

氏名	榎本 勝成
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第 2731 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
学位論文題目	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

論文調査委員 (主査) 教授 藪崎 努 教授 水崎 隆雄 助教授 高橋 義朗

論文内容の要旨

アルカリ金属原子-ヘリウム原子系は原子物理学における種々の研究において極めて基本的な系であり、原子衝突などについてこれまでに多くの研究例が積み重ねられてきた。アルカリ金属原子とヘリウム原子が形成する分子は価電子が1つだけであるという極めて単純な電子構造であるため、理論的考察が容易で量子化学理論計算の面からも興味をもたれており、この分子は重要性の高い研究対象であるといえる。しかし、実験面においては、原子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、レーザーアブレーション法を用いることにより低温ヘリウム気体 ($1.2-100\text{ K}$, $9 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) 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、生成された原子を光励起することで、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の観測を行なっている (exciplex は電子励起状態で安定な分子で、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ヘリウム原子が形成する 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、限られた数や種類の exciplex しか観測できないという欠点があった。本研究で初めて採り入れた低温ヘリウム気体を用いる方法は温度や密度を大きく変化できるという特徴があり、そのため可視域から $1.6\ \mu\text{m}$ (波数 $> 6300\text{ cm}^{-1}$) に至るまでの波長領域で発光する全ての exciplex を観測することができた。これにより、 Cs^*He_n ($n=1, 2$), Rb^*He_n ($n=1-6$), K^*He_n ($n=1-6$), Na^*He_n ($n=1-4$), Li^*He_n ($n=1, 2$) の発光スペクトルの系統的な観測を行なうことができ、それぞれのスペクトル成分を同定することができた。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。また、spin-restricted Hartree-Fock 法による分子軌道法第一原理計算や、理論ペアポテンシャルの総和をとることによりポテンシャル曲面を求めて、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、本研究では液体ヘリウム中に注入したアルカリ金属原子が形成する 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正確な同定が行われて初めて可能にしたのである。

また、2原子分子 $M^*\text{He}$ (M^* : 第1励起P状態のアルカリ金属原子) の数 K における発光スペクトルは明瞭な振動構造を有していることを見出している。観測されたスペクトル成分は理論的に得た原子間ポテンシャルとの詳細な比較を行なっている。また、発光スペクトルの強度から励起原子数や各振動状態における分子分布を温度や密度の関数として求めることに成功している。それらの結果を解析し、微細構造緩和レート、exciplex 形式レート、 Cs^*He の $A^2\Pi_{1/2}$ 状態の前期解離レート等を見積もっている。特に Cs^*He の前期解離レートについては理論計算値と実験で得られた値との間に顕著なずれを見出している。

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 の性質には大きな影響を及ぼすことを指摘している。本研究では $M(^2P_{1/2}) + He \rightarrow M^*He(A^2\Pi_{1/2})$ と $M^*He_2(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}) + He \rightarrow M^*He_3$ 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・実験的に調べている。すべてのアルカリ金属原子について系統的な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では温度が約10K以下においてのみ阻害が見られ、弱いK原子では約2Kでもこの阻害効果は見られないこと等を実験、理論の双方から明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

申請論文は低温下でのみ生成され観測が可能な分子の分光学的研究に関するものである。とくに、アルカリ金属原子-ヘリウム原子系を取り扱っているが、この系は原子物理学における種々の研究において極めて基本的な系であり、原子衝突などについてこれまでに多くの研究例が積み重ねられてきた。アルカリ金属原子とヘリウム原子が形成する分子は価電子が1つだけであるという極めて単純な電子構造であるため、理論的考察が容易で量子化学理論計算の面からも興味をもたれており、この分子は重要性の高い研究対象であるといえる。しかし、実験面においては、原子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液体ヘリウムやヘリウムクラスターという特異な環境で若干の研究がなされているのみであった。

申請者は、密度が大きく変化でき、また温度も液体ヘリウムから室温に至るまで変化できる気体ヘリウムに着目した。特に低温下では気体アルカリ金属原子をいかに生成するかが大きな問題となるが、申請者はレーザーアブレーション法を適用し、それにより低温ヘリウム気体 ($1.2-100\text{K}$, $9 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$) 中にアルカリ金属原子M (M=Cs, Rb, K, Na, Li) の気体の生成に成功している。生成された原子を光励起することで、アルカリ金属-ヘリウム exciplex M^*He_n を生成し、その発光スペクトルの観測を行なっている (exciplex は電子励起状態で安定な分子で、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ヘリウム原子が形成する 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、限られた数や種類の exciplex しか観測できないという欠点があった。低温ヘリウム気体を用いることにより大きな自由度が得られ、全てのアルカリ金属原子に対して、可視域から $1.6\mu\text{m}$ (波数 $> 6300\text{cm}^{-1}$) に至るまでの波長領域で発光する exciplex を観測することに成功している。これにより、 Cs^*He_n ($n=1,2$), Rb^*He_n ($n=1-6$), K^*He_n ($n=1-6$), Na^*He_n ($n=1-4$), Li^*He_n ($n=1,2$) の発光スペクトルの系統的な観測を行なうことができ、それぞれのスペクトル成分を同定することができている。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。また、spin-restricted Hartree-Fock 法による分子軌道法第一原理計算や、理論ペアポテンシャルの総和をとるによりポテンシャル曲面を求めて、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、本研究では液体ヘリウム中に注入したアルカリ金属原子が形成する 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 の発光スペクトルが正確に同定されたことにより初めて可能になったものである。

申請者は、また、2原子分子 M^*He (M*: 第1励起P状態のアルカリ金属原子) の数Kにおける発光スペクトルは明瞭な振動構造を有していることを見出している。観測されたスペクトル成分は理論的に得た原子間ポテンシャルとの詳細な比較を行なっている。また、発光スペクトルの強度から励起原子数や各振動状態における分子分布を温度や密度の関数として求めることに成功している。それらの結果を解析し、微細構造緩和レート、exciplex 形式レート、 Cs^*He の $A^2\Pi_{1/2}$ 状態の前期解離レート等を見積もっている。特に Cs^*He の前期解離レートについては理論計算値と実験で得られた値との間に顕著なずれを見出すなど新しい知見を得ることに成功している。

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 の性質には大きな影響を及ぼすことを指摘している。本研究では $M(^2P_{1/2}) + He \rightarrow M^*He(A^2\Pi_{1/2})$ と $M^*He_2(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}) + He \rightarrow M^*He_3$ 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・実験的に調べている。すべてのアルカリ金属原

子について系統的な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が比較することができたことは重要なことである。その結果、例えば上に述べた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では温度が約10K以下においてのみ阻害が見られ、弱いK原子では約2Kでもこの阻害効果は見られないこと等、いままで不明であった実験結果を見事に説明している。

以上のように、申請者はアルカリ金属原子とヘリウムからなる exciplex の発光スペクトルを全てのアルカリ金属原子に対して観測することに初めて成功し、また各スペクトル成分の同定も、理論計算と比較することにより行なうことができていたが、これらの研究は世界に先駆けた極めて独創的なもので、既に学術誌や国際会議などを通して国の内外を問わず注目を浴びている。これらの研究は今後、原子・分子物理学、低温物理学、量子エレクトロニクスなど多くの研究分野への貢献も多大であると思われ、高く評価できる。

よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値を持つものと認める。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。