

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05654

研究課題名(和文) レーザー冷却原子の光会合によって生成する質量選別Yb<sub>2</sub>分子の高分解能分光研究課題名(英文) High-resolution Spectroscopy of mass-selected Yb<sub>2</sub> molecules produced by photoassociation of laser-cooled atoms

研究代表者

馬場 正昭 (Baba, Masaaki)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：80189729

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、磁気光学原子トラップ(MOT)を用いて、Yb原子の単一の質量同位体だけを捕捉し、レーザー光会合によって質量同位体選別のYb<sub>2</sub>分子を生成してその高分解能レーザー分光を行うのを目的とし、高濃度のYb<sub>2</sub>分子を光会合で生成できるMOTの装置と、光会合レーザーシステムを開発した。また同時に、波長可変パルスレーザーと高温ノズル分子線装置を開発し、高分解能スペクトルの測定を行った。その実験結果をab initio理論計算と比較し、結合エネルギーや重原子効果について検討することができた。それぞれの分子定数が正確に求まったら質量スケーリング則を導入し、重二原子分子の化学結合の機構を明らかにする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Yb<sub>2</sub>のような重原子の分子では、通常分子では顕著ではない相互作用が重要になると予想されるが、これまで実験的な困難から、その高分解能スペクトルの測定結果はなかった。本研究は、電子遷移の高分解能スペクトルを測定してその解明の糸口を見つけたことで、化学結合解明への貢献は大きく、基礎学術的な意義は大きい。また、重原子の化合物は、IT機器を支える新規物質として重要であり、その基本的な知見を得たことで、社会的にも大きな意義を持っており、この研究の今後の展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to obtain a high-resolution spectrum of mass-selected Yb<sub>2</sub> produced by photoassociation of laser-cooled atoms trapped in a magneto-optical trap (MOT). We developed the apparatus of not only a MOT with laser photoassociation, but also a molecular beam with a pulsed tunable laser. We could observe the high-resolution electronic spectrum and the experimental results on bonding energy and heavy-atom effect were compared with ab initio theoretical calculation. We desire to continue this work to completely elucidate the chemical bond by introducing mass-scaling law on the basis of the accurate molecular constants.

研究分野：物理化学

キーワード：イッテルビウム分子 光会合 質量同位体選別 高分解能スペクトル レーザー冷却原子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

二原子分子の高分解能レーザー分光による励起分子の構造とダイナミクスの研究は、国内では馬場・加藤らのグループによるアルカリ金属分子についての多くの成果があり、一重項 - 三重項相互作用や前期解離の解明は、一般的な二原子分子の理解に対して大きなインパクトを与えた[1]。その後、同様の手法を用いてドイツの Tiemann らのグループが Ca, Ba, Sr のアルカリ土類原子の二原子分子の研究を行い、基底状態のポテンシャルエネルギー曲線を正確に決定した。

これらの研究成果は、スペクトル強度の比較的大きい平衡点近傍のデータが主で、その範囲では、電子による安定化と原子核間の電氣的な反発という基本的な項しか現れない。近年、レーザー冷却による原子のトラップによりフェルミ冷却気体やボーズ - アインシュタイン凝縮が達成され、さらに光会合実験により解離限界すれすれでの振動回転エネルギー準位が発見されるに至った[2]。この2つの研究成果をまとめ、さらにその中間領域のスペクトル線をできる限り多く観測して、核間距離の全領域にわたってポテンシャルエネルギー曲線を精密に決定することが最重要課題であると確信し、本研究を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、アルカリ土類原子のひとつである Yb の二原子分子についてポテンシャルエネルギーを解離限界に至るまでの広い領域について精密に決定し、通常のレナード - ジョーンズ型の項だけでなく、ボロン - オッペンハイマー近似の破れや核間距離の短いところでの波動関数の重なり効果、さらには原子核の間に働く重力項を抽出して実験的に定式化し、理論的な予想を検証することを目的とする。Yb<sub>2</sub> 分子は原子量が大きいので二次的な相互作用も大きい、不對電子を持たない原子なので分子の結合エネルギーが小さくて原子核の効果が抽出しやすい、質量同位体が複数あるので比較によって有用な知見が得られるといった利点がある。

### 3. 研究の方法

Yb<sub>2</sub> 分子について高温炉を用いた分子線的手法を用いて安定な蒸気保持を実現し、汎用的な分光実験によって広い波長範囲にわたる吸収および発光スペクトルを測定する。分子の基底状態のポテンシャルを決定するためには、励起状態の単一振動・回転準位を高分解能レーザー光によって選択励起し、そこからのけい光をモノクロメーターで分散してスペクトルを測定する。それぞれのスペクトル線の遷移波長から振動エネルギーを決定するのだが、回折格子の空間分散を利用するモノクロメーターでは汎用的には 5cm<sup>-1</sup> 程度の分解能しか出せない。そこで、1500 mm という極めて長い焦点距離と、回折格子を2枚使って分散を飛躍的に大きくしたダブルモノクロメーターを導入し、0.1 cm<sup>-1</sup> の分解能を達成する。このような高い分解能を出すためには光検出の感度を高める必要があるが、ここでは低ノイズ長時間積算の単一光子計数法を用いる。モノクロメーターの波長安定性が極めて重要となる。さらに単一モードレーザーとダブルモノクロメーターを用いて高分解能スペクトルを測定し、振動、回転遷移のエネルギーを 0.001 cm<sup>-1</sup> の精度で較正する。同じ測定を、磁気光学トラップ (MOT) 中の光会合で生成した Yb<sub>2</sub> 分子についても行い、2つの方法での実験結果を比較してスペクトル線の解析を行い、それぞれの質量同位体分子のポテンシャルエネルギーの精密決定を行う。Yb<sub>2</sub> 分子については、いまだ結合エネルギーさえも決定されていないので、分光定数を決めること自体も重要であるが、正確なポテンシャルエネルギー曲線を決定することが最大の目的であり、ここでは重みをかけた最小二乗法によるモデル関数フィットを試みる。分子定数の各項の係数を決定できたら、ボロン - オッペンハイマー近似の破れや電子の波動関数の重なり効果を判定する。それらをすべて評価して原子核の間の重力の寄与を見積もり、逆二乗則の検証を試みる。

### 4. 研究成果

#### (1) 重二原子分子の超高分解能分光への挑戦

Yb は原子番号 70 の希土類元素(ランタノイド)で、アルカリ土類のひとつとも考えられる。アルカリ土類(Ca, Sr, Ba)の二原子分子については多くの高分解能分光の研究がなされ、ポテンシャルエネルギー曲線も決定されている。しかし、Yb<sub>2</sub> 分子については通常の方法でのスペクトル測定がまったくなく、冷却原子トラップでのレーザー光会合による超高分解能スペクトルが報告されているだけである[3]。その原因は実験的な困難にある。まずは、気体の Yb<sub>2</sub> 分子をどのように生成するかである。Yb は蒸気圧が極めて低く、十分な密度の気体分子を生成するには、金属を高温に加熱する必要がある。通常のセルでは光学窓を保護できないのでヒートパイプを用いるのだが、Yb<sub>2</sub> 分子のスペクトルは観測できなかった。そこで、高温炉を使った分子線と波長可変のパルスレーザーの装置を開発し、440-470 nm の波長領域で電子スペクトルを観測することができた。Yb のように原子量が大きくなると、質量による二次的な相互作用、相対論的な効果によるスピン軌道相互作用が顕著になると予想され、当然、ポテンシャルエネルギー曲線や振動、回転エネルギー構造が本質的に違ってくる。多くの質量同位体が存在するので質量の効果を比較検討できる。新しい理論計算の手法の開発にもつながる。このように、重原子二原子分子の超高分解能分光には大きな意義があり、本研究では、MOT を用いて質量同位体を選別した高分解能スペクトルの測定と精密解析を最終目標として研究を進めた。以下、その成果の概要と出版予定の論文の原稿を示す。

## (2) 原子トラップと光会合

ある速度で運動している原子に対して、逆方向からレーザー光を照射すると、輻射圧によって減速することができる。磁場とレーザー光で特殊な空間場を作ってやり、そこに運動エネルギーが非常に小さい原子を導いてやると、長い時間そこに原子を捕捉することができる。これが、磁気光学トラップ(MOT)である。Yb原子には全部で7つの質量同位体があり、その吸収波長はわずかに異なる。そこで、トラップ用のレーザー光の波長を、それぞれの同位体の吸収波長に精密に固定してやれば、単一の質量のYb原子をトラップすることができる。そこで、波長可変のパルスレーザー光を用いて、それぞれの原子のスペクトル線を観測することができる。図1は、 $^{174}\text{Yb}$ 原子と $^{172}\text{Yb}$ 原子をMOTにトラップしたときの、原子のRydberg二光子遷移のスペクトルである。レーザー光の線幅が $0.1\text{ cm}^{-1}$ なので波長の違いは明確ではないが、これによって単一質量同位体原子のスペクトル線を選択的に観測することができた。さらに、もうひとつのレーザー光を導入して光会合し、広い波長範囲でスペクトル観測を行ったが、 $\text{Yb}_2$ 分子のスペクトルを観測するに至らなかった。分子の濃度が小さくて、検出感度に及んでいないことが原因であると考えられるが、これを解決するには、さらにMOTを改善することと、光会合のレーザー光の強度を高める必要がある。

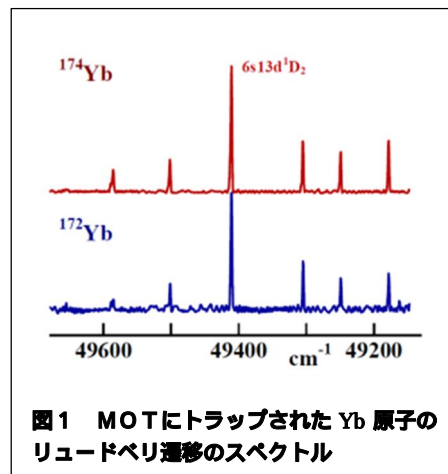


図1 MOTにトラップされたYb原子のリュドベリ遷移のスペクトル

## (3) 分子線分光

Yb金属を炉の中で加熱して蒸気を生じさせ、それを小さな穴(ノズル)から真空中に噴出させると、一定方向への分子の流れができる。これを分子線というが、 $\text{Yb}_2$ の高濃度の分子線を発生する装置を開発し、波長可変パルスレーザーでスペクトル探索を行った。右の図で、青で示してあるのが、分光器の波長を $437.7\text{ nm}$ にセットし、パルスレーザー光の波長を変化させてけい光強度を記録したもので、けい光励起スペクトルとよばれる。観測されたスペクトル線は、 $(1) 1u(1\ u) \times 0g^+(1\ g^+)$ 遷移であり、等間隔( $150\text{ cm}^{-1}$ )のピークは励起状態 $1u(1\ u)$ の振動準位に対応したものである。赤で示してあるのは、レーザー光の波長を $465.785\text{ nm}$ にセットし、観測されるけい光を分光器に通し、検出波長を変化させて取ったもので、分散けい光スペクトルとよばれる。等間隔( $30\text{ cm}^{-1}$ )のピークは、基底状態 $X\ 0g^+(1\ g^+)$ の振動準位に対応しており、これらの結果から、基底状態の結合エネルギーは、 $1380\text{ cm}^{-1}$ と推定された。光会合の実験から推定された値と良い一致が得られた。

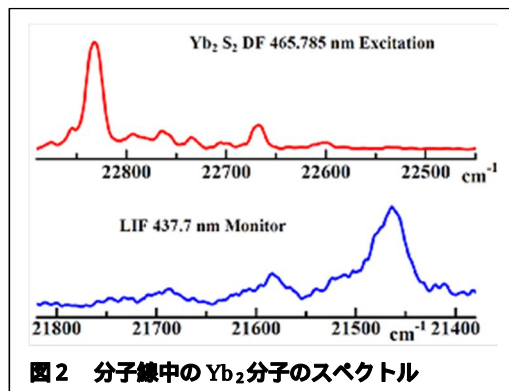


図2 分子線中のYb2分子のスペクトル

## (4) ab initio 理論計算

実験結果から、 $\text{Yb}_2$ 分子のポテンシャルエネルギー曲線は図3のようになった。Ybのように原子番号が大きく電子数が多くなると、ab initio理論計算は非常に困難になるが、我々は、汎用の基底関数のうちで $\text{Yb}_2$ 分子に使用できるCEP-121Gの基底関数を用いて、Hartree-Fock、MP2、DFT(B3LYP)などのいくつかの計算手法で基底状態の結合エネルギーを計算した。しかしながら、結果は $500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ となり、実験値の $1380\text{ cm}^{-1}$ よりかなり小さい値であった。

そこで、新たにMR-SDCI/ANO-RCC QZP(9s, 8p, 5d, 4f, 3g, 2h)の計算を行ったところ、結合エネルギーは $1226\text{ cm}^{-1}$ となり、実験値にかなり近くなった。この結果は、さらに高度で大規模な計算ができれば、実際の $\text{Yb}_2$ 分子の基底状態のエネルギーは正確に出せることを示唆しており、今後も計算を継続していく。電子励起状態に関しては、まだ適当な計算手法と基底関数が見つからないが、現在独自の手法を開発しており、広く重二原子分子一般に適用できる理論計算法を確立するのが最終目標である。

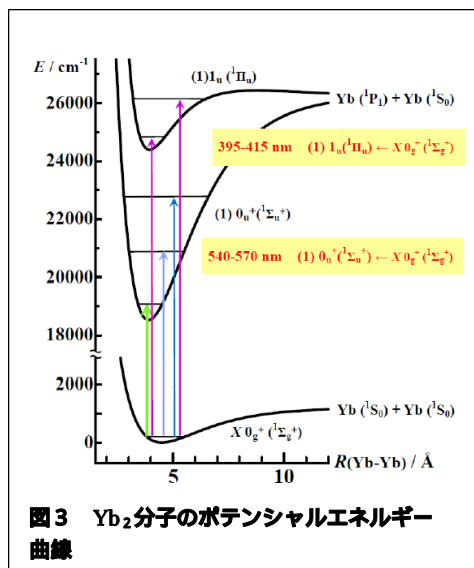


図3 Yb2分子のポテンシャルエネルギー曲線

## (5) まとめ

本研究では、MOTを用いて、Yb原子の単一の質量同位体だけを捕捉しレーザー光会合によって質量同位体選別のYb<sub>2</sub>分子を生成し、その高分解能レーザー分光を行うのを最終目的とし、比較的高濃度のYb<sub>2</sub>分子を光会合で生成できるMOTの装置と、光会合レーザーシステムの開発を行った。光会合で生成するYb<sub>2</sub>分子のスペクトルを観測するまでには至らなかったが、Yb原子のリードベリ二光子遷移のスペクトルを明確に観測することに成功し、MOTのシステムが良好に動作しているのを確認した。

Yb<sub>2</sub>分子の電子遷移のスペクトル自体もまだごくわずかしが観測されていなかったので、同時に波長可変パルスレーザーと高温ノズル分子線装置を開発し、高分解能のけい光励起スペクトルと分散けい光スペクトルの測定も行った。その結果、(1)  $1u(1_u) \rightarrow X 0_g^+(1_g^+)$  遷移のスペクトルが観測され、電子励起状態  $1u(1_u)$  と基底状態  $X 0_g^+(1_g^+)$  での振動構造をはじめて明らかにした。

もうひとつの目標であるポテンシャルエネルギー曲線の決定については、量子化学理論計算を試行して、Yb<sub>2</sub>分子の基底状態の結合エネルギーと電子励起状態の概要が明らかになった。研究期間内に、最終的な質量同位体別の高分解能スペクトルを得るには至らなかったが、今後これまでの研究成果を継続して、Yb<sub>2</sub>分子のエネルギー状態の精密解析を完了する予定である。超高分解能スペクトルの測定と単一振動回転スペクトル線の帰属、分子定数の正確決定などが残されているが、装置の開発はほぼできているので、実現を目指してさらに研究を進める。単一質量同位体別のスペクトルを測定するのは極めて重要で、MOTでの光会合の検出がその鍵となるであろう。それぞれの分子定数が正確に求まったら質量スケールリング則を導入し、理論的な考察を行って、最終的には化学結合の機構を明らかにしたい。

## <引用文献>

H. Kato, and M. Baba, Chemical Review, Vol.95, 2311 (1995)

M. Kitagawa, Y. Takahashi, et al., Physical Review A, Vol.77, 012719 (2008)

K. Enomoto, Y. Takahashi, et al., Phys. Rev. Lett., Vol.98, 203201 (2007)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 2件)

馬場 正昭、御園 雅俊、榎本 勝成、高精度高分解能レーザー分子分光、分子分光研究会、2018

馬場 正昭、高精度高分解能レーザー分光による分子の構造と励起状態ダイナミクス、分子分光研究会(招待講演)、2018

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

## 6. 研究組織

研究代表者のみ。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。