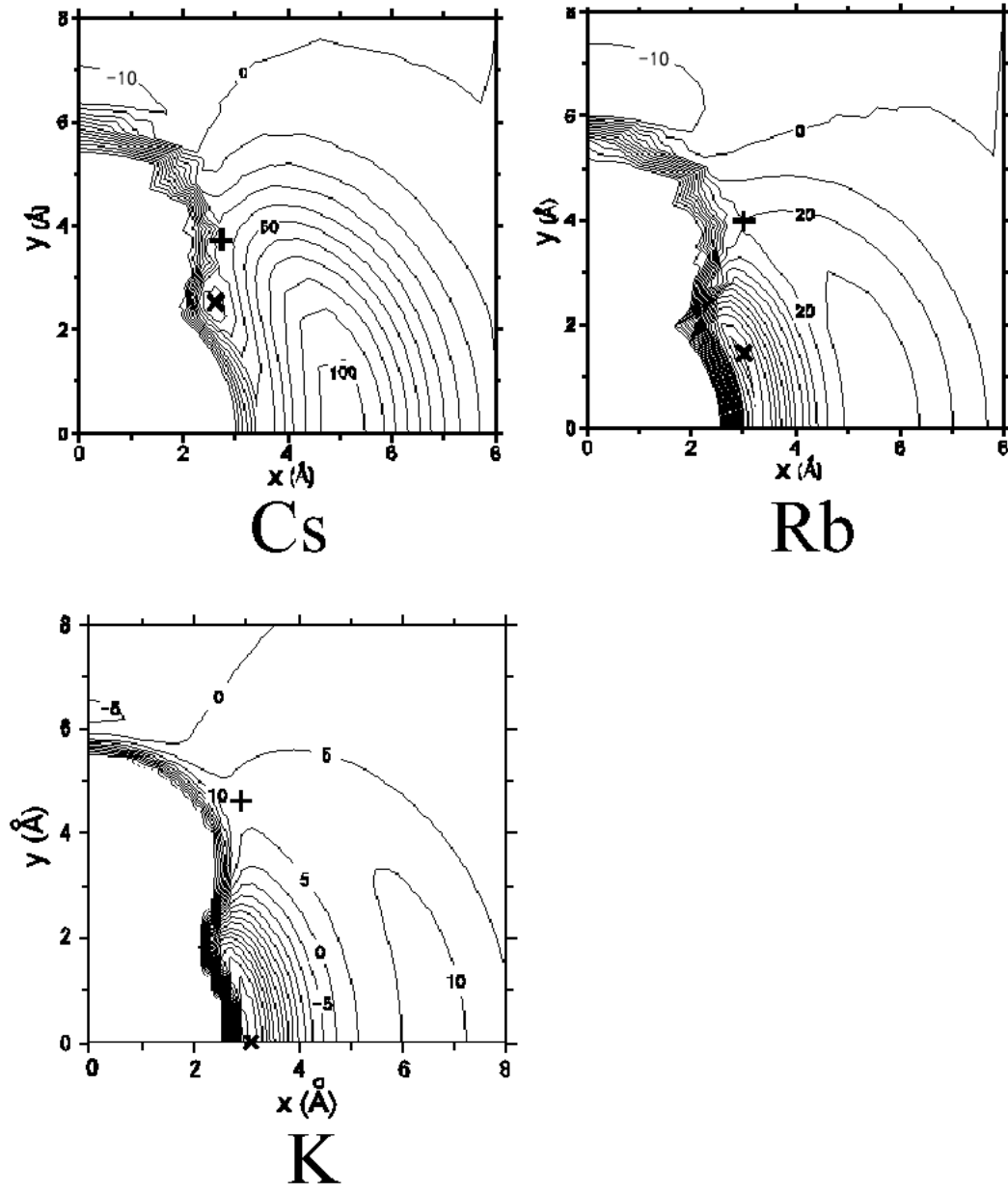


図 2.8: $M^*\text{He}_2(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}, r=r_0)$ の対称配置に固定) + He の断熱ポテンシャル曲面。

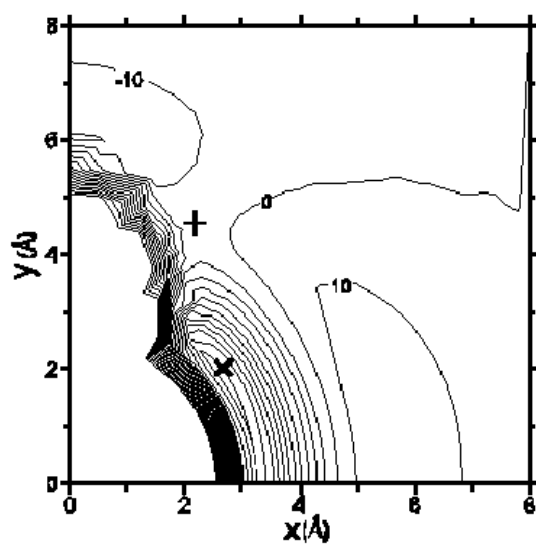


図 2.9: $\text{Rb}^*\text{He}_2(\tilde{A}^2\Pi_{1/2})$ 、He は $(-3.24\sin 11^\circ, \pm 3.24\cos 11^\circ)$ に固定) + He の断熱ポテンシャル曲面。

2.3 M*He excimer におけるスペクトルとポテンシャル透過率の計算

M*He のような 2 原子分子については構成原子の相対運動は 1 次元の Schrödinger 方程式で記述できるので、運動の様子や吸収・発光スペクトルの計算は容易に行うことができる。

まず、電子励起状態 $|e\rangle$ と電子基底状態 $|g\rangle$ の間の bound-free 遷移の吸収・発光スペクトルを求める方法について説明する。それぞれの断熱ポテンシャル曲線を $V_e(r), V_g(r)$ とし、 $|e\rangle$ 状態に対しては振動束縛状態を考え、 $|g\rangle$ 状態に対しては連続状態を考える。ここでは例として Cs*He($A^2\Pi_{3/2}$) の発光スペクトルを考えることにし、 $|e\rangle$ は $A^2\Pi_{3/2}$ 状態、 $|g\rangle$ は $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態とする。まず、束縛状態である $A^2\Pi_{3/2}$ 状態の振動波動関数 $\psi_v(r)$ を求める (v は振動量子数)。 $\psi_v(r)$ は 1 次元の Schrödinger 方程式

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V_e(r)\right\}\psi_v(r) = E_v\psi_v(r) \quad (2.11)$$

を解けば得られる。ここで μ は換算質量、 E_v は固有エネルギーである。方程式 (2.11) を数値的に解くのであるが、それは以下の手順で行った。

1. E_v を求めるため、ある試行エネルギー E を考える。十分小さい r 、つまり $V_e(r) \gg E$ となる所から計算を始める。始める点を r_0 とし、十分小さい mesh 幅 d をとり、 $r_k = r_0 + kd$ ($k = 1, 2, \dots$) とする。 r_0 付近では WKB 近似を用いることができるので、境界条件として、

$$\begin{aligned} \psi(r_0) &= \frac{1}{\{V_e(r_0) - E\}^{1/4}} \\ \psi(r_1) &= \frac{1}{\{V_e(r_1) - E\}^{1/4}} \exp\left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2\mu\{V_e(r') - E\}} dr'\right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

が得られる (規格化はまだしていない)。

2. $\psi(r_k)$ ($k > 1$) については $E_v = E$ とした式 (2.11) の差分方程式 (隣接 mesh 間の漸化式) を解く。
3. E の値を変化させて手順 1, 2 を行い、 $r \rightarrow \infty$ で $\psi(r) \rightarrow 0$ に漸近する場合は固有値 E_v ・固有関数 $\psi_v(r)$ となる。現実的には E を単調に変えていったとき、十分大きい r において $\psi(r)$ が符号を変える時の E を探せばよい。

あとは、得られた $\psi_v(r)$ を規格化すればよい。Cs*He について計算した $\psi_v(r)$ と E_v を図 2.10 に示す。 $A^2\Pi_{3/2}$ 状態には 5 個の束縛状態があり、 $A^2\Pi_{1/2}$ 状態には 1 個準安定状態があるだけであった。表 2.1 に Cs*He の各振動状態のエネルギーを示す。

また、回転励起状態についてエネルギー準位や振動波動関数を求めたい場合は、ポテンシャル $V_e(r)$ に遠心力項 $\hbar^2 K / 2\mu r^2$ を加えればよい。スピン-回転相互作用を無視した場合、分子軸方向を z 軸とすると、 K は

$$K = (J_x - L_x - S_x)^2 + (J_y - L_y - S_y)^2 \quad (2.13)$$

表 2.1: Cs*He の各振動状態のエネルギー。解離限界をエネルギー原点にとっている。正の値は準安定状態を示す。

振動準位	エネルギー (cm ⁻¹)
A ² Π _{1/2} v=0	48.35
A ² Π _{3/2} v=0	-84.89
v=1	-45.09
v=2	-19.79
v=3	-5.90
v=4	-0.51

となる [65]。ここで、 $\mathbf{J}$ は (核スピンを除く) 全角運動量である。Hund's case (a) が成り立つ ²Π_Ω 状態では式 (2.13) は

$$K = J(J+1) - \Omega^2 + \frac{3}{2} \quad (2.14)$$

となる [66]。ここで、 Ω は $\mathbf{J}$ の z 軸成分であり、 $J \geq \Omega$ である。また、Hund's case (b) ($\mathbf{L}$ と分子軸の結合 $\gg$ 回転のエネルギー $\gg$ スピン-軌道相互作用) が成り立つ ²Σ 状態では

$$K = N(N+1) \quad (2.15)$$

となる。ここで N は回転量子数で、 $N = 0$ から始まる。こうした遠心力項の影響は回転があまり励起されてない場合は小さく、例えば Cs*He(A ²Π_{3/2}) の $J = 3/2$ 状態と $J = 5/2$ 状態のエネルギー差は 1.6 cm⁻¹ しかない。このため本研究ではこの遠心力項を全て無視して考える。

次に、斥力ポテンシャル側の波動関数を求める。その固有状態はエネルギーに対し連続的なので、 $\psi(r; \epsilon)$ (ϵ は解離限界から測ったエネルギー) と表すことにする。 $\psi(r; \epsilon)$ を求めるには上述の手順 1, 2 を行えばよく、得られた $\psi(r; \epsilon)$ は規格化因子を除けば $r \rightarrow \infty$ で $\sin(\frac{\sqrt{2\mu\epsilon}}{\hbar}r + \delta)$ (δ は位相因子) に漸近する。ここで、規格化の方法に注意しなければならない。なぜならこの場合束縛状態での規格化条件 $\int |\psi(r)|^2 dr = 1$ は適用できないからである。この場合にはエネルギーの δ 関数によって規格化を行う。つまり、

$$\int_0^\infty \psi^*(r; \epsilon_1) \psi(r; \epsilon_2) dr = \delta(\epsilon_1 - \epsilon_2) \quad (2.16)$$

となるように規格化する。これを満たす $\psi(r; \epsilon)$ は $r \rightarrow \infty$ で $\sqrt{\frac{2}{\pi\hbar v}} \sin(\frac{\sqrt{2\mu\epsilon}}{\hbar}r + \delta)$ (v は無限遠における粒子の速度) に漸近する。これによりある領域 $[r, r+dr]$ に粒子を見出す確率 $|\psi|^2 dr$ は v^{-1} に比例するようになり、古典的運動において線分 dr を粒子が通過する時間は v^{-1} に比例することに対応する [67]。

電子励起状態 $|e\rangle$ の電子・振動波動関数を $\psi'_e(\{\mathbf{x}_i\}; r) \psi'_v(r)$ 、電子基底状態 $|g\rangle$ の波動関数を $\psi''_e(\{\mathbf{x}_i\}; r) \psi''(r; \epsilon)$ とする ($\{\mathbf{x}_i\}$ は全電子の位置)。全電子の電気双極子モーメント演算子を $\mathbf{M} = \sum_i e \mathbf{x}_i$ とすると、遷

²これにより、 $\Lambda \neq 0$ の状態では回転基底状態であっても遠心力項は残ることに注意。なお、文献によっては式 (2.14) の因子 3/2 を電子状態のエネルギー $V_e(r)$ の方に繰り込んでいる。

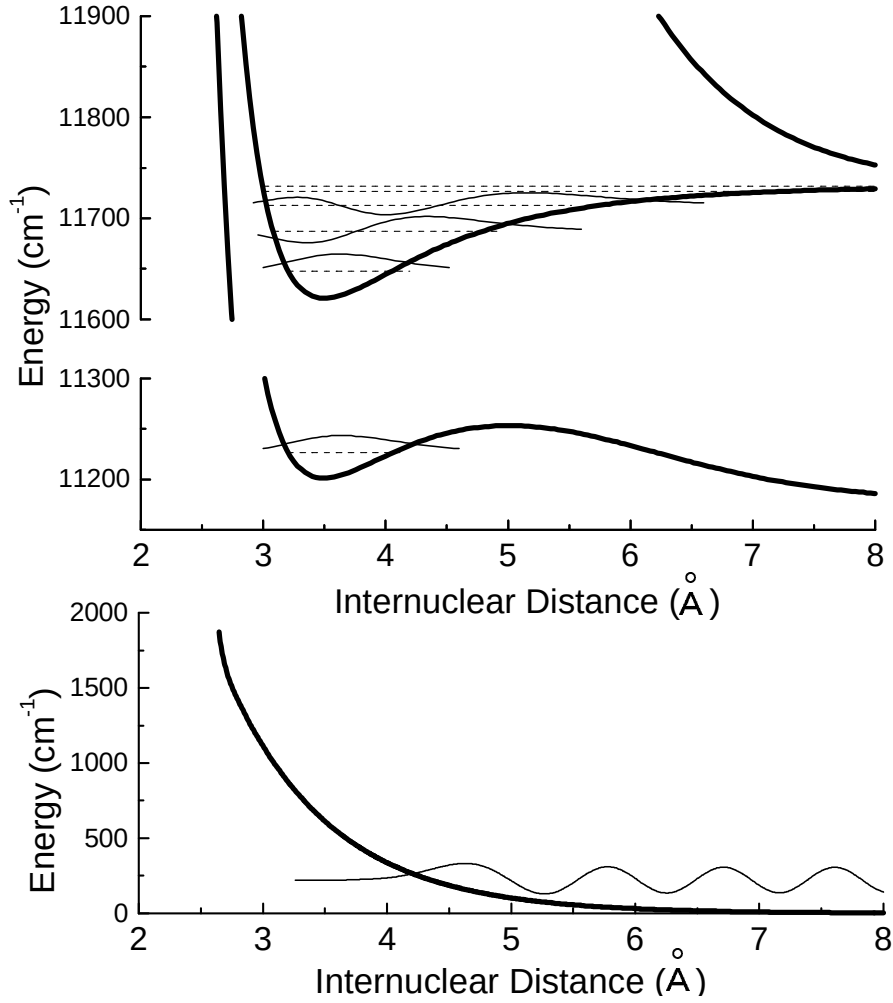


図 2.10: Cs-He のポテンシャル曲線（太線）とその振動準位（鎖線）、及び振動波動関数（細線）。
 $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態についても波動関数の一例を示してある。

移行列要素 $R_{v,\epsilon}$ は

$$\begin{aligned}
 R_{v,\epsilon} &= \int \psi'_v(r) \psi''(r; \epsilon) \left\{ \int \psi_e^*(\{\mathbf{x}_i\}; r) \mathbf{M} \psi_e(\{\mathbf{x}_i\}; r) d\tau_e \right\} dr \\
 &\equiv \int R_e(r) \psi'_v(r) \psi''(r; \epsilon) dr
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

となる（ $d\tau_e$ は電子座標空間についての積分を表す）。ここで、Franck-Condon 近似の前提となる、 $\frac{dR_e}{dr}$ が十分小さく $R_e(r)$ が平均値 $\bar{R}$ と置き換えてよい場合には、

$$R_{v,\epsilon} = \bar{R} \int \psi'_v(r) \psi''(r; \epsilon) dr \tag{2.18}$$

となる。M*He excimer について言えば、文献 [13] や我々の MRCI 計算によると、電子遷移モーメント $R_e(r)$ は $V_{\text{AH}}(r) < V_{\text{AH}}(\infty)$ の範囲で 3% 程度しか変化しないと見積もられている。そこで、特にこ

とわらない限り、本研究では平均値 $\bar{R}$ を用いる式 (2.18) を用いる。この遷移行列要素 $R_{v,\epsilon}$ を用いて、Einstein の A 係数 $A_v(\nu)$ は、

$$A_v(\nu) = \frac{2}{3\epsilon_0 h} \left(\frac{2\pi\nu}{c} \right)^3 |R_{v,\epsilon}|^2 \quad (2.19)$$

となる (ν は放出光の波長、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光速)。これが単位波数当たりの光子数を表す発光スペクトルになる。ここまでは発光スペクトルを例に話を進めてきたが、逆に束縛状態が電子基底状態で、連続状態が電子励起状態の場合は、Einstein の B 係数

$$B_v(\nu) = \frac{2\pi^2}{3h^2\epsilon_0} |R_{v,\epsilon}|^2 \quad (2.20)$$

が吸収スペクトルになる。

$\psi_v(r), E_v$ を求めるプログラムコードとしては LEVEL 7.4 が、また、bound-free の遷移について A 係数、B 係数を計算するプログラムコードとしては BCONT 2.0 が、Le Roy らにより開発されている [68, 69]。(ただし、これらのプログラムでは $\psi_v(r), E_v$ を求める手順 3 が上述の説明と若干異なり、十分小さい r と十分大きい r の双方から手順 1, 2 を行い、合流した点での $\psi_v(r)$ の不連続の様子から次の試行値 E を求めて E を E_v に収束させていく方法 (Numerov-Cooley 法) を用いている。) 本研究ではこれらのプログラムや、自作のプログラムを用いてエネルギー準位の計算や発光スペクトルの計算等を行った。

次に、Cs*He の $A \ ^2\Pi_{1/2}$ 状態の準安定振動状態について考察する。図 2.10 からわかるように、この状態は 5 Å 付近にあるポテンシャル障壁を透過して、解離することが考えられる (前期解離)。そこで、図 2.10 のポテンシャル曲線を用いて、準安定状態の寿命を以下のようにして求めた。

準安定状態の寿命は、共鳴散乱 (入射粒子が準安定準位に近いエネルギーを持っている場合に、共鳴的に散乱断面積が大きくなること) のエネルギー幅を求めることで計算できる。入射粒子のエネルギー E に対する散乱による位相のずれ $\delta(E)$ ($0 \leq \delta(E) < \pi$) を考えると、 $\delta(E)$ は $E = E_v$ で $\pi/2$ を急速に横切るように変化し、エネルギー幅 γ ($= \hbar / \text{寿命}$) は、

$$\gamma = 2 \left\{ \frac{d\delta(E)}{dE} \right\}^{-1} \Big|_{E=E_v} \quad (2.21)$$

から求められる。

前述の LEVEL 7.4 では、文献 [70] の計算式を用いて準安定状態の寿命を計算することができる。エネルギー障壁を持つポテンシャル曲線 $V(r)$ に対し、式 (2.21) は

$$\gamma = \frac{2w}{\frac{d}{dE} \left\{ \alpha - \frac{1}{2}\varphi \right\}} \Big|_{E=E_v} \quad (2.22)$$

と表される。ここで、

$$\varepsilon(E) = -\frac{1}{\pi} \int_{r_2}^{r_3} \frac{\sqrt{2\mu\{V(r') - E\}}}{\hbar} dr'$$

$$\alpha(E) = \int_{r_1}^{r_2} \frac{\sqrt{2\mu\{E - V(r')\}}}{\hbar} dr'$$

$$\varphi(\varepsilon) = \varepsilon + \arg \Gamma\left(\frac{1}{2} + i\varepsilon\right) - \varepsilon \ln |\varepsilon| \approx \frac{1}{24\varepsilon} + \frac{7}{2880\varepsilon^3} + \frac{31}{40320\varepsilon^5}$$

$$w(\varepsilon) = \frac{\sqrt{1 + \exp(2\pi\varepsilon)} - 1}{\sqrt{1 + \exp(2\pi\varepsilon)} + 1} \quad (2.23)$$

であり、 r_1, r_2, r_3 ($r_1 < r_2 < r_3$) は古典的転回点 ($r_1 < r < r_2$ で $V(r) < E_v$ 、 $r_2 < r < r_3$ で $V(r) > E_v$) である。LEVEL 7.4 を用いて、Cs*He の $A^2\Pi_{1/2}$ 状態について計算した結果、前期解離レートの理論値は $\gamma/\hbar = 3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であった。4.1 節でこの値と実験から見積もられた値を比較する。なお、 E_v がポテンシャル障壁の高さより十分小さい場合、 $\varepsilon \ll -1$ となるので、

$$\omega = \frac{\pi}{\mu \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr'}{\sqrt{2\mu\{E_v - V(r')\}}}$$

$$\gamma = \frac{\hbar\omega}{2\pi} \exp(2\pi\varepsilon) \quad (2.24)$$

となり、前期解離レート $\gamma/\hbar$ は、ポテンシャル井戸内の古典的振動周波数 $\times$ WKB 近似における入射波が1回でポテンシャル障壁を透過する確率、で与えられる式になる。

2.4 M^*He_n exciplex における発光スペクトルの見積り

前節では M^*He excimer の発光スペクトルの計算方法などを説明したが、この節では複数の He が結合した exciplex について考察する。 n 個の He が結合した exciplex では、非直線分子 ($n \geq 3$) の場合 $3n - 3$ 個、直線分子 ($n \leq 2$) の場合 $3n - 2$ 個の振動の自由度があり、それだけの次元のポテンシャル曲面の計算や Schrödinger 方程式の解の計算は容易ではない。そのため、 $n > 1$ の exciplex の発光スペクトルがどの辺りに現れるかを見積もるために、以下のような方法をとった。また、一貫して同じ方法を用いたい時には $n = 1$ の場合も以下の方法に従った。

まず、各 M^*He_n exciplex について、ポテンシャル曲面から零点振動エネルギーを計算する。アルカリ金属—ヘリウム exciplex のような結合エネルギーが小さく軽い原子を含んでいる分子では零点振動エネルギーは無視できない。そのため、まず分子振動を $n \geq 3$ の exciplex については $3n - 3$ 個、 $n = 1, 2$ の exciplex については $3n - 2$ 個の振動モードに分離し、各モードを平衡点付近でのポテンシャルの曲率を用いて調和振動子として扱い、その各調和振動の零点エネルギーの総和をとることで全零点振動エネルギー ϵ_v を計算した。この零点振動エネルギーは MOLPRO による RHF 計算では容易に得られる [71]。 K^*He_n 、 Na^*He_n 、 Li^*He_n ではこの RHF 計算で得られた値を用いるが、スピン—軌道相互作用が強い Cs^*He_n 、 Rb^*He_n では、以下のようにして ϵ_v を計算した。

- $n = 1$ については 2.3 節で述べたように式 (2.11) に基づいて厳密に振動エネルギーを計算した。
- Rb の $n > 1$ については、対称振動モードについてはスピン—軌道相互作用を含んだポテンシャル曲線 (図 2.7) を用い、式 (2.11) の換算質量を He 原子の n 倍として厳密に振動エネルギーを計算した。残りの振動自由度の分の零点振動エネルギーはスピン—軌道相互作用を含んでいない RHF 計算の結果を用いた。
- Cs^*He_2 については式 (2.3) で得られたポテンシャル曲面に対し、式 (2.10) を用いてスピン—軌道相互作用を取り入れた後、各振動モードについて厳密に振動エネルギーを計算した。

次に、発光スペクトルがどの波数領域に現れるかについて考察する。式 (2.18) で見たように、発光スペクトルの強度は電子励起状態と電子基底状態の振動波動関数の重なり積分に比例するので、どのような状況で重なり積分が最大になるかを考える。簡単のため、He 原子がアルカリ金属原子を中心とした半径 r の円周上に等間隔に並んだ対称配置を考える。まず、電子励起状態の振動基底状態の振動波動関数について考えると、これはポテンシャルエネルギーが最低となる $r = r_0$ のあたりで最大振幅を持つと期待できる。次に、電子基底状態について考えると、こちらの振動波動関数は古典的転回点あたりで最大振幅を持つと期待できる。実際、2 原子分子の場合、式 (2.18) において連続状態の振動波動関数 $\psi''(r; \epsilon)$ の代わりに古典的転回点に置かれた δ 関数を用いる近似が、bound-free 遷移のスペクトル計算において良い近似となることが知られている [72]。このため、重なり積分が最大になるのは $r = r_0$ に電子基底状態の古典的転回点がかかる場合と考えられる。ここで、 $\tilde{A}$ 状態と $\tilde{X}$ 状態の対称配置におけるポテンシャル曲線 $V_A(r)$ 、 $V_X(r)$ について、 $V_X(r)$ の解離限界をエネルギー原点にとった時の $V_A(r_0)$ の値を ϵ_A とし、 $V_X(r_0)$ の値を ϵ_X とする。これらを用いると、電子励起状態の振動基

底状態のエネルギーは $\epsilon_A + \epsilon_v$ となり、振動基底状態の exciplex からの発光スペクトルの強度はエネルギーが $\epsilon_P = \epsilon_A + \epsilon_v - \epsilon_X$ のあたりで最大になると見積もられる。後に示すが、本研究で扱うヘリウムガス密度が比較的高い ($\sim 9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 実験条件では、2 K 付近でも M^*He の振動緩和レートは輻射による緩和のレート（つまり電子励起状態の寿命の逆数）と同程度以上であり、 M^*He の約 7 割が振動基底状態から発光している（4.1、4.2、4.5 節参照）。また、それ以上の温度でも、衝突回数が $\sqrt{T}$ (T は温度) に比例して増える分振動緩和は速くなると考えられる。そのため、 M^*He_n について発光スペクトルのピーク位置の波数の見積もりに、振動基底状態からの発光を考えるのは妥当であると考えられる。

各 exciplex の $\epsilon_A, \epsilon_X, \epsilon_v, r_0$ は図 2.11 のようになる。各 exciplex の ϵ_P の数値は 4 章で表として示すが、一般的な特徴として、 n が増していくにつれ、 r_0 がほぼ変わらない間は ϵ_P はほぼ同じ間隔で減少していく。これは He が 1 個結合することによるエネルギー変化がほぼ一定とみなせることを示している。この ϵ_P の値、即ちスペクトルのピーク位置が等間隔になるという点が、4 章で示す発光スペクトルの同定の根拠の 1 つとなる。

2.1 節で述べた通り、Na や Li では He がある個数結合すると電子励起状態と電子基底状態との間で準位交差が起こる。準位交差が $\tilde{A}$ 状態の解離限界より下で起こる exciplex については、ポテンシャル曲線が交差する点の半径 r_c とエネルギー ϵ_c も図 2.11 に示してある。これにより準位交差は Na^*He_5 や Na^*He_6 では振動基底準位のエネルギーあたりで起こっているが、 Li^*He_3 では振動基底準位よりかなり低いエネルギーで交差が起こっていることがわかる。本研究で行った RHF 計算では誤差が数百 cm^{-1} 程度ありうることに注意しよう。Dupont-Roc の指摘 [40] により、Na では準位交差による無輻射緩和が起こる可能性は前から認識されていたが、これを見ると、それよりも Li^*He_3 の方が無輻射緩和を起こす可能性は高いと考えられる。

図 2.11 から、振動基底状態で最もエネルギーが低い exciplex は Rb では $n = 6$ 、K では $n = 4$ 、Na では $n = 4$ 、Li では $n = 2$ となるため、低温かつ衝突による緩和が速い液体ヘリウム中ではこれらの exciplex のみが観測されると期待される。しかし、4 章で示すように、液体ヘリウム中で exciplex からの発光が観測された Rb と K については、Rb ではこの予測と一致したが、K では一致しなかった。K での不一致は RHF 計算の計算精度があまり高くないことから来していると考えられる。このため、Na や Li についても Na^*He_4 や Li^*He_2 が実際には最低エネルギーの exciplex でない可能性がある。

低温では exciplex は最低エネルギーを持つ構造をとろうとするが、温度が上昇するにつれて M^*He_n の各 n に対する population 分布がどのようになるか考える。一般に回転緩和や並進運動緩和は振動緩和より十分速いため [73]、振動緩和と He 原子の結合レートが輻射緩和より十分速ければ、系は電子励起状態の中で熱平衡状態になると考えられる。本研究の実験条件では 4 章で示す通り、振動緩和や結合レートは輻射緩和に比べて同程度かそれ以上の速さである程度なので（結合レートについては 4.2 節参照）、熱平衡状態からは多少ずれていると考えられるが、それでも熱平衡状態を仮定した場合どのような分布が期待できるかを基準に考察することができる。

熱平衡状態では、 M^*He_n と M^*He_{n-1} の population N_n, N_{n-1} の比は、

$$\frac{N_n}{N_{n-1}} = N_{He} \left(\frac{2\pi m_n \hbar^2}{m_{n-1} m_{He} k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z_n(T)}{Z_{n-1}(T)} \exp\left(\frac{E_{n-1}^0 - E_n^0}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

となる。ここで、 N_{He} は He の密度、 m_i ($i = n, n-1, He$) はそれぞれ M^*He_n 、 M^*He_{n-1} 、He の質量、 k_B はボルツマン定数、 E_n^0 は M^*He_n の振動回転基底状態のエネルギー、 $Z_n(T)$ は E_n^0 をエネルギー原点とした M^*He_n の内部自由度についての分配関数である。本実験状況では exciplex は励起アルカリ金属原子から始まって徐々に成長していくので、結局（左辺） $\leq$ （右辺）が成り立つと考えられる。

例として、K の場合の RHF 計算の結果を用いて、 $n = 3, 4, 5$ の間の熱平衡状態での population 分布がどうなるかを考察する。この場合では $n = 4$ が最低エネルギーの exciplex になる。 $Z_n(T)$ の計算においては、各振動モードの振動準位は RHF 計算で得られた調和振動子近似での振動エネルギー間隔で等間隔に存在するとし、回転の角運動量 N とその分子固定軸成分 k （直線分子（ $n = 1, 2$ ）では $k = 0$ 、非直線分子（ $n \geq 3$ ）では He が並んでいる円周に垂直な軸を分子固定軸として $|k| \leq N$ ）と空間固定軸成分 M （ $|M| \leq N$ ）について、回転状態 $|N, k, M\rangle$ は

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} N(N+1) && \text{for } n = 1 \\ & \frac{\hbar^2}{2nm_{He}r_0^2} N(N+1) && \text{for } n = 2 \\ & \frac{\hbar^2}{2\sum_{i=1}^n m_{He}(r_0 \sin \frac{2\pi i}{n})^2} \{N(N+1) - k^2\} + \frac{\hbar^2}{2nm_{He}r_0^2} k^2 && \text{for } n \geq 3 \end{aligned} \quad (2.26)$$

のエネルギーを持つとして、全モードの振動エネルギーと回転エネルギーの総和が解離限界エネルギーを越えない範囲まで準位があると考えた。このようにして得られた分配関数を分子の対称数（分子内の原子の配置を変えない回転操作の数）である $2n$ （ $n \geq 3$ ）、 n （ $n = 1, 2$ ）で割り、 $n = 1, 2$ については $^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2}$ 状態の 2 状態あるので 2 倍にしたものを $Z_n(T)$ とした。また、原子に対する分配関数は $Z_0 = 2$ とした。

式 (2.25) を $n = 1-5$ について計算し、 $N_n / \sum_{i=0}^5 N_i$ （ $n = 3-5$ ）の温度依存性を図 2.12 に示す。これから N_5 はどの温度でも非常に小さく、温度が上昇するにつれて N_4/N_3 は減少することがわかる。こうした熱平衡状態をもとにした考察から、次の 2 点がわかる。1 つ目は、どの温度領域でも最低エネルギーの exciplex より大きい exciplex は（2 層目に He を追い出す等してもっとエネルギーの低い構造にならない限り）ほとんど生成されない。これは低い温度ではエネルギーの低い exciplex が多くなり、高い温度では相対並進運動の自由度（式 (2.25) の $N_{He} \left(\frac{2\pi m_n \hbar^2}{m_{n-1} m_{He} k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$ の部分）が効いて小さい exciplex が多くなるからである。2 つ目は、各温度で主要な exciplex は温度が高くなるほど小さいものになるが、その population 移行の様子は温度だけでなくヘリウムガスの密度 N_{He} にも依存する。これは、反応 $AB \leftrightarrow A + B$ の平衡状態が $[AB] = K(T) [A][B]$ （ $K(T)$ は平衡定数）と書けることに対応する。

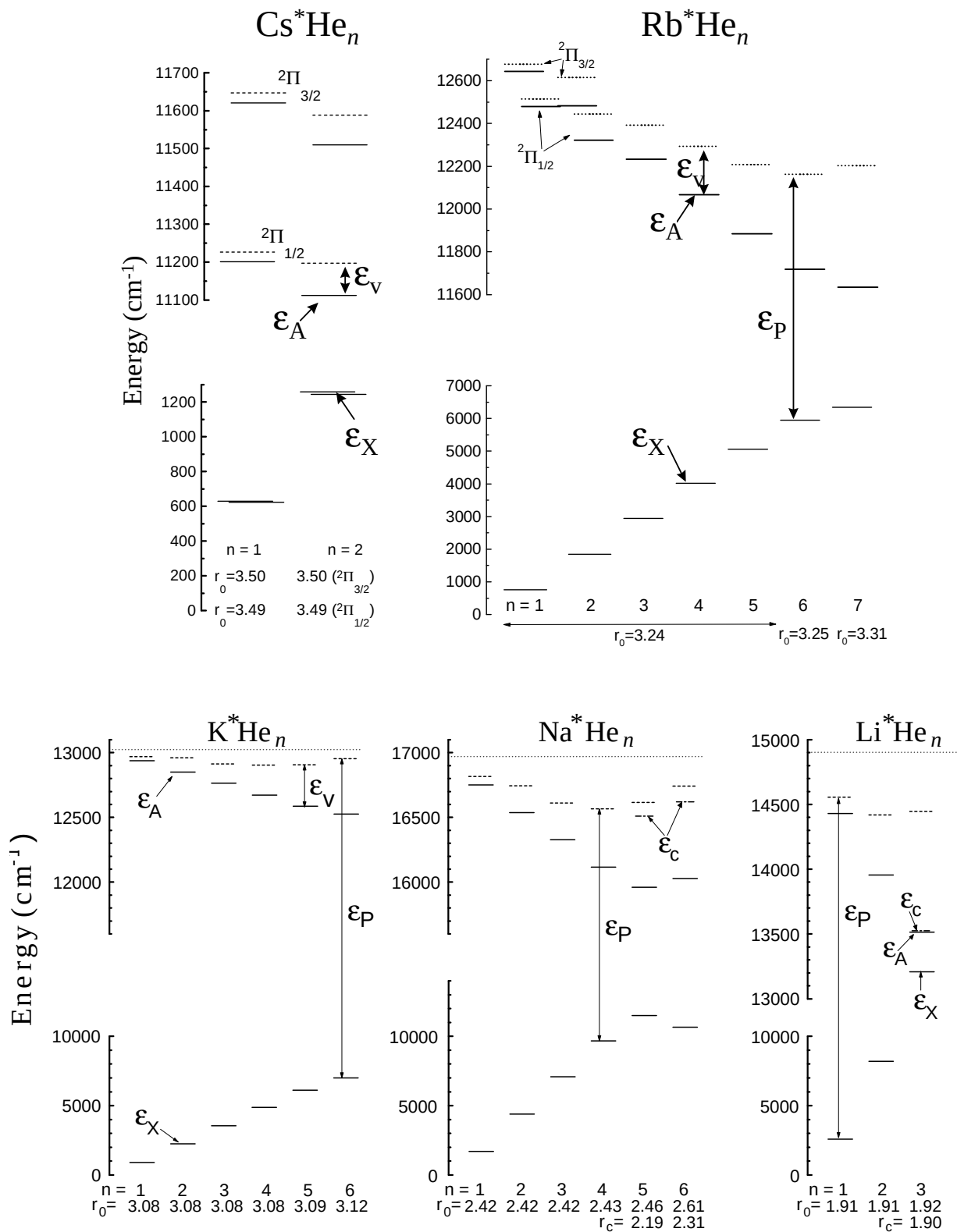


図 2.11: それぞれの exciplex の、対称配置における電子励起状態のポテンシャルの最小値 ϵ_A とその場合の M-He 間の距離 r_0 (単位Å) と、 $r = r_0$ での電子基底状態のポテンシャル ϵ_X と、全零点振動エネルギー ϵ_v の値。Å 状態の解離限界より低いエネルギーで準位交差する exciplex に対しては、その交差した点のエネルギー ϵ_c と M-He 間の距離 r_c (Å) も示している。

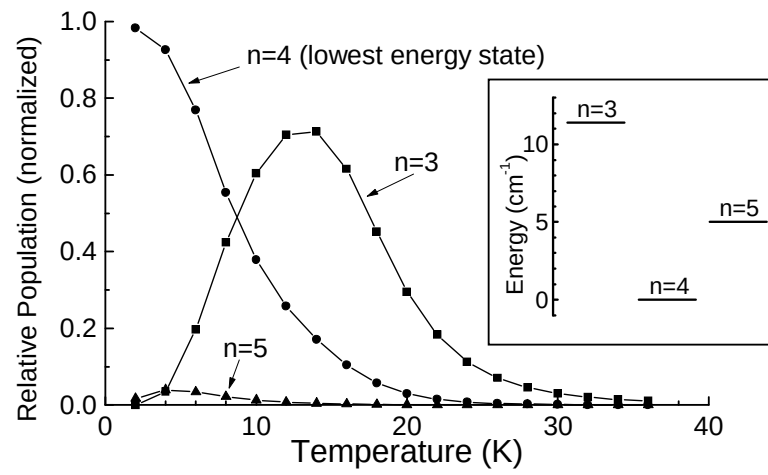


図 2.12: 熱平衡を仮定した場合の、 K^*He_n ($n = 3-5$) の exciplex の population N_n の温度依存性。本理論計算では $n = 4$ が最低エネルギーの exciplex である。inset に $n = 3, 4, 5$ の振動回転基底状態のエネルギーも示す。ヘリウム気体の密度は $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。

第3章 実験装置

本実験では低温ヘリウム気体 ($T > 1.2$ K) または液体ヘリウム中において、レーザーアブレーション法によりアルカリ金属原子を生成し、そのアルカリ金属原子を D 線に同調したレーザーにより励起し、その蛍光を分光器を通して検出することで、アルカリ金属-ヘリウム exciplex からの発光スペクトルを観測した。この章では、まず気体ヘリウム中での exciplex の発光の観測に使用したガラスセルの作成方法を説明し、exciplex の生成法と発光スペクトルの観測方法を述べる。その後で液体ヘリウム中での exciplex の発光スペクトルの観測方法を説明する。

3.1 サンプルセルの作成方法

ヘリウム気体中の exciplex の発光の観測において、本実験では封じ切りセルを用いた。封じ切りセルは真空にしたガラス容器（セル）の中にアルカリ金属少量とヘリウムガスを充填し、その後その導入口を融着してセルを封じ切ったものである。封じ切りセルには同じ条件の下で繰り返し実験ができるという利点がある。作成方法は以下の通りである。レーザーの通る面に光学研磨を施した円筒形や直方体形の Pyrex ガラス製のセルを、ガラス真空配管に接続する（図 3.1 (a) 参照）。Li 以外のアルカリ金属（Cs, Rb, K, Na）の場合、アルカリ金属のアンプル（小さいガラス容器にいたもの）を液体窒素で冷却した後開封し、ガラス配管中に入れた後、すぐその配管の入り口を融着してロータリーポンプ及び油拡散ポンプで $\sim 10^{-6}$ torr まで排気する。その後、セル周辺を約 200 °C で約 20 時間ベークする。その後ガスバーナーの炎でアルカリ金属をセル中に移動させ、セル壁面にアルカリ金属の薄膜を部分的に付着させる。その後セル部分を液体窒素（77 K）に浸した状態で、高純度ヘリウムガスボンベ（純度 99.999%）から 1 atm 弱の圧力のヘリウムガスをセル中に入れ、セルを融着・切断する。この時、ヘリウムガスを液体窒素トラップに通し、アルカリ金属が付着したガラス管と衝突させることでさらに高純度になっている。

このようにして室温で約 3.5 atm ($9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の高圧ヘリウムガスを封入したセルを作ることができた¹。exciplex からの発光はスペクトル幅が非常に広いため、同じスペクトル強度面積でも線幅の狭い D 発光線等に比べ単位波数あたりの強度が非常に小さく、発光スペクトルの観測のためには十分多くの励起アルカリ金属原子が exciplex を形成できるようにする必要がある。このように高圧のヘリウムガスを封入することで、約 2 K の環境で 80% 近くの励起アルカリ金属原子が exciplex を形成し、exciplex から強い発光を観測することができた。

¹3.5 atm の高圧ガスに耐えられるよう、セルは小さいものか壁の厚いものである必要がある。使用したセルは典型的には $2 \times 2 \times 3 \text{ cm}^3$ の直方体、厚さ 1.5 mm で、壁の接合面はよく溶融した。

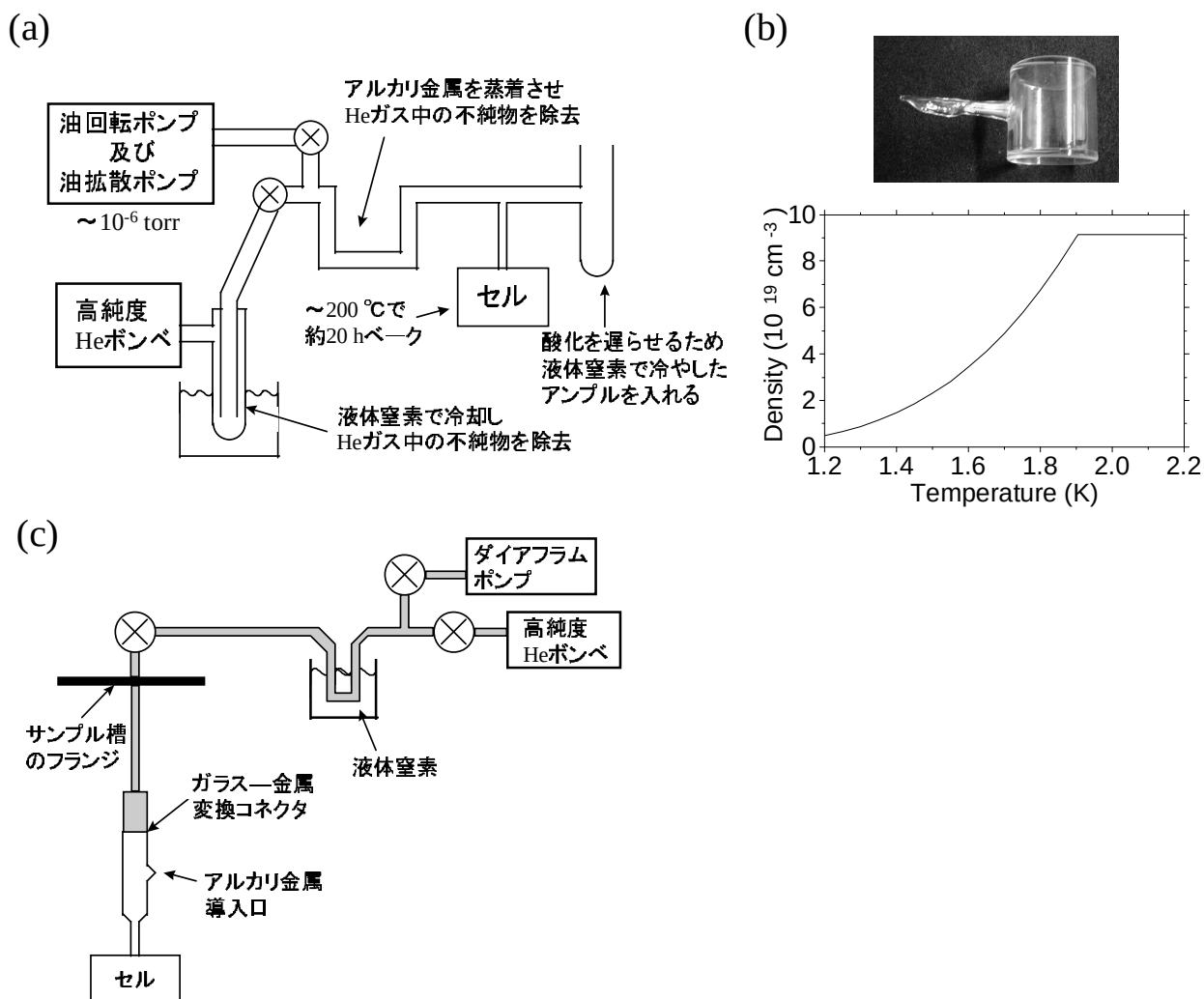


図 3.1: (a) 封じ切りセル作成のための装置図。(b) 使用した封じ切りセルの写真と、セル内のヘリウムガス密度の温度依存性。(c) 可変圧式セルの略図。

この製法で Cs, Rb, K, Na のセルは作ることができるが、Li の場合は蒸留が行えるほどの高温になるとガラスを浸食し、ガラスが褐色化してまろくなってしまうので、この方法は適用できない。Li の場合は気体窒素中で小片にした金属 Li をヘリウムガスで置換したセル中に直接入れて導入口を融着した後、セル中を真空にし、外部からバーナーの炎で数秒間だけ Li の融点付近 ($\sim 450 \text{ K}$) まで熱して Li 小片に酸化されていない面を作り、封じ切りセルを作成した。しかしこの方法は失敗も多く、セルがもろくなって高圧に耐えられなくなる危険性もあるので、改善が今後必要である。100 K 以上の温度での Li^*He の発光スペクトルの観測は Wright と Havey らがやっているが [23]、彼らは鉄製のカップ状のものをセル中に入れ、その中に金属 Li を入れ、セルの温度はあまり高くせずにセル外部から高周波でカップだけを加熱して Li 蒸気を得ている。この方法をセル作成時に用いれば、他のアルカリ金属

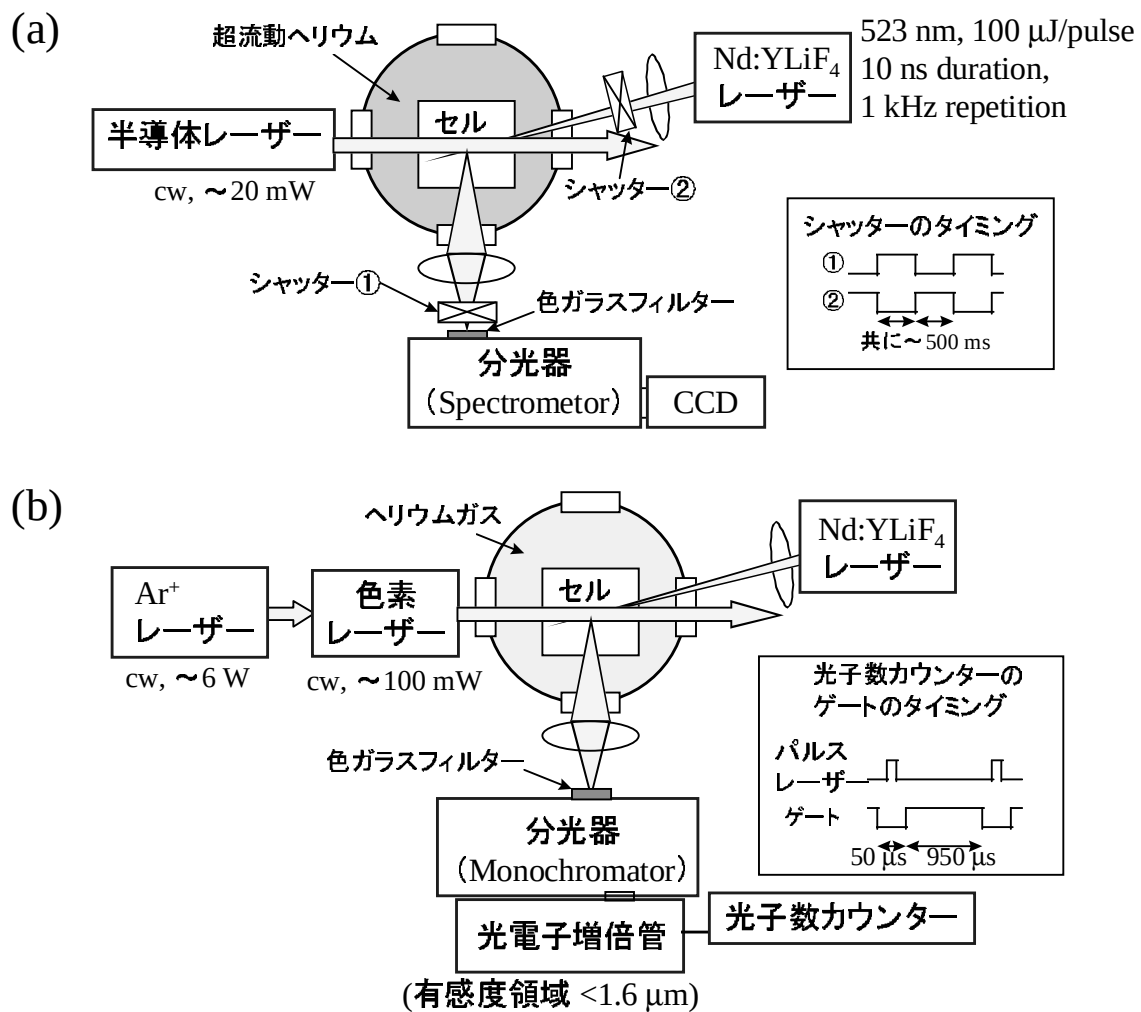


図 3.2: 実験装置図。(a) 例として Cs,Rb,K の exciplex の発光スペクトルを $T < 2.17$ K、CCD 使用の条件で観測する場合。(b) 例として Na,Li の exciplex の発光スペクトルを $T > 2.17$ K、PMT 使用の条件で観測する場合。

の場合と同じく、壁に Li の膜が付着したセルを作ることができると考えられる。

3.2 発光スペクトルの観測方法

図 3.2 に発光スペクトルの観測に用いた実験装置を示す。セルの冷却には、液体ヘリウム使用の金属製クライオスタット (Oxford Instruments 製) を用いた。クライオスタットの構造を図 3.3 に示す。クライオスタットには輻射熱の流入などを防ぐための液体窒素槽があり、その内側に液体ヘリウム槽があり、さらにその内側にセルを設置するサンプル槽がある。各槽は真空領域 (室温で $\sim 10^{-5}$ torr) によって隔てられている。サンプル槽は他の槽よりも下に突き出た構造になっており、光学窓を 5 面

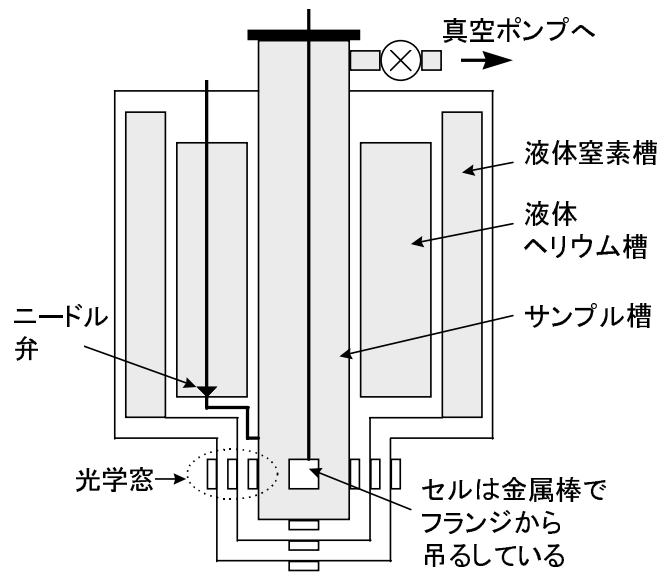


図 3.3: 金属製クライオスタットの構造。

持ち（水平方向に4面と鉛直方向に1面）、窓は1面につき真空領域を隔てた3枚の光学窓から構成されている。セルをサンプル槽の中に設置し、液体ヘリウム槽からサンプル槽へ液体ヘリウムを少量ずつ流し、蒸発したヘリウムガスをロータリーポンプ（Edwards 製、E1M275、容量 ~ 4800 l/min）で排気することで、セルを約 1.2 K まで冷却することができる。ニードル弁で液体ヘリウムの流入量を調整することや、排気速度を変えることで、温度の調整を行う。2.17 K 以下ではセルを超流動ヘリウム中に設置し、それより上の温度ではセルをヘリウムガス中に設置した。セルの温度はサンプル槽内に設置した抵抗温度計で計測し、その抵抗温度計は適宜別のゲルマニウム抵抗温度計とヘリウムの飽和蒸気圧の測定値で較正した。封じ切りセル内のヘリウムガスは約 1.9 K で液化し、セルの内壁は超流動ヘリウム膜で覆われるようになる。このため、1.9 K 以下では飽和蒸気圧曲線に従って、温度が下がるとともにセル内のヘリウムガス密度は減少する（図 3.1 (b) 参照）。

アルカリ金属原子気体をセル中に生成するために、本研究ではレーザーアブレーション法を用いた。その方法を以下に示す。Q-スイッチ Nd:YLiF₄ パルスレーザー（スペクトラフィジックス製、TFR）の2倍波（パルス幅約 10 ns、繰り返し 1 kHz、パワー $\sim 100 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 、波長 523 nm）をレンズで集光して、アルカリ金属が付着しているセル壁面に照射する。これにより、アルカリ金属が瞬間的・局所的に蒸発し、アルカリ金属原子やクラスターがヘリウムガス中に生成される。生成したクラスターはこのパルスレーザーによりさらに分解されるので、レーザービーム中に高密度（ $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ）のアルカリ金属原子が得られる。セル壁面は一見透明であってもアルカリ金属のクラスターや薄いフィルムが付着しており、透明な壁面からでもアルカリ金属原子は生成する。生成したアルカリ金属原子気体は、 10^2 回程度（時間にして 10 ns 程度）の He 原子との衝突によって周囲と同じ温度になると考え

表 3.1: 各アルカリ金属原子の光学的性質。

原子	存在比 (%)	D_1 線 (cm^{-1})	D_2 線 (cm^{-1})	Δ_{SO} (cm^{-1})	寿命 ($^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$) (ns)	Δ_{hfs} (MHz)
^{133}Cs	100	11178.27	11732.31	554.04	30,27	9193
^{85}Rb	72.17	12578.95	12816.55	237.59	29,27	3036
^{87}Rb	27.83					6835
^{39}K	93.26	12985.17	13042.88	57.71	26,25	462
^{41}K	6.73					254
^{23}Na	100	16956.17	16973.37	17.20	16.4,16.3	1772
^7Li	92.5	14903.7	14904.0	0.34	27.3,27.3	804
^6Li	7.5					228

られ [74]、数秒程度で壁や浮遊クラスター等に吸着されて失われていく。なお、この金属クラスターも生成される性質を利用して、セルの中のヘリウムガスの量を以下のようにして求めることができる。セルにパルスレーザーを照射しながら 2 K 付近から温度を徐々に下げていき、セル中を肉眼で覗く。セル中で液化が起こるとアルカリ金属クラスターの生じ方に変化が起きて、クラスターによるパルスレーザーの散乱が見えるようになる [74]。このようにして液化温度の判定を行うことができ、飽和蒸気圧曲線からセルの中のヘリウムガスの量を求めることができる。

アルカリ金属原子気体を低温ヘリウム気体中に生成する方法としては、レーザーアブレーション法以外に、これまでに光誘起原子脱離法 [74] や放電生成法 [75] を開発した。光誘起原子脱離法は $0.1\text{--}1\text{ mW/mm}^2$ 程度の連続発振レーザーをセルの壁一面に照射して、セルの壁に付着しているアルカリ金属クラスターに表面プラズモンを誘起し、アルカリ金属原子をクラスターから脱離させる方法である。この方法は浮遊クラスターの生成が少なく、数十秒程度の長寿命のアルカリ金属原子気体を得ることができるという利点があり、セルの内壁が超流動膜に覆われている場合に特に有効で $10^8\text{--}10^9\text{ cm}^{-3}$ 程度のアルカリ金属原子気体を得ることができる。放電生成法はセルの中に挿入した電極にあらかじめアルカリ金属を蒸着させておき、その電極間で数 ms のパルス状の火花放電を起こすことで、 10^8 cm^{-3} 程度のアルカリ金属原子気体を得る方法である。しかし、これらの方法の中で、再現性よく高密度のアルカリ金属原子気体を得る方法としてはレーザーアブレーション法が最適であった。

生成されたアルカリ金属原子気体は、Cs, K では Littman 型外部共振器付き半導体レーザー（ニューポート製、2010）で、Rb では外部共振器無しの自作半導体レーザーで、Na, Li では Ar^+ レーザー（コヒーレント製、Innova300、パワー $\sim 6\text{ W}$ ）励起による色素レーザー（スペクトラフィジックス製、380D）で励起した。用いた色素は Na の場合 Rhodamin 6G、Li の場合 DCM である。励起レーザーのパワーは半導体レーザーの場合 $\sim 1\text{ mW/mm}^2$ 、色素レーザーの場合 $\sim 100\text{ mW/mm}^2$ である。パルスレーザービーム中に高密度のアルカリ金属原子気体が生成されているので、パルスレーザーと励起レーザーを交差させると強い蛍光が得られる。

アルカリ金属原子の共鳴線の波数などのデータは表3.1にまとめた[10]。基底状態($^2S_{1/2}$ 状態)から D_1 線、 D_2 線と呼ばれる共鳴線で励起すると、それぞれ $^2P_{1/2}$ 状態、 $^2P_{3/2}$ 状態になる。各 $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ 状態は核スピンと電子スピンの結合により超微細構造という準位の分裂を起こしている。この分裂は基底状態の方が大きく、これを Δ_{hfs} とする。 2P 状態での超微細構造の分裂は Δ_{hfs} の 10% 程度以下の大きさである。一方、本実験のような高密度のヘリウムガス中では、共鳴線幅は圧力広がり大きく広がっている。室温で約 3.5 atm のヘリウムガスの封じ切りセルを例にとると、Rb の D_2 線の励起線幅は 300 K で約 60 GHz であり [74]、5 K で約 14 GHz である ($1 \text{ cm}^{-1} = 29.9792 \text{ GHz}$)。これは超微細構造分裂よりも大きい値であるので、本研究では超微細構造分裂を考慮しない。Doppler 広がりについてもこの圧力広がりには十分小さいので無視できる。

約 1 mm^3 の領域からの蛍光をレンズで集光し、パルスレーザーの散乱を遮断するための色ガラスフィルターを通して、Czerny-Turner 式分光器 (ACTON 製、SpectraPro-500) に通した。また、分光器の 2 次回折光 (波長 2λ の光が向かうべき方向に回折した波長 λ の光) を遮断したいときにも、(波長 λ の光を通さない) 色ガラスフィルターを用いた。分光された蛍光の観測には、液体窒素冷却 ($\sim 130^\circ\text{C}$) の CCD 検出器 (CCD) (Princeton Instruments 製、LN/CCD-1100PF) を波数 $\nu \gtrsim 10500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で、液体窒素冷却 ($\sim 80^\circ\text{C}$) の光電子増倍管 (PMT) (浜松ホトニクス製、R5509-71) を $\nu > 6300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で用いた。PMT の信号は高速プリアンプで増幅した後、光子数計数器 (Stanford Research Systems 製、SR400) で光子数計測を行った。両者の検出器とも感度較正は分光放射照度二次標準光源 (ウシオ電機製) を用いて行い、波長較正には各アルカリ金属原子の D 線とその 2 次回折光を用いた。CCD では約 140 nm の幅の発光スペクトルを一度に測定することができるが、PMT では分光器をモノクロメータとして使用し、約 930 nm の幅の波長範囲を 90 s かけてスキャンすることで発光スペクトルを測定した。このため、PMT の方ではアルカリ金属の原子数のゆらぎが測定したスペクトルにノイズとして現れてしまうが、数回スペクトルを測定して平均化することでその影響を減じてある。分解能は本実験の場合、CCD を用いた測定で約 1.7 nm (1000 nm で約 17 cm^{-1})、PMT を用いた測定で約 7 nm (1000 nm で約 70 cm^{-1}) であった。パルスレーザーによって励起された金属原子やクラスターからの蛍光が入るのを防ぐために、CCD での測定の場合は、分光器の前とパルスレーザーの出口の前にシャッターを置いて交互に開かせるか、パルスレーザーを照射したままにして励起レーザーを照射している場合としていない場合の 2 つのスペクトルの差をとるか、のどちらかを行った。PMT での測定の場合はパルスレーザーに同期したゲートをかけて、パルスレーザー入射の後 50 μs の時間には観測を行わないようにした。

なお、注意すべき点として、分光器は波長を線型に掃引して分光を行うので、得られるスペクトル強度曲線 I は波長 λ の関数 $I_\lambda(\lambda)$ として得られる。これを波数を変数としたスペクトル強度曲線に変換するには、分光器中の大気の屈折率 η (0°C , 1 atm で 1.000293) を考慮しなければならず、 $\nu \propto \lambda^{-1}$ より I_λ には λ^2 をかけなければならない。つまり、 $(\nu, I(\nu)) = (\eta/\lambda, \lambda^2 I_\lambda(\lambda))$ となる。

3.3 液体ヘリウム中の exciplex の発光スペクトルの観測方法

液体ヘリウム中にドーブされたアルカリ金属原子の発光スペクトルを観測するためには、封じ切りセルの代わりに外部からヘリウムガスを導入できる可変圧式セルを用いた。可変圧式セルの構造を図 3.1 (c) に示す。可変圧式セルはセルの枝部に金属管を接合し、その管を通じて外部からヘリウムガスを導入できるようにしたものである。作成方法はまず封じ切りセルの作成時と同じように真空中でアルカリ金属をセル中に移動させた後、ヘリウムガスを 1 atm 弱導入してアルカリ金属の導入口を融着・切断する。セルをクライオスタットのサンプル槽の中に設置して冷却した後、高純度ヘリウムガスボンベやダイアフラム真空ポンプ（アルカテル製、Drytel31）につながる配管に接続し、ヘリウムガスを液体窒素温度に冷やした多孔質固体に通してさらに純化させてからセルに入れる。このようにして、可変圧式セルに飽和蒸気圧下の超流動ヘリウムを満たして実験を行った。

ヘリウムガス中の場合と同様に Nd:YLiF₄ パルスレーザーを用いてレーザーアブレーション法でアルカリ金属原子を液体ヘリウム中にドーブし、Ar⁺ レーザー励起による連続発振 Ti:Al₂O₃ レーザー（コヒーレント製、890、強度 ~100 mW/mm²）でアルカリ金属原子を励起して、蛍光を分光器を通して PMT で観測した。1.1.2 節で述べた通り、液体ヘリウム中のアルカリ金属原子の励起線は真空中の値よりも短波長側にシフトしているので、液体ヘリウム中では Cs の場合 12037 cm⁻¹、Rb の場合 13072 cm⁻¹、K の場合 13148 cm⁻¹ の光で励起した。Cs, Rb についてはこれらは D₂ 線に相当し、K については D 線は分離できない。パルスレーザー照射直後はその熱でマイクロな気泡が生じて蛍光の観測に支障をきたすことが考えられるので、ヘリウム気体中の場合と同じくパルスレーザーに対し PMT に前後 50 μs のゲートをかけることで、その気泡の影響を除いた。

第4章 観測されたスペクトルとその解析

この章では、観測されたアルカリ金属–ヘリウム exciplex の発光スペクトルを示し、その解析と議論を行う。4.1 節から 4.5 節までは ^4He を用いた研究について述べ、4.6 節では ^3He を用いた研究について述べた後、4.7 節で総括する。4.1 節の内容は文献 [50] で、4.2 節の内容は文献 [51] で、4.3, 4.4, 4.5 節の内容の一部は文献 [52] で、4.6 節の内容は文献 [75] で、それぞれ発表済みである。

4.1 Cs^*He_n の発光スペクトル

ヘリウム気体中の Cs 原子の、様々な温度における D_1 励起時の発光スペクトルを図 4.1(a) に示す (CCD で測定)。励起された Cs はほとんどがそのまま D_1 線を放出するだけであるが、それ以外にも D_1 線より波数が小さい所に強度が弱く幅の広いスペクトル成分があるのがわかる。この成分は 10 K 以下ではほとんどなく、約 35 K までは温度が上がるほど強度が強くなり、35 K で面積比較で D_1 線の発光強度の 1% 程度になり、それより上の温度では次第に D_1 線のすそと区別がつかなくなってくる。この成分だけを分離するために、図 4.1(a) の 30.0 K のスペクトルから 2.1 K のものを差し引くと、図 4.1(b) の実線のような幅の広いスペクトル成分が得られる。この成分は D_1 線により励起された原子 ($^2P_{1/2}$ 状態) に相関を持つ、 Cs^*He の $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態からの発光スペクトルであると考えられる。図 4.1(b) の点線は図 2.10 のポテンシャル曲線から理論的に計算された $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態からの発光スペクトルであり、ほぼ実験結果を再現しているが、約 50 cm^{-1} 短波長側にずれている。この理論スペクトルの計算の過程では LEVEL 7.4 を用いた。また、実験で得られた実線のスペクトルは鎖線で示した Gaussian でよく fit することができた。この Gaussian は後に D_2 励起の場合の実験結果の考察に使用する。この発光成分が弱い理由は図 2.10 に示したように、 $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線がポテンシャルバリアを持つことと、この $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態の振動状態が前期解離による準安定状態であるためと考えられる。なお、この Cs^*He の $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態は単一の振動準位しか持たないという特別な状態であり、この状態からの発光については観測されたスペクトルと理論スペクトルの一対一の比較を行うことができるという利点がある。一方、 Cs^*He の $A\ ^2\Pi_{3/2}$ 状態や他の M^*He には複数の振動状態が存在し、発光スペクトルはこれらの状態からの発光の重ね合わせになるので、理論スペクトルとの比較は多数対多数のものになりあいまいさが生じる。

次に、 D_2 励起の場合の発光スペクトルを図 4.2(a) に示す (CCD で測定)。室温である 297 K では D 線以外にわずかに構造のないスペクトルの尾が見えるだけだが、数 K では D_2 線から約 10500 cm^{-1} のあたりまでに、複数のピークから構成される幅の広いスペクトルが観測された。1.9 K 以上ではセル内のヘリウムガス密度は一定 ($9 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) なので、実験条件の変化は純粋に温度の違いだけで

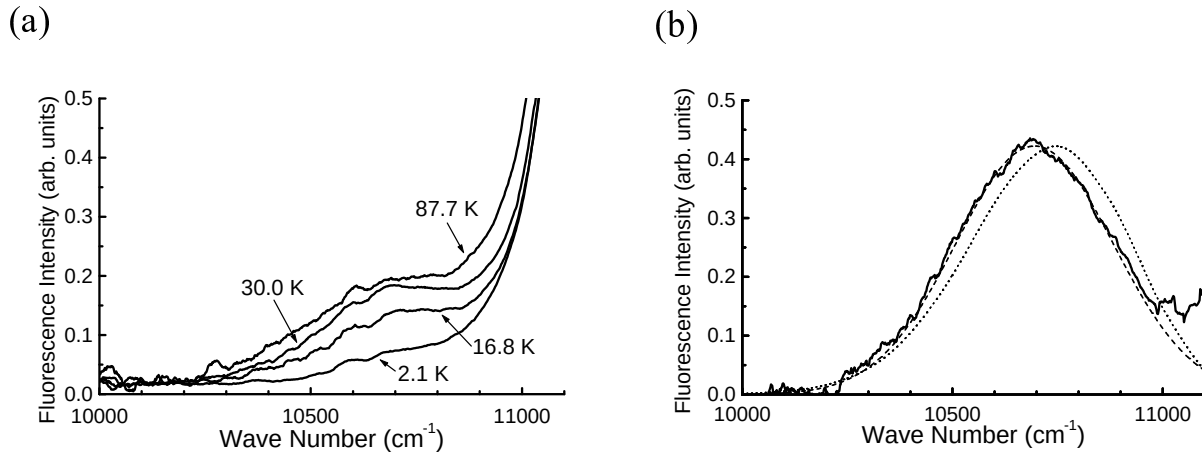
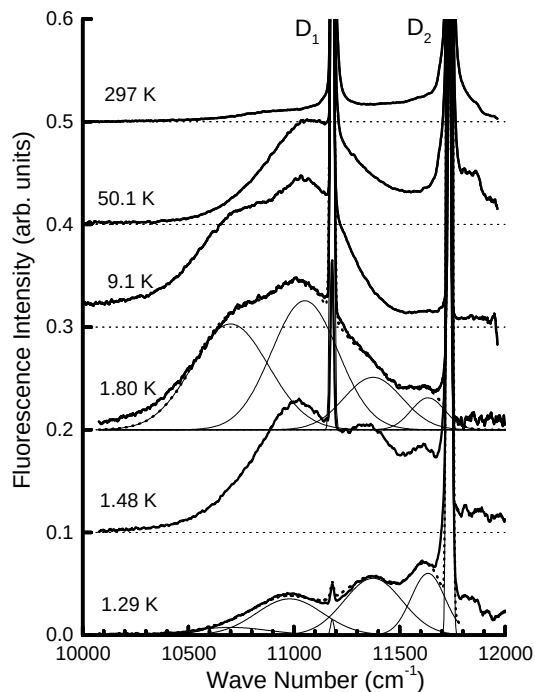


図 4.1: (a) ヘリウム気体中の Cs の D_1 励起時の発光スペクトル。 D_1 発光線 (11178 cm^{-1}) のピークの高さで規格化している。(b) 実線は図 (a) の 30.0 K のスペクトルから 2.1 K のものを引いたもの、鎖線はピーク位置 10695 cm^{-1} 、半値全幅 440 cm^{-1} の Gaussian、点線は Cs^*He の $A^2\Pi_{1/2}$ 状態からの理論発光スペクトルである。

あるが、 1.9 K 以下ではセル中のヘリウムガスの液化が起こるため、ヘリウムガスの密度は温度に従って急激に変化する（図 3.1(b) 参照）。そのため、 1.80 K , 1.48 K , 1.29 K とスペクトルの様子が大きく異なっているが、これは主にヘリウムガス密度の違いによるものであると考えられる（ 1.80 K , 1.48 K , 1.29 K でのヘリウムガス密度は、それぞれ $6.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $8.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である）。幅の広い発光成分は D 線の発光成分に比べ、面積比較で 2.1 K で約 3.8 倍、 50 K で約 0.7 倍であった。図 4.2(b) の実線は図 2.10 のポテンシャル曲線から得られる Cs^*He の各振動状態からの理論発光スペクトルであるが、観測された幅の広い発光成分はこれらの理論スペクトルとほぼ同じ位置にあるので、 Cs^*He からの発光成分であると考えられる。観測されたスペクトルが複数のピーク構造を持つのは微細構造 ($A^2\Pi_{3/2}$, $A^2\Pi_{1/2}$ 状態) や複数の振動準位の存在によるものであると考えられる。しかし、図 4.2(b) の理論スペクトルの重ね合わせでは観測されたスペクトルのピーク構造を十分には再現できなかった。これは理論ポテンシャルの不正確さのためと考えられる。観測された幅の広いスペクトル成分のピークは 4 ヶ所存在するように見え、その位置は温度によらずほぼ一定に見える。このため、理論スペクトルに頼るのではなく、 D_1, D_2 線成分も含めた合計 6 個の Gaussian の重ね合わせを各温度でのスペクトルに fit させて特徴を調べた。その fit させた Gaussian とその重ね合わせが図 4.2(a) の 1.29 K と 1.80 K の細線および点線で示されている。幅の広いスペクトル成分を構成する 4 個のうちの 1 個は、前に得られた $A^2\Pi_{1/2}$ 状態に相当する、ピーク位置 10695 cm^{-1} 、半値全幅 440 cm^{-1} の Gaussian である。残りの 3 個の Gaussian のピークの位置は 1.80 K で 11070 cm^{-1} , 11380 cm^{-1} , 11635 cm^{-1} であり、半値全幅はそれぞれ 390 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 190 cm^{-1} であった。 1.29 K の場合は 11070 cm^{-1} のピーク位置を 10990 cm^{-1} にシフトさせたこと以外は同じピーク位置や幅の Gaussian を用いて発光スペクトルをよく再現することができた。これらの 3 つの Gaussian はそれぞ

(a)



(b)

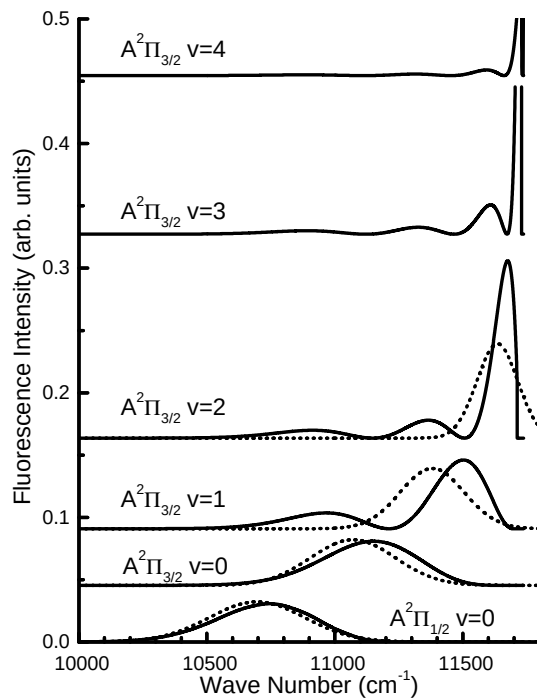


図 4.2: (a) 太線は D_2 励起時のヘリウム気体中の Cs の発光スペクトル。6 つの Gaussian (細線) の重ね合わせ (点線) を fit させてある。(b) (a) で用いた Gaussian (点線) と、 Cs^*He の各振動状態からの理論発光スペクトル (実線)。

れピーク位置の波数の小さい方から $A^2\Pi_{3/2}$ 状態の $v = 0-2$ の振動状態からの発光に対応すると考えられる。1.80 K の場合に用いた Gaussian を図 4.2(b) に点線で示す。実線で示した各振動状態からの理論発光スペクトルは $v + 1$ 個のピークを持つが、その中で最も強度の強いピークと得られた Gaussian が対応しているのがわかる。 $v \geq 3$ の振動状態はそのメインのピークがほとんど D_2 線と重なっており、本実験の分解能では区別できないので考えない。

この Gaussian の重ね合わせの fitting を D_2 励起時のスペクトルについて行い、各成分の面積を比較することで、励起状態の Cs と Cs^*He の各状態の population 分布の様子を把握することができる。前に用いた 6 個の Gaussian を g_i ($i = 1-6$) とすると、これらはそれぞれピーク位置の波数が小さい方から $\text{Cs}^*\text{He}(A^2\Pi_{1/2} v=0)$, $\text{Cs}^*\text{He}(A^2\Pi_{3/2} v=0)$, $\text{Cs}(6^2P_{1/2})$, $\text{Cs}^*\text{He}(A^2\Pi_{3/2} v=1)$, $\text{Cs}^*\text{He}(A^2\Pi_{3/2} v=2)$, $\text{Cs}(6^2P_{3/2})$ からの発光に近似的に対応し、それぞれの状態の population は Cs と Cs^*He の電子遷移モーメントを同じとすると $\int g_i(\nu)\nu^{-3}d\nu$ として見積もられる。1.9 K 以下の各温度での population の温度依存性 (つまりヘリウムガス密度依存性) を図 4.3(a) に示す。ヘリウムガス密度が低い状況では、 D_2 線で励起された Cs は大半がそのまま D_2 線を放出しており、わずかに $A^2\Pi_{3/2}$ 状態の Cs^*He

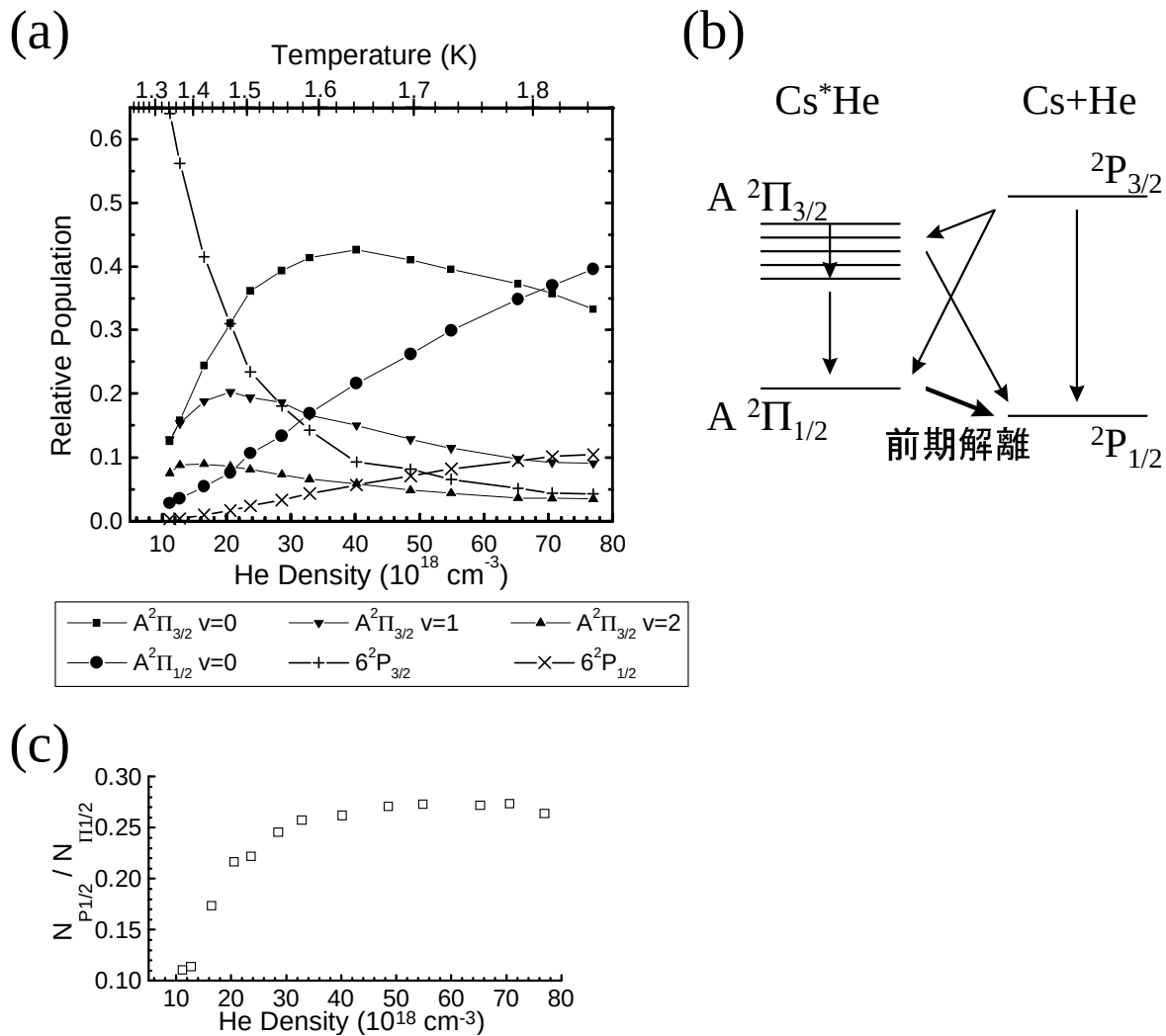


図 4.3: (a) Cs の励起状態および Cs*He の各状態の population 分布のヘリウムガス密度依存性。 (b) Cs および Cs*He の準位と、その間の緩和プロセスの模式図。 (c) Cs($6^2P_{1/2}$) と Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$) の population の比。

が生成されていて、その中で振動励起状態の population が比較的大きい。一方、密度が高くなり衝突回数が増加するに伴い、Cs*He の population が増し、その中でも振動基底状態の割合が大きくなる。また、Cs*He($A^2\Pi_{1/2}$) や Cs($6^2P_{1/2}$) 等、微細構造緩和を経たものも多くなっている。このように、この密度領域 ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} - 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) においては population 分布が大きく変化していることがわかった。これは、exciplex 生成レート ($\text{Cs}(6^2P_{3/2}) + \text{He} \rightarrow \text{Cs*He}(A^2\Pi_{3/2})$)、振動緩和レート、微細構造緩和レートが、この密度領域において発光による緩和レート ($\text{Cs}(6^2P_{1/2})$ 状態の場合 $3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [10]) と同程度であることを示している。一方、一般に回転状態の緩和時間は振動状態の緩和時間よりも 3 桁程度短い [73]。このためこのヘリウムガス密度領域では回転状態はほぼ緩和して、熱平衡に近い分布になっていると考えられる。これにより、第一回転励起状態のエネルギーと熱エネルギーが同程度である 2 K 程度の低温では、発光スペクトルは回転基底状態からのものほとんど

ど変わらないと期待される。また、このような回転についてはほとんど基底状態に緩和しているが振動緩和は不十分である環境が、振動構造をもったスペクトルを作りだしていると言える。

また、6個の Gaussian の中でも、Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$) に対応する Gaussian は図 4.1(b) で見たように実験的に得られたスペクトル成分と十分良く一致しており、Cs($6^2P_{1/2}$) に対応する Gaussian も D_1 発光線に良く一致しているため、この2つの状態については population が精度よく求められる。この両者の population の関係から Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$) の前期解離レートについて議論することができる。 D_2 励起の場合、Cs($6^2P_{1/2}$) は Cs*He($A^2\Pi_{3/2}$) や Cs($6^2P_{3/2}$) からの直接の緩和か、Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$) の前期解離によって作られる (図 4.3(b) 参照)。また、 D_1 励起の場合は 10 K 以下で Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$) からの発光成分がほとんどないことから、Cs($6^2P_{1/2}$) は 2 K 以下の低温環境では Cs($6^2P_{1/2}$) + He $\rightarrow$ Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$) というプロセスをほとんど起こさないことが言えるので、Cs($6^2P_{1/2}$) の緩和については発光による緩和以外は無視できる。よって、Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$) と Cs($6^2P_{1/2}$) の population をそれぞれ $N_{\Pi_{1/2}}$ と $N_{P_{1/2}}$ とし、 A を Cs($6^2P_{1/2}$) からの発光による緩和レート ($3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) とし、前期解離のレートを $\gamma/\hbar$ とし、 $N_{P_{1/2}}$ についてのレート方程式を立てると、

$$\dot{N}_{P_{1/2}} \geq \frac{\gamma}{\hbar} N_{\Pi_{1/2}} - AN_{P_{1/2}} \quad (4.1)$$

となる。励起光は連続的に照射しているので定常状態を考えればよく、

$$\frac{\gamma}{\hbar} < A \frac{N_{P_{1/2}}}{N_{\Pi_{1/2}}} \quad (4.2)$$

という不等式が得られる。比 $N_{P_{1/2}}/N_{\Pi_{1/2}}$ は図 4.3(c) で示すように、1.6 K 以上で約 0.27 で一定、1.6 K 以下で 0.27 以下であることから、 $\gamma/\hbar < 9.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であると考えられる。一方、図 2.10 の理論ポテンシャルについて、LEVEL 7.4 を用いて求めた前期解離レートは $3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であり、実験的に得られた前期解離レートの上限值よりも 40 倍以上大きいという結果が得られた。これも理論ポテンシャルの現実の値からのずれを示唆している。

D_2 励起の場合において、3–15 K の温度領域で、 10000 cm^{-1} あたりにもう一つ弱いスペクトル成分を観測することができた。図 4.4 (a) にその成分を示す (PMT で測定)。6.6 K のスペクトルから 2.1 K のスペクトルを差し引くと、ピーク位置 10045 cm^{-1} 、半値全幅 610 cm^{-1} のスペクトル成分が見出された。この成分の強度は面積比で全発光スペクトルの 5% 以下であった。この成分は Cs*He からの発光で対応するものが無く、またこのピーク位置と D_1, D_2 線との波数の差は Cs*He($A^2\Pi_{1/2} v=0$, $A^2\Pi_{3/2} v=0$) のピーク位置と D_1, D_2 線との差のほぼ 2 倍であることから、Cs*He₂ からの発光成分であると考えられる。また、2.4 節の計算によると、Cs*He₂ の発光スペクトルのピークは $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 状態では 9939 cm^{-1} 、 $\tilde{A}^2\Pi_{3/2}$ 状態では 10344 cm^{-1} に現れると予測され、これらの値は観測されたピーク位置とほぼ一致する。なお、3 K 以下でこの成分が弱いことや、どの温度でもこの成分があまり強くないことの理由は不明である。

また、液体 He 中にドーブした Cs 原子の発光スペクトルを図 4.4(b) に示す。励起波数は 12037 cm^{-1} 、温度は 1.6 K で、PMT で測定したものである。鋭い D_1 発光線他に、幅の広い発光成分が見える。これは前述の Cs*He₂ の発光成分とピーク位置及びスペクトル幅がほぼ一致している。従って、液体へ

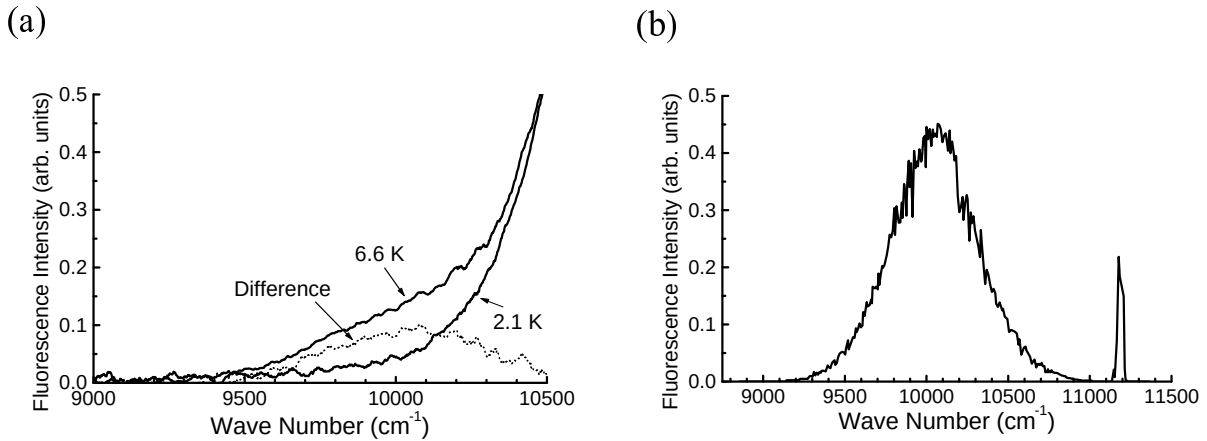


図 4.4: (a) ヘリウム気体中の Cs の、 D_2 励起時に観測された 10000 cm^{-1} 付近の発光スペクトル。2.1 K、6.6 K のスペクトル（実線）は Cs^*He ($A^2\Pi_{1/2}$) からの発光成分の強度で規格化されている。2つのスペクトルの差を点線で示した。(b) D_2 励起時の液体ヘリウム中での Cs の発光スペクトル。

リウム中での exciplex は Cs^*He_2 の構造をとっていることがわかる。これは Dupont-Roc の予測 [40] や 2.2 節の考察と一致するものである。

4.2 Rb*He_n の発光スペクトル

表 4.1: 各 Rb*He_n の発光スペクトル成分の実験的に得られたピーク位置・半値全幅と、ピーク位置の理論値 ϵ_P 。

n	ピーク位置 (cm ⁻¹)	半値全幅 (cm ⁻¹)	ϵ_P (cm ⁻¹)
1($A^2\Pi_{1/2}$)	11820	610	11754
2($\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$)	10810	670	10597
3	9949	836	9448
4	9105	1278	8268
5	8065	1398	7151
6	7300	~1400	6215
7			5860

励起波数 13072 cm⁻¹、温度 1.88 K の状況での液体ヘリウム中の Rb の発光スペクトルを図 4.5 に示す (PMT で測定)。ピーク位置は約 7100 cm⁻¹、半値全幅は約 1200 cm⁻¹ であり、Cs の場合に比べて約 3000 cm⁻¹ も赤外側にあることがわかる。

次に、様々な温度における D_2, D_1 励起時のヘリウム気体中の Rb の発光スペクトルを図 4.6 に示す (PMT で測定)。発光スペクトルは D 線から約 6000 cm⁻¹ まで幅広く広がっている。後でスペクトルの同定の根拠を述べるが、a-f とラベルした点線がそれぞれ Rb*He_n ($n = 1-6$) からの発光スペクトルのピーク位置に対応している。温度依存性を見ると、 D_2 励起の場合、2 K 付近では $n = 1, 2$ の成分のみ現れているが、10 K まで温度が上昇するにつれて $n = 6$ の成分の強度が増加する。40 K まで温度が上昇するにつれて、発光スペクトルにおける主要な成分が $n = 6$ から $n = 1$ へと急激に変化し、その後 exciplex からの発光は減っていく。 D_1 励起の場合、2 K 付近では exciplex からの発光がほとんどなく、15 K まで温度が上昇するにつれて exciplex からの発光が増え、15 K 以上では D_2 励起の場合のスペクトルとほぼ同じになる。 D_1 励起の場合に低温で exciplex が生成されないのは、Rb*He の $A^2\Pi_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線にエネルギー障壁 (図 2.7 参照、高さは解離限界から 26.5 cm⁻¹) が存在するためと考えられるが、Cs の場合と異なり $A^2\Pi_{1/2}$ 状態には束縛状態が存在するため、温度が上昇して障壁を越えられるようになると $A^2\Pi_{1/2}$ 状態の安定な Rb*He が生成され、あとは D_2 励起の場合と同じように exciplex は成長していく。 D_1 励起と D_2 励起の場合で $n = 1$ の成分のピーク位置に差は見られない。数十 K の環境では、衝突による $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow A^2\Pi_{3/2}$ の励起はほとんど起こらないと考えられるので、Rb*He のほとんどは D_2 励起の場合でも $A^2\Pi_{1/2}$ 状態に緩和していると考えられる。また、同様に Rb*He₂ についても、数十 K の環境では衝突による $\tilde{A}^2\Pi_{1/2} \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{3/2}$ の励起はほとんど起こらないと考えられることと、Rb*He の段階で $A^2\Pi_{1/2}$ 状態に緩和していることから、ほとんどの Rb*He₂ は $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 状態にあると考えられる。

各結合 He 原子の数 n に対する、スペクトルの同定は以下のようにして行った。まず、図 4.6 では

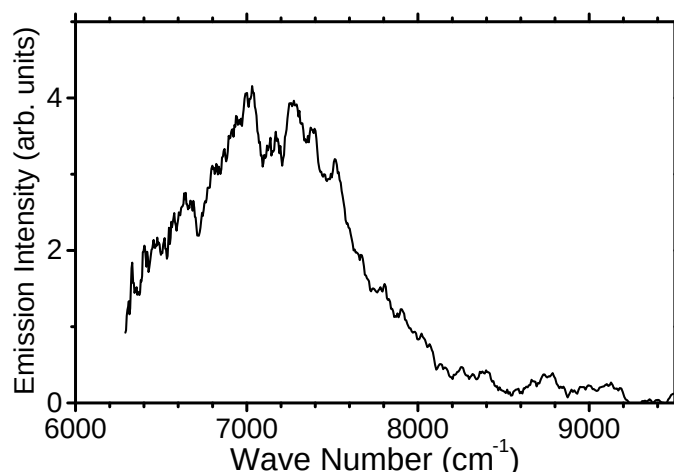


図 4.5: D_2 励起時の液体ヘリウム中の Rb の発光スペクトル。

$n = 1, 2$ のピークは明瞭に現れており（点線 a, b）、 $n = 3$ のピークも 25 K のスペクトルから認識できる（点線 c）。これらの位置はほぼ 2.4 節で得た ϵ_P の値（図 2.11 参照）に近いことからそれぞれの帰属の正当性が支持される。各 ϵ_P の数値は表 4.1 に示す。 $n \geq 4$ のピークは不明瞭であるが、以下のよう考えることができる。表 4.1 の ϵ_P の値は各 n に対しほぼ等間隔の値であり、実際のピーク位置もほぼ等間隔になると期待できる。図 4.6 において 10 K 付近で強く観測された最も波数が小さい 7300 cm^{-1} にあるピーク（点線 f）は、点線 b–c の間隔から見積もると、 $n = 6$ のピークであると考えられる。点線 f の位置と ϵ_P の値の比較では $n = 5$ の可能性も考えられるが、実験で得られたピーク位置は $n = 2$ で ϵ_P よりも約 200 cm^{-1} 、 $n = 3$ で約 500 cm^{-1} 波数が大きい方に現れており、このずれは結合 He 原子の数が増すにつれて蓄積していくと考えられるので、点線 f の位置のピークは $n = 6$ からのものと考えた方が ϵ_P とのずれの傾向から考えて自然である。また、14 K $\lesssim T \lesssim$ 25 K における連続的に変化するスペクトルを再現するためには、点線 c と点線 f の間に 2 つ以上の成分の存在が必要であると考えられる。これらの理由から 7300 cm^{-1} にピークを持つ成分を $n = 6$ からのものと結論づけた。そして、この $n = 6$ の成分は図 4.5 の液体ヘリウム中の Rb の発光スペクトルとよく一致していることから、液体ヘリウム中において Rb の exciplex は Rb^*He_6 の構造をとっていると結論づけられる。

次に、以下のような方法で気体ヘリウム中の Rb の発光スペクトルを各 n ($n = 1-6$) からの発光成分に分解し、その各成分のピーク位置 a–f を求めた。 $n = 1$ のスペクトル成分として 50 K の場合のものを扱い、 $n = 6$ については図 4.6 の D_2 励起の場合の 5 K でのスペクトル成分を使い、 $n = 2$ については $n = 1$ の成分で規格化した 5 K のスペクトルと 50 K のスペクトルの差をスペクトル成分とした。この $n = 1, 2, 6$ の成分に加え、ピーク位置と幅を fitting パラメータ（ただし全温度で共通の値を使用）とした 3 つの Gaussian を扱い、この計 6 個の成分の面積を各温度での fitting パラメータとして、その重ね合わせを図 4.6 のスペクトルに fit させた。fitting の例を図 4.7 に示す。各成分のピーク位置が図 4.6 の点線 a–f であり、その数値を表 4.1 に示す。

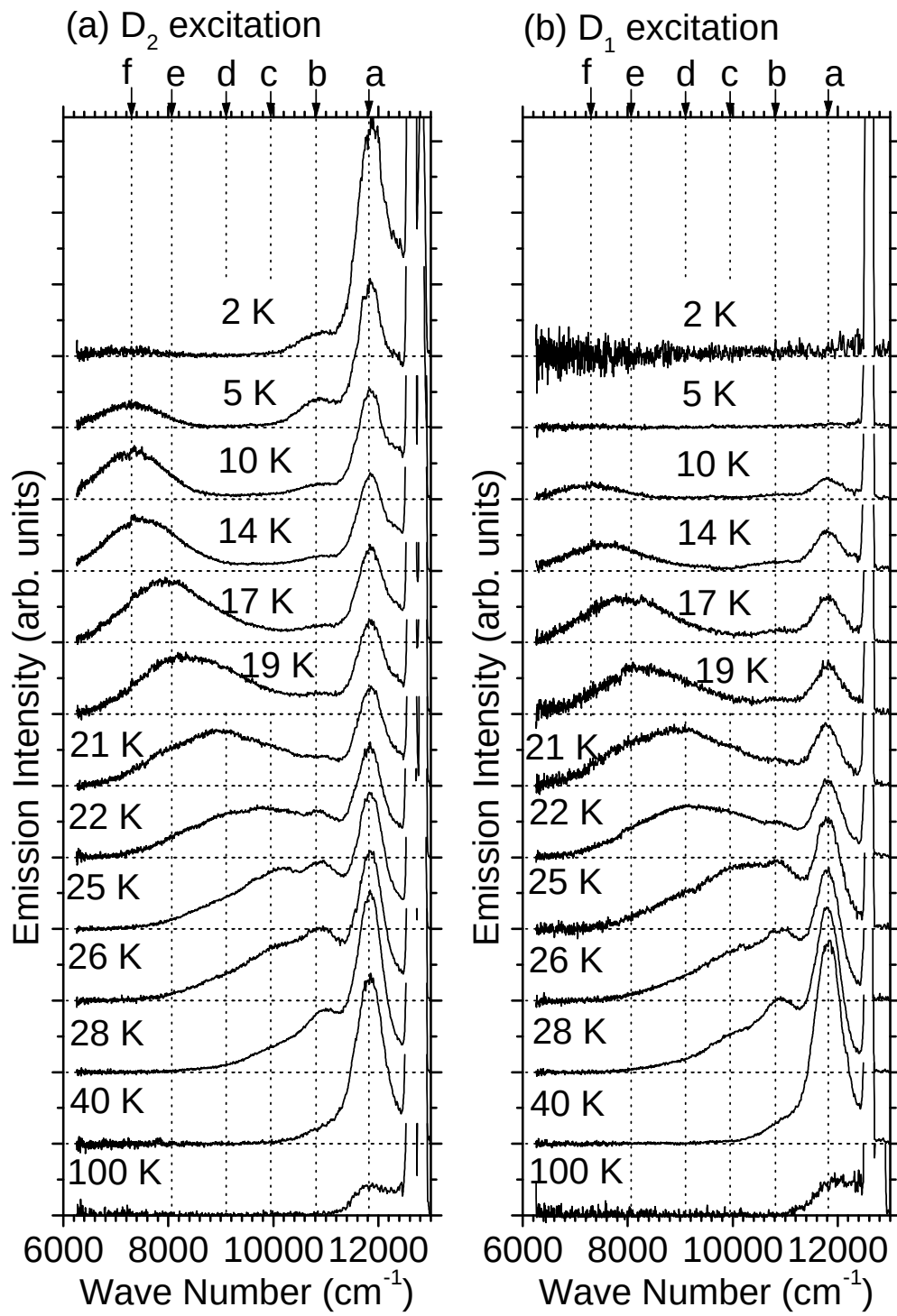


図 4.6: ヘリウム気体中の Rb の発光スペクトル。(a) が D_2 励起の場合で、(b) が D_1 励起の場合である。点線 a-f はそれぞれ $n = 1-6$ の Rb^*He_n からの発光成分のピーク位置を示す。

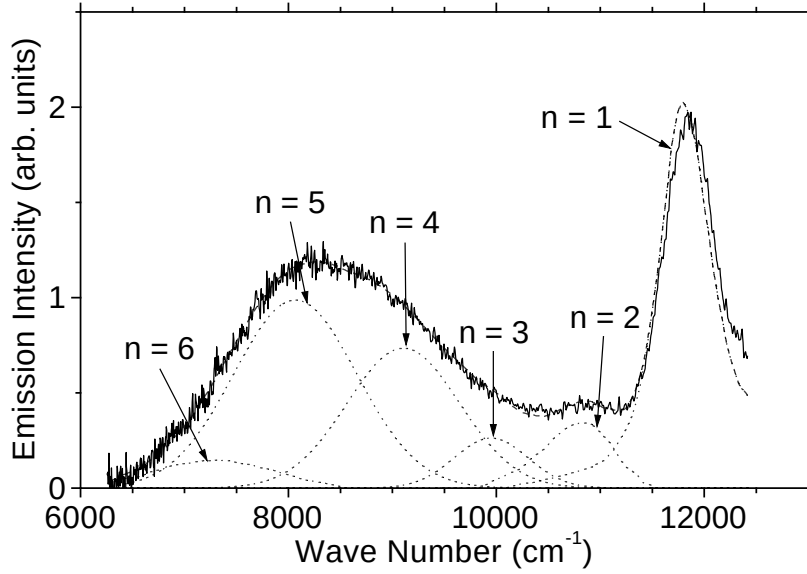


図 4.7: 19 K の D_2 励起の場合のスペクトル（実線）に fitting を行った様子。点線が各 Rb^*He_n ($n = 1-6$) についての成分で、鎖線がその重ね合わせである。

fitting に用いた 6 つの各スペクトル成分を $g_n(\nu)$ ($n = 1-6$) とし、これらから各温度での population N_n を求める。式 (2.19) から、電子励起状態の振動状態を $|\psi_e\rangle$ 、電子基底状態の連続状態を $|\psi_g(\nu)\rangle$ とし、

$$g_n(\nu) \propto N_n \nu^3 |\langle \psi_e | \psi_g(\nu) \rangle|^2 \quad (4.3)$$

が成り立つ。 $|\psi_g(\nu)\rangle$ は完全系をなすので、

$$\int g_n(\nu) \nu^{-3} d\nu \propto N_n \int |\langle \psi_e | \psi_g(\nu) \rangle|^2 d\nu = N_n \langle \psi_e | \psi_e \rangle = N_n \quad (4.4)$$

という式が成り立つ¹。また、 D_1 線、 D_2 線のスペクトル成分を $g_{P_{1/2}}, g_{P_{3/2}}$ とすると、 $\text{Rb}(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$ の population N_i ($i = P_{1/2}, P_{3/2}$) についても同様に $\int g_i(\nu) \nu^{-3} d\nu \propto N_i$ が成り立つ。電子遷移モーメントは Rb と各 Rb^*He_n とで変わらないと仮定すると、各 n 及び各 i についての式の比例係数は共通の値になる。図 4.8 は得られた N_n, N_i を示しており、全 exciplex の population $N_E = \sum_{n=1}^6 N_n$ と $N_{P_{1/2}}$ と $N_{P_{3/2}}$ に対する上の図ではこれらの総和が 1 になるように規格化され、各 N_n に対する下の図では N_E によって規格化されている。これを見ると N_E は、 D_2 励起では約 15 K で約 70%、 D_1 励起では約 21 K で約 65% となり最大になる。得られた N_n を基に、exciplex の成長プロセス $\text{Rb}^*\text{He}_{n-1} + \text{He} \rightarrow \text{Rb}^*\text{He}_n$ のレート R_n をレート方程式から見積もることができる。 $T \lesssim 15$ K ではこの逆プロセスはエネルギー的に困難で無視できると考えると、

$$R_n = \frac{\sum_{k=n}^6 N_k A_k}{N_{n-1}} \quad (4.5)$$

¹ より厳密に記述するならば、 $|\psi_e\rangle, |\psi_g\rangle$ を m 個の振動モードの直積と考え、 $|\psi_g\rangle$ において各モードにエネルギーを $(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_m) \equiv \epsilon$ と分配した状態 $|\psi_g(\epsilon)\rangle$ を考える。これを用いて、 $\int g_n(\nu) \nu^{-3} d\nu \propto N_n \int \dots \int |\langle \psi_e | \psi_g(\epsilon) \rangle|^2 d\epsilon_1 \dots d\epsilon_m = N_n \langle \psi_e | \psi_e \rangle = N_n$ となる。

表 4.2: Rb*He の振動状態のエネルギーの理論値。各電子状態の解離限界をエネルギー原点にとっている。

振動準位	エネルギー (cm ⁻¹)
$A \ ^2\Pi_{3/2} \ v = 5$	-1.1
$v = 4$	-9.0
$v = 3$	-20.9
$v = 2$	-39.1
$v = 1$	-78.3
$v = 0$	-138.8
$A \ ^2\Pi_{1/2} \ v = 1$	-5.2
$v = 0$	-64.4

となる ($n = 1-6$, $N_0 = N_{P_{3/2}}$ とする)。ここで、 A_n は Rb*He $_n$ の放射寿命の逆数で、 $5 \ ^2P_{3/2}$ 状態の寿命の逆数 ($3.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [10]) を基に $A_n \propto \int g_n(\nu) d\nu / N_n$ として見積もった。 D_2 励起、 $T = 5 \text{ K}$ の場合を考えると、 $R_1 \approx 8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $R_2 \approx 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $R_3 \approx 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ となる。また、 $T = 2 \text{ K}$ から 13 K の間で R_3 は $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ から $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ へと大きく変化する。一方、 R_4, R_5, R_6 は R_1, R_2, R_3 に比べて非常に大きい。これは $T < 10 \text{ K}$ で $n = 3-5$ の成分がほとんど見られないことに対応する。

Rb について興味深い点は、スピン-軌道相互作用と He 原子の接近による Rb の $5 \ ^2P$ 状態のエネルギー分裂がほぼ同程度の大きさであることである。言わば、スピン-軌道相互作用が中程度の場合の exciplex であり、He が 3 個以上結合するかを理論的に簡単には予測できなかった。本研究では Rb の場合 $n_{\text{max}} = 6$ であることを明らかにすることができ、exciplex の構造だけから言えばスピン-軌道相互作用が弱い場合に分類されることがわかった。しかし、スピン-軌道相互作用がある程度強いことから生じたと考えられるのが、この R_3 の強い温度依存性である。これは 2.2 節で示したように、Rb*He $_2$ ($\tilde{A} \ ^2\Pi_{1/2}$) + He $\rightarrow$ Rb*He $_3$ のプロセスにおいてスピン-軌道相互作用に起因するポテンシャル障壁が存在し、このプロセスが低温では抑制されるためと考えられる。このことは、ポテンシャル障壁の鞍点の高さが Rb*He $_2$ を直線状と考えた場合 (図 2.8) で解離限界から 20.5 cm^{-1} であり、 R_3 が大きく変化した $T < 15 \text{ K}$ の熱エネルギーとほぼ同程度のエネルギーであることから支持される。

He が結合している面を xy 平面とすると、He が 3 個結合した時点で、価電子が p_z 軌道をとる場合と p_x, p_y 軌道をとる場合とのエネルギー差が式 (2.10) の非対角項に比べて十分大きくなり、価電子はほとんど p_z 軌道をとっているとみなしてよくなる。この時、もはや xy 平面上で Rb 原子に近づく He にはスピン-軌道相互作用に起因したポテンシャル障壁は存在せず、Rb 原子に容易に結合することができると考えられる。また、結合 He 原子の数が多いほど振動モードの数は多く、並進運動エネルギーから振動エネルギーへの変換が容易になり、He の結合が進行しやすいと考えられる。これらが、 R_n ($n \geq 4$) が R_n ($n \leq 3$) に比べて非常に大きい理由であると考えられる。

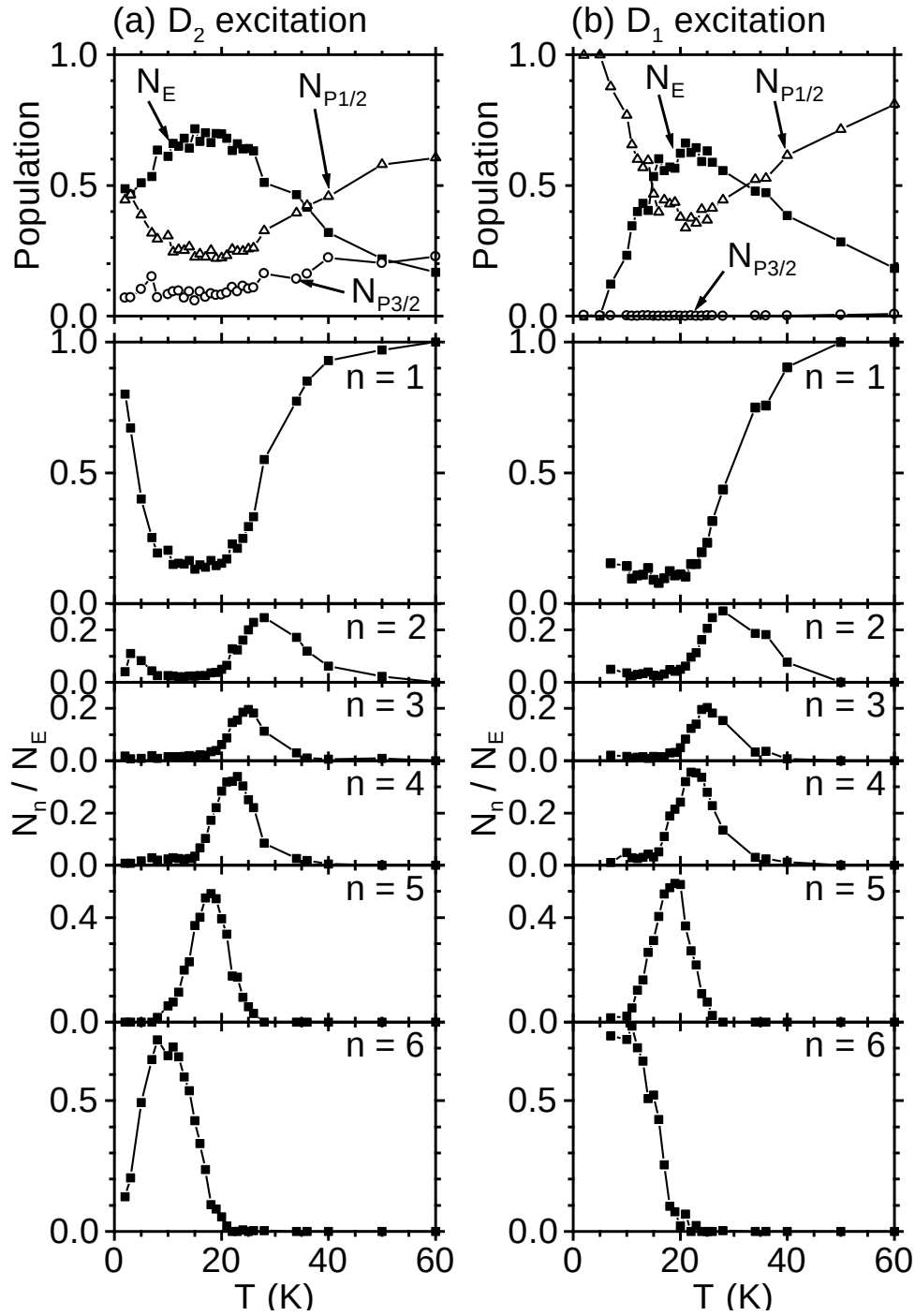


図 4.8: 各 Rb^*He_n および $\text{Rb}(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$ の population の温度依存性。(a) D_2 励起の場合。(b) D_1 励起の場合。

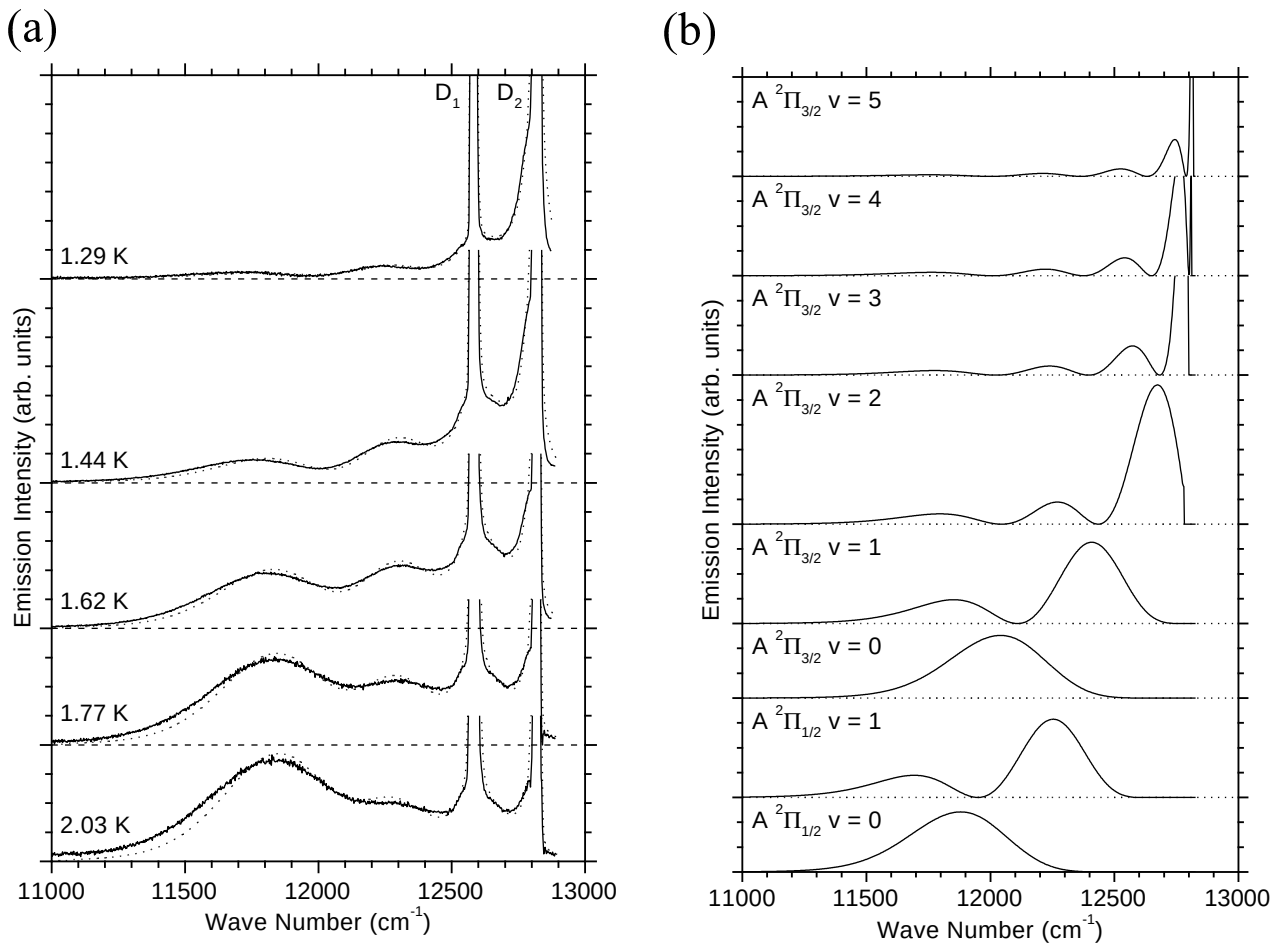


図 4.9: (a) $T \lesssim 2$ K での D_2 励起時のヘリウム気体中の Rb の発光スペクトル (実線)。点線は図 (b) の理論スペクトルの重ね合わせを fit させたもの。(b) Rb*He の各振動状態からの理論発光スペクトル。

次に、 $n = 1$ の発光スペクトルについて詳細に見てみる。図 4.9(a) は 2 K 以下で観測した $\nu > 11000$ cm⁻¹ の範囲における発光スペクトルである (CCD で観測)。 $n = 1$ からの発光成分として $T > 2$ K で主に見えていた 11820 cm⁻¹ にピークを持つ成分は温度が下がるに従って弱くなり、低温では約 12300 cm⁻¹ にピークを持つ成分等が目立つようになる。1.9 K 以下ではセル中のヘリウムガス密度は図 3.1(b) に従い急激に変化するので、各温度での発光スペクトルの違いは主にヘリウムガス密度の変化に起因している。鋭い D_1, D_2 線以外は Rb*He からの発光であり、スペクトルの変化は Rb*He における微細構造間や各振動準位間の population の変化によるものと考えられる。Rb-He のポテンシャル曲線 (図 2.7) について各振動状態を計算すると、A ²Π_{3/2} 状態には 6 個、A ²Π_{1/2} 状態には 2 個の束縛状態がある。各振動状態のエネルギーを表 4.2 に示す。各振動状態からの理論発光スペクトルを図 4.9(b) に示す。この中の A ²Π_{3/2} 状態の $v = 0-3$ 状態と A ²Π_{1/2} 状態の $v = 0, 1$ 状態からの理論スペクトルについて、その重ね合わせを観測されたスペクトルに fit させた結果が図 4.9(a) の点線で示したものであり、観測されたスペクトルをよく再現している。

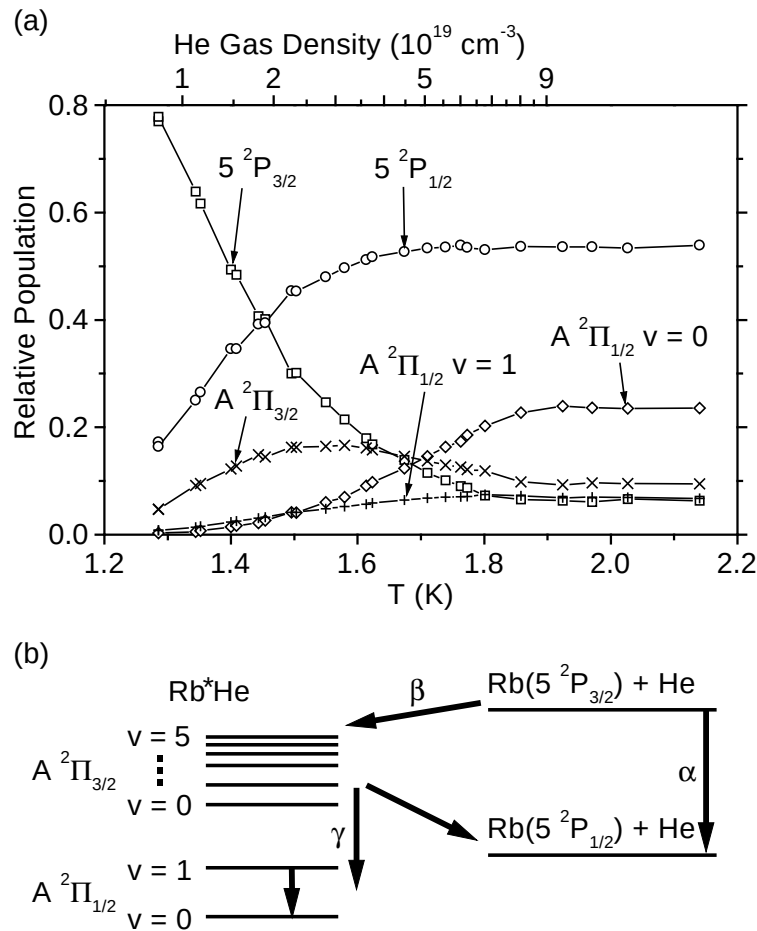


図 4.10: (a) Rb^*He の各振動状態および $Rb(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$ の population の温度・密度依存性。 (b) $T \lesssim 2 \text{ K}$ で考慮すべき緩和プロセスの模式図。

電子遷移モーメントは Rb と Rb^*He とで変わらないとして、fitting の結果から各状態の population を見積もったのが図 4.10(a) である。 $A^2\Pi_{3/2}$ 状態の population は全体的に小さいので、各振動状態に分けずに一つにまとめて示した。Cs 同様、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のヘリウムガス密度領域で population 分布は大きく変化しており、excimer 生成レート (図 4.10(b) の β)、 Rb と Rb^*He の微細構造の緩和レート (図の α と γ)、振動緩和レートが、どれも輻射緩和レートと同程度であることがわかる。

これらの緩和レートを次のような考察のもと、レート方程式を用いて評価した。まず、 $T < 1.4 \text{ K}$ では $Rb(5^2P_{3/2})$ は多いが $Rb^*He(A^2\Pi_{1/2})$ はほとんどないという状況であることから、 $Rb^*He(A^2\Pi_{1/2})$ は $Rb(5^2P_{3/2})$ から直接は作られないと考えられる。また、 $T = 2 \text{ K}$ において $n \geq 2$ の成分は全体の発光強度の 4% 以下であり、 $n \geq 2$ の成分を無視することができる。また、このような 2 K 程度の低温環境では、衝突によるいかなる励起も起こらず、 $Rb(5^2P_{1/2})$ から $Rb^*He(A^2\Pi_{1/2})$ の生成もポテン

シャル障壁により阻害されるため無視することができると考えられる。また、簡単のため γ は始状態 $A^2\Pi_{3/2}$ の振動量子数に依存しないとした。こうした前提から、図 4.10(b) の矢印のような緩和だけを考えて、 $A_i (i = P_{1/2}, P_{3/2}, \Pi_{1/2}, \Pi_{3/2})$ を $\text{Rb}(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$, $\text{Rb}^*\text{He}(A^2\Pi_{1/2}, A^2\Pi_{3/2})$ の各状態の放射寿命の逆数、 N_i を各状態の population とすると、レート方程式から、

$$\begin{aligned} 0 \leq \alpha &\leq \frac{N_{P_{1/2}} A_{P_{1/2}}}{N_{P_{3/2}}} \\ \frac{N_{\Pi_{3/2}} A_{\Pi_{3/2}} + N_{\Pi_{1/2}} A_{\Pi_{1/2}}}{N_{P_{3/2}}} &\leq \beta \leq \frac{N_{\Pi_{3/2}} A_{\Pi_{3/2}} + N_{\Pi_{1/2}} A_{\Pi_{1/2}} + N_{P_{1/2}} A_{P_{1/2}}}{N_{P_{3/2}}} \\ \gamma &= \frac{N_{\Pi_{1/2}} A_{\Pi_{1/2}}}{N_{\Pi_{3/2}}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

が得られる。従って、 $\text{Rb}(5^2P_{3/2})$ の寿命の逆数 $A (= 3.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1} [10])$ を用いて、1.80 K で $\alpha \lesssim 6.9A$ 、 $4.4A \lesssim \beta \lesssim 11A$ 、 $\gamma \approx 1.9A$ が得られる。なお、Cs の場合に同様の考察を行うと、 $\text{Cs}(6^2P_{3/2})$ の寿命の逆数 $A' (= 3.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1} [10])$ を用いて、1.80 K で $\alpha \lesssim 2.0A'$ 、 $16A' \lesssim \beta \lesssim 18A'$ 、 $0.58A' \lesssim \gamma \lesssim 0.76A'$ となる。得られた γ の値は Cs よりも Rb の方が大きい、これは Rb の方が $A^2\Pi_{1/2}$ 状態と $A^2\Pi_{3/2}$ 状態のエネルギー差が小さく、緩和が起こりやすいためと考えられる。Massey の断熱性パラメータとして知られるように [76]、一般に非断熱遷移は関係する両準位のエネルギー差が小さいほど起こりやすいからである。

Cs、Cs*He と同様、Rb、Rb*He についても微細構造緩和が起きていることがわかった。原子衝突による微細構造緩和を調べた研究例としては、高温・低密度の希ガス中でのアルカリ金属原子の $n^2P_{3/2} \rightarrow n^2P_{1/2}$ の緩和について調べた研究がある [77]。これによると、2 体衝突のみを考えた場合、緩和レート α は温度とともに急速に減少し、本実験のような低温・高密度環境に外挿すると A, A' よりも数桁小さくなることが予想される。本実験で扱ったような低温・高密度環境でなぜ輻射緩和レートに匹敵するほどの大きな微細構造緩和レートが得られたのかは、興味深い研究対象であると思われる。おそらく excimer 生成を経由する緩和プロセスが重要なのであろうと推測できるが、本研究ではこれ以上追求しない。

4.3 K^*He_n の発光スペクトル

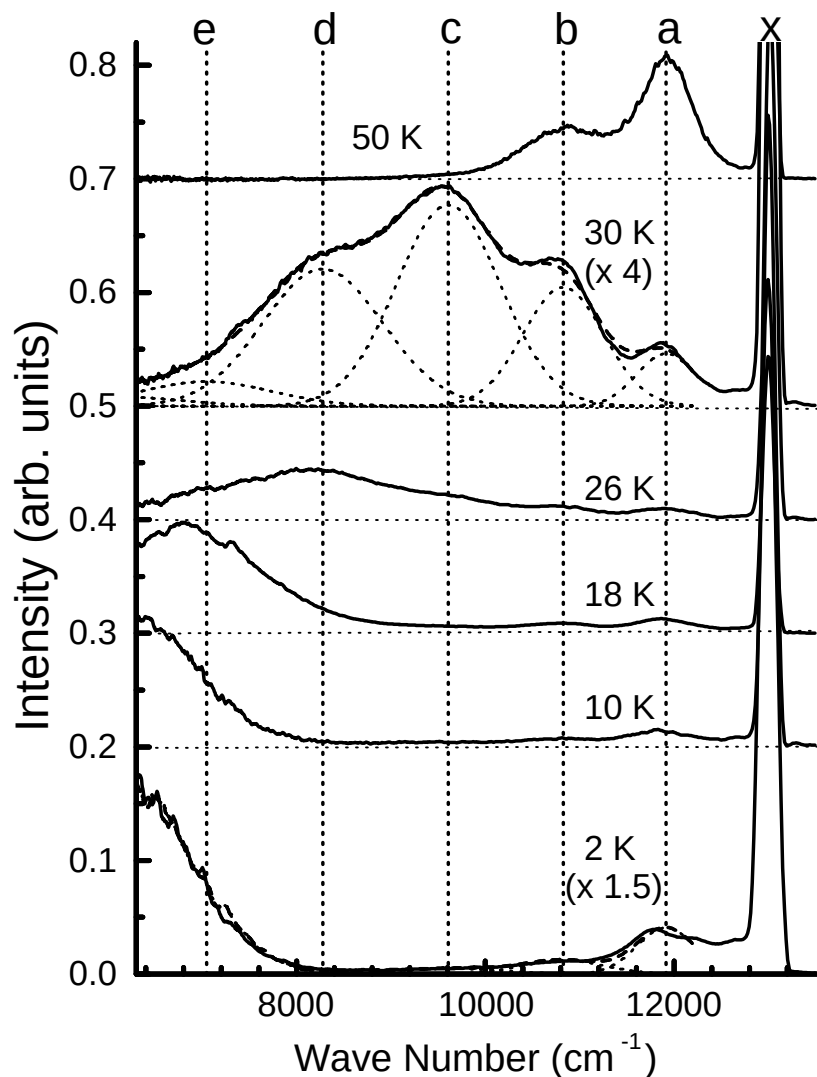


図 4.11: D_2 励起時のヘリウム気体中の K の発光スペクトル。「x」は K の D 線を示す。点線 a–e はそれぞれ $n = 1-5$ の K^*He_n からの発光成分のピーク位置を示す。

様々な温度における D_2 励起の場合でのヘリウム気体中の K の発光スペクトルを図 4.11 に示す (PMT で測定)。各ピークの同定の方法は後ほど述べるが、点線 a–e がそれぞれ K^*He_n ($n = 1-5$) のスペクトル成分のピーク位置を示しており、 $n = 6$ の成分は観測可能領域の外 ($\nu < 6300 \text{ cm}^{-1}$) にピークを持つ。スペクトルの温度依存性については 10 K 以下までは $n = 6$ のスペクトル成分が強く、10 K から温度が上昇するにつれて、 $n = 6$ から $n = 1$ へと主要なスペクトル成分が移行する。図 4.11 のスペクトル領域において、exciplex からの発光強度は 40 K 以下では面積比で全体の 70% 程度であり、

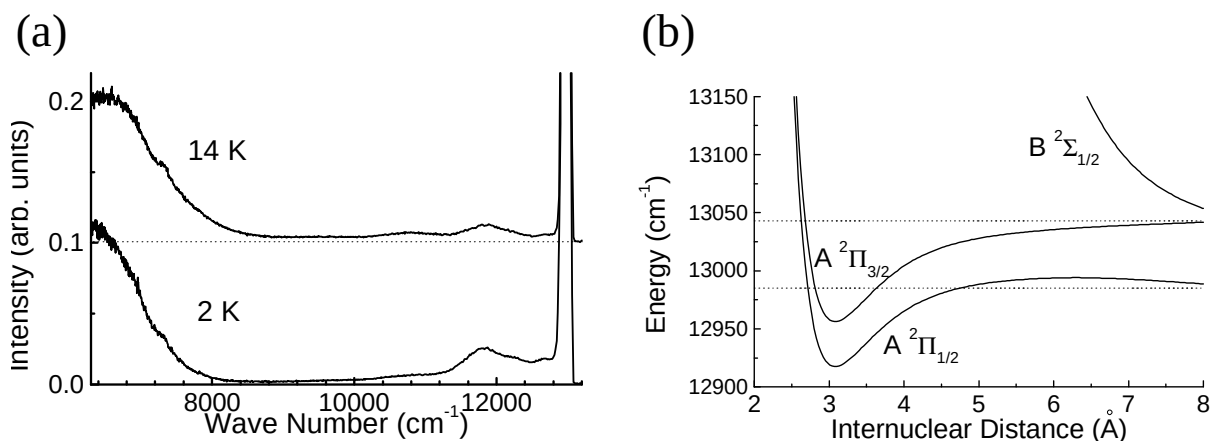


図 4.12: (a) D_1 励起時のヘリウム気体中の K の発光スペクトル。(b) K^*He の RHF 計算による理論ポテンシャル曲線で、スピン-軌道相互作用を取り入れている。

40 K 以上では温度が上がるにつれて減少していく。

スペクトルの変化の様子は Rb の場合と似ているが、Rb と比べて次の 2 点において異なる。1 つは K では 2 K でも $n = 6$ の成分が強いのにに対し、Rb では 2 K では $n \leq 2$ の成分しか観測されなかった。これは 2.2 節で述べた、スピン-軌道相互作用に起因する $M^*He_2 + He \rightarrow M^*He_3$ のプロセスにおけるポテンシャル障壁が K の場合小さいためと考えられる。K の $T \lesssim 10$ K のスペクトルにおいて $n \geq 3$ の範囲では $n = 6$ の成分だけが観測されたことは、前節で示したのと同じように、 K^*He_3 が形成された後は He の結合が急速に進むためであると考えられる。2.2 節の計算ではポテンシャル障壁の高さは Rb の場合で 20.5 cm^{-1} 、K の場合で 5.8 cm^{-1} であり、Rb の約 $1/4$ である。図 4.8 で示したようにこの障壁のため Rb では $n = 6$ の population が最大になるのは 8 K 付近であったが、K では障壁が十分低いため 2 K でも $n = 6$ の成分が強く現れていると考えられる。

もう 1 つは Rb の場合よりもスペクトルのピーク構造が明瞭である点である。例えば、図 4.11 の 30 K のスペクトルでは、約 11900 cm^{-1} 、 10800 cm^{-1} 、 9600 cm^{-1} 、 8300 cm^{-1} のあたりに明瞭なピークが存在する。これらはほぼ等間隔で並んでおり、 K^*He_n ($n = 1-4$) からの発光に同定できる。この間隔を考慮すると、30 K の場合に見られている 7000 cm^{-1} 付近のスペクトルの尾は主に $n = 5$ の成分から成り立っており、10 K 以下で強く現れる観測領域外にピークを持つ成分は $n = 6$ のものと同定できる。このようにピーク構造が明瞭に現れているため、Rb の場合と異なり、理論計算等に頼らずに容易に同定ができる。この明瞭さは n が 1 増える時のピーク位置の移動の大きさが、Rb の場合よりも大きいことに起因している。

また、 D_1 励起の場合の発光スペクトルを図 4.12(a) に示す (PMT で測定)。Rb の D_1 励起の場合と異なり、2 K でも exciplex が生成していることがわかる。この違いは $A \ ^2\Pi_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線のエネルギー障壁の高さの違いによると考えられる。図 4.12(b) に、図 2.3 のポテンシャル曲線に

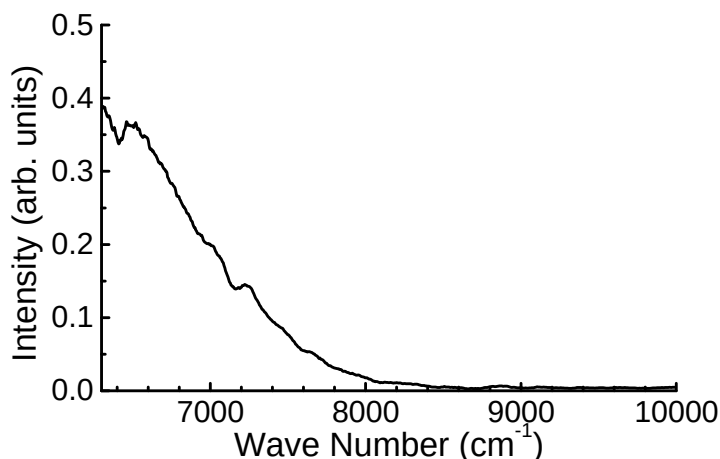


図 4.13: 液体ヘリウム中の K の発光スペクトル。

スピン-軌道相互作用を取り入れた K^*He の $A^2\Pi, B^2\Sigma$ 状態のポテンシャル曲線を示す。ポテンシャル障壁のピークは $r = 6.3 \text{ \AA}$ にあり、高さは解離限界から 8.9 cm^{-1} で、Rb の場合の障壁の高さである 26.5 cm^{-1} ($r = 5.3 \text{ \AA}$) の約 $1/3$ である。この障壁の高さの違いにより、Rb では D_1 励起の場合に約 10 K あたりで exciplex が急に生成されるようになるのに対し (図 4.8 参照)、K では 2 K でも exciplex が生成されると考えられる。

次に、液体ヘリウム中の K の発光スペクトルを図 4.13 に示す (PMT で測定)。温度は 1.65 K で、励起波数は 13148 cm^{-1} である。この発光成分は図 4.11 の 10 K 以下のスペクトルで見られた、観測領域外にピークを持つ成分と非常によく一致している。このことから、液体ヘリウム中の exciplex は K^*He_6 の構造をとっていることがわかる。このスペクトルに Gaussian を fit させるとピーク位置は約 6200 cm^{-1} 、半値全幅は約 1700 cm^{-1} であった。以降、図 4.13 のスペクトルを K^*He_6 のスペクトル成分として用いる。

K^*He_n の各スペクトル成分のピーク位置と幅を求めるために、図 4.11 のスペクトルの $\nu < 12200 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に、5つの Gaussian と図 4.13 の K^*He_6 のスペクトルの重ね合わせを fit させた。fitting パラメータは各温度での各成分の面積と、全温度共通の各 Gaussian のピーク位置と幅である。得られたピーク位置が図 4.11 の点線 a-e であり、その値と半値全幅を表 4.3 に示す。これらは 2.4 節で得られた ϵ_P の値 (同じく表 4.3 参照) と He 原子 1 個あたり 162 cm^{-1} 以内の誤差でよく一致しており、ピークの同定の正当性を支持している。

上で fit に使った Gaussian 及び K^*He_6 のスペクトルを $g_n(\nu)$ ($n = 1-6$) とする。また、 D 線のスペクトル (D_1, D_2 線は PMT の分解能では分離できていない) を $g_0(\nu)$ とする。 K^*He_n ($n = 0-6$, $n = 0$ は K の 4^2P 状態) の population N_n は式 (4.4) から求められる。 N_n の温度変化を図 4.14 に示す。 N_n は総和が 1 になるように規格化した。Rb の場合 (図 4.8) と比べて、K の場合 $n = 6$ から $n = 0$ への population の移行が高い温度で起こっている。例えば、 $n = 5$ の population が最大になるのは Rb では約 18 K 、K では約 22 K であり、 $n = 1$ の population が最大になるのは Rb では約 22 K 、K

表 4.3: 各 K^*He_n の発光スペクトル成分の実験的に得られたピーク位置・半値全幅と、ピーク位置の理論値 ϵ_P 。

n	ピーク位置 (cm^{-1})	半値全幅 (cm^{-1})	$\epsilon_P(\text{cm}^{-1})$
1	11914	726	12076
2	10826	1005	10707
3	9608	1295	9365
4	8275	1498	8025
5	7045	1621	6781
6	$\lesssim 6300$	~ 1700	5943

では約 60 K である。同じヘリウムガス密度での比較なので、 K^*He_n の解離エネルギーは Rb^*He_n のそれよりも、約 1.2–1.8 倍大きいと見積もられる。

K については、ヘリウム液滴表面から脱離した exciplex の光イオン化による質量分析を行って、exciplex の population 分布を調べる研究が Schulz らによって行われている [48]。彼らは $n = 1-5$ の exciplex を観測し、その population 比は $n = 1$ に対し $n = 2$ では 13.1、 $n = 3$ と 4 ではともに 2.7、 $n = 5$ では 0.6 であったことを報告している。そして、 $n = 5$ の population が比較的小さかったことから、K には最大 4 個までの He が最近接原子として結合でき、5 個目の He はその外側の 2 層目に結合するのではないかということを提案している。一方、本研究で観測された K^*He_n ($n = 1-6$) の各スペクトル成分はエネルギー的にはほぼ等間隔に並んでおり、従って K の周囲に He が最大 6 個まで環状に結合できると考えられる。以下では、5 個目からは 2 層目に結合するという彼らのモデルでは我々の観測した図 4.11 のスペクトルは説明できないことを示す。

図 4.11 の 30 K のスペクトルでは $n = 1-4$ のピークが明瞭に分離できるので、 K^*He_n ($n = 1-4$) の発光成分は図 4.11 の点線 a–d の位置にあると考えられる。ここで彼らのモデルに従えば、10 K 以下で見られる観測領域外にピークを持つ成分は 2 層目以降にも He が結合した $K^*He_4-He_N$ という exciplex からの発光であることになる。この exciplex の発光スペクトルがどの辺りに現れるかを第一原理計算を用いて見積もった。例として K^*He_4 に二層目を構成する He 原子が 1 個結合した場合を考える。簡単のため、一層目の 4 個の He を平衡配置に固定、つまり K 原子を原点に置き、 $(\pm 2.18, \pm 2.18, 0)$ (順不同、単位 Å) に He 原子を配置した場合を考える。この場合、5 個目の He 原子が感じるポテンシャル曲面は図 4.15 のようになる。電子励起状態でのポテンシャル井戸は $(0, 4.27, 0)$ に存在し、その深さは 20 cm^{-1} である。この位置での電子基底状態のポテンシャルエネルギーは 5 個目の He 原子の解離極限から測って 201 cm^{-1} になる。このことから、二層目に He 原子が 1 個結合することによるスペクトル成分のシフトは、長波長側に 220 cm^{-1} 程度であると思積もられる。 K^*He_4 のスペクトル成分のピーク位置は 8275 cm^{-1} であり、二層目を構成できる He 原子の数は最大 4 個 (位置は $(\pm 4.27, 0, 0), (0, \pm 4.27, 0)$) なので、二層目が満たされたとしてもスペクトルのピーク位置は約 7400 cm^{-1} と予想され、最も赤外に観測されたスペクトル成分 ($< 6300 \text{ cm}^{-1}$) とは一致しない。三層目以降の He の存在によるピーク

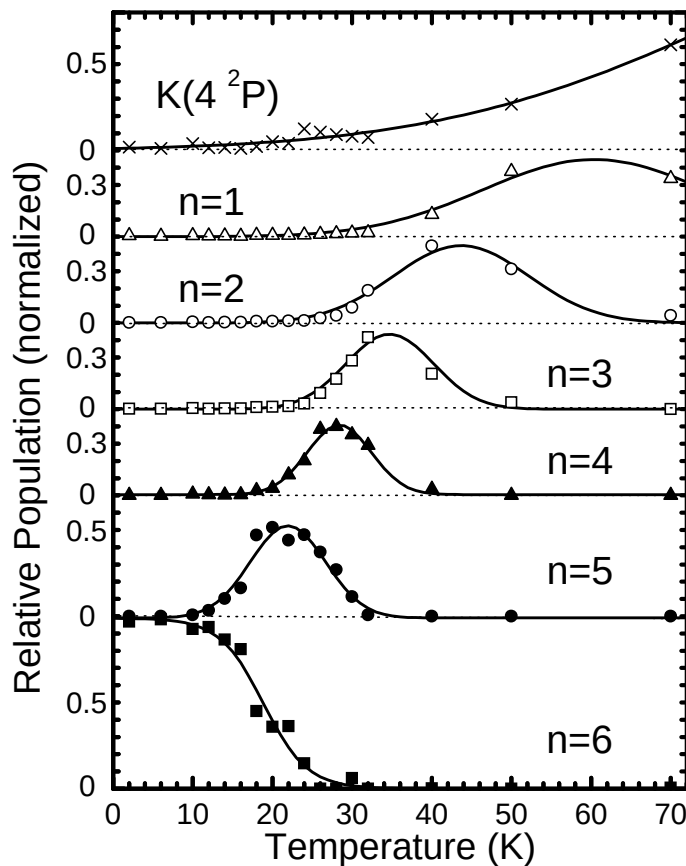


図 4.14: 各 K^*He_n および $K(4^2P)$ の population の温度依存性。実線はアイガイドである。

位置のシフトは二層目によるものに比べ、はるかに小さいと考えられる。さらに、一層目以外の He の解離エネルギーは小さいため、10 K 程度の「高温な」環境下で二層目に He が結合したような exciplex が存在するとは考えにくい。また、一層目の He の数が 5 個、6 個となるにつれて、二層目の He 原子の解離エネルギーや二層目の存在によるスペクトルのシフトは小さくなる。従って、 $K^*He_6-He_N$ は生成されたとしても発光スペクトルでは K^*He_6 とほとんど区別がつかないと考えられる。液体ヘリウム中の K の発光スペクトルが気体中の K^*He_6 の発光スペクトルと非常によく一致しているのはそのためであると考えられる。

4.1, 4.2 節では Cs や Rb について、 M^*He excimer の発光スペクトルを各振動状態からの発光に分離する解析を行った。しかし、K と Na についてはすでに、Scoles らの液滴ヘリウムビームを用いた研究で K^*He 、 Na^*He の発光スペクトルについての解析が行われている [45]。そのため、本研究では K と Na については $n = 1$ の excimer についての振動状態などの解析は行わない。

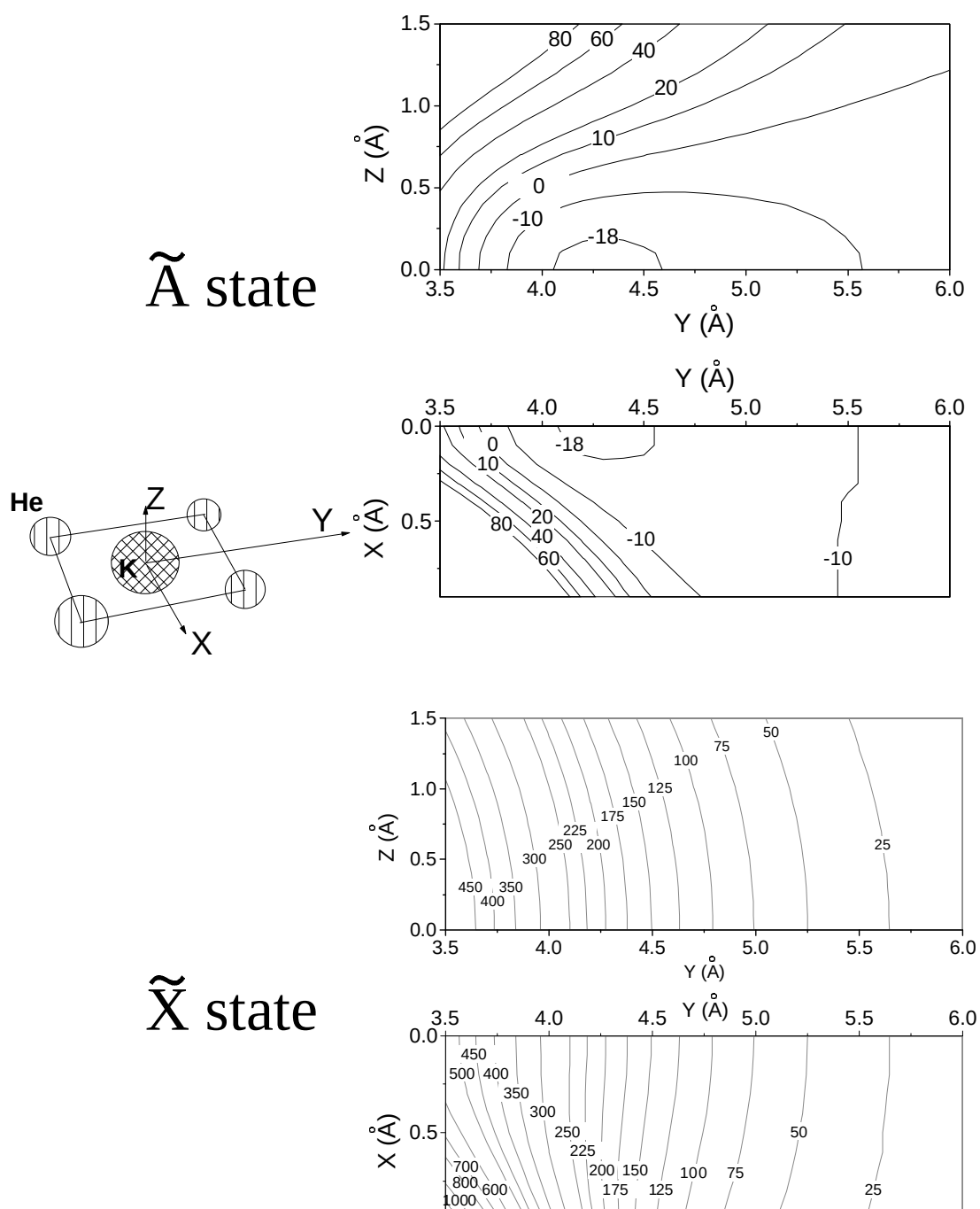


図 4.15: 電子励起状態および電子基底状態の K^*He_4 (K は原点に、4 個の He は $(\pm 2.18, \pm 2.18, 0)$ に配置) $-He$ のポテンシャル曲面。

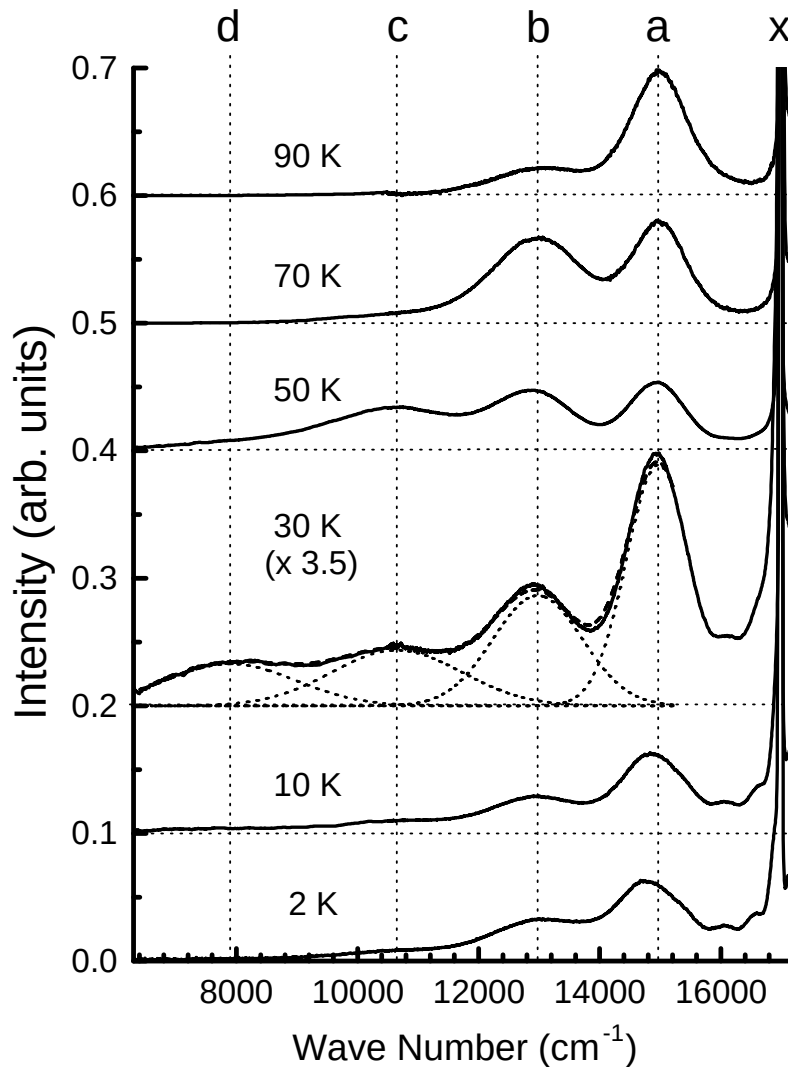
4.4 Na^*He_n の発光スペクトル

図 4.16: D_2 励起時のヘリウム気体中の Na の発光スペクトル。「x」は Na の D 線を示す。点線 a–d はそれぞれ $n = 1-4$ の Na^*He_n からの発光成分のピーク位置を示す。

様々な温度における D_2 励起時の、ヘリウム気体中の Na の発光スペクトルを図 4.16 に示す ($\nu > 10500 \text{ cm}^{-1}$ では CCD で測定、それ以外では PMT で測定)。Na のスペクトルでは K の場合よりもさらにピーク構造が明瞭であり、約 15000 cm^{-1} 、 13000 cm^{-1} 、 10600 cm^{-1} 、 7900 cm^{-1} の位置に計 4 つのピークが見える。これらはほぼ等間隔に並んでおり、それぞれ Na^*He_n ($n = 1-4$) の発光スペクトルに同定される。

Rb, K の場合と同様に、図 4.16 のスペクトルを各 Na^*He_n のスペクトル成分に分解するために、 $\nu <$

表 4.4: 各 Na^*He_n の発光スペクトル成分の実験的に得られたピーク位置・半値全幅と、ピーク位置の理論値 ϵ_P 。

n	ピーク位置 (cm^{-1})	半値全幅 (cm^{-1})	$\epsilon_P(\text{cm}^{-1})$
1	14965	1245	15113
2	12972	1741	12357
3	10647	2523	9530
4	7893	2551	6902
5			5107
6			6079

15200 cm^{-1} の範囲で4個の Gaussian の重ね合わせを各温度のスペクトルについて fit させた。位置と幅は全温度共通の fitting パラメータとしている。得られたピーク位置や半値全幅を表 4.4 に示すとともに、図 4.16 にも点線 a–d としてそのピーク位置を示した。得られたピーク位置は 2.4 節で求めた ϵ_P の値（表 4.4 参照）と He 原子 1 個あたり 373 cm^{-1} 以内の誤差で一致しており、点線 a–d の位置にある各ピークの $\text{Na}^*\text{He}_n (n = 1-4)$ への同定は正しいと考えられる。

得られた Gaussian $g_n(\nu)$ ($n = 1-4$) と D 線のスペクトル $g_0(\nu)$ (D_2, D_1 線は CCD の分解能では分離できていない) から $\int g_n(\nu)\nu^{-3}d\nu$ を計算して、各 Na^*He_n ($n = 0-4$) の population 分布を求めたのが図 4.17 である。K の場合（図 4.14 参照）では $n = 3$ は約 35 K で、 $n = 1$ は約 60 K で population が最大になっているのに対し、Na の場合では $n = 3$ は約 50 K で、 $n = 1$ は 100 K 以上で最大になっている。従って、 Na^*He_n ($n = 1-4$) の解離エネルギーは K^*He_n に比べ、約 1.4 倍以上大きいと考えられる。

図 4.16 のスペクトル領域において、exciplex からの発光強度は、70 K 以下では面積比で全体の約 50% であり、70 K 以上では温度の上昇に伴い減少する。低温での比較において、これは K の場合（40 K 以下で約 70%）よりも少ない。また、K の場合、 $T \lesssim 10\text{ K}$ で $n = 6$ のスペクトル成分が強かったのに対し（図 4.11 参照）、Na の場合では最も波数の小さい成分 ($n = 4$) の発光強度は低温で強くなり、30 K 付近で少し強くなるだけである（図 4.16 参照）。また、液体ヘリウム中の Na の発光スペクトルを見る試みは当研究室で以前行われたが、励起波数 $16810-17340\text{ cm}^{-1}$ 、観測領域 $\nu > 7500\text{ cm}^{-1}$ の範囲で、蛍光は観測できなかった。これらのことから、 Na^*He_4 はまだ中間状態の exciplex であり低温や液体ヘリウム中では Na^*He_5 や Na^*He_6 を形成している、という可能性が高い。図 4.16 のスペクトルを各 n からの発光成分に分解する解析では $n \leq 4$ の成分しか考えなかったが、 Na^*He_5 からの発光成分が観測領域外に存在する可能性を考えると、それが $n = 4$ の成分の赤外側の尾と重なることにより、表 4.4 や点線 d で示した $n = 4$ の成分のピーク位置は実際より小さい波数が得られている可能性がある。

$n \leq 4$ における各 n のスペクトル成分のピーク位置の間隔をそのまま外挿すると、 Na^*He_5 のスペクトル成分のピーク位置は $\nu \gtrsim 5000\text{ cm}^{-1}$ に存在することが予想される。今回の実験では用いた検出器

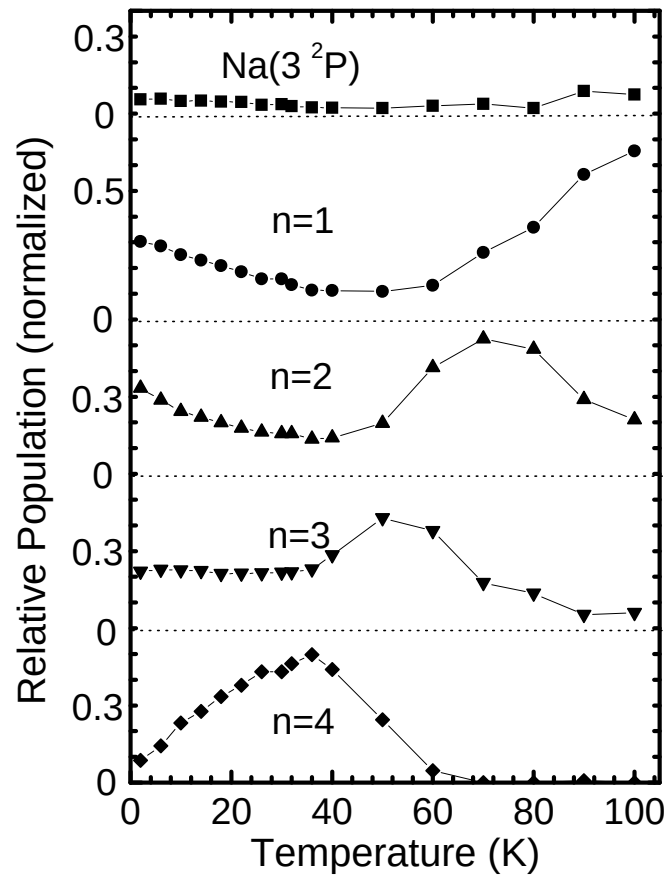


図 4.17: 各 Na^*He_n ($n = 1-4$) および $\text{Na}(3^2P)$ の population の温度依存性。

の感度が 6300 cm^{-1} 以上（波長にして $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下）の範囲でしかなかったため、 Na^*He_4 までの発光スペクトルしか確認できなかった。しかし、感度の波数限界が 4000 cm^{-1} （波長にして $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ）程度の InGaAs 検出器はノイズが多少大きいものの市販されており、 Na^*He_5 の発光スペクトルの確認は非現実的ではない。2.4節で見た通り、 Na^*He_5 は準位交差による無輻射緩和（quenching）を起こしている可能性もあり、今後の課題となる興味深い研究対象である。

4.5 Li^*He_n の発光スペクトル

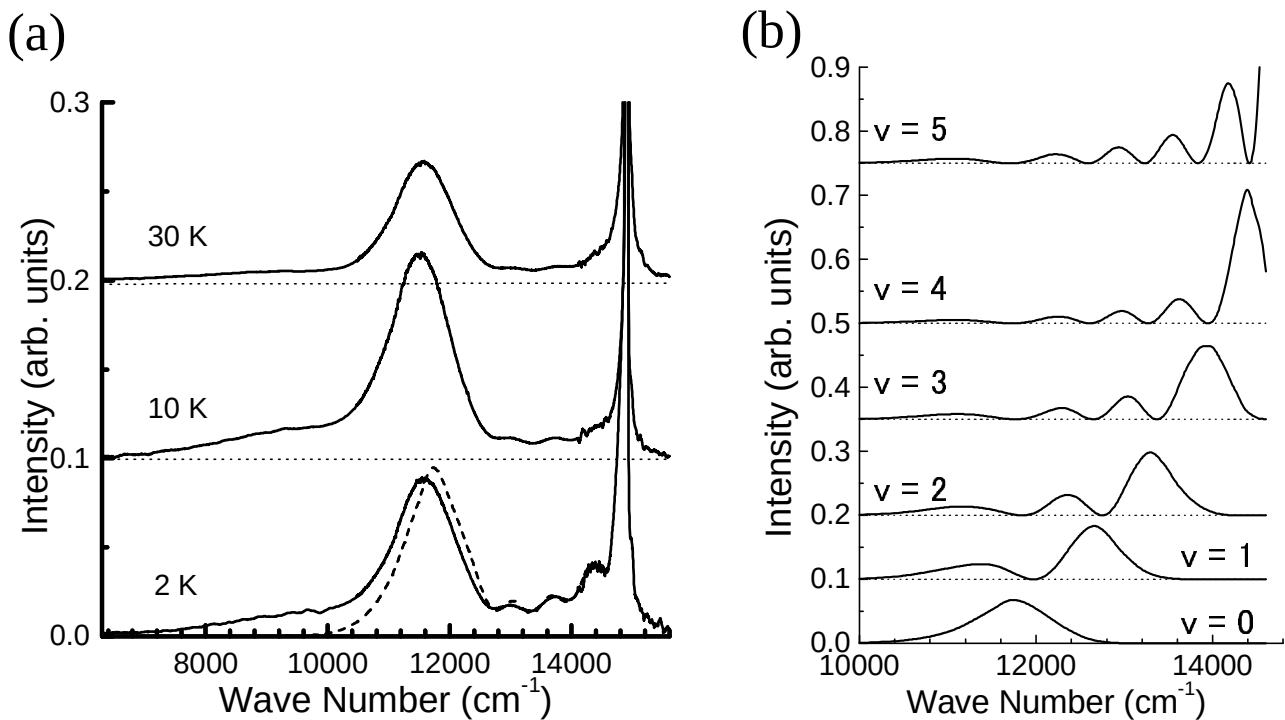


図 4.18: (a) D 線励起時のヘリウム気体中の Li の発光スペクトル (実線)。鎖線は (b) の理論発光スペクトルの重ね合わせを fit させたもの。(b) Li^*He の各振動状態からの理論発光スペクトル。

3.1 節で述べた通り、Li の場合のみセルの作成方法が異なり、本実験での作成方法ではセル内の Li 金属表面の大半が酸化されている状態であった。また、Li 以外ではアブレーションレーザーをアルカリ金属の薄膜等に照射したが、Li の場合はバルクの金属に照射した。原因は不明であるが、他のアルカリ金属とは異なって、Li の場合には液化点から 35 K までの温度範囲でしか金属原子気体を生成することができなかった。ヘリウム気体中の Li の D 線励起時の発光スペクトルを図 4.18(a) に示す。

Li の場合微細構造分裂が 0.34 cm^{-1} (10.2 GHz) と極めて小さく、本実験では圧力広がりよりも小さいため、励起光の D_2, D_1 線の分離はできない。約 11600 cm^{-1} 付近にピークを持つ強いスペクトル成分があり、その成分と D 線との間にいくつかピーク構造が見られる。後に示す理論計算との比較から、その強い成分は主に Li^*He の振動基底状態からの発光スペクトルであり、 D 線との間にあるピーク構造は振動励起状態からの発光によるものであると考えられる。Pascale の理論ポテンシャル曲線と理論遷移モーメント [13] から式 (2.17) を用いて計算した Li^*He の各振動状態 ($v = 0-5$) からの発光スペクトルを図 4.18(b) に示す。ここで、スピン-軌道相互作用は非常に小さいので無視している。そして、理論スペクトルの重ね合わせを 2 K のスペクトルに fit させた様子を図 4.18(a) に鎖線で示す。

表 4.5: 各 Li^*He_n の発光スペクトル成分の実験的に得られたピーク位置・半値全幅と、ピーク位置の理論値 ϵ_P 。

n	ピーク位置 (cm^{-1})	半値全幅 (cm^{-1})	$\epsilon_P(\text{cm}^{-1})$
1	11553	1174	11970
2	~9000	~2000	6213
3			1237

この fitting から、約 70% の Li^*He が振動基底状態にあると見積もられた。fit した曲線と比べると、観測されたスペクトルには赤外の方に長い尾がある。これは Li^*He からの発光成分に同定することができないため、 Li^*He_2 からの発光成分であると考えられる。この Li^*He_2 の発光スペクトルのピーク位置は粗く見積もって約 9000 cm^{-1} 、半値全幅は約 2000 cm^{-1} である。 Li^*He についてはピーク位置と幅の代表値として $11000\text{--}12200 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に 1 個の Gaussian を fit させて得た値を採用し、これらの値と 2.4 節で求めた ϵ_P の値を表 4.5 に示す。理論値 ϵ_P と実験で得られたピーク位置を比較すると、 Li^*He では両者の差は 417 cm^{-1} でありほぼ近い値が得られたのに対し、 Li^*He_2 では両者の差は約 2800 cm^{-1} と非常に大きい。この大きいずれの理由は不明であるが、 D 線の位置 (14904 cm^{-1}) と、 Li^*He と Li^*He_2 の各スペクトル成分のピーク位置は、ほぼ似た間隔で並んでおり、スペクトルの同定は正しいと考えられる。

Na の場合と同じく、観測領域の範囲で最も小さい波数のピーク位置を持つ成分 (Li^*He_2 からの発光成分) が弱いことから、 Li^*He_3 が形成されている可能性がある。しかし、 Na^*He_5 に比べ Li^*He_3 は ϵ_P の値が約 1200 cm^{-1} と非常に小さく、発光の観測は困難であると考えられる。

Li^*He はアルカリ金属—ヘリウム excimer の中で唯一、電子励起状態間 ($3d^2\Delta \leftarrow A^2\Pi$) の bound-bound 遷移の分光が行われており、 $A^2\Pi$ 状態のポテンシャルについて平衡核間距離 r_0 が $1.78 \text{ \AA}$ 、井戸の深さが $1020(20) \text{ cm}^{-1}$ と精度よく定められている [17, 18]。これに対し、Pascale が計算した理論ポテンシャル [13] では r_0 が $1.82 \text{ \AA}$ 、井戸の深さが 1025 cm^{-1} であり、非常によく一致している。そこで、Pascale の $A^2\Pi$ 状態の理論ポテンシャルと本実験で観測されたスペクトルを用いて、 $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線の評価を行った。類似の手法で bound-free 遷移のスペクトルからポテンシャル曲線の斥力部を求めることは文献 [78] で行われている。 $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線には、文献 [78] の NaKr の $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態の研究例と同じく Hartree-Fock dispersion (HFD) 関数

$$V(r) = Ae^{-\alpha x} - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right) F(x),$$

$$F(x) = \begin{cases} \exp[-(D/x - 1)^2] & \text{for } x < D \\ 1 & \text{for } x \geq D \end{cases} \quad (4.7)$$

を仮定した。ここで $x = r/r_m$ であり、 $A, \alpha, C_6, C_8, C_{10}, r_m$ が fitting パラメータで、 D は 1.28 に固定している [78]。この式のうち、 $Ae^{-\alpha x}$ の項は電子の Pauli 反発に起因する斥力相互作用を表し、電

表 4.6: fitting で得られた $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線を表す HFD 関数の parameter。

Parameter	Value
A (cm^{-1})	$2.860\ 58 \times 10^5$
α	6.025 36
C_6 ($\text{cm}^{-1} \text{ \AA}^6$)	$3.017\ 92 \times 10^5$
C_8 ($\text{cm}^{-1} \text{ \AA}^8$)	$-1.948\ 54 \times 10^5$
C_{10} ($\text{cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$)	$9.260\ 96 \times 10^6$
r_m ($\text{\AA}$)	3.192 50

子の波動関数が遠方では距離に対し exponential で減衰することからこの形で表される。 C_6, C_8, C_{10} はそれぞれ誘起双極子-誘起双極子、誘起双極子-誘起四重極子、誘起四重極子-誘起四重極子および双極子-誘起八重極子の相互作用の係数を表し、これらを含む項が引力相互作用を表す。また、 $F(x)$ は原子同士がある程度接近して電子の重なりが無視できなくなる領域での補正を表す経験的な式である [79]。

この $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態についての近似ポテンシャル曲線と、Pascale によって与えられている理論的な $A^2\Pi$ 状態のポテンシャル曲線および電子遷移モーメント $R_e(r)$ [13] を用いて、 $A^2\Pi$ 状態の各振動状態からの発光スペクトルを式 (2.17) から計算し、その重ね合わせが最も良く 2 K で観測されたスペクトルを再現するように最小二乗 fitting を行った。本実験条件では回転状態の緩和が十分速いと期待されることや、2 K 程度での回転励起は発光スペクトルにほとんど影響を与えないことから、回転励起状態は無視した。得られた fitting パラメータを表 4.6 に示す。また、再現された発光スペクトルと観測されたスペクトルは、それぞれ図 4.19(a) の鎖線と実線で示されており、良い一致が見られる。得られた $X^2\Sigma_{1/2}$ 状態の断熱ポテンシャルは図 4.19(b) の実線で示した。比較のため、MRCI 計算と Pascale の理論計算 [13] の結果をそれぞれ鎖線と点線で示している。これら 3 つのポテンシャル曲線は $r > 1.8 \text{ \AA}$ の範囲で約 500 cm^{-1} 以内で一致しており、 $r \gtrsim 2.2 \text{ \AA}$ では Pascale の理論ポテンシャルの方が、 $1.8 \lesssim r \lesssim 2.2 \text{ \AA}$ では MRCI 計算の方が、今回得られたポテンシャルと比較的一致していることがわかる。

この近似関数を用いて得られたポテンシャルの誤差の原因は 6 つ考えられる。電子遷移モーメント計算での誤差、 $A^2\Pi$ 状態のポテンシャルの誤差、 Li^*He の回転励起状態の無視からくる誤差、HFD 関数の展開の不完全性、fitting 誤差、図 4.19(a) のスペクトル領域に混入した Li^*He_2 からの発光成分の影響である。この中で、1 番目はもともと 3% 程度の補正であり、この誤差の影響は小さい。2 番目については bound-bound 遷移の解析からより正確なポテンシャルを求めれば除くことができる。3 番目は回転状態への分布を熱平衡分布にとれば、(計算量は増えるが) 良いであろう。4 番目については 5 番目の fitting 誤差が最も小さい解析関数形を選ぶ必要がある。よく用いられる関数形として、他に Thakkar 型や Tang-Toennies 型等が挙げられる [78]。5 番目については得られたパラメータの誤差から見積もることができる。この 5 番目の誤差について 1σ 分のエラーバーが図 4.19(b) に示してある。

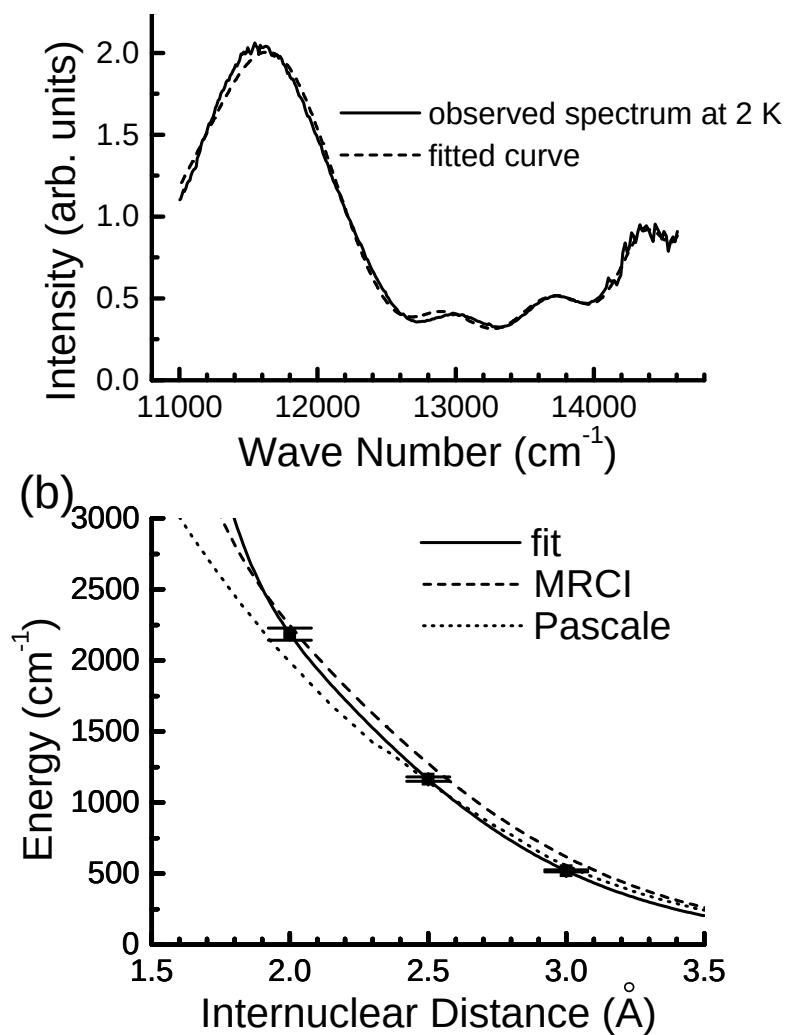


図 4.19: (a) Pascale の $A\ ^2\Pi$ 状態のポテンシャル曲線および遷移モーメントと、式 (4.7) の $X\ ^2\Sigma_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線から得られた理論スペクトルの重ね合わせ（鎖線）を、観測されたスペクトル（実線）に fit させた様子。(b) fitting で得られた $X\ ^2\Sigma_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線（実線）。エラーバーは fitting 誤差を示す。MRCI 計算及び Pascale による理論ポテンシャルをそれぞれ鎖線と点線で示す。

6 番目の誤差の評価は困難である。小さい波数ほど Li^*He_2 のスペクトルの混入が多くなり、誤差も大きいと考えられる。ヘリウム気体を希薄にし、回転緩和は起きるが Li^*He_2 生成は無視できるという環境を作れば、誤差を減らすことができると考えられる。

4.6 ^3He の exciplex の発光スペクトル

ここまではすべて ^4He を用いた研究について述べてきたが、この節では ^3He を用いて同様に行った研究について簡単に述べる。気体 ^3He 中の Cs と Rb の exciplex の発光スペクトルを観測し、 ^4He の場合との違いを調べた。

まず、 ^3He の性質について説明する。 ^3He はフェルミオンであり、0.003 K までは超流動を示さない。自然存在比は約 $10^{-4}\%$ である。 ^3He は ^4He よりもさらに液化点が低く（1 気圧で 3.2 K）、本研究で用いた封じ切りセル中のヘリウムガスの密度である $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ では液化温度は 1.15 K であるので、本実験の温度範囲 $T > 1.2 \text{ K}$ では液化せず、セル中のヘリウムガス密度はどの温度でも一定である。

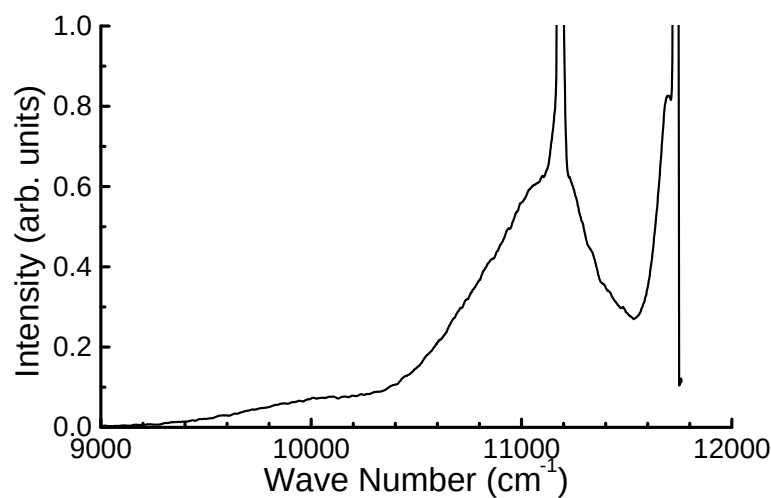


図 4.20: D_2 励起時の ^3He 気体中の Cs の発光スペクトル。温度は 2.1 K。

D_2 励起の場合の Cs の発光スペクトルを図 4.20 に示す（CCD で測定）。 ^4He の場合と定性的に異なる点として、以下の 2 点が挙げられる。1 つ目は、 ^4He の場合は図 4.2(a) からわかるように、 $1.8 \text{ K} \lesssim T \lesssim 10 \text{ K}$ で $A^2\Pi_{1/2}$ 状態からのスペクトル成分（ 10695 cm^{-1} にピークを持つ成分）が明瞭に見られたが、 ^3He の場合は明瞭ではない。これは、 ^3He は質量が小さい分零点振動エネルギーが大きくなり、準安定状態である $A^2\Pi_{1/2}$ 状態の前期解離レートが大きくなり、 $A^2\Pi_{1/2}$ 状態の population が減少するためであると考えられる。図 2.10 のポテンシャル曲線を用いて定量的な比較を行うと以下のようになる。ポテンシャル曲線は ^3He の場合も ^4He の場合も変わらないが、式 (2.11) の換算質量が変化するので、Cs*He の $A^2\Pi_{1/2} v = 0$ 状態の解離極限から測ったエネルギーは、 ^4He の場合では 48.4 cm^{-1} であるのに対し ^3He の場合では 51.5 cm^{-1} になる。これにより、前期解離レート $\gamma/\hbar$ の理論値は ^4He の場合に $3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であるのに対し、 ^3He の場合では $2.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ であり、約 8 倍大きいと予想される。これは $A^2\Pi_{1/2}$ 状態からの成分が明瞭に見えなくなるのに十分な違いであると考えられる。

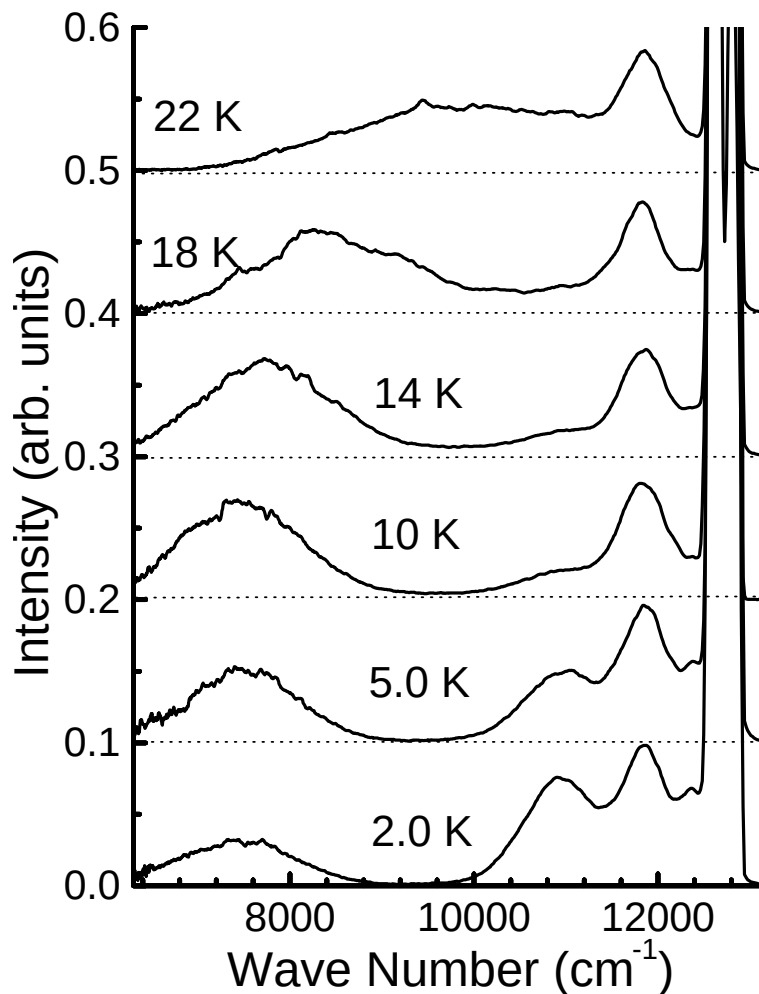


図 4.21: D_2 励起時の ^3He 気体中の Rb の発光スペクトル。

もう1つは Cs^*He_2 のスペクトル成分についてである。図 4.4(a) からわかるように、 ^4He の場合 2.1 K では Cs^*He_2 の発光は極めて弱い、 ^3He の場合では Cs^*He_2 の発光が顕著に現れている。この違いの理由は不明である。ただし、 ^3He の場合も Cs^*He_2 からの発光が Cs^*He に比べて弱いことには変わりはない。

次に、 D_2 励起の場合の Rb の発光スペクトルを図 4.21 に示す。 $T \lesssim 10$ K では温度上昇に伴い $n = 6$ の成分が増加しており、これは 2.2 節で考察した $\text{Rb}^*\text{He}_2 + \text{He} \rightarrow \text{Rb}^*\text{He}_3$ のプロセスにおけるポテンシャル障壁の効果によるものと考えられるが、 ^4He の場合と比べて、2 K の低温でも $n = 6$ の成分が強く現れている点が異なっている。これについては、 ^3He の場合、同じ温度でも ^4He に比べ原子の平均速度が大きく衝突回数が多いことや、変角振動の零点振動が大きくなるため図 2.9 で見たようにポテンシャル障壁の効果が弱まること、等の理由が考えられる。 $\text{Rb}^*\text{He}_2 + \text{He} \rightarrow \text{Rb}^*\text{He}_3$ の exciplex 成長プロセスのレート R_3 を ^3He の場合の発光スペクトルから見積もると、 $T = 2$ K から $T = 14$ K

の間で、 $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (^4He では $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) から $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (^4He では 13 K で $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) へと変化しており、 ^4He の場合より大きい値が得られた。

得られた Rb^*^3He_n の発光スペクトルについて、 $T \leq 10 \text{ K}$ の温度領域で 6300 cm^{-1} から 12070 cm^{-1} の範囲で3つの Gaussian の重ね合わせを fit させて、 $n = 1, 2, 6$ の発光成分のピーク位置と幅を求めた。得られたピーク位置は $n = 1, 2, 6$ に対し、それぞれ 11880 cm^{-1} 、 10970 cm^{-1} 、 7450 cm^{-1} であり、半値全幅はそれぞれ 580 cm^{-1} 、 1000 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} であった。

4.7 まとめ

これまでに、 ^4He については Cs, Rb, K, Na, Li の、 ^3He については Cs, Rb の、アルカリ金属-ヘリウム exciplex の発光スペクトルについて、解析と議論を行った。 ^4He の exciplex について 1.2 節で要約した本研究の目的に添って成果をまとめると以下ようになる。

1つ目として、2 K 程度の低温ヘリウム気体中で M^*He の発光スペクトルを観測した結果、振動構造が明瞭に現れた発光スペクトルが観測された。これらの発光スペクトルを各振動状態からの発光成分に decompose し、理論スペクトルとの比較や各振動状態間の population 分布の見積もりを行った。Cs については $A\ ^2\Pi_{1/2}$ 状態が1つの準安定な振動状態しか持たない性質を利用して、単一の振動状態からの発光スペクトルの観測による理論スペクトルとの厳密な比較と、この準安定状態の前期解離レートの上限値の決定を行った。理論計算にはスピナー軌道相互作用を取り入れた Pascale の理論ポテンシャルを用い、その結果、観測された発光スペクトルと理論スペクトルの間に約 50 cm^{-1} のずれがあることや、実験から得られた前期解離レートは $9.0 \times 10^6\text{ s}^{-1}$ 以下であったのに対して、理論値は $3.7 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ であり大きすぎることを示した。一方、Rb については MRCI 計算で得られた理論ポテンシャルを用いて、発光スペクトルが良く再現することができた。また、Cs と Rb の両方について、ヘリウム密度が $10^{19} - 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ で温度が 2 K 以下の条件で、振動緩和レート、微細構造緩和レート、exciplex 形成レートはどれも輻射緩和レート ($\sim 4 \times 10^7\text{ s}^{-1}$) と同程度の大きさであることを示した。特に M^*He の微細構造緩和レートについては Rb^*He では $\sim 7 \times 10^7\text{ s}^{-1}$ であり、 Cs^*He では $2 \times 10^7 - 3 \times 10^7\text{ s}^{-1}$ であることが判明した。 Li^*He については実験事実と良く合うことが知られている Pascale の $A\ ^2\Pi$ 状態のポテンシャル曲線と、観測された発光スペクトルを用いて、 $X\ ^2\Sigma_{1/2}$ 状態のポテンシャル曲線を求めた。

2つ目として、 $\nu > 6300\text{ cm}^{-1}$ の波数領域におけるすべてのアルカリ金属-ヘリウム exciplex の発光スペクトルを観測した。そして、 M^*He_n のすべての n について、スペクトル成分の同定を行った。この同定はスペクトルのピーク位置が各 n に対しほぼ等間隔に並ぶ性質を用いて行い、さらに理論計算から予想されるピーク位置 ϵ_P と比較することで確認した。特に K, Na については観測されたスペクトルにおいてピーク構造が明瞭に現れており、容易に同定を行うことができた。また、3つ目として、Cs, Rb, K について液体ヘリウム中の exciplex $\text{M}^*\text{He}_{n_{\max}}$ からの発光スペクトルを観測し、 $n_{\max}$ の値を同定した。本研究で観測できたすべての exciplex の n の値と、同定できた $n_{\max}$ の値を表 4.7 にまとめる。

4つ目として、各温度での発光スペクトルを観測し、 M^*He_n の各 n について population 分布の温度変化を調べた。ヘリウムガス密度が $9 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ である本研究の実験状況において、Rb については $T \lesssim 30\text{ K}$ で、K については $T \lesssim 50\text{ K}$ で、Na については $T \lesssim 80\text{ K}$ で、温度変化に伴い M^*He_n の各 n に対する population 分布が大きく変化することを見た。また、2.2 節で考察した、スピナー軌道相互作用が作り出すポテンシャル障壁の影響について調べた。Cs では D_1 励起の場合どの温度でも exciplex が形成される量は少なく（最大で励起 Cs の 1% 程度）、 Cs^*He_n ($n \geq 3$) からの発光は観測されなかった。Rb では温度 $T \lesssim 10\text{ K}$ の低温では、 D_1 励起の場合には exciplex の形成が阻害される

表 4.7: 本研究で観測された $\nu > 6300 \text{ cm}^{-1}$ の領域で発光する exciplex に結合している He 原子の数 n と、液体ヘリウム中の exciplex に結合している He 原子の数 $n_{\max}$ の値。

アルカリ金属	n	$n_{\max}$
Cs	1,2	2
Rb	1,2,3,4,5,6	6
K	1,2,3,4,5,6	6
Na	1,2,3,4	
Li	1,2	

ものの、 $T \gtrsim 20 \text{ K}$ では D_2 励起の場合と同程度の量の exciplex が生成されることがわかった。また、 D_2 励起の場合でも $\text{Rb}^*\text{He}_2 + \text{He} \rightarrow \text{Rb}^*\text{He}_3$ の exciplex 成長レート R_3 が、 2 K から 13 K の間で $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ から $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ へと急速に増大しており、 $T \lesssim 13 \text{ K}$ において Rb^*He_n ($n \geq 3$) の形成が阻害されていることが判明した。Rb よりもスピナー軌道相互作用の弱い K では、こうした exciplex 形成阻害効果は見られなかった。

本研究に関する未解決の問題としては以下のものが挙げられる。1つ目は、 Cs^*He_2 の population が Cs^*He に比べて小さく、 ^4He の場合は $T \lesssim 3 \text{ K}$ でさらに小さいことである。2つ目は、高温・低密度のヘリウム気体中の実験から予想される値に比べ、低温・高密度のヘリウム気体中で微細構造緩和が大きいことである。3つ目は Na^*He_5 や Li^*He_3 が形成されるかどうかである。4つ目は Li^*He_2 の発光スペクトルの位置が、理論的な予想値から大きくずれていたことである。

^3He の exciplex については D_2 励起の場合の Cs と Rb について発光スペクトルの観測を行った。Cs については ^4He の場合に比べ、 Cs^*He の $A \ ^2\Pi_{1/2}$ 状態からの発光成分が弱い点と、 Cs^*He_2 からの発光が $T \lesssim 3 \text{ K}$ でも観測された点において異なる。前者は零点振動エネルギーが大きくなったことにより前期解離レートが増加したためと考えられるが、後者の理由は不明である。Rb については Rb^*He_3 への exciplex 成長レート R_3 を求め、 2 K から 14 K の間で $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ から $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ に増加していることを示した。

第5章 結語

アルカリ金属－ヘリウム系は原子分子物理学における極めて基本的な研究対象であり、これまでに膨大な実験・理論研究が蓄積されている。しかしながら、その原子間引力相互作用の弱さのために両者が形成する分子についての分光研究はこれまであまり進展していなかった。これに対し、本研究では 6300 cm^{-1} 以上のスペクトル領域における、すべてのアルカリ金属－ヘリウム exciplex の明瞭な発光スペクトルの観測を実現した。このうち、多くの exciplex についてはこの発光スペクトルの観測は初めてであり、本研究はアルカリ金属－ヘリウム系についての非常に重要な実験研究を行ったものであるとすることができる。

このすべての exciplex の発光スペクトルの観測は、低温分子分光の手段に、低温ヘリウム気体中の原子気体というこれまでにあまり注目されなかった系を使用したことで実現した。従来からよく用いられている低温分子分光の手法として、希ガスマトリクス法や超音速ビーム法があり、これらに類似した低温ヘリウム環境には液体ヘリウムや液滴ヘリウムビームがある。しかし、液体ヘリウム中では緩和が速いため $\text{M}^*\text{He}_{n_{\max}}$ からの発光しか観測できない。また、液滴ヘリウムビームを用いる方法では電子励起状態になって液滴から脱離した後では He 原子との衝突がないので、質量分析の実験 [48] が示唆するように、すべての結合 He 原子数 n の exciplex の観測は困難であると考えられる。これらに対し、低温ヘリウム気体を用いる方法は温度・密度を広い範囲にわたって変えることができ、He 原子との衝突頻度や化学反応の平衡定数を調整できるという利点がある。本研究では、これらの利点を用いて M^*He_n の発光スペクトルの観測を実現させたことで、低温ヘリウム気体環境が低温分子分光研究における強力な実験手段であることを示すことができた。この方法は今後、アルカリ金属－ヘリウム exciplex だけでなく、多くの van der Waals 分子の研究への応用が期待される。

本研究では、具体的には、 M^*He excimer からの振動構造を有する明瞭な発光スペクトルの観測、 M^*He_n exciplex の各 n からの発光スペクトルの同定、最近接で結合できる He 原子の最大の数 $n_{\max}$ の同定などを行った。こうした成果は M^*He のポテンシャル曲線と M^*He_n のポテンシャル曲面についての情報を与える。 M^*He_n は価電子が1つしかない点で理論的な取り扱いや解析が容易であり、本研究の成果は計算化学への重要な寄与になると考えられる。本研究では2体ポテンシャルの総和や RHF 法でポテンシャル曲面を得る基本的な計算を行い、exciplex の構造の理解や発光スペクトルの同定のために用いたが、より精度の高い定量的な理論研究が今後期待される。

アルカリ金属－ヘリウム exciplex の興味深い性質として、引力相互作用とスピン－軌道相互作用が同程度の強さである点が挙げられる。そして、アルカリ金属の中でも各元素によってスピン－軌道相互作用の強さが異なるため、各元素間での比較は興味深い。本研究では、スピン－軌道相互作用の強度の違いにより $\text{M}(^2P_{1/2}) + \text{He} \rightarrow \text{M}^*\text{He}(A\ ^2\Pi_{1/2})$ と $\text{M}^*\text{He}_2(\tilde{A}\ ^2\Pi_{1/2}) + \text{He} \rightarrow \text{M}^*\text{He}_3$ の2つのプ

ロセスについて、Cs,Rb,K の間で大きな違いが見られることを、実験、理論の両面から明らかにした。特に Rb と K での違いは $T \lesssim 10$ K という低温で現れたものであり、常温では無視できるような微弱なスピン-軌道相互作用でも、衝突エネルギーの小さい低温環境では大きく原子分子ダイナミクスに影響を与えるという興味深い実験例を明らかにすることができた。また、これ以外にも、 $M^*\text{He}_n$ の各 n について $M^*\text{He}$ の各振動状態について、population 分布のヘリウムガス温度・密度依存性を調べることで、exciplex の形成・緩和ダイナミクスについて議論を行うことができた。このように本研究では、低温ヘリウム気体環境が低温原子分子過程の研究についても強力な実験手段であることを示すことができた。

序章で述べた通り、低温ヘリウムガスを用いた研究として、van der Waals 分子の研究の他に、バッファガス冷却や遅いスピン緩和を利用した精密測定などが脚光を浴びている。バッファガス冷却はレーザー冷却不可能な原子分子を極低温に冷却するための数少ない有望な手段の1つである。分子のバッファガス冷却についてはまだ CaH の磁気トラップの実現の1例しかなく、まだ黎明期のおもしろい研究対象である。原子のレーザー冷却が原子物理の分野を席巻したように、分子冷却の技術の開発は化学の分野に1つのフロンティアを提供するだろう。

また、遅いスピン緩和を利用する実験として、電子の永久電気双極子モーメント (EDM) の測定実験が挙げられる。EDM は時間反転対称性の破れから生じるもので、その値の測定を通じて標準模型を越えた素粒子模型 (各種の超対称性模型など) の選定が行える、非常に意義の高い研究である。いまだ EDM の有限の値は得られていないが、すでにいくつかの模型は実験で得られた EDM の上限値と合わずに淘汰されているという critical な精度にまで到達している。これまでの実験では室温の蒸気セルや原子分子ビームが用いられているが、低温ヘリウムガスを用いればこれらの実験環境よりも 1,2桁精度のよい測定ができると考えられる。

こうした低温ヘリウムガスを用いた応用実験において、最適なデザインを得るための判断材料となるのが、低温原子分子衝突の研究や原子分子の生成法などの基礎データやテクニックである。また、応用実験が進めばこれまで考慮されなかった新たな技術の開発が必要になることもあるだろう。この分野における基礎と応用の総合的な発展を期待する。

付 録 A 分子軌道法第一原理計算

第一原理計算は、電子の電荷・プランク定数・光速・各粒子の質量などの基本的な定数だけを用いて、多体の Schrödinger 方程式を（近似的に）解いて原子・分子の性質を計算する方法である。その例として、分子軌道法や密度汎関数法、拡散モンテカルロ法等が挙げられるが、本研究では分子軌道法を用いており、この章ではこの分子軌道法について概説する。分子軌道法の様々な計算法を図 A.1 に示す。分子軌道法は Hartree-Fock 法（HF）を基本とした計算法である。なお本研究では spin-restricted Hartree-Fock 法（RHF）と multireference configuraion interaction 法（MRCI）を用いた。

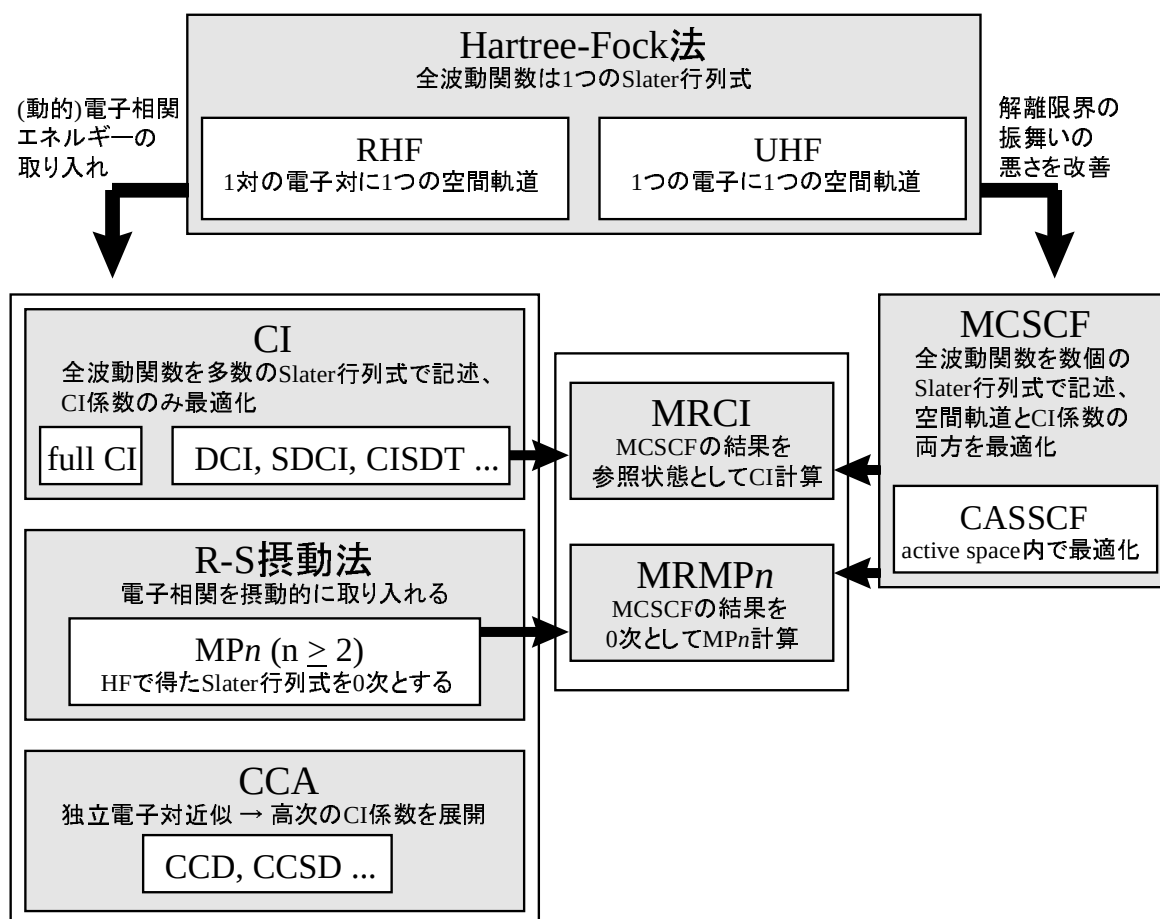


図 A.1: 分子軌道法における各種計算法の相関図。

Born-Oppenheimer 近似の下で、分子内の電子のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.1})$$

となる。ここでは原子単位系を用いており、 N は電子の数、 M は原子核の数、 Z_A は A 番目の核の電荷、 r_{iA}, r_{ij} は i 番目の電子からの、 A 番目の核または j 番目の電子の距離を表す。HF は 1 電子のスピン軌道 $\chi_k(\mathbf{r})$ を導入し、全波動関数 Φ をその Slater 行列式

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.2})$$

で表し、変分法で最も低いエネルギー $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$ を与える Slater 行列式を求めるという方法である。スピン軌道 $\chi_k(\mathbf{r})$ は空間軌道関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ とスピン関数 α, β (スピン上向きと下向き) の積で表される。RHF は 1 対の電子対につき 1 個の $\psi_i(\mathbf{r})$ を与え、spin-unrestricted HF (UHF) は電子 1 個につき 1 個の $\psi_i(\mathbf{r})$ を与える方法である。各空間軌道 $\psi_i(\mathbf{r})$ は対応する軌道エネルギー ϵ_i を持ち、各スピン軌道についてエネルギーの低い方から電子をつめていくことで、基底状態の Slater 行列式が得られる。電子をつめられたスピン軌道を占有軌道、つめられなかったスピン軌道を非占有軌道と呼ぶ。

$\psi_i(\mathbf{r})$ の規格直交条件の下で $\psi_i(\mathbf{r})$ の任意の微小変化に対して Slater 行列式のエネルギー $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$ が停留値をとるよう $\psi_i(\mathbf{r})$ を定めるには、次の Hartree-Fock 方程式

$$F(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j \neq i}^N (J_j - K_j) \quad (\text{A.3})$$

$$F(i) \chi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r})$$

を解くことが十分条件となる ($F(i)$ は Fock 演算子と呼ばれる)。ここで、 J_j はクーロン演算子、 K_j は交換演算子と呼ばれ、

$$J_j \chi(\mathbf{r}) = \int \frac{\chi_j^*(\mathbf{r}') \chi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \chi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (\text{A.4})$$

$$K_j \chi(\mathbf{r}) = \int \frac{\chi_j^*(\mathbf{r}') \chi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (\text{A.5})$$

である。式 (A.4) のクーロン項はすべての電子の組に効くのに対し、式 (A.5) の交換項は $\chi_i(\mathbf{r})$ と同じスピン関数の電子との間にしか効かないことに注意。式 (A.4), (A.5) の中には他の空間軌道の $\psi_j(\mathbf{r})$ が含まれており、計算が収束するまで逐次近似的に解くことになる (自己無撞着場 (self-consistent field) 法)。

ここで十分条件と述べたのは、この変分法で定まるのは全波動関数である Slater 行列式であり、個々の $\chi_i(\mathbf{r})$ についてはユニタリ変換 ($\chi'_i = \sum_j \chi_j U_{ji}$) の任意性が残るからである (Slater 行列式はこのユニタリ変換では位相を除いて不変)。HF で得られた $\chi_i(\mathbf{r})$ は特に正準軌道と呼ばれ、HOMO、LUMO の定義に用いられ、イオン化エネルギーは取り除く電子の軌道エネルギーに等しいという Koopmans

の定理を用いることができる。軌道の選び方としては他に K_j の寄与を最小にして古典的イメージに近づけた局在化軌道や、CI 計算（後述）の収束が速い自然軌道などがある。

HF では同じスピン関数の電子同士は空間的に同じ場所を占めることは禁じられているが、異なるスピン関数同士では一切その制約（電子相関と呼ぶ）がなく、異なるスピン関数の電子同士でも Coulomb 反発のため同じ場所でありえないことと反している。このため式 (A.2)(A.3) から得られる基底状態の解のエネルギーは、式 (A.1) の基底状態の解よりも高くなってしまう。このエネルギー差を（動的）電子相関エネルギーという。電子相関を取り入れるためには、全波動関数を 1 つの Slater 行列式で表すのではなく、元の Slater 行列式 Φ_0 （参照状態と呼ぶ）において占有軌道 $\chi_l, \chi_m, \dots$ と非占有軌道 $\chi_a, \chi_b, \dots$ とを取り替えた励起 Slater 行列式 $\Phi_{lmn\dots}^{abc\dots}$ も用いた線型結合 $c_0\Phi_0 + \sum_{a,l} C_l^a \Phi_l^a + \dots$ で表す必要がある。これには以下のような方法がある。

1. Multiconfiguration SCF (MCSCF) : 1 つの Slater 行列式でなく、いくつか少数個の Slater 行列式の和 $C_0\Phi_0 + C_1\Phi_1 + \dots$ を全波動関数の形と定めた条件下で、HF と同様の変分計算を行う。この計算では CI 係数 C_i と空間軌道 $\psi_i(\mathbf{r})$ の両方が最適化される。MCSCF の中では特に Complete Active Space SCF (CASSCF) がよく用いられている。これは HF で得られた結果に対して HOMO や LUMO 等の化学的に重要な軌道のいくつかで張られる空間 (active space) を（人為的に）選択し、その中であらゆる電子配置を考える方法である。なお、MCSCF は HF の解離限界付近での振る舞いの悪さ（後述）を改善することが主目的であり、化学反応におけるポテンシャルエネルギー曲面の計算によく用いられる。
2. CI : HF で求めた Slater 行列式で線型結合 $C_0\Phi_0 + \sum_{a,l} C_l^a \Phi_l^a + \dots$ を作り、エネルギーが最低になる場合の CI 係数 $C_0, C_l^a, C_{lm}^{ab}, \dots$ を求める。すべての励起状態 Slater 行列式を含んだ計算を full CI といい、（使用した基底関数の範囲で）厳密解を与えるが、ごく小さな分子・基底関数でしか実用的でない。一、二、三、四電子励起状態を含む計算であることを、それぞれ S、D、T、Q で表す（例えば三電子励起状態までを含んだ計算は CISDT）。参照状態 Φ_0 は、一電子励起行列式 Φ_l^a との間に行列要素 $\langle \Phi_0 | H | \Phi_l^a \rangle$ を持たず（Brillouin の定理）、三電子励起以上の行列式とも持たないので、二電子励起行列式の混入が最も重要であることに注意。このため、電子相関を取り入れるための最低次の CI は SCI ではなく DCI になる。また、MCSCF との違いに注意。CI では最適化するのは CI 係数だけであるが、考慮する励起行列式の数のはるかに多い。
3. (Rayleigh-Schrödinger の) 摂動法 : 実際のエネルギーとのずれを摂動として扱う。特に 0 次の全波動関数を HF で得られた Slater 行列式、非摂動ハミルトニアンを Fock 演算子の和 $\sum_i F(i)$ とした n 次 ($n \geq 2$) の摂動法を、Møller-Plesset 摂動法 (MP n) と呼ぶ。この方法はエネルギー以外の物性の計算で特によく用いられている。
4. coupled cluster 近似 (CCA) : 多電子励起行列の CI 係数を、独立電子対近似という方法で求めた少電子励起行列の CI 係数を用いて展開して近似する方法。二電子励起の係数だけで展開したものを CCD、一電子励起の係数も用いたものを CCSD と呼ぶ。低い次数でも高精度な優れた方法であり、電子励起状態の計算も精度が高いが、詳しい説明は省略する。

表 A.1: 各計算方法の特徴。

方法	解離限界付近の振る舞い	size consistency	変分原理に基づくか
RHF	× (定性的に悪い)	○	○
UHF	× (定量的に悪い)	○	○
うち切られた CI	△	×	○
MP n	△	○	×
CCA	△	○	×
MCSCF	○	× (CASSCF は○)	○
MRCI	○	×	○
MRMP n	○	○	×
full CI	○	○	○

などである。また、MCSCF の結果を用いて CI、MP 計算をする方法を MRCI、MRMP と呼ぶ。

計算法を選ぶ判断材料としては計算時間・容量の他に、以下のような点が挙げられる。1 つ目はその方法が size-consistent かどうかである。size-consistent とは、無限に離れた分子 A,B について、それぞれ別々に計算したエネルギーの和と合体系 (A+B) として計算したエネルギーが一致することである。そのためには部分系と合体系とで近似のレベルが変わらないことが必要になる。full CI でない、多電子励起状態を無視した CI (「うち切られた CI」) は size-consistent ではない。例えば結晶では原子 1 個あたりの相関エネルギーは DCI 計算などでは 0 ということになってしまう。このため、CI は大きな系には効果的でない。

もう 1 つは、解離限界付近の振る舞いがよいかである。例えば振る舞いのよくない RHF では H_2 の原子間距離を離していくと、解離極限では (H+H) にならず、(H⁻+H⁺) も同じ存在確率になってしまう。これは H_2 の解離極限では、結合性軌道と反結合性軌道が縮退するのに対し、RHF ではどの核間距離でも結合性軌道の Slater 行列式 1 つしか考えないからである。HF で得られた全波動関数からスタートする CI、MP n 、CCA はどれも解離限界付近で計算精度が落ちてくる。これに対し、MCSCF ではあらかじめ重要な Slater 行列式をすべて指定して、その線型結合で全波動関数を記述して計算しているので、解離限界付近でも振る舞いがよい。このため MCSCF からスタートする MRCI や MRMP は解離限界付近でも精度がよい。

これ以外にも、得られたエネルギーが必ず厳密解の上限となるかどうか (つまり変分原理に基づくものかどうか) の違いもある。これらの点について各計算法の性質を表 A.1 にまとめておく。

ここまでは各計算法について説明したが、分子軌道法計算を行う際には計算法の選択だけでなく、基底関数系の選択も必要になる。ここで基底関数系とは主にガウス型の関数

$$\phi_k \equiv \phi_{stu\xi}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^{2(s+t+u)+\frac{3}{2}}\xi^{s+t+u+\frac{3}{2}}}{(2s-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}} x^s y^t z^u \exp(-\xi|\mathbf{r}|^2) \quad (\text{A.6})$$

の集合で、各原子及び各基底関数系の種類によって、関数の数やそのパラメータ ξ が異なる。 $\psi_i(\mathbf{r})$ を求める際、実際には式 (A.3) を直に数値計算するのではなく、 $\psi_i(\mathbf{r})$ をこの基底関数の重ね合わせ

表 A.2: 基底関数系の例。() 内にその関数系が含まれている縮約基底関数の数を示す。

基底関数	第二周期	第一周期
STO-3G	1s(1) 2s(1) 2p(3)	1s(1)
3-21G, 4-31G, 6-31G	1s(1) 2s(1×2) 2p(3×2)	1s(1×2)
Double Zeta (DZ)	1s(1×2) 2s(1×2) 2p(3×2)	1s(1×2)
6-31G(d) (=6-31G*)	1s(1) 2s(1×2) 2p(3×2) d(6)	1s(1×2)
6-311G(d,p) (=6-311G**)	1s(1) 2s(1×3) 2p(3×3) d(6)	1s(1×3) p(3)
6-311+G(d,p) (=6-311+G**)	1s(1) 2s(1×4) 2p(3×4) d(6)	1s(1×3) p(3)
6-311+G(2d,p)	1s(1) 2s(1×4) 2p(3×4) d(6×2)	1s(1×3) p(3)
6-311++G(3df,3pd)	1s(1) 2s(1×4) 2p(3×4) d(6×3)	1s(1×4) p(3×3)
	f(7)	d(6)

$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_k c_{ik} \phi_k$ で表現して、式 (A.3) と同値な行列方程式 (Roothaan の方程式) を解いて係数 c_{ik} を定めるのである。ウェブサイト [80] 等で基底関数を得ることができる。なお、ガウス型関数がよく用いられる理由は、積分計算が高速に行えるためであるが、電子波動関数は実際はガウス型よりも Slater 型 ($\propto \exp(-\xi|\mathbf{r}|)$) の方に近い。この両者の特長を利用するために、縮約 (contraction) という技術が用いられる。これは 1 つの Slater 型関数を数個のガウス型関数の和で近似することである。例えば STO (Slater-type orbital) -3G という基底関数系では、1 つの Slater 型関数を近似するために 3 つのガウス型関数が用いられている。この 1 つの縮約基底関数を構成する 3 つのガウス型関数の相対係数は SCF 計算で変化させない。

一般に、大きい基底関数系を用いる程、計算に時間がかかり (関数の数の 3~4 乗)、より精度の高い結果が得られる。基底関数系の例と、それが第一周期、第二周期の原子の場合に含む縮約基底関数の数を表 A.2 に示す。名前の規則として、「*」や「(d)」等は高い方位量子数の基底関数 (分極関数) を加えていることを示し、「+」は他の基底関数に比べはるかに広がった関数 (diffuse 関数) を用いていることを示す。前者は非等方的な電子分布を記述するために、後者は原子核から比較的離れた電子を記述するために必要になる。「*」や「+」が 1 個の場合は、第二周期以降の原子にそれぞれ分極関数、diffuse 関数を加えることを示すが、2 個の場合は第一周期の原子 (H, He) にも加えることを示す (例外として、STO-3G* と 3-21G* は第三周期以降の原子のみ分極関数が加えられている)。3-21G 等の、外殻のみ基底関数の数を増やした関数系を原子価殻 (split valence) 基底関数系といい、3-21G、4-31G、6-31G はそれぞれ、1 つの縮約基底関数内に用いられるガウス型関数の数 (縮約の長さという) が異なっている。例えば 3-21G は内殻の関数の縮約の長さが 3、外殻の関数のうち一方が 2、もう一方が 1 であることを表す。

付 録 B アルカリ金属様原子－希ガス van der Waals 分子の高分解能分光研究

主に超音速ビーム法を用いて行われる bound-bound 遷移の高分解能分光は、2 原子分子の原子間ポテンシャルについて精度の高い決定が行える重要な研究である。ここでは、アルカリ金属様原子と希ガス原子が形成する van der Waals 分子についての bound-bound 遷移の分光研究について参考文献をまとめた。より一般的な 2 原子分子の研究についてのデータベースとしてはウェブサイト [94] が充実している。

原子	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Li	[17, 18]	[19]	[81, 82, 83]		
Na		[84, 85, 86]	[87, 88, 89]	[78, 90]	[91]
K			[92]		
Ag			[63, 93]	[63]	[63]

Li-He と Li-Ne については温度 ~ 350 K、希ガス密度 $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のセル中において電子励起状態間の遷移を観測したものであるが、それ以外は全て超音速ビーム法を用いて電子基底状態からの遷移を観測したものである。電子基底状態の解離エネルギーは重い希ガス原子の分子ほど大きい傾向があり、回転準位は $\mu\langle r^2 \rangle$ ($\langle \rangle$ は平均値を表す) が小さいほど大きく分離する (2.3 節参照) ので、軽いアルカリ金属原子と重い希ガス原子が形成する van der Waals 分子について主に研究が行われている。 $\mu\langle r^2 \rangle$ の値が小さい Li-He や Li-Ne については圧力広がりのあるセル中の実験でも回転構造は分離して観測されているが、Ag-Ar, Ag-Kr, Ag-Xe については超音速ビーム法を用いた実験であっても回転構造の分離は行われていない。

参考文献

- [1] W. Schöllkopf and J.P. Toennies, *Science* **266**, 1345 (1994).
- [2] 例えば、*Low Temperature Molecular Spectroscopy*, edited by R. Fausto, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1996).
- [3] レビューとして、Y. Kwon, P. Huang, M.V. Patel, D. Blume, and K.B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **113**, 6469 (2000).
- [4] レビューとして、N. Allard and J. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982).
- [5] レビューとして、W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 169 (1972).
- [6] R.E.M. Hedges, D.L. Drummond, and A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **6**, 1519 (1972).
- [7] D.L. Drummond, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **60**, 3426 (1974).
- [8] G. York, A.R. Scheps, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63**, 1052 (1975).
- [9] R. Scheps, Ch. Ottinger, G. York, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **63**, 2581 (1975).
- [10] A.A. Radzig and B.M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Springer-Verlag, New York, 1985).
- [11] J. Pascale and J. Vandeplanque, *J. Chem. Phys.* **60**, 2278 (1974).
- [12] M.B. El Hadj Rhouma, H. Berriche, Z.B. Lakhdar, and F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.* **116**, 1839 (2002) and references therein.
- [13] J. Pascale, *Phys. Rev. A* **28**, 632 (1983).
- [14] K. Sohlberg and D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **107**, 7690 (1997).
- [15] A. Yiannopoulou, G. Jeung, S.J. Park, H.S. Lee, and Y.S. Lee, *Phys. Rev. A* **59**, 1178 (1999).
- [16] U. Kleinekathöfer, M. Lewerenz, and M. Mladenović, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4717 (1999).
- [17] M.D. Havey, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1100 (1982).
- [18] C.J. Lee, M.D. Havey, and R.P. Meyer, *Phys. Rev. A* **43**, 77 (1991).
- [19] C.J. Lee and M.D. Havey, *Phys. Rev. A* **43**, 6066 (1991).
- [20] S. Bililign, M. Gutowski, J. Simons, and W.H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **100**, 8212 (1994).
- [21] T. Yabuzaki, A.C. Tam, S.M. Curry, and W. Happer, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 543 (1978).
- [22] M.D. Havey, S.E. Frolking, and J.J. Wright, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1783 (1980).
- [23] L.C. Balling, J.J. Wright, and M.D. Havey, *Phys. Rev. A* **26**, 1426 (1982).
- [24] 例えば、*The physics of liquid and solid helium*, Part I, edited by K.H. Bennemann and J.B. Ketterson, (Wiley, New York, 1976); 山田一雄、大見哲巨 共著 「超流動」 培風館 (1995).

- [25] H. Bauer, M. Beau, A. Bernhardt, B. Friedl, and H.J. Reyher, Phys. Lett. A **137**, 217 (1989).
- [26] S. Goyal, D.L. Schutt, and G. Scoles, Phys. Rev. Lett. **69**, 933 (1992).
- [27] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. Lett. **71**, 1035 (1993).
- [28] A. Fujisaki, K. Sano, T. Kinoshita, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. Lett. **71**, 1039 (1993).
- [29] S. Grebeney, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov, Science **279**, 2083 (1998).
- [30] J. Kim, B. Friedrich, D.P. Katz, D. Patterson, J.D. Weinstein, R. DeCarvalho, and J.M. Doyle, Phys. Rev. Lett. **78**, 3665 (1997).
- [31] J.D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, and J.M. Doyle, Nature **395**, 148 (1998).
- [32] T. Kinoshita, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. B **49**, 3648 (1994).
- [33] M. Arndt, S.I. Kanorsky, A. Weis, and T.W. Hänsch, Phys. Rev. Lett. **74**, 1359 (1995).
- [34] A. Hatakeyama, K. Oe, K. Ota, S. Hara, J. Arai, T. Yabuzaki, and A.R. Young, Phys. Rev. Lett. **84**, 1407 (2000).
- [35] M. Arndt, S.I. Kanorsky, A. Weis, and T.W. Hänsch, Phys. Lett. A **174**, 298 (1993).
- [36] T. Kinoshita, K. Fukuda, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. A **52**, 2707 (1995).
- [37] T. Kinoshita, K. Fukuda, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. B **54**, 6600 (1996).
- [38] T. Kinoshita, K. Fukuda, T. Matsuura, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. A **53**, 4054 (1996).
- [39] G. DeToffol, F. Ancilotto, and F. Toigo, J. Low Temp. Phys. **102**, 381 (1996).
- [40] J. Dupont-Roc, Z. Phys. B: Condens. Matter **98**, 383 (1995).
- [41] S. Kanorsky, A. Weis, M. Arndt, R. Dziewior, and T.W. Hänsch, Z. Phys. B: Condens. Matter **98**, 371 (1995).
- [42] J.L. Persson, Q. Hui, Z.J. Jakubek, M. Nakamura, and M. Takami, Phys. Rev. Lett. **76**, 1501 (1996).
- [43] F. Ancilotto, E. Cheng, M.W. Cole, and F. Toigo, Z. Phys. B: Condens. Matter **98**, 323 (1995).
- [44] F. Stienkemeier, J. Higgins, C. Callegari, S.I. Kanorsky, W.E. Ernst, and G. Scoles, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **38**, 253 (1996).
- [45] J. Reho, C. Callegari, J. Higgins, W.E. Ernst, K.K. Lehmann, and G. Scoles, Faraday Discuss. **108**, 161 (1997); J. Reho, J. Higgins, C. Callegari, K.K. Lehmann, and G. Scoles, J. Chem. Phys. **113**, 9686 (2000).
- [46] F.R. Brühl, R.A. Trasca, and W.E. Ernst, J. Chem. Phys. **115**, 10220 (2001).
- [47] J. Reho, J. Higgins, K.K. Lehmann, and G. Scoles, J. Chem. Phys. **113**, 9694 (2000).
- [48] C.P. Schulz, P. Claas, and F. Stienkemeier, Phys. Rev. Lett. **87**, 153401 (2001).
- [49] Z.J. Jakubek, Q. Hui, and M. Takami, Phys. Rev. Lett. **79**, 629 (1997).
- [50] K. Enomoto, K. Hirano, M. Kumakura, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. A **66**, 042505 (2002).
- [51] K. Hirano, K. Enomoto, M. Kumakura, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. A **68**, 012722 (2003).
- [52] K. Enomoto, K. Hirano, M. Kumakura, Y. Takahashi, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. A (to be published).

- [53] M. Mella, M.C. Colombo, and G. Morosi, J. Chem. Phys. **117**, 9695 (2002).
- [54] R.A. Aziz and M.J. Slaman, J. Chem. Phys. **94**, 8047 (1991).
- [55] MOLPRO, a package of *ab initio* programs designed by H.-J. Werner and P.J. Knowles, version 2002.1, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P.J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R. Manby, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner.
- [56] H.-J. Werner and P.J. Knowles, J. Chem. Phys. **89**, 5803 (1988); P.J. Knowles and H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **145**, 514 (1988).
- [57] J.S. Binkley, J.A. Pople, and W.J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **102**, 939 (1980); W.J. Pietro, M.M. Francl, W.J. Hehre, D.J. DeFrees, J.A. Pople, and J.S. Binkley, *ibid* **104**, 5039 (1982); K.D. Dobbs and W.J. Hehre, J. Comp. Chem. **7**, 359 (1986).
- [58] W.J. Hehre, R. Ditchfield, and J.A. Pople, J. Chem. Phys. **56**, 2257 (1972); P.C. Hariharan and J.A. Pople, Theor. Chim. Acta. **28**, 213 (1973).
- [59] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople, J. Chem. Phys. **72**, 650 (1980).
- [60] J-P. Blaudeau, M.P. McGrath, L.A. Curtiss and L. Radom, J. Chem. Phys. **107**, 5016 (1997).
- [61] J. S. Cohen and B. Schneider, J. Chem. Phys. **61**, 3230 (1974).
- [62] Z. J. Jakubek and M. Takami, Chem. Phys. Lett. **265**, 653 (1997).
- [63] L.R. Brock and M.A. Duncan, J. Chem. Phys. **103**, 9200 (1995).
- [64] J.S. Pilgrim, C.S. Yeh, K.R. Berry, and M.A. Duncan, J. Chem. Phys. **100**, 7945 (1994).
- [65] H.W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, (Dover Publications, New York, 1992) 10 章.
- [66] R. Brühl and D. Zimmermann, J. Chem. Phys. **114**, 3035 (2001).
- [67] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics (nonrelativistic theory)* Vol. 3, 2nd edn. (Pergamon Press, Oxford, 1965).
- [68] R.J. Le Roy, University of Waterloo Chemical Physics Research Report, CP-642R³, 2001.
- [69] R.J. Le Roy and G.T. Kraemer, University of Waterloo Chemical Physics Research Report, CP-650R, 2001.
- [70] J.N.L. Connor and A.D. Smith, Mol. Phys. **43**, 397 (1981).
- [71] R. Lindh, Theor. Chim. Acta **85**, 423 (1993).
- [72] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1950) 7 章.
- [73] W.H. Flygare, Accounts Chem. Res. **1**, 121 (1968).
- [74] A. Hatakeyama, K. Enomoto, N. Sugimoto, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. A **65**, 022904 (2002).
- [75] A. Hatakeyama, K. Enomoto, and T. Yabuzaki (submitted to Physics Scripta).
- [76] H.S.W. Massey, Rep. Prog. Phys. **12**, 248 (1949).
- [77] A. Gallagher, Phys. Rev. **172**, 88 (1968).

- [78] R. Brühl, J. Kapetanakis, and D. Zimmermann, J. Chem. Phys. **94**, 5865 (1991).
- [79] R. Ahlrichs, R. Penco, and G. Scoles, Chem. Phys. **19**, 119 (1977).
- [80] <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>
- [81] R. Brühl and D. Zimmermann, Chem. Phys. Lett. **233**, 455 (1995).
- [82] R. Brühl and D. Zimmermann, J. Chem. Phys. **114**, 3035 (2001).
- [83] R. Brühl and D. Zimmermann, J. Chem. Phys. **115**, 7892 (2001).
- [84] R. Ahmad-Bitar, W.P. Lapatovich, D.E. Pritchard, and I. Renhorn, Phys. Rev. Lett. **39**, 1657 (1977).
- [85] W.P. Lapatovich, R. Ahmad-Bitar, P.E. Moskowitz, I. Renhorn, R.A. Gottscho, and D.E. Pritchard, J. Chem. Phys. **73**, 5419 (1980).
- [86] R.A. Gottscho, R. Ahmad-Bitar, W.P. Lapatovich, I. Renhorn, and D.E. Pritchard, J. Chem. Phys. **75**, 2546 (1981).
- [87] J. Tellinghuisen, A. Ragone, M.S. Kim, D.A. Auerbach, R.E. Smalley, L. Wharton, and D.H. Levy, J. Chem. Phys. **71**, 1283 (1979).
- [88] R.E. Smalley, D.A. Auerbach, P.S.H. Fitch, D.H. Levy, and L. Wharton, J. Chem. Phys. **66**, 3778 (1977).
- [89] G. Aepfelbach, A. Nunnemann, and D. Zimmermann, Chem. Phys. Lett. **96**, 311 (1983).
- [90] E. Zanger, V. Schmatloch, and D. Zimmermann, J. Chem. Phys. **88**, 5396 (1988).
- [91] P. Baumann, D. Zimmermann, and R. Brühl, J. Mol. Spectrosc. **155**, 277 (1992).
- [92] F. Bokelmann and D. Zimmermann, J. Chem. Phys. **104**, 923 (1996).
- [93] C. Jouvét, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard, and D. Solgadi, J. Chem. Phys. **94**, 1759 (1991).
- [94] http://diref.uwaterloo.ca/admin_login.html; P.F. Bernath and S. McLeod, J. Mol. Spectrosc. **207**, 287 (2001).

謝辞

低温ヘリウム気体中のアルカリ金属原子の研究には5年、その中で本研究のアルカリ金属—ヘリウム exciplex の研究には約3年従事し、その間数多くの方々にお世話になりました。藪崎努教授には5年の間、直接のご指導を頂きました。先生の温かいご指導の下、自主的に研究を行うことができ、折々に客観的なおもしろさを見失わないよう方向付けを受けながら、この研究テーマを全うできたことは貴重な経験になったと思います。ありがとうございました。今年でご退官されますが、今後も折りに付けご指導頂けたらと思います。高橋義朗助教授には液体ヘリウム中の exciplex の観測や装置の使用等方法の点で助言を頂きました。ご専門の Yb のレーザー冷却では Yb の BEC の実現など、数多くの重要な成果を出されており、良い刺激となりました。熊倉光孝助手には本研究についての議論・相談において、日常的にご指導頂きました。ご専門の Rb の BEC の研究の方でお忙しい中、大きく時間を割いて頂き、親身に相談に乗って下さり、とても感謝しております。

現在東京大学で助手をされている畠山温博士には修士課程の2年の間、低温ヘリウム気体中のアルカリ金属原子の研究について、直属の先輩として多くのご指導を頂きました。この低温ヘリウム気体を用いた研究は畠山氏が立ち上げられた研究であり、氏の多くの基礎データや実験技術の蓄積のおかげで、本研究をスムーズに進めることができたと思います。また、その後も折々に議論につき合って頂き、ありがとうございます。同級の高須洋介君には、物理以外のことも含めて、いろいろ相談に乗ってもらいました。彼の博識さにはいつも驚かされ、良い刺激になりました。修士課程で卒業された平野弘二君とは本研究を二人三脚のように進めてきました。彼は温厚篤実で優秀であり、共に研究を進めるにあたり楽しく充実した時間を過ごせました。また、本研究で用いた第一原理計算は彼が以前所属していた研究室での経験を基に始めたものであり、研究における人材の流動性の重要性を知る機会となりました。学部で卒業した大鶴保君とは半年の間実験を供に行いました。彼のひたむきで明るい性格のおかげで、また楽しい時間が過ごせたと思います。

他にも、現在姫路工業大の石川潔助教授、現在学習院大学の桑本剛助手、現在東京理科大の本多和仁博士、卒業された原心平氏、森井聡氏、木村展之君、杉本真博君、西河宏晃君等、多くの方にお世話になりました。また、ノースカロライナ州立大の A. Young 助教授には二度ほど来日頂き、一緒に実験をさせて頂きました。気さくで熱心な方であり、良い勉強になりました。化学教室の百瀬孝昌助教授には度々ご助言を頂きました。技官の春日氏にはガラス細工の面でお世話になりました。その他、研究室の皆様、工場の皆様、どうもありがとうございました。

最後に、私の大学院生活を経済面で支えて下さいました、日本育英会と日本学術振興会に心から感謝致します。