

高磁場LMRスペクトルを  
用いたレーザー・マイクロ波  
二重共鳴の研究

(研究課題番号 60470015)



昭和62年度科学研究費補助金(一般研究(B))

研究成果報告書

昭和63年3月

研究代表者 上原博通  
(城西大学理学部教授)



目次

1.	はしがき	1
2.	研究成果	4
I.	研究の目的と成果の概要	4
II.	赤外レーザーマイクロ波磁気二重共鳴装置	8
1.	マイクロ波二重共鳴セル	10
III.	$\text{NF}_2$ 、 $\nu_3$ バンドの高磁場LMRスペクトル	12
IV.	高磁場LMRスペクトルを用いた $\text{NF}_2$ の振動 基底状態のマイクロ波二重共鳴とg値の決定	14
1.	マイクロ波二重共鳴スペクトル	14
2.	解析	15
3.	結果と検討	19
V.	低磁場における振動基底状態の $\text{NF}_2$ のレーザー マイクロ波磁気二重共鳴スペクトルの観測、 解析	22
VI.	$\text{NF}_2$ の振動励起状態の高磁場下でのレーザー マイクロ波磁気二重共鳴	25
VII.	LMRスペクトルを用いたC1原子のレーザー マイクロ波二重共鳴	28

贈	平成元年7月9日
寄	理学部化学科
	上原博通氏

1. C1原子のレーザーマイクロ波二重共鳴ス	
ペクトル	28
2. 解析と結果	31
Lamb-dipスペクトル	32
マイクロ波二重共鳴スペクトル	33
3. 検討	33
VIII. あとがき	35
謝辞	37
References	38
Tables	39
Figure captions	52
Figures	55

## 1. はしがき

研究組織、経費、および、本研究成果のうちこれまでに発表をおこなったもの、は下記の通りである。

### 研究組織

研究代表者： 上原 博通 (城西大学理学部教授)

研究分担者： 堀合 公威 (城西大学理学部助手)

### 研究経費

昭和60年度	4,500千円
昭和61年度	700千円
昭和62年度	500千円
計	5,700千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等

1. Hiromichi Uehara and Kouji Horiai,  
"Laser microwave double resonance using high-  
field LMR spectra for the  $\nu_3$  band of  $\text{NF}_2$ "  
J. Chem. Phys. 84(10), 5568-5574 (1986).
2. Hiromichi Uehara and Kouji Horiai,  
"Infrared-microwave double resonance of atomic  
chlorine on laser-magnetic-resonance fine-  
structure transitions"  
J. Opt. Soc. Am. B 4(7), 1217-1221 (1987).

### (2) 口頭発表

1. 上原博通、堀合公威  
「高磁場 laser magnetic double resonance による  $\text{NF}_2$   
の分子定数の検討」  
分子構造総合討論会 (1A13)  
1985年9月20日
2. 上原博通、堀合公威  
「LMRスペクトルを用いたCl原子のレーザーマイクロ波  
二重共鳴」

日本化学会第52春季年会(1D15)

1986年4月1日

3. 上原博通、堀合公威

「 $\text{NF}_2$ 、 $\nu_3$  bandの低磁場におけるレーザーマイクロ波二重共鳴」

日本化学会第54春季年会(1III R18)

1987年4月1日

## 2. 研究成果

### I. 研究の目的と成果の概要

これまで、LMRスペクトルを用いたマイクロ波二重共鳴、すなわちレーザーマイクロ波磁気二重共鳴の研究は、McKellarらによるNO, HO<sub>2</sub>,<sup>1,2</sup> 我々によるNO<sup>3</sup> など数例が報告されているのみである。また、以前に我々がみいだした高磁場赤外LMRスペクトル<sup>4</sup>（以下高磁場LMRスペクトルと略称）を用いるマイクロ波二重共鳴の観測はまだまったく行われていない。しかしながら、レーザーマイクロ波二重共鳴分光法<sup>5-7</sup>は高分解能、高感度分光法としてすでによく知られたものである。したがって、それを高磁場下で行なうことに相当する高磁場LMRスペクトルを用いるマイクロ波二重共鳴は、

(1) 高磁場LMRスペクトルが、N, Kの小さな準位間で選択的に生ずるので比較的低い周波数のマイクロ波を用いて二重共鳴を行なえると同時に、(振動励起状態の)回転定数を正確に決定する。

(2) スピン準位間のマイクロ波磁気共鳴遷移を観測することにより、高磁場下であるから、種々のg値を精度よく決定できる。などを特徴として、分子に関する優れて有用な情報を提供するもの

と期待される。

本研究は下記の目的をもって、レーザーマイクロ波磁気二重共鳴分光法、特に高磁場LMRスペクトルを用いるレーザーマイクロ波二重共鳴分光法の開発をおこなおうとするものである

LMRスペクトルを与える分子（フリーラジカルと総称する）は電子スピンの起因する $g$ 値（スピン $g$ 値）と分子全体の回転に起因する $g$ 値（回転 $g$ 値）とを分子定数としてもっている。このうち特に、回転 $g$ 値は実測スペクトルを分子構造の理論と結びつける基本的に重要な物理量であるにもかかわらず、これまで、その決定は特殊で大がかりな装置が要求され、容易ではなかった。ゆえに、本研究が目的とする重要な課題の一つは回転 $g$ 値を決定する新たな方法の確立である。

加えて赤外LMRスペクトルは振動回転準位間の遷移であるから、それを用いるマイクロ波二重共鳴によって、フリーラジカルの振動励起状態のマイクロ波スペクトルが高感度で観測できる、ゆえに本研究の目的の第二は、振動励起状態のマイクロ波磁気二重共鳴スペクトルから、振動励起状態の回転定数を高精度で決定する方法の確立にある。

以上の目的をもってこれまでに本研究が達成した成果は下記の通りである。



(1) 7-18 GHzのマイクロ波帯における赤外レーザーマイクロ波磁気二重共鳴装置を完成し、LMRスペクトルを用いるマイクロ波二重共鳴の方法を開発した。

(2) 具体例としてまず、 $\text{NF}_2$ ラジカルの高磁場LMRスペクトル及び低磁場LMRスペクトルを用いたマイクロ波二重共鳴スペクトルを振動基底状態について観測し、その解析から、精度の高いスピン $g$ 値と回転 $g$ 値とを決定した。これから、本分光法が回転 $g$ 値を決定する有力な手段であることがいえる。

(3)  $\text{NF}_2$ のスピン $g$ 値は、回転 $g$ 値およびスピン回転定数の誤差に影響されずに精度良く決定された。その結果、スピン $g$ 値の等方性成分に $g_s = 2.00187$ を用いることにより、Curlの関係が $0.00010$ の精度をもってスピン $g$ テンソルを記述することがわかった。上記 $g_s$ の値の free spin  $g$ 値からの減少分は relativistic correction により説明できる。

(4) 回転 $g$ 値は $g_r^b = g_r^c$ の関係を仮定することにより決定されたが、 $\epsilon$ が比較的大きい値を持つ $a$ 軸成分 $g_r^a$ については、実験値はBarnesの理論値 $g_r^a = (g_r^N)^a - |\epsilon_{aa}|/\zeta$ と一応対応した。しかし $\epsilon$ が小さい値を持つ $b, c$ 軸成分 $g_r^b, g_r^c$ に対しては上記理論は成立していない。

(5) 高磁場LMRスペクトルを用いて(001)振動励起状態の $\text{NF}_2$ ラジカルのマイクロ波二重共鳴スペクトルを観測、解析した結果、基底状態のスペクトルの解析からもとめた、電子スピン $g$ 値と回転 $g$ 値は、良い精度で振動励起状態に対しても用いるものであることがわかった。

上記(2) - (5)項は $\text{NF}_2$ ラジカルを例にとり、本レーザーマイクロ波磁気二重共鳴分光法によって、どのような情報が得られるかを検討したものである。 $\text{NF}_2$ ラジカルは $\text{N}_2\text{F}_4$ と熱平衡にあり、加熱することにより生成する比較的安定なフリーラジカルである。より一般的に短寿命フリーラジカルにこの方法を応用するため、短寿命フリーラジカル用二重共鳴セルを製作し、例としてCl原子についてレーザーマイクロ波磁気二重共鳴スペクトルを観測した。

(6) 二重共鳴セル内で pumping 用マイクロ波で $\text{Cl}_2$ 気体を放電しCl原子を生成すると同時にマイクロ波二重共鳴を生じさせる方法を見出し、これを用いてCl原子のLMRスペクトルを用いたマイクロ波二重共鳴スペクトルを測定した。この解析結果から、磁場分布が二重共鳴スペクトル線に与える影響を定量的に見積る事ができること、すなわち、二重共鳴スペクトル線に対する磁場補正を施

して精度 $\pm 0.2$  Gで共鳴磁場を決定する方法がわかった。

逆に、こうして磁場補正を施したCl原子の Lamb-dip LMRスペクトルから、 $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$  準位間energy  $\nu_{Cl}$ が  $882.352935(67) \text{ cm}^{-1}$  ( $^{35}\text{Cl}$ ) および  $882.353786(67) \text{ cm}^{-1}$  ( $^{37}\text{Cl}$ ) と決定された。

以下、詳細について、上記(1)をII節で、(2)をIV、V節、(3)をIV、V節、(4)をIV、V節、(5)をVI節で、また、(6)をVII節で述べる。

## II. 赤外レーザーマイクロ波磁気二重共鳴装置

用いた赤外LMR装置は、既に報告したものである。すなわち、球面鏡と回析格子とで共振器を構成する封じ切りのCO<sub>2</sub>レーザーと、Varian V-FR 2703 MK Iを電源とするV-HF 3800 15 in.電磁石、およびintracavity cellとから成り、レーザー光の取り出しは回析格子のゼロ次反射を用いている。取り出したレーザー光は、HgCdTe光伝導型検出器に入射させる。

これに新たにマイクロ波二重共鳴系を設置して製作したレーザー

マイクロ波磁気二重共鳴装置のブロック図を図1に示した。マイクロ波源は、X-13クライストロンおよびHP8620C/86245A/86260A掃引発振器を用い、その出力をVarian VZM6990K1 TWT A (10W)に加えて増幅した。使用できるマイクロ波帯は7-18 GHzである。TWT Aの出力は単向器を通した後マイクロ波二重共鳴セルに加える。途中、マイクロ波の一部をとりだし、EIP 548A Frequency counterに入力し、マイクロ波周波数を読み取る。二重共鳴セルは長径12 cmのゼーマン変調用ヘルムホルツコイルを装着している。LMRスペクトルはこれを用いて試料気体に100 kHzゼーマン変調をかけ、レーザー出力の100 kHz成分をPSDを通して取り出すことにより検出する。マイクロ波二重共鳴スペクトルはマイクロ波に100 kHzのsource変調をかけ、レーザー出力の100 kHz成分を同様に取りだして検出した。なお、15 in.電磁石は最大磁場2 T (20000 G)、磁場均一度 $\Delta B/B$ は磁極面中心部における直径10 cmの円内で1 Tにおいて $5 \times 10^{-5}$ である。また磁場測定はエコー電子製自動追尾精密磁場測定器 (EFM-2000)でおこない、300-1000 Gの低磁場ではプローブをEFM-20Pと交換して測定した。

## 1. マイクロ波二重共鳴セル

LMR-マイクロ波二重共鳴セルはintracavityの設置とするが、 $\text{NF}_2$ 観測用として次のようなものを製作した。 $\text{N}_2\text{F}_4$ を加熱するためガラス二重管を用い、最も内側の壁を銀メッキしてマイクロ波導波管とした。メッキ厚は $2-3\ \mu\text{m}$ であってマイクロ波のskin depthよりも厚く、 $100\ \text{kHz}$ ゼーマン変調に対するskin depthよりも薄いので、LMRスペクトルとマイクロ波二重共鳴スペクトルの観測を非常に具合よく行うことができた。用いたガラス管の内径は $22\ \text{mm}$ であって円形導波管となっており、使用したマイクロ波モードは円形 $\text{TE}_{11}$ である。それゆえカットオフは $8.0\ \text{GHz}$ となる。ほとんどの実験ではマイクロ波電場の成分最大となる方向と外部磁場の方向とが一致するような配置にしている。したがって $\Delta M_J = 0$ のマイクロ波二重共鳴遷移が強く観測されるが円形マイクロ波モードなので、 $\Delta M_J = \pm 1$ の遷移もかなりの強さで観測された。

$\text{NF}_2$ は $\text{N}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons 2\ \text{NF}_2$ を利用して $\text{N}_2\text{F}_4$ の熱分解により生成した。加熱は二重管ジャケットに熱風を流通させることによりおこなひ、試料セル中央部を $14\ \text{cm}$ の長さにわたって $60-70^\circ\text{C}$ に保った。二重管の外側にはグラスウールのリボン巻いて保温した。 $\text{N}_2\text{F}_4$ の試料圧力は $30-100\ \text{m Torr}$ である。

短寿命フリーラジカル観測用として次のような二重共鳴セルを製作し、これを用いてC1原子のマイクロ波二重共鳴スペクトルを観測した。外径28mmの石英管を用いてセルを製作し、外壁を銀メッキしてマイクロ波導波管とした。外壁を銀メッキしたのは、腐蝕性の気体に銀メッキがさらされないようにするためであり、石英管を用いたのはマイクロ波損失を避けるためである。用いたマイクロ波モードは円形TE<sub>11</sub>モードであってcut-off周波数は6.3GHzである。

C1原子の二重共鳴スペクトルの測定に際してはマイクロ波磁場の成分最大となる方向と外部磁場との方向とが直交するようにマイクロ波コンポーネントを配置した。はじめ、通常の方法にしたがって外部でC1<sub>2</sub>を2450MHzのマイクロ波放電して生成したC1原子を高速で引いて、二重共鳴セル内に導入しスペクトルの観測をおこなったが、すぐに、その必要がないことを見出した。すなわち、磁場3.1kGから5.9kGの間では、二重共鳴用マイクロ波で二重共鳴セル内でC1<sub>2</sub>の放電が生じC1原子が生成した。このマイクロ波は同時に二重共鳴信号を与えた。このようにしてXバンドマイクロ波によって積極的にフリーラジカルを生成し、観測を行なった例はこれまで報告されていない。マイクロ波出力が1-2Wと低い場合でもまた試料圧力を可能なかぎり低く(~5mTorr)しても

安定に放電した。

### III. $NF_2$ , $\nu_3$ バンドの高磁場LMRスペクトル

マイクロ波二重共鳴スペクトルについて述べる前に、そのもととなる高磁場LMRスペクトルの観測、解析につき簡単に述べる。 $NF_2$ は等価な二つのF原子核(Fermion)を持つので全波動関数はb軸に関して反対称でなければならない。電子基底状態は ${}^2B_1$ であるから基底振動状態では $\psi_{rot}\psi_{nuc}$ はb軸に関して対称となる。これを満足する $\psi_{nuc}$ を考えると、b軸に関して対称な回転準位 $(ee, 00)$ にはF核の合成スピン $I_F=1$ が、反対称な回転準位 $(eo, oe)$ には $I_F=0$ が対応する。これに対して $(001)$ 振動状態は $B_1$ の対称性を有するから、 $(ee, 00)$ 準位には $I_F=0$ が、 $(eo, oe)$ 準位には $I_F=1$ が対応する。

$\nu_3$  bandは band centerが $942\text{ cm}^{-1}$  近傍にある a-type 遷移である。その近傍の $CO_2$ レーザー発振線を用いることによって $\nu_3$ 振動回転スペクトルに起因する高磁場LMRスペクトルが容易に観測できた。 $\Delta N = \pm 1$ ,  $\Delta K = 0$ を満たす回転準位の高磁場avoided crossingは本分光器の最大磁場 $20\text{ kG}$ 以下では、 $2_{12}$ と $1_{11}$

。回転準位間のものが14.5 kGで $2_{1,1}$ と $1_{1,1}$ 回転準位間のものが17.0 kGで生じる。高磁場LMRスペクトルはこれらのavoided crossingによりゼーマン準位間の遷移が同調されて生じたものである。例として、図2に $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10P(22) = 942.383336  $\text{cm}^{-1}$ レーザー線により14.5 kGで観測された $1_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$  ( $v_3 = 1 \leftarrow 0$ )の高磁場スペクトルを示した、遷移は(o $\leftarrow$ oe) typeであるからN原子核によるtripletの超微細分裂のみがLamb-dipスペクトルとして認められる。これに対応するゼーマンエネルギー準位図を図3に示した。図3中振動励起準位はレーザー線エネルギーだけ下にずらして描いている。図2のスペクトルは14.5 kGに●印で示した $\Delta M_J = 0$ 遷移である。

こうして、観測、帰属した $v_3$  bandに対する高磁場LMRスペクトルを表Iに示した。ここに共鳴磁場は、超微細分裂の中心の値である。 $I_F = 1$ の準位間の遷移(o $\leftarrow$ oe, eo $\leftarrow$ ee type)は複雑な超微細分裂の様子を呈しており、この表には含めていない。



#### IV. 高磁場LMRスペクトルを用いた $\text{NF}_2$ の振動基底状態のマイクロ波二重共鳴と $g$ 値の決定

##### 1. マイクロ波二重共鳴スペクトル

$\text{NF}_2$ のマイクロ波遷移はb-typeであるが8~18GHzの間にはそれらのうち $1_{11} \leftarrow 2_{02}$ ,  $3_{03} \leftarrow 2_{12}$ の2ヶが存在する(図4)、しかしながら高磁場スペクトルが $\Delta N = \pm 1$ のavoided crossingで生ずるという特殊性から、高磁場スペクトルを用いるマイクロ波二重共鳴遷移としては $1_{11} \leftarrow 2_{02}$ ,  $3_{03} \leftarrow 2_{12}$ に加えて $3_{03} \leftarrow 1_{10}$ ,  $2_{11} \leftarrow 2_{02}$ も観測される。実際にこれらは全て観測されたが、振動基底状態ではこれら4ヶの遷移のうち、 $1_{11} \leftarrow 2_{02}$ ,  $2_{11} \leftarrow 2_{02}$ は $I_F = 1$ の準位間のものであってF核による超微細相互作用によってスペクトルは複雑な様相を呈する。そこで、 $3_{03} \leftarrow 2_{12}$ および $3_{03} \leftarrow 1_{10}$ 遷移の高磁場二重共鳴スペクトルの精密測定をおこない、 $g$ 値の決定を試みた。 $3_{03} \leftarrow 1_{10}$ は禁制であるが、 $2_{12}$  ( $M_S = -0.5$ )と $1_{10}$  ( $M_S = +0.5$ )ゼーマン準位間のavoided crossingにより遷移確率を生じたものである、測定、解析した(000)状態の二重共鳴遷移は次のようなものである。

(1)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  R(40) = 941.10124  $\text{cm}^{-1}$ レーザー線による

16. 2 k G 近傍の  $1_{11} \leftarrow 2_{12}$  ( $M_S = +0.5 \leftarrow +0.5$ ) 高磁場スペクトルを用いた  $3_{03}$  ( $M_S = +0.5$ )  $\leftarrow 2_{12}$  ( $M_S = +0.5$ ) 二重共鳴遷移。

(2)  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  R(40) による 13.9 k G 近傍の  $1_{11} \leftarrow 2_{12}$  ( $M_S = -0.5 \leftarrow -0.5$ ) 高磁場 LMR スペクトルを用いた  $3_{03}$  ( $M_S = -0.5$ )  $\leftarrow 1_{10}$  ( $M_S = +0.5$ ) 二重共鳴遷移。

これら二重共鳴スペクトルの一覧を表IIに示した。表IIのスペクトル線はN核による超微細分裂を与えるものばかりである。また、得られた二重共鳴スペクトルの一例を図5に、図5のスペクトルを与える遷移のエネルギー図を図6に示した。試料全圧は 100 m Torr、二重共鳴セル内のマイクロ波Powerは 1 - 2 W である。

## 2. 解析

表IIに与えたマイクロ波磁気二重共鳴スペクトルの解析には次式のHamiltonianを用いた。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_{sr} + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_q + \mathcal{H}_z, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_r = & \mathcal{A} N_a^2 + \mathcal{B} N_b^2 + \mathcal{C} N_c^2 - \Delta_k N_a^4 - \Delta_{Nk} N_a^2 N^2 - \Delta_N N^4 \\ & - \delta_k [ (N_b^2 - N_c^2) N_a^2 + N_a^2 (N_b^2 - N_c^2) ] \end{aligned}$$

$$- 2 \delta_N N^2 (N_b^2 - N_c^2), \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{sr} = \epsilon_{aa} N_a S_a + \epsilon_{bb} N_b S_b + \epsilon_{cc} N_c S_c + \Delta_K^S N_a S_a, \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{hf} = f_a S_a I_a + f_b S_b I_b + f_c S_c I_c, \quad (4)$$

$$\mathcal{H}_q = (a_a)_q I_a^2 + (b_b)_q I_b^2 + (c_c)_q I_c^2, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z = & \mu_B (g_a S_a B_a + g_b S_b B_b + g_c S_c B_c - g_r^a N_a B_a \\ & - g_r^b N_b B_b - g_r^c N_c B_c), \end{aligned} \quad (6)$$

ここに、 $\mathcal{H}_r$ ,  $\mathcal{H}_{sr}$ ,  $\mathcal{H}_{hf}$ ,  $\mathcal{H}_q$ , および  $\mathcal{H}_Z$  は、それぞれ、Watson type の asymmetric roter Hamiltonian、スピン回転相互作用、N核による超微細相互作用、N核による核四重極相互作用および Zeeman energy 項である。Zeeman energy 項は電子スピンによる Zeeman energy と分子の回転に起因する Zeeman energy とから成り立っている。

実際の解析はこの Hamiltonian  $\mathcal{H}$  に対する "complete matrix" を作りこれを対角化する方法によった、この matrix は decoupled basis set ( $N K M_N S M_S I M_I$ ) を用いて作った下記の行列要素を取り入れている。

$$\langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I | \mathcal{H} | N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \rangle,$$

$$\langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I | \mathcal{H} | N, K, M_N \pm 1, S,$$

$$\begin{aligned}
& \langle M_S \mp 1, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N-1, K, M_N, S, \\
& \quad M_S, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N-1, K, M_N \pm 1, \\
& \quad S, M_S \mp 1, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N, K, M_N \pm 1, S, \\
& \quad M_S, I, M_I \mp 1 \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N, K, M_N, S, \\
& \quad M_S \pm 1, I, M_I \mp 1 \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N, K+2, M_N, S, \\
& \quad M_S, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N, K+2, M_N \pm 1, \\
& \quad S, M_S \mp 1, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N, K-2, M_N \pm 1, \\
& \quad S, M_S \mp 1, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N-1, K \pm 2, M_N, \\
& \quad S, M_S, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N-1, K+2, \\
& \quad M_N \pm 1, S, M_S \mp 1, I, M_I \rangle, \\
& \langle N, K, M_N, S, M_S, I, M_I \mid \mathcal{H} \mid N-1, K-2,
\end{aligned}$$

$$M_N \pm 1, S, M_S \mp 1, I, M_I \rangle,$$

ここで、分子の回転に起因するZeeman energyとN核による核四重極相互作用は共に小さな量であるので対角項のみ取り入れた。

表IIに示したスペクトルは、(2) - (6)式に含まれる分子定数のうち3ケの電子g値  $0.5 [g_a + 0.5(g_b + g_c)]$ ,  $g_a - 0.5(g_b + g_c)$ ,  $g_b - g_c$ , 2ケの回転g値  $g_r^a - 0.5(g_r^b + g_r^c)$ ,  $g_r^b + g_r^c$ , [( $g_r^b - g_r^c = 0$ )を仮定]、N核の3個の超微細相互作用定数  $f_a, f_b, f_c$  および回転準位間の間隔  $\delta E (3_{03} - 2_{12})$  の計9ケをパラメーターとして計算された遷移をもって最小二乗fitした。

回転g値は  $g_r^\alpha = (g_r^N)^\alpha - (g_r^e)^\alpha$  ( $\alpha = a, b, c$ ) で与えられる。ここに  $g_r^N$  は回転g値に対するnuclear contribution、 $g_r^e$  は electronic contribution であって  $(g_r^e)^\alpha \sim + |e_{\alpha\alpha}| / \xi$  を仮定すれば、 $NF_2$  については  $|e_{aa}| \gg |e_{bb}|$  or  $|e_{cc}|$  であり、 $|(g_r^N)^b| \gg |e_{bb}/\xi|$ ,  $|(g_r^N)^c| \gg |e_{cc}/\xi|$ ,  $(g_r^N)^b \sim (g_r^N)^c$  ゆえ、上記のように  $g_r^b - g_r^c = 0$  が仮定される。なお、 $e_{\alpha\alpha}, \xi$  はそれぞれ、スピン回転定数、原子のスピン軌道相互作用定数である。

表IIに示したスペクトルのfitでは、ゼロ磁場パラメーターであ

る  $A, B, C, \Delta_K, \Delta_{NK}, \Delta_N, \delta_K, \delta_N, \epsilon_{aa}, \epsilon_{bb}, \epsilon_{cc}$  および  $\Delta_K^S$  は既知の値にfixする必要があった。ただし  $\delta E$  ( $3_{03} - 2_{12}$ ) はゼロ磁場における  $3_{03} - 2_{12}$  回転準位間隔の計算値と実測値の不一致をadjustするパラメーターで1 MHz程度の大さきである。この値はfixしたゼロ磁場定数の値の誤差に起因すると思われる。

$NF_2$  のゼロ磁場定数はマイクロ波分光<sup>8</sup> および赤外ダイオードレーザー分光<sup>9</sup> により決定された値が報告されている。ゼロ磁場定数を、マイクロ波分光から得られたBrownらの値にfixして最小二乗fitをおこなった結果を表III、Case (a) に、赤外ダイオードレーザー分光から得られたDavisらの値にfixして最小二乗fitした結果を表III、Case (b) に示した。また、Case (a) で計算された二重共鳴遷移に対するobs-calcを表IIに示した。

### 3. 結果と検討

本解析で得られたg値は、高磁場下のマイクロ波ゼーマンスペクトルから決定されるものであるから、精度の高い値であるといえる。Case (a)、(b) 共に、決定されたパラメーターの値に付随する誤差は極めて小さい。表IIIの結果から、用いたゼロ磁場定数の値によらず、電子スピンg値が同じ値に精度良く決定されていること

がわかる。

電子スピン  $g$  値はCurlの関係  $g_{\alpha} = g_s - e_{\alpha\alpha} / 2 B_{\alpha\alpha}$  による計算値と比較することができる。free spin  $g$  値  $g_s = 2.002319$  とした時のCurlの関係をを用いた、電子スピン  $g$  値の計算値を表 III 第 4 欄に示した。スピン  $g$  値の異方性部分、 $g_a - 0.5 (g_b + g_c)$ 、 $g_b - g_c$  は、Curlの式で極めて良く記述され、不一致の程度は  $0.00010$  にすぎない。これに対して  $0.5 [g_a + 0.5 (g_b + g_c)]$  の値は計算値とそれほど良く一致していない。

$0.5 [g_a + 0.5 (g_b + g_c)]$  の値は、 $3_{0s} (M_s = -0.5) \leftarrow 1_{10} (M_s = +0.5)$  遷移スペクトルから決定されており、ゆえに  $3_{0s} - 1_{10}$  のゼロ磁場回転エネルギー間隔の誤差が直接影響する。しかしながらCurlの關係に  $g_s = 2.002319$  を用いた計算値では、実験値との差が  $9 \text{ MHz}$  となり、これは用いたゼロ磁場定数の不確かさによるものとするには大きすぎる。ゆえにこの差は実際に存在するものであり、Curlの關係式の等方性部分  $g_s$  に  $2.002319$  をもちいることに問題があることを示している。もし  $g_s$  に  $2.00187$  を用いると、全てのスピン  $g$  値がCurlの關係式により  $0.00010$  の精度で説明できる。 $g_s$  の  $2.002319$  から  $2.00187$  への減少はreasonableであってrelativistic correction でほぼ説明できる。

これに対して回転  $g$  値はCase ( a )、( b ) の結果の相違にみられるように、ゼロ磁場定数であるスピン回転定数の値に依存して決定される。 $\epsilon_{aa} \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi(N) = 76 \text{ cm}^{-1}$  という大きさからいって、 $(g_r^N)^a < (g_r^e)^a$  であり  $g_r^a < 0$  であることは間違いない。Case ( a ) では  $g_r^a = -0.0001374$  となり reasonable であるがCase ( b ) では  $g_r^a > 0$  となってしまう、不合理な結果を与えている。これはCase ( b ) でfixed parameterとして用いたスピン回転定数の値が不適當であり、Case ( a ) がreasonableなものであることを示していると判断できる。

この確認は、二重共鳴の実験だけから、 $g$  値と同時にスピン回転定数をparameterとして最小二乗fitをすることによりなされる。このためには、高磁場二重共鳴スペクトルと、低磁場における二重共鳴スペクトルとを同時に最小二乗fitすることにより解析すればよい。

Case ( a ) で決まった値は  $g_r^a = -0.000213$ ,  $(g_r^b + g_r^c) = -0.000075$  であって、これに対して計算値は  $g_r^a = -0.000149$ ,  $(g_r^b + g_r^c) = 0.000475$  である。対応する  $\epsilon$  が比較的大きな値を持つ  $g_r^a$  では、計算値と実測値が一応対応している。しかし、対応する  $\epsilon$  が小さい値を持つ  $(g_r^b + g_r^c)$  では、計算値と実測値が全く一致しない。ゆえに、 $\text{NF}_2$



のような分子では Barnes の理論によって  $g_r$  を記述できないと思われる。

本解析にもちいた遷移の組に対しては最小二乗fitの際のパラメータ間の相関係数は下記の組合せに対して 1.0 となっている。

$$[g_r^a - 0.5(g_r^b + g_r^c)] : (g_r^b - g_r^c)$$

$$[g_r^a - 0.5(g_r^b + g_r^c)] : (\epsilon_{bb} - \epsilon_{cc})$$

$$(g_r^b + g_r^c) : (\epsilon_{bb} + \epsilon_{cc})$$

低磁場二重共鳴スペクトルを併用すれば  $[g_r^a - 0.5(g_r^b + g_r^c)]$  と  $(\epsilon_{bb} - \epsilon_{cc})$  は別々にfitできる。 $(g_r^b + g_r^c)$  と  $(\epsilon_{bb} + \epsilon_{cc})$  に対しても同様である。

## V. 低磁場における振動基底状態の $NF_2$ のレーザーマイクロ波磁気二重共鳴スペクトルの観測、解析

上述のように、高磁場 LMR スペクトルを用いたマイクロ波二重共鳴スペクトルの解析から (000) 状態のスピンの  $g$  値が高精度で決定された。しかし、回転  $g$  値は、小さな誤差をもって決定されたものの、その値自体は、ゼロ磁場定数としてfixしたスピン回転定数の値に依存し、ゼロ磁場定数としてマイクロ波分光による値を用

いた場合と、赤外ダイオードレーザー分光による値を用いた場合とでは異なる結果を与えた。

そこで、低磁場のレーザーマイクロ波二重共鳴を観測し、これと先の高磁場二重共鳴の結果とを合せ用いることにより、ゼロ磁場分光の実験精度に影響されることなく高精度の  $g$  値を決定することを試みた。

高磁場二重共鳴で用いた LMR 遷移は  $1_{11} \leftarrow 2_{12}$ 、 $\nu_3 = 1 \leftarrow 0$  である、高磁場 LMR スペクトルを生ずる遷移は必ず低磁場に通常の LMR 遷移を与えるのでこれを用いる。しかしながら  $\text{NF}_2$  のサイズの分子では、スピン回転定数の大きさからいって、通常の LMR スペクトルは、約 3 kG 以下の磁場領域で著しく重なりあったものとして得られるため帰属ができない。実際  $13-16 \text{ 10R}$  ( $40$ ) = 941.10124  $\text{cm}^{-1}$  レーザー線を用いて観測されたスペクトルを図 7 に示した。

そこで、LMR 遷移 ( $\Delta M_J = 0$ ) を生ずる磁場の値を計算し、その値の近傍に磁場を固定してマイクロ波周波数を掃引したところ、強い二重共鳴スペクトルが良い S/N で得られた。二重共鳴スペクトルは (000) 状態  $3_{03} \leftarrow 2_{12}$ 、 $\Delta M_J = 0$ 、 $\pm 1$  のもので 8800-9000 MHz の領域に存在し、 $M_J'' = -0.5$ 、 $0.5$ 、 $1.5$  に対し、それぞれ 520、625、750 G 近傍に磁場を設

定して観測した。

これらのうち磁場を 632 G に設定して観測された  $\Delta M_J = 0$  の 9 本の二重共鳴スペクトルを図 8 に示した。また、これらを帰属するエネルギー準位図を図 9 に示した。NF<sub>2</sub> の  $\epsilon$  の値は小さいので、500 G ですでに電子スピンと分子の回転はほぼ decoupled している。

これら低磁場の二重共鳴スペクトルを先の高磁場二重共鳴スペクトルと合せ、 $g$  値、超微細構造定数と共に  $\epsilon$  をパラメーターとして最小二乗 fit をおこなった。fit に用いたスペクトル線を表 IV に示した。表 IV には、fit に使用した、低磁場二重共鳴スペクトルと共に、表 II の高磁場磁気二重共鳴スペクトルも再び含めてある。ここで低磁場磁気二重共鳴スペクトルは、スピン回転定数を確定するために用いているので fit には  $\Delta M_I = 0$  の遷移のみを含めた。

fit に用いた計算は先の IV 節の 2 項に述べたものと同じである。計算には decoupled basis set ( $N K M_N S M_S I M_I$ ) を用いているが、低磁場における記述に対しても十分な行列要素がとり入れられている。

fit の結果、決定したパラメーターを表 V に示した。スピン  $g$  値、回転  $g$  値共、値は高磁場磁気二重共鳴スペクトルから決定されたものと変わらない。さらに、スピン回転定数がよい精度で決定された。

その値は上記、Case ( a ) の結果から予想されたようにマイクロ波分光による値に極めて近いものである。

以上の解析結果から低磁場LMRスペクトルを用いる二重共鳴スペクトルを高磁場二重共鳴スペクトルに併用することによってゼロ磁場定数の不確定さに影響されることなく、精度の高いスピング値と回転g値が決定されることが明らかになった。

## VI. $\text{NF}_2$ の振動励起状態の高磁場下でのマイクロ波磁気二重共鳴

以上、(000)状態の磁気二重共鳴スペクトルについて述べてきた。次に、(001)振動励起状態の磁気二重共鳴スペクトルの観測、解析について述べる。

観測した(001)状態の二重共鳴遷移は、 $1_{11} \leftarrow 2_{02}$ であって、この検出に用いた高磁場LMRスペクトルは $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10P(22)レーザ線により観測される $1_{11} \leftarrow 1_{10}$  ( $v_3 = 1 \leftarrow 0$ ) 遷移によるものである。図10にその事情を示すエネルギー準位図を示した。高磁場LMRスペクトルが生ずる磁場は●で示されており、使用し

たLMRスペクトルは14.3, 14.6, 16.8, 17.0 kGに観測されるものである。

二重共鳴に使用した高磁場LMRスペクトルのうち、14.3と14.6 kGに観測されるものはすでに図2に示されている。高磁場LMRスペクトルはこのように非常によく分離されたものである。このスペクトルの適当な磁場、例えば14600 G附近に磁場を固定してマイクロ波を加え、二重共鳴スペクトルを観測する。観測された $\text{NF}_2$ の振動励起(001)状態の磁気二重共鳴遷移の例を図11に示した。これらは14600 G附近で観測されるものであって、 $M_J' = 1.5$  に対する $1_{11} \leftarrow 2_{02}$ ;  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  遷移である。図中各 $M_J$ 遷移が3本に分裂しているのはN核の核スピンによる( $\Delta M_I = 0$ )。

こうして観測、帰属されたスペクトルの一覧を表VIに示した。この解析は基底状態の二重共鳴スペクトルの解析と同じプログラムを使っておこなった。ここで、最小二乗fitにより決定したパラメータは $1_{11} - 2_{02}$ 回転準位間隔(のadjust分)、 $\delta E(1_{11} - 2_{02})$ 、および、3ケのスピンの回転定数である。スピンg値、回転g値および超微細相互作用定数の値は基底状態の解析により決定された表Vの値に固定した。また、ゼロ磁場回転エネルギーの算出に必要な(001)状態の回転定数の値はdiode laser分光の値を用いたが、

本二重共鳴スペクトルの解析に高い精度をもって必要とされる回転準位間隔の一つである。 $1_{11} - 2_{02}$ 間のエネルギー値は $\delta E(1_{11} - 2_{02})$ によってvariable parameterとなっている。

このfitにより決定されたパラメーターの値を表VIIに示した。これらに対応するdiode laser分光により求められる値を表VII第3欄に示した。 $\delta E$ とスピン回転定数の値はdiode laser分光による(001)状態の値とよく一致している。

また、これら決定されたパラメーターの値に対するスペクトル線の計算値は表VI第5欄にobs-calcとして示した。ここに見るように計算値は実測値をほぼ1 MHz以内の精度で再現している。この解析では超微細相互作用定数は基底状態の値を使用しているが、振動励起状態ではわずかに変ることが知られているので、ここに残っている最大1 MHz程度の不一致は振動励起による超微細相互作用定数のわずかな変化の効果と見做すことができ、ゆえにこのfitは良い。

以上のことから、基底状態の解析から決定したスピンg値と回転g値は良い精度で振動励起(001)状態に対しても用いるものである、と結論できる。

## VII. LMRスペクトルを用いたC 1 原子のレーザーマイクロ波二重共鳴

NF<sub>2</sub>についておこなったLMRスペクトルを用いるマイクロ波二重共鳴法を短寿命フリーラジカルに応用する目的で、まず最も簡単なC1原子についてマイクロ波磁気二重共鳴スペクトルの観測をおこなった。実験およびスペクトル測定の方法についてはII節に前述した通りである。C1原子については広範なESRの観測がなされており、本測定により新たな分光定数が求まるわけではない。

しかしながら、C1原子の二重共鳴スペクトルは線幅が0.3MHzと極めて小さく、そのため電磁石磁極面にわたる磁場の強度分布を反映した線形を以て二重共鳴スペクトルが観測されることがわかった。その解析から、磁場強度の空間分布に対応してスペクトル線が感じている有効磁場を定量的に見積もる、すなわち磁場の値の正確な補正值を見出すことができ、逆に、その補正を施したC1原子のLamb-dipスペクトルから正確な<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>-<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>スピン軌道分裂の値を決定した。

### 1. C 1 原子のレーザーマイクロ波二重共鳴スペクトル。

C 1 原子の基底電子、スピン状態は<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>であるが、スピン軌道

分裂による ${}^2P_{1/2}$ 状態が約 $882\text{ cm}^{-1}$ 上方に存在する。この微細構造間の磁気双極子遷移がLMRにより観測される。このLMRスペクトルは最初 Dagenais, Johns, McKellar<sup>10</sup> によって Doppler制限のものが観測され、後に Braun等<sup>11</sup> が、そのLamb-dipスペクトルの観測をおこない、微細構造定数の値を報告している。一方EPRスペクトルは、Uslu等<sup>12</sup>、deGroot等<sup>13</sup> によって ${}^2P_{3/2}$ 、および ${}^2P_{1/2}$ 準位のものがextensiveに観測され、スピン $g$ 値とCl原子核の超微細構造定数の正確な値が決定されている。

我々が二重共鳴の検出に用いたLMRスペクトルはDagenais等により観測されたものと同じものであって ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$   $10P(36)=882.28740697\text{ cm}^{-1}$  レーザー線により観測される微細構造間の磁気双極子遷移である。図12に観測されるLMRスペクトルに関するエネルギー準位図を示した。この図では ${}^2P_{1/2}$ 準位のゼーマン準位は使用するレーザー線エネルギーだけ下にずらして描いてある。

ゆえにbarで示した4ケの点が ${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^2P_{3/2}$ ,  $M_J=1/2 \leftarrow 1/2$  ( $\Delta M_I=0$ ) LMR遷移を与える。(4ケは  $M_I=1.5, 0.5, -0.5, -1.5$  に対応する)。

図13に観測されたLMRスペクトルの一例を示した。Lamb-dipスペクトルとして ${}^{35}\text{Cl}$ と ${}^{37}\text{Cl}$ のスペクトルが分離して観測されている。スペクトルのドップラー幅内の任意の点に磁場をセットシマ



マイクロ波周波数を掃引した。LMRスペクトルが生ずる磁場は4-6 kGなので基底 $^2P_{3/2}$ 状態のゼーマン準移間の $\Delta M_J = \pm 1$ 遷移がXバンド領域に入り、二重共鳴スペクトルとして観測される。 $M_i = -0.5$ の点に関して、観測される二本の二重共鳴遷移を図12に矢印で示した。

観測された二重共鳴スペクトルの例を図14に示した。試料全圧は10 mTorrであって線幅は、約0.7 MHzである。しかしながら真の線幅はもっと狭くて約0.3 MHzであり、それが0.7 MHzにまで増加しているのは、磁場強度の不均一な分布によるものであることがわかった。

図15は二重共鳴セル中のレーザー光軸に沿ってNMRガウスメーターのプローブを約1 cm毎に移動させて磁場の強度分布を測定した結果を示したものである。(A)で示した型の磁場分布は、いったん磁場を最高磁場である20 kGまで上げた後に3-6 kGまで下げた時に得られるものであって、このような磁場強度分布の下で図14のような1次微分の線形のスペクトルがえられる。以下、解析に用いるスペクトルは、磁場強度分布が(A)の型になるように設定して測定した。

磁場を0から3-6 kGまで上げていった時には、3-6 kGにおける磁場強度分布の様子は、図15曲線(B)で示したように

doubletになる。このような磁場強度分布の下で、二重共鳴スペクトルを観測すると、二重共鳴スペクトルは、doublet（もしくはtriplet）の線形となる。

観測されたスペクトルの例を図16に示した。X = 0 cmとX = 6 cmにおける磁場強度の差は、わずかに0.9 Gであるがこのようなわずかな差がスペクトル上で分離されているのはスペクトル線の幅が0.3 MHzと非常に小さいことによる。ゆえにこのdoubletは空間分解されたもの（space-resolved feature）である。doubletのうちの低周波数側のピークは、X = 0 cm近傍に存在するCl原子によるもの、高周波数側のピークはX = ±6 cm近傍に存在するCl原子によるものである。このような磁場分布によってスペクトルがdoubletになることはスペクトルのシミュレーションによって確認された。

## 2. 解析と結果

解析に用いられるHamiltonianは $^2P_J$ 状態に対して

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_J \mu_B J_z B - g_N \mu_N I_z B + A_J \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + B_J \{ 3 (\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 \\ & + (3/2) \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} - I(I+1) J(J+1) \} / \{ 2I \\ & (2I-1) J(2J-1) \} \end{aligned} \quad (7)$$

で与えられる。ここに $A_J$ 、 $B_J$ は原子核と電子の間の磁気双極子超微細相互作用定数および、核四重極子相互作用定数である。

しかしながら $|J, M_J\rangle$ の間に磁気双極子相互作用のoff diagonal matrix element

$$\langle J, M_J, I, M_I | \mathcal{H}_D | J-1, M_J, I, M_I \rangle = A_{J, J-1} M_I (J^2 - M_J^2)^{1/2} \quad (8)$$

が存在するため、 $J$ は完全には良い量子数となっていない。ここに $\mathcal{H}_D$ は磁気双極子超微細相互作用Hamiltonian、 $A_{J, J-1}$ はoff-diagonal partの磁気双極子超微細相互作用定数である。解析は行列要素(8)を含めたHamiltonian行列を対角化することによりおこなった。

### Lamb-dip スペクトル

二重共鳴スペクトルの測定に先立って、Lamb-dip LMR スペクトルを測定した。表VIIIには測定したLamb-dipスペクトルを、後述する磁場分布の補正を施した共鳴磁場の値でもって示してある。EPRにより決定されている、 $g$ 値と超微細相互作用定数 $A$ 、 $B$ (表IX下部に示した)を用いて $^2P_{3/2}$ 、 $^2P_{1/2}$ 各準位に対してゼーマンエネルギーを計算すると、Lamb-dipスペクトルの測定値から

$\Delta\nu = \nu_{c1} - \nu_{laser}$ が求まる。ここに $\nu_{c1}$ は ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ 超微細構造分裂の大きさである。

こうして決定された $\nu_{c1}$ の値を $\Delta\nu$ の値と共に表IXに示した。 $\nu_{c1}$ は8桁の精度を以て決定され、それに附随する誤差はlaser周波数の不安定さ ( $\sim \pm 2 \text{ MHz}$ ) によってほぼ全てが支配されている。

### マイクロ波二重共鳴スペクトル

観測された二重共鳴スペクトルを表Xに示した。これらは ${}^2P_{3/2}$ 状態C1原子の  $\Delta M_J = \pm 1$  ( $\Delta M_J = 0$ ) 遷移であって、LMR遷移と同様、磁気双極子遷移である。また、これらの遷移はEPRにより精密な観測、解析がおこなわれている遷移と同じであるから、表IX下部に示した  $g$ ,  $A$ ,  $B$  の値をもって十分正確な遷移周波数を計算できる。計算した遷移周波数を表X、6欄 (calc) に示した。

### 3. 検討

表X、0-C欄に示されているように、約0.7 MHzの系統的な不一致が見出された。この計算値の精度は、0.01 MHz程度と考えられるので、この不一致は実測に問題があることになる。表X、4欄の磁場の値は磁極中心から上方2 cmの点にNMRプローブを設置して測定した値である。ゆえに有効セル長16 cmにわたっ

てC1原子が均一に分布していると仮定し、図15(A)の磁場分布曲線を用いて数値的に見積ると、セル中のC1原子が感じる磁場の平均値は、5000 Gにおいては、NMRガウスメーターで測定される値より実際には0.35 G低い値であることがわかる。ゆえに、表X、4欄の共鳴磁場の値に対しては磁場強度分布に起因する低下分を補正して考えねばならない。

実際に1000-20000 Gにわたって図15と同様な磁場分布曲線を測定した。その曲線を用いて磁場低下分を算出したところ、5000 Gで-0.35 G、18000 Gで-0.8 Gであった。この磁場低下分を共鳴周波数に換算して補正した共鳴周波数の値を第8欄に示した。これと計算値との差 $0^* - C$ には系統的不一致はほとんど認められない。ゆえに、先の0.7 MHzは磁場分布の影響によるものであることがわかる。

この磁場分布の補正は最大でも18 kGにおける-0.8 G程度なので、このような補正を施して決定される、マイクロ波二重共鳴スペクトルに対する共鳴磁場の精度は $\pm 0.2$  G程度であると考えてよい。従ってこのような補正を施すことにより、 $\pm 0.2$  Gの精度の共鳴磁場の値が得られる。

表VIIIのLamb-dipスペクトルに対する共鳴磁場の値は、このような磁場分布に対する補正を施した値である。Lamb-dipスペクト

ルの場合、試料セルの有効長はゼーマン変調コイルで制限される 12 cm であって、施した補正值は  $-0.1$  G である。しかしながら Lamb-dip スペクトルに対する誤差は、共鳴磁場に付随する誤差  $\pm 0.2$  G より、レーザー周波数の不安定さに起因する  $\pm 2$  MHz のほうがはるかに大きい。ゆえに決定された定数  $\Delta\nu$ ,  $\nu_{CI}$  に対する誤差はほとんどがレーザー線の不安定さから入ったものである。

求まった定数の値  $\Delta\nu(^{35}\text{C}1) = 1964.5(20)$  MHz,  $\Delta\nu(^{37}\text{C}1) = 1989.0(20)$  MHz は、Broun 等による値  $1958(4)$  MHz,  $1983(4)$  MHz とわずかに誤差の範囲を超え、一致していない。本研究の  $\Delta\nu$  すなわち  $\nu_{CI}$  の値は、マイクロ波二重共鳴の観測、解析を基にして決定されたものであるから Broun 等の値より精度が高いといえる。

## VIII. あとがき

本研究で得られた成果はまとめて先に I 節で述べた。ここでは残された問題につき簡単に述べたい。

最初に述べたように、回転  $g$  値 ( $g_r^\alpha$ ) は実測スペクトルを分子構造の理論と結びつける重要な物理量であるにもかかわらず、それ

を正確に決定する簡単な手法はない。本研究では、現段階では  $g_r^a$  の決定に  $g_r^b = g_r^c$  という仮定を使った。この仮定は  $g_r^a$  に対する Barnes の理論が成り立てば成立する。しかしこれを基にして決定された  $g_r^a$  の値は、 $\epsilon$  が比較的大きな値を持つ  $g_r^a$  については Barnes の理論値と一応の対応をみたが、 $g_r^b$ 、 $g_r^c$  については全く一致しなかった。

ゆえに  $NF_2$  のような分子に対しては Barnes 理論では  $g_r$  をよく予測しえないのではないかと思われる。今後より extensive に磁気二重共鳴を観測、解析することにより  $g_r^b = g_r^c$  なる仮定を用いずに  $g_r^b$  と  $g_r^c$  の精密な値を決定し、できれば理論的な検討を加えたい、これが第一点である。

第二点は、研究計画に述べた磁気二重共鳴遷移から振動励起状態の回転定数を決定することに関してである。これには  $g$  値の決定が先行すること、および  $NF_2$ 、 $(001)$  状態の解析で  $\delta E(1_{11} - 2_{02})$  が Davies の diode laser による回転定数を用いて計算した値と  $0.45 \text{ MHz}$  で一致したため Davies の回転定数がかなり正確であると判断されたため、あとまわしになってしまった。これら残された点に関する検討結果は、完成を見次第報告する。

## 謝辞

C1原子の二重共鳴スペクトルに関し、九州大学の田中武彦教授、富山大学の高木光司郎教授、理化学研究所の高見道生博士、本学の中川邦明博士の助言をえた。エレクトロニックカウンターEIP 548Aとマイクロ波掃引発振器プラグイン86245Aの購入は本学化学科予算によったが、これについては本学化学科主任、赤羽競教授のお世話になった。研究費の交付および支出は文部省、城西大学の世話によるものである。以上の諸氏および諸機関に対し感謝の意を表する。



## References

1. R.M. Dale, J.W.C. Johns, A.R.W. McKellar, and M. Riggin, *J. Mol. Spectrosc.* 67, 440 (1977).
2. R.S. Lowe and A.R.W. McKellar, "Laser spectroscopy V" (Springer, Berlin, 1981), p. 341.
3. H. Uehara, "Proceedings of the 16th Symposium on ESR, Sendai" (1977), p. 49.
4. H. Uehara and K. Hakuta, *J. Chem. Phys.* 74, 969 (1981).
5. T. Tanaka, C. Yamada, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 63, 142 (1976).
6. K. Takagi, T. Suzuki, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* 83, 535 (1985).
7. S. Yamamoto, K. Kuchitsu, T. Nakanaga, H. Takeo, C. Matsumura, and M. Takami, *J. Chem. Phys.* 83, 1444 (1985).
8. R.D. Brown, F.R. Burden, P.D. Godfrey, and I.R. Gillard, *J. Mol. Spectrosc.* 25, 301 (1974).
9. P.B. Davies and P.A. Hamilton, *Proc. R. Soc. London Ser.* A393 397 (1984).
10. M. Dagenais, J.W.C. Johns, and A.R.W. McKellar, *Can. J. Phys.* 54, 1438 (1976).
11. V.R. Braun, L.N. Krasnoperov, and V.N. Panfilov, *Opt. Spectrosc. (USSR)* 52, 428 (1982).
12. K.A. Uslu, R.F. Code, and J.S.M. Harvey, *Can. J. Phys.* 52, 2135 (1974).
13. M.S. de Groot, C.A. de Lange, and M.M. Monster, *J. Mag. Reson.* 49, 56 (1982).

Table I. High-field LMR spectra of  $\text{NF}_2$  ( $\nu_3$ ). (parallel polarization)

Laser line <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Resonant field (G)	Allowed transition			Energy level <sup>b</sup> of (001) ( $\text{cm}^{-1}$ )		o.-c. ( $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )					
		$N_{\text{KaKc}}$	$M_S$	$M_J$								
12-16 10P(22) 942.38334	14280	$1_{11} + 1_{10}$	0.5	-0.5								
	14611					1.5	$1_{11}$	945.1420	1.0			
	15816	$1_{10} + 1_{11}$	0.5	1.5	$2_{12}$	946.5382	-0.1					
	16813	$1_{11} + 1_{10}$	0.5	-0.5	$2_{11}$	946.7194	1.4					
	16979								1.5			
12-16 10P(20) 944.19403	16793	$2_{11} + 1_{10}$	0.5	-0.5	$2_{11}$	946.7176	-0.4					
	16861								0.5		946.7185	0.5
	16936								1.5		946.7186	0.6
	17973	$3_{13} + 2_{12}$	-0.5	-0.5	$3_{13}$	948.6340	0.6					
	18096								0.5		948.6330	-0.4
	18200								1.5		948.6325	-0.9
13-16 10R(40) 941.10124	13712	$1_{11} + 2_{12}$	-0.5	-0.5	$1_{11}$	945.1410	0.0					
	13908								0.5		945.1410	0.0
	16171	$1_{11} + 2_{12}$	0.5	-0.5	$2_{11}$	946.7187	0.7					
	16245								0.5		946.7177	-0.3
	16322								1.5		946.7169	-1.1
13-16 10R(42) 942.23141	13991	$2_{12} + 2_{11}$	-0.5	0.5	$1_{10}$	945.2005	-0.4					
	14149								1.5		945.1988	-2.0

Table I - (2)

17407	$2_{12} + 2_{11}$	-0.5	1.5	$2_{12}$	946.5391	0.8
18475	$1_{11} + 1_{10}$	0.5	-0.5	$2_{11}$	946.7182	0.2
18724			1.5		946.7176	-0.4
12872	$1_{11} + 1_{10}$	0.5	1.5	$1_{11}$	945.1427	1.7
12629			-0.5		945.1398	-1.2

---

- a. 12-16 and 13-16 denote  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , respectively.
- b. Zero-field energy levels.

Table II. Observed laser magnetic double resonance spectra for  $\text{NF}_2$  using the high-field LMR spectra for the  $\nu_3$  band and results of the least-squares fit.

$M_J$	$M_I^a$	Magnetic field	Mw frequency	obs-calc <sup>b</sup>
$3_{03} + 2_{12} (000), M_S = 0.5+0.5^c$				
1.5 + 1.5	-1	16339.2 G	9015.2 MHz	-0.3 MHz
	0	16320.1	9016.2	0.3
	1	16320.1	9018.0	0.5
2.5 + 1.5	-1	16330.1	8980.3	-0.5
	0	16320.1	8987.9	0.2
	1	16320.1	8994.6	0.0
0.5 + 1.5	-1	16339.1	9039.9	-0.7
	0	16339.1	9038.5	0.1
	1	16320.1	9038.7	0.3
1.5 + 0.5	-1	16265.6	8916.6	0.3
	0	16250.8	8925.8	0.3
	1	16236.5	8933.5	-0.4
-0.5 + 0.5	-1	16266.2	8956.0	-0.3
	0	16250.9	8965.4	0.2
	1	16236.4	8974.3	0.0
0.5 + 0.5	-1	16250.1	8941.4	0.1
	0	16250.1	8948.0	0.1
	1	16250.1	8954.6	-0.1
0.5 + -0.5	-1	16196.3	8872.1	0.5
	0	16177.5	8869.5	-0.3
	1	16158.2	8867.7	-0.3
-1.5 + -0.5	-1	16196.3	8892.8	-0.1
	0	16177.5	8901.0	0.3

Table II - (2)

	1	16158.3	8906.2	0.0
-0.5 + -0.5	-1	16195.8	8886.5	-0.1
	0	16177.1	8887.0	-0.1
	1	16158.4	8887.6	0.0

---

$^3_{03} + ^1_{10} (000), M_S = -0.5+0.5^d$

---

0.5 + 0.5	-1	13931.0	10514.7	0.1
	0	13903.8	10525.5	-0.1
	1	13878.1	10537.6	0.0

---

- a.  $M_I$  refers to  $^{14}\text{N}$ .
- b. The values listed are those for case (a) shown in Table III.
- c. High-field LMR absorption lines at around 16.2 kG for  $1_{11} + 2_{12}; v_3=1+0$  observed with the  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  R(40) laser line were used.
- d. High-field LMR absorption lines at 13.9 kG for  $1_{11} + 2_{12}; v_3=1+0$  observed with the  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  R(40) laser line were used.

Table III. Parameters for  $\text{NF}_2$  from fits of high-field laser magnetic double resonance.

Parameters	Case (a)	Case (b)	Other sources
$(1/2) [g_a + (1/2) (g_b + g_c)]$	2.00617 (1)	2.00614 (1)	2.00662 <sup>a</sup>
$g_a - (1/2) (g_b + g_c)$	0.00498 (3)	0.00497 (3)	0.00491 <sup>a</sup>
$g_b - g_c$	0.00403 (5)	0.00404 (5)	0.00413 <sup>a</sup>
$g_r^a - (1/2) (g_r^b + g_r^c)$	-0.000175 (6)	0.000003 (6)	-0.000387 <sup>c</sup>
$g_r^b + g_r^c$	-0.000075 (2)	0.000017 (2)	0.000475 <sup>c</sup>
$g_r^b - g_r^c$	0.0 <sup>b</sup>	0.0	-0.000041 <sup>c</sup>
$f_a + (1/2) (f_b + f_c)$	68.1 (3)	68.1 (3)	69.3 MHz <sup>d</sup>
$f_a - (1/2) (f_b + f_c)$	-74.4 (6)	-74.4 (6)	-71.6 MHz <sup>d</sup>
$f_b - f_c$	-155.4 (6)	-155.4 (6)	-148.7 MHz <sup>d</sup>
$\delta E$	2.34 (6)	0.45 (6) MHz	

a. Values calculated by Curl's relationship with  $g_s = 2.002319$ .

b. Fixed.

c. Calculated by using Barnes' theory.

d. Microwave values.

Case (a);  $\epsilon_{aa} = -951.79$ ,  $\epsilon_{bb} = -92.86$ ,  $\epsilon_{cc} = 4.49$  MHz,

Case (b);  $\epsilon_{aa} = -940.4$ ,  $\epsilon_{bb} = -90.2$ ,  $\epsilon_{cc} = 6.0$  MHz.

Table IV. Low- and high-field microwave magnetic double resonance spectra of  $\text{NF}_2$  and the results of the least-squares fit.

$M_J$	$M_I$	Magnetic field	Mw frequency	obs-calc
$^3_{03} + ^2_{12}$ (000), $M_S = 0.5+0.5$				
1.5 + 1.5	-1	16339.2 6	9015.2 MHz	-0.5 MHz
	0	16320.1	9016.2	0.2
	1	16320.1	9018.0	0.5
2.5 + 1.5	-1	16330.1	8980.3	-0.8
	0	16320.1	8987.9	0.1
	1	16320.1	8994.6	0.0
0.5 + 1.5	-1	16339.1	9039.9	-0.8
	0	16339.1	9038.5	0.1
	1	16320.1	9038.7	0.4
1.5 + 0.5	-1	16265.6	8916.6	0.3
	0	16250.8	8925.8	0.4
	1	16236.5	8933.5	-0.3
-0.5 + 0.5	-1	16266.2	8956.0	-0.2
	0	16250.9	8965.4	0.2
	1	16236.4	8974.3	0.1
0.5 + 0.5	-1	16250.1	8941.4	0.2
	0	16250.1	8948.0	0.2
	1	16250.1	8954.6	0.0
0.5 + -0.5	-1	16196.3	8872.1	0.5
	0	16177.5	8869.5	-0.3
	1	16158.2	8867.7	-0.4
-1.5 + -0.5	-1	16196.3	8892.8	-0.2
	0	16177.5	8901.0	0.1
	1	16158.3	8906.2	-0.1
-0.5 + -0.5	-1	16195.8	8886.5	-0.1
	0	16177.1	8887.0	-0.2
	1	16158.4	8887.6	-0.1
$^3_{03} + ^2_{12}$ (000), $M_S = -0.5+-0.5$				
0.5 + -0.5	0	526.6	8993.2	0.2
-0.5 + -0.5	0	527.2	8972.3	0.1
-1.5 + -0.5	0	527.2	8952.8	0.6
1.5 + 0.5	0	638.5	8929.4	0.0
0.5 + 0.5	0	638.7	8906.3	-0.3
-1.5 + 0.5	0	638.4	8885.5	-0.2
2.5 + 1.5	0	778.2	8854.0	0.3
1.5 + 1.5	0	778.8	8828.8	0.1
$^3_{03} + ^1_{10}$ (000), $M_S = -0.5+0.5$				
0.5 + 0.5	-1	13931.0	10514.7	0.1
	0	13903.8	10525.5	-0.1
	1	13878.1	10537.6	0.1



Table V. Parameters for  $\text{NF}_2$  from fits of laser magnetic double resonance.

Parameters	LF+HF	Other sources
$(1/2)[g_d+(1/2)(g_b+g_c)]$	2.00617(1)	2.00617 <sup>d</sup>
$g_d-(1/2)(g_b+g_c)$	0.00493(5)	0.00495 <sup>d</sup>
$g_b-g_c$	0.00428(7)	0.00417 <sup>d</sup>
$g_r^a-(1/2)(g_r^b+g_r^c)$	-0.000142(20)	
$g_r^b+g_r^c$	-0.000075(4)	
$g_r^b-g_r^c$	0.0 <sup>b</sup>	
$f_d+(1/2)(f_b+f_c)$	67.2(6)	69.3 MHz <sup>c</sup>
$f_d-(1/2)(f_b+f_c)$	-73.8(11)	-71.6 MHz <sup>c</sup>
$f_b-f_c$	-156.1(13)	-148.7 MHz <sup>c</sup>
$\delta E$	2.64(6) MHz	
$\epsilon_{dd}-(1/2)(\epsilon_{bb}+\epsilon_{cc})$	-906.5(9)	-907.6 MHz <sup>c</sup>
$(1/2)(\epsilon_{bb}+\epsilon_{cc})$	-44.2 <sup>b</sup>	-44.2 MHz <sup>c</sup>
$(\epsilon_{bb}-\epsilon_{cc})$	-97.4 <sup>b</sup>	-97.4 MHz <sup>c</sup>

a. Values calculated by Curl's relationship with  $g_s = 2.00187$ .

b. fixed.

c. Microwave values.

Table VI. Spectral lines for the microwave magnetic double resonance of  $\text{NF}_2$  in the vibrationally excited (001) state and the results of the least-squares fit.

$M_J$	$M_I$	Magnetic field	Mw frequency	obs-calc
$1_{11} + 2_{02}$ (001), $M_S = 0.5+0.5$				
-0.5 + -0.5	-1	14282.1 G	14466.5 MHz	0.3 MHz
	0	14282.1	14475.3	0.3
	1	14282.1	14483.6	-0.6
1.5 + 1.5	-1	14613.0	14035.8	-0.1
	0	14613.0	14041.5	0.4
	1	14613.0	14048.1	-0.4
1.5 + 0.5	-1	14613.0	14006.7	-0.3
	0	14613.0	14017.4	1.1
	1	14613.0	14026.4	-0.9
1.5 + 2.5	-1	14613.0	14083.1	0.8
	0	14613.0	14077.5	-0.5
	1	14613.0	14074.0	0.0
-0.5 + -0.5	-1	16830.9	14184.7	0.9
	0	16825.1	14181.8	0.6
	1	16825.4	14160.7	-0.8
-0.5 + -1.5	-1	16831.0	14189.0	1.0
	0	16820.3	14182.5	-1.2
-0.5 + 0.5	-1	16820.4	14209.9	-0.6

Table VII. Parameters for  $\text{NF}_2$  in the vibrationally excited (001) state.

Parameters	(001) State	Other sources
$(1/2)[g_a+(1/2)(g_b+g_c)]$	2.00617 <sup>a</sup>	
$g_a-(1/2)(g_b+g_c)$	0.00493 <sup>a</sup>	
$g_b-g_c$	0.00428 <sup>a</sup>	
$g_r^a-(1/2)(g_r^b+g_r^c)$	-0.000142 <sup>a</sup>	
$g_r^b+g_r^c$	-0.000075 <sup>a</sup>	
$g_r^b-g_r^c$	0.0 <sup>a</sup>	
$f_a+(1/2)(f_b+f_c)$	67.2 MHz <sup>a</sup>	
$f_a-(1/2)(f_b+f_c)$	-73.8 <sup>a</sup>	
$f_b-f_c$	-156.1 <sup>a</sup>	
$\delta E$	0.16(70) MHz	0.0 MHz <sup>b</sup>
$\epsilon_{aa}-(1/2)(\epsilon_{bb}+\epsilon_{cc})$	-883.0(48) MHz	-877.1(31) MHz <sup>b</sup>
$(1/2)(\epsilon_{bb}+\epsilon_{cc})$	-42.9(12)	-40.9(28) <sup>b</sup>
$(\epsilon_{bb}-\epsilon_{cc})$	-91.8(90)	-98.9(55) <sup>b</sup>

a. Values obtained by the analysis of the (000) state.

b. Diode laser values.

Table VIII. Lamb dip LMR positions for the  $M_J=1/2+1/2$  ( $^2P_{1/2}+^2P_{3/2}$ ) transition of atomic chlorine observed with the  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10P(36) laser transition.

Isotope	Line position <sup>a</sup> (G)	( $^2P_{1/2} + ^2P_{3/2}$ ) $M_J', M_I' + M_J'', M_I''$	$\Delta\nu$ (MHz)
$^{35}\text{Cl}$	3527.4	$1/2, -3/2 + 1/2, -3/2$	1964.83
	4249.5	$1/2, -1/2 + 1/2, -1/2$	1963.91
	4919.0	$1/2, 1/2 + 1/2, 1/2$	1964.44
	5590.2	$1/2, 3/2 + 1/2, 3/2$	1964.73
$^{37}\text{Cl}$	3583.5	$1/2, -3/2 + 1/2, -3/2$	1989.29
	4231.0	$1/2, -1/2 + 1/2, -1/2$	1988.69
	4821.4	$1/2, 1/2 + 1/2, 1/2$	1988.74
	5406.0	$1/2, 3/2 + 1/2, 3/2$	1989.26

a. Line positions corrected with the magnetic field distribution. Accuracy of the line positions is governed by the laser instability of  $\pm 2$  MHz.

Table IX. Experimentally determined values of  $\Delta\nu$  and  $\nu_{\text{Cl}}$  and known values of the g factor and the hyperfine constants for atomic chlorine.

Quantity	$^{35}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}$
$\Delta\nu$ (MHz)	1964.5(20)	1989.0(20)
$\nu_{\text{Cl}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	882.352935(67)	882.353786(67)
Known values taken from Ref. 12.		
$g_{3/2}$	1.3339275(30)	1.3339275(30)
$A_{3/2}$ (MHz)	205.04687(3)	170.68637(3)
$B_{3/2}$ (MHz)	54.87290(6)	43.24524(6)
$A_{3/2,1/2}$ (MHz)	44.0(10)	37.9(10)
$g_{1/2}$	0.6656612(21)	0.6656612(21)
$A_{1/2}$ (MHz)	1037.209(14)	863.39(6)

Table X. Double resonance signals for the  $^2P_{3/2}$  state of atomic chlorine.

Isotope	$M_J' + M_J''$	$M_I$	magnetic field <sup>a</sup>	resonance frequency		o-c	corrected frequency (obs) <sup>b</sup>	o*-c <sup>c</sup>
				(obs)	(calc)			
$^{35}\text{Cl}$	3/2 + 1/2	-1/2	4253.3 G	7816.07 MHz	7816.90 MHz	-0.83 MHz	7816.72 MHz	-0.18 MHz
	1/2 ←-1/2	-1/2	4253.0	7848.74	7849.49	-0.75	7849.39	-0.10
	3/2 + 1/2	1/2	4921.0	9275.19	9275.86	-0.67	9275.84	-0.02
	1/2 ←-1/2	1/2	4921.0	9298.64	9299.34	-0.70	9299.29	-0.05
	3/2 + 1/2	3/2	5589.5	10781.06	10781.76	-0.70	10781.71	-0.05
	1/2 ←-1/2	3/2	5589.5	10743.50	10744.17	-0.67	10744.15	-0.02
$^{37}\text{Cl}$	3/2 + 1/2	-1/2	4234.0	7801.43	7802.05	-0.62	7802.08	0.03
	1/2 ←-1/2	-1/2	4253.0	7862.31	7862.94	-0.63	7862.96	0.02
	3/2 + 1/2	1/2	4822.5	9075.69	9076.62	-0.93	9076.34	-0.28
	1/2 ←-1/2	1/2	4822.5	9094.51	9095.49	-0.98	9095.16	-0.33
	3/2 + 1/2	3/2	5407.2	10380.07	10380.89	-0.82	10380.73	-0.16
	1/2 ←-1/2	3/2	5407.5	10351.90	10352.66	-0.76	10352.55	-0.11

a. Noncorrected values.

b. Magnetic field corrections were converted to the corrections for the resonance frequencies.

c. o\* means corrected observed frequency.

Figure captions

- Fig. 1. Schematic diagram for laser microwave magnetic-double-resonance apparatus.
- Fig. 2. High-field LMR spectrum for  $1_{11} \leftarrow 1_{10}$  ( $v_3=1 \leftarrow 0$ ) of  $\text{NF}_2$  observed with the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10P(22) laser transition.
- Fig. 3. High-field LMR positions calculated for the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10P(22) laser transitions. Zeeman levels of the  $v_3=1$  state have been shifted downward by the laser photon energy and superimposed on the Zeeman levels of the ground state. Two parallel resonances marked by closed circles at around 14.5 kG correspond to the spectral lines shown in Fig. 2.
- Fig. 4. Rotational energy levels of  $\text{NF}_2$ .
- Fig. 5. A part of the magnetic double resonance signals of the  $3_{03} (M_S=0.5) \leftarrow 2_{12} (M_S=0.5)$  rotational transition for the (000) state under the magnetic field of 16.32 kG. A high-field LMR absorption of the  $1_{11} \leftarrow 2_{12}; v_3=1 \leftarrow 0$  transition observed with the  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10R(40) laser line was used.
- Fig. 6. Assignment diagram for the  $3_{03} \leftarrow 2_{12}$  magnetic double resonance lines for the (000) state shown in Fig. 5. Zeeman levels of the (001) state have been shifted downward by the laser photon energy and superimposed on the Zeeman levels of the ground state. Bars indicate the high-field LMR positions in the parallel resonances.

- Fig. 7. Low-field LMR spectrum of  $\text{NF}_2$  observed at around 600 G with  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10R(40) laser line.
- Fig. 8. Low-field microwave double resonance spectrum of  $\text{NF}_2$  observed at 632 G. The laser oscillation of  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10R(40) was used. Spectral lines were assigned to  $3_{03} \leftarrow 2_{12}$  (000),  $M_J=1.5, 0.5, -0.5 \leftarrow 0.5$ ,  $\Delta M_I=0$ .
- Fig. 9. Energy level diagram showing the observed low-field double resonance transitions.
- Fig. 10. Observed microwave double-resonance transitions for the vibrationally excited (001) state of  $\text{NF}_2$ .
- Fig. 11. Microwave double-resonance spectra of the vibrationally excited (001) state of  $\text{NF}_2$ .
- Fig. 12. Energy level diagram for  $^{35}\text{Cl}$  double resonance transitions. The solid lines represent the  $^2\text{P}_{3/2}$  lower state of the LMR transition. Zeeman levels of the  $^2\text{P}_{1/2}$  upper state are shifted down by the laser photon energy of  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  10P(36). bars indicate the LMR positions. Arrows indicate examples of the observed double resonance transitions.
- Fig. 13. A part of the LMR spectrum of Cl atoms observed at a total sample pressure of 10 mTorr. Two Lamb-dip spectral lines were assigned as the  $M_J, M_I=1/2, -1/2 \leftarrow 1/2, -1/2$  ( $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^2\text{P}_{3/2}$ ) transitions for  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  atoms.
- Fig. 14. An example of the observed magnetic double resonance signals for the  $^2\text{P}_{3/2}$  state of atomic Cl. The total sample pressure was 10 mTorr.



Fig. 15. The magnetic field distributions along the cylinder axis (X) of the double resonance cell at a center field strength of  $B=5000$  G. An explanation of the curves (A) and (B) is given in text.

Fig. 16. Double resonance spectrum which shows a doublet line shape. The origin of the doublet is a doublet magnetic field distribution shown by the curve (B) in Fig. 15. Note that field difference of only 0.9 G is clearly resolved.

# SCHEMATIC DIAGRAM FOR MICROWAVE DOUBLE RESONANCE

- 55 -

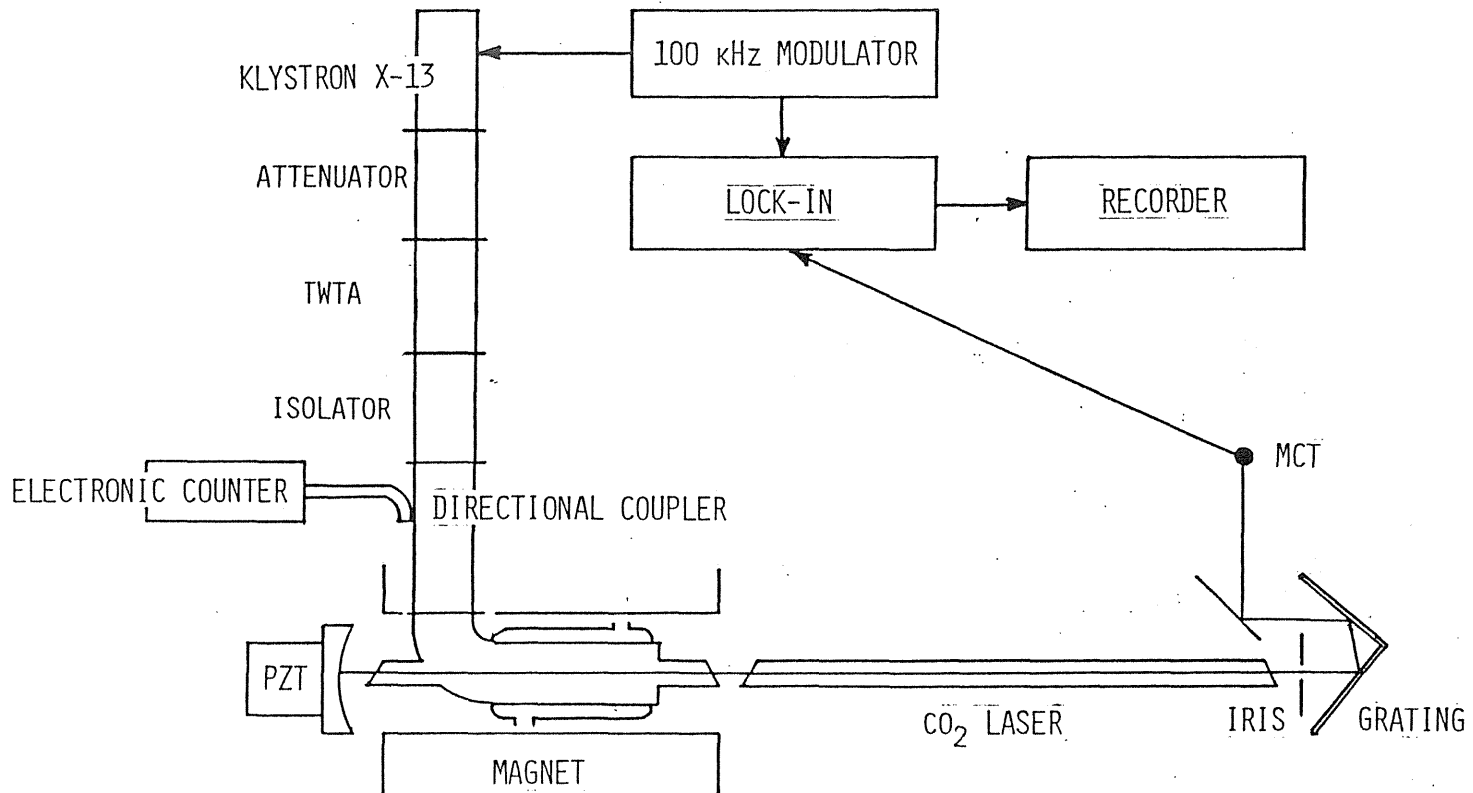


Fig. 1.

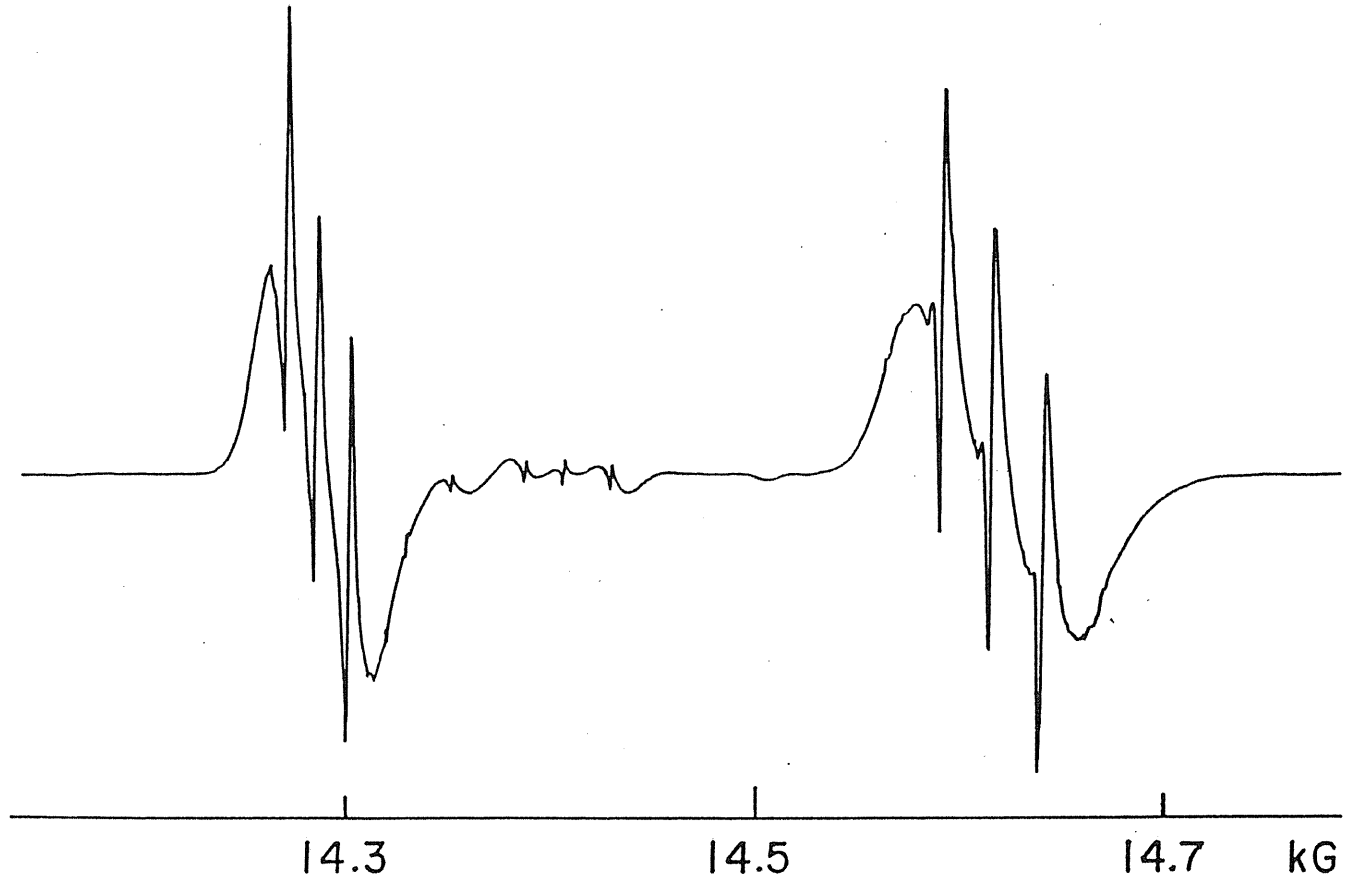


Fig. 2.

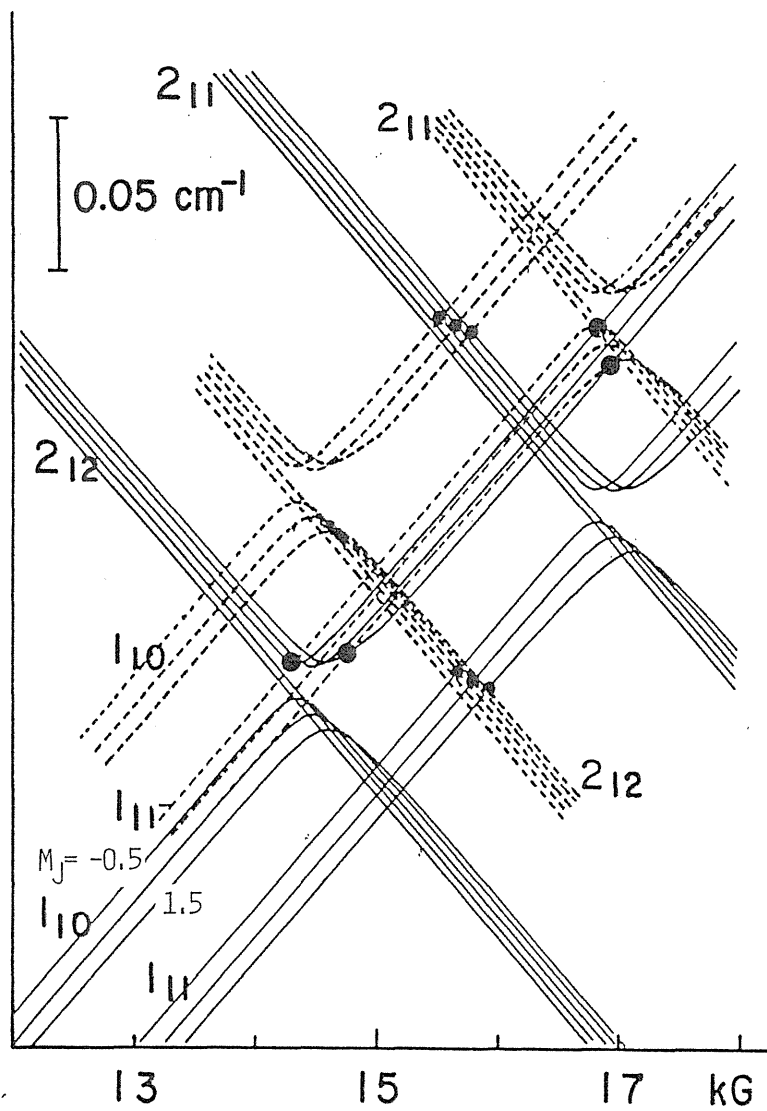


Fig. 3.

# ROTATIONAL LEVELS OF $\text{NF}_2$

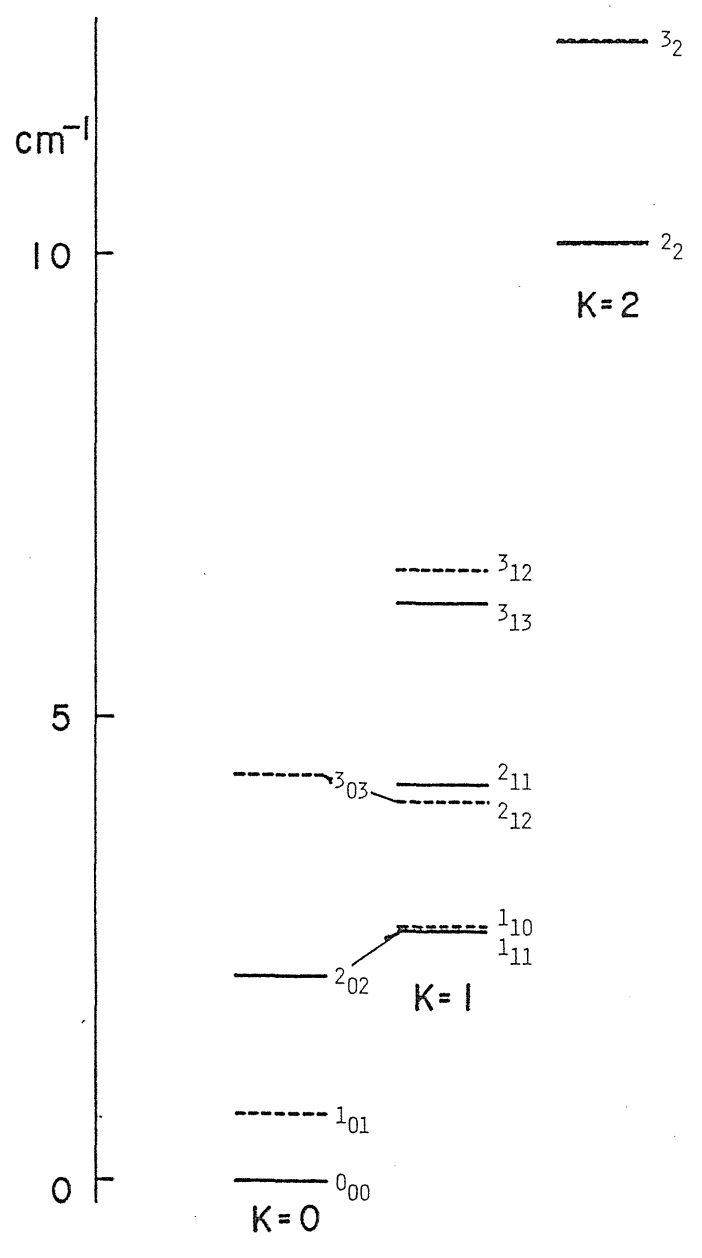


Fig. 4.

$3_{03} \leftarrow 2_{12}$  OF (000) STATE AT 16.32 KG

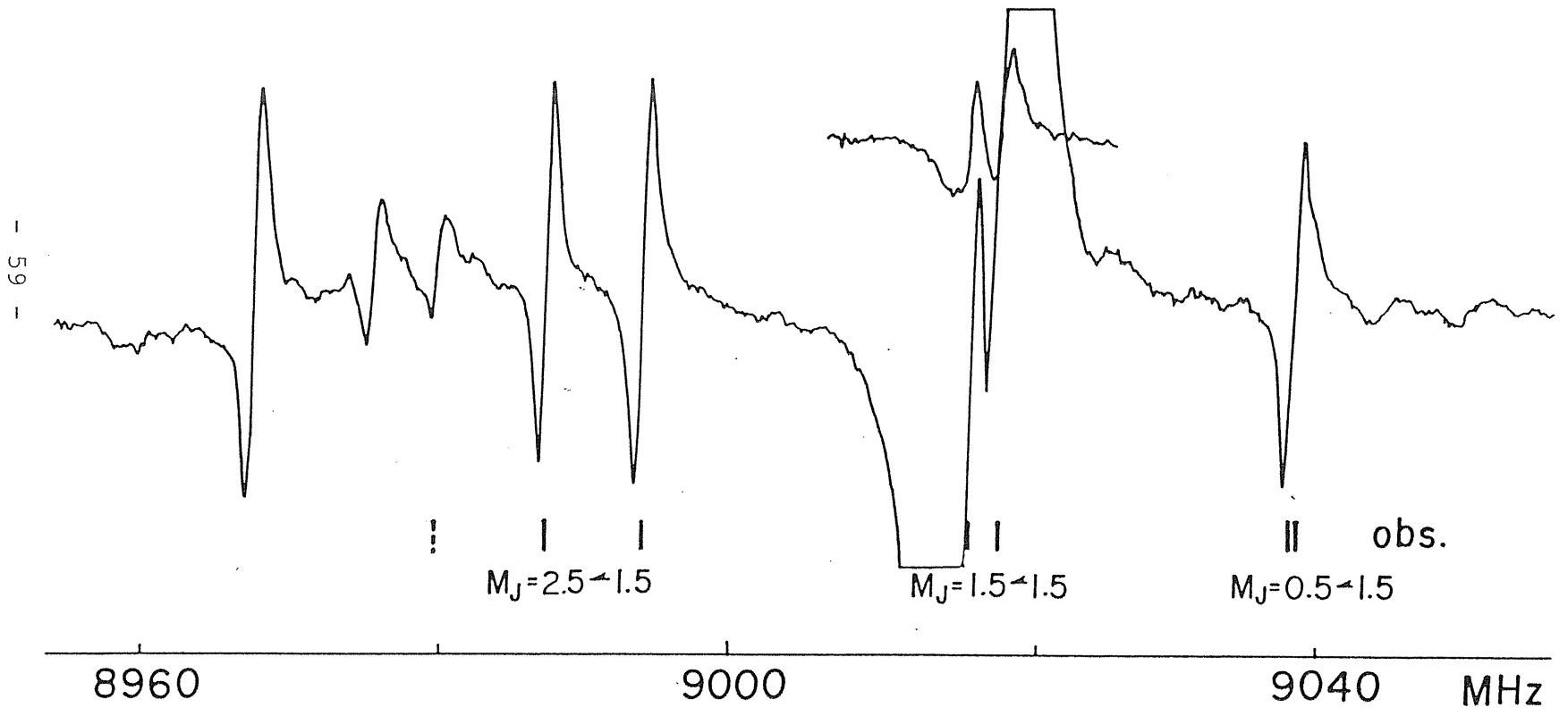


Fig. 5.

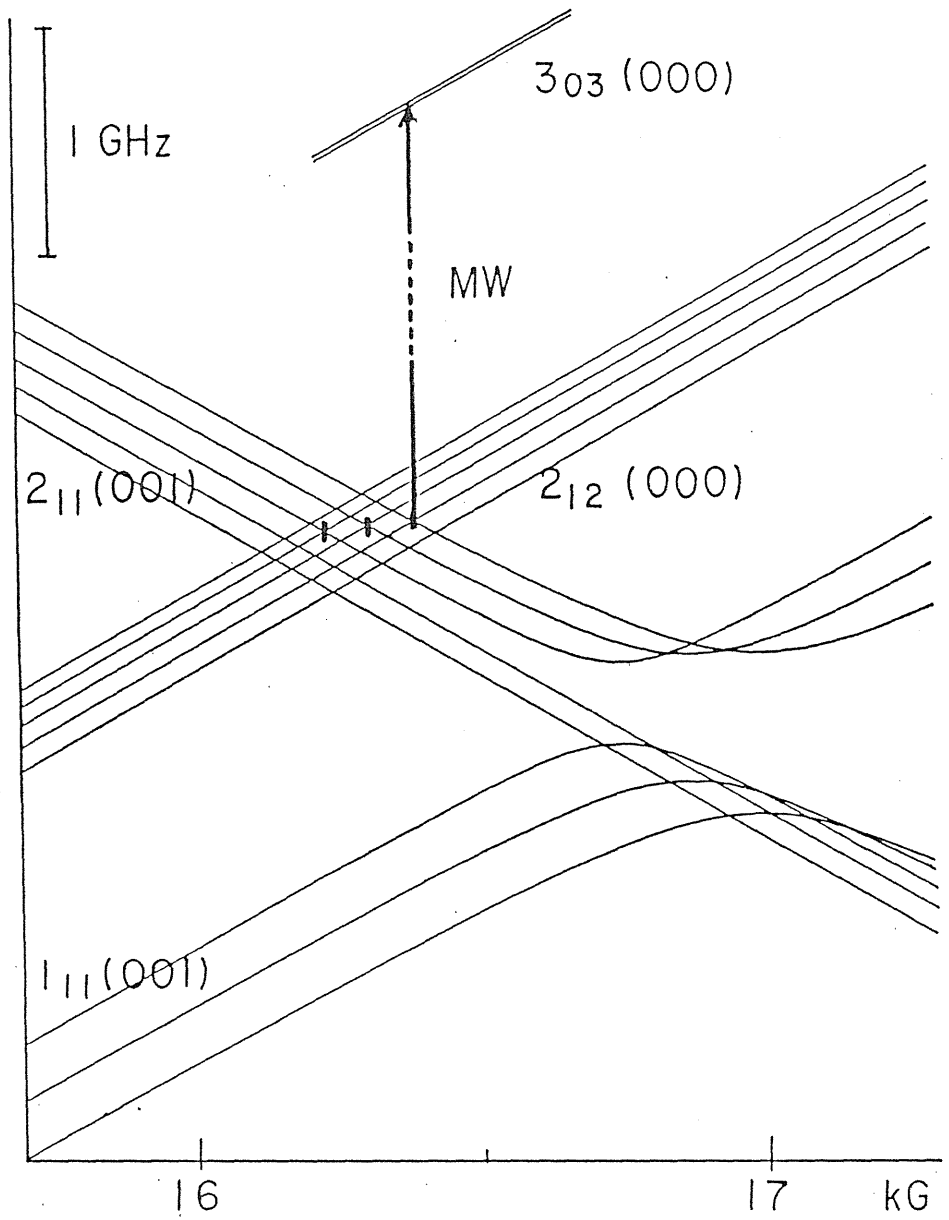


Fig. 6.

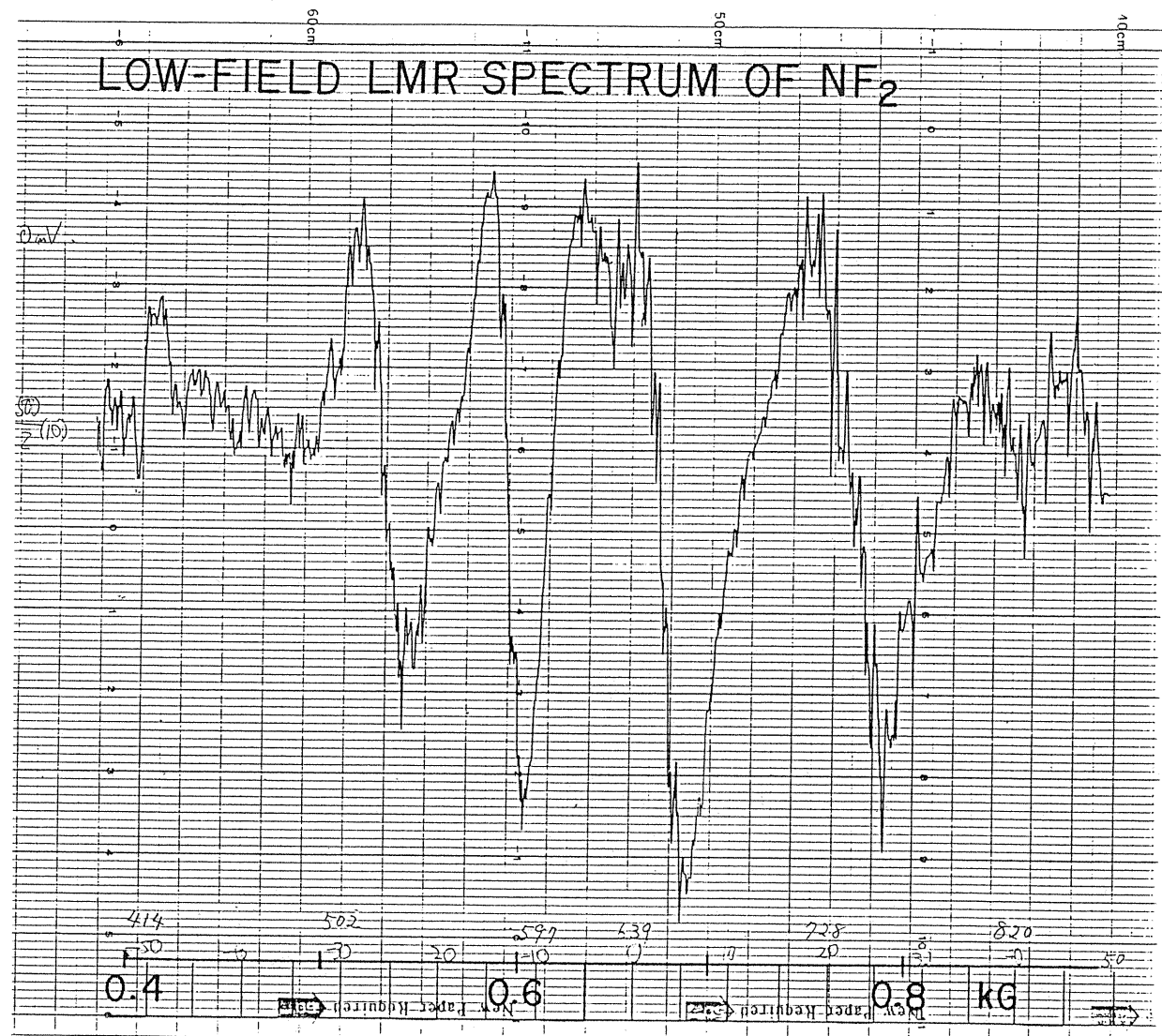


Fig. 7.



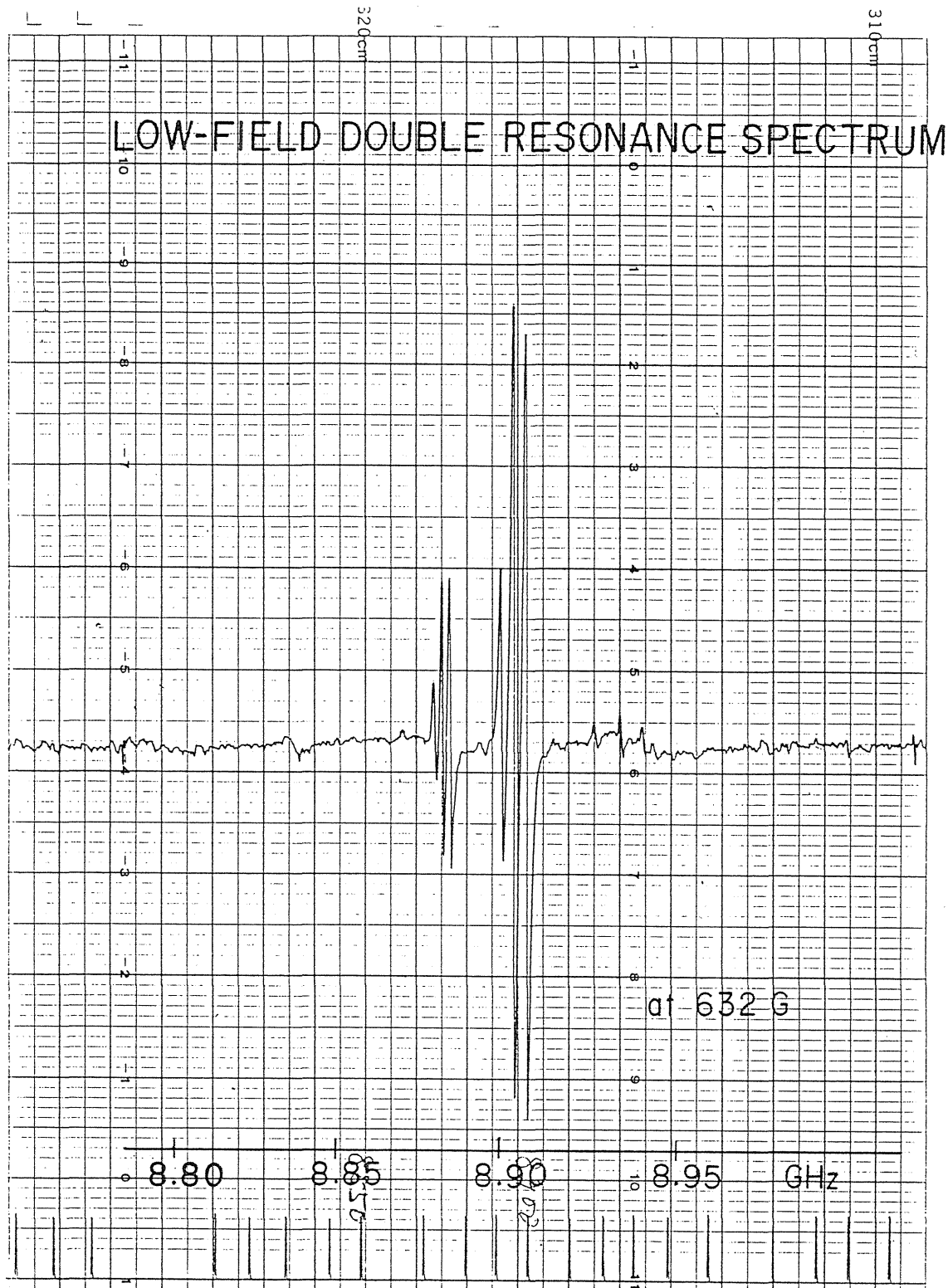


Fig. 8.

# LOW-FIELD DOUBLE RESONANCE TRANSITIONS

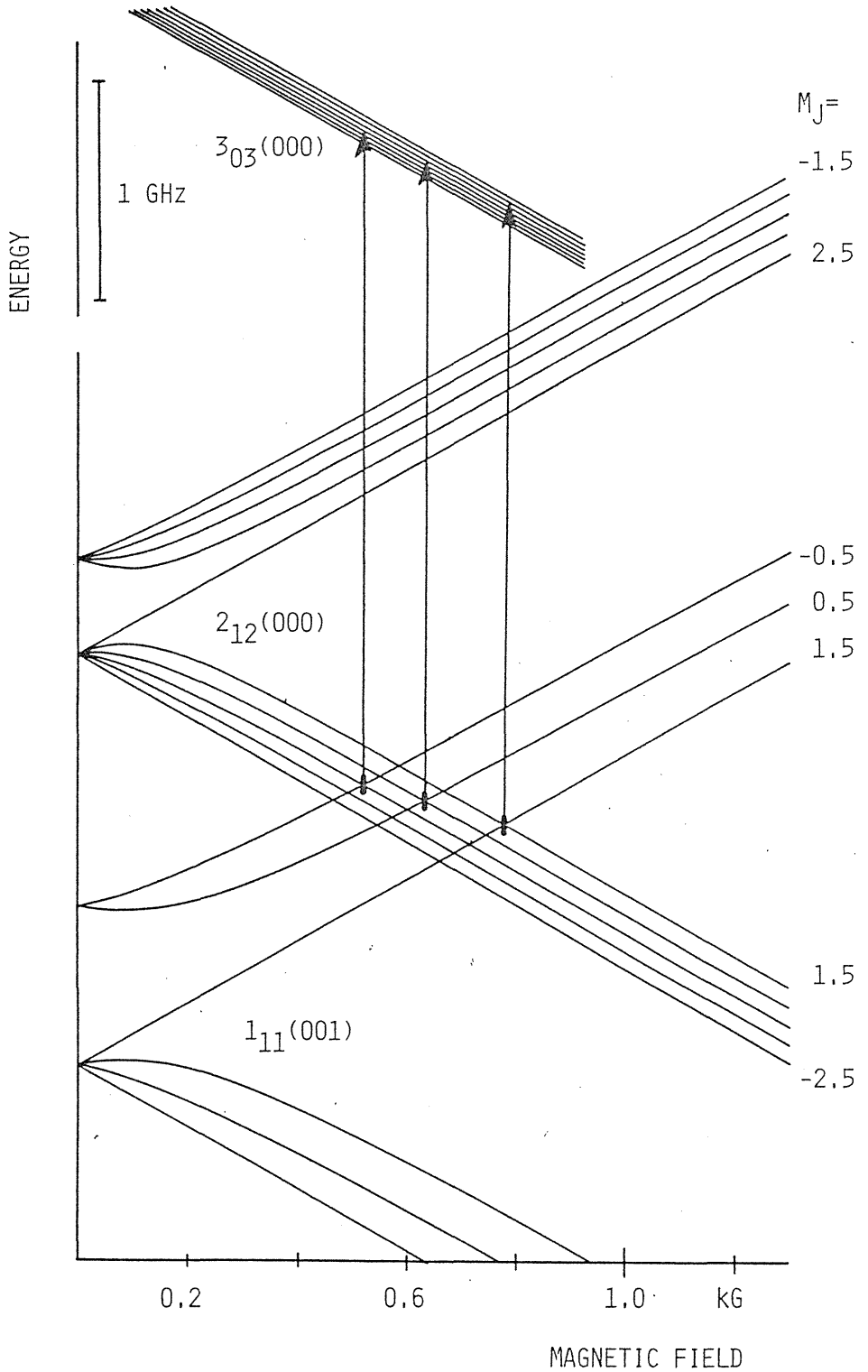


Fig. 9.



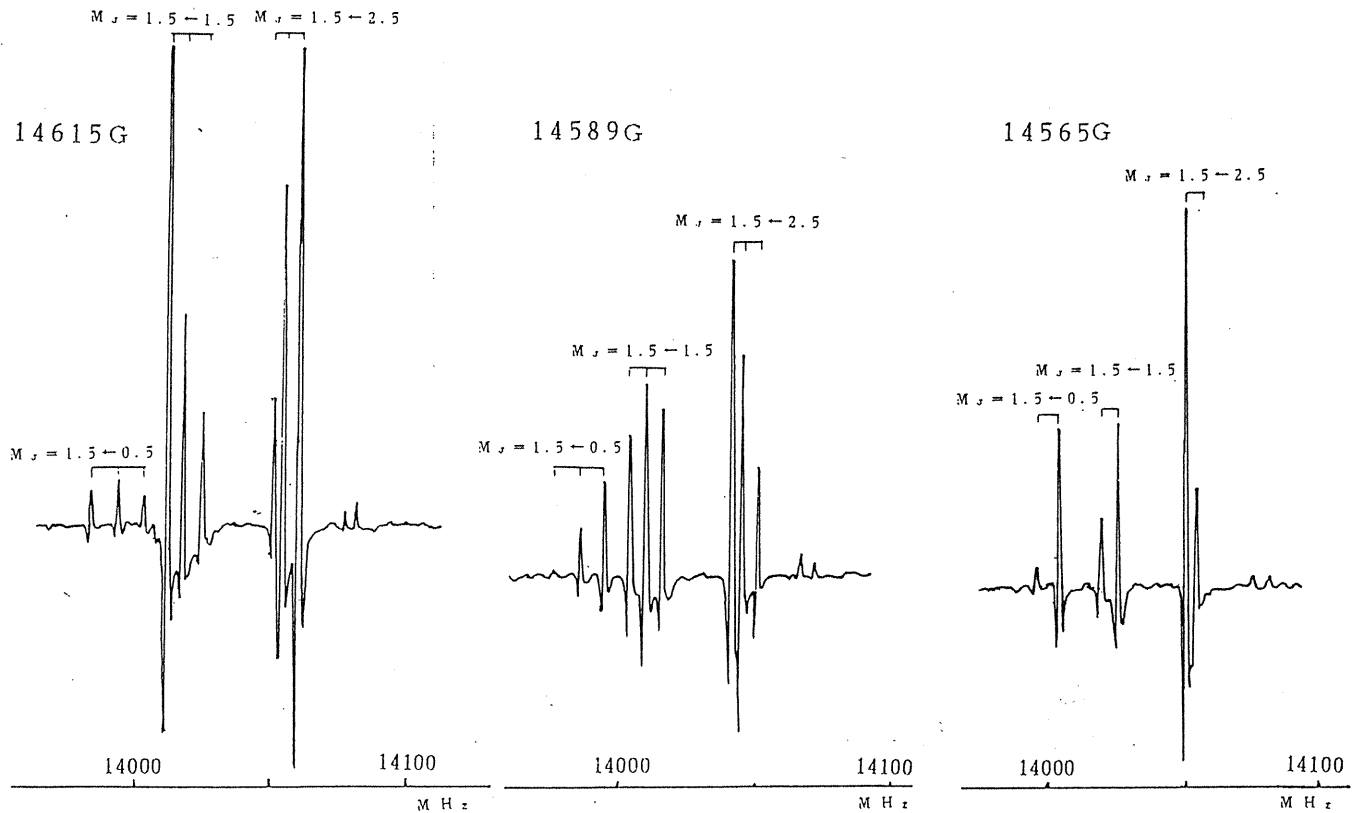


Fig. 11. Observed double resonance spectra for  $1_{11}(M_J = -1.5) \leftarrow 2_{02}(M_J = 1.5, 0.5, 2.5)$

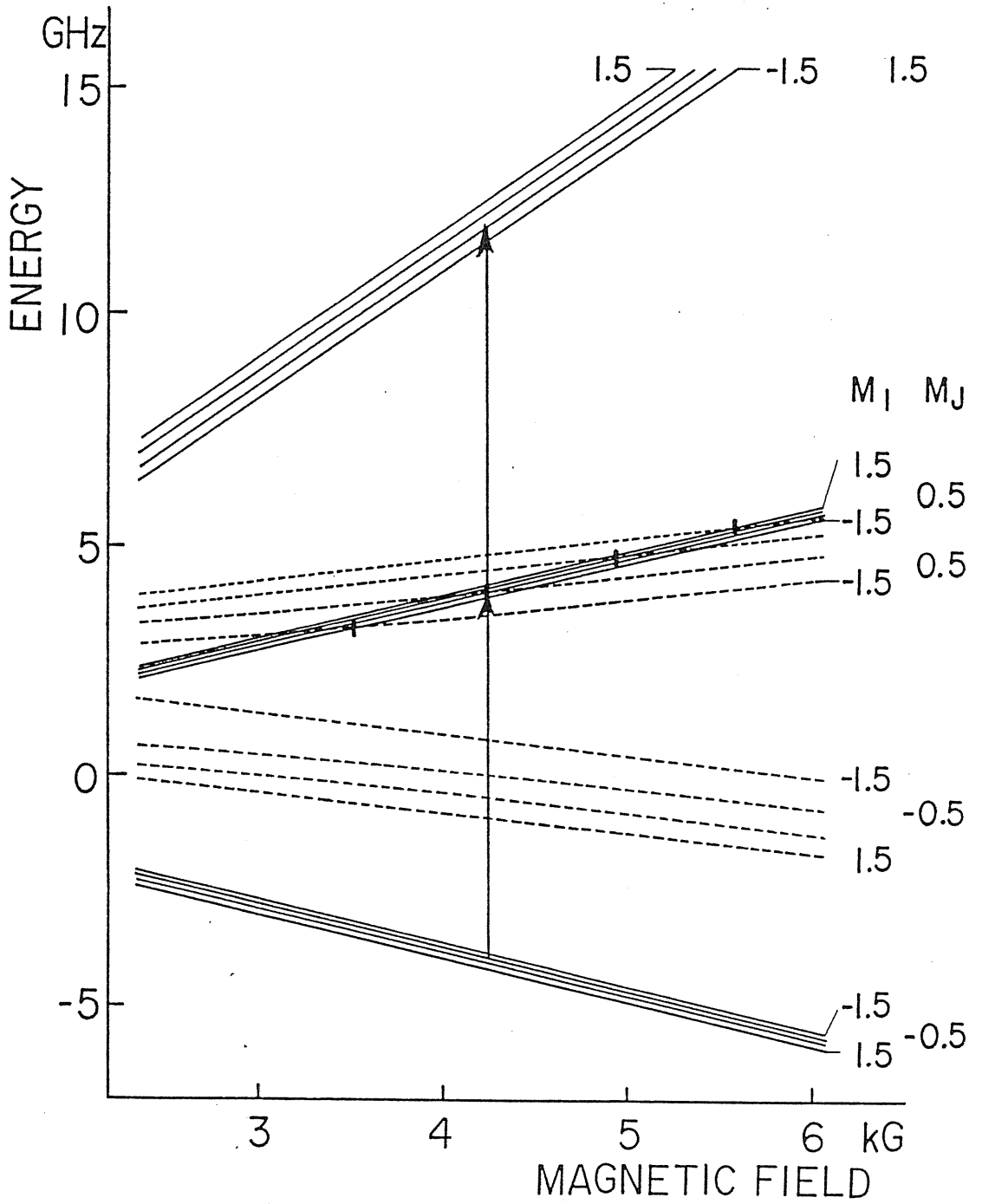


Fig. 12.

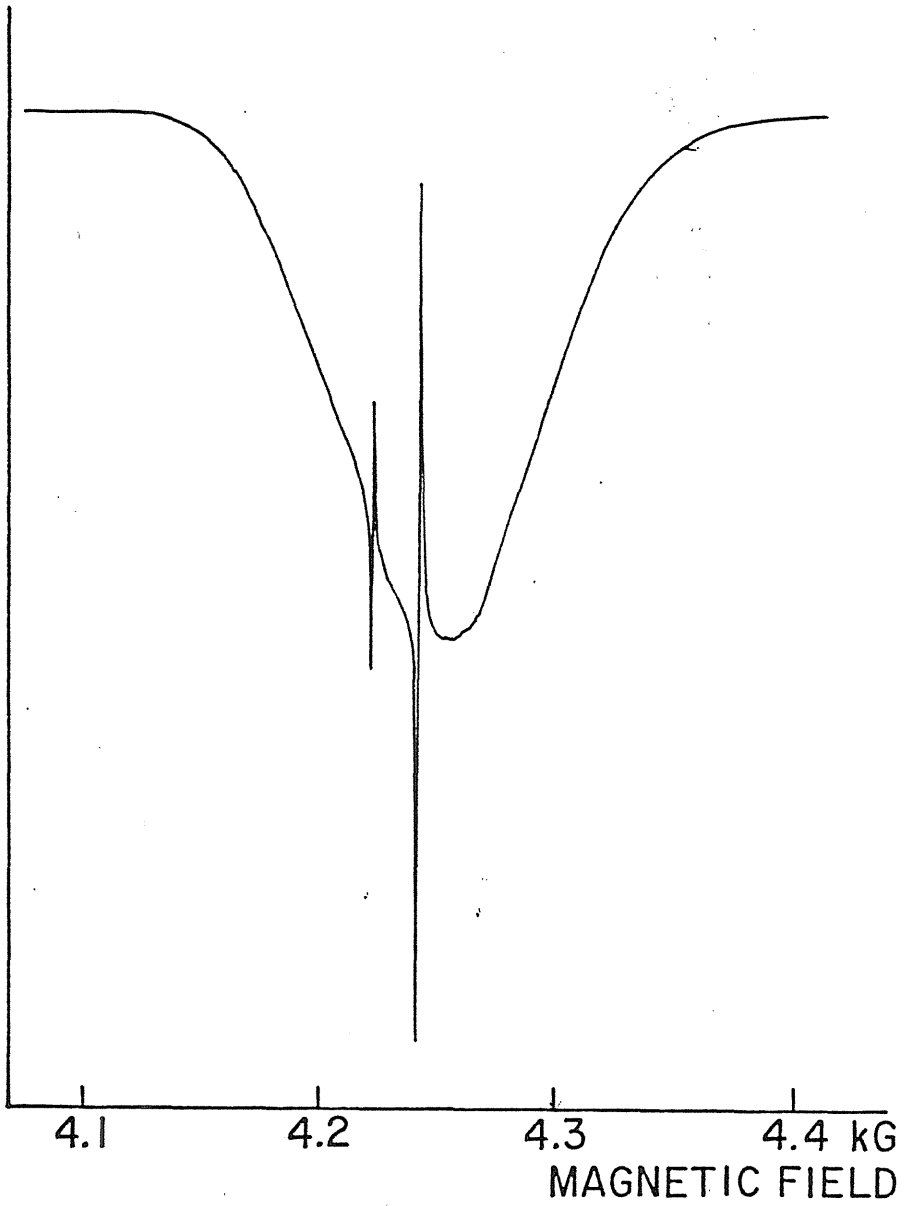


Fig. 13:

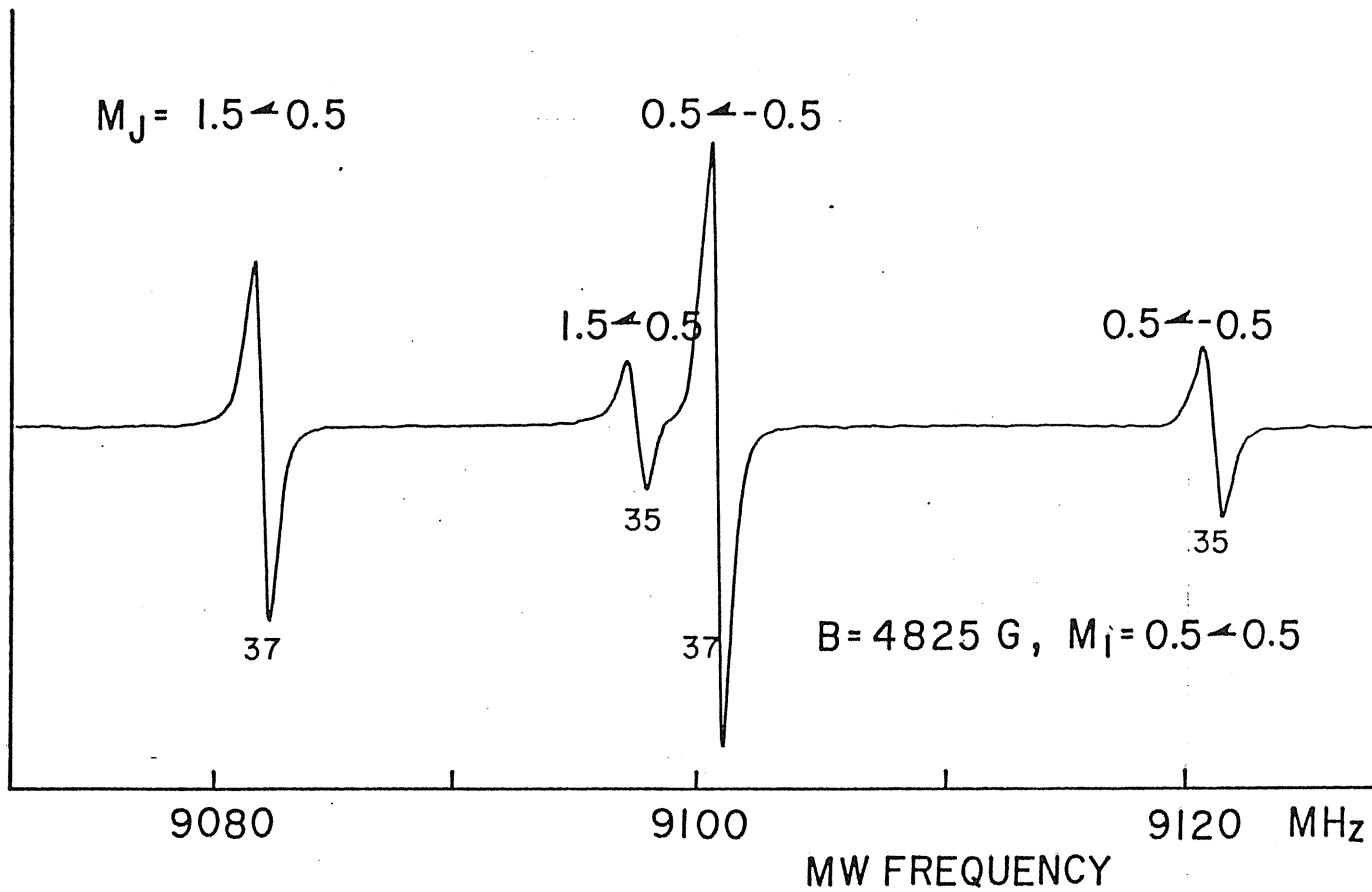


Fig. 14.

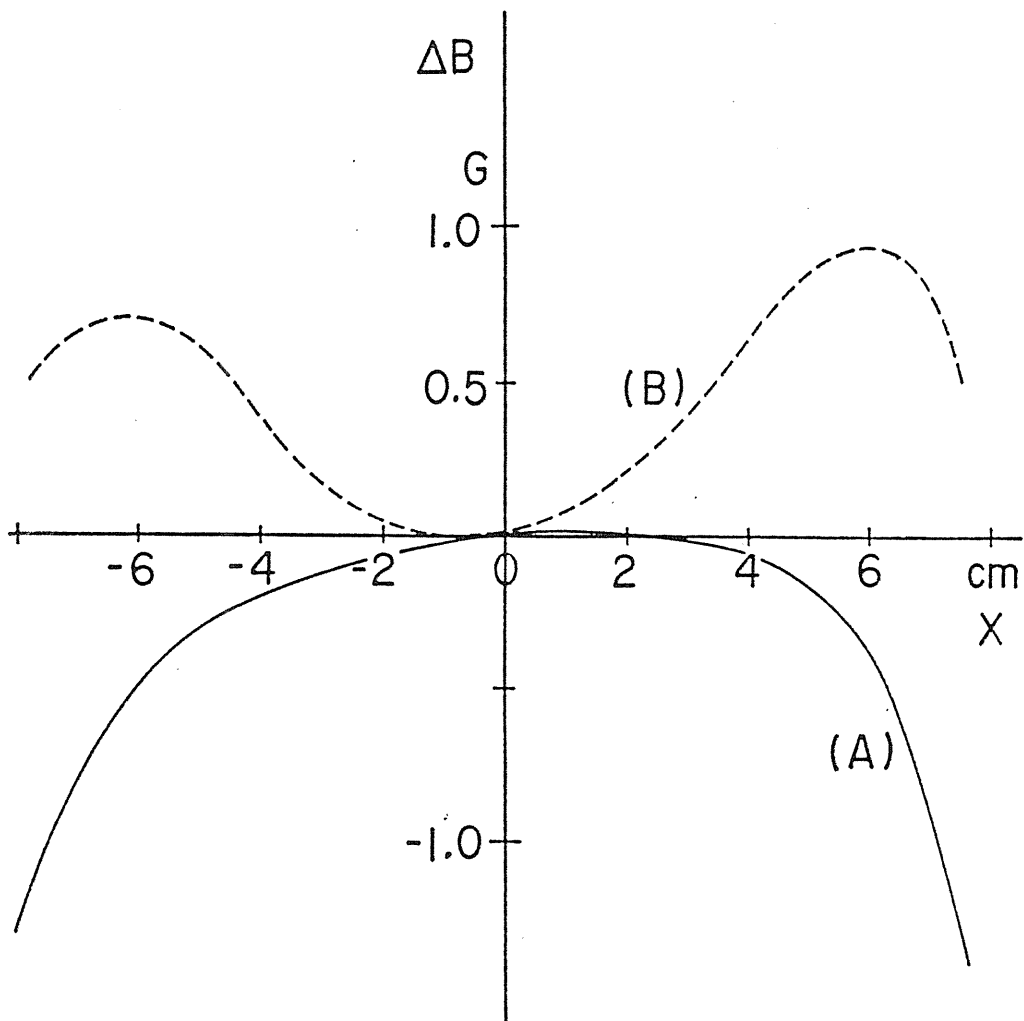


Fig. 15.



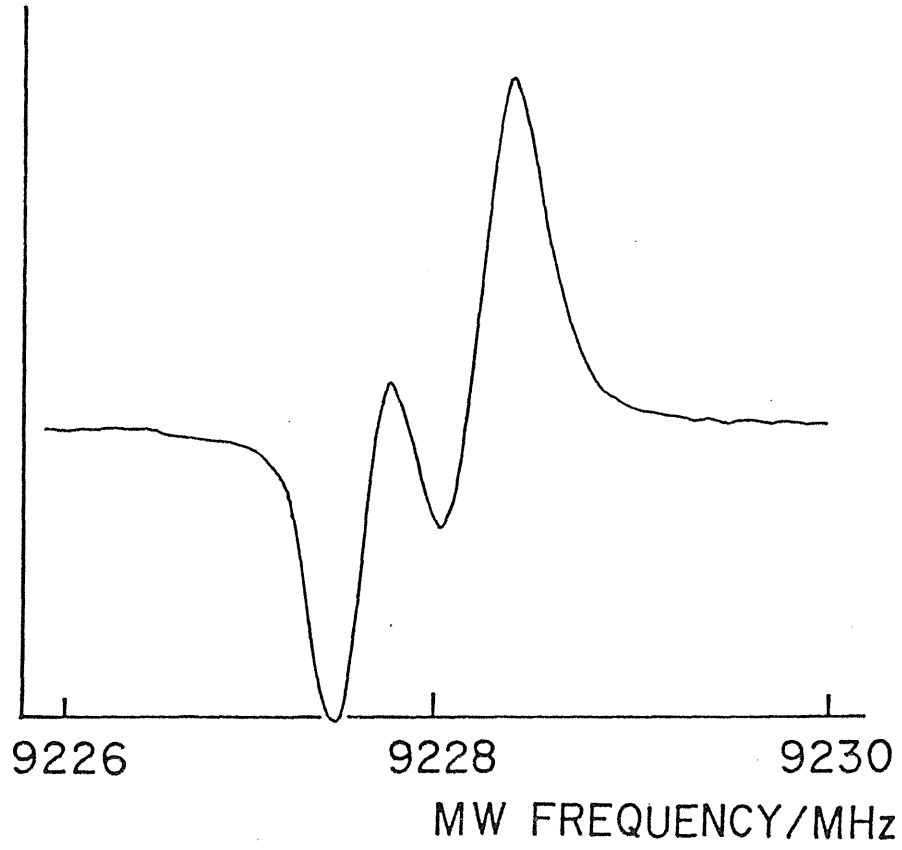


Fig. 16.

