

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電子衝突による水素分子高励起状態の生成と崩壊—コインシデンス電子エネルギー損失分光法の開発とその応用—
Title(English)	
著者(和文)	小田切丈
Author(English)	TAKESHI ODAGIRI
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3395号, 授与年月日:2000年2月29日, 学位の種別:論文博士, 審査員:河内宣之
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3395号, Conferred date:2000/2/29, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

—博士論文—

電子衝突による水素分子
高励起状態の生成と崩壊
—コインシデンス電子エネルギー
損失分光法の開発とその応用—

小田切丈

平成11年9月

目次

第1章 序論	5
1.1 はじめに	5
1.2 分子高励起状態と分子超励起状態	6
1.2.1 Born-Oppenheimer 近似とポテンシャルエネルギー曲線	6
1.2.2 Born-Oppenheimer 近似の破綻と分子高励起状態	9
1.2.3 分子超励起状態	12
1.3 電子-分子衝突過程	16
1.3.1 速い電子と分子との衝突: 一般化振動子強度 (分布) と有効一般化 振動子強度 (分布)	17
1.3.2 電子衝突に関してこれまでに行われた実験	19
1.4 コインシデンス電子エネルギー損失分光法および本研究の目的	22
第2章 実験	28
2.1 コインシデンス電子エネルギー損失分光法	28
2.2 実験装置	29
2.2.1 真空排気系	31
2.2.2 電子スペクトロメータ	37
2.2.3 真空紫外光検出器	43
2.2.4 計数系	45
2.2.5 同時計数系	46
2.3 実験条件の最適化	48
2.3.1 定式化	48
2.3.2 最適化	52
2.4 コインシデンス電子エネルギー損失スペクトルの測定法	55
2.4.1 規格化	55
2.4.2 統計誤差	60
2.4.3 損失エネルギーの校正	61

第 3 章	H₂ の一電子励起状態	64
3.1	H ₂ の一電子励起状態に関するこれまでの研究と本研究の目的	64
3.2	結果	67
3.3	考察	76
3.3.1	光学的禁制状態	77
3.3.2	H(2p) 生成分岐比	83
第 4 章	H₂ の二電子励起状態	87
4.1	H ₂ の二電子励起状態に関するこれまでの研究	87
4.2	目的	94
4.3	実験結果	95
4.4	考察	104
4.4.1	コインシデンス電子エネルギー損失スペクトル	104
4.4.2	フィッティング	109
4.4.3	断面積比	117
第 5 章	まとめ	118
付 録 A	非局所ポテンシャル	121
A.1	局所近似	122
	発表論文リスト	126
	参考文献	127

目 次

1.1 断熱ポテンシャルエネルギー曲線、透熱ポテンシャルエネルギー曲線と擬交差の模式図	11
1.2 一つの解離チャンネルが複数の解離経路をもつ例	12
1.3 超励起分子 AB を含む過程	13
1.4 自動イオン化と解離の競争の様子を示した模式図	15
1.5 解離性超励起状態の関与する動的諸過程の統一的概観図	16
1.6 電子衝突過程の模式図	20
1.7 ポテンシャルエネルギー曲線の概略	25
1.8 ポテンシャルエネルギー曲線 (一電子励起状態領域)	26
1.9 ポテンシャルエネルギー曲線 (二電子励起状態領域)	27
2.1 電子-光子同時計数系のブロック図	30
2.2 実験装置の概略図	32
2.3 実験の幾何学的配置	33
2.4 真空排気系の概略図	34
2.5 ガスセル模式図	35
2.6 真空計算のモデルを表す模式図	36
2.7 P_{GR} と P_{IG} との関係	37
2.8 電子モノクロメータのブロック図	38
2.9 電子エネルギー分析器のブロック図	39
2.10 ΔE_e と電子エネルギー分析器の Pass Energy との関係	41
2.11 光子に対する MCP の検出効率	43
2.12 MgF_2 の透過率曲線	44
2.13 真空紫外光検出器の検出効率	44
2.14 電子増倍管および MCP のブリーダ回路	47
2.15 タイムスペクトルの模式図	48
2.16 実際のタイムスペクトル	50
2.17 真の同時計数の求め方を示す図	51

2.18	非弾性散乱ピーク強度のガス圧依存性	53
2.19	検出光強度のガス圧依存性	54
2.20	損失エネルギーの校正に用いた H_2 の電子エネルギー損失スペクトル	62
3.1	タイムスペクトルの典型例	73
3.2	散乱角 2 度におけるコインシデンス-EELS と EELS	74
3.3	<i>effective</i> -GOS と DOS	75
3.4	150eV/2°, 30eV/2° におけるコインシデンス-EELS と EELS	79
3.5	150eV/2°, 30eV/2° における高分解能 EELS	80
3.6	H_2 (三重項 ungerade 状態) のポテンシャルエネルギー曲線	81
3.7	ピーク #2 と #4 の前駆禁制状態から $H(2p)$ を生成する解離経路	84
4.1	H_2 二電子励起状態領域の EELS	87
4.2	分子 AB の二電子励起状態 AB^{**} が関与する動的過程	88
4.3	鏡映近似の模式図	89
4.4	タイムスペクトルの典型例	95
4.5	H_2 のコインシデンス-EELS および EELS 全体像	105
4.6	H_2 二電子励起状態および H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線	106
4.7	H_2 二電子励起状態のコインシデンス-EELS	107
4.8	Lyman- α 生成の <i>effective</i> -GOS と Lyman- α 生成の DOS の比較	108
4.9	Lyman- α 生成の <i>effective</i> -GOS と速い H^+ 生成の DOS の比較	109
4.10	$H_2^1\Sigma_u^+(1)$ への双極子遷移行列要素の大きさ	111
4.11	Survival probability の損失エネルギー依存性	112
4.12	H_2 二電子励起状態の自動イオン化の状態幅 $\Gamma_\alpha(R)$	113
4.13	フィッティングの結果	114

第1章 序論

1.1 はじめに

放射線の物質に対する作用の大部分は、初期過程において生成する二次電子によって引き起こされる。従って電子-分子衝突過程を理解することは放射線化学における中心課題であるといえる。このような電子-分子衝突過程のなかでも、分子高励起状態が関与する電子衝突過程は放射線化学反応の解明にとってとりわけ重要である。それは分子高励起状態が多様な崩壊チャンネルと結合しており、多くの反応素過程の中間体となりうることによる。特に分子高励起状態が解離によって崩壊した場合には、並進運動エネルギーも内部エネルギーも大きなものをもった反応性に富むフラグメントを生成し、それはさらなる後続過程を引き起こす。従って、分子高励起状態が電子衝突によって生成し、その後に解離を含む様々な過程により崩壊していく一連のダイナミックスは、放射線化学のみならず、惑星大気、プラズマ等の多くの場面でその知見が求められている。また、電子衝突過程および分子高励起状態の崩壊ダイナミックスは、それ自身物理化学における大変興味深い研究課題でもある [Hat91a, Hat91b, Hat93a, Hat93b]。

本研究では、電子衝突により分子高励起状態が生成し、その後解離によって崩壊していく一連のダイナミックスの解明を目的とした。電子衝突過程を研究する実験法としては、電子エネルギー損失分光法、励起関数測定およびドップラー分光法などがこれまで用いられてきたが、いずれの方法も上述の目的のためには十分な情報を与えるとはいえない。そこで本研究では電子エネルギー損失分光法と電子-光子同時計数法とを組み合わせ、新しい実験手法「コインシデンス電子エネルギー損失分光法」を開発した。この手法の特徴はすべての電子衝突過程の中から特定の解離過程のみを取り出すことができる点である。本研究では、この新しい実験手法を確立するとともに、この手法を用いることにより、 H_2 分子高励起状態が電子- H_2 衝突の中でどのような役割を果たすかについて、これまでの方法を用いるよりはるかに詳しい知見を得た。

本章では、次節以降においてまず、分子高励起状態および分子超励起状態の定義と特徴、性質について述べる。その後、電子衝突過程について概観し、それを踏まえ、これまでの電子衝突実験法の利点と問題点について言及した後、コインシデンス電子エネルギー損失分光法および本研究全体の目的について述べていく。

1.2 分子高励起状態と分子超励起状態

分子が電子的に高く励起された状態を分子高励起状態と呼ぶ [Hat93a]^[注 1]。この言葉は広範なエネルギー領域をカバーしたものであるため、その中には様々なタイプの分子高励起状態が含まれる。比較的低いエネルギーの分子高励起状態は、分子の最外殻軌道電子が励起軌道に励起された一電子励起状態である。エネルギーが高くなるとともに励起軌道の主量子数が大きくなり、それらは分子イオンの電子的基底状態に収束する Rydberg 系列を形成する (Rydberg 状態)。さらに励起エネルギーが高くなり分子の第一イオン化ポテンシャルを超えたエネルギーをもつようになると、その励起状態はとくに分子超励起状態と呼ばれる。分子超励起状態には、上述の Rydberg 状態が振動・回転的にも励起された状態のほか、二電子以上が励起された多電子励起状態、内殻の電子が励起した内殻励起状態が存在する [Hat94, Hat95, Hat99]。それらの性質、特徴などについては後述するとして、次節ではまず低い励起状態と分子高励起状態とがどのように異なるかを議論する上でのベースとなる Born-Oppenheimer 近似についてふれておきたい。Born-Oppenheimer 近似は比較的低いエネルギーの励起状態に対してはよい記述となることが知られているが、分子高励起状態に対しては必ずしもそうとはいえず、しばしば近似が破綻する。この近似の破綻こそが状態間の遷移を引き起こす要因となり、分子高励起状態の複雑な崩壊ダイナミックスの原因となる。なおここでいう状態とは、Born-Oppenheimer 近似に基づいた状態のことを指し、すべての相互作用を考慮に入れたハミルトニアン固有関数に対応する「状態」を指すものではない。一つの状態が、後述のポテンシャルエネルギー曲線の一つに対応すると考えていただきたい。

1.2.1 Born-Oppenheimer 近似とポテンシャルエネルギー曲線

Born-Oppenheimer 近似は内部自由度を区別することにより、比較的低いエネルギー領域において、分子の複雑なスペクトルを見事に分類することに成功した。また Born-Oppenheimer 近似を適用することにより導入される「ポテンシャルエネルギー曲線」は二原子分子のダイナミックスを議論する上で不可欠なものである。以下の議論では簡単のために二原子分子に話を限ることにする。^[注 2]

二原子分子の原子核 A(質量 M_A) と B(質量 M_B) の位置ベクトルを $\mathbf{R}_A$ 、 $\mathbf{R}_B$ とし、電子の位置座標を統一的に $\mathbf{r}$ で表す。以後では分子の内部自由度にのみ興味があるので、

[注 1] 振動、回転の自由度が高く励起された状態を分子高励起状態と呼ぶことがあるが [Hat93a]、本研究ではそのような場合は含まない。

[注 2] 参考文献:[Bra83, Sch93, Lef86]

分子軸ベクトル $\mathbf{R}=\mathbf{R}_B-\mathbf{R}_A$ (極座標表示 $\mathbf{R} = (R, \Theta, \Phi)$)、および核の換算質量 $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ を定義しておく。また $\mathbf{r}$ の座標原点は二つの核の重心におく。

系の時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1)$$

のハミルトニアン H は、

$$H = T^N(\mathbf{R}) + T^e(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.2)$$

$$\equiv T^N(\mathbf{R}) + H^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.3)$$

と近似できる。式 (1.2) の第一項、第二項はそれぞれ核および電子の運動エネルギー演算子であり、

$$T^N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2, \quad T^e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \quad (1.4)$$

である (m は電子の質量)。また式 (1.2) の第三項は、核-核間、核-電子間、電子-電子間クーロン相互作用を含むポテンシャル項である。

一方、核を固定し、電子運動のみを記述した Schrödinger 方程式

$$H^e \phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_q^e(\mathbf{R}) \phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (q = 1, 2, \dots) \quad (1.5)$$

を上式 (1.3) のように定義する。 $\mathbf{R}$ に対する微分演算子は $T^N(\mathbf{R})$ にしか含まれていないため、式 (1.5) の方程式中で $\mathbf{R}$ はパラメータとして作用している。 $\phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は任意のある $\mathbf{R}$ において完全規格化直交関数系をなし、

$$\langle \phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_p^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = \delta_{qp} \quad (1.6)$$

である。ここで $\langle \dots \rangle_{\mathbf{r}}$ は $\mathbf{r}$ についての積分であることを示す。 $\phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ が完全系であることを利用し、全系の波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ を $\phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ で展開する。

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_q F_q(\mathbf{R}) \phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.7)$$

式 (1.1) に式 (1.3)、および式 (1.7) を代入し、さらに $\phi_s^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ ($s=1, 2, \dots$) を左から掛けて両辺を $\mathbf{r}$ について積分すると、

$$\sum_q \langle \phi_s^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | T^N(\mathbf{R}) | \phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) F_q(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + [E_s(\mathbf{R}) - E] F_s(\mathbf{R}) = 0 \quad (s = 1, 2, \dots) \quad (1.8)$$

の連立方程式を得る。式 (1.7) の $\phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は与えられた $\mathbf{R}$ における電子状態を表す関数であり、 $F_q(\mathbf{R})$ は電子状態が q のときの核の相対運動を表す波動関数である。式 (1.4) より、

$$T^N\{\phi_q^e F_q\} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[F_q \{\nabla_{\mathbf{R}}^2 \phi_q^e\} + 2(\nabla_{\mathbf{R}} F_q \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \phi_q^e) + \phi_q^e \{\nabla_{\mathbf{R}}^2 F_q\} \right] \quad (1.9)$$

である。

Born-Oppenheimer 近似では、 $|\nabla_{\mathbf{R}} F_q|$ に対して $|\nabla_{\mathbf{R}} \phi_q^e|$ が小さく、無視できると近似する。つまり、電子状態は $\mathbf{R}$ の変化に対して大きくは変わらないと近似する。このとき式 (1.8) の連立方程式のうち一項のみが残り、 $F_s(\mathbf{R})$ の満たす方程式（これを核の相対運動の波動方程式と呼ぶ）が

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_s^e(\mathbf{R}) - E \right] F_s(\mathbf{R}) = 0 \quad (s = 1, 2, \dots) \quad (1.10)$$

のように求まる。電子の全軌道角運動量が 0 のとき、 $E_s^e(\mathbf{R})$ は $\mathbf{R}$ のみに依存し [Bra83]、式 (1.10) は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_s^e(\mathbf{R}) - E \right] F_s(\mathbf{R}) = 0 \quad (s = 1, 2, \dots) \quad (1.11)$$

のようになる。本節の以下の議論では簡単のためにこの場合に限ることにする。このとき $F_s(\mathbf{R})$ は、極座標における動径成分 R とその他の成分 Θ, Φ とに変数分離することができる。このようなとき、しばしば球面調和関数 $Y_{JM}(\Theta, \Phi)$ を用い、

$$F_s(\mathbf{R}) = R^{-1} \chi_v^{sJ}(R) Y_{JM}(\Theta, \Phi) \quad (1.12)$$

のように変数分離される。ここで J ($J=0, 1, 2, \dots$) は核の回転量子数、 M ($M=-J, -J+1, \dots, J-1, J$) はその空間固定軸の一つへの射影成分を表わす量子数、 v ($v=0, 1, 2, \dots$) は核の振動量子数である。 Y_{JM} の性質を利用することにより、式 (1.10) は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_s^e(R) - E \right] \chi_v^{sJ}(R) = 0 \quad (1.13)$$

となる。ここで括弧内第二項、 J に依存する項は遠心力ポテンシャルと呼ばれる。全系のエネルギー E は式 (1.13) の固有値方程式を解くことにより求まる。また式 (1.13) から全系のエネルギー E は、核の相対運動エネルギー、遠心力ポテンシャルおよび $E_s^e(R)$ の和として表わされる。

以上をまとめると、Born-Oppenheimer 近似における二原子分子の波動関数は

$$\Psi_{svJM}^{\text{BO}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_s^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\chi_v^{sJ}(\mathbf{R})}{R} Y_{JM}(\Theta, \Phi) \quad (1.14)$$

と書けることがわかる。 $\phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は電子の波動関数、 $\chi_v^{sJ}(\mathbf{R})$ は二つの核の振動波動関数である。量子数 v, J, M はそれぞれ核の振動量子数、核の回転量子数、およびその空

間固定軸方向への射影成分を表わす量子数であり、量子数 s は電子状態を表す量子数を統一的に表したものである。以上のように Born-Oppenheimer 近似では、原子核の相対運動が電子のそれに比べて非常に遅いことを利用し、電子運動と核の相対運動の自由度を分けてしまう。すなわち Born-Oppenheimer 近似は断熱近似の一つである。従って電子的波動関数 $\phi_q^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ に対応する H^e の固有エネルギー $E_s^e(\mathbf{R})$ は、式 (1.11) 中において核の相対運動を律するポテンシャルエネルギーとして組み込まれている。これを断熱ポテンシャルエネルギー曲線と呼ぶ^[注 3]。ポテンシャルエネルギー曲線 $E_s^e(\mathbf{R})$ は物理的観測量ではなく概念的なものであり、その値は波動関数の取り方に依存する性質のものであるが(脚注 [注 3] 参照)、 $E_s^e(\mathbf{R})$ の導入により分子のダイナミックスを記述することが格段に容易になった。また、ポテンシャルエネルギー曲線の性質として、対称性が同じ断熱ポテンシャルエネルギー曲線は交差することが禁じられている点を付け加えておきたい。このような場合は、図 1.1 (11 頁) のように擬交差あるいは疑似交差となる。

1.2.2 Born-Oppenheimer 近似の破綻と分子高励起状態

Born-Oppenheimer 近似がよい近似であるとき、状態間の相互作用

$$H_{ij} \equiv \langle \Psi_i^{\text{BO}} | H | \Psi_j^{\text{BO}} \rangle \quad (1.15)$$

は無視できるほど小さい。しかし近似が破綻する場合、 H_{ij} は異なる状態間の遷移を引き起こす要因となる。ここで添え字のないブラケットはすべての座標についての積分であることを示す。

二つの状態が相互作用するとき、二つの状態のエネルギーが互いに近いことが当然要求されるが、二つの状態の対称性についても次のような選択則が存在する [Her50]。

1. $\Delta J=0$ (J は全角運動量量子数^[注 4])
2. $\Delta S=0$ (S は電子のスピン角運動量量子数)
3. $\Delta \Lambda=0, \pm 1$ (Λ は電子の軌道角運動量の分子軸成分を表わす量子数)
4. $+$ $\leftrightarrow$ $-$ ($+/ -$ は全波動関数の反転に関する *parity*)

^[注 3]これを Born-Oppenheimer ポテンシャルエネルギー曲線とよび、これにわずかな補正を加えたものを断熱ポテンシャルエネルギー曲線と呼ぶほうがより正確である。しかし後述の透熱ポテンシャルエネルギー曲線との区別のみを明確にし、これら二つの区別は曖昧にしてもダイナミックスを議論する上では支障がない。また、透熱ポテンシャルエネルギー曲線と断熱ポテンシャルエネルギー曲線は、二つ以上のポテンシャルエネルギー曲線が近接する付近で大きく異なるが、それ以外では互いに大きく違うことはない。本論文では、議論の簡便さを重視して、以後とくにことわりがない場合はこれらすべての区別を便宜上おこなわないこととする。

^[注 4]前節の J とは異なる点に注意。

5. $s \leftrightarrow a$ (等核二原子分子のみ。s/a は核の交換に対する対称性)

(注) 記号 $\leftrightarrow$ は相互作用しないことを示す。

このうち、1.、4.、5. については厳密に成立する。2. は近似的な選択則で、多重項成分間の分裂幅、つまり S と Λ の結合が大きくなると成り立たなくなる。4. は Λ がよい量子数であるときに成り立つ。つまり角運動量の結合型が Hund の case(a) または (b) であるときに適用できる。Hund の case(b) のときにはこれに加え、スピンを除いた全角運動量量子数 K が定義できるため $\Delta K=0, \pm 1$ の選択則も加わる。また 4.、5. から等核二原子分子の場合には、電子的波動関数が反転に対する偶 (gerade(g))/ 奇 (ungerade(u)) に対して $g \leftrightarrow u$ の関係が導かれる。この他、振動量子数に対しては、Franck-Condon 原理が適用される。つまり $\chi_v^j(R)$ の重なり積分が大きいほど、 H_{ij} は大きくなる [Her50]。

$\Delta\Lambda=0$ の相互作用を *homogeneous perturbation* といい非断熱動径結合によって引き起こされる。また $\Delta\Lambda=\pm 1$ のそれを *heterogeneous perturbation* といい非断熱回転結合によって引き起こされる [Her50]。これらの相互作用の結果、状態間に非断熱遷移が誘起される。一般に非断熱動径結合による遷移確率の方が非断熱回転結合による遷移確率より大きい。また前者は擬交差近傍に局所的に大きい遷移確率をもつが、後者はポテンシャルエネルギー曲線の交差点とともに核間距離 R の小さい領域でも比較的大きな遷移確率をもち、非断熱動径結合ほど局所的ではない [Nak91]。非断熱動径結合による遷移確率に関しては1932年にすでに Landau、Zener、Stückelberg により半古典論に基づいた定式化がなされている。さらに最近中村らにより、非常に簡便でかつ、精度の高い計算と広い条件で一致する理論式が導出されている [Nak96]。それによると、遷移確率は結合の大きさとともに核の相対速度 v にも依存する。定性的には、図 1.1 の例だと、 $v \rightarrow 0$ の極限では系は断熱ポテンシャルエネルギー曲線に沿って運動するが、 $v \rightarrow \infty$ の極限では図中点線で示した透熱ポテンシャルエネルギー曲線に沿って運動する。

なお本研究で対象として選んだ水素分子の場合、上述の角運動量の結合型として、通常は Hund の case(b) が用いられる。case(b) の結合型におけるよい量子数は $\{J, K, \Lambda, S\}$ である [Her50, Lef86]。ここで J は全角運動量量子数、 K は電子および核のスピンを除いた全角運動量量子数、 S は電子のスピン角運動量量子数、 Λ は電子の軌道角運動量の分子軸成分を表わす量子数である。

一つの電子が高く励起された分子高励起状態 (Rydberg 状態) の場合、高い軌道に励起された電子の運動の周期は基底状態のそれより著しく遅くなり^[注 5]、Born-Oppenheimer 近似がよい近似ではなくなってくる。さらに、このような分子高励起状態が存在するエネルギー領域では電子状態の密度が大きく、上述のような断熱ポテンシャルエネルギー曲線の近接が頻繁に起こる。このため、非断熱遷移の重要性は低い励起状態の場合に比

^[注 5] Rydberg 電子の運動周期は n^3 に比例する。

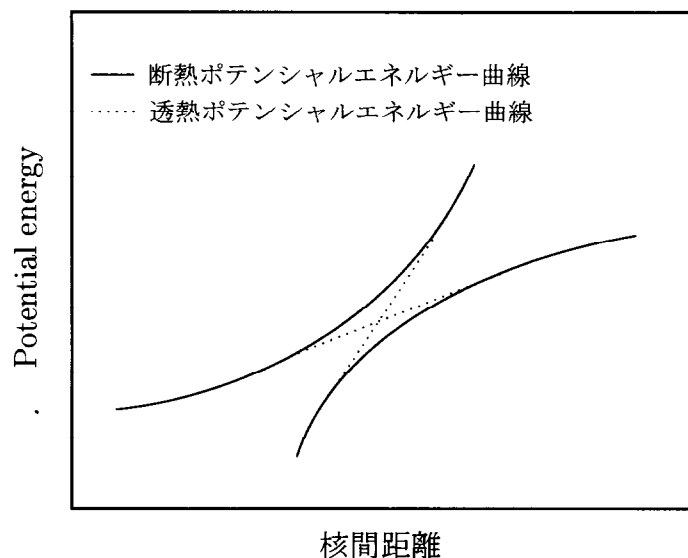


図 1.1: 断熱ポテンシャルエネルギー曲線 (実線)、透熱ポテンシャルエネルギー曲線 (点線) と擬交差の模式図

べて格段に大きい。この結果分子高励起状態は輻射遷移だけでなく、他の状態へ非断熱遷移し、その結果、中性解離またはイオン対生成などの過程によって崩壊しうる。むしろ他の状態への非断熱遷移の確率の方が輻射遷移の確率にくらべて大きい場合の方が多く、チャンネルが開いていれば分子高励起状態はもっぱら中性解離などにより崩壊するといつてよい。ただし上述のような選択則が存在するため、場合によっては解離するまでに何段階もの非断熱遷移を要することも頻繁に起こりうる。このようなとき複数の崩壊チャンネル間の競争の様子は非常に複雑になる。中性解離速度が分子発光過程と同等に遅く、そのため分子発光による崩壊の分岐比が大きい状態も存在する。また図 1.2 の例のように、一つの解離チャンネルに複数の解離経路が存在する場合は解離経路間の干渉が観測されることもあり、崩壊ダイナミクスはさらに複雑になる。

分子高励起状態のこのような崩壊ダイナミクスを記述するのは非常に難しい。さきに紹介した中村らの非断熱遷移理論 [Nak96] は比較的簡便に遷移確率を見積もることができる理論であるが、そもそも高い励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は正確に計算されていない上、イオン化ポテンシャル付近では無限個の非断熱遷移が存在し、単純な二準位問題に帰着できるかという議論も残る。またポテンシャルエネルギー曲線が交差（または擬交差）しないときでも、近接する状態からの摂動により、振動回転レベルが項値、振動定数、回転定数および振動量子数、回転量子数で表わされるエネルギーレベルからシフトすることは頻繁に起こる。このような場合、断熱状態間の非断熱遷移として崩壊ダイナミクスを記述するよりはむしろ、水素様原子とそれに対する摂動として Rydberg 電子と分子イオンコアとの相互作用を取り入れた多チャンネル量子欠損理論 (MQDT) がより適した理論として知られている [Nak90, Jun97]。

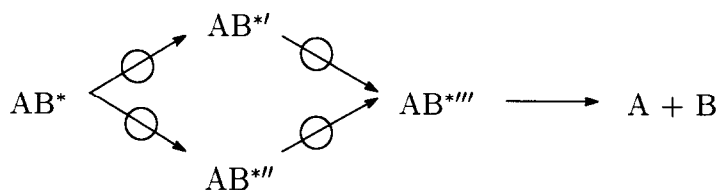


図 1.2: 一つの解離チャンネルが複数の解離経路をもつ例。丸印付の矢印が非断熱遷移を示す。

1.2.3 分子超励起状態

既に述べたように、分子高励起状態の中でも比較的能量が高く、分子の第一イオン化ポテンシャル (IP) 以上の内部エネルギーをもつ状態は分子超励起状態と呼ばれる。分子超励起状態は自動イオン化のチャンネルが開くゆえに他の分子高励起状態とは異なる性質を持つ。本節ではこのような観点から、あえて節を設け、分子超励起状態を他の分子高励起状態とわけて論ずることにする。

従来の研究により、分子超励起状態には次の 3 種が存在することが知られている [Hat94, Hat95, Hat99]。

(1) 振動回転励起した Rydberg 状態:

分子イオンの基底電子状態に収束する Rydberg 状態であっても、振動・回転励起により IP 以上の内部エネルギーをもつ状態。

(2) 多電子励起状態:

二個以上の電子が励起した状態。

(3) 内殻励起状態:

最外殻軌道より内側の電子 (内殻電子) が励起した状態。

これらの分類法の一つとして、その性質と崩壊機構の違いに着目し、上記の (2) と (3) をまとめて「**第一種超励起状態**」、(1) を「**第二種超励起状態**」と分類する方法もある [Nak90, Nak95]。前者は電子状態それ自身がイオン化連続状態の中に埋もれている。また、電子相関が大きく、独立粒子モデルでは記述できない場合が多い。一方後者は、Rydberg 軌道に励起された電子 (Rydberg 電子) の運動周期が長いため、Born-Oppenheimer 近似の破綻が大きく観測されるのが特徴である。なお、本研究で着目した水素分子では、第一種超励起状態としては二電子励起状態が存在する。本研究ではこれ以降、このような第一種/第二種という分類法に従うこととする。

図 1.3 に IP 以上のエネルギーを分子 AB が吸収した際の動的過程を示す。 AB^{**} は分子超励起状態を表し、図のように多様な崩壊チャンネルをもつ。自動イオン化は、余分なエネルギーを一つの電子に与え自発的にイオン化する過程である。第一種超励起状態

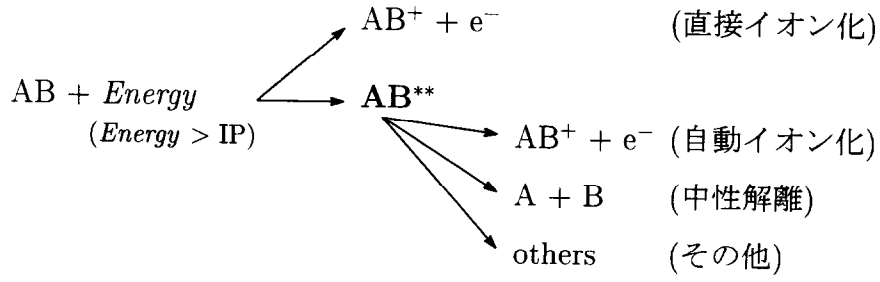


図 1.3: 超励起分子 AB を含む過程 [Hat93a]。図中の直接イオン化、自動イオン化はそれぞれ解離性直接イオン化、解離性自動イオン化も含む。

は電子的自由度だけを考えてもイオン化連続状態と結合しており、このために引き起こされる自動イオン化を電子的自動イオン化という。つまり核の運動と電子の運動との間でエネルギーのやり取りがなくても、電子間相互作用すなわち電子相関のみで自動イオン化がおこる。一方、第二種超励起状態は、Born-Oppenheimer 近似の破綻により振動・回転のエネルギーが電子に移行してイオン化がおこる。これらは振動自動イオン化あるいは回転自動イオン化と呼ばれ、それぞれ非断熱動径結合、非断熱回転結合により引き起こされる。振動、回転自動イオン化は電子的自動イオン化よりずっと起こりにくいと考えられており、例えば水素分子 H_2 の場合、寿命にして振動自動イオン化は $5 \times 10^{-12} \sim 10^{-13} \text{s}$ 、電子的自動イオン化は $\sim 5 \times 10^{-16} \text{s} ((2p\sigma_u)^2 Q_1^1 \Sigma_g^+(1))$ である [Nak90]。自動イオン化のメカニズムが異なるため、 H_2^+ イオンの振動状態分布は両過程で異なる。振動自動イオン化ではイオン化の前後での振動量子数の変化 Δv が増すにつれ、振動分布は指数関数的に減少する（振動イオン化の傾向則）。電子的自動イオン化の場合の振動分布は電子的結合の大きさの核間距離依存性が緩やかなので、ほぼ Franck-Condon 因子によって決まる [Nak90]。

自動イオン化の起こりやすさを特徴づける量として、しばしば自動イオン化の状態幅 Γ が用いられる。 Γ はエネルギーの次元をもち、不確定性原理により、自動イオン化の寿命 τ と

$$\Gamma(\text{cm}^{-1}) = 5.3 \times 10^{-12} / \tau(\text{s}) \quad (1.16)$$

の関係がある。また離散的スペクトルにおいては、この幅 Γ はピークの広がりとして観測される（Lorentz 型スペクトルの場合には $\text{FWHM} = \Gamma$ である）。上のような自動イオン化機構の違いを反映して、第一種と第二種超励起状態では Γ の記述は少し異なる。第二種超励起状態の場合には、 Γ は相互作用 V による "Golden Rule" の形で書かれる。

$$\Gamma = 2\pi |\langle \Psi_+ | V | \Psi_r \rangle|^2 \quad (1.17)$$

ここで Ψ_r は超励起状態の波動関数、 Ψ_+ は (分子イオン+イオン化電子) 系の波動関数である。相互作用 V としては、非断熱動径結合、非断熱回転結合があり、それぞれ振動自動イオン化、回転自動イオン化を引き起こす。式 (1.17) はつまり相互作用 V による第二種超励起状態からイオン状態への非断熱遷移確率を示している。これに対し第一種超励起状態の場合には、核の運動を止めてもつねに電子的連続状態と結合している。電子的ハミルトニアンは完全に対角化されず、 H^e による電子的波動関数と電子的連続状態との間の電子的結合が存在する。ただしその自動イオン化過程は核の運動と無関係であるとは厳密にはいえない。つまり核の運動を律するポテンシャルエネルギー (式 (1.11) の $E_s^e(R)$) が固有値として決まらないため、電子運動と核の運動が全く無関係であるとはいえないからである。このような場合、ポテンシャルエネルギー曲線は付録に示すように本質的には非局所的になる (式 (A.4) 参照)。非局所ポテンシャルは複雑で定性的理解が困難である上、その計算も大変難しい。そこでしばしば局所近似が適用される。局所近似によりポテンシャルエネルギー曲線は局所的な複素ポテンシャル $W(R)$ となる。

$$W(R) = E_d^e(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R) \quad (1.18)$$

$E_d^e(R)$ は電子的エネルギーに連続状態との相互作用によるエネルギーシフトを加えたものである (詳しくは付録参照)。

中性解離のメカニズムは、大きく分けて二通りある。解離性のポテンシャルエネルギー曲線をもつ状態に励起し中性解離する直接解離と、いったん束縛型のポテンシャルエネルギー曲線をもつ振動回転レベルに励起され、その後解離状態に非断熱遷移して中性解離する前期解離である。前期解離は非断熱遷移を繰り返していくのでその速度は直接解離よりも遅い。非断熱遷移を引き起こすもととなる相互作用は、既に述べた Born-Oppenheimer 近似の破綻に起因する非断熱動径結合および非断熱回転結合である。第二種超励起状態の直接解離および前期解離の様子は、第 1.2.2 節の後半で述べたものとさほど変らない。一方、第一種超励起状態の場合には上述のように電子的エネルギーが常に電子的連続状態と結合しているために、単に解離性ポテンシャルエネルギー曲線に従って解離していくというわけではない。解離をしながら同時に自動イオン化する。その様子を水素分子を例に図 1.4 に模式的に示した。図中太線が H_2^+ 基底電子状態のポテンシャルエネルギー曲線であり、それよりエネルギーの高い部分 (斜線で囲った領域) がイオン化連続状態領域を示している。水素分子二電子励起状態 (第一種超励起状態) の解離性ポテンシャルエネルギー曲線は核間距離 R_x において $H_2^+(X)$ のポテンシャルエネルギー曲線と交差し、核間距離 R がそれより大きくなるとイオン化連続状態から外れる。この R_x を *stabilization point* とよぶ。これより遠方では自動イオン化はおこらずに、分子は解離性ポテンシャルエネルギー曲線にそって解離していく。ただし *stabilization point* を過ぎると、そこには $H_2^+(X)$ に収束する Rydberg 状態が無限にあ

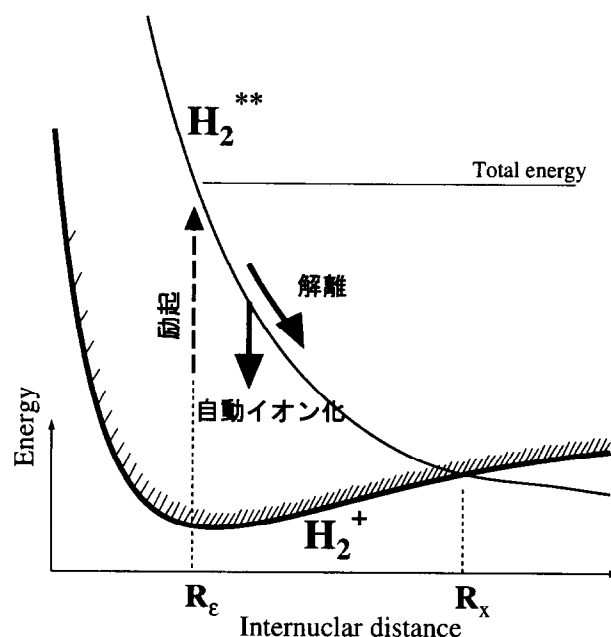


図 1.4: 自動イオン化と解離の競争の様子を示した模式図。 H_2 二電子励起状態を例にとった。太い実線は H_2^+ 基底電子状態、細い実線は H_2 二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線。太い実線より高いエネルギーの部分、斜線で囲った部分はイオン化連続状態を示す。核間距離 R_e で励起が起こり、自動イオン化と解離が競争しながら崩壊する様子を描いた。 R_x は *stabilization point* であり、これより遠方では自動イオン化は起きない。

り、それらとの非断熱遷移によりダイナミクスは一層複雑である。

その他の崩壊過程としては、分子発光を放出する輻射遷移、イオン対 ($A^+ + B^-$) 生成過程が考えられる。イオン対生成過程はイオン対に相関する状態との非断熱遷移によって起こり、基本的メカニズムは中性解離過程と同じであるが、イオン対に相関する状態の状態密度が低いなどの理由により一般にはイオン対生成過程によって崩壊する確率は低い [Hat94, Hat95, Hat99]。また分子発光はおおよそナノ秒程度の速度をもつ過程であるので、自動イオン化、中性解離よりずっと遅く、その確率はかなり低い。従って分子超励起状態は自動イオン化と解離が競争しながら崩壊するといつてよい [Hat94, Hat95, Hat99]。

分子超励起状態は、IP 以下の状態よりさらに状態密度が高く、またより多くの崩壊チャンネルが開いている。このため様々な過程の反応中間体となる。このような様子は図 1.5 によく表わされている [Nak84, Hat94, Hat99]。この図においては第二種超励起状

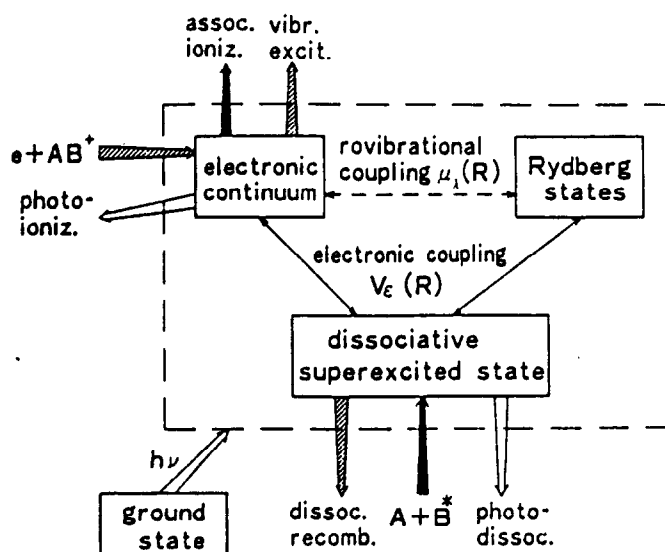


図 1.5: 解離性超励起状態の関与する動的諸過程の統一的概観図 [Nak84]。破線による四角の中が反応中間体を示す。ここでいう“dissociative superexcited state”とは第一種超励起状態のことであり、“Rydberg states”とは第二種超励起状態のことである。各過程を同種矢印で示してある。例えば、斜線の矢印は「 $e^- + AB^+$ 」衝突により「 AB^+ の振動励起 (“vibr. excit.”)」または「解離性再結合 (“dissoc. recomb.”)」過程が起こることを示している。

態は間接的にしか反応に関与しないように書かれているが、これは単にこの図が第一種超励起状態の関与する動的過程の例を示しているからにすぎない。例えば HeH^+ の解離性再結合過程は第一種超励起状態が一切関与せずに、第二種超励起状態のみを経由して反応が進行する [Gub95, Tan98]。

1.3 電子-分子衝突過程

前節にて論じた分子高励起状態ダイナミクスと同様に、電子衝突過程も本研究の主題である。本節ではまず電子衝突過程の特徴について述べ、その後あとに続く節への橋渡しとしてこれまでにに行われてきた電子衝突実験についてまとめたい。

電子と分子の衝突において、衝突前後で相対運動エネルギーが変化しない衝突過程を弾性衝突、変化する衝突過程を非弾性衝突という。非弾性衝突における相対運動エネルギーの変化は分子の内部エネルギー（電子的エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギー）の変化に相当する。電子-分子衝突過程では、弾性衝突、回転励起、振動励起、電子的励起、電子付着など、エネルギー的に許されるあらゆる過程が起こりうる点が光励起過程と大きく異なる点の一つである。このうち本論文では分子の電子的励起に議論を限ることにする。

電子衝突による励起状態生成過程では、標的分子の N 個の電子間の相互作用だけでなく、入射電子も含めた $(N+1)$ 電子間の相互作用が関与し、入射電子エネルギー、散乱角などの衝突条件により衝突過程の物理的描像は大きく変化する。例えば速い電子^[注 6]の衝突の場合は入射電子に比べて標的内電子は止まっているとみなせ、標的内電子は衝突のあいだ入射電子のパルス電場による摂動を感じると近似できる (Born 近似)。また入射電子の速度が標的内電子の速度と同等になると、入射電子は標的内電子と区別できなくなり、一時的に標的に捕捉されたり (負イオン共鳴状態)、標的内電子と電子交換を起こすなどの過程が起こり得るので、 $(N+1)$ 電子系の問題としてとらえる必要がある。このように入射電子の速さによって電子衝突過程は大きく異なる。また入射電子の持つ角運動量 $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ によっても物理的状況が大きく変化し、その広範な状況を包括的に説明することは現時点では出来ていない。ただし速い電子と分子との衝突に対しては摂動法の一つである Born 近似がよく成り立ち (Born-Bethe 近似)、比較的よくわかっている。そこで以下において簡単にふれる。ここで導入する有効一般化振動子強度分布は、第 3 章、第 4 章での実験結果の解析、解釈において必要となるからである。以下の議論では簡単のため原子に対する定式化を用いることにするが、分子に対する取り扱いも本質的に同じである。

1.3.1 速い電子と分子との衝突：一般化振動子強度 (分布) と有効一般化振動子強度 (分布)

速い電子が通過するとき標的内電子が感じるパルス電場は平面偏光の電磁場のそれと区別することができない [McD89]。従って速い電子の衝突による励起過程はしばしば光励起過程と比較される。このような議論では Bethe によって導入された次元のない量、一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength; GOS) $F_n(K)$

$$F_n(K) = \frac{E_n}{R_{yd}} \frac{|\epsilon_{n0}(\mathbf{K})|^2}{a_0^2 K^2} \quad (1.19)$$

$$\epsilon_{n0}(\mathbf{K}) = \langle u_n | \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) | u_0 \rangle_{\mathbf{r}_j} \quad (1.20)$$

を用いると便利である [Bet30]。 E_n は状態 u_0 から状態 u_n への励起エネルギー、 R_{yd} は Rydberg エネルギー (13.6eV)、 a_0 は Bohr 半径である。また、 $\mathbf{r}_j$ は標的原子にある j 番目の電子の、核を原点とした位置座標である。これまでと同様に $\langle \dots \rangle_{\mathbf{r}_j}$ は $\mathbf{r}_j$ についての積分であることを示す。 K は入射電子、散乱電子の波数ベクトル $\mathbf{k}_0$ 、 $\mathbf{k}_n$ の差として

[注 6] 入射電子が「速い」、「遅い」とは標的分子内電子の平均軌道速度に対する表現である [Ino71]。

次式で定義される運動量移行ベクトル

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_n \quad (1.21)$$

の大きさである。 $|\overline{\epsilon_{n0}(\mathbf{K})}|^2$ の上線は、始状態、終状態が縮退しているときには、 $|\epsilon_{n0}(\mathbf{K})|^2$ を始状態の分布を重みとして平均し、終状態についての和をとった量であることを示す。このため、 F_n は $\mathbf{K}$ の大きさ K のみに依存し、その向きには依らない。

この一般化振動子強度はBorn近似の下、 u_0 から u_n への励起の微分断面積 $\frac{d\sigma(0 \rightarrow \alpha)}{d\Omega_e}$ と次のように関係付けられる。

$$\frac{d\sigma(0 \rightarrow \alpha)}{d\Omega_e} = \frac{|\mathbf{k}_n|}{|\mathbf{k}_0|} \overline{|f(0 \rightarrow n; \hat{\mathbf{k}}_n)|^2} = \frac{|\mathbf{k}_n|}{|\mathbf{k}_0|} \frac{R_{yd}}{E_n} \left(\frac{\mu}{m_e} \right)^2 \frac{F_n(K)}{K^2} \quad (1.22)$$

ここで m_e は電子の質量、 μ は m_e と標的原子の換算質量である。 f は散乱振幅で、上線の意味はすでに述べたとおりである。 $\hat{\mathbf{k}}_n$ は $\mathbf{k}_n$ 方向の単位ベクトルであり、散乱電子の出ていく方向を表す。通常その方向は $\mathbf{k}_0$ の向きから測った polar angle (θ, ϕ) で表わす。 $d\Omega_e$ は $\mathbf{k}_n$ 方向の微小立体角である。先に述べた平均操作により微分断面積 $\frac{d\sigma(0 \rightarrow \alpha)}{d\Omega_e}$ は K のみの関数すなわち、 θ のみの関数となり ϕ にはよらない。

上の議論をイオン化連続状態領域に拡張する場合は、終状態(イオン+電子)の波動関数としてエネルギーで規格化された波動関数 $u_{E\xi\hat{\mathbf{r}}}$ を用いる。 E は E_n に対応し、(イオン化ポテンシャル+イオンの励起エネルギー+イオン化電子のエネルギー)であり、 $\hat{\mathbf{r}}$ はイオン化電子の方向を表す単位ベクトル、 ξ はイオンの状態をまとめて表した量子数である。この波動関数を用いると、式(1.19)、式(1.20)、式(1.22)はそれぞれ

$$\frac{dF_{E\xi,0}(K)}{dE} = \frac{E}{R_{yd}} \frac{1}{a_0^2 K^2} \int d\hat{\mathbf{r}} \overline{\left| \frac{d\epsilon_{E\xi,0}(\mathbf{K})}{dE} \right|^2} \quad (1.23)$$

$$\frac{d\epsilon_{E\xi,0}(\mathbf{K})}{dE} = \langle u_{E\xi\hat{\mathbf{r}}} | \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) | u_0 \rangle \quad (1.24)$$

$$\frac{d^2\sigma(0 \rightarrow E, \xi)}{dE d\Omega_e} = \frac{|\mathbf{k}_E|}{|\mathbf{k}_0|} \overline{|f(0 \rightarrow \epsilon; \hat{\mathbf{k}}_\epsilon)|^2} = \frac{|\mathbf{k}_E|}{|\mathbf{k}_0|} \frac{4R_{yd}}{E} \left(\frac{\mu}{m_e} \right)^2 \frac{1}{K^2} \frac{dF_{E\xi,0}(K)}{dE} \quad (1.25)$$

のようになる。この場合の $dF_{E\xi,0}/dE$ を一般化振動子強度分布とよび、エネルギーの逆数の次元を持つ。 $\mathbf{k}_E$ は $\mathbf{k}_n$ と同じく散乱電子の波数ベクトルである。

一般化振動子強度 $F_n(K)$ 、一般化振動子強度分布 $dF_{E\xi,0}(K)/dE$ の重要な性質として、運動量移行0の極限でそれぞれ光学的振動子強度 f_n 、光学的振動子強度分布 df/dE に近づくことがあげられる。

$$\begin{aligned} F_n(K) &\xrightarrow{K \rightarrow 0} f_n \\ \frac{dF_{E\xi,0}(K)}{dE} &\xrightarrow{K \rightarrow 0} \frac{df_{E\xi,0}}{dE} \end{aligned} \quad (1.26)$$

この関係から導かれる結論は、速い電子の前方散乱実験で光励起実験をシミュレートし得るということである [Bri81b, Bri85, Gal88]。

Born 近似が具体的にどの程度のエネルギーで成り立つかは $0 \rightarrow n$ あるいは $0 \rightarrow E$ に依存するが、上述のような”virtual photon”実験 [Bri81b, Bri85, Gal88] は 1keV 以上の電子線を用いて行われることが多い。本研究で対象とする電子衝突は、入射電子エネルギーが数十から数百 eV 程度の、いわゆる中間エネルギー衝突であり、Born 近似が十分成立するとはいえない。しかしこのような場合でも式 (1.22) を形式的に用いることにより逆に新しい物理量 $F_n(K, E_i)$ を定義することができる。また同様に、式 (1.25) から $dF_{E\bar{E},0}(K, E_i)/dE$ が定義される。この $F_n(K, E_i)$ および $dF_{E\bar{E},0}(K, E_i)/dE$ は、それぞれ有効一般化振動子強度、有効一般化振動子強度分布とよばれ、 K だけでなく入射電子エネルギー E_i にも依存する (もちろん Born 近似が成立すれば E_i には依存しない) [McD89]。Lassetre *et al.* [Las69] は、Born 近似が成立するしないに関わらず、入射電子による影響が摂動として扱える範囲においては、有効一般化振動子強度 (分布) は

$$\begin{aligned} F_n(K, E_i) &\xrightarrow{K \rightarrow 0} f_n \\ \frac{dF_{E\bar{E},0}(K, E_i)}{dE} &\xrightarrow{K \rightarrow 0} \frac{df_{E\bar{E},0}}{dE} \end{aligned} \quad (1.27)$$

の性質を持つことを示した (”Limit Theorem”)。この性質を利用することで、後述の電子エネルギー損失スペクトル ($\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega_e}$ vs E) から得た有効一般化振動子強度分布は光吸収スペクトル、すなわち $\frac{df}{dE}$ と比較することができ、同じく後述のコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルは Lyman- α 発光励起スペクトルと比較することが可能である。

1.3.2 電子衝突に関してこれまでに行われた実験

前節までで、ある程度速い電子の衝突では運動量移行 $K \rightarrow 0$ の極限において光励起実験をシミュレートすることができることを述べてきた。つまり十分速い電子の前方散乱においては、基底状態との間で双極子遷移が許される状態、すなわち光学的許容状態がもっぱら生成する。一方それほど速くない電子と分子との衝突においては、Born 近似が成り立たなくなってくる上、衝突における運動量移行 K は一般に大きい。その結果、光励起では生成しない対称性をもった状態、つまり光学的禁制状態が相対的に生成しやすくなる。また、電子-分子衝突では入射電子エネルギー以下^[注 7]のすべての励起状態が生成可能である。この点においても共鳴エネルギーが存在する光吸収過程とは対照

[注 7] 通常、標的分子は入射電子に比べてほとんど静止しているとしてもよいため、(相対速度) $\simeq$ (入射電子の速度) である。また、標的分子は電子よりずっと重い^[注 8]ため、(換算質量) $\simeq$ (電子の質量) である。結果として (相対運動エネルギー) $\simeq$ (入射電子エネルギー) となる。

的である。従って電子と分子との衝突においては、同じエネルギーの光子を分子に吸収させた場合よりはるかに多くの種類の励起状態が生成する。

このような性質を持つ電子-分子衝突過程、とりわけ分子高励起状態が関与する電子衝突過程については、これまでに大きく分けて二つの立場の実験的研究が行われてきた。一つは電子衝突による分子の励起過程を観測する方法であり、もう一つは電子衝突過程で生成した最終生成物を観測する方法である。前者は電子エネルギー損失分光法による研究であり、後者の代表としては励起関数測定法、Doppler 分光法などがある。以下でこれらの実験的研究の特徴と欠点について簡単にまとめたい。ただしここでは一般的な特徴を述べるにとどめ、それぞれの研究方法で具体的にどのような知見が得られてきたかについては第3章、第4章で詳しく述べることにする。

電子-分子衝突過程における物理量を定義する目的で、図 1.6 に電子衝突過程の模式図を示した。エネルギー E_i の入射電子が標的と衝突し、エネルギー E_e を標的に与え、微小立体角 $d\Omega_e = \sin\theta_e d\theta_e d\phi_e$ へ散乱されるとき、 E_e を「損失エネルギー」とよび θ_e を「散乱角」と呼ぶ。

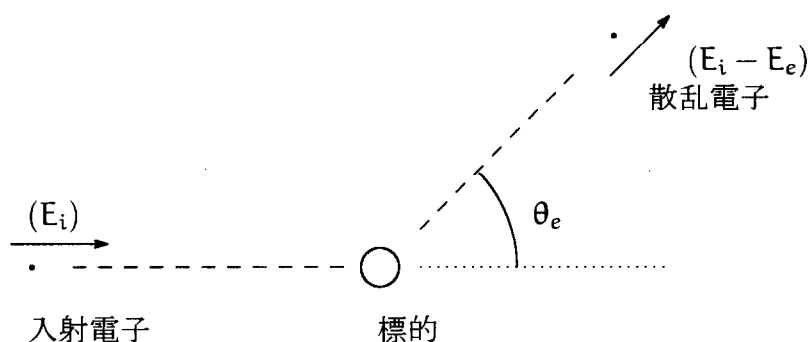


図 1.6: 電子衝突過程の模式図。

散乱電子をエネルギーおよび散乱角を分析したうえで検出する実験方法を電子エネルギー損失分光法とよび、 E_e を変化させることにより得た散乱電子の運動エネルギースペクトルは「電子エネルギー損失スペクトル（"Electron Energy Loss Spectrum" = EELS）と呼ばれる。電子エネルギー損失スペクトルは励起過程を観測するという意味で光励起実験における光吸収スペクトルに対応する。特に高いエネルギーの入射電子線を用い、前方（小さい散乱角）で散乱電子を観測する場合、式 (1.26) の関係から光吸収スペクトルをシミュレートできる（第 1.3 節参照）。シンクロトロン放射光のような高エネルギーでの連続光源がなかった時代から現在に至るまで、光学的振動子強度分布を測定する手段として用いられてきた（例えば [Cha91]）。一方、低入射電子エネルギー、大

散乱角の衝突においては光学的禁制状態への励起が相対的に起こりやすくなる。この性質を利用することにより、電子エネルギー損失分光法では光学的許容状態と光学的禁制状態両方の分光学的情報を得ることができる。エネルギー分解能の点では光吸収実験より劣るが、光学的許容、禁制両状態の励起エネルギーを知ることができる点で、分光法として有力な実験方法であるといえる。また、その縦軸は非弾性衝突の二重微分断面積、 $\frac{d^2\sigma}{dE_e d\Omega_e}$ の相対値であるため、その入射電子エネルギー依存性、散乱角依存性、およびそれらを絶対値として求めることにより、電子衝突による分子の励起過程を研究することができる。この手法の欠点は生成した励起状態がどういう過程により崩壊するかについてはほとんど知ることができないという点にある。また、分子超励起状態が存在するエネルギー領域では直接イオン化が可能であるため、スペクトルには直接イオン化の寄与が含まれてしまう。特に本研究で着目する H_2 二電子励起状態が存在する高損失エネルギー領域では、スペクトルから得られる上記のような有力な情報は直接イオン化によるスペクトルの中に埋もれてしまう (87 ページの図 4.1 参照)。

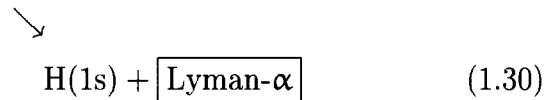
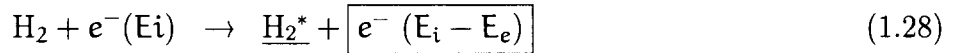
一方、分子高励起状態のダイナミクスに関する知見を得るには、高励起状態の崩壊によって生成する最終生成物を観測する方法が直接的である。話を本研究で対象とする解離過程に限ることとする。この場合の最終生成物は解離フラグメントであるが、解離フラグメントが電子的励起状態にあり、かつ光を放出して崩壊しうる場合、それらの放出する発光を観測することによって解離フラグメントを検出することができる。このような観点から行われた研究の一つは入射電子エネルギー E_i の関数として発光断面積 Q を測定する、つまり発光励起関数を測定する研究方法である。このような研究は多くの研究者により精力的に行われてきた [Hee75, Hat94, Aje91]。励起関数測定では、プロットの仕方を変え、 $\frac{QE_i}{4\pi a_0^2}$ vs $\ln E_i$ のようないわゆる”Fano plot”を行うことにより、中間体である励起状態の遷移行列要素二乗値が得られることが知られている [Ino71, Hee75, Hat94]。さらに励起関数の形、つまり発光断面積のエネルギー依存性から、場合によっては、光学的許容状態を経由した解離であるか、または三重項状態を経由した解離であるかを区別することも可能である。一方、分子高励起状態の崩壊ダイナミクスをより深く理解する目的で、解離フラグメントからの発光の異常 Doppler profile の解析から解離フラグメントの運動エネルギー分布を求める研究が行われている (この種の研究に対する Review は [Hat83])。解離フラグメントが準安定状態である場合にも、粒子線検出器と飛行時間 (TOF) 法を用いることにより同様に解離フラグメントの運動エネルギー分布が測定されている [Lev67, Cla69, Cza71, Mis72, Rya79]。異なる分子高励起状態を経由した場合には異なる運動エネルギー分布を与えることを利用し、運動エネルギー分布に変化をもたらすしきい値から、分子高励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を大まかに知ることができる [Mis72, Hat83]。しかし既に述べたように、

電子衝突過程では入射電子エネルギー以下のすべての励起状態が生成可能であり、観測している解離過程にも多くの分子高励起状態が中間励起状態として関与している。従って、上述の励起関数、解離フラグメントの運動エネルギー分布のいずれにも、多くの分子高励起状態の寄与が重なって現れてしまい、詳細なダイナミックスの議論は難しい。

1.4 コインシデンス電子エネルギー損失分光法および本研究の目的

上で述べたように、電子衝突による分子高励起状態の生成・崩壊過程について、これまでの実験手法では得られる知見が限られてしまう。電子衝突過程において分子高励起状態がどのような役割を果たすかについての詳細な知見を得るためには、分子高励起状態のエネルギーを特定したうえで最終生成物を検出する、逆に言えば崩壊過程と同期した生成過程を観測する必要がある。

電子- H_2 衝突を例に取り本研究の目的について説明したい。電子と H_2 との衝突により様々な過程が起こりうる。本研究では、その中で次のような一連の解離過程に注目する。



一定のエネルギー E_i をもった入射電子は H_2 との衝突によりエネルギーを E_e だけ失い、微小立体角 $d\Omega_e$ に散乱される。一方電子からエネルギーをもらって生成した H_2 分子高励起状態 (H_2^*) は、(1.29) の解離過程を経て Lyman- α 光子を放出する。この過程において、散乱電子と Lyman- α 光子とを同時計数することにより、入射電子エネルギー E_i の全電子衝突過程の中から、(1.28)~(1.30) の一連の過程のみを取り出すことが可能である。本研究ではこのような電子-光子同時計数測定を目的とする。ただし、ただ単に電子-光子同時計数測定をするだけでなく、同時計数率を定量的に解釈し、上の一連の解離過程の、電子の損失エネルギー E_e 、電子の散乱方向 Ω_e および光子の放出方向 Ω_{ph} についての三重微分断面積相対値を求める。さらに三重微分断面積相対値を損失エネルギーに対してプロットし、上記の解離過程 ($H(2p)$ 生成過程) と同期した電子エネルギー損失スペクトル、すなわち「コインシデンス電子エネルギー損失スペクトル」

を測定することを目的とする。

上のような電子-光子同時計数実験は Böse and Linder [Bös79, Bös81] により 1970 年代おわりから 1980 年代はじめにかけて試験的に H_2 に対して行われた。しかし彼らの研究はあくまでも同時計数が観測されるか否かについて予備的に調べる段階にとどまり、実験上の困難さから本研究のような断面積測定まで到達することはできなかった。その結果、研究はその後発展しなかった。本研究では第 2 章に述べるように同時計数実験に伴う多くの技術的課題を克服した。さらに得られる同時計数率の定量的解析法を確立し、断面積測定に成功した。この結果新しい実験手法として、上述のような特定の解離過程と同期した電子エネルギー損失分光法、すなわち「コインシデンス電子エネルギー損失分光法」を確立することができた。本研究ではさらに、確立した実験手法を用い、電子- H_2 衝突における H_2 分子高励起状態ダイナミクスを明らかにすることを目的として、 H_2 の第一イオン化ポテンシャル付近に存在する一電子励起状態領域、および H_2 二電子励起状態領域においてコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル測定を行った。この分光法では、 $\text{H}(2p)$ 生成過程のみを取り出すため、他の過程に邪魔されることなく特徴的なスペクトル構造を明瞭に観測できる。本研究ではスペクトルの横軸だけでなく、三重微分断面積相対値を表わすその縦軸にも着目し、寄与する分子高励起状態の振る舞いを他の方法によるよりもはるかに詳細にかつ定量的に研究した。

本研究において、対象として H_2 分子を選んだ理由は、 H_2 が最も簡単な分子であるがゆえに理論との厳密な比較が可能であることと、それとともに最も軽い分子であるために Born-Oppenheimer 近似の破綻が最も大きく、分子高励起状態の特徴が現れやすいことである。また H_2 分子では、第一種超励起状態である二電子励起状態が一電子励起状態とよく分離しており、その研究のための格好の場を提供している。さらに H_2 二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線のほとんどは、後述のように反発型であり、それゆえ H_2 は、自動イオン化と中性解離の競争という超励起状態ダイナミクスの中心課題を研究するための最適な系の一つであることも指摘したい。また、生成する高励起状態の対称性という観点において、電子衝突と相補的關係にあるシンクロトロン放射光を用いることにより、 H_2 の Lyman- α 発光励起スペクトルを本研究室においてすでに測定している [Ara86]。放射光実験の結果と本研究で得られる結果とを相互に比較することでより詳細な知見が得られるものと期待される。

H_2 に対しては理論研究が比較的進んでおり、それほど高い励起状態でなければポテンシャルエネルギー曲線も計算されている。そこで本章の最後として、これまでに知られているポテンシャルエネルギー曲線を図 1.7-1.9 にまとめた。図 1.7 は H_2 ポテンシャルエネルギー曲線の概略 [Aje91]^[注 8]、図 1.8 は一電子励起状態領域 [Sha71]、図 1.9 は

[注 8] データは [Sha71, Gub83] によるもの。

二電子励起状態領域 [Kou97] ^[注 9] を拡大したものである。図 1.8 の Sharp によるポテンシャルエネルギー曲線 [Sha71] は最新のものとは異なるところもあるが、後述のように第 3 章においては関係する状態のポテンシャルエネルギー曲線としては最新のものを用いた (81 頁の図 3.6)。H₂ 二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は現在でもなお国内外で様々な方法による計算が活発に行われている。図 1.9 の Guberman によるもの [Gub83] もやはり最新のものとは若干異なるが大きな違いはない。

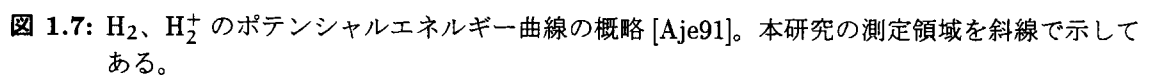
以降の各章の構成は次のようになっている。

第 2 章においては実験手法の開発・確立に関して説明する。実験装置について解説するとともに、コインシデンス測定の数値原理および実験条件の最適化とコインシデンス計数率の規格化法などについて詳述する。実験条件の最適化とコインシデンス計数率の規格化法の確立は装置開発とともに実験手法の確立にあたって最も重要な点である。

第 3 章、第 4 章においては、開発したコインシデンス電子エネルギー損失分光法を H₂ 分子に適用した結果を示す。H₂ の第一イオン化ポテンシャル付近の一電子励起状態に対する測定結果、H₂ 二電子励起状態に対する測定結果を、それぞれ第 3 章、第 4 章に分けてまとめた。第 3、4 章それぞれにおいて、まずこれまでに行われている研究を紹介し、コインシデンス電子エネルギー損失分光法を用いる意義について述べる。その後コインシデンス電子エネルギー損失スペクトル測定結果を示し、スペクトルの解析を通して分子高励起状態ダイナミックスについて考察する。

以上を第 5 章において総括する。

^[注 9] データは [Gub83] によるもの。



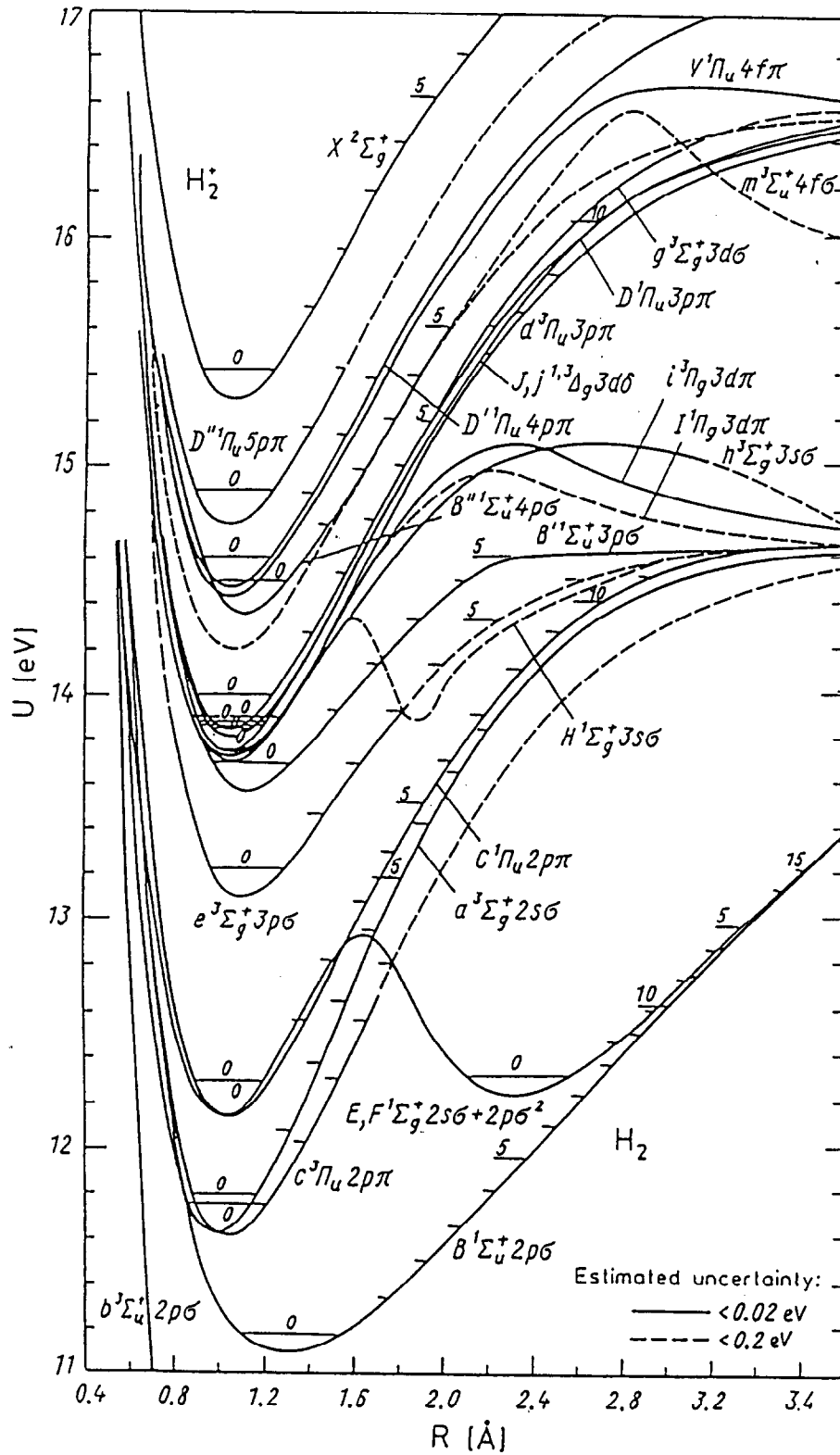


図 1.8: H_2 一電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線 [Sha71]。 H_2^+ 基底電子状態 ($X^2\Sigma_g^+$) のポテンシャルエネルギー曲線も同時に示した (ポテンシャルエネルギー約 15.3eV 以上にある実曲線)。ポテンシャルエネルギーの 0 点は H_2 基底電子状態の 0 振動回転レベルにとってある。

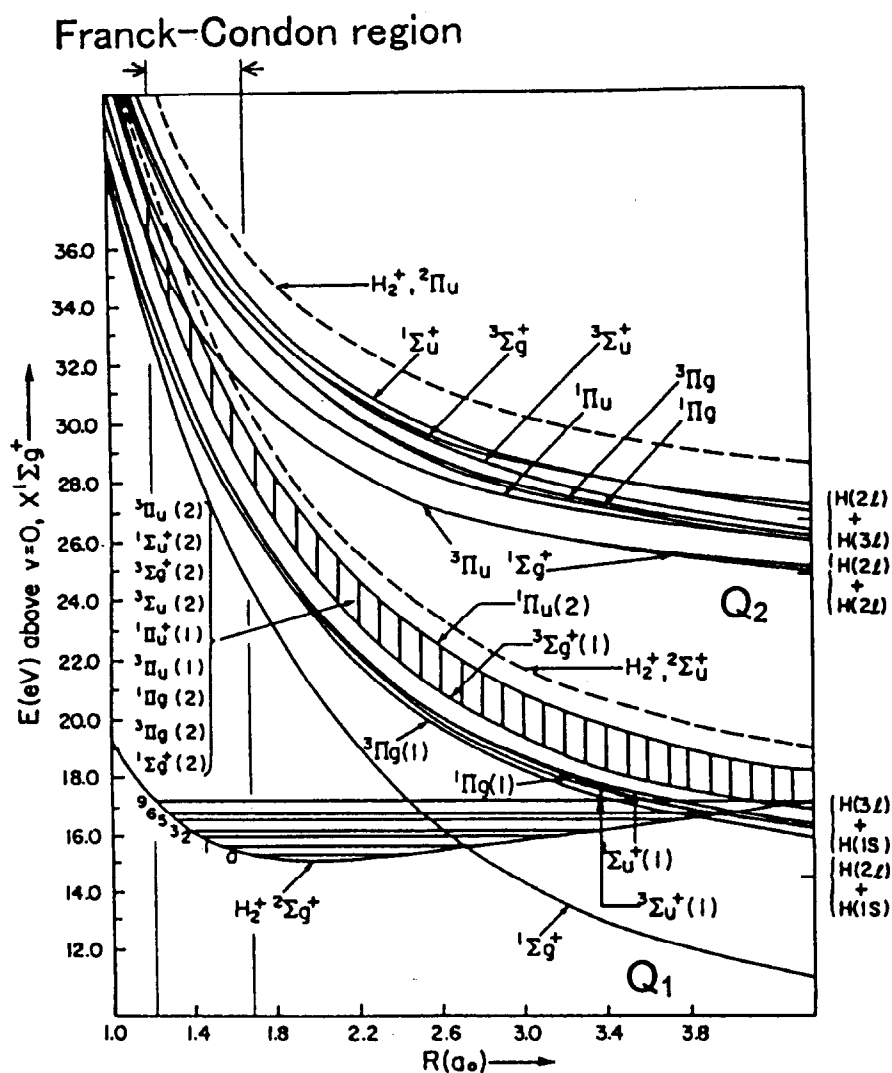


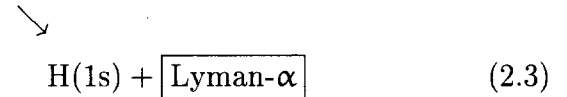
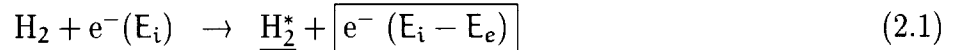
図 1.9: H_2 二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線 [Kou97]。 H_2^+ の基底電子状態 ($^2\Sigma_g^+$)、第一 ($^2\Sigma_u^+$) および第二 ($^2\Pi_u$) 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線も同時に示した (破線)。それぞれ $H_2^+(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ 、 $H_2^+(2p\pi_u)^2\Pi_u$ をイオンコアとする二電子励起状態の Q_1 シリーズ、 Q_2 シリーズそれぞれのなかで、同じ対称性ををもつ状態は低いエネルギーの方から (1)、(2) と名前をつけることで区別されている。 Q_1 シリーズのうち、 $^3\Sigma_g^+(1)$ から $^1\Pi_u(2)$ までの、エネルギーが近接しているものは縦棒によりまとめて表示してある。その内訳は、 H_2 の平衡核間距離 $1.4a_0$ [Sha71] におけるエネルギーの準に図の左側に示されている。

第2章 実験

前章で述べた目的を達成するために、コインシデンス電子エネルギー損失分光法という新しい方法を確立した。その主な点は、装置開発とコインシデンス計数率規格化法の考案の2点である。本章では、まずコインシデンス電子エネルギー損失分光法の測定原理について述べた後、実験装置、実験条件の最適化、同時計数率の規格化法の順で説明していく。

2.1 コインシデンス電子エネルギー損失分光法

本研究では、



の一連の過程だけを取り出して観測する。そのために通常の電子エネルギー損失分光法と同様に、角度、エネルギー分析された散乱電子を検出することにより (2.1) の過程を観測する。さらに (2.1) の中から後続する (2.2) の過程を取り出すため、プローブとして (2.3) で生成する Lyman- α 光子を検出する。そして散乱電子と Lyman- α 光子とを同時計数し、H(2p)(または Lyman- α 光子) 生成過程と同期した電子エネルギー損失スペクトル、すなわちコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルを得る。図 2.1 に同時計数系のブロック図を示す。散乱方向とエネルギーとを分析された散乱電子は、電子増倍管 (EM) により検出される。EM 出力信号は前置増幅器 (AMP) によって増幅を受け、定比率波高弁別器 (CFD) により時間ピックアップ波形整形を受けた後、時間-波高変換器 (TAC) の Start 入力となる。生成した Lyman- α 光子 (Ly- α) はマイクロチャンネルプレート (MCP) によって検出され、その信号は AMP によって増幅、CFD によって時間ピックアップ波形整形され、適当な遅延時間の後 TAC の Stop 入力となる。Start、

Stop 信号の時間差に比例したパルス波高を持つ TAC 出力はアナログ-デジタル変換器 (ADC) によってデジタル化される。ADC の出力によってマルチチャンネルアナライザ (MCA) のメモリアドレスが指定され、その内容に 1 が加算される。MCA メモリの内容はパーソナルコンピュータに送られ、ディスプレイに表示される。十分な時間が経過すると、横軸にメモリーのチャンネル数を、縦軸にその内容をとったヒストグラムは、時間の関数としての Lyman- α 発光強度、いわゆるタイムスペクトルになる。この場合時間の原点は、散乱電子のエネルギーによって決まるある特定のエネルギーをもった高励起状態が生成した時間である。

このようにして測定されるタイムスペクトルは、時間相関のない「偶然の同時計数」によるバックグラウンドの上に時間相関のある「真の同時計数」によるピークがのっている形となる。散乱電子のエネルギーを変えてこのようなタイムスペクトルを何枚も測定し、「真の同時計数」を実験条件に対して規格化した後、それを散乱電子のエネルギーの関数としてプロットすると、第 1.4 節で述べたように目的とするコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルが得られる。規格化の手順は第 2.4 節で詳しく述べることであり、以下において実験装置を詳しく説明したい。

2.2 実験装置

装置は電子エネルギー損失分光装置に、ガスセル、真空紫外光検出器を組み込み、さらに計数系として同時計数システムを組み合わせることにより構築した。装置の心臓部である電子エネルギー損失分光装置は、衝突チェンバー、電子スペクトロメータ（電子モノクロメータと電子エネルギー分析器）、およびその制御系、真空排気系（差動排気系を含む）、気体試料導入系、パルス計数系から構成されている。これは市販の固体表面用電子エネルギー損失分光装置（英国 VSW 社製）を気相実験に使用するため、差動排気系、気体試料導入系を付け加え、排気効率の強化と磁場遮蔽とが両立するように最適化して設計したものである。装置全体の概略図を図 2.2 に、実験の幾何学的配置を図 2.3 に示す。開発にあたって各部に共通して気を使ったところは次の点である。

真空チェンバー内が良好な真空中に保たれていること

同時計数測定は長い蓄積時間を要するが、長時間にわたる装置の安定性は真空の質によるところが大きい。ここで装置の安定性とは、電子モノクロメータからの電子ビーム量、ビーム形状、電子エネルギー分析器の感度、および装置全体のエネルギー分解能などをさす。対策として、摂氏 130 度、12 時間のベーキングを 2～3 週間おきに行なった。ベーキングを可能にするため、各部品も当然耐熱性のあるものを選んだ。130 度という温度はチャンバー内部の配線に使用した同軸ケー

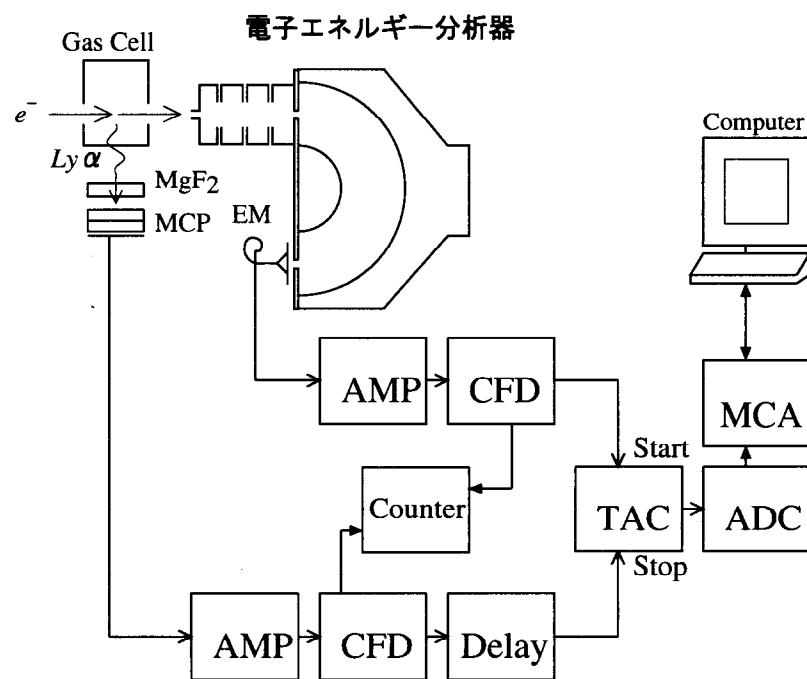


図 2.1: 電子-光子同時計数系のブロック図。AMP:前置増幅器、CFD:定比率波高弁別器、Delay:可変遅延、Counter:カウンタ、TAC:時間-波高変換器、ADC:アナログ-デジタル変換器、MCA:マルチチャンネルアナライザ、Computer:パーソナルコンピュータ、EM:電子増倍管、MCP:マイクロチャンネルプレート。e⁻、Lyα はそれぞれ電子、Lyman-α 光子を示す。

ブルの被覆材テフロン[®]の耐熱温度で決まっている。また各部品は使用前にすべて超音波洗浄を施した。

電場、磁場の遮蔽

低エネルギー電子線を用いるため、不必要な電場、磁場を極力抑えた。真空チャンバー内の各部品にはSUS310、アルミニウム、無酸素銅、モリブデンなどの非磁性材料を使用し、加工後の部品もビス一本にいたるまで残留磁場を測定して、すべての部品の表面における残留磁場が数 mGauss 以下であることを確認した。組み上げ作業などを行なう工具も非磁性材料でできているものを用いた。その他、2重の μ -Metal シールドにより地球磁場を遮蔽し、図 2.2 の「静電シールド」(銅製の缶) により電場のもれ、迷走電子が抑えられている。また電子の反射を抑えるため、スリット、アパーチャーにはモリブデンを使用し、静電シールド、電極表面など、電子があたる可能性のある箇所にはカーボン粉末を塗布した。

2.2.1 真空排気系

排気系、気体試料導入系

真空排気系を図 2.4 に示す。電子スペクトロメータの性能を最大限に発揮するため、衝突チャンバー内は良好な真空に保たれている必要がある。衝突チャンバーは 2 台のターボ分子ポンプ (TMP; 510ℓ/s と 170ℓ/s) により排気しており、 10^{-10} torr 程度まで到達することができる。TMP の補助排気にはロータリーポンプ (RP) を使用し、TMP 低真空側は、およそ 2×10^{-2} torr まで真空引きされている。二台の TMP のうち片方 (170ℓ/s) は電子モノクロメータの差動排気用であり、ガスのフィラメントへの影響を軽減している。これにより、実験時の電子モノクロメータ内の圧力 (IG2 により測定) はチャンバー内圧力 (IG1 により測定) の約 30% になっている。

試料気体 (本研究では水素=高千穂商事から購入した純度 99.9999% リサーチグレード) は、ポンベにつけた減圧器により約 1 気圧に減圧され、バリアルブルリークバルブ (VACUUM GENERATORS 製 MD5) でリーク速度を調節する。その後、ガスリザーバ (GR)、内径 1/2" パイプを通し、ガスセルに導かれる。気体試料導入時には IG1 にて測定した圧力は約 10^{-5} torr である。

本研究では定量的信頼性を高めるため、分子線ではなくガスセルを用いた。ビーム交差法ではビーム形状、つまり空間密度分布を見積もることが困難だからである [Bri81a, Tak83b]。ガスセルの概略図を図 2.5 に示す。図 2.5(a) は垂直方向の断面図、図 2.5(b) は電子ビームを含む面で切った断面図である。ガスセルには入射電子ビームを導入する

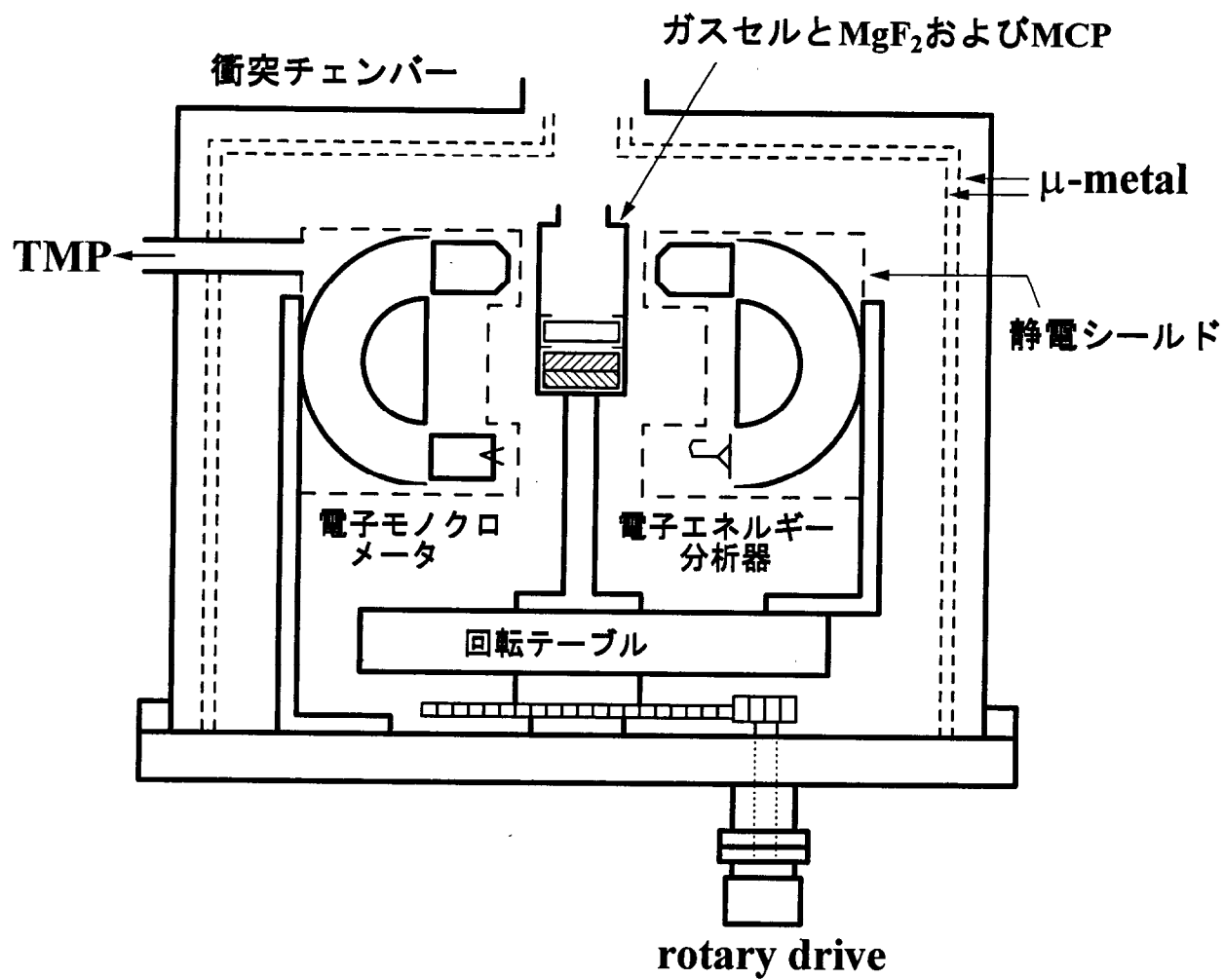


図 2.2: 実験装置の概略図。TMP は作動排気用のターボ分子ポンプである。

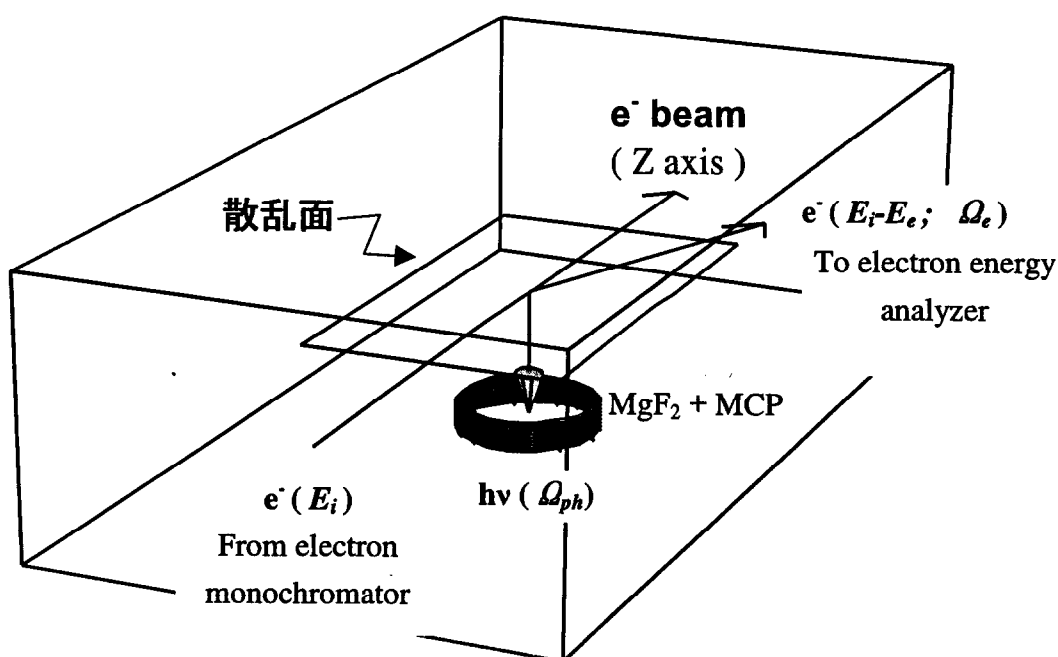


図 2.3: 衝突系・観測系の幾何学的配置。真空紫外光検出器 ($\text{MgF}_2 + \text{MCP}$) は散乱面に垂直な方向に設置されている。

スリット (高さ 2mm、角度 $-25 \sim +15^\circ$ の領域にわたる) と散乱電子を通すアパーチャー (2ϕ)、および気体試料導入口がついている。その他、入射電子電流値測定用の Faraday Plate^[注 1]、真空紫外光検出器としてのマイクロチャンネルプレート (MCP) および光学窓が設置されている (真空紫外光検出器については第 2.2.3 節参照)。電子ビーム中心から光学窓までの距離 8mm は、光子検出効率を極力高めようと試行錯誤した結果である。スリットおよびアパーチャー径は、ガスセル内外の圧力差が十分になるようコンダクタンスを計算し決めた。

セル内圧力は直接モニターすることはできない。本研究ではバリアブルリークバルブ直後に設置したガスリザーバ (図 2.4 参照) の圧力を測定し、間接的にセル内圧力を知る方法を採用している。以下でガスセル内圧力とガスリザーバ圧力の関係を求めてみる。

上記の真空計算を行うために、図 2.6 のモデルを用いた。差動排気用ポンプによる排気速度はここでは無視できるほど小さい。平衡状態にある時、図 2.6 の各部に入ってく

[注 1] 散乱角度 -18° より大きく負側に角度を振ると入射電子ビームが Faraday Plate を直撃する構造になっている。ただカップ型の構造ではないので表面で反射される電子、たたき出される二次電子を捕収できないため、図 2.5 のピコアンメータで測定された電流が入射電子電流値というわけではない。

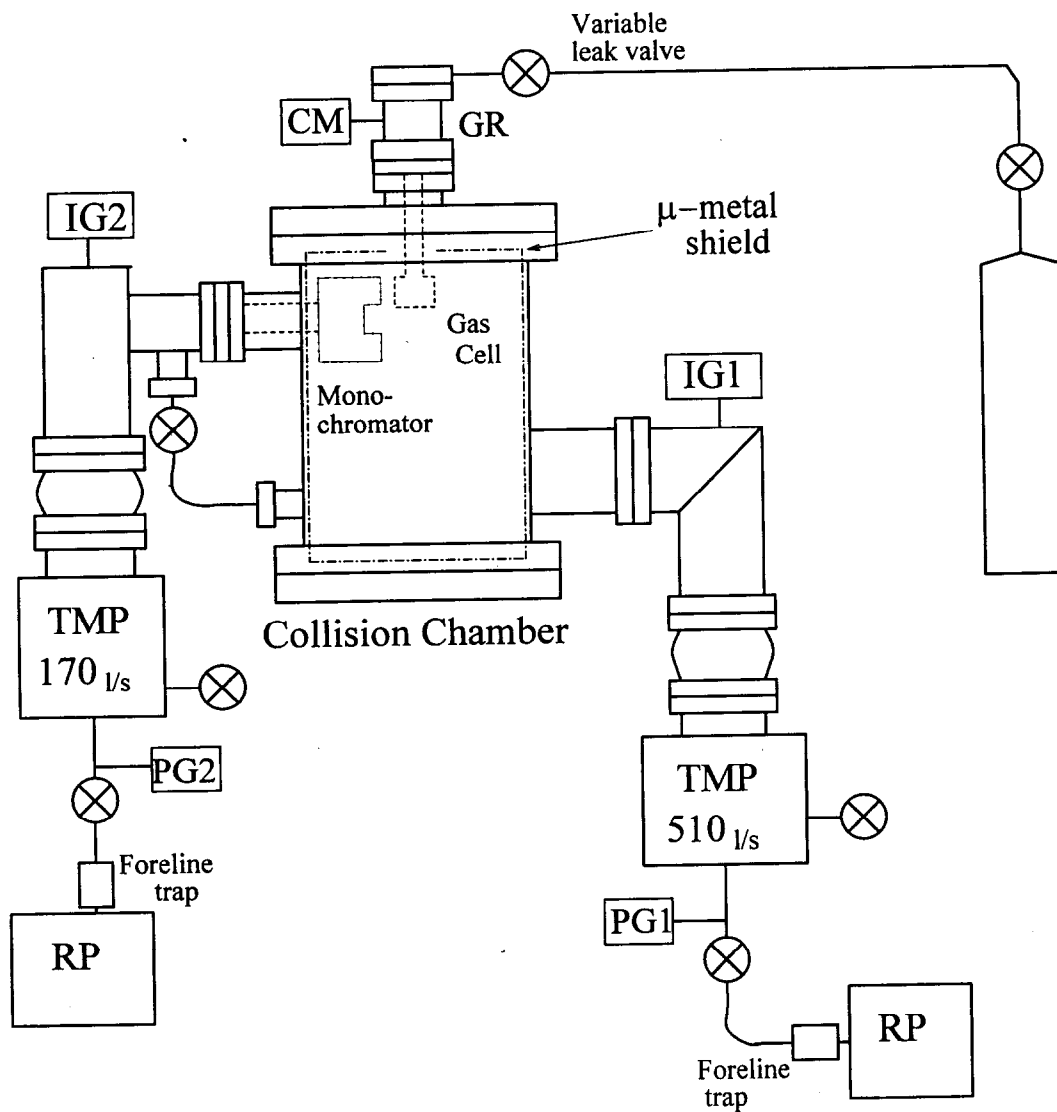
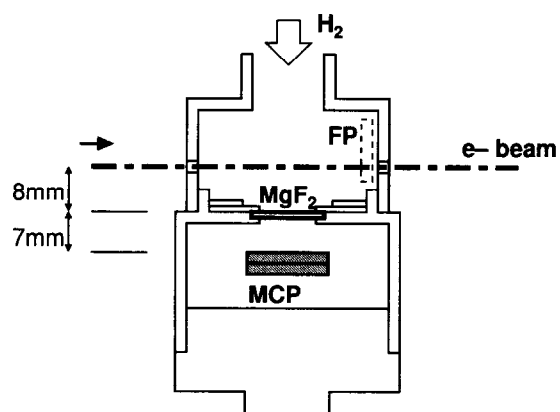


図 2.4: 真空排気系の概略図。TMP: ターボ分子ポンプ、RP: ロータリーポンプ、PG1/2: ピラニ真空計、IG1/2: 電離真空計、CM: キャパシタンスマノメータ、GR: ガスリザーバ。

(a)



(b)

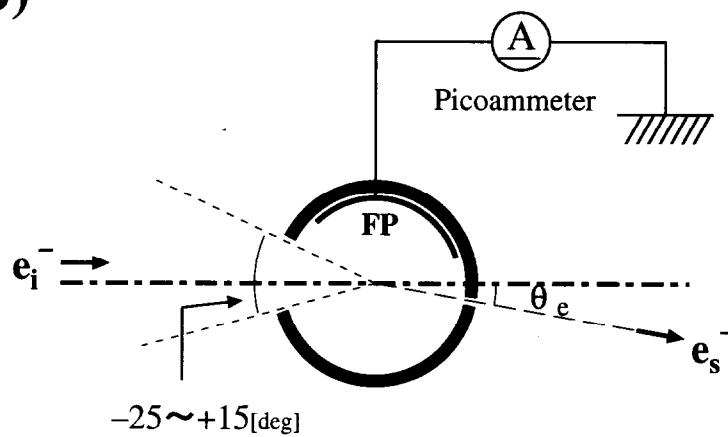


図 2.5: ガスセル模式図。垂直方向に切った断面図 (a)、および電子ビームを含む水平面で切った断面図 (b)。 e_i^- 、 e_s^- はそれぞれ入射電子と散乱電子を表す。FP はファラデープレート、Picoammeter は電流計を表す。

る流量と出て行く流量が等しいことから、

$$\begin{aligned} C_A(P_{GR} - P_{IN}) &= C_B(P_{IN} - P_{OUT}) \\ C_B(P_{IN} - P_{OUT}) &= C_C(P_{OUT} - P_{IG}) \\ C_C(P_{OUT} - P_{IG}) &= S_{eff}P_{IG} \end{aligned} \quad (2.4)$$

の式が成り立つ。これから、

$$P_{IN} = \left(\frac{1}{C_B} + \frac{1}{C_C} + \frac{1}{S_{eff}} \right) S'_{eff} P_{GR} \quad (2.5)$$

$$P_{OUT} = \left(\frac{1}{C_C} + \frac{1}{S_{eff}} \right) S'_{eff} P_{GR} \quad (2.6)$$

$$P_{IG} = S'_{eff} P_{GR} \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{S'_{eff}} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_B} + \frac{1}{C_C} + \frac{1}{S_{eff}} \quad (2.8)$$

の関係が得られる。ガスリザーバからターボ分子ポンプ (図 2.6 の P_{GR} から TMP) に至るまで分子流条件が成り立つほど十分希薄である場合には、各コンダクタンスは圧力に依存しない。各アパーチャ、スリット、管径からコンダクタンスを計算すると、摂氏 20 度の H_2 分子に対しては、

$$P_{IN} = 0.154 \times P_{GR} \quad (2.9)$$

$$P_{OUT} = 4.29 \times 10^{-3} \times P_{GR} \quad (2.10)$$

$$P_{IG} = 3.04 \times 10^{-3} \times P_{GR} \quad (2.11)$$

を得る。アパーチャ径、スリット幅を変化させてこのような計算を行い、ガスセルを設計する際の参考にした。

図 2.7 は H_2 分子に対して P_{GR} と P_{IG} との関係を測定した結果である。 $P_{GR} \leq 0.02$ torr では P_{GR} と P_{IG} はほぼリニアな関係にあり、この領域ではガスリザーバからターボ分子ポンプに至るまでずっと分子流であることがわかる。また計算により求められた比例

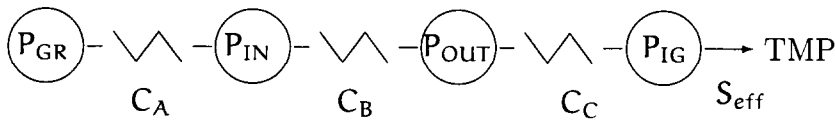


図 2.6: 真空計算のモデルを表す模式図。ジグザグの線により各部の間のコンダクタンスを示した。 P_{GR} 、 P_{IN} 、 P_{OUT} 、 P_{IG} はそれぞれガスリザーバ、ガスセル内、ガスセル外、イオン化ゲージ付近の圧力、 C_A 、 C_B 、 C_C はコンダクタンス、 S_{eff} はポンプの有効排気速度を示す。TMP はターボ分子ポンプの略。

係数 3.04×10^{-3} に対し、実測は 1.32×10^{-3} であり、上の計算がほぼ正しいことがわかる。後述のように、本研究では断面積相対値を得る際に分子数密度を相殺する方法をとっている(第2.4節参照)。従って圧力測定は、圧力が高すぎることから生じる多重散乱の影響がない圧力条件を決めるために必要であるだけである。多重散乱の評価については第2.3.2節で述べる。

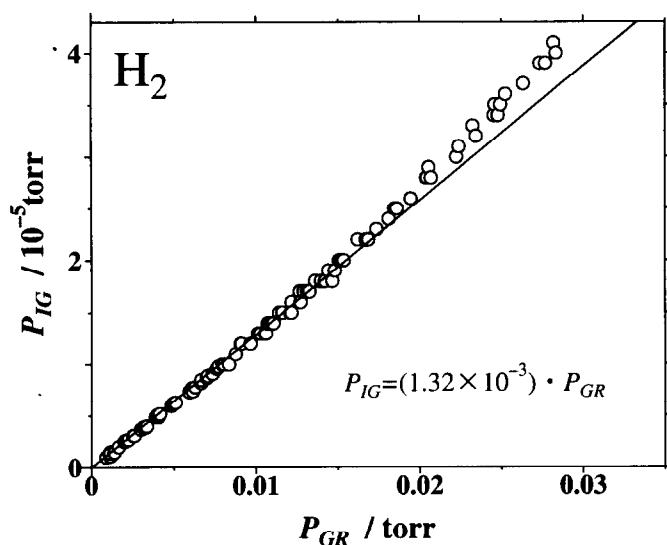


図 2.7: P_{GR} と P_{IG} との関係 (実測)。

2.2.2 電子スペクトロメータ

本研究で採用した VSW 社製電子モノクロメータ (図 2.8)、電子エネルギー分析器 (図 2.9) はともに平均半径 (R_0) が 50mm の 180 度同心半球型による静電偏向方式を採用している。内外半球間のギャップは 28mm、出入射スリット幅 (w) は 0.5mm である。電子のエネルギー分析には、静電場を用いるもの、静磁場を用いるもの、あるいはその両方を併用するものがいくつか考案されている [Suz70]。その中で 180 度同心半球型静電偏向方式は分散が大きく、かつ収束性も他よりもよく、さらに収差も小さいことから低エネルギー電子線を用いる実験では最もよく用いられる [Suz70]。以降においては電子モノクロメータ、電子エネルギー分析器の主要部分である同心半球部を半球型選別器と呼ぶことにする。

半球型選別器の入射スリット (スリット幅 w) に電子が垂直方向に一様に入射するよ

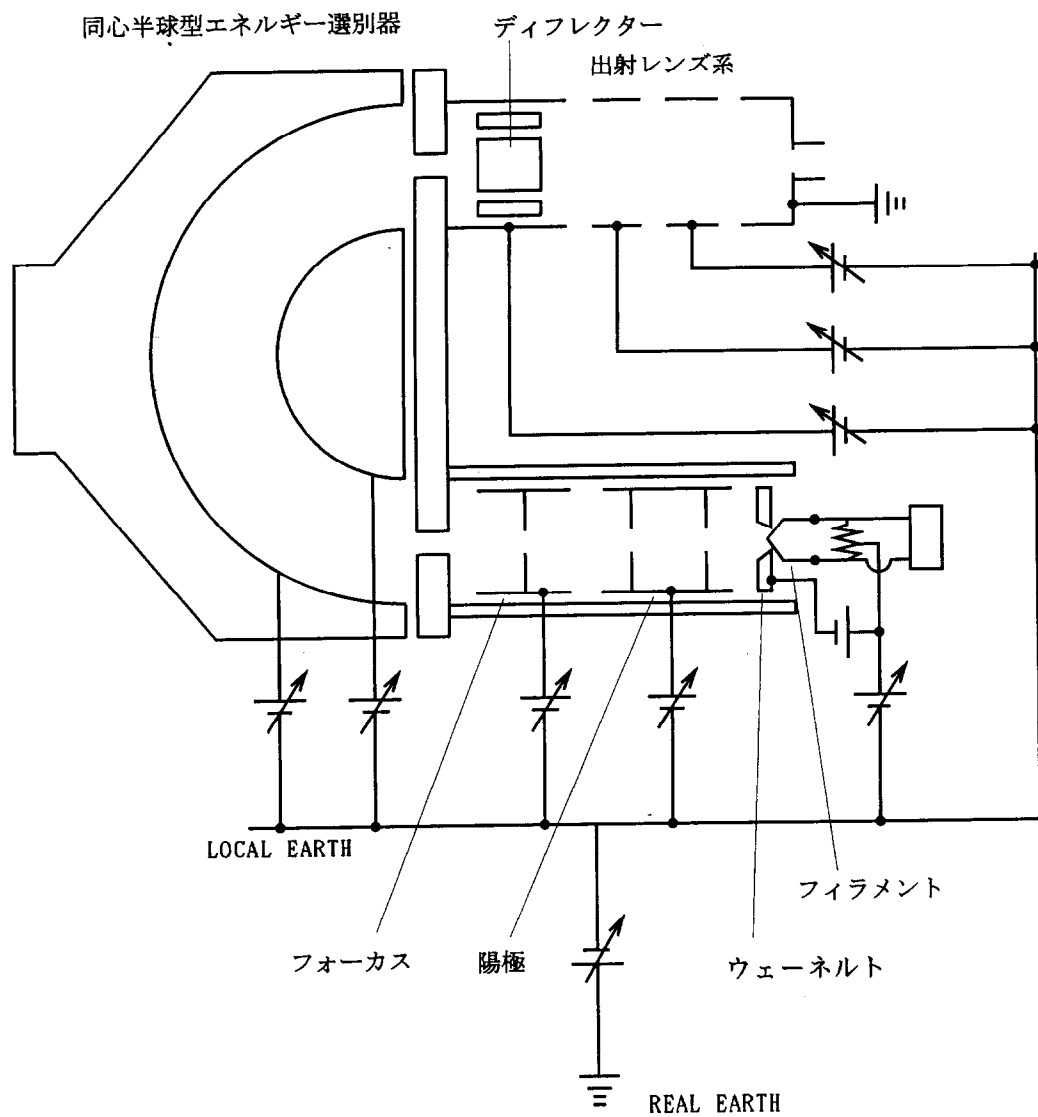


図 2.8: 電子モノクロメータのブロック図

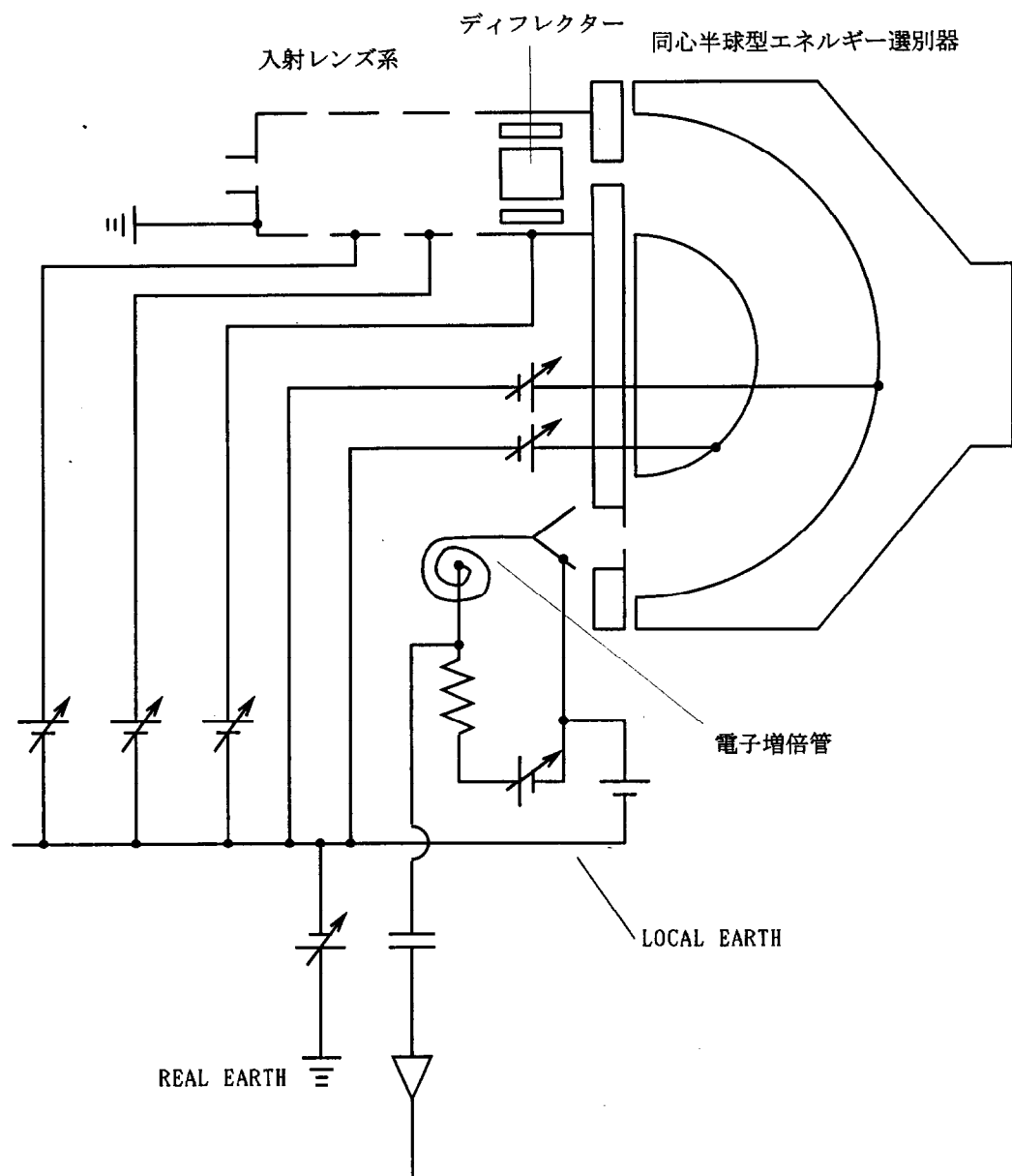


図 2.9: 電子エネルギー分析器のブロック図

うな理想的な場合、エネルギー分解能 ΔE は次式で表される。

$$\Delta E = \frac{w}{2R_0} E_0 \quad (2.12)$$

ここで E_0 は半球型選別器の中心軌道を描く電子のエネルギーであり、本論文では Pass Energy と呼ぶ。また本実験装置においては $w=0.5\text{mm}$ 、 $R_0=50\text{mm}$ である。電子エネルギー損失スペクトルの横軸、すなわち損失エネルギーの分解能 ΔE_e は、電子モノクロメータのエネルギー分解能 ΔE_M と電子エネルギー分析器のエネルギー分解能 ΔE_A との重ねあわせで与えられ、

$$\Delta E_e = \sqrt{\Delta E_M^2 + \Delta E_A^2} \quad (2.13)$$

である。そこで、電子エネルギー分析器が計算どおり働いていることを確認するために次の実験を行った。電子モノクロメータから得られる電子線をそのまま電子エネルギー分析器に導き、そのエネルギースペクトルを測定した。電子エネルギー分析器にとっては上記の理想的な条件にほぼ近いといえる。その結果を図 2.10 に示す。横軸は電子エネルギー分析器の Pass Energy、縦軸は得られたエネルギースペクトルの半値幅、すなわち ΔE_e である。なお、電子モノクロメータの Pass Energy は 2.0eV に固定されている。図中の実線は式 (2.13) により計算された ΔE_e 、点線は式 (2.12) により計算された ΔE_M 、 ΔE_A を示している。実測と計算の ΔE_e の一致から、電子エネルギー分析器がほぼ計算どおり働いていることが分かる。ただし実際に気体試料を導入し、電子エネルギー損失スペクトルを測定する際には上述の理想的な条件からは外れてくるため、分解能は式 (2.13) で見積もられる値より悪くなる。例えば電子モノクロメータの Pass Energy を 5eV 、電子エネルギー分析器の Pass Energy を 5eV として H_2 の電子エネルギー損失スペクトルを測定した際、エネルギー分解能は約 $60\sim 70\text{meV}$ であった (式 (2.13) から計算すると 35meV)。

電子エネルギー損失スペクトルを測定するために、電子エネルギー分析器のエネルギーを掃引するが、その際に Pass Energy を一定にする方法 (Fixed Analyzer Transmission; FAT モード) を採用した。この方法では掃引の間でエネルギー分解能が一定に保たれる。また常に同じエネルギーの電子が半球型選別器を通過するため、その透過関数 (入射スリットから入った電子のうち出射スリットを通りぬける割合をエネルギーの関数として表したもの) もほぼ一定である。

電子モノクロメータの半球型選別器の出口で Pass Energy から入射電子エネルギーまで加減速する、あるいは電子エネルギー分析器の半球型選別器の入り口で散乱電子のエネルギーを Pass Energy まで加減速する役目は電子レンズが行なう (図 2.8、2.9 参照)。電子モノクロメータには 4 枚電極から構成されるアパーチャ・レンズ (図 2.8) が、電子エネルギー分析器には外部からの切替えで 3 または 4 枚電極として動作するアパー

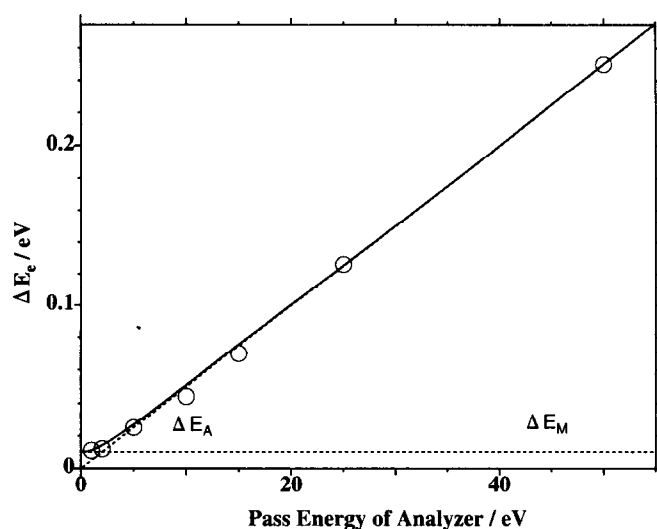


図 2.10: 電子モノクロメータからの電子線をそのまま電子エネルギー分析器に導いて測定した、電子のエネルギースペクトルの半値幅と電子エネルギー分析器の Pass Energy の関係。実線はその理論式を、 ΔE_M (点線) は電子モノクロメータのエネルギー分解能の理論式を、 ΔE_A (点線) は電子エネルギー分析器のエネルギー分解能の理論式をそれぞれ示す (本文を参照)。

チャ・レンズ (図 2.9) が備えられている。図 2.8、2.9 のように、3 枚または 4 枚のうち両端の電位はアース電位、およびスリット電位にしなければならない。中間電極の電位を電子の減速比 (電子のエネルギー/Pass Energy) にあわせて変化させることで、像の位置と倍率が不変であるようにする。このような電子レンズはズームレンズと呼ばれている。電極の枚数を増やすほど、よりズームレンズになる。つまり現実のレンズ系は幾分かズームレンズから外れていることになる。しかしある減速比の範囲内では、電子レンズ系と半球型選別器を組み合わせたエネルギー分析器の透過関数は、エネルギーに依存せず一定としてもかまわない。電子エネルギー分析器のレンズ構成を 3 枚にするか 4 枚にするかは減速比の大きさによって決まる。減速比が $1/8$ から 8 のとき 3 枚電極を、2 から 35 のとき 4 枚電極を使用する。その切り替えは、外部からかける電圧で制御する。具体的には 3 枚電極のときは、半球型選別器の出射スリットから数えて 2 枚目の電極の電位を一枚目の電極と同じくスリット電位とする。第 4 章で述べる二電子励起状態についての実験を例にとると、Pass Energy=50eV、散乱電子のエネルギー 40–57eV という条件であるので、減速比は 0.800–1.14 であり、3 枚電極にて測定を行なった。その他の実験における、電子レンズ枚数については表 2.1 に示す。

以下において電子スペクトロメータを構成するその他の部分について簡単に説明する。

表 2.1: 実験で用いた電子エネルギー分析器の電子レンズ枚数。

	Lens 枚数	E_i/eV	Pass Energy[eV]	電子のエネルギー [eV]	減速比
一電子励起状態	3	30	15	14-16	0.933-1.07
	4	80	15	64-66	4.27-4.40
	4	150	15	134-136	8.93-9.07
	4	250	15	234-236	15.6-15.7
二電子励起状態	3	80	50	40-57	0.800-1.14

《電子銃》

電子銃はタングステン線をフィラメントとして用いた熱電子放出型である。VSW 社製装置の電子銃は陰極 (フィラメント)、ウェーネルト、陽極 (ANODE) のいわゆる三極電子銃に加え、FOCUS 電極を採用している (図 2.8 参照)。ANODE、FOCUS 電極、入射スリットでレンズを構成し、半球型エネルギー選別器の前段でビームを絞っている。タングステン・フィラメントから放出される熱電子のエネルギー分布はほぼマクスウェル分布に従い、その広がり是一般に約 0.5eV といわれている。

《電子増倍管》

電子エネルギー分析器の半球型選別器によりエネルギー分析された散乱電子は電子増倍管 (Mullard 社製 X919BL/01) により検出される。散乱電子のエネルギー、Pass Energy を変化させても検出感度を一定に保つよう、出射スリットを出た電子をもう一度加減速し、常に 63eV にして検出する。

《制御系》

図 2.8、2.9 に示すように、各電極の電位はすべて「Local Earth」からくみ上げている。「Local Earth」とは、アース電位において注目している電子の運動エネルギーが 0eV となる電位のことである。例えばアース電位において 10eV のエネルギーの電子を電子モノクロメータから得ようという時、あるいは電子エネルギー分析器で分析しようという時には「Local Earth」は、アース電位を 0V とすれば、-10V となる。電子モノクロメータの最終電極 (Last Electrode=LE)、電子エネルギー分析器の入射電極の電位はアース電位であり、これを Real Earth と呼ぶ。図 2.8、2.9 の各電源は、0.1mV の桁までの長時間安定性がある。

2.2.3 真空紫外光検出器

本装置で用いた真空紫外光検出器はマイクロチャンネルプレート (MCP) と光学窓 MgF_2 との組み合わせで構成されている。MCP は荷電粒子、中性粒子の検出器としての利用法のほかに、感度は高くないが、硬 X 線から近紫外光までの光子を検出する目的にも使用される。光子検出器として MCP を動作させるため、本研究では MgF_2 窓により MCP に電子、励起分子、イオン等が入らないようにした。この他に MCP を衝突領域と隔離し、MCP 付近の真空度をなるべく高真空に保つ役割、検出する光の波長を選択する役割も MgF_2 は担っている。図 2.11 に MCP の光に対する検出感度、図 2.12 に MgF_2 の透過率曲線を示す。またこの二つの感度曲線を掛け合わせた真空紫外光検出器全体の感度曲線を図 2.13 に示す。MCP と MgF_2 との組み合わせによるウインドー

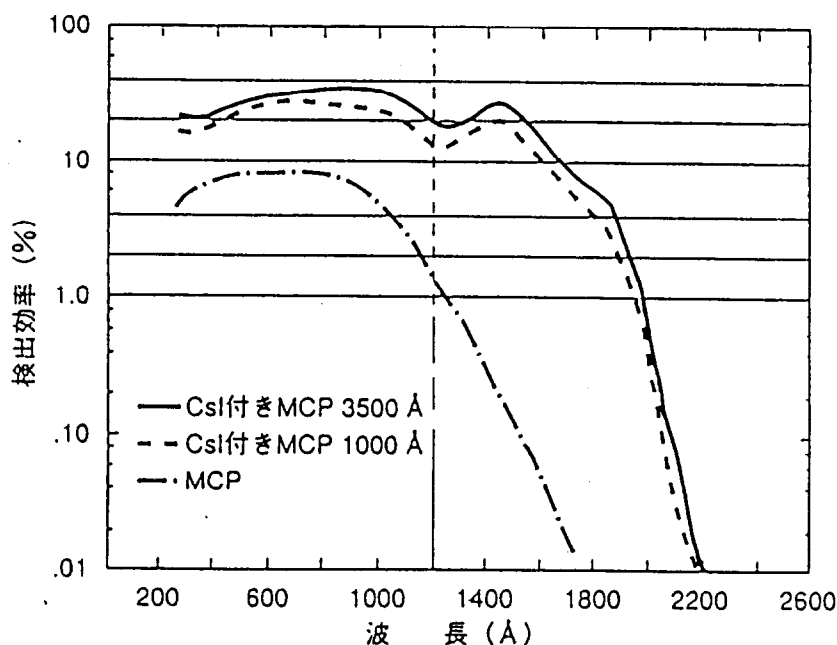


図 2.11: 光子に対する MCP の検出効率。

領域は、ちょうど Lyman- α 光の波長 (121.6nm) 付近に存在し、これまでも多くの研究者が MCP と MgF_2 窓の組み合わせを Lyman- α 光検出器として採用している。この波長領域には同時に H_2 分子からのライマンバンド ($\text{B}^1\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$)、ウェルナーバンド ($\text{C}^1\Pi_u \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$) をはじめとする分子発光も多数あり、Lyman- α 発光と同時にこれらの分子発光も同時に検出されてしまう^[注2]。しかしながら $\text{H}(1s)+\text{H}(n=2)$ の解離極限 (14.68eV[Sha71]) より高損失エネルギー領域では、分子は発光するより解離により崩壊してしまう割合の方が十分大きいので、この損失エネルギー領域で電子と同時計測する場合には、MCP と MgF_2 窓の組み合わせは Lyman- α 光検出器とみなすことができる。Böse and Linder [Bös79, Bös81] も 14.68eV 以上の領域で同時計数に寄与する発光の大

^[注2] 本研究ではこれらライマン、ウェルナーバンドを同時計数率の規格化に用いている (第 2.4 節参照)。

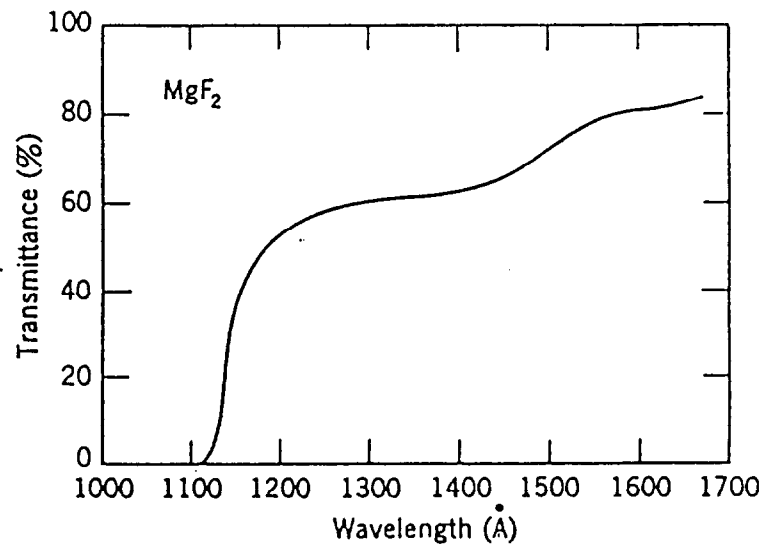


図 2.12: MgF_2 の透過率曲線 (厚さ 1mm)[Sam80]。

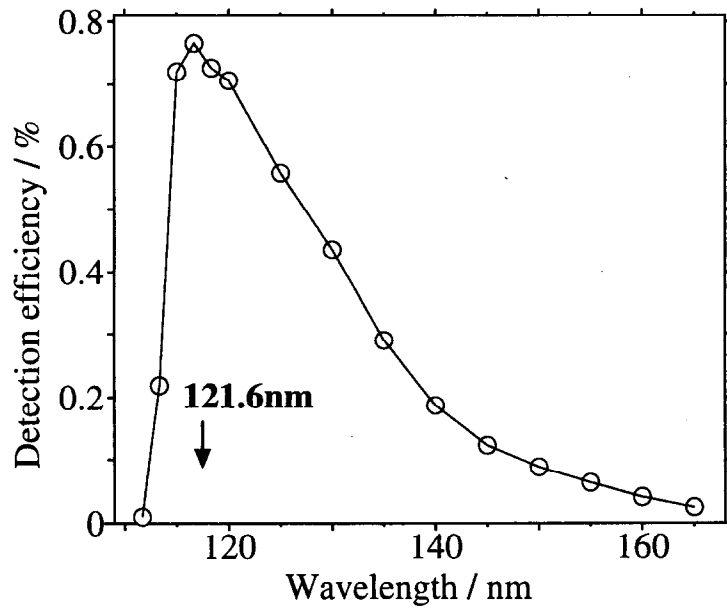


図 2.13: 本研究で用いた真空紫外光検出器の検出効率。 MgF_2 (厚さ 1mm) の透過率 (図 2.12) と光子に対する MCP の検出効率 (図 2.11) の積。矢印は Lyman- α 光の波長 121.6nm を示す。

部分が Lyman- α 光であることを確認している。これ以後本研究では、MCP と MgF_2 窓の組み合わせで検出可能な波長領域にある Lyman- α 光、分子発光を合わせて VUV 光と呼ぶことにする (VUV 光は真空紫外光 vacuum ultraviolet の略である)。

本研究で用いた MCP は、浜松ホトニクス社製の F4655X で、市販品のなかで最もサイズの小さいものである (有効径 14.5 ϕ)。ただし基板と電極には特注により非磁性材料を使用している。図 2.11 から分かるように MCP に CsI を塗布することによって真空紫外光に対する検出効率がよくなる。しかしその効果が最も大きいのは 130–170nm の波長領域であり、タイムスペクトルにおける真の同時計数の割合を大きくする観点から CsI コート無のものを使用した^[注 3]。

MgF_2 窓は入射電子ビームの下方 8mm に設置されており、散乱面に垂直な方向に放出された VUV 光を主に検出する配置になっている。衝突中心から MCP を見込む立体角は 0.63sr である。絶縁物である MgF_2 のチャージアップを防ぐため、 MgF_2 窓の電子線側を透過率 78% の Au コート W メッシュで覆った。

2.2.4 計数系

本研究の計数系においては、CFD として ORTEC 社製 584、Delay として ORTEC 社製 416A、Counter として ORTEC 社製 995 と 974、TAC として ORTEC 社製 567、ADC としてラボラトリイクイップメント社製 4803A (ウィルキンソン方式、200MHz)、MCA としてラボラトリイクイップメント社製 MCA48F を用いた (図 2.1 参照)。高い時間分解能を得るため、タイミング計測に速いパルス^[注 4]を使う必要がある。そのため、上述のように速いパルス技術に定評のある ORTEC 社製の NIM でシステムを構築した。ADC としては、アナログ-デジタル変換時の Dead Time をなるべく小さくするためクロック周波数の高いものを選んだ。ここで NIM とは放射線計測のための種々の電子回路を規格化したのものである (NIM は nuclear instrument module の略)。

パルス計数

散乱電子の計数率、VUV 光子の計数率を測定するには通常のパルス計数法を用いた。検出器 (電子増倍管および MCP) に高電圧を供給し、それから信号パルスを取り出すためのブリーダー回路を図 2.14 に示す。ブリーダー回路設計時の主な注意点としては、

^[注 3] その他、CsI は非常に高い潮解性を示し取り扱いが困難なことも採用しなかった理由の一つに挙げられる。ただし潮解してしまっても依然として検出効率向上の効果はあるようである。また、摂氏 130 度ではすみやかに蒸発してしまい、ベーキングができないので本研究には不向きである。

^[注 4] ここで「速い」とは時間のゆらぎが小さいという意味であり、パルス幅が短いという意味ではない。

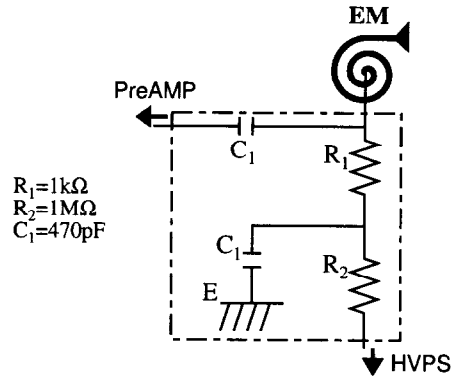
(1) 十分なストリップ電流を流すこと、(2) MCP あるいは EM が放電しても (導通状態になっても) 電源を壊さない大きさの抵抗を入れておくこと、(3) ノイズを軽減するため抵抗は金属被膜抵抗、コンデンサはセラミックコンデンサを使用することの3点である。前置増幅器 (AMP) の直前のコンデンサは結合コンデンサとよばれ、これによって DC 成分を AMP 入力からカットしている。AMP の出力は CFD に入力され、CFD の Positive Output を Counter で数える (図 2.1 参照)。CFD 以後は NIM の Slow Positive Logic Pulse (パルス高 $\simeq 5\text{V}$ 、パルス幅 $0.5\mu\text{s}$) を用いた遅い計数系であるが、同時計数に影響を与えないよう、 50Ω 同軸ケーブル、 50Ω 終端抵抗、デバイダを用いてインピーダンスの整合に気を使った。

使用した AMP は、次に説明する速いタイミングを考慮して広帯域 AMP を使用した。本研究では、総合電子 SAG2037B/M (増幅度 22dB、帯域 0.5k–1GHz)、ORTEC9301 (増幅度 10 倍、立ち上がり時間 1.5ns)、Phillips 6954 (増幅度 20 倍、帯域 20M–700MHz) の 3 種を使用した。ノイズの低さ、故障の少なさ、増幅度の観点から Phillips 6954 が最もよいようである。ORTEC9301 は、その長い電源ケーブルでノイズを拾ってしまう傾向があり、増幅度の低さも手伝って設定に非常に苦労した。

2.2.5 同時計数系

第 2.1 節で述べたように、タイムスペクトルは散乱電子によるパルス (TAC Start) と Lyman- α 光子によるパルス (TAC Stop) との間の時間差を、ADC によりデジタル化し、MCA によりメモリーに蓄積することにより得られる。この時、装置全体の時間分解能は高い程良い (第 2.3 節「実験条件の最適化」参照)。時間分解能は図 2.1 の各部の時間的ゆらぎ (ジッターあるいはウォークと呼ばれる) により決まる。これらになるべく小さく抑えるため、本研究では上述のような広帯域 AMP を使用し、CFD におけるタイミングの取り方をコンスタント・フラクション方式にした。この結果、時間分解能として 4~7ns を実現した。時間分解能に幅があるのは、使用した電子増倍管の出力パルス形状の「きれいさ」に固体差があったためである。MCP の出力パルスはつねに「きたない」パルス形状であったが、少なくともパルスの立ち上がり時間が非常に速いため時間分解能に影響は与えなかった。ただリングングが観測されてしまったので、これらを信号として拾わないよう、CFD に約 $1\mu\text{s}$ 程度のブロックタイムを設定した。

(a)



(b)

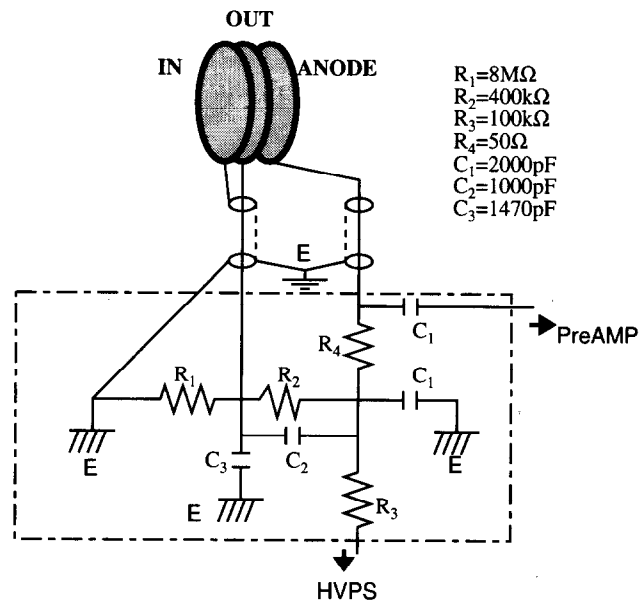


図 2.14: 電子増倍管 (a) および MCP(b) のブリーダ回路の回路図。PreAMP は前置増幅器、HVPS は高電圧電源、 $R_1 \sim R_4$ は抵抗、 C_1 、 C_2 はコンデンサー、E はアース電位を表す。EM は電子増倍管のことであり、IN、OUT、ANODE は MCP の 3 つの電極である。一点破線により回路のアルミシヤージを表している。

2.3 実験条件の最適化

本研究では電子・光子同時計数法により、 E_i 、 E_{e0} 、 Ω_{e0} のパラメータで決定される電子衝突過程の中から、 H_2 分子高励起状態を経由して $H(n\ell)+H(2p)$ へ中性解離し、引き続いて Ω_{ph0} 方向へ Lyman- α 光子を放出する過程のみを取り出す。ここで、 E_i は入射電子エネルギー、 E_{e0} は電子の損失エネルギー、 Ω_{e0} は電子の散乱方向である。同時計数率は微弱で、測定には長時間を要する。また、後述するように、目的とする計数は「真の同時計数」として「偶然の同時計数」とともに測定される。このような観点から最適な実験条件を選ぶことが成功の鍵となる。そこで本節ではまず (T/A) および S という量を導入し (第 2.3.1 節)、その後それらを用いて最も適した実験条件を模索する (第 2.3.2 節)。

2.3.1 定式化

図 2.15 にタイムスペクトルの模式図を示す。時間相関のない TAC への Start 信号と Stop 信号による同時計数、すなわち「偶然の同時計数」による計数が一様なバックグラウンドとして現れる。バックグラウンド計数の上に、時間相関のある Start 信号と Stop 信号による同時計数、すなわち「真の同時計数」がスペクトルのピークとして現れる。ピークの半値幅を τ [s]、タイムスペクトル測定の際の信号蓄積時間を T [s] とする。

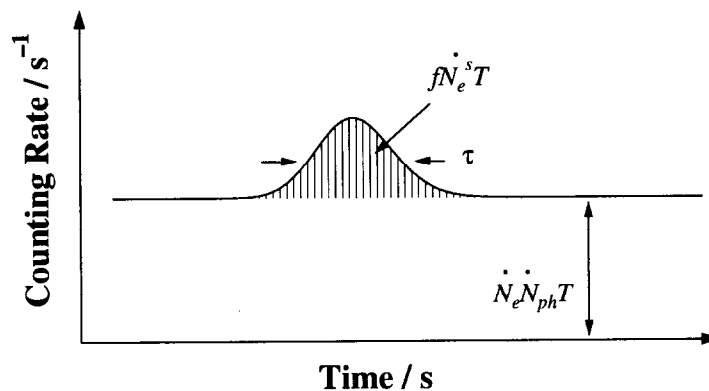


図 2.15: タイムスペクトルの模式図。斜線部分が真の同時計数を示す。図中の記号については本文 48 頁参照。

電子計数率 $\dot{N}_e[s^{-1}]$ 、光子計数率 $\dot{N}_{ph}[s^{-1}]$ は、

$$\dot{N}_e = \dot{N}_e^s + \dot{N}_e^b \quad (2.14)$$

$$\dot{N}_{ph} = \dot{N}_{ph}^s + \dot{N}_{ph}^b \quad (2.15)$$

と表すことができる。記号”s”、”b”はそれぞれシグナルおよびバックグラウンドを示す。以下では計数值 N_j に対して計数率 $\dot{N}_j$ の表記を用いることとする。真の同時計数率 $\dot{N}^t[s^{-1}]$ は、

$$\dot{N}^t = f \times \dot{N}_e^s \quad (2.16)$$

と表せる。f の内容は以下のとおりである。

$$f = \eta_1 \times \eta_2 \times \eta_3 \times \eta_4 \quad (2.17)$$

η_1 : $\dot{N}_e^s$ に対する、注目している過程の収率

η_2 : VUV 光の捕集効率

η_3 : VUV 光の検出効率

η_4 : VUV 光検出信号の波高弁別器による信号の減少率

また、時間 $T[s]$ だけ蓄積したタイムスペクトルのバックグラウンド計数率は、

$$\dot{N}_{ph} \times \dot{N}_e \times T \quad (2.18)$$

と表せる。

さて実際に MCA 上で得られるタイムスペクトルは、図 2.15 の曲線を一定の時間幅 $\Delta t[s]$ の区間で積分して得られる計数值を、チャンネル番号 (上記の区間を指す) に対してプロットしたものである (図 2.16)。従って 1[ch] 当たりの偶然の同時計数は $\dot{N}_e \times \dot{N}_{ph} \times T \times \Delta t$ [counts] となる。タイムスペクトルのピーク形状を、高さ H 、半値幅 $(\tau/\Delta t)[ch]$ の三角形で近似することにより、真の同時計数ピークの高さ H と偶然の同時計数の高さの比、 (T/A) は次式で表せる。

$$\begin{aligned} (T/A) &= \frac{H}{\dot{N}_e \dot{N}_{ph} T \Delta t} \\ &= \frac{\dot{N}^t T (\Delta t / \tau)}{\dot{N}_e \dot{N}_{ph} T \Delta t} \\ &= \frac{\dot{N}^t}{\dot{N}_e \dot{N}_{ph} \tau} \end{aligned} \quad (2.19)$$

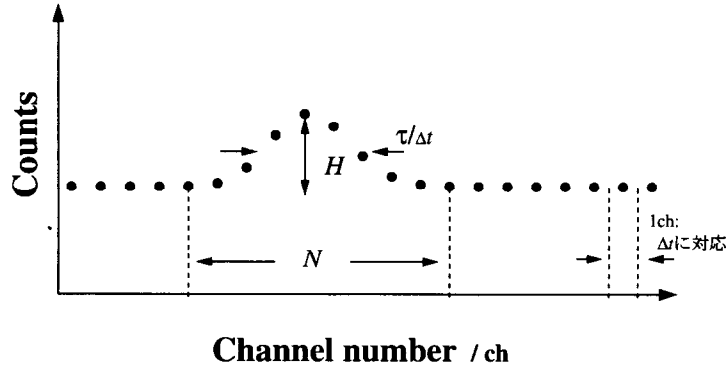


図 2.16: MCA を用いて実際に得られるタイムスペクトル。黒丸がそれぞれのチャンネルの計数値を示す。図中の記号については本文 48 頁参照。

一方、真の同時計数 N^t とその標準偏差 Σ_{N^t} の比 S を定義する。すなわち

$$S = \frac{\dot{N}^t T}{\Sigma_{N^t}} \quad (2.20)$$

である。真の同時計数 N^t は全同時計数から偶然の同時計数を引いて求める。つまり図 2.17 において次式で与えられる。

$$N^t = N^{\text{TOT}} - k \cdot N^{\text{acci}} \quad (2.21)$$

により N^t を求める。図 2.17 に示すように、 N^{TOT} を求める領域のチャンネル数と N^{acci} を求める領域のチャンネル数が異なることに注意してほしい。誤差伝播の法則を用いれば、式 (2.21) より Σ_{N^t} は次式で表すことができる。

$$\Sigma_{N^t} = \left((\Sigma_{N^{\text{TOT}}})^2 + k^2 (\Sigma_{N^{\text{acci}}})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

得られた計数値、 N^{TOT} および N^{acci} 、がポアソン分布の平均値に十分近いと仮定し、さらに本研究のような $kN^{\text{acci}} \gg N^t$ の条件を考えると S は、

$$S = \left(\frac{(\dot{N}^t)^2 T}{(1+k) \dot{N}_{\text{ph}} \dot{N}_e \Delta t N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

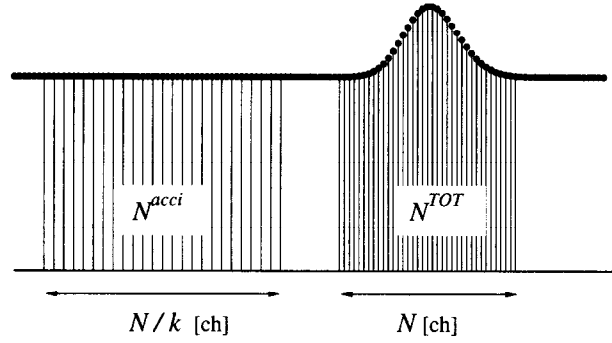


図 2.17: 真の同時計数の求め方を示す図 (式 (2.21) 参照)。記号はそれぞれの領域の計数値の総和を示す。

となる。

ところで、バックグラウンド電子計数率 $\dot{N}_e^b$ は、標的分子の数密度によらない計数率 a_e , および標的分子の数密度に依存する計数率 $b_e \times \dot{N}_e^s$ に分けられることが経験的に知られている。

$$\dot{N}_e^b = a_e + b_e \times \dot{N}_e^s \quad (2.24)$$

従って、標的ガスを導入しないで測定した電子計数率は $\dot{N}_e^b$ と等しいわけではなく、 $\dot{N}_e^b$ の正確な見積もりは困難である [Oos80]。ただし、 $\dot{N}_e^s \gg \dot{N}_e^b$ すなわち $\dot{N}_e \simeq \dot{N}_e^s$ の条件の下では (大散乱角における測定ではこの条件は満たされる)、式 (2.16)、(2.19)、(2.23) より

$$(T/A) = \frac{f}{\dot{N}_{ph}\tau} \quad (2.25)$$

$$S = f \times \left(\frac{\dot{N}_e T}{(1+k)\dot{N}_{ph}\Delta t N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

と表すことができる。

より一般的には ($\dot{N}_e^s \simeq \dot{N}_e^b$ の条件を外した場合で、本研究ではそうすべき場合が多い)、

$$(T/A) = \frac{f}{\dot{N}_{ph}\tau} \times \frac{\dot{N}_e^s}{\dot{N}_e} \quad (2.27)$$

$$S = f \times \left(\frac{T \dot{N}_e^s}{(1+k) \dot{N}_{ph} \Delta t N} \right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{\dot{N}_e^s}{\dot{N}_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

となる。明らかに式 (2.25) および式 (2.26) は、それぞれ式 (2.27) および式 (2.28) において $\dot{N}_e = \dot{N}_e^s$ の場合に相当する。

2.3.2 最適化

$\dot{N}_e \simeq \dot{N}_e^s$ のときに式 (2.25) が、 $k N^{acci} \gg N^t$ 、 $\dot{N}_e \simeq \dot{N}_e^s$ のときに式 (2.26) が成り立つことがわかった。また本研究においては $\dot{N}_{ph} \simeq \dot{N}_{ph}^s$ としてよい。このような場合には、 $\dot{N}_{ph}$ 、 $\dot{N}_e$ は標的分子の数密度、すなわちガスセル内圧力 P_{IN} と入射電子電流値 i の積 ($P_{IN} \times i$) に比例する。従って、真の同時計数と偶然の同時計数の比 (T/A) は ($P_{IN} \times i$) に逆比例する。また、(T/A) は f に比例し、真の同時計数ピークの半値幅 τ に逆比例する。真の同時計数の統計 S は P_{IN} にも i にも無関係であり、蓄積時間 T の $1/2$ 乗に比例し、 $(\Delta t N)^{1/2}$ に逆比例する。また S は $(1+k)^{1/2}$ にも逆比例する。

式 (2.27)、式 (2.28) を用いなければならない場合、すなわち $\dot{N}_e \simeq \dot{N}_e^s$ が満たされないとき、にも (T/A) は f に比例し、 τ に逆比例する。 S は $T^{1/2}$ に比例し、 $(\Delta t N)^{1/2}$ 、 $(1+k)^{1/2}$ に逆比例する。 $\dot{N}_e$ の P_{IN} 、 i 依存性が不明であるあるので (T/A) および S と P_{IN} 、 i の関係ははっきりしないが、 $\dot{N}_e^b$ が $\dot{N}_e$ の大部分をしめているとは考えられないので、大ざっぱには式 (2.25)、(2.26) が成り立つ場合の関係をういてかまわないであろう。

以上をまとめると、 $\dot{N}_e^b$ が $\dot{N}_e^s$ に比べて小さく、さらに $k N^{acci} \gg N^t$ および $\dot{N}_{ph} \simeq \dot{N}_{ph}^s$ であるとき、次のようなことが言える。

- ・ (T/A)、 S ともに f に比例する。
- ・ (T/A) は τ に逆比例する。
- ・ ($P_{IN} \times i$) の値は小さいほど (T/A) は大きくなるが、 S は変わらない。
- ・ S は $(\Delta t N)^{1/2}$ 、 $(1+k)^{1/2}$ に逆比例する。
- ・ S は $T^{1/2}$ に比例する。

(T/A)、 S ともにできるだけ大きくなるように最適な条件を選ぶ必要がある。ただし f 、 τ については装置を設計した時点でほぼ決定され、電気信号の取扱い方により若干変化する程度であり、自由度はほとんどない。自由度があるのは P_{IN} 、 i の選び方である。しかし P_{IN} 、 i の選び方はそれほど簡単ではない。 $(P_{IN} \times i)$ を大きくとると (T/A) が小さくなりすぎる。逆に ($P_{IN} \times i$) を小さくした場合には、(T/A) の点ではよいが、今度は

同時計数率が小さくなり過ぎ、十分な統計のタイムスペクトルを得るための蓄積時間 T を長くしなければならなくなる。ここで重要なことは、同時計数法を用いない実験では信号量は $(P_{IN} \times i)$ に比例するので P_{IN} 、 i を増やすことはきわめて有効であるが、同時計数実験においては必ずしもそうではないことである。むしろ不用意に P_{IN} 、 i を増やすことは、しばしば実験の失敗につながってしまう。

ガス圧 P についてはそもそも多重散乱の影響のないような範囲でなければならない。そこで電子計数率 $\dot{N}_e$ 、光子計数率 $\dot{N}_{ph}$ と P_{IG} (図 2.6 参照) の関係を調べた。その結果を図 2.18 および図 2.19 に示す。図 2.18 で縦軸は非弾性散乱ピーク ($B^1\Sigma_u^+(\nu=6)$ 、 $C^1\Pi_u(\nu=2)$ のピーク; 62 頁の図 2.20 も参照) の計数率である。この結果、本研究では $P_{IG} = \text{約 } 2 \times 10^{-5} [\text{torr}]$ で実験を行うこととした。

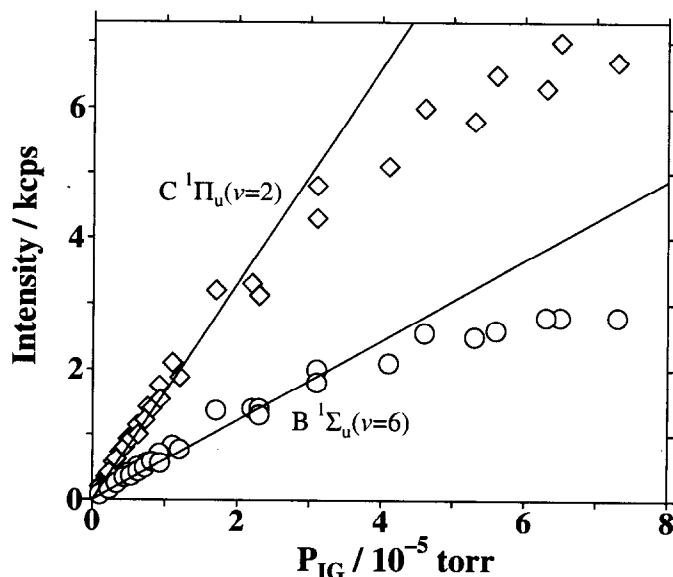


図 2.18: 非弾性散乱ピーク強度のガス圧依存性。入射電子エネルギー 150eV、散乱角 10° の条件で、 $B^1\Sigma_u^+(\nu=6)$ 、 $C^1\Pi_u(\nu=2)$ のピークの非弾性散乱ピークにおいて測定した。

一方、統計 S は信号の蓄積時間 T の平方根に比例するため、蓄積時間を長くすることは有効である。ただし統計を二倍よくするには蓄積時間を四倍にしなければならない。さらにあまりにも蓄積時間を長くしすぎると装置の長時間安定性という式 (2.25)–(2.28) では考慮されないことも問題となるため、現実的な上限が存在する。時間幅 Δt は短くともほど S は大きくなり有利であるが、 Δt を小さくしすぎると MCA の 1[ch] 当たりの信号量が少なくなりすぎるので注意が必要である。また S は $N^{1/2}$ および $(1+k)^{1/2}$ に逆比例するので N 、 k とともに小さくする方が有利である。本研究では真の同時計数ピークが現実的な蓄積時間できれいに見える $\Delta t \simeq 0.39 [\text{ns}]$ を選び、また $N=60 [\text{ch}]$ 、 $k=0.05$ を

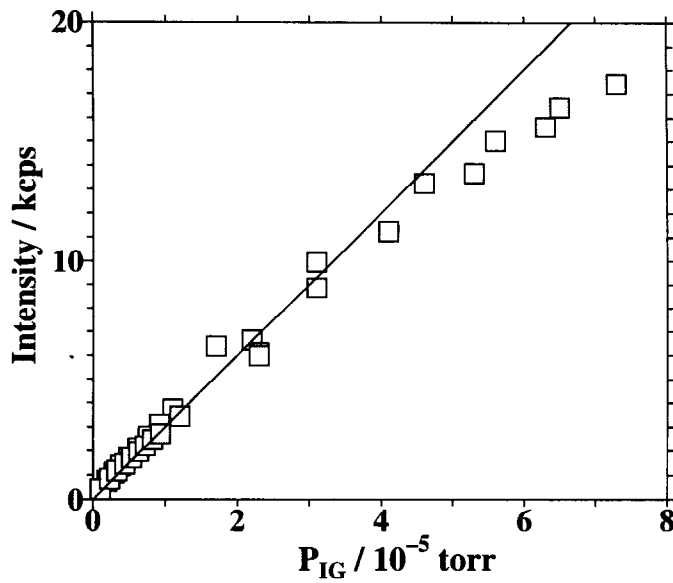


図 2.19: 検出光強度のガス圧依存性。入射電子エネルギー 150eV で測定した。

採用した。

電子スペクトロメータの動作についても触れておく。入射電子電流値 i を低く抑えるために、電子銃の熱フィラメントに流す電流値をできるだけ小さくし、かつ電子モノクロメータのパスエネルギーを小さくした。ただしこのままでは既に述べたように同時計数率が小さくなりすぎてしまうので、それを補うため電子エネルギー分析器のパスエネルギーを大きくしてなるべく多くの散乱電子を検出することとした (式 (2.16) 参照)。

なお本研究では Start パルス (散乱電子) に対して Stop パルス (VUV 光) が多すぎることによるタイムスペクトルの歪みは観測されず、タイムスペクトルにおける偶然の同時計数はチャンネル数によらず一定であった。

2.4 コインシデンス電子エネルギー損失スペクトルの測定法

目的とするコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルは、(1) タイムスペクトルから得られる同時計数率を規格化し第 1.4 節で述べた三重微分断面積の相対値を求め、(2) 損失エネルギーの関数としてプロットすることによって得ることができる。この手順は本研究において、注意深い考察の結果確立されたものであり、以下において詳しく述べる。

2.4.1 規格化

タイムスペクトルより求まるのは、 H_2 との衝突により E_{e0} だけエネルギーを失い Ω_{e0} の方向に散乱される電子と、 Ω_{ph0} の方向に放出される光子との同時計数率である。この同時計数率はこれから述べる方法で規格化することによって、第 1.4 で述べた三重微分断面積の相対値へと導かれる。

図 2.3(33 頁) に示すように、入射電子線 (エネルギー E_i で一定) の方向に Z 軸の正の向きをとる。本研究では光子検出器である MCP は、検出される光子の方向 Ω_{ph0} が散乱面に対して垂直な方向であるように固定されている。つまり方位角 ϕ は $|\phi_{ph0} - \phi_{e0}| = 90[\text{deg}]$ の関係にある。散乱電子を検出するために電子エネルギー分析器を Ω_{e0} の方向に向け、エネルギーを $E_i - E_{e0}$ に合わせて実験を行うことにする。

真の同時計数率、光子計数率を定式化するため、入射電子エネルギー E_i の電子と H_2 分子が衝突して第 2.1 節の (2.1)～(2.3) の過程を引き起こす非弾性衝突の断面積 $\sigma(E_i)$ を考え、次のような微分断面積をまず導入する。

$$\sigma'_c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) = \frac{d^4\sigma}{dE_e d\Omega_e d\Omega_{ph} d\lambda} \quad (2.29)$$

$$\sigma'_{ph}(\Omega_{ph}, \lambda) = \frac{d^2\sigma}{d\Omega_{ph} d\lambda} \quad (2.30)$$

σ'_c は H_2 分子とエネルギー E_i の電子とが衝突し、電子がエネルギー $E_e \sim E_e + dE_e$ を失って Ω_e 方向の微小立体角要素に散乱され、波長 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ の光を Ω_{ph} 方向の微小立体角要素へ放出する過程の微分断面積である。また同じく σ'_{ph} は、 H_2 分子とエネルギー E_i の電子が衝突し、波長 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ の光を Ω_{ph} 方向の微小立体角要素へ放出する過程の微分断面積である。

入射電子電流密度 I 、 H_2 分子数密度 n を用いると位置 $\mathbf{r}$ の微小体積要素中で単位体積当たり、単位時間当たりにこれらの過程が起こる回数は、それぞれ

$$\nu_c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) = \sigma'_c I n \quad (2.31)$$

$$\nu_{ph}(\Omega_{ph}, \lambda) = \sigma'_{ph} I n \quad (2.32)$$

である。式 (2.31) を用いて、エネルギー損失 E_{e0} 、散乱方向 Ω_{e0} の散乱電子と、放出方向 Ω_{ph0} の光子とを同時計数したときの真の同時計数率 $\dot{N}^t$ は、次式で表される。

$$\begin{aligned} \dot{N}^t(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \\ = \int_{V_c} d\mathbf{r} \int dE_e \int_{\Omega_e(\mathbf{r})} d\Omega_e \int_{\Omega_{ph}(\mathbf{r})} d\Omega_{ph} \int d\lambda \nu_c \eta_e \eta_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) f(E_{e0}; E_e) \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$= I n \eta_e \int_{V_c} d\mathbf{r} \int dE_e f(E_{e0}; E_e) \int_{\Omega_e(\mathbf{r})} d\Omega_e \int_{\Omega_{ph}(\mathbf{r})} d\Omega_{ph} \int d\lambda \sigma'_c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) \eta_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) \quad (2.34)$$

V_c :同時計数測定における衝突領域。

η_e :電子の検出効率と波高弁別器による信号減少率の積。

$\eta_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda)$:同時計数される時の光子の検出効率と波高弁別器による信号減少率の積。

$f(E_{e0}; E_e)$:($E_i - E_{e0}$) のエネルギーの電子を検出するときの電子エネルギー分析器の透過効率。 E_{e0} を中心とし、半値幅 ΔE_e の、 E_e の関数としてのガウス関数であるとする。

式 (2.34) において積分を順次実行していくことにする。光子の検出効率 η_{ph}^c は λ に依存するのはもちろんであるが、 MgF_2 結晶の透過率、および MCP の量子収率が検出光子の偏光度に依存するため E_e 、 Ω_e 、 Ω_{ph} にも依存する。ここで三重微分断面積 σ_c および $\bar{\eta}_{ph}^c$ を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} \int d\lambda \sigma'_c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) \eta_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) \\ = \bar{\eta}_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}) \int \sigma'_c d\lambda \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$= \bar{\eta}_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}) \sigma_c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}) \quad (2.36)$$

ただし式 (2.35) の λ についての積分は $\eta_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}, \lambda) = 0$ でない範囲で行うものとする。式 (2.35) により定義される $\bar{\eta}_{ph}^c$ は同時計数時の有効光子検出効率である。式 (2.36) で定義される σ_c が求めようとする三重微分断面積である。ただし後述するように、実際にはエネルギー損失 E_{e0} の分解能の範囲で平均した値が得られる物理量である。

$\Omega_e(\mathbf{r})$ 、 $\Omega_{ph}(\mathbf{r})$ の範囲は狭いので、そこでは被積分関数が立体角に依存しないと考えられるので、電子および光子検出の立体角についての積分は、

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_e(\mathbf{r})} d\Omega_e \int_{\Omega_{ph}(\mathbf{r})} d\Omega_{ph} \bar{\eta}_{ph}^c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}) \sigma_c(E_e, \Omega_e, \Omega_{ph}) \\ = \bar{\eta}_{ph}^c(E_e, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \sigma_c(E_e, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \Omega_e(\mathbf{r}) \Omega_{ph}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

となる。さらに E_e についての積分で重要であるのはエネルギー分解能 ΔE_e の範囲であるので、

$$\begin{aligned} & \int dE_e \bar{\eta}_{ph}^c(E_e, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \Omega_e(\mathbf{r}) \Omega_{ph}(\mathbf{r}) f(E_{e0}; E_e) \sigma_c(E_e, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \\ &= \bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \Omega_e(\mathbf{r}) \Omega_{ph}(\mathbf{r}) \int dE_e f(E_{e0}; E_e) \sigma_c(E_e, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

となり、さらに

$$= \bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \Omega_e(\mathbf{r}) \Omega_{ph}(\mathbf{r}) \Delta E_e f(E_{e0}; E_{e0}) \langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle \quad (2.39)$$

のように $\langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle$ を定義する。

以上より真の同時計数率は、 $f(E_{e0}; E_{e0})$ を $f(E_{e0})$ と書くこととすれば、

$$\begin{aligned} \dot{N}^t(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \\ &= i n \eta_e \bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle \Delta E_e f(E_{e0}) G_c(\Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$G_c(\Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) = \int_{\ell_c} \Omega_e(Z) \Omega_{ph}(Z) dZ \quad (2.41)$$

と表せる。 i は入射電子電流値であり、 ℓ_c は衝突領域 V_c の Z 軸方向の長さである。式 (2.41) で定義される G_c は同時計数測定における衝突領域の幾何学的因子である。 $\langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle$ が本研究において求めたい物理量である。

同様の考察により、光子計数率 $\dot{N}_{ph}$ は、

$$\dot{N}_{ph}(\Omega_{ph0}) = i n \bar{\eta}_{ph}^{ph}(\Omega_{ph0}) \sigma_{ph}(\Omega_{ph0}) G_{ph}(\Omega_{ph0}) \quad (2.42)$$

$$G_{ph}(\Omega_{ph0}) = \int_{\ell_{ph}} \Omega_{ph}(Z) dZ \quad (2.43)$$

$$\sigma_{ph}(\Omega_{ph}) = \int \sigma'_{ph}(\Omega_{ph}, \lambda) d\lambda \quad (2.44)$$

と書ける。 $\bar{\eta}_{ph}^{ph}$ は光子計数時の有効光子検出効率、 ℓ_{ph} は光子計数測定における衝突領域の Z 軸方向の長さであり、 $G_{ph}(\Omega_{ph0})$ は光子計数測定における衝突領域の幾何学的因子である。式 (2.42) は厳密には $\dot{N}_{ph}^s$ に対する式であるが、本実験における条件 $\dot{N}_{ph}^s \simeq \dot{N}_{ph}$ を用いた。

$\langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle$ の相対値を求める手続きは以下のとおりである。

式 (2.40) を用いて $\langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle$ を求める際には i 、 n 、 η_e 、 $\bar{\eta}_{ph}^c$ 、 $f(E_{e0})$ および G_c という、実験的に測定することが困難な物理量が存在する。まず i 、 n を消去する

ために、下のように式 (2.40) と式 (2.42) の比 R をとる^[注 5]。

$$\begin{aligned} R &= \frac{\dot{N}^t(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0})}{\dot{N}_{ph}(\Omega_{ph0})} \\ &= \frac{\eta_e \bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle \Delta E_e f(E_{e0}) G_c(\Omega_{e0}, \Omega_{ph0})}{\bar{\eta}_{ph}^{ph}(\Omega_{ph0}) \sigma_{ph}(\Omega_{ph0}) G_{ph}(\Omega_{ph0})} \quad (2.45) \end{aligned}$$

さらに E_{e0} とは異なる損失エネルギー E_{eRef} においても式 2.45 の R (これを R' とする) を求め、 R との比をとると

$$S(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) = \frac{R}{R'}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\eta_e \cdot \bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \cdot \langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle \cdot \Delta E_e \cdot f(E_{e0}) \cdot G_c(\Omega_{e0}, \Omega_{ph0})}{\bar{\eta}_{ph}^{ph}(\Omega_{ph0}) \cdot \sigma_{ph}(\Omega_{ph0}) \cdot G_{ph}(\Omega_{ph0})} \\ &= \frac{\eta_e \cdot \bar{\eta}_{ph}^c(E_{eRef}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \cdot \langle \sigma_c^{Ref}(E_{eRef}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle \cdot \Delta E_e \cdot f(E_{eRef}) \cdot G_c(\Omega_{e0}, \Omega_{ph0})}{\bar{\eta}_{ph}^{ph}(\Omega_{ph0}) \cdot \sigma_{ph}(\Omega_{ph0}) \cdot G_{ph}(\Omega_{ph0})} \quad (2.46) \end{aligned}$$

$$= \frac{\bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) f(E_{e0}) \langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle}{\bar{\eta}_{ph}^c(E_{eRef}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) f(E_{eRef}) \langle \sigma_c(E_{eRef}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle} \quad (2.47)$$

$$= K(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \cdot \langle \sigma_c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle \quad (2.48)$$

$$K(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) = \frac{\bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) f(E_{e0})}{\bar{\eta}_{ph}^c(E_{eRef}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) f(E_{eRef}) \langle \sigma_c(E_{eRef}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) \rangle} \quad (2.49)$$

となる。式 (2.48)、(2.49) 中では i 、 n および幾何学的因子はもはや含まれないことに注意して欲しい。ここで、 E_{eRef} を参照として固定する。検出光は主として Lyman- α 光子であるので (第 2.2.3 節参照)、 $\bar{\eta}_{ph}^c(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0}) / \bar{\eta}_{ph}^c(E_{eRef}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0})$ の E_{e0} 依存性がなくなる。また、それほど広くない損失エネルギー領域を考えることにより $f(E_{e0}) / f(E_{eRef})$ は E_{e0} に対して一定とみなすことができる^[注 6]。結局、係数 K はある Ω_{e0} 、 Ω_{ph0} のもとで E_{e0} を変えても一定であるとみなすことができる。以上の議論から、 E_{e0} の関数としてみた $S(E_{e0}, \Omega_{e0}, \Omega_{ph0})$ こそ、本研究で求めようとする H(2p) 生成過程と同期した電

[注 5] これらは時間的に変動する可能性があるが、 $\dot{N}^t$ 測定と $\dot{N}_{ph}$ 測定を同時に行うので結局のところ相殺される。

[注 6]それほど広くない損失エネルギー領域とは、減速比がそれほど大きく変化しない領域のことである (第 2.2.2 節参照)。

子エネルギー損失スペクトル、すなわちコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルであることがわかる。

式 (2.46) から式 (2.47) への変換において衝突領域の幾何学的因子 G_c 、 G_{ph} が相殺されている。これは E_{e0} における測定と E_{eRef} における測定を時間的に連続して行うことに基づいている。しかし実際には種々の要因によるある程度のドリフトは避けられない。そこで E_{eRef} における測定は E_{e0} における測定の前と後の都合二回行い、その平均を取ることにした。すなわちそれら二つの測定を「および」で表わすこととすると、コインシデンス電子エネルギー損失スペクトルの縦軸の量は

$$\begin{aligned} \frac{R}{\frac{1}{2}(R' + R'')} &= \frac{2\dot{N}^t \dot{N}'_{ph} \dot{N}''_{ph}}{\dot{N}_{ph}(\dot{N}'_{ph} \dot{N}^{t''} + \dot{N}''_{ph} \dot{N}^{t'})} \\ &= \frac{2\dot{N}^{TOT} \dot{N}'_{ph} \dot{N}''_{ph} - 2k\dot{N}^{acci} \dot{N}'_{ph} \dot{N}''_{ph}}{\dot{N}_{ph}(\dot{N}'_{ph} \dot{N}^{TOT''} - k\dot{N}'_{ph} \dot{N}^{acci''} + \dot{N}''_{ph} \dot{N}^{TOT'} - k\dot{N}''_{ph} \dot{N}^{acci'})} \end{aligned} \quad (2.50)$$

である。ただし $\dot{N}^t$ に関して第 2.3.1 節の式 (2.21) より、

$$\dot{N}^t = \dot{N}^{TOT} - k\dot{N}^{acci} \quad (2.51)$$

を用いた。ここで $\dot{N}^{acci}$ 、 $\dot{N}^{TOT}$ は第 2.3.1 節で定義された偶然の同時計数、全同時計数を蓄積時間で割った計数率である。

参照とする損失エネルギー E_{eRef} としては、第 3 章「 H_2 一電子励起状態」に対する実験のときは図 2.20(62 頁) における'S' スペクトルの $C^1\Pi_u(v=2)$ のピークを、第 4 章「 H_2 二電子励起状態」領域での実験のときは図 2.20 における'D' スペクトルの見かけのピーク (第 2.4.3 節で $C^1\Pi_u(v=1)$ に割り当てた) をそれぞれ用いた。このような損失エネルギーでは Lyman- α 発光は放出されないが、VUV 光である分子発光 (主としてウェルナーバンド) が放出される。この分子発光と散乱電子の同時計数率は十分高く、蓄積時間も短くてすむので、これらの損失エネルギーを E_{eRef} として用いることとした。またこれらの分子発光の寿命は装置の時間分解能に比べて十分短いため、タイムスペクトル上のピークはほぼ対称形をしている。そのため装置関数の歪みに対する診断としても使用できる。

以上で述べたとおり、本研究において確立した規格化法では、実験的に測定する事が困難なパラメータを決定するような無理な手続きはとらない上、参照としては内部標準を用いている。さらに参照とする測定はそれぞれの測定と時間的に連続して行ってい

る。このため再現性の非常によいコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルを得ることができるようになった。これが本研究の優れた点の一つであり、これはひとえに本節で述べたような徹底した考察によるものである。

上記の手続きでは衝突領域の幾何学的因子のドリフトは式 (2.50) により解決できるとした。しかしながら実際にはそれほど単純にドリフトの影響を消すことができるわけではない。このドリフトは R' から R'' への変化として現れるので、その程度は容易に見積もることができる。そこで R' と R'' の変化が、ある程度以上大きい時には、データとして採用しないこととしている。これも上記の優れた再現性を保障しているものの一つである。

2.4.2 統計誤差

前節で得られる三重微分断面積の相対値は、測定により得られるいくつかの物理量より求められる。従ってその統計誤差を求めるには、それぞれの測定値の統計誤差を足し合わせる必要がある。

求める量 Q が測定量 $x, y, z, \dots$ の関数

$$Q = f(x, y, z, \dots) \quad (2.52)$$

で表されたとする。それぞれの分散を $\Sigma_x^2, \Sigma_y^2, \Sigma_z^2, \dots$ とすると、 Q の分散 Σ_Q^2 は、分布の形にかかわらず、

$$\Sigma_Q^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_0^2 \Sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_0^2 \Sigma_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_0^2 \Sigma_z^2 + \dots \quad (2.53)$$

で近似することができる (誤差の伝播法則)。 $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_0^2$ などは、それぞれの測定値の平均値 $x = x_m, y = y_m, z = z_m, \dots$ における微分係数を表す。

一方、計数値の分布はポアソン分布によって与えられる。一定時間測定後の計数値はポアソン分布の平均値を示すとすれば、計数値 N_j に対する標準偏差は

$$\Sigma_j = \sqrt{N_j} \quad (2.54)$$

で与えられる。従って光子計数値 N_e, N_{ph} の標準偏差は $\sqrt{N_{ph}}$ であり、同時計数値 N

$$N = \sum_i N_i \quad (2.55)$$

N_i : チャンネル i の計数値

の標準偏差は誤差の伝播法則を使うと、

$$\Sigma_N = \sqrt{\sum_i \Sigma_{N_i}^2} = \sqrt{\sum_i N_i} = \sqrt{N} \quad (2.56)$$

である。([Yos89, O'C84])

以上を用い、式 (2.50) の 9 変数式に誤差の伝播法則を適用すると三重微分断面面積相対値の統計誤差が求められる。ただし、式 (2.50) はそれぞれの計数率値の関数として表現されている。同時計数蓄積時間と光子計数蓄積時間はほぼ等しいので、式 (2.50) は計数値で表現することも可能であることに注意したい。

2.4.3 損失エネルギーの校正

損失エネルギーの校正には内部標準を用いた。つまりよく知られている $H_2(2p\sigma_u)B^1\Sigma_u^+$ 状態および $(2p\pi_u)C^1\Pi_u$ 状態の振動レベルを用いた。ただし損失エネルギーの分解能が違いため、一電子励起状態領域での実験 (第 3 章) と二電子励起状態領域での実験 (第 4 章) とでやり方が若干異なる (図 2.20 参照)。

一電子励起状態

電子エネルギー損失スペクトル上ピークが孤立していて、解析の容易な $B^1\Sigma_u^+(v=2\sim 6)$ 、 $C^1\Pi_u(v=2\sim 4)$ を用いた。散乱電子の運動エネルギー (KE; 読み値) と既知の損失エネルギー [Roy75] (E_e) との関係が、一次式

$$E_e = A + B \times KE \quad (2.57)$$

であるとし、最小二乗フィットにより係数 A、B を決めた。既知の損失エネルギーを表 2.2 に示す。

二電子励起状態

損失エネルギーの分解能が約 250meV であるため、図 2.20 のように、電子エネルギー損失スペクトルは全体として一つのピークを形成するような形状をもつ。そこで式 (2.57) の B としては、あらかじめ高分解能で電子エネルギー損失スペクトルを測定することにより求めておき、A については、図 2.20 の見かけのピークの損失エネルギーに $C^1\Pi_u(v=1)$ に割り当てることで決めた。見かけのピークの損失エネルギーに $C^1\Pi_u(v=1)$ のそれを割り当てることの妥当性は、高分解能の電子エネルギー損失スペクトルを計算機上でコンボリュートすることで実際の電子エネルギー損失スペクトルをシミュレートして、確認した。この割り当てによって生

じる誤差は、せいぜい振動レベル間隔一個分であり、第4章の議論には全く支障がない。

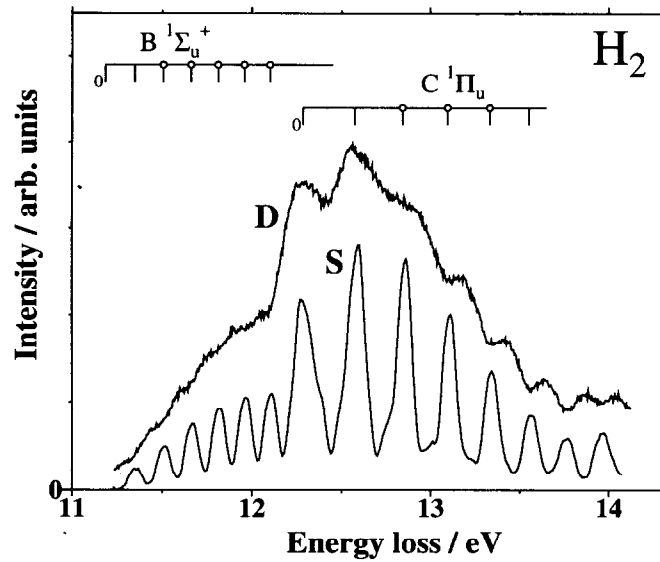


図 2.20: 損失エネルギーの校正に用いた H_2 の電子エネルギー損失スペクトル。曲線'S'は一電子励起状態実験で使用したもので、曲線'D'は二電子励起状態実験で使用したものの。'S'の測定条件は、入射電子エネルギー 150eV、散乱角 2° 、'D'の測定条件は、入射電子エネルギー 80eV、散乱角 3° である。損失エネルギーの分解能は'S'が約 110meV、'D'が約 250meV である。 $\text{B } ^1\Sigma_u^+$ 、 $\text{C } ^1\Pi_u$ 状態の振動レベル [Roy75] を縦棒により示した。'0'は振動レベル $v=0$ を示す。

表 2.2: 損失エネルギーの校正に用いた H_2 の電子エネルギー損失スペクトル中のピーク。損失エネルギーは [Roy75] による値である。 ν は振動量子数を表す。

状態	損失エネルギー [eV]
$\text{B}^1\Sigma_u^+(\nu=2)$	11.506
$\text{B}^1\Sigma_u^+(\nu=3)$	11.661
$\text{B}^1\Sigma_u^+(\nu=4)$	11.811
$\text{B}^1\Sigma_u^+(\nu=5)$	11.958
$\text{B}^1\Sigma_u^+(\nu=6)$	12.100
$\text{C}^1\Pi_u(\nu=1)$	12.572
$\text{C}^1\Pi_u(\nu=2)$	12.842
$\text{C}^1\Pi_u(\nu=3)$	13.095
$\text{C}^1\Pi_u(\nu=4)$	13.332

第3章 H_2 の一電子励起状態

3.1 H_2 の一電子励起状態に関するこれまでの研究と本研究の目的

本章では、第1章で述べた目的のうち、 H_2 の第一イオン化ポテンシャル (IP) 付近に存在するに存在する H_2 分子高励起状態のダイナミックスを解明するために行った実験の結果について述べる。このエネルギー領域にある H_2 分子高励起状態の電子配置は $(1s\sigma_g)(n\ell\lambda)$ であり、水素分子イオン H_2^+ の基底状態 $X^2\Sigma_g^+$ に収束する一電子励起 Rydberg 状態である (25 頁の図 1.7 および 26 頁の図 1.8 を参照)。ここで n は主量子数、 ℓ は軌道角運動量量子数、 λ はその分子軸成分である。

本章で着目するエネルギー範囲は、損失エネルギー 14.5–16eV であり、 $H(1s)+H(n=3)$ の解離極限 16.55eV[Sha71]、 H^++H^- の解離極限 17.32eV[Chu75] より低いため、分子高励起状態の崩壊過程として考えられるのは、

- (1) $H(1s)+H(1s)$ への解離過程
- (2) $H(1s)+H(2s)$ への解離過程
- (3) $H(1s)+H(2p)$ への解離過程
- (4) 輻射遷移

である。このうち、(4) は一般に ns 秒程度の過程であり、前期解離、直接解離に比べ遅い反応であるため、この過程により崩壊する確率は低い。ただし、第1章にも述べたとおり前期解離には非断熱遷移の遷移先として角運動量量子数から決まる「相手」が必要であるが、適当な「相手」がないためもつばら (4) の輻射遷移によって崩壊する状態も存在する^[注 1]。また、(1) の解離極限に相関する状態は $X^1\Sigma_g^+$ と $(2p\sigma_u)b^3\Sigma_u^+$ であり、ここで注目している状態とはポテンシャルエネルギー曲線が離れているため、(1) は無視

[注 1] 例えば $(np\pi_u)^1\Pi_u^-$ ($n=3-6, 9$) 状態はほとんど前期解離しないことが知られている [Guy79]。また $(3p\pi_u)d^3\Pi_u^-$ 、 $(4p\pi_u)k^3\Pi_u^-$ 状態も、発光線が $H(1s)+H(n=2)$ のしきい値以上でも存在することから、前期解離確率は低いと考えられている [Die58]。

してよい^[注2]。IP 以上の H_2 分子超励起状態の場合には、上記 (1)–(4) の他に (5) として自動イオン化が可能であり、(2)、(3) の過程と競争する。本章では主に IP 以下のエネルギー領域に焦点をあてる。以下ではまず、これまでに行われたこのような H_2 分子高励起状態の分光学的研究、および崩壊ダイナミックスに関する研究について述べ、その後本研究の目的を述べる。

水素分子は最も簡単な分子であるため研究例が多く、ここで着目している一電子励起状態の分光学的データは比較的高い n の状態まで知られている。光学的許容状態である二つの Rydberg シリーズ $(np\sigma_u)^1\Sigma_u^+$ 、 $(np\pi_u)^1\Pi_u$ については研究例も多い。高分解能光吸収スペクトル [Her72]、高分解能光イオン化スペクトル [Deh76] には主量子数 $n > 40$ の状態によるピークも観測されている。しかしこれらのスペクトルは複雑な構造を示し、完全には理解されていない。特に IP 以上ではその同定に不確定さがある [Gla87]。

光学的に許容な高励起状態の崩壊ダイナミックスについては、Glass-Maujean らの一連の研究によって多くの情報が得られている。彼女らは、シンクロトロン放射光を用いた光吸収スペクトル、Lyman- α 発光励起スペクトル、分子発光励起スペクトルの測定から、前期解離の分岐比^[注3] [Guy79, Gla87] を得た。IP 以下の状態の前期解離の分岐比は、 $(3p\pi_u)D^1\Pi_u^+$ 状態ではほぼ 1 であり、 $(np\pi_u)^1\Pi_u^+(n=4-6)$ 状態では、振動量子数 v 、回転量子数 J に依存するが、多くの場合 0.5 以上の値を持つ [Guy79]。IP 以上では自動イオン化との競争のため前期解離分岐比はかなり小さくなる [Guy79]。また外部電場をかけ、 $H(2s)$ - $H(2p)$ 間の Stark mixing を利用することで $(3p\pi_u)D^1\Pi_u(v=3)$ 状態の前期解離により生成するフラグメントの $H(2s)/H(2p)$ 比を 57/43 と求めている [Men77]。

Borondo *et al.* [Bor82] は、この $H(2s)/H(2p)$ 比を理論計算により、求めたが、実験とは大きく異なる計算結果となっている。一般に、このような分子高励起状態の崩壊ダイナミックスの理論的取り扱いは非常に難しい。というのは、このエネルギー領域では Born-Oppenheimer 近似の破綻が顕著になり、たくさんの状態が密に存在することも影響して状態間の相互作用が非常に大きくなる。この結果、エネルギー準位がシフトしたり、また、特定の終状態へつながるパスが複数存在するケースが存在するためである (第 1.2.2 節参照)。複数のパスを経ての崩壊が可能な場合、干渉により断面積がエネルギーに対して振動する現象が観測される可能性も指摘されている [Bes87]。分子高励起状態の崩壊ダイナミックスに関する理論としては Multichannel Quantum Defect (MQDT)

[注2] 三重項 ungerade 状態の場合、いったん $(2s\sigma_g)a^3\Sigma_g^+$ などに輻射遷移してから、さらに b 状態へ輻射遷移し、 $H(1s)+H(1s)$ へ解離していく過程も考えられる。この場合、 $b \rightarrow a$ 発光は本研究の光子検出器で観測可能であるため、同時計数に寄与する可能性があるが、Böse and Linder [Bös79] による本研究と同様の同時計数実験ではこの過程に起因する同時計数は観測されていない。従ってこの過程も無視しうる。

[注3] 彼女らの測定では、セルに外部電場をかけ、 $H(2s) \rightarrow H(2p)$ 遷移を起こさせているため、過程 (2) と (3) の分岐比に対応する。ただしセル内の圧力が約 20 mtorr と比較的高いため、準安定な $H(2s)$ の一部は衝突によりクエンチングされてしまっている [Bor77]。

理論がよく知られており、最近はいオン化と解離が競争しながら崩壊する系への拡張も行われている [Jun97]。

上述のように、特に実験的研究が多いため、光学的許容状態については、分光学的にもダイナミックスという観点からもある程度わかっている。一方、光学的禁制状態に対しては、エネルギー準位は放電による発光の観測 [Die58]、準安定 $(2p\pi_u)c^3\Pi_u$ 状態からのレーザー励起 [Eyl82] などの手法により、 $n \leq 4$ に対してわかっているものの [Hub79]、崩壊ダイナミックスについて知られていることは限られている。例えば三重項 ungerade 状態に関しては、 $(3p\pi_u)d^3\Pi_u \rightarrow (2s\sigma_g)a^3\Sigma_g^+$ 、あるいは $(4p\pi)k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光の観測から、 $(3p\pi_u)d$ 、 $(4p\pi_u)k^3\Pi_u^+$ が前期解離すること [Die35]、および $d^3\Pi_u^-$ もわずかなではあるが前期解離すること [Bur90, Kiy96] が知られているだけである。Böse and Linder [Bös81] は本研究と同様の、散乱電子-Lyman- α 光子同時計数実験を、“constant residual energy”=200meV という条件で何点かの損失エネルギーにおいて行い、同時計数が観測されることから $(3p\pi_u)d^3\Pi_u^+$ 、 $(4p\pi_u)k^3\Pi_u^+$ などの三重項状態が $H(1s)+H(2p)$ に解離することを示した (“constant residual energy”については後述)。

第 1.3.2 節で述べたように、光学的禁制状態の研究には電子エネルギー損失分光法が適している。その一つとして、Weingartshofer *et al.* [Wei75] による研究がある。彼らは、電子エネルギー損失スペクトルを、10meV のエネルギーをもつ散乱電子を検出しながら入射電子エネルギーを掃引する “constant residual energy” mode で測定し、スペクトル中に現れるピークのほとんどが $(3p\pi_u)d^3\Pi_u$ 、 $(4p\pi_u)k^3\Pi_u$ 、 $(5p\pi_u)n^3\Pi_u$ をはじめとする三重項状態のエネルギー [Die58] とよく一致することを示した。同様の “constant residual energy” mode での電子エネルギー損失スペクトルは上述の Böse and Linder [Bös81] も測定し、“constant residual energy”=200meV、散乱角 0 度の条件で測定したスペクトルが、Weingartshofer *et al.* [Wei75] の “constant residual energy”=10meV、散乱角 5～132 度の条件で測定したスペクトルとほとんど同じ形をしていることを確認している。Weingartshofer *et al.* [Wei75] はまた、入射電子エネルギー 25eV、散乱角 10° という条件でも電子エネルギー損失スペクトルの測定を行っており、光学的許容状態が支配的であるが、わずかに三重項状態の寄与が存在することを見出した。

第 1.3.2 節でも述べたが、分子高励起状態ダイナミックスを明らかにするには励起関数測定が有力な手段である。特に解離フラグメント $H^*(n\ell)$ の発光励起関数測定による解離の研究は、比較的古くから行われている [McC88, Taw90, Kou97]。Lyman- α 発光励起関数はしきい値から急激に断面積が立ち上がり、低入射電子エネルギー領域で典型的な三重項状態の励起関数の形をしている。Ajello *et al.* [Aje91] は、“modified Born” 近似によるモデル関数を使ってフィッティングを行うことにより、しきい値付近の三重項状態による寄与には 2 成分が存在すると主張している。また同じく解離過程に関する研

究例として、Ryan *et al.* [Rya79] らは 100eV 電子を水素分子と衝突させ、生成した H(2s) 原子の運動エネルギー分布を測定している。彼らは生成した H(2s) が $(3p\pi_u)D^1\Pi_u$ 状態からの前期解離によるものと、 $(3p\pi_u)B^1\Sigma_u^+$ 状態からの直接解離によるものであるというモデルをたて、前期解離経由と直接解離経由の H(2s) が 42:58 であると見積もっている。ただし H(2s) 生成過程には様々な高励起状態が寄与するため、このようなモデルが適切でないことは明らかである。

以上のように、電子-H₂ 衝突における光学的禁制状態のダイナミックスについては十分に理解できていないのが現状である。そこで本研究では、特に低エネルギー電子と H₂ 分子との衝突における分子高励起状態の振る舞いを調べることを目的として、H(2p) 生成過程と同期した電子エネルギー損失スペクトル、すなわち H₂ のコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルを IP 付近において測定した。低入射電子エネルギーの電子-分子衝突過程では、光学的禁制状態が重要な寄与をもつことが期待される。第 1.4 節および上でも述べたように Böse and Linder [Bös79, Bös81] は本研究と同様の電子-光子同時計数測定を “constant residual energy” = 200meV という条件で行っている。しかし彼らの実験結果および議論はコインシデンスが観測されるか否かという定性的な段階にとどまり、本研究のような断面積測定まで発展させることはできなかった。本研究では同時計数率を定量的に取り扱い、スペクトルを得ることでダイナミックスに関する定量的かつ詳細な議論を行うことを本研究の目的とする。このように、本研究はこれまでの研究とは全く異なる新しい研究である。

3.2 結果

測定は (入射電子エネルギー/散乱角) = 150eV/2°, 80eV/2°, 30eV/2° で行なった。以後このような表記を用いた場合には、入射電子エネルギーおよび散乱角を示すものとする。図 3.1 にタイムスペクトルの典型例を示す。本研究で測定したタイムスペクトルはすべて図 3.1 のような対称形をしており、非対称なピークは観測されなかった。

表 3.1–3.3 に 30eV/2° における実験結果を示す。f、f' は装置の特性を表すパラメータであり、式 (2.16) で定義される。ただしここでは式 (2.25) によって実験的に求められる f 値を f で表し、 $\dot{N}^t/\dot{N}_e$ によって同じく実験により求められる f 値を f' で表すこととする。 $\dot{N}^t/\dot{N}_{ph}$ は入射電子電流値、標的分子の数密度について規格化したパラメータであるので、同じ E_{eRef} での同時計数測定においては、理想的には一連の測定の間で、つまり各 Run の中では変化しないものである。この $\dot{N}^t/\dot{N}_{ph}$ の変化は、衝突領域の幾何学的因子が時間の経過とともにドリフトすることによると考えられる。また、異なる Run でも E_{eRef} に対する $\dot{N}^t/\dot{N}_{ph}$ が大きく変化している。すなわち電子スペクトロメータの

表 3.1: 入射電子エネルギー 30eV、散乱角 2 度における実験結果 (1)。 $\dot{N}^t$ は真の同時計数率、 $\dot{N}_{ph}$ は光子計数率、 $\dot{N}_e$ は電子計数率である。また f 、 f' は、式 (2.16) により定義される装置の特性を表わすパラメータである (本文参照)。 E_{eRef} は同時計数率を規格化する際に参照とする損失エネルギーにおける測定値を示す。断面積値の再現性を確認する目的で多数回測定を行った損失エネルギー (約 15.14eV) に '*' をつけて示した。

Run	E_e [eV]	$\dot{N}^t$ [cps]	$\dot{N}_{ph}$ [cps]	$\dot{N}_e$ [cps]	$\dot{N}^t/\dot{N}_{ph}$	f [$\times 10^{-4}$]	f' [$\times 10^{-4}$]
1	E_{eRef}	1.08×10^{-1}	7.60×10^3	1.00×10^3	1.42×10^{-5}	1.06	1.07
	*15.149	1.26×10^{-2}	8.28×10^3	1.53×10^2	1.52×10^{-6}	0.626	0.824
	E_{eRef}	1.32×10^{-1}	8.08×10^3	1.07×10^3	1.64×10^{-5}	0.968	1.24
	15.393	8.67×10^{-3}	7.57×10^3	1.49×10^2	1.14×10^{-6}	0.319	0.583
	E_{eRef}	1.25×10^{-1}	7.35×10^3	9.87×10^2	1.71×10^{-5}	1.01	1.27
	15.603	7.08×10^{-3}	7.51×10^3	1.32×10^2	9.42×10^{-7}	0.322	0.536
	E_{eRef}	1.38×10^{-1}	8.30×10^3	1.10×10^3	1.67×10^{-5}	0.857	1.26
	15.818	3.20×10^{-3}	8.19×10^3	1.18×10^2	3.91×10^{-7}	0.209	0.272
	E_{eRef}	1.03×10^{-1}	7.60×10^3	9.93×10^2	1.36×10^{-5}	0.863	1.04
	16.038	1.55×10^{-3}	7.77×10^3	1.00×10^2	1.99×10^{-7}	0.177	0.154
2	E_{eRef}	9.89×10^{-2}	7.36×10^3	9.66×10^2	1.34×10^{-5}	0.822	1.02
	E_{eRef}	7.47×10^{-2}	9.27×10^3	9.94×10^2	8.06×10^{-6}	0.676	0.752
	15.613	6.00×10^{-3}	9.33×10^3	1.33×10^2	6.43×10^{-7}	2.02	0.450
	E_{eRef}	7.89×10^{-2}	8.91×10^3	8.91×10^2	8.85×10^{-6}	0.778	0.885
	*15.142	1.16×10^{-2}	8.94×10^3	1.43×10^2	1.30×10^{-6}	0.504	0.810
3	E_{eRef}	7.42×10^{-2}	8.61×10^3	8.63×10^2	8.61×10^{-6}	1.50	0.585
	E_{eRef}	1.01×10^{-1}	7.23×10^3	9.05×10^2	1.40×10^{-5}	0.867	1.12
	15.387	8.90×10^{-3}	7.57×10^3	1.48×10^2	1.18×10^{-6}	0.405	0.600
	E_{eRef}	9.55×10^{-2}	7.14×10^3	8.82×10^2	1.34×10^{-5}	0.998	1.08
	*15.142	1.35×10^{-2}	6.99×10^3	1.35×10^2	1.93×10^{-6}	0.762	0.995
	E_{eRef}	1.03×10^{-1}	6.83×10^3	8.63×10^2	1.51×10^{-5}	1.04	1.20
	15.277	5.74×10^{-3}	6.51×10^3	8.10×10^2	8.82×10^{-7}	0.466	0.708
	E_{eRef}	9.02×10^{-2}	6.23×10^3	7.77×10^2	1.45×10^{-5}	0.865	1.16
	15.499	4.19×10^{-3}	6.04×10^3	6.57×10^2	6.94×10^{-7}	0.481	0.638
	E_{eRef}	8.48×10^{-2}	5.89×10^3	7.30×10^2	1.44×10^{-5}	0.968	1.16
4	15.724	2.58×10^{-3}	5.72×10^3	6.81×10^2	4.51×10^{-7}	0.339	0.380
	E_{eRef}	8.42×10^{-2}	5.60×10^3	6.87×10^2	1.50×10^{-5}	1.01	1.23
	E_{eRef}	6.91×10^{-2}	4.42×10^3	8.25×10^2	1.56×10^{-5}	0.679	0.838
	15.379	6.51×10^{-3}	5.00×10^3	1.33×10^2	1.30×10^{-6}	0.368	0.489
	E_{eRef}	7.38×10^{-2}	4.33×10^3	7.92×10^2	1.70×10^{-5}	0.651	0.931
5	14.999	5.58×10^{-3}	4.59×10^3	1.05×10^2	1.22×10^{-6}	0.346	0.531
	E_{eRef}	6.43×10^{-2}	4.16×10^3	7.43×10^2	1.54×10^{-5}	0.583	0.865
	E_{eRef}	6.70×10^{-2}	3.95×10^3	7.09×10^2	1.69×10^{-5}	0.538	0.945
	14.786	6.12×10^{-3}	4.08×10^3	1.27×10^2	1.50×10^{-6}	0.327	0.481
	E_{eRef}	6.08×10^{-2}	3.84×10^3	6.84×10^2	1.58×10^{-5}	0.682	0.888
	*15.147	7.83×10^{-3}	3.99×10^3	1.04×10^2	1.96×10^{-6}	0.532	0.756
	E_{eRef}	5.98×10^{-2}	3.65×10^3	6.45×10^2	1.64×10^{-5}	0.728	0.927

表 3.1: (continued.)

Run	E_e [eV]	N^t [cps]	N_{ph} [cps]	N_e [cps]	N^t/N_{ph}	f [$\times 10^{-4}$]	f' [$\times 10^{-4}$]
6	E_{eRef}	1.08×10^{-1}	5.21×10^3	1.12×10^3	2.07×10^{-5}	0.779	0.966
	*15.145	1.35×10^{-2}	5.56×10^3	1.62×10^2	2.42×10^{-6}	0.623	0.833
	E_{eRef}	9.69×10^{-2}	5.23×10^3	1.03×10^2	1.85×10^{-5}	0.772	0.944
	14.516	2.90×10^{-3}	4.62×10^3	1.89×10^2	6.28×10^{-7}	—	0.154
	E_{eRef}	6.68×10^{-2}	3.35×10^3	6.90×10^2	1.99×10^{-5}	0.812	0.968
	15.070	6.23×10^{-3}	3.62×10^3	8.55×10^1	1.72×10^{-6}	0.530	0.728
E_{eRef}	5.87×10^{-2}	2.94×10^3	6.36×10^2	2.00×10^{-5}	0.801	0.924	
7	E_{eRef}	7.02×10^{-2}	3.77×10^3	9.93×10^2	1.86×10^{-5}	0.508	0.707
	*15.141	8.76×10^{-3}	4.00×10^3	1.46×10^2	2.19×10^{-6}	0.575	0.601
	E_{eRef}	6.88×10^{-2}	3.65×10^3	9.49×10^2	1.88×10^{-5}	0.602	0.724
	14.936	4.90×10^{-3}	3.60×10^3	9.40×10^1	1.36×10^{-6}	0.531	0.522
	E_{eRef}	5.73×10^{-2}	3.43×10^3	9.15×10^2	1.67×10^{-5}	0.590	0.626
8	E_{eRef}	7.26×10^{-2}	3.48×10^3	1.01×10^3	2.09×10^{-5}	0.640	0.717
	*15.134	9.30×10^{-3}	3.64×10^3	1.50×10^2	2.56×10^{-6}	0.464	0.622
	E_{eRef}	6.84×10^{-2}	3.14×10^3	9.48×10^2	2.18×10^{-5}	0.528	0.721
	14.856	6.80×10^{-3}	3.39×10^3	1.34×10^2	2.00×10^{-6}	0.359	0.507
	E_{eRef}	6.51×10^{-2}	2.95×10^3	9.10×10^2	2.21×10^{-5}	0.578	0.716
9	E_{eRef}	7.49×10^{-2}	3.45×10^3	9.98×10^2	2.17×10^{-5}	0.499	0.751
	*15.138	9.33×10^{-3}	3.72×10^3	1.46×10^2	2.51×10^{-6}	0.450	0.639
	E_{eRef}	7.11×10^{-2}	3.37×10^3	9.55×10^2	2.11×10^{-5}	0.542	0.745
	15.103	7.01×10^{-3}	3.25×10^3	1.11×10^2	2.16×10^{-6}	0.236	0.629
	E_{eRef}	6.00×10^{-2}	2.74×10^3	8.23×10^2	2.19×10^{-5}	0.635	0.729
	15.330	3.48×10^{-3}	2.94×10^3	8.97×10^1	1.18×10^{-6}	0.271	0.388
E_{eRef}	4.94×10^{-2}	2.51×10^3	7.38×10^2	1.97×10^{-5}	0.612	0.670	
10	E_{eRef}	7.60×10^{-2}	4.10×10^3	1.05×10^2	1.85×10^{-5}	0.486	0.723
	14.901	7.10×10^{-3}	4.03×10^3	1.28×10^2	1.76×10^{-6}	0.385	0.557
	E_{eRef}	6.36×10^{-2}	3.51×10^3	9.12×10^2	1.81×10^{-5}	0.518	0.697
	14.679	3.57×10^{-3}	3.37×10^3	7.93×10^1	1.06×10^{-6}	0.419	0.450
	E_{eRef}	4.87×10^{-2}	2.77×10^3	7.23×10^2	1.76×10^{-5}	0.587	0.674
11	E_{eRef}	6.36×10^{-2}	2.27×10^3	6.91×10^2	2.81×10^{-5}	0.913	0.920
	*15.134	7.32×10^{-3}	2.30×10^3	9.91×10^1	3.19×10^{-6}	0.621	0.739
	E_{eRef}	6.21×10^{-2}	1.95×10^3	6.36×10^2	3.18×10^{-5}	0.849	0.976
	15.208	3.52×10^{-3}	1.94×10^3	6.46×10^1	1.82×10^{-6}	0.469	0.544
	E_{eRef}	4.85×10^{-2}	1.58×10^3	5.16×10^2	3.07×10^{-5}	0.834	0.940
	14.718	3.47×10^{-3}	1.72×10^3	6.50×10^1	2.02×10^{-6}	0.437	0.534
E_{eRef}	3.44×10^{-2}	1.27×10^3	4.04×10^2	2.71×10^{-5}	0.721	0.852	
12	E_{eRef}	6.46×10^{-2}	4.58×10^3	8.43×10^2	1.41×10^{-5}	0.654	0.766
	*15.138	6.43×10^{-3}	4.44×10^3	1.50×10^2	1.45×10^{-6}	0.435	0.428
	E_{eRef}	5.73×10^{-2}	3.79×10^3	6.91×10^2	1.51×10^{-5}	0.612	0.830
14	E_{eRef}	7.98×10^{-2}	3.94×10^3	7.06×10^2	2.02×10^{-5}	0.846	1.13
	*15.140	7.54×10^{-3}	3.24×10^3	8.14×10^1	2.33×10^{-6}	0.854	0.926
	E_{eRef}	5.28×10^{-2}	2.87×10^3	4.75×10^2	1.84×10^{-5}	0.880	1.11

表 3.2: 入射電子エネルギー 30eV、散乱角 2 度における実験結果 (2)。LT は蓄積時間、 τ はピークの半値幅、T/A は真の同時計数ピークの高さと偶然の同時計数の高さの比 (式 2.19 参照)、Peak はピーク位置である。"E_{eRef}" は同時計数率の規格化において参照とする損失エネルギーにおける測定であることを示す。断面積値の再現性を確認する目的で多数回測定を行った損失エネルギー (約 15.14eV) に '*' をつけて示した。

Run	E _e [eV]	LT [s]	τ [ns]	T/A	Peak [ch]
1	E _{eRef}	4120	5.46	2.55	342
	*15.149	141800	5.85	1.29	340
	E _{eRef}	4300	4.29	2.79	343
	15.393	158330	4.68	0.90	340
	E _{eRef}	4000	4.68	2.93	344
	15.603	167540	5.07	0.84	340
	E _{eRef}	4100	5.07	2.04	343
	15.818	344330	5.85	0.44	343
	E _{eRef}	7230	4.29	2.65	344
	16.038	503060	7.02	0.33	345
	E _{eRef}	8000	5.07	2.20	346
2	E _{eRef}	8400	4.29	1.70	340
	15.613	158060	5.07	0.69	338
	E _{eRef}	8011	5.46	1.60	342
	*15.142	148600	5.85	0.96	339
	E _{eRef}	8250	4.68	1.45	342
3	E _{eRef}	16350	4.68	2.56	344
	15.387	241000	5.46	0.98	343
	E _{eRef}	17370	5.46	2.56	345
	*15.142	154100	5.07	2.15	343
	E _{eRef}	18000	5.07	3.01	345
	15.277	327300	5.85	1.22	343
	E _{eRef}	18300	5.46	2.54	345
	15.499	320000	6.24	1.27	343
	E _{eRef}	19100	5.85	2.81	347
	15.724	321000	5.85	1.01	344
	E _{eRef}	17500	5.46	3.30	346
4	E _{eRef}	23670	4.68	3.28	352
	15.379	311000	5.85	1.26	350
	E _{eRef}	24100	5.85	2.57	353
	14.999	230000	4.68	1.61	351
	E _{eRef}	21000	4.68	2.99	353
5	E _{eRef}	24200	3.90	3.49	352
	14.786	235300	5.46	1.47	351
	E _{eRef}	23600	5.85	3.03	354
	*15.147	222120	6.24	2.13	352
	E _{eRef}	22820	5.07	3.94	353

表 3.2: (continued.)

Run	E_e [eV]	LT [s]	τ [ns]	T/A	Peak [ch]
6	E_{eRef}	18700	5.85	2.56	355
	*15.145	142720	5.85	1.92	356
	E_{eRef}	19460	5.85	2.52	356
	14.516	411230	—	0.61	360
	E_{eRef}	21630	6.63	3.65	357
	15.070	396730	6.63	2.21	356
	E_{eRef}	24200	6.24	4.37	355
7	E_{eRef}	17800	5.07	2.66	355
	*15.141	152100	7.02	2.05	355
	E_{eRef}	19550	5.85	2.82	356
	14.936	228600	8.19	1.80	360
	E_{eRef}	23600	6.24	2.75	356
8	E_{eRef}	25200	4.68	3.93	307
	*15.134	205200	5.85	2.18	307
	E_{eRef}	28600	5.46	3.09	309
	14.856	312200	6.24	1.69	307
	E_{eRef}	22700	5.46	3.59	308
9	E_{eRef}	22500	4.29	3.37	303
	*15.138	228400	5.46	2.22	302
	E_{eRef}	25200	5.07	3.18	305
	15.103	317100	6.63	1.09	304
	E_{eRef}	25499	6.63	3.50	306
	15.330	316200	6.24	1.48	304
	E_{eRef}	11730	6.24	3.92	307
10	E_{eRef}	21300	4.29	2.77	304
	14.901	209200	5.46	1.75	304
	E_{eRef}	25700	5.07	2.91	305
	14.679	402000	6.63	1.87	304
	E_{eRef}	27400	5.46	3.88	305
11	E_{eRef}	21350	6.63	6.08	308
	*15.134	133020	6.24	4.34	309
	E_{eRef}	22800	6.24	6.97	310
	15.208	240400	6.63	3.65	311
	E_{eRef}	22450	5.85	9.03	314
	14.718	223100	6.63	3.84	309
	E_{eRef}	22900	5.07	11.2	311
12	E_{eRef}	25700	6.63	2.15	1464
	*15.138	222220	6.24	1.40	1461
	E_{eRef}	29600	6.24	5.85	1465
14	E_{eRef}	29050	7.02	3.05	1465
	*15.140	146370	7.41	3.56	1463
	E_{eRef}	25500	7.41	4.15	1464

表 3.3: 入射電子エネルギー 30eV、散乱角 2 度における三重微分断面積 $\langle\sigma_c\rangle$ の相対値。断面積値の再現性を確認する目的で多数回測定を行った損失エネルギー (約 15.14eV) に '*' をつけて示した。

Run	E_e [eV]	$\langle\sigma_c\rangle$ の相対値 [arb.units]	統計誤差 [the same as $\langle\sigma_c\rangle$]
1	*15.149	9.94×10^{-2}	$\pm 5.89 \times 10^{-3}$
	15.393	6.84×10^{-2}	$\pm 4.59 \times 10^{-3}$
	15.603	5.59×10^{-2}	$\pm 4.10 \times 10^{-3}$
	15.818	2.59×10^{-2}	$\pm 2.56 \times 10^{-3}$
	16.038	1.48×10^{-2}	$\pm 2.08 \times 10^{-3}$
2	15.613	7.60×10^{-2}	$\pm 7.05 \times 10^{-3}$
	*15.142	1.49×10^{-1}	$\pm 9.22 \times 10^{-3}$
3	15.387	8.60×10^{-2}	$\pm 4.31 \times 10^{-3}$
	*15.142	1.35×10^{-1}	$\pm 5.70 \times 10^{-3}$
	15.277	5.96×10^{-2}	$\pm 2.82 \times 10^{-3}$
	15.499	4.81×10^{-2}	$\pm 2.65 \times 10^{-3}$
	15.724	3.07×10^{-2}	$\pm 2.49 \times 10^{-3}$
4	15.379	7.96×10^{-2}	$\pm 3.76 \times 10^{-3}$
	14.999	7.48×10^{-2}	$\pm 4.08 \times 10^{-3}$
5	14.786	9.16×10^{-2}	$\pm 4.74 \times 10^{-3}$
	*15.147	1.22×10^{-1}	$\pm 5.13 \times 10^{-3}$
6	*15.145	1.23×10^{-1}	$\pm 5.26 \times 10^{-3}$
	14.516	3.27×10^{-2}	$\pm 2.94 \times 10^{-3}$
	15.070	8.62×10^{-2}	$\pm 3.10 \times 10^{-3}$
7	*15.141	1.17×10^{-1}	$\pm 5.95 \times 10^{-3}$
	14.936	7.68×10^{-2}	$\pm 4.25 \times 10^{-3}$
8	*15.134	1.20×10^{-1}	$\pm 4.89 \times 10^{-3}$
	14.856	9.13×10^{-2}	$\pm 3.66 \times 10^{-3}$
9	*15.138	1.17×10^{-1}	$\pm 4.63 \times 10^{-3}$
	15.103	1.00×10^{-1}	$\pm 3.74 \times 10^{-3}$
	15.330	5.69×10^{-2}	$\pm 3.20 \times 10^{-3}$
10	14.901	9.62×10^{-2}	$\pm 4.72 \times 10^{-3}$
	14.679	5.93×10^{-2}	$\pm 2.97 \times 10^{-3}$
11	*15.134	1.07×10^{-1}	$\pm 4.99 \times 10^{-3}$
	15.208	5.81×10^{-2}	$\pm 3.00 \times 10^{-3}$
	14.718	7.00×10^{-2}	$\pm 3.73 \times 10^{-3}$
12	*15.138	9.91×10^{-2}	$\pm 5.41 \times 10^{-3}$
14	*15.140	1.20×10^{-1}	$\pm 5.38 \times 10^{-3}$

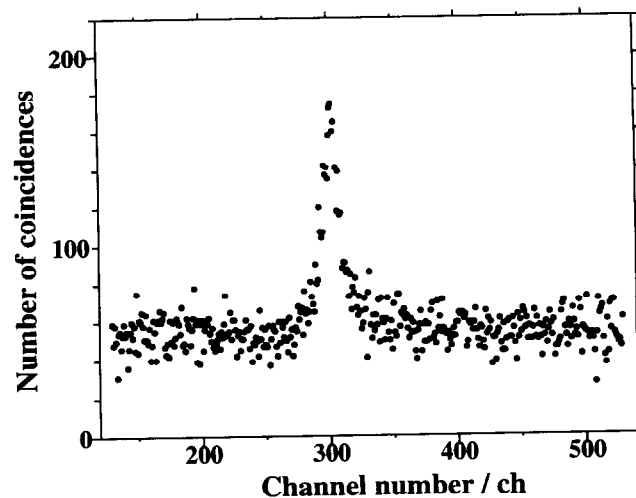


図 3.1: タイムスペクトルの典型例。入射電子エネルギー 30eV、散乱角 2° 、損失エネルギー 15.14eV において測定した。測定時間は約 63 時間。横軸は時間に相当し、約 0.39nsec/channel である。

条件の違いにより幾何学的因子は変化する。幾何学的因子を実験的に精度よく測定することは非常に難しいため、本研究では断面積相対値を求めるにあたって第 2.4 節で述べたように幾何学的因子を測定しなくてもすむ方法を開発した。第 2.4 節の規格化法がうまく機能していることは、多数回測定を行なった損失エネルギー約 15.14eV における断面積値 (表 3.1–3.3 では E_e 欄に '*' をつけた) の再現性が良いことで総合的に判断できる^[注 4]。 E_{eRef} としては損失エネルギー 12.842eV のピークを用いた ($C^1\Pi_u(v=2)$; 図 2.20 参照)。

三重微分断面積の相対値を損失エネルギーに対してプロットすることにより H(2p) 生成と同期した電子エネルギー損失スペクトル (以後、**コインシデンス-EELS**; 図 3.2) が得られる。多数回測定した断面積値は平均をとってプロットしてある。図中には同じ条件で測定した通常の電子エネルギー損失スペクトル (以後、**EELS**) も併せて示す。図中の '#' をつけた番号は**コインシデンス-EELS** のピークに対して便宜的につけた番号であるが、特に混乱の生じないときには **EELS** のピークを指定するときにも使用することにする。矢印は $H(1s)+H(2p)$ の解離極限である。形状を比較するため、各図において**コインシデンス-EELS** と通常の **EELS** とは #7 のピークにおいて強度を規格化してある。

図 3.3 には 150eV/ 2° の**コインシデンス-EELS** から得た有効一般化振動子強度 (第 1.3

[注 4] Run1 および Run2 では E_{eRef} に対する測定時間が短く (表 3.2 の "LT" 参照)、他の Run の測定値に比べて信頼性が低い、Run3 以降の断面積値はばらつきが小さく、良い再現性を示しているといえる

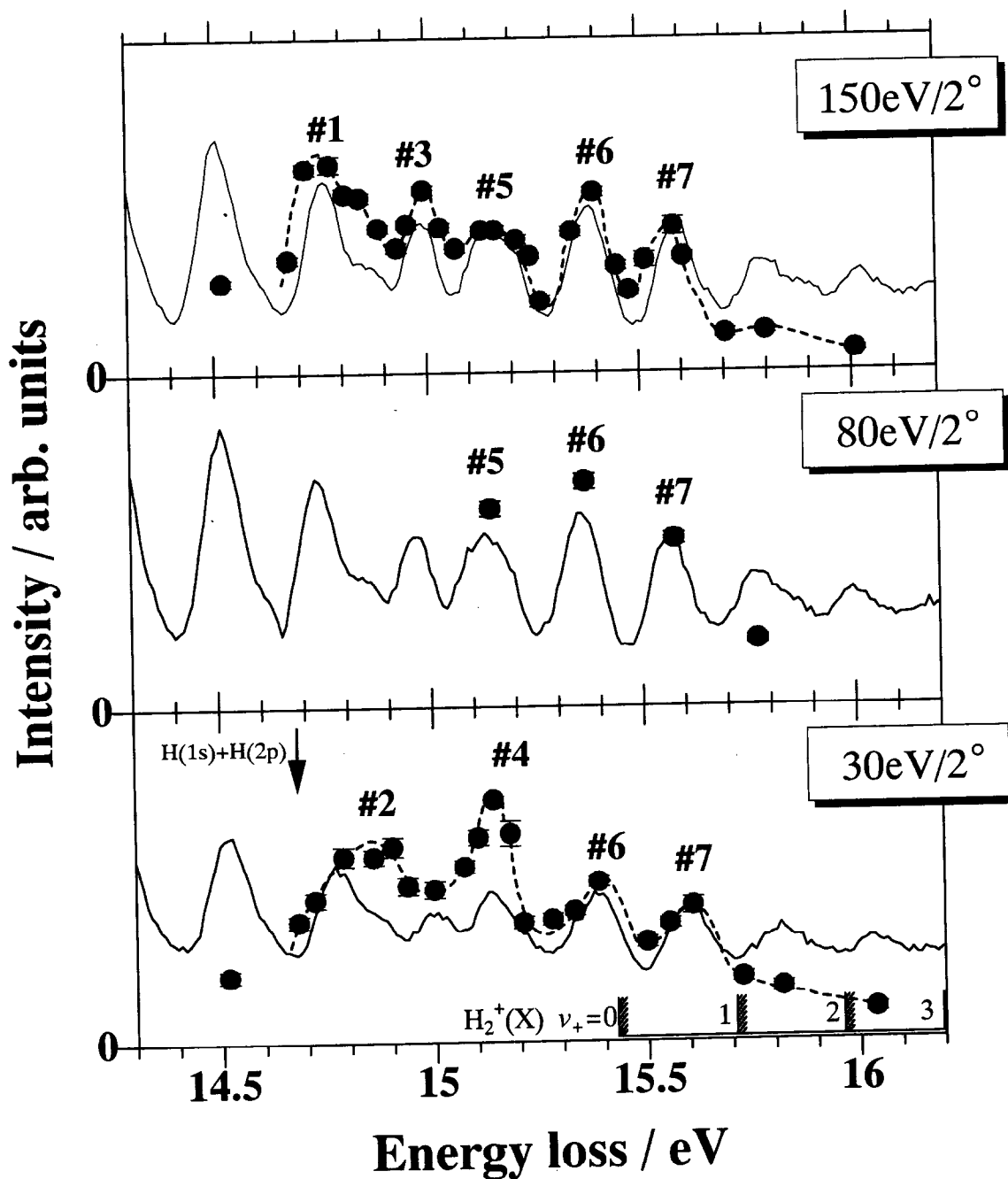


図 3.2: 入射電子エネルギー 150、80、30eV、散乱角 2° で測定したコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル (黒丸) および通常の電子エネルギー損失スペクトル (実線)。'#' をつけた番号はコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルのピークに対して便宜的につけた番号である。図中の矢印は $H(1s)+H(2p)$ への解離極限 [Sha71] を示し、斜線はイオン化ポテンシャル [Fla77] を示す。破線は"eye-guide"のためのものである。強度はすべて #7 のピークが 1 になるよう規格化してある。すべてのスペクトルの損失エネルギー分解能は約 110meV である。

節参照)を示した。実線はシンクロトロン放射光を用い、本研究室で以前に測定した Lyman- α 発光励起スペクトル (波長分解能 0.04nm、エネルギー分解能にして 15eV において約 7.3meV) を半値幅 110meV のガウス関数によりコンボリュートしたものである。第 1 章で述べたように、Limit Theorem により、有効一般化振動子強度も運動量移行が 0 の極限において光学的振動子強度と一致する。すなわちこの極限において図 3.3 の二つのスペクトルは一致しなければならない。損失エネルギーにも依存するが、150eV/2° という条件では運動量移行はおおよそ $Ka_0 \simeq 0.2$ である (a_0 は Bohr 半径)。この値が十分 0 に近いとは言い切れないが、一般に 150eV 程度の入射電子エネルギーでは、光学的禁制状態への励起断面積は小さく、EELS にはほとんど光学的許容状態のみが寄与していることから、図 3.3 の二つのスペクトルの形状がほぼ一致していることは妥当であると考えられる。この形状の一致は、本研究で開発したコインシデンス電子エネルギー損失分光法が、エネルギーおよび強度の両方において信頼性の高いものであることを示している。

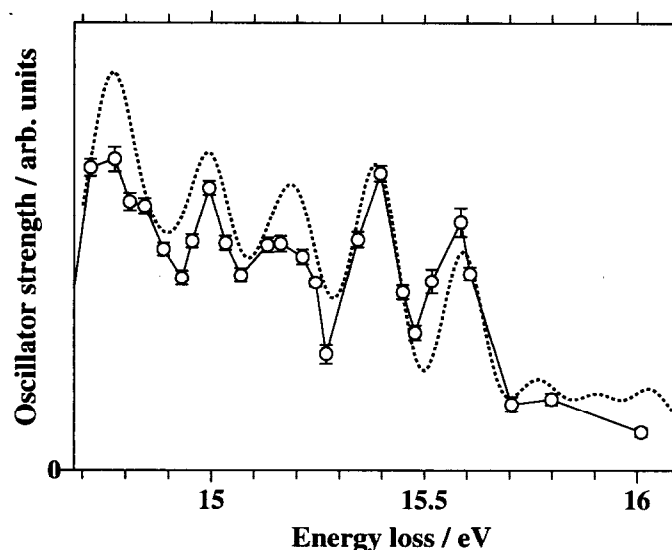


図 3.3: コインシデンス電子エネルギー損失スペクトル (150eV/2°) から求めた有効一般化振動子強度分布 (白丸) と Lyman- α 発光励起スペクトル (点線) との比較。形状を比較するため両者は 15.4eV、すなわち #6 のピークにおいて強度を合わせてある。

図 3.2 のスペクトル形状の比較から以下のことがわかる。

- A. 入射電子エネルギー 150eV、80eV では、それぞれの衝突条件におけるコインシデンス-EELS と EELS とのスペクトル形状の関係は同様である。すなわち低損失エネ

ルギー側では両者は大まかに一致し、 H_2^+ ($v_+=1$) のエネルギーを超えると両者は異なる。

- B. 入射電子エネルギー 150eV、80eV では、異なる衝突条件の**コインシデンス-EELS** 同士、EELS 同士を比べてもスペクトル形状は大きく変わらない。
- C. 30eV/2° においては、EELS の形状は他の衝突条件で測定した EELS の形状とさほど変わらない^[注 5]。一方、30eV/2° の**コインシデンス-EELS** の形状は、30eV/2° の EELS とも、また他の条件で測定した**コインシデンス-EELS** とも異なる。すなわち 30eV/2° の EELS および他の条件で測定した**コインシデンス-EELS** には見られないピーク (図 3.2 における #2 および #4 のピーク) が現れている。特徴的なのは 30eV/2° においては、**コインシデンス-EELS** の形状と EELS の形状の関係が、他の衝突条件とは異なることである。

また、既に述べたが、本研究の測定したすべてのタイムスペクトルで非対称なピークは観測されなかった。つまり Lyman- α 発光が時間分解能 4–7ns より十分速いことを示している。このことも解離ダイナミックスを議論する上で重要な事実である。

なお、**コインシデンス-EELS** の強度が $H(1s)+H(2p)$ の解離極限 14.68eV 以下で 0 になっていないのは、光子検出器で検出可能な分子発光と散乱電子との同時計数が**コインシデンス-EELS** に寄与していることを示している。しかしながら $H(1s)+H(2p)$ の解離極限以上では、分子発光の分岐比は急速に減少し、分子発光の同時計数への寄与は少ないと考えられる [Bös79, Bös81]。すなわち図 3.2 の黒丸は確かに $H(1s)+H(2p)$ への解離過程と同期した電子エネルギー損失スペクトルと言える。

3.3 考察

本研究で得られた EELS、**コインシデンス-EELS** はともに、イオン化ポテンシャル (IP) 以下の領域で 0.1~0.2eV 程度の幅のピークをもった構造をしている。これらのピークは複数の励起状態の振動回転レベルが重なり合って形成されたものである。つまり、**コインシデンス-EELS** に寄与する $H(2p)$ は、ほとんど前期解離により生成する。

比較的高い入射電子エネルギー、本研究の場合例えば、150eV、80eV などの入射電子エネルギーで測定した EELS には、光学的に許容な $(1s\sigma_g)(np\sigma_u)^1\Sigma_u^+$ 、 $(1s\sigma_g)(np\pi_u)^1\Pi_u$

[注 5] 同じ Pass Energy で測定を行ったため、原理的にはすべて同じエネルギー分解能で測定されているはずであるが、30eV/2° で測定した EELS のエネルギー分解能は他の衝突条件の EELS に比べて若干悪いようである。おそらく**コインシデンス-EELS** についても同様のことが言え、30eV/2° の**コインシデンス-EELS** は、他の衝突条件で測定した**コインシデンス-EELS** より損失エネルギーの分解能が悪いと考えられる。しかし後の議論には特に影響しない。

の二つの Rydberg シリーズに属する状態がほとんどをしめている。これらのピークは、Böse and Linder[Bös81]、Roy and Carette[Roy75] により同定されている。Böse and Linder は、256eV/0°、Roy and Carette は 70eV/0° で測定した EELS に対して同定しているが、両者の同定は若干異なる。本研究では、150eV/2°、80eV/2° の EELS に見られるピークを表 3.4 のように同定した。これはより高分解能で測定を行っている Böse and Linder[Bös81] の同定に準拠したものである。ただし #3 ピークの同定に関しては、エネルギー位置から判断して、明らかに不適当と思われるものが Böse and Linder による同定には含まれていたため、本研究においては除外した。また実験結果 A. から、比較的高い入射電子エネルギーの場合 **コインシデンス-EELS** のピークの同定として EELS のそれを用いることは妥当であろうと考えられる。従って 150eV/2°、80eV/2° の **コインシデンス-EELS** に見られるピークについても、表 3.4 のように同定できる。

表 3.4: 150eV/2°、80eV/2° で測定した EELS、コインシデンス-EELS の各ピークの同定。

Peak number	Assignment
#1	$(3p\pi_u)D^1\Pi_u(v=3), (4p\sigma_u)B''^1\Sigma_u^+(v=1)$
#3	$(3p\pi_u)D^1\Pi_u(v=4), (4p\sigma_u)B''^1\Sigma_u^+(v=2),$ $(4p\pi_u)D'^1\Pi_u(v=1), (5p\pi_u)D''^1\Pi_u(v=0)$
#5	$(4p\pi_u)D'^1\Pi_u(v=2), (5p\pi_u)D''^1\Pi_u(v=1)$
#6	$(4p\pi_u)D'^1\Pi_u(v=3), (4p\sigma_u)B''^1\Sigma_u^+(v=4),$ $(3p\pi_u)D^1\Pi_u(v=6), (5p\pi_u)D''^1\Pi_u(v=2)$
#7	$(3p\pi_u)D^1\Pi_u(v=7), (4p\sigma_u)B''^1\Sigma_u^+(v=5),$ $(4p\pi_u)D'^1\Pi_u(v=4), (5p\pi_u)D''^1\Pi_u(v=3)$

IP 以上の損失エネルギーでは、イオン化のチャンネルが開くため、EELS と **コインシデンス-EELS** の形状は当然ながら異なってくる。EELS には直接イオン化による連続スペクトルが含まれる。一方 **コインシデンス-EELS** の各ピークは、IP 以上における自動イオン化と解離の競争の結果、 $H(1s)+H(2p)$ への中性解離過程の分岐比が減少するため、ピークの高さが急激に低くなっていく。

3.3.1 光学的禁制状態

30eV/2° における #2 および #4 ピークの出現 (実験結果 C.; 図 3.2 参照) は光学的禁制状態によると考えられる。興味深い点は、その効果は EELS ではほとんど目立たないのに対し、**コインシデンス-EELS** では顕著に、かつ #2 および #4 ピークに局所的に現れる

点である(実験結果 C.)。これは H(2p) 生成の分岐比が許容状態と禁制状態との間で大きく異なることによると考えられる。このような興味深いダイナミクスについては後述するとして、まずは、#2、#4 ピークの原因となる禁制状態の同定を行いたい。

以下の議論で便利の良いように、図 3.2 の中から 30eV/2°、150eV/2° の EELS、コインシデンス-EELS を取り出し、高励起状態の振動レベルとともに図 3.4 に示した。振動レベルは表 3.5 に示す出典より引用した。

図 3.5 に図 3.2、3.4 (損失エネルギー分解能約 110meV) におけるよりも比較的高い損失エネルギー分解能(約 70meV) で測定した EELS を示す。衝突条件は図 3.4 と同じである(30eV/2°、150eV/2°)。図 3.5 の二つのスペクトルを相互に比較すると、おおまかな形としてはよく似ているが、30eV/2° のスペクトルの 14.40eV と 15.33eV には、矢印で示したように光学的禁制状態によると考えられる小さなピークが観測されている。これらのピークは Weingardshofer *et al.*[Wei75] の測定した 25eV/10° の EELS スペクトルにも観測されている。彼らは 14.40eV のピークを、 $(3p\pi_u)d^3\Pi_u(v=2)$ 、 $(2p\pi_u)C^1\Pi_u(v=10)$ と、また 15.33eV のピークを $(3p\pi_u)d^3\Pi_u(v=6)$ 、 $(4p\pi_u)k^3\Pi_u(v=3)$ と同定した。励起断面積は Franck-Condon 因子に比例すると近似できるため、 $(3p\pi_u)d^3\Pi_u(v=3-5)$ や $(4p\pi_u)k^3\Pi_u(v=0-2)$ の振動レベルも当然 30eV/2° の EELS には寄与しているはずである。H(2p) 生成過程に大きな断面積を持つ状態は、励起断面積も当然ある程度大きいであろうと予想されるので、ピーク #2 と #4 の前駆状態である禁制状態は、d、k 状態をはじめとした三重項 ungerade 状態と考えられる。前期解離の選択則: 三重項 $\leftrightarrow$ 三重項、三重項 $\leftrightarrow$ 一重項、 $u \leftrightarrow u$ 、 $u \leftrightarrow g$ [Her50]、から考えて、これらの前駆禁制状態からの H(1s)+H(2p) への前期解離における中間状態は、やはり三重項 ungerade 状態である。

図 3.6 に、三重項 ungerade 状態のポテンシャルエネルギー曲線を示した。図 3.6 中には H(1s)+H(n=2) に関連する triplet-ungerade 状態がすべて含まれている(c、e および f 状態)。また Franck-Condon 領域およびコインシデンス-EELS が測定された損失エネルギー領域(斜線部)も示されている。

f 状態は大きなポテンシャル障壁を持つ。また c 状態はピーク #2 と #4 を導く禁制状態とは離れており、振動波動関数の重なり積分が小さいため、相互作用は小さい(前期解離の Franck-Condon 原理; 第 1.2.2 節参照)。従って、H(1s)+H(2p) への前期解離過程における中間状態としては、 $e^3\Sigma_u^+$ 状態がもっとも可能性が高い。このことと前期解離における選択則: $\Delta S=0$ 、 $\Delta \Lambda=0, \pm 1$ 、 $u \leftrightarrow u$ 、 $u \leftrightarrow g$ [Her50] とから、ピーク #2、#4 の前駆状態は $^3\Sigma_u^+$ 、 $^3\Pi_u$ の対称性をもつ状態であると結論できる。ここで S はスピン角運動量量子数、 Λ は全軌道角運動量の分子軸成分を表わす量子数である。振動レベルのエネルギー位置(図 3.4 参照)と基底電子状態 $X^1\Sigma_g^+$ との Franck-Condon 因子を考慮すると、コインシデンス-EELS の #2、#4 ピークの前駆状態は以下のものであると結論できる。

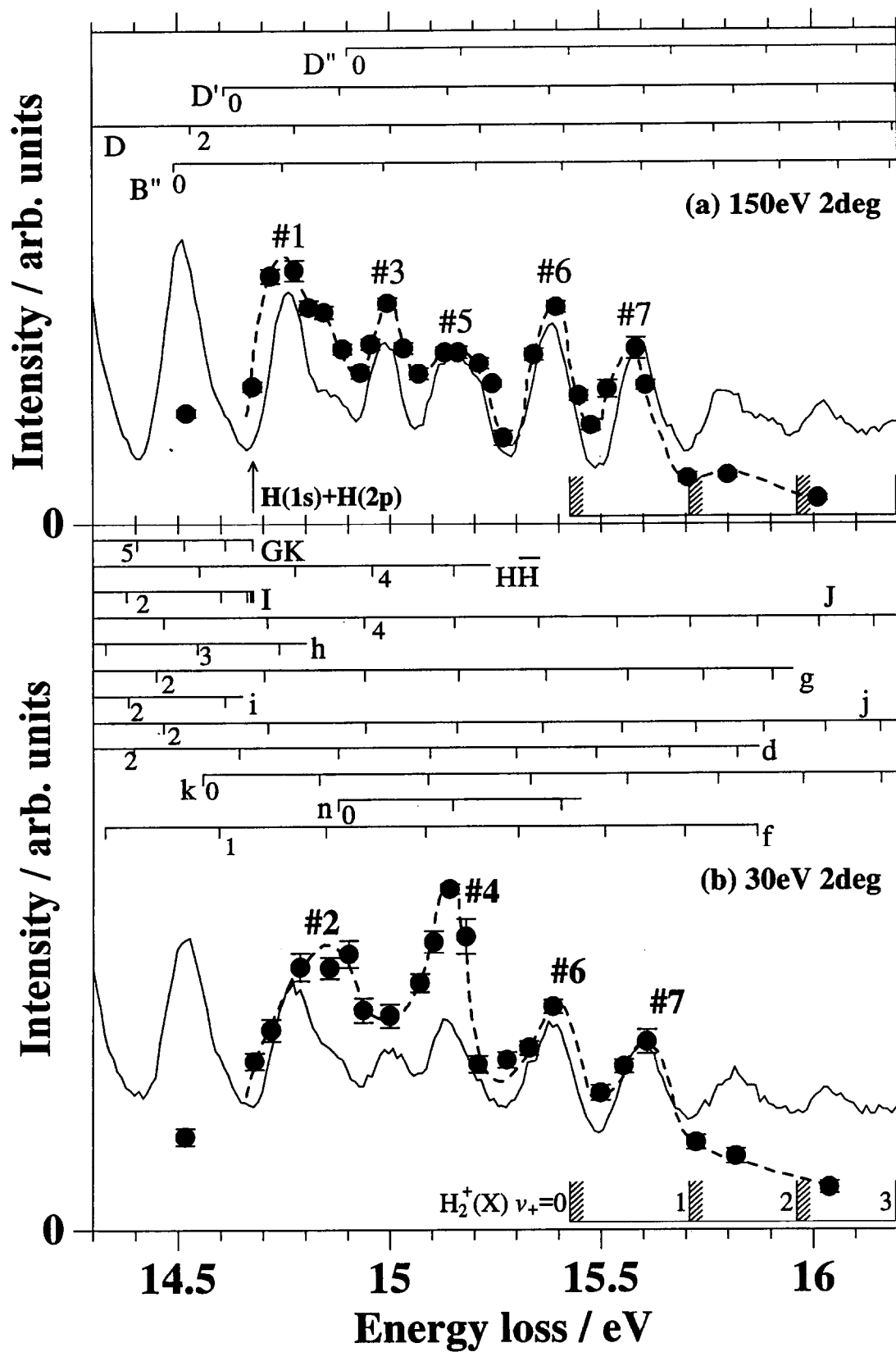


図 3.4: 入射電子エネルギー 150eV(a)、30eV(b)、散乱角 2° において測定したコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル (黒丸) および通常の電子エネルギー損失スペクトル (実線)。両者は#7 のピークで規格化してある。振動レベルの出典は表 3.5 のとおり。後は図 3.2 と同様である。

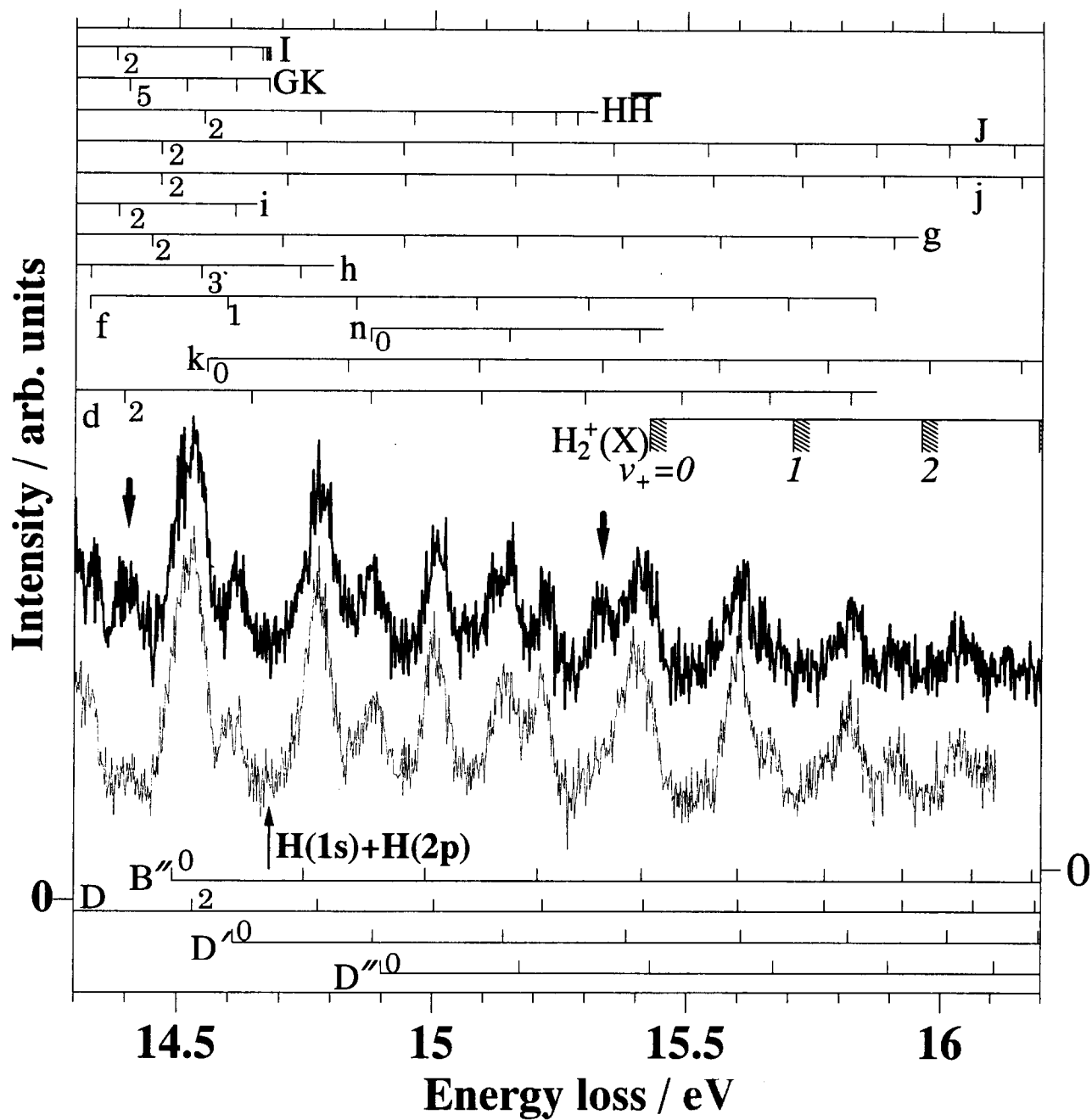


図 3.5: 図 3.2. 3.4 よりも高い分解能 (約 70meV) で測定した通常の電子エネルギー損失スペクトル。入射電子エネルギーは 150eV(細い実線)、30eV(太い実線)、散乱角は 2° である。150eV/2° のスペクトルの 0 点は図の左側に、30eV/2° のスペクトルの 0 点は図の右側に示した。他は図 3.4 と同様。

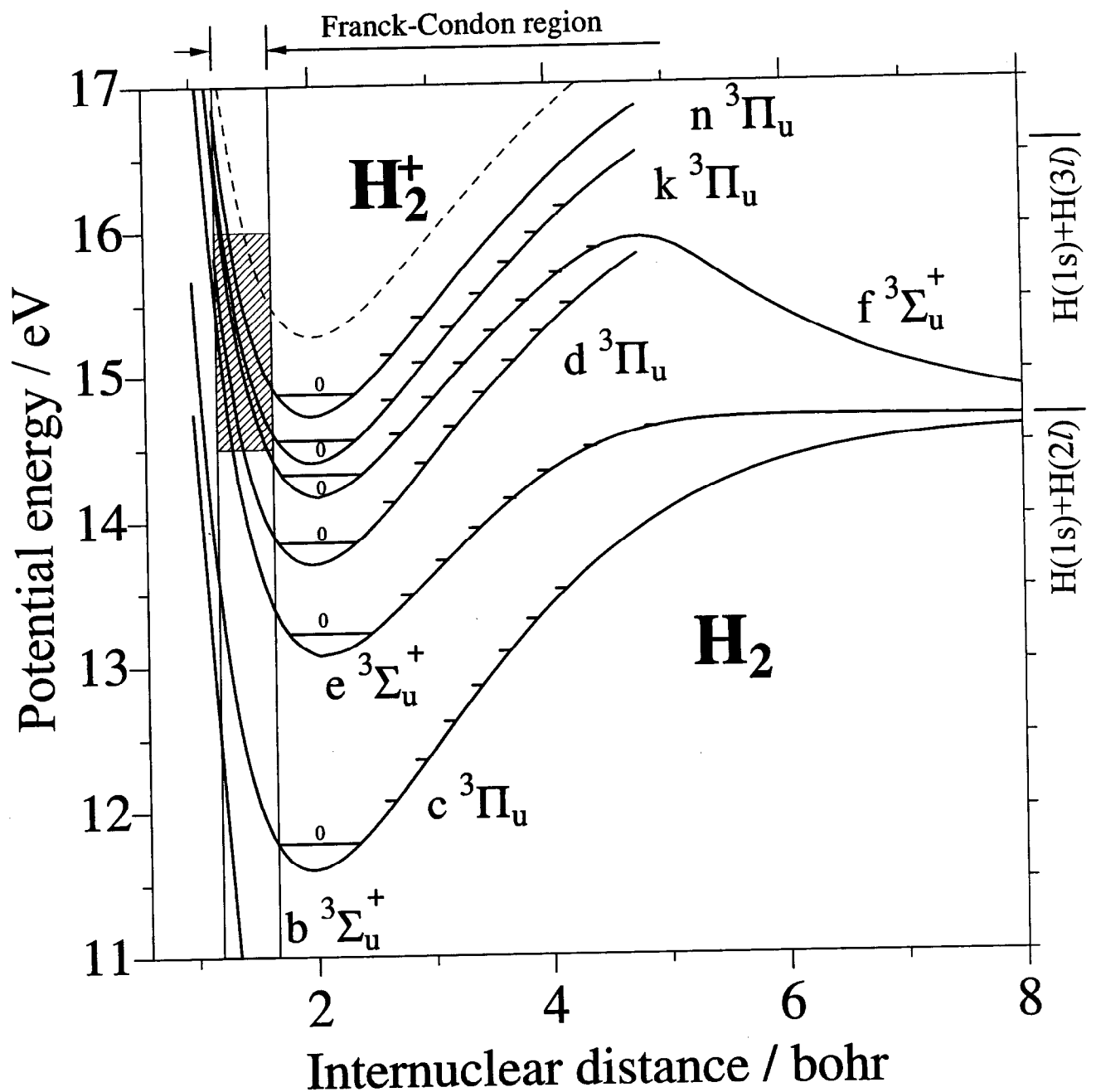


図 3.6: H_2 三重項 ungerade 状態のポテンシャルエネルギー曲線。振動レベル、および b、c、d、e、f 状態のポテンシャルエネルギー曲線は、表 3.5 の文献から得た。k、n 状態のポテンシャルエネルギー曲線は、d 状態のそれを $v=0$ レベルのエネルギー差だけシフトさせることにより書いた。 H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線 [Sha71] は破線により示してある。実線による縦棒は Franck-Condon 領域を示し、斜線の部分は本研究で行った測定領域を示す。エネルギーの基準は $\text{H}_2\text{X}^1\Sigma_g^+$ の基底振動回転レベルにとってある。 $\text{H}(1s)+\text{H}(n=2)$ に関連する triplet-ungerade 状態のポテンシャルエネルギー曲線はすべて図に含まれている (c、e および f 状態)。

表 3.5: H_2 のポテンシャルエネルギー曲線および振動レベルの出典。Configuration は各電子状態の平衡核間距離 ($R \sim 1\text{\AA}$) 付近での電子配置 ($(1s\sigma_g)$ は省略) を示す。

Molecular electronic state	Configuration	References	
		Potential energy curve	Vibrational energy
<i>singlet u</i>			
$B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$	$(4p\sigma_u)$	[Kol76]	[Roy75]
$D^1\Pi_u$	$(3p\pi_u)$	[Sha71]	[Roy75]
$D'^1\Pi_u$	$(4p\pi_u)$	[Sha71]	[Roy75]
$D''^1\Pi_u$	$(5p\pi_u)$	[Sha71]	[Roy75]
<i>singlet g</i>			
$H\bar{H}^1\Sigma_g^+$	$(3s\sigma_g)$	[Wol85]	[Wol85]
$GK^1\Sigma_g^+$	$(3d\sigma_g)$	[Wol85]	[Wol85]
$I^1\Pi_g$	$(3d\pi_g)$	[Kol77]	[Kol77]
$J^1\Delta_g$	$(3d\delta_g)$	[Sha71]	[Kol82]
<i>triplet u</i>			
$b^3\Sigma_u^+$	$(2p\sigma_u)$	[Kol90b]	**
$e^3\Sigma_u^+$	$(3p\sigma_u)$	[Pre90]	[Pre90]
$f^3\Sigma_u^+$	$(4p\sigma_u)$	[Pre90]	[Pre90]
$c^3\Pi_u$	$(2p\pi_u)$	[Kol77]	[Kol77]
$d^3\Pi_u$	$(3p\pi_u)$	[Sha71]	[Wei75]
$k^3\Pi_u$	$(4p\pi_u)$	*	[Wei75]
$n^3\Pi_u$	$(5p\pi_u)$	*	[Wei75]
<i>triplet g</i>			
$h^3\Sigma_g^+$	$(3s\sigma_g)$	[Kol90a]	[Kol90a]
$g^3\Sigma_g^+$	$(3d\sigma_g)$	[Kol90a]	[Kol90a]
$i^3\Pi_g$	$(3d\pi_g)$	[Kol77]	[Kol77]
$j^3\Delta_g$	$(3d\delta_g)$	[Ryc84]	[Ryc84]

*; これまでに実験、計算によるデータが存在しないことを示す。

**; 反発型ポテンシャルのため離散的振動準位は存在しないことを示す。

ピーク #2: $d^3\Pi_u(v=4)$, $k^3\Pi_u(v=1)$, $n^3\Pi_u(v=0)$, $f^3\Sigma_u^+(v=2)$,
 $D^1\Pi_u(v=3)$, $D'^1\Pi_u(v=1)$, $D''^1\Pi_u(v=0)$, $B''^1\Sigma_u^+(v=1)$,

ピーク #4: $d^3\Pi_u(v=5)$, $k^3\Pi_u(v=2)$, $n^3\Pi_u(v=1)$, $f^3\Sigma_u^+(v=3)$,
 $D'^1\Pi_u(v=2)$, $D''^1\Pi_u(v=1)$,

このようにピーク #2 と #4 は禁制状態のみに起因しているわけではないことに注意したい。 $d^3\Pi_u$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線が $e^3\Sigma_u^+$ 状態のそれにより近いこと、および Rydberg 状態への励起断面積が n^{-3} ^[注 6] に比例することを考慮に入れると、 $d^3\Pi_u$ 状態が前駆禁制状態としてもっとも可能性が高いであろう。 $d^3\Pi_u$ 状態は Dieke [Die35, Die58] による $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ バンド (the Fulcher band) の観測から、 $e^3\Sigma_u^+$ 状態との相互作用が大きいこと、 $v=4$ 以上では高い確率で $H(1s)+H(n=2)$ へ前期解離することが知られており、上記の結論はこれらと矛盾しない。

しかしながら、 $e^3\Sigma_u^+$ 状態は断熱的には $H(1s)+H(2s)$ に関連してしまうため [Sha71]、 $H(2p)$ 生成のためにはもう一段階の非断熱遷移が必要である。Borondo *et al.* [Bor87] は $(3p\sigma_u)e^3\Sigma_u^+$ 状態と $(4p\sigma_u)f^3\Sigma_u^+$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線を計算し、核間距離 $14a_0$ 付近という遠方に avoided crossing が存在することを示した。 $f^3\Sigma_u^+$ 状態は断熱的に $H(1s)+H(2p)$ へ関連しているのでこの付近での $e \rightarrow f$ 非断熱遷移 (動径結合による) により、 $H(2p)$ が生成すると考えることができる。これと同様の議論は、光学的許容状態 $(3p\pi_u)D^1\Pi_u$ の前期解離の結果生成するフラグメントの $H(2s)/H(2p)$ 比が 57/43 [Men77, Gla88] であることを説明するときにも用いられている [Bor82, Kom79]。すなわち、 $(3p\pi_u)D^1\Pi_u$ は $(3p\sigma_u)B'^1\Sigma_u^+$ に非断熱遷移し (回転結合による)、さらに核間距離 $15a_0$ 付近という遠方での avoided crossing における $(3p\sigma_u)B'^1\Sigma_u^+ \rightarrow (2p\sigma_u)B^1\Sigma_u^+$ 非断熱遷移により $H(2p)$ を生成するというものである^[注 7]。上の議論をもとに、ピーク #2 と #4 の前駆禁制状態から $H(2p)$ を生成する解離経路をまとめると図 3.7 のようになる。本研究においては、タイムスペクトル中のピークに非対称性が観測されなかったことから、これらの解離は本研究の時間分解能 4–7ns よりかなり速い過程であるといえる。

3.3.2 $H(2p)$ 生成分岐比

第 3.3.1 節で述べたように、ピーク #2、#4 の前駆禁制状態が、EELS よりも **コインシデンス-EELS** に顕著に見られる (図 3.4 参照)。従ってこれらの前駆禁制状態の $H(2p)$ 生

[注 6] n は主量子数。より正確には、量子欠損 δ を引いた $n^*=n-\delta$ (有効量子数) の (-3) 乗に比例する。

[注 7] $(2p\sigma_u)B^1\Sigma_u^+$ は $H(1s)+H(2p)$ へ関連し、 $(3p\sigma_u)B'^1\Sigma_u^+$ は $H(1s)+H(2s)$ へ関連する [Sha71]。

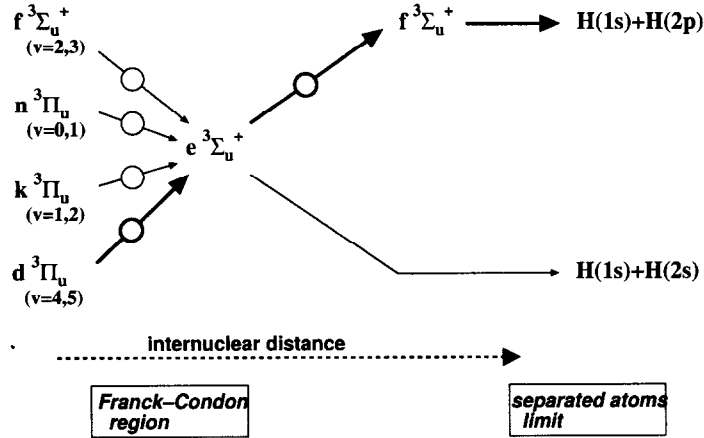


図 3.7: 図 3.4(b) のコインシデンス-EELS 中のピーク #2 と #4 の前駆禁制状態から H(2p) を生成する解離経路。白丸付きの矢印は非断熱遷移を示す。d 状態がピーク #2 と #4 の前駆禁制状態としてもっとも可能性が高いと考えられるため (本文参照)、それらの経路を強調してある。

成分岐比は前駆許容状態のそれに比べて大きいであろうと予想される。この点をもっと定量的に議論してみたい。

Lyman- α 発光には異方性がないと仮定する。Lyman- α 発光に異方性がなければ、コインシデンス-EELS、つまり 3 重微分断面積に 4π をかけると EELS と同じ次元の断面積が得られる。

$$\frac{d^2\sigma}{dE_e d\Omega_e} = \int \frac{d^3\sigma}{dE_e d\Omega_e d\Omega_{ph}} d\Omega_{ph} = 4\pi \left(\frac{d^3\sigma}{dE_e d\Omega_e d\Omega_{ph}} \right)_{\Omega_{ph}=\Omega_{ph0}} \quad (3.1)$$

つまり $(4\pi \times \text{コインシデンス-EELS})/(\text{EELS})$ が「損失エネルギーと散乱角により決まる全電子衝突過程の中の H(2p) 生成過程の分岐比」 $\equiv$ H(2p) 生成分岐比を与える。このようにして求めた H(2p) 生成分岐比を表 3.6 に示す。ただしコインシデンス-EELS、EELS とともに相対値なので、分岐比も相対値である。ピーク #7 は入射電子エネルギーおよび散乱角にかかわらず同じ一重項許容状態に起因していると考えられる。従ってその H(2p) 生成分岐比は入射電子エネルギーおよび散乱角に依存しないであろう。そこで表 3.6 ではピーク #7 における H(2p) 生成分岐比に共通の値、1、を与えた。従って表 3.6 においては異なる条件の間でも H(2p) 生成分岐比は比較可能である。

表 3.6 よりピーク #2、#4 の H(2p) 生成分岐比が他のピークに比べ大きいことが明らかである。一方、 $(4p\sigma_u)B''^1\Sigma_u^+$ 、 $(3p\pi_u)D^1\Pi_u$ 、 $(4p\pi_u)D'^1\Pi_u$ 、 $(5p\pi_u)D''^1\Pi_u$ などの許容状態に起因しているピーク #1、#3、#5、#6、#7 の H(2p) 生成分岐比は、ほとんど同じ程度である。またピーク #2、#4 の前駆許容状態からの H(2p) 生成分岐比もそれとほぼ同じであろう (83 頁参照)。これらの光学的許容状態については、シンクロト

表 3.6: コインシデンス-EELS と EELS との比をとることによって求めた H(2p) 生成分岐比の相対値。 ピーク #7 における H(2p) 生成分岐比は、どの入射電子エネルギー、散乱角においても共通に 1 としている (本文参照)。1 カラム目は入射電子エネルギーおよび散乱角を示し、横線はピークが存在しないことを示す。'#' のついた番号はコインシデンス-EELS のピークを示す番号である (図 3.2 および図 3.4 参照)。'*' は、このピークにおいてコインシデンス-EELS 測定が行われていないことを示す。異なる条件の間でも H(2p) 生成分岐比の比較は可能である。

入射電子エネルギー/散乱角	ピーク番号						
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
150eV/2deg	1.2	—	1.3	—	1.0	1.1	1
80eV/2deg	*	*	*	—	1.2	1.2	1
30eV/2deg	—	1.6	—	1.6	—	1.1	1

ロン放射光を用いた実験により、H($n=2$) 生成前期解離分岐比が詳しく調べられ、それらが電子状態の対称性、回転量子数、振動量子数に強く依存するということが明らかになっている [Gla87]。これは上述の本研究の結果と一致しない。ただし本研究で得られる H(2p) 生成分岐比は、複数の振動回転レベルに対する分岐比の平均としての値であり、そのため強い依存性が平均化によりぼやけてしまったのであろう。さて、ピーク #2、#4 の H(2p) 生成分岐比は、このような平均としての前駆許容状態の H(2p) 生成分岐比より明らかに大きい。ピーク #2、#4 の前駆禁制状態が EELS においてほとんど目立たず、励起断面積としてそれほど大きくなさそうであることを考え合わせると、次のような結論が導かれる。すなわち、ピーク #2 の前駆禁制状態の H(2p) 生成分岐比は $D^1\Pi_u(v=3)$ 、 $D^1\Pi_u(v=1)$ 、 $D''^1\Pi_u(v=0)$ 、 $B''^1\Sigma_u^+(v=1)$ の H(2p) 生成分岐比の平均より大きく、ピーク #4 の前駆禁制状態の H(2p) 生成分岐比は $D^1\Pi_u(v=2)$ 、 $D''^1\Pi_u(v=1)$ の H(2p) 生成分岐比の平均より大きい (83 頁のピーク #2、#4 の前駆状態参照)。

ピーク #2、#4 の前駆禁制状態である三重項 ungerade 状態から、H(1s)+H(2p) へいたる解離経路は第 3.3.1 節ですでに議論し、核間距離 $14a_0$ 付近における $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow f^3\Sigma_u^+$ 非断熱遷移が重要であるという結論に達した (図 3.7 参照)。本節での定量的な考察から言えることは、 $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow f^3\Sigma_u^+$ 遷移の非断熱遷移確率がかなり大きい、つまり反応は透熱的に進行していると思われる。

以上の議論を元に再び表 3.4、図 3.5 に目をむけると興味深い点に気づく。それはピーク #6 の H(2p) 生成分岐比が 1 に近いことである。30eV/2° の EELS 中のピーク #6 には、 $D^1\Pi_u(v=3)$ 、 $B''^1\Sigma_u^+(v=4)$ 、 $D^1\Pi_u(v=6)$ 、 $D''^1\Pi_u(v=2)$ (表 3.4 参照) とともに、 $d^3\Pi_u(v=6)$ が寄与している (図 3.5 参照)。不思議なことに $d^3\Pi_u(v=6)$ からの H(2p)

生成分岐比は、 $d^3\Pi_u(v=4, 5)$ からのそれに比べ小さく、 $D'^1\Pi_u(v=3)$ 、 $B''^1\Sigma_u^+(v=4)$ 、 $D^1\Pi_u(v=6)$ 、 $D''^1\Pi_u(v=2)$ からの $H(2p)$ 生成分岐比を平均化したものと同程度のようにある。このように $H(2p)$ 生成分岐比が振動準位に大きく依存する理由は明らかになっていない。

第4章 H_2 の二電子励起状態

4.1 H_2 の二電子励起状態に関するこれまでの研究

本章では第1章で述べた目的のうち、 H_2 二電子励起状態のダイナミックスを解明するために行った実験結果について述べる。

双極子遷移に代表されるような一電子演算子に基づいた二電子励起過程は、独立粒子モデルの範囲内では禁止される。従って H_2 から H_2 二電子励起状態への励起過程を説明するには電子相関効果を考慮に入れる必要があり、光吸収断面積は一電子遷移の場合より格段に小さい [Kir79]。その上、二電子励起状態の存在するエネルギー領域はイオン化連続状態にあり、光吸収スペクトル法あるいは電子エネルギー損失分光法を用いた水素分子二電子励起状態の分光学的研究は、ほとんど不可能である。図 4.1 に H_2 二電子励起状態領域における電子エネルギー損失スペクトルを示す。スペクトルは直接イ

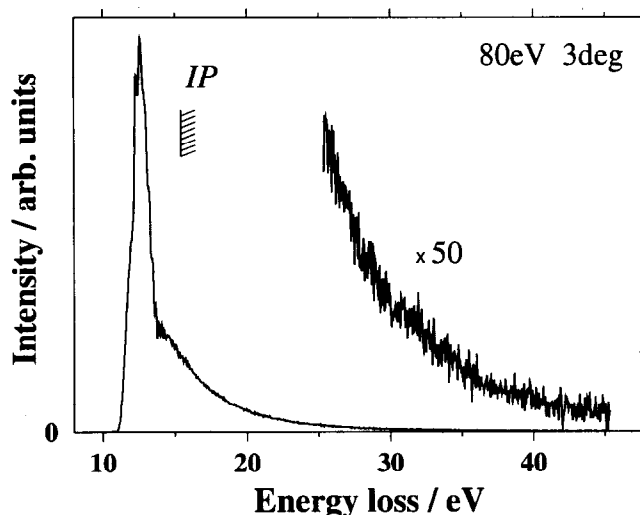


図 4.1: H_2 二電子励起状態領域の電子エネルギー損失スペクトル。入射電子エネルギー 80eV、散乱角 3° 、損失エネルギーの分解能は約 250meV である。約 24eV 以上の損失エネルギー領域に H_2 二電子励起状態が存在するはずである (図 1.9 参照)。

オン化によるなだらかな単調減少を示すだけである。従って実験的には、水素分子二電子励起状態は図 4.2 に示されるようなダイナミックスを利用して観測されてきた (16 頁の図 1.5 も参照)。以下でこれまでに行われてきた研究を概観する。なお、27 頁の図 1.9 のキャプションにおいてすでに述べたように、各二電子励起状態を区別するやり方として、Bottcher and Docken[Bot74] の射影演算子法計算に由来する方法が慣例的に用いられている。つまり、 H_2^+ の $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ (最低励起状態)、 $(2p\pi_u)^2\Pi_u$ (第二励起状態)、... をイオンコアにもつ二電子励起状態を、それぞれ Q_1 、 Q_2 、... の各シリーズに分類し、各シリーズの中で同じ対称性ともつものを低い方から順に、(1)、(2)、... として区別する方法である。例えば $(2p\sigma_u)^2$ の電子配置を主配置とする二電子励起状態は、 $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ となる。

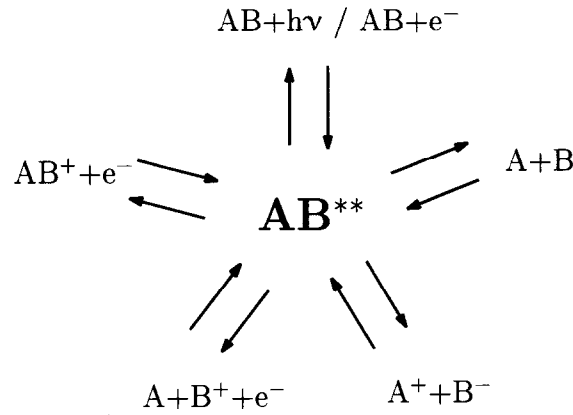
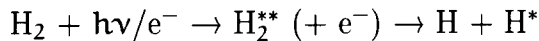


図 4.2: 分子 AB の二電子励起状態 AB^{**} が関与する動的過程。

(1) 光励起あるいは電子衝突励起による中性解離過程



この過程は、 $H(2s)$ 、高 Rydberg 水素原子 $H(HR)$ 、および H^* の放出する Lyman シリーズ、Balmer シリーズ発光を検出することにより観測されてきた。これら中性解離過程に対する実験的研究は最近のレビューに詳しく述べられている [Kou97]。パルス電子線と time-of-flight 法を用いた $H(2s)$ の運動エネルギー分布測定は、Leventhal *et al.*[Lev67] をはじめとした多くの研究者によって測定されている [Lev67, Cla69, Cza71, Mis72]。水素分子二電子励起状態は $H(2s)$ の運動エネルギー分布に見られる 'fast'、'slow' の二つのピークのうち、'fast' ピークを与える状態として認識された。特に、Misakian and Zorn[Mis72] は、およそ 3.8eV の運動エネルギーをもつ $H(2s)$ 原子がしきい値約 32eV で生成し、合

わせて測定した H(2s) 生成の角分布とから、その前駆状態が $^1\Pi_u$ 状態であることを見出した。この状態は現在では $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態であると考えられている。'fast'、'slow' の二つのピークが生成する過程は、図 4.3 に示した鏡映近似により大まかに説明できる^[注 1]。すなわち、束縛型ポテンシャルエネルギー曲線をもつ水素分子一電子励起状態が'slow' ピークを与え、一方反発型ポテンシャルエネルギー曲線をもつ水素分子二電子励起状態が'fast' ピークを与える。理論的には、Hazi and Wiemers[Haz77] が Survival 因子によってダイナミックスを記述することにより、'fast' ピークを説明しようとしたが、実験データ間にばらつきがあり、大まかに実験値を再現できたことを示すにとどまった。また、Schiavone *et al.*[Sch75] は同じくパルス電子線と time-of-flight 法により H(HR) の

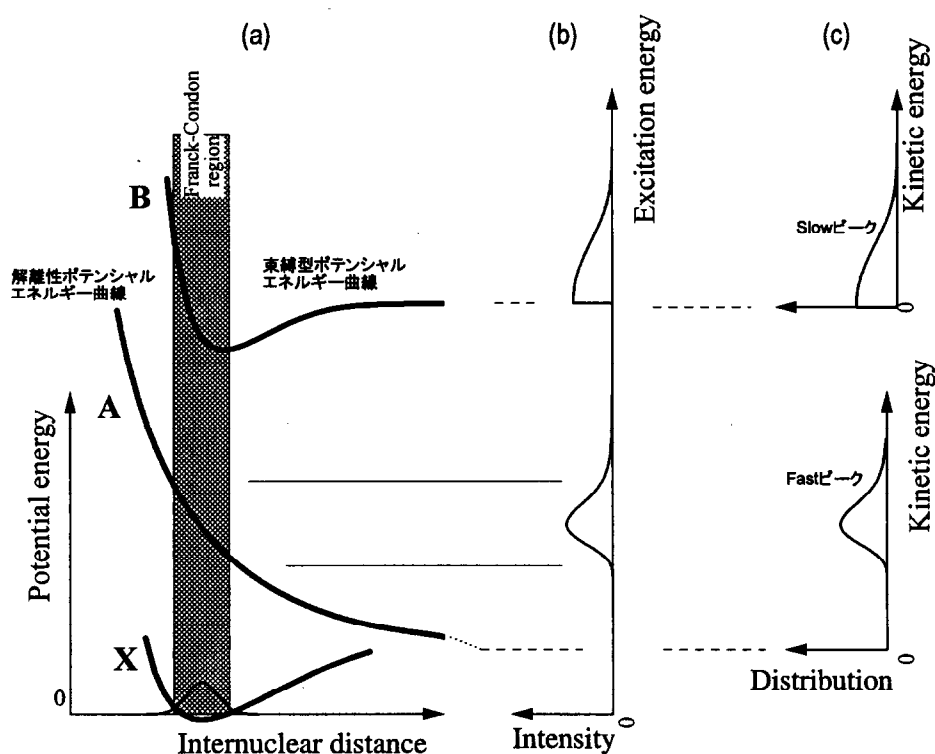


図 4.3: 鏡映近似の模式図。(a) は始状態 (X)、終状態 (A、B) のポテンシャルエネルギー曲線、(b) は光吸収スペクトルあるいは電子エネルギー損失スペクトル、(c) はフラグメントの運動エネルギー分布を表す。(a) の Potential energy と (b) の Excitation energy の軸のスケールは両者で等しいが、(c) の Kinetic energy のスケールは前二つとは異なる。

運動エネルギー分布を測定し、同様に'fast'、'slow' の二つの成分を見出した。

短寿命フラグメントの運動エネルギー分布は、発光線の異常 Doppler profile を観測す

[注 1] 鏡映近似は励起過程に対する近似である点に注意。

ることにより測定されてきた ([Ito76, Ito77, Fre76, Pol77]、およびこれに関するレビュー [Hat83])。発光線のプロファイルには幅の狭い (NC) 成分と幅の広い (BC) 成分が観測され、それぞれ、一電子励起状態、二電子励起状態によると同定されている。本研究室の Ito *et al.* [Ito76, Ito77] は、Balmer- α 発光の Doppler profile の解析から、水素分子二電子励起状態のおおよそのポテンシャルエネルギー曲線を実験的に求めた。最近 Ajello *et al.* [Aje96] は真空紫外光を高分解能分光することに成功し、Lyman- α 発光のドップラープロファイル測定に成功した。彼らはさらに BC 成分、NC 成分それぞれに Bandpass を設定し、それぞれの励起関数も測定した [註 2]。BC 成分の励起関数には、約 23.3、27.6、29.9 eV にしきい値が存在し、彼らはそれぞれ、 $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ 、 $Q_1^1\Sigma_g^+(2)/Q_1^3^1\Pi_u$ 、 $Q_2^1\Sigma_g^+/Q_2^1^3\Pi_u$ によると同定している [Aje96]。Lyman シリーズ (Lyman- α , β)、Balmer シリーズ (Balmer- α , β , γ , δ) の発光励起関数測定は多くの研究者によって行われており [Taw90]、フラグメント水素原子の主量子数が大きくなるほど二電子励起状態に起因する成分の割合が大きく傾向がある [Kha76]。

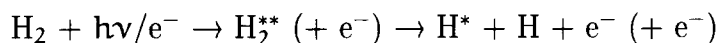
シンクロトロン放射光を用いた光解離過程では、Lyman- α [Ara86, Gla86a, Gla88]、Balmer- α , β [Gla88] 発光励起スペクトル測定が行われている。Arai *et al.* [Ara86] は、Lyman- α 発光励起スペクトルに見られる 3 つのしきい値を、 $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ and/or $Q_1^1\Sigma_u^+(2)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ と同定した。一方、同じく Lyman- α 発光励起スペクトルを測定した Glass-Maujean [Gla86a, Gla88] は、実験結果としては Arai *et al.* のものと矛盾はないが、鏡映近似を用いた Fitting を行うことにより、上記の Arai *et al.* と異なる解釈をしている。つまり Glass-Maujean は、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 、とともに、光解離断面積のしきい値付近に 'cascade' による寄与を取り入れ、fitting を行っている。Glass-Maujean [Gla88] は、同様の Fitting を、Balmer- α 発光励起スペクトルに対して $Q_1^1\Pi_u(2)$ と $Q_2^1\Pi_u(2)$ を使い、また Balmer- β 発光励起スペクトルに対して $Q_1^1\Pi_u(3)$ と $Q_2^1\Pi_u(4)$ を用いて行った。この結果から彼女は、二電子励起状態からの中性解離は透熱的に進行すると結論づけているが、上記の結果が唯一の Fitting 解であるかという点と各二電子励起状態と解離極限との相関関係とに疑問の余地が残る [Hat94]。それぞれの二電子励起状態がどの解離極限に相関するかは現在でもまだ解き明かされていない。本研究室の Arai *et al.* [Ara88] は、二つの Lyman- α 光子の同時計数測定を行い、 $H(2p)+H(2p)$ への解離過程のしきい値がおおよそ 29 eV であることを見出した。彼らはこのしきい値を、計算されている $Q_2^1\Pi_u(1)$ のポテンシャルエネルギー曲線 ([Tak83a]) と比較し、ポテンシャルエネルギー曲線の計算精度に問題があるかもしれないことを指摘している。

Backx *et al.* [Bac76] は高速電子線を用いた電子-イオン同時計数実験により光イオン

[註 2] この測定法では、NC 成分に Bandpass を設定したとしても、BC 成分の一部が分離できずに NC 成分に含まれてしまう。また BC 成分にも NC 成分に対応するしきい値が観測され、BC 成分と NC 成分の分離は完全にはできていないようである。

化量子収率 η を求め、励起エネルギー 37eV 付近に H_2 二電子励起状態の解離に起因するディップを観測した。ただしそのディップは浅く、せいぜい $\eta \sim 0.9$ であり [Bac76]、光吸収断面積に対する光解離断面積の占める割合は小さい。上述の本研究室の Arai *et al.* [Ara86] は、Lyman- α 発光励起スペクトルの縦軸を評価し、励起エネルギー 30eV 付近の二電子励起状態からの Lyman- α 発光断面積が、 $(1s\sigma_g)(3p\pi_u)D^1\Pi_u$ 状態からの前期解離による Lyman- α 発光断面積のおよそ 1000 分の 1、つまり、およそ 10^{-20}cm^2 程度であると見積もった。この値は Glass-Maujean [Gla86a, Gla88] による Lyman- α 発光励起断面積の絶対値測定の結果とよく一致している。

(2) 光励起あるいは電子衝突励起による解離性イオン化過程



電子衝突による解離性イオン化過程の研究の歴史は長く、1930 年代にまでさかのぼる [Ble30, Loz30]。1960 年代に入り、直接イオン化過程だけでは説明できない H^+ の運動エネルギー分布 [Kie67]、および H^+ の角分布 [Bru70] が報告され、 $H_2^+(2p\sigma_u)$ と同程度のエネルギーをもつ H_2 の高い励起状態の存在が指摘され始めた。 H_2 二電子励起状態を経由した解離性自動イオン化過程の決定的といえる実験的証拠は Crowe and McConkey [Cro73] によって報告された。彼らの測定した H^+ の運動エネルギー分布は多くのピーク構造を持ち、これらが H_2 二電子励起状態からの自動イオン化過程によると考察した。この実験結果は、 H_2 二電子励起状態に関するいくつかの理論的研究が始まった時期とも重なり、多くの研究者が H^+ の運動エネルギー分布、 H^+ の角分布、 H^+ 生成しきい値をプローブとして H_2 二電子励起状態の研究を始めるきっかけとなった [Köl78, Bur80, Joh80, Lan81, Pic83, Are93]。しかしながら現在までに得られている H^+ の運動エネルギー分布は、研究者によってずいぶん差がある。共通しているのは、運動エネルギー 2~10 eV にわたって自動イオン化に起因する H^+ 生成が認められる点だけである。特に、大きな反響を呼んだ Crowe and McConkey [Cro73] の結果と一致するのは、その後得られていない。自動イオン化のしきい値は Köllmann [Köl78]、Landau *et al.* [Lan81]、Pichou [Pic83]、Khakoo and Srivastava [Kha85] により測定されている。彼らは H^+ 生成励起関数に見られる onset を H^+ の運動エネルギーを変化させて測定することにより、自動イオン化過程のしきい値を求めた。Köllmann [Köl78] による測定では、 23.5 ± 0.7 、 26.1 ± 0.5 、 $27.7 \pm 0.6\text{eV}$ のしきい値が報告されている。これらはそれぞれ、エネルギー位置から $Q_1^1\Sigma_g^+$ 、 $Q_1^1{}^3\Sigma_g^+$ 、 $Q_1^3\Pi_g$ または $Q_1^1\Pi_u$ であるとされている [Köl78]。但しこれは当時計算されていたポテンシャルエネルギー曲線を参考にした同定であり、最新のポテンシャルエネルギー曲線を用いると異なると思われる。これらの

しきい値は、同様の測定を行った Landau *et al.* [Lan81] によっても観測されているが、完全には一致していない。

一方、光励起による解離性イオン化実験では、Strathdee and Browning [Str79] による H^+ 運動エネルギー分布測定により、初めて H_2 二電子励起状態の存在が指摘された。その後 Latimer らのグループ [Lat92, Lat93, Lat95, Lat96, Ged94, Dun96]、Ito *et al.* [Ito88] によるシンクロトロン放射光を用いた様々な励起エネルギーでの H^+ 運動エネルギー分布測定が行われ、最近 Ito *et al.* [Ito96] により直入射分光器、位置敏感型検出器 (PSD)、超音速ジェットを用いて信号強度および運動エネルギーの分解能を向上させた系統的な測定が行われた。

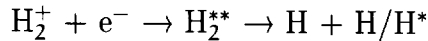
これら光励起実験では光学的許容状態のみが励起される。またシンクロトロン放射光は、直線偏光しているので、 H^+ の検出方向をその偏光面に対し 0° 、 90° にとることにより、それぞれ Σ 状態、 Π 状態のみを選別できるという利点がある。一方 H^+ 運動エネルギー分布の理論研究も盛んに行われてきた。Survival 因子によってダイナミクスを記述する半古典論 ([Haz74]^[注3]、[Lat93]) の他にも、局所近似による Kirby *et al.* [Kir81] の計算、“continuum coupled channel 法”を用い、連続状態を離散化することにより計算した Kanfer and Shapiro [Kan83] の計算などがある。しかしながら、いずれの計算も実験結果を再現できているようでもあり、再現できていないようでもあるというのが現状である。異なる研究者により測定された上述の実験結果が、必ずしも一致していないところに大きな問題がある。最近 Sánchez and Martín [Sán98, Mar99a] は、B-spline 関数を用い、解離性直接イオン化と解離性自動イオン化との間の干渉を取り入れたより厳密な計算を行い、Ito *et al.* [Ito96] の励起エネルギー 26eV における H^+ 運動エネルギー分布の実験結果を見事に再現した。ただしこれも、他の励起エネルギーや D_2 に対する実験結果に対してはさほどよい一致が得られていない。

解離性イオン化過程に対してはこの他、He *et al.* [He95] による、運動エネルギー 0 の H^+ 生成の励起スペクトルを測定した例がある (その縦軸は断面積絶対値)。励起スペクトルには $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Sigma_u^+(2)$ 、 $Q_2^1\Sigma_u^+(1)$ によると同定された構造のほかに、23.0～26.3eV にも広いピークが見られた。彼らはこれを、エネルギー位置から、光学的禁制状態である $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ 状態によるとした。上述の Sánchez and Martín [Sán98] は、このピークは $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ の自動イオン化と直接イオン化との干渉によって生成したとしている。

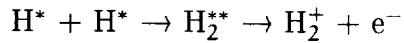
(3) その他

[注3] Hazi の計算は電子衝突実験を再現しようとした計算であるが、このモデルは他の半古典的計算の基となった。

解離性再結合過程



結合性イオン化過程



近年、蓄積リングと電子冷却技術を利用し、 H_2^+ 、 HD^+ 、 D_2^+ の解離性再結合断面積が衝突エネルギーの関数として高エネルギー分解能でかつ精度良く測定されるようになった [For93, Lar95, Tan95]。実験結果には $\text{Q}_1^1\Sigma_g^+$ 状態による大きな断面積と Q_1 シリーズ、 Q_2 シリーズがそれぞれ重なり合って形成されたピークが一つずつ観測されている。このような構造は理論的にも研究され、MQDT 理論により見事に共鳴構造が再現されているが [Tak95, Tan95]、絶対値 [Str95] としての一致は良いとは言えない。むしろ、局所近似および核の運動を古典的に扱った比較的簡単な計算により、 Q_1 マニホールドの形、絶対値とも実験値 [Str95] を良く再現した例もある [Str95]。Zaifman *et al.* [Zai97] は CCD による Imaging 検出器と速い時間計測を組み合わせた方法により解離性再結合の結果生成する H^* の主量子数 n ($n=2, 3, 4, 5$ 以上) 分布を測定した。実験で得られた結果は、特に優勢なチャンネルは存在せず、開いているチャンネル間に同程度に分布するというものであった。この n 分布に対しても半古典的な Landau-Zener 理論による比較的簡単な計算がよく実験を再現できている [Zai97]。

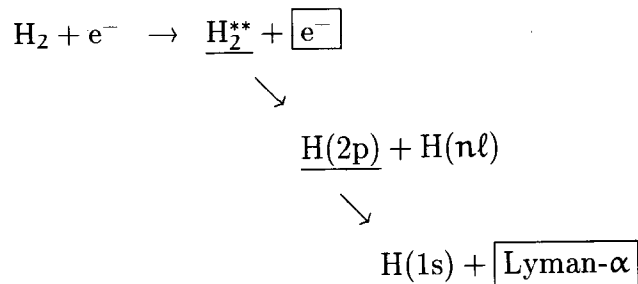
Urbain *et al.* [Urb92] は $\text{H}(2s)$ ビームによる、 $\text{H}(2s)+\text{H}(2s)$ の結合性イオン化断面積絶対値測定を行った。断面積は相対運動エネルギー E_c に対し E_c^{-1} の依存性を示し、 He^*+He^* 系 [Nay78] と同様に束縛型ポテンシャルエネルギー曲線を持つ H_2 二電子励起状態が中間体として重要であると指摘した。

上記の研究以外では、Iwai *et al.* [Iwa93] による電子相関パターンの計算が興味深い。二つの電子がともに主量子数 $n=2$ の軌道に入った H_2 二電子励起状態において、一つの電子をある位置に固定したときの別の電子の存在確率を計算し、電子の集団運動を視覚的に表現している。集団運動の様子は、二電子励起状態の対称性によって異なり、原子核を含む4つの粒子が同一平面で、かつ二つの電子が核を挟んで反対側に位置する傾向があるものや、やはり4つの粒子が同一面内で、かつ二つの電子は原子核の重心を中心として90度の位置にいる傾向があるものなどが存在する。彼らは同時に自動イオン化の起こる電子の位置関係も計算し、 H_2 二電子励起状態の自動イオン化も、 He 二電子励起状態のそれ ([Reh81]) と同様、“direct electron-electron binary collision” と “dynamical screening” と呼ばれる二つのメカニズムが存在することを示した。

4.2 目的

前節で H_2 二電子励起状態に対するこれまでの研究をまとめた。本研究で着目している電子- H_2 衝突過程の例としては、(1) の中性解離過程および (2) の解離性イオン化過程に対する研究例があることを見てきた。しかしいずれにおいても、光励起実験で得られる実験結果の方が、電子衝突実験のそれよりはるかに詳細な議論を導いている。それは、第 1.3.2 節でも述べたように、電子衝突実験においては反応の中間体である二電子励起状態のエネルギーを特定できないことに一番の原因がある。つまりスペクトルが得られないことが問題である。電子衝突による、(1) の中性解離過程、(2) の解離性イオン化過程のいずれにおいても、 $\text{Q}_1^1\Sigma_g^+(1)$ をはじめとした光学的禁制二電子励起状態が反応に寄与しているであろうことが議論されている。しかしながら、主に観測されたしきい値からだけの議論であり、その同定にも曖昧さが残ってしまう。一方、電子衝突実験においてスペクトルを測定する唯一の方法は、散乱電子をエネルギー選別して検出する電子エネルギー損失分光法であるが、既に述べたように、このエネルギー領域では直接イオン化による圧倒的な寄与のために二電子励起状態に起因する構造を見出すことは不可能である (図 4.1 参照)。

そこで本研究ではコインシデンス電子エネルギー損失分光法を H_2 二電子励起状態に適用した。エネルギー選別した散乱電子と Lyman- α 光子とを同時計数することにより、全電子衝突過程の中から、



の過程、すなわち $\text{H}(2p)$ 生成過程のみを取り出せる。この過程のみを取り出せることはつまり、直接イオン化を完全に取り除くことができることでもあり、コインシデンス電子エネルギー損失スペクトルの中には H_2 二電子励起状態に起因するスペクトル構造が見出されるものと期待される。スペクトルからは分光学的情報が得られるだけでなく、その強度、すなわち断面積には、電子衝突による H_2 二電子励起状態の生成から崩壊に至るダイナミクスが反映され、従来の電子衝突実験では得られなかった新たな事実が浮き彫りにされるであろう。

4.3 実験結果

実験条件は、入射電子エネルギー 80eV、電子の散乱角 3° 、電子モノクロメータの Pass energy=2.5eV、電子エネルギー分析器の Pass energy=50eV にて行った。二電子励起状態に起因する真の同時計数率は非常に小さいことが予想されるため、入射電子エネルギー 80eV という条件は、Ajello *et al.* ([Aje91]) による二電子励起状態経由の Lyman- α 発光断面積が、80eV 付近で最大となることを参考にして決定し、また散乱角 3° は角度が大きくなるにつれ電子計数率が減少する効果と、角度が小さくなるにつれ迷走電子によるバックグラウンドが大きくなる効果を最適化することにより決めた。具体的には、二電子励起状態領域において、電子エネルギー損失スペクトルと H_2 ガスを導入せずに測定したバックグラウンドとの比を、様々な散乱角度で測定し、その比が最大となる角度を求めた。またなるべく電子計数率をかせぐため、電子エネルギー分析器の Pass energy は 50eV とした (第 2.3.2 節参照)。第 2.2.2 節の式 (2.13) より、エネルギー損失の分解能は約 250meV と見積もることができる。 H_2 二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は反発型であり (図 1.9 参照)、その電子エネルギー損失スペクトルはブロードなピークをもつことが予想されるため、この程度の損失エネルギー分解能でもスペクトル構想がなまってしまうおそれはない。

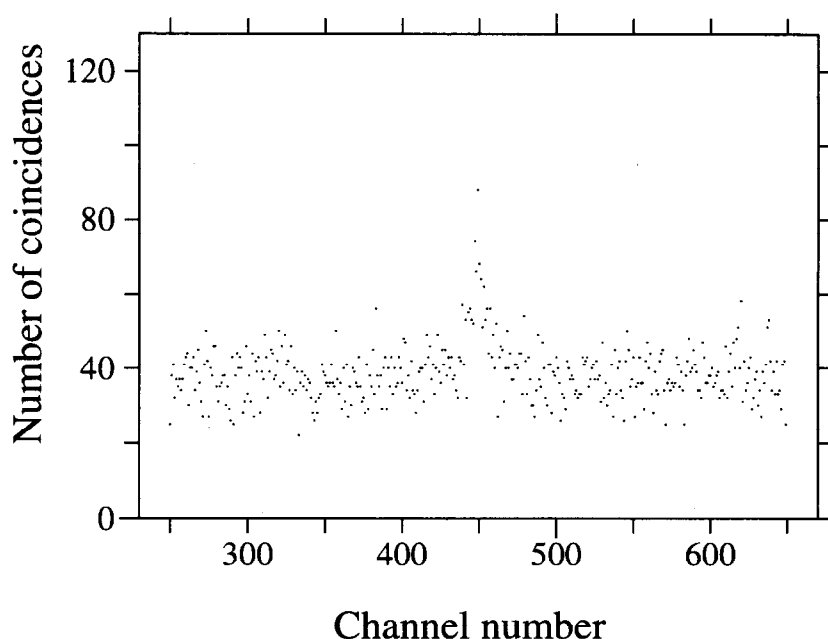


図 4.4: タイムスペクトルの典型例。損失エネルギー 40.25eV において測定した。測定時間は約 49 時間。横軸は時間に相当し、約 0.39nsec/channel である。

測定したタイムスペクトルの典型例を図 4.4 に、実験結果を表 4.1–4.3 に示す。本章で着目する損失エネルギー領域では、分子発光が同時計数に寄与する可能性はほとんどな

表 4.1: 入射電子エネルギー 80eV、散乱角 3 度における実験結果 (1)。 $\dot{N}^t$ は真の同時計数率、 $\dot{N}_{ph}$ は光子計数率、 $\dot{N}_e$ は電子計数率である。また f 、 f' は、式 (2.16) により定義される装置の特性を表わすパラメータである (本文 67 頁参照)。 E_e における " E_{eRef} " は同時計数率の規格化において参照とする損失エネルギーにおける測定であることを示す。

Run	E_e [eV]	$\dot{N}^t$ [cps]	$\dot{N}_{ph}$ [cps]	$\dot{N}_e$ [cps]	$\dot{N}^t/\dot{N}_{ph}$	f [$\times 10^{-5}$]	f' [$\times 10^{-5}$]
1	E_{eRef}	4.15	9.52×10^3	4.53×10^4	4.36×10^{-4}	8.16	9.16
	35.300	4.49×10^{-3}	—	1.83×10^2	—	—	2.45
	E_{eRef}	4.22	9.52×10^3	4.76×10^4	4.43×10^{-4}	7.89	8.87
	40.295	4.00×10^{-3}	9.82×10^3	1.11×10^2	4.07×10^{-7}	4.74	3.60
	E_{eRef}	4.43	9.75×10^3	4.98×10^4	4.55×10^{-4}	7.63	8.90
	32.792	5.07×10^{-3}	9.70×10^3	2.72×10^2	5.23×10^{-7}	1.83	1.86
	E_{eRef}	4.59	9.30×10^3	4.82×10^4	4.94×10^{-4}	8.71	9.52
	30.292	4.29×10^{-3}	9.60×10^3	4.00×10^2	4.46×10^{-8}	—	0.11
2	E_{eRef}	4.30	9.24×10^3	4.83×10^4	4.65×10^{-4}	7.98	8.90
	E_{eRef}	3.86	6.08×10^3	5.04×10^4	6.35×10^{-4}	6.77	7.66
	40.258	3.36×10^{-3}	6.86×10^3	1.12×10^2	4.90×10^{-7}	1.60	3.01
3	E_{eRef}	4.15	6.65×10^3	5.05×10^4	6.24×10^{-4}	7.19	8.21
	E_{eRef}	4.01	5.66×10^3	4.81×10^4	7.08×10^{-4}	7.13	8.34
	40.253	2.91×10^{-3}	5.33×10^3	9.17×10^1	5.46×10^{-7}	1.83	3.17
	E_{eRef}	3.00	4.51×10^3	3.91×10^4	6.64×10^{-4}	6.99	7.67
	38.296	1.80×10^{-3}	4.42×10^3	9.52×10^1	4.07×10^{-7}	2.10	1.89
	E_{eRef}	2.81	3.96×10^3	3.48×10^4	7.10×10^{-4}	6.86	8.08
	36.296	1.74×10^{-3}	3.60×10^3	1.10×10^2	4.83×10^{-7}	1.20	1.58
	E_{eRef}	2.34	3.20×10^3	2.88×10^4	7.32×10^{-4}	7.38	8.13
	30.269	8.78×10^{-3}	3.07×10^3	2.39×10^2	2.86×10^{-7}	0.41	0.37
	E_{eRef}	2.10	2.76×10^3	2.52×10^4	7.62×10^{-4}	7.19	8.34
	32.306	1.72×10^{-3}	2.73×10^3	1.44×10^2	6.30×10^{-7}	0.99	1.19
	E_{eRef}	1.79	2.58×10^3	2.36×10^4	6.96×10^{-4}	5.95	7.60
4	34.299	1.79×10^{-3}	2.60×10^3	1.06×10^2	6.90×10^{-7}	1.35	1.69
	E_{eRef}	1.64	2.25×10^3	2.09×10^4	7.28×10^{-4}	6.32	7.84
	E_{eRef}	2.46	1.07×10^4	3.17×10^4	2.30×10^{-4}	5.69	7.75
5	33.497	2.19×10^{-3}	1.03×10^4	1.52×10^2	2.12×10^{-7}	—	1.44
	E_{eRef}	1.94	8.97×10^3	2.47×10^4	2.16×10^{-4}	6.26	7.84
	E_{eRef}	2.00	2.72×10^3	2.80×10^4	7.37×10^{-4}	6.26	7.15
	33.792	1.75×10^{-3}	2.88×10^3	1.30×10^2	6.06×10^{-7}	—	1.34
	E_{eRef}	2.16	2.92×10^3	2.98×10^4	7.41×10^{-4}	7.07	7.25
	28.990	9.46×10^{-4}	2.97×10^3	3.04×10^2	3.19×10^{-7}	—	0.31
	E_{eRef}	2.27	2.99×10^3	3.08×10^4	7.58×10^{-4}	6.34	7.35
	27.992	1.34×10^{-3}	3.01×10^3	3.53×10^2	4.45×10^{-7}	—	0.38
6	E_{eRef}	2.36	3.05×10^3	3.16×10^4	7.75×10^{-4}	6.35	7.50
	31.632	1.75×10^{-3}	3.12×10^3	1.88×10^2	5.60×10^{-7}	—	0.93
	E_{eRef}	2.40	3.13×10^3	3.22×10^4	7.66×10^{-4}	6.02	7.44
	E_{eRef}	2.41	3.31×10^3	3.22×10^4	7.27×10^{-4}	6.23	7.47
	30.948	1.53×10^{-3}	3.51×10^3	2.27×10^2	4.34×10^{-7}	—	0.67
7	E_{eRef}	2.41	3.26×10^3	3.13×10^4	7.39×10^{-4}	6.53	7.69
	25.000	3.74×10^{-3}	3.56×10^3	5.82×10^2	1.05×10^{-6}	—	0.64
	E_{eRef}	2.56	3.51×10^3	3.33×10^4	7.29×10^{-4}	6.06	7.69
	E_{eRef}	2.41	3.32×10^3	3.11×10^4	7.26×10^{-4}	6.59	7.75
7	23.000	-2.20×10^{-4}	3.43×10^3	8.29×10^2	-6.42×10^{-8}	—	—
	E_{eRef}	2.51	3.42×10^3	3.28×10^4	7.34×10^{-4}	5.99	7.67
	26.998	2.92×10^{-3}	3.48×10^3	4.00×10^2	8.39×10^{-7}	0.42	0.73
	E_{eRef}	2.47	3.31×10^3	3.19×10^4	7.46×10^{-4}	5.86	7.74

表 4.1: (continued.)

Run	E_e [eV]	N^t [cps]	N_{ph} [cps]	N_e [cps]	N^t/N_{ph}	f [$\times 10^{-5}$]	f' [$\times 10^{-5}$]
8	E_{eRef}	3.73	4.38×10^3	5.19×10^4	8.50×10^{-4}	6.08	7.18
	26.002	4.32×10^{-3}	4.29×10^3	7.33×10^2	1.01×10^{-6}	—	0.59
	E_{eRef}	3.40	4.19×10^3	4.89×10^4	8.12×10^{-4}	6.33	6.97
	27.500	2.58×10^{-3}	3.55×10^3	4.97×10^2	7.25×10^{-7}	—	0.52
	E_{eRef}	2.63	3.16×10^3	3.72×10^4	8.31×10^{-4}	5.27	7.05
9	E_{eRef}	3.24	4.10×10^3	4.53×10^4	7.90×10^{-4}	6.16	7.15
	23.997	1.10×10^{-3}	4.58×10^3	1.05×10^3	2.40×10^{-7}	—	0.11
	E_{eRef}	3.28	4.12×10^3	4.52×10^4	7.97×10^{-4}	5.90	7.27
	24.672	2.40×10^{-3}	4.49×10^3	8.99×10^2	5.36×10^{-7}	—	0.27
	E_{eRef}	3.12	4.03×10^3	4.45×10^4	7.76×10^{-4}	5.66	7.02
	25.492	4.11	4.37×10^3	7.53×10^2	9.40×10^{-7}	—	0.55
	E_{eRef}	3.13	3.96×10^3	4.39×10^4	7.90×10^{-4}	5.99	7.13
10	E_{eRef}	2.74	3.59×10^3	3.77×10^4	7.64×10^{-4}	5.46	7.27
	33.119	3.08×10^{-3}	3.87×10^3	2.12×10^2	7.96×10^{-7}	—	1.45
	E_{eRef}	2.74	3.40×10^3	3.62×10^4	8.07×10^{-4}	6.16	7.58
	24.833	2.87×10^{-3}	3.68×10^3	6.95×10^2	7.81×10^{-7}	—	4.13
	E_{eRef}	2.60	3.37×10^3	3.55×10^4	7.71×10^{-4}	5.49	7.32
	24.328	1.25×10^{-4}	3.39×10^3	7.11×10^2	3.70×10^{-8}	—	1.76
	E_{eRef}	2.20	2.87×10^3	3.09×10^4	7.67×10^{-4}	5.46	7.12
	23.497	1.06×10^{-3}	3.18×10^3	7.96×10^2	3.33×10^{-7}	—	1.33
	E_{eRef}	2.39	3.05×10^3	3.26×10^4	7.84×10^{-4}	5.85	7.32
	24.007	1.63×10^{-3}	3.13×10^3	7.07×10^2	5.22×10^{-7}	—	2.31
11	E_{eRef}	1.96	2.44×10^3	2.69×10^4	5.22×10^{-7}	5.43	7.28
	E_{eRef}	2.80	3.70×10^3	3.98×10^4	7.57×10^{-4}	5.49	7.05
	25.248	3.54×10^{-3}	3.32×10^3	6.13×10^2	1.07×10^{-6}	—	0.58
12	E_{eRef}	2.38	3.14×10^3	3.46×10^4	7.58×10^{-4}	5.24	6.89
	E_{eRef}	2.72	3.48×10^3	3.75×10^4	7.81×10^{-4}	5.76	7.26
	26.492	2.64×10^{-3}	3.73×10^3	5.34×10^2	7.08×10^{-7}	—	0.495
	E_{eRef}	2.73	3.57×10^3	3.84×10^4	7.63×10^{-4}	5.83	7.10
	15.066	4.29×10^{-1}	3.60×10^3	8.22×10^3	1.19×10^{-4}	3.94	5.21
	E_{eRef}	2.77	3.63×10^3	3.83×10^4	7.64×10^{-4}	6.10	7.25
	15.174	3.62×10^{-1}	3.80×10^3	7.59×10^3	9.52×10^{-5}	3.93	4.76
	E_{eRef}	2.95	3.82×10^3	3.94×10^4	7.71×10^{-4}	5.80	7.45
	15.266	3.49×10^{-1}	3.79×10^3	7.78×10^3	9.21×10^{-5}	3.84	4.49
	E_{eRef}	2.75	3.83×10^3	3.89×10^4	7.17×10^{-4}	5.63	7.07
	15.381	2.93×10^{-1}	3.89×10^3	7.07×10^3	7.52×10^{-5}	3.67	4.14
	E_{eRef}	2.86	3.94×10^3	3.95×10^4	7.26×10^{-4}	6.35	7.25
	15.461	2.86×10^{-1}	3.98×10^3	7.53×10^3	7.18×10^{-5}	2.86	3.79
	E_{eRef}	2.81	3.99×10^3	3.92×10^4	7.04×10^{-4}	5.68	7.16
	15.576	2.26×10^{-1}	4.01×10^3	6.57×10^3	5.62×10^{-5}	2.56	3.43
	E_{eRef}	2.80	3.98×10^3	3.85×10^4	7.03×10^{-4}	5.70	7.26
	15.668	1.79×10^{-1}	3.67×10^3	6.37×10^3	4.87×10^{-5}	2.43	2.81
	E_{eRef}	2.43	3.42×10^3	3.36×10^4	7.12×10^{-4}	5.75	7.24
	15.788	1.08×10^{-1}	3.84×10^3	5.95×10^3	2.82×10^{-5}	1.42	1.82
	E_{eRef}	2.80	3.98×10^3	3.81×10^4	7.03×10^{-4}	6.32	7.35
	15.880	1.10×10^{-1}	4.04×10^3	6.27×10^3	2.73×10^{-5}	1.27	1.76

表 4.1: (continued.)

Run	E_e [eV]	N^t [cps]	N_{ph} [cps]	N_e [cps]	N^t/N_{ph}	f [$\times 10^{-5}$]	f' [$\times 10^{-5}$]
	E_{eRef}	2.76	4.05×10^3	3.80×10^4	6.82×10^{-4}	5.86	7.28
15.983	E_{eRef}	7.60×10^{-2}	3.53×10^3	5.17×10^3	2.15×10^{-5}	1.15	1.47
	E_{eRef}	2.47	3.68×10^3	3.50×10^4	6.71×10^{-4}	5.80	7.07
16.145	E_{eRef}	5.54×10^{-2}	3.96×10^3	5.57×10^3	1.40×10^{-5}	0.770	0.994
	E_{eRef}	2.65	4.03×10^3	3.74×10^4	6.56×10^{-4}	5.65	7.08
16.227	E_{eRef}	4.42×10^{-2}	3.64×10^3	4.88×10^3	1.21×10^{-5}	0.623	0.907
	E_{eRef}	2.48	3.70×10^3	3.44×10^4	6.71×10^{-4}	5.88	7.21
16.325	E_{eRef}	3.88×10^{-2}	3.91×10^3	5.06×10^3	9.93×10^{-6}	0.614	0.767
	E_{eRef}	2.43	3.77×10^3	3.47×10^4	6.43×10^{-4}	5.60	7.00
16.414	E_{eRef}	3.37×10^{-2}	3.55×10^3	4.45×10^3	9.48×10^{-6}	0.477	0.757
	E_{eRef}	2.50	3.83×10^3	3.49×10^4	6.51×10^{-4}	5.52	7.15
16.492	E_{eRef}	2.56×10^{-2}	3.57×10^3	4.33×10^3	7.17×10^{-6}	—	0.591
	E_{eRef}	2.34	3.62×10^3	3.30×10^4	6.47×10^{-4}	5.77	7.09
16.659	E_{eRef}	2.23×10^{-2}	3.76×10^3	4.28×10^3	5.93×10^{-6}	—	0.521
	E_{eRef}	2.36	3.76×10^3	3.35×10^4	6.29×10^{-4}	5.49	7.06
16.823	E_{eRef}	1.33×10^{-2}	3.62×10^3	3.82×10^3	3.67×10^{-6}	—	0.349
	E_{eRef}	1.93	3.23×10^3	2.82×10^4	5.97×10^{-4}	4.89	6.48
17.010	E_{eRef}	7.13×10^{-3}	3.48×10^3	3.51×10^3	2.05×10^{-6}	—	0.203
	E_{eRef}	2.16	3.46×10^3	3.09×10^4	6.24×10^{-4}	6.05	6.99
14.961	E_{eRef}	3.09×10^{-1}	3.52×10^3	6.01×10^3	8.78×10^{-5}	3.85	5.14
	E_{eRef}	2.28	3.58×10^3	3.14×10^4	6.37×10^{-4}	5.78	7.27
14.849	E_{eRef}	3.35×10^{-1}	3.40×10^3	6.51×10^3	9.83×10^{-5}	6.74	5.14
	E_{eRef}	1.87	3.09×10^3	2.72×10^4	6.05×10^{-4}	5.58	6.88
14.764	E_{eRef}	2.91×10^{-1}	3.09×10^3	5.65×10^3	9.40×10^{-5}	3.88	5.15
	E_{eRef}	2.04	3.25×10^3	2.82×10^4	6.27×10^{-4}	6.14	7.23
14.627	E_{eRef}	2.10×10^{-1}	3.36×10^3	6.56×10^3	6.26×10^{-5}	2.73	3.20
	E_{eRef}	2.01	3.37×10^3	2.88×10^4	5.97×10^{-4}	5.59	7.00
14.532	E_{eRef}	1.70×10^{-1}	3.37×10^3	6.46×10^3	5.05×10^{-5}	2.16	2.64
	E_{eRef}	1.93	3.37×10^3	2.84×10^4	5.72×10^{-4}	5.42	6.78
14.437	E_{eRef}	1.37×10^{-1}	3.11×10^3	6.19×10^3	4.40×10^{-5}	1.55	2.21
	E_{eRef}	1.80	3.15×10^3	2.65×10^4	5.71×10^{-4}	5.16	6.77
14.345	E_{eRef}	1.67×10^{-1}	3.25×10^3	6.02×10^3	5.14×10^{-5}	2.15	2.78
	E_{eRef}	1.94	3.31×10^3	2.74×10^4	5.88×10^{-4}	5.68	7.10
14.235	E_{eRef}	2.14×10^{-1}	3.37×10^3	6.93×10^3	6.34×10^{-5}	3.06	3.08
	E_{eRef}	1.87	3.37×10^3	2.75×10^4	5.54×10^{-4}	5.44	6.80
24.333	E_{eRef}	1.26×10^{-3}	3.26×10^3	4.87×10^2	3.86×10^{-7}	—	0.258
	E_{eRef}	1.74	2.77×10^3	2.44×10^4	6.30×10^{-4}	5.17	7.13
28.498	E_{eRef}	6.77×10^{-4}	2.91×10^3	2.53×10^2	2.33×10^{-7}	—	0.267
	E_{eRef}	1.62	2.64×10^3	2.42×10^4	6.13×10^{-4}	5.42	6.68
13	E_{eRef}	9.49×10^{-1}	3.48×10^3	1.40×10^4	2.73×10^{-4}	5.11	6.79
	E_{eRef}	7.71×10^{-4}	3.19×10^3	5.62×10^1	2.41×10^{-7}	1.81	1.37
35.270	E_{eRef}	8.79×10^{-1}	3.34×10^3	1.35×10^4	2.63×10^{-4}	4.70	6.52
	E_{eRef}	4.37×10^{-4}	2.81×10^3	3.45×10^1	1.56×10^{-7}	0.880	1.27
40.256	E_{eRef}	4.29×10^{-1}	1.72×10^3	1.72×10^3	2.48×10^{-4}	3.45	4.25

表 4.2: 入射電子エネルギー 80eV、散乱角 3 度における実験結果 (2)。 $\dot{N}^t$ は真の同時計数率、 $\dot{N}_{ph}$ は光子計数率、 $\dot{N}_{ph}$ は電子計数率である。 E_e における " E_{eRef} " は同時計数率の規格化において参照とする損失エネルギーにおける測定であることを示す。

Run	E_e [eV]	LT [sec]	τ [nsec]	T/A	Peak [ch]
1	E_{eRef}	720	3.51	2.44	1626
	35.300	160720	5.07	0.518	1623
	E_{eRef}	730	3.51	2.36	1628
	40.295	106620	5.85	0.825	1623
	E_{eRef}	719	3.51	2.23	1628
	32.792	73030	3.90	0.483	1623
	E_{eRef}	900	3.51	2.67	1628
	30.292	90850	—	—	—
	E_{eRef}	700	3.51	2.46	1629
2	E_{eRef}	1000	4.68	2.38	455
	40.258	93600	3.12	0.750	450
	E_{eRef}	500	4.29	2.52	454
3	E_{eRef}	1000	4.68	2.69	456
	40.253	176500	3.51	0.979	449
	E_{eRef}	999	4.68	3.31	455
	38.296	168100	5.85	0.813	451
	E_{eRef}	1000	4.68	3.7	456
	36.296	242800	3.90	0.853	451
	E_{eRef}	1000	4.68	4.93	457
	30.269	349200	4.68	0.286	—
	E_{eRef}	1000	4.68	5.57	457
	32.306	235000	4.68	0.782	452
	E_{eRef}	1001	3.90	5.92	459
	34.299	186760	4.29	1.21	454
	E_{eRef}	1000	4.29	6.55	459
4	E_{eRef}	2000	4.29	1.24	456
	33.497	156300	—	0.356	446
	E_{eRef}	5870	4.68	1.49	454
5	E_{eRef}	2220	4.68	4.92	458
	33.792	310300	—	0.856	455
	E_{eRef}	1700	5.07	4.84	459
	28.990	376000	—	0.291	452
	E_{eRef}	3399	4.68	4.53	458
	27.992	422000	—	0.225	451
	E_{eRef}	4100	5.07	4.11	458
	31.632	400000	—	0.564	452
6	E_{eRef}	4340	4.68	4.11	457
	E_{eRef}	2500	5.07	3.71	458
	30.948	333100	—	0.318	454
	E_{eRef}	3999	5.07	3.95	458
	25.000	181700	—	0.450	452
7	E_{eRef}	3450	4.68	3.69	457
	E_{eRef}	5999	5.46	3.64	458
	23.000	420550	—	0.171	—
	E_{eRef}	5000	4.68	3.74	457
	26.998	186750	3.12	0.386	453
	E_{eRef}	3400	4.29	4.13	457

表 4.2: (continued.)

Run	E_e [eV]	LT [sec]	τ [nsec]	T/A	Peak [ch]
8	E_{eRef}	1800	4.68	2.96	461
	26.002	158500	—	0.331	458
	E_{eRef}	2000	4.68	3.23	462
	27.500	332030	—	0.281	454
	E_{eRef}	1500	4.29	3.89	463
9	E_{eRef}	2100	4.68	3.21	459
	23.997	252250	—	—	—
	E_{eRef}	2100	4.68	3.06	458
	24.672	253600	—	0.205	450
	E_{eRef}	2000	4.29	3.28	459
	25.492	179500	—	0.308	454
	E_{eRef}	2500	4.68	3.23	458
10	E_{eRef}	2000	4.29	3.55	458
	33.119	265350	—	0.522	454
	E_{eRef}	2000	4.68	3.88	458
	24.833	351540	—	0.209	454
	E_{eRef}	3000	4.29	3.79	458
	24.328	324080	—	0.189	451
	E_{eRef}	2400	4.29	4.43	458
	23.497	351880	—	—	—
	E_{eRef}	2300	4.68	4.10	458
	24.007	162330	—	—	—
11	E_{eRef}	2750	4.29	5.19	457
	E_{eRef}	2050	4.68	3.17	457
	25.248	340000	—	0.343	453
12	E_{eRef}	3000	4.68	3.56	458
	E_{eRef}	2110	4.68	3.53	457
	26.492	356450	—	0.252	454
	E_{eRef}	2130	5.07	3.22	457
	15.066	14400	5.07	2.16	456
	E_{eRef}	2130	5.07	3.31	456
	15.174	14820	5.85	1.77	457
	E_{eRef}	2260	4.68	3.24	458
	15.266	15660	5.85	1.73	456
	E_{eRef}	2000	4.68	3.14	455
	15.381	13150	5.85	1.61	456
	E_{eRef}	2250	5.07	3.18	454
	15.461	17750	5.07	1.42	457
	E_{eRef}	2030	4.68	3.04	456
	15.576	16630	5.07	1.26	457
	E_{eRef}	2250	4.68	3.06	456
	15.668	15770	5.07	1.30	454
	E_{eRef}	2030	5.07	3.32	455
	15.788	28400	5.07	0.727	453
	E_{eRef}	2000	5.07	3.13	455
	15.880	28450	5.07	0.619	455

表 4.2: (continued.)

Run	E_e [eV]	LT [sec]	τ [nsec]	T/A	Peak [ch]
	E_{eRef}	2150	4.68	3.09	454
	15.983	30270	5.07	0.645	451
	E_{eRef}	2120	4.68	3.37	454
	16.145	34650	4.29	0.454	454
	E_{eRef}	2100	4.68	2.99	453
	16.227	40900	3.90	0.439	454
	E_{eRef}	2250	4.68	3.40	455
	16.325	49770	5.07	0.31	454
	E_{eRef}	2050	4.68	3.17	454
	16.414	52800	3.51	0.382	453
	E_{eRef}	2740	5.07	2.84	452
	16.492	64350	—	0.286	451
	E_{eRef}	2010	4.68	3.41	455
	16.659	93300	—	0.167	454
	E_{eRef}	2300	4.68	3.12	454
	16.823	125500	—	0.142	453
	E_{eRef}	2050	4.29	3.53	453
	17.010	118300	—	0.171	454
	E_{eRef}	2200	5.46	3.20	454
	14.961	18800	5.07	2.16	454
	E_{eRef}	2350	5.07	3.18	453
	14.849	12780	6.24	2.17	454
	E_{eRef}	2350	5.07	3.56	454
	14.764	13500	5.46	2.30	453
	E_{eRef}	2320	4.68	4.04	453
	14.627	21700	5.46	1.49	453
	E_{eRef}	2150	5.07	3.27	454
	14.532	21800	5.07	1.26	453
	E_{eRef}	2120	4.68	3.44	453
	14.437	23270	4.68	1.07	452
	E_{eRef}	2600	4.68	3.51	452
	14.345	23070	5.07	1.31	452
	E_{eRef}	2250	5.07	3.39	453
	14.235	23080	6.24	1.46	452
	E_{eRef}	2310	4.68	3.45	452
	24.333	367310	—	0.287	448
	E_{eRef}	2540	4.29	4.36	452
	28.498	343000	—	—	—
	E_{eRef}	2600	4.68	4.39	453
13	E_{eRef}	6150	5.46	2.69	1684
	35.270eV	353840	5.07	1.12	1679
	E_{eRef}	5150	5.07	2.77	1684
	40.256eV	283360	4.29	0.731	1680
	E_{eRef}	5020	5.46	3.66	1687

表 4.3: 入射電子エネルギー 80eV、散乱角 3 度における三重微分断面積 $\langle\sigma_c\rangle$ の相対値。

Run	E_e [eV]	$\langle\sigma_c\rangle$ の相対値 [arb.units]	統計誤差 [the same as $\langle\sigma_c\rangle$]
1	40.295	9.07×10^4	$\pm 1.08\times 10^4$
	32.792	1.10×10^3	$\pm 2.26\times 10^4$
	30.292	9.31×10^5	$\pm 2.35\times 10^4$
2	40.258	7.79×10^4	$\pm 1.25\times 10^4$
3	40.253	7.95×10^4	$\pm 8.40\times 10^5$
	38.296	5.92×10^4	$\pm 9.49\times 10^5$
	36.296	6.70×10^4	$\pm 8.81\times 10^5$
	30.269	3.83×10^4	$\pm 1.07\times 10^4$
	32.306	8.64×10^4	$\pm 1.16\times 10^4$
	34.299	9.69×10^4	$\pm 1.21\times 10^4$
4	33.497	9.53×10^4	$\pm 2.35\times 10^4$
5	33.792	8.20×10^4	$\pm 9.26\times 10^5$
	28.990	4.25×10^4	$\pm 1.17\times 10^4$
	27.992	5.81×10^4	$\pm 1.17\times 10^4$
	31.632	7.27×10^4	$\pm 8.80\times 10^5$
6	30.948	5.92×10^4	$\pm 1.03\times 10^4$
	25.000	1.43×10^3	$\pm 2.21\times 10^4$
7	23.000	-8.79×10^5	$\pm 1.71\times 10^4$
	26.998	1.13×10^3	$\pm 1.82\times 10^4$
8	26.002	1.21×10^3	$\pm 2.13\times 10^4$
	27.500	8.83×10^4	$\pm 1.35\times 10^4$
9	23.997	3.03×10^4	$\pm 2.00\times 10^4$
	24.672	6.81×10^4	$\pm 1.89\times 10^4$
	25.492	1.20×10^3	$\pm 2.12\times 10^4$
10	33.119	1.01×10^3	$\pm 1.03\times 10^4$
	24.833	9.89×10^4	$\pm 1.58\times 10^4$
	24.328	4.81×10^5	$\pm 1.74\times 10^4$
	23.497	4.30×10^4	$\pm 1.81\times 10^4$
	24.007	6.58×10^4	$\pm 2.50\times 10^4$
11	25.248	1.41×10^3	$\pm 1.67\times 10^4$

表 4.3: (*continued.*)

Run	E_e [eV]	$\langle\sigma_c\rangle$ の相対値 [arb.units]	統計誤差 [the same as $\langle\sigma_c\rangle$]
12	26.492	9.17×10^4	$\pm 1.39\times 10^4$
	15.066	1.56×10^1	$\pm 3.71\times 10^3$
	15.174	1.24×10^1	$\pm 3.26\times 10^3$
	15.266	1.24×10^1	$\pm 3.27\times 10^3$
	15.381	1.04×10^1	$\pm 3.36\times 10^3$
	15.461	1.00×10^1	$\pm 2.94\times 10^3$
	15.576	8.00×10^2	$\pm 2.80\times 10^3$
	15.668	6.89×10^2	$\pm 2.85\times 10^3$
	15.788	3.99×10^2	$\pm 1.92\times 10^3$
	15.880	3.94×10^2	$\pm 1.94\times 10^3$
	15.983	3.18×10^2	$\pm 1.85\times 10^3$
	16.145	2.11×10^2	$\pm 1.67\times 10^3$
	16.227	1.83×10^2	$\pm 1.50\times 10^3$
	16.325	1.51×10^2	$\pm 1.33\times 10^3$
	16.414	1.46×10^2	$\pm 1.30\times 10^3$
	16.492	1.10×10^2	$\pm 1.14\times 10^3$
	16.659	9.30×10^3	$\pm 9.31\times 10^4$
	16.823	5.99×10^3	$\pm 7.98\times 10^4$
	17.010	3.35×10^3	$\pm 7.99\times 10^4$
	14.961	1.39×10^1	$\pm 3.45\times 10^3$
	14.849	1.58×10^1	$\pm 4.39\times 10^3$
	14.764	1.53×10^1	$\pm 4.29\times 10^3$
	14.627	1.02×10^1	$\pm 3.18\times 10^3$
	14.532	8.64×10^2	$\pm 3.16\times 10^3$
	14.437	7.69×10^2	$\pm 3.14\times 10^3$
	14.345	8.88×10^2	$\pm 3.08\times 10^3$
	14.235	1.11×10^1	$\pm 3.40\times 10^3$
	24.333	6.52×10^4	$\pm 1.81\times 10^4$
	28.498	3.75×10^3	$\pm 1.37\times 10^4$
13	35.268	9.02×10^4	$\pm 1.49\times 10^4$
	40.253	6.09×10^4	$\pm 1.47\times 10^4$

く、同時計数に寄与する真空紫外光は Lyman- α 光子のみである。また、測定したすべてのタイムスペクトルにおいてピークの非対称性は確認されなかった。H(3s)→H(2p)、H(3d)→H(2p) の発光速度は、それぞれ 158、15.5ns[Bet77] であるので、生成した H(2p) のほとんどは Cascade 遷移によるものではないことがわかる。表 4.1–4.3 中における各パラメータの説明については前章第 3.2 節と同様である (67 頁の記述を参照)。本章では E_{eRef} としては損失エネルギー 12.572eV($C^1\Pi_u(v=1)$; 図 2.20 参照) を用いた。また一つのタイムスペクトルの測定にかかる時間は、二電子励起状態領域での測定のほうが格段に長いので、特定の損失エネルギーを決めて Run 依存性が無いことを確認するというような手続きを踏むことができなかった (第 3.2 参照)。代わりに測定点数 (測定を行った損失エネルギーの数) を増やし、三重微分断面面積相対値が滑らかに変化することで Run 依存性がないことを確認した。

図 4.5(b) に、三重微分断面面積相対値を損失エネルギーの関数としてプロットすることにより得たコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル (以下、コインシデンス-EELS) を示す。図中の点線で示されたデータは、タイムスペクトルにおける T/A が低いために他より強度の定量性に劣るデータである。図 4.5(a) には同じ入射電子エネルギー、散乱角で測定した通常の電子エネルギー損失スペクトル (EELS) を示した。EELS は光学的許容な $(2p\sigma_u)B^1\Sigma_u^+$ 、 $(2p\pi_u)C^1\Pi_u$ 状態への励起に対応する損失エネルギーでもっとも強度が強く、第一イオン化ポテンシャル (IP) より高い損失エネルギーでは、直接イオン化の寄与により、強度が単調に減少するだけである。一方コインシデンス-EELS には、 H_2^+ の基底電子状態に収束する Rydberg 状態による強いピークの他に、25~40eV にかけて幅の広い構造が観測されている。以下に示すように、これらの構造は H_2 二電子励起状態に起因すると考えられ、図 4.5(b) は電子エネルギー損失分光法で H_2 二電子励起状態を観測することに成功した初めての例である。以下このスペクトルを基に議論を進めていきたい。以下の議論で便利の良いように、解離極限を含めた H_2 二電子励起状態および H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線を図 4.6 に示す。また、より多くの二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を含む図 1.9 も適宜参照されたい。

4.4 考察

4.4.1 コインシデンス電子エネルギー損失スペクトル

図 4.5(b) の 20~41eV を拡大したものを図 4.7 に示す。コインシデンス-EELS にはおよそ 36eV 付近の立ち上がりと約 26eV、34eV を中心とした幅の広いピークが見られる。これらを以降“26eV ピーク”、“34eV ピーク”と呼ぶことにする。26eV ピークの低エネルギー側は点線で示されたデータであり、既に述べたように強度の定量性にはやや乏し

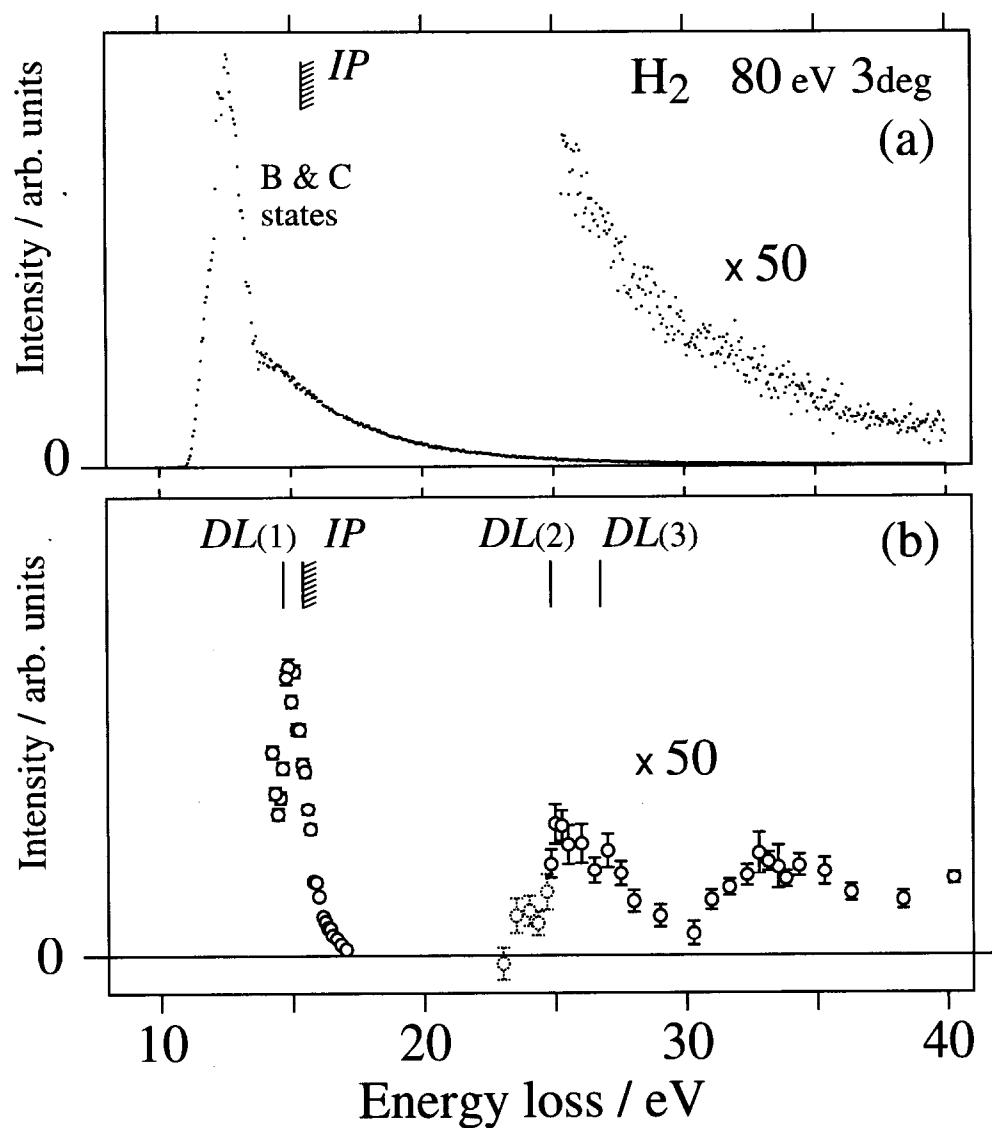


図 4.5: H_2 の電子エネルギー損失スペクトル ((a); EELS) およびコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル ((b); コインシデンス-EELS)。入射電子エネルギーは 80eV、散乱角は 3° である。損失エネルギーの分解能は約 250meV であり、このエネルギー分解能では (a) において B、C 状態の振動レベルは分解できない。(b) の点線による白丸は強度の定量性が他に比べて劣るデータである (本文 104 頁参照)。IP は H_2 の第一イオン化ポテンシャルを示し、DL(n)($n=1,2,3$) は $\text{H}(2p)+\text{H}(n\ell)$ への解離極限を示す (n は主量子数、 ℓ は軌道角運動量子数)。

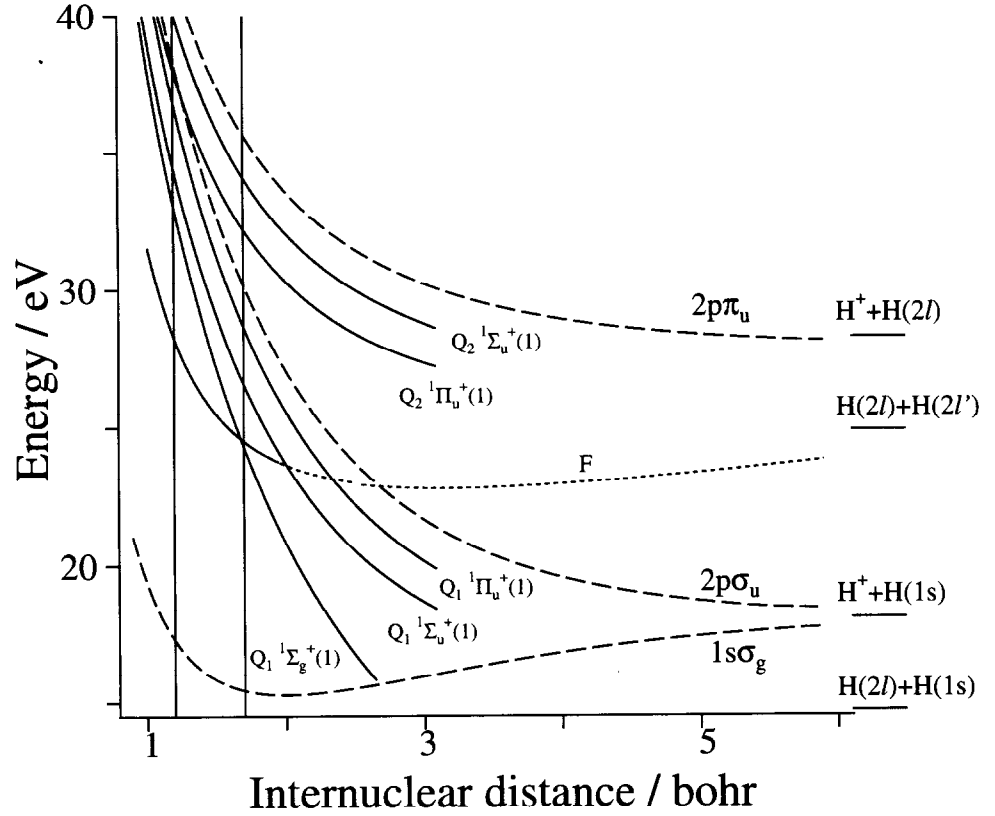


図 4.6: H_2 二電子励起状態および H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線。 H_2^+ の基底電子状態 ($1s\sigma_g$)、第一 ($2p\sigma_u$) および第二 ($2p\pi_u$) 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は破線で示してある (いずれも [Sha71])。出典は次のとおり; $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$: [Shi90]、 $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$, $Q_1^1\Pi_u(1)$, $Q_2^1\Pi_u(1)$, $Q_2^1\Sigma_u^+(1)$: [Gub83]。F は 26eV ピークの前駆状態である禁制二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線 (本研究により得られた。詳しくは本文第 4.4.2 節参照)。エネルギーの基準は $H_2(X)$ の基底振動回転準位にとってある。 ℓ および ℓ' は軌道角運動量子数。

いが、定性的には強度はおよそ 25eV を境に急激に減少することは間違いない。図 4.7 からわかるように、このエネルギーは $H(2p)+H(2\ell)$ の解離極限 24.875eV[Sha71] とよく一致する。この興味深い一致については次節において再び触れる。

36eV の立ち上がりは、 H_2^+ の $(2p\pi_u)^2\Pi_u$ への直接イオン化しきい値とよく一致する (図 1.9 参照)。このイオン状態は $H^++H(2p)$ の解離極限に相関し、 $H(2p)$ を生成するため、同時計数測定に寄与しうる。従って 36eV 付近の立ち上がりは、 $H_2^+(2p\pi_u)^2\Pi_u$ への直接イオン化によると考えられる。一方これより低いエネルギーのイオン状態、すなわち $(1s\sigma_g)^2\Sigma_g^+$ および $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ は $H(2p)$ を生成しない (図 4.6 参照)。従って 26eV ピーク、34eV ピークが解離性直接イオン化あるいは自動イオン化に起因している可能性はなく、これらはいずれも H_2 二電子励起状態を経由する解離性励起によるピークである。

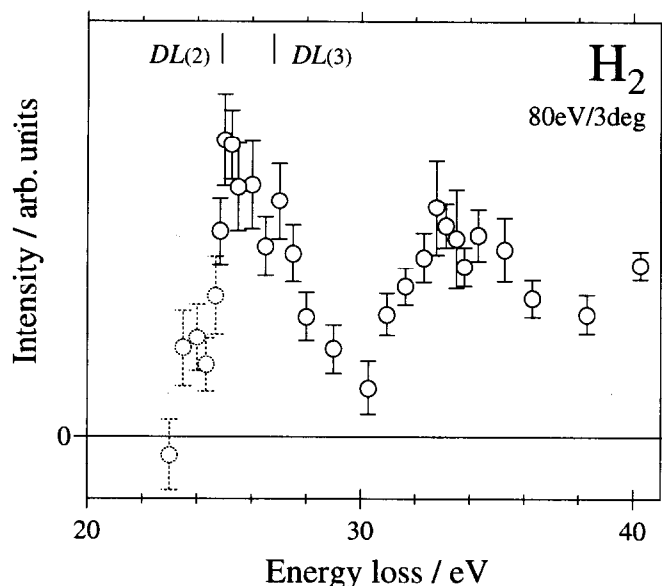


図 4.7: H_2 のコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル。図 4.5(b) の二電子励起状態領域を拡大したもの。

図 4.7 のコインシデンス-EELS をシンクロトロン放射光を励起源として得られる Lyman- α 発光励起スペクトルと比較してみる。そのためには式 (1.22) によりコインシデンス-EELS を Lyman- α 生成の有効一般化振動子強度分布に変換する必要がある (第 1.3.1 節参照)。図 4.8 は Lyman- α 生成の有効一般化振動子強度 (*effective-GOS*) と同じく Lyman- α 生成の光学的振動子強度分布 (DOS) と比較したものである。DOS は Arai *et al.* (白三角:[Ara86])、Glass-Maujean (白丸:[Gla86a]、白四角:[Gla88]) による Lyman- α 発光励起スペクトルである。Glass-Maujean([Gla86a],[Gla88]) はその絶対値を求めているが、

Arai *et al.*[Ara86] のデータは相対値である。すでに述べたように運動量移行 0 の極限で *effective*-GOS は DOS に一致する。図 4.7 の領域において、運動量移行の 2 乗値は、損失エネルギーにも依存するが、0.18~0.52 原子単位であり、十分小さいとは言えない。しかしそれでも *effective*-GOS と DOS の形の上での比較は意義深い。そこで図 4.8 の縦軸は任意単位とし、すべての振動子強度を 33~34eV 付近で規格化した。図 4.8 から、26eV ピークは光学的禁制二電子励起状態の中性解離過程に、また 34eV ピークは光学的許容二電子励起状態の中性解離過程に起因していることがわかる。また図 4.9 にて $^1\Sigma_u^+$ 、 $^1\Pi_u$ 状態を経由する H_2 の解離性イオン化による速い H^+ 生成の DOS(Latimer *et al.*[Lat95]) と *effective*-GOS との比較した。*effective*-GOS は $^1\Pi_u$ 経由の DOS と非常に良く似た形をしているが、 $^1\Sigma_u^+$ 経由の DOS とは形が全く異なる。

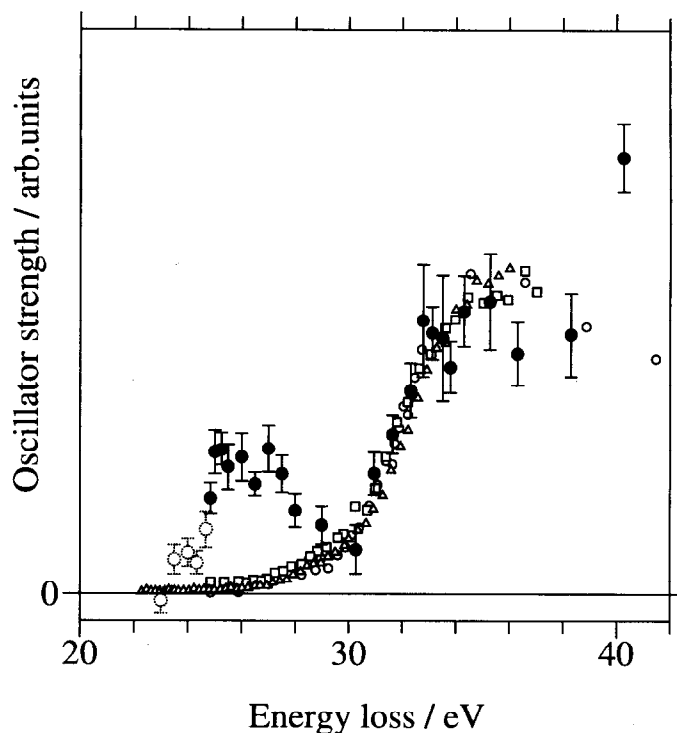
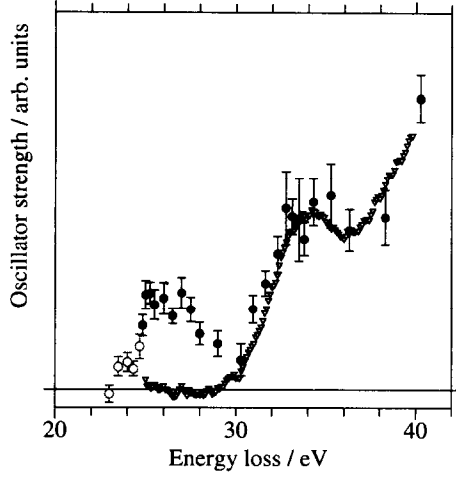


図 4.8: Lyman- α 生成の、有効一般化振動子強度分布と光学的振動子強度分布の比較。有効一般化振動子強度分布 (黒丸; 本研究) は図 4.7 のコインシデンス-EELS を変換して得た。光学的振動子強度分布 (白三角:[Ara86]、白丸:[Gla86b]、白四角:[Gla88]) は Lyman- α 発光励起スペクトルである。[Gla86b] 及び [Gla88] は絶対値を求めているが、ここでは形状を比較するため、強度が 33~34eV で一致するよう規格化してある。点線による白丸は強度の定量性にやや劣るデータである (本文 104 頁参照)。

(a)



(b)

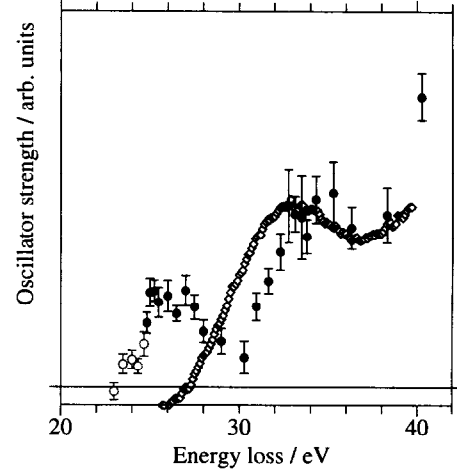


図 4.9: H_2 における Lyman- α 生成の有効一般化振動子強度分布 (黒丸; 本研究) と速い H^+ 生成の光学的振動子強度分布 (白丸) との比較。有効一般化振動子強度分布は図 4.7 のコインシデンス-EELS を変換して得た。速い H^+ 生成の光学的振動子強度分布は Latimer *et al.* [Lat95] による速い H^+ 生成の励起スペクトルである。(a) における速い H^+ は $^1\Pi_u$ 状態を経由したものであり、(b) においては $^1\Sigma_u$ 状態を経由している。Latimer *et al.* [Lat95] のデータにはしきい値以下にも遅い H^+ によると思われる寄与が観測されているが、この図ではそれをエネルギーに対して一定の線をひいて取り除いた。点線による白丸は強度の定量性にやや劣るデータである (本文 104 頁参照)。

4.4.2 フィットting

方法

前節において図 4.7 の 26eV ピーク、34eV ピークがそれぞれ光学的禁制および許容二電子励起状態の中性解離過程に起因することを明らかにした。本節では鏡映近似に基づいたフィッティングを行い、具体的にどのような状態が寄与しているか、またどのような問題が生じるのかを詳細に明らかにしたい。

既に述べたように図 4.7 の縦軸は $H(2p)$ 生成過程の、電子の損失エネルギー E 、散乱電子の立体角 Ω_e および Lyman- α 光子の立体角 Ω_{ph} についての三重微分断面面積相対値 $\frac{d^3\sigma_\alpha}{dE d\Omega_e d\Omega_{ph}}$ である。二電子励起状態 ' α ' を経由して起きる Lyman- α 生成の三重微分断面面積 $\frac{d^3\sigma_\alpha}{dE d\Omega_e d\Omega_{ph}}$ は、' α ' への励起に対する有効一般化振動子強度分布 dF_α/dE と次の関係を持つ (第 1.3.1 節参照)。

$$\frac{d^3\sigma_\alpha}{dE d\Omega_e d\Omega_{ph}} = \frac{k_s}{k_i} \frac{4R_{yd}}{E} \frac{1}{K^2} \frac{1}{4\pi} \frac{dF_\alpha(K, k_i)}{dE} S_\alpha(R_\epsilon) \quad (4.1)$$

ここで k_i 、 k_s はそれぞれ入射電子、散乱電子の波数ベクトルの大きさ、 K は運動量移

行、 R_{yd} は Rydberg エネルギー、 $S_\alpha(R_\epsilon)$ は核間距離 R_ϵ で生成した二電子励起状態 ' α ' にある H_2 分子が解離して $H(2p)$ を生成する分岐比を表す。従って損失エネルギー E と R_ϵ と $E = V_\alpha(R_\epsilon)$ の関係にある。ここで $V_\alpha(R)$ は核間距離 R の関数としての二電子励起状態 ' α ' の解離性ポテンシャルエネルギーである。また前章でもそうであったように式 (4.1) においても、' α ' に起因する Lyman- α 光子は等方的に放出されるものと仮定している。第 1.3 節に紹介したように、有効一般化振動子強度分布は運動量移行 0 の極限で光学的振動子強度に一致する。すなわち、

$$\frac{dF_\alpha(K, k_i)}{dE} \xrightarrow{K \rightarrow 0} \frac{df_\alpha}{dE} \quad (4.2)$$

である。ここで $\frac{df_\alpha}{dE}$ は ' α ' への励起に対する光学的振動子強度分布である。今 ' α ' における解離性振動波動関数を $\chi_\epsilon^\alpha(R) \propto \delta(R - R_\epsilon)$ と近似することにより (鏡映近似) df_α/dE を書き表すと、式 (4.1)、式 (4.2) より、

$$\frac{d^3\sigma_\alpha}{dEd\Omega_e d\Omega_{ph}} \xrightarrow{K \rightarrow 0} \frac{1}{3\pi} \frac{k_s}{k_i} \frac{1}{(Ka_0)^2} \frac{|\chi_v^0(R_\epsilon)|^2}{|dV_\alpha(R_\epsilon)/dR_\epsilon|} |\mathbf{M}_{0\alpha}(R_\epsilon)|^2 S_\alpha(R_\epsilon) \quad (4.3)$$

を得る。ここで $\chi_v^0(R)$ は H_2 の基底電子状態 (0) の振動波動関数、 v はその振動量子数であり、本研究では $v=0$ である。また $|\mathbf{M}_{0\alpha}(R_\epsilon)|^2$ は核間距離 R_ϵ における遷移 $0 \rightarrow \alpha$ の双極子遷移行列要素の二乗を示す。なお a_0 は Bohr 半径である。

すでに述べたように本実験における運動量移行 K は十分 0 に近いとは言えないが、式 (4.3) の右辺により図 4.7 のコインシデンス-EELS の形状を説明することは可能であろう。すなわち、パラメータ C'_α を用い、

$$\frac{d^3\sigma_\alpha}{dEd\Omega_e d\Omega_{ph}} = C'_\alpha \frac{k_s}{k_i} \frac{1}{(Ka_0)^2} \frac{|\chi_v^0(R_\epsilon)|^2}{|dV_\alpha(R_\epsilon)/dR_\epsilon|} |\mathbf{M}_{0\alpha}(R_\epsilon)|^2 S_\alpha(R_\epsilon) \quad (4.4)$$

と近似することはできる。ここで双極子遷移行列要素の二乗 $|\mathbf{M}_{0\alpha}(R_\epsilon)|^2$ 、および二電子励起状態 ' α ' にある H_2 分子が解離して $H(2p)$ を生成する分岐比 $S_\alpha(R_\epsilon)$ の評価が問題となる。ただしこれら二つの量は式 4.4 の主要部分を与える Franck-Condon 領域内ではあまり R_ϵ に依存しない、つまり損失エネルギー E に依存しないことがわかっている。 $|\mathbf{M}_{0\alpha}(R)|^2$ が核間距離 R に依存しないことは、Franck-Condon 因子を因子化するときの理由になっており、従って式 (4.3) を得る際にも使われている。参考例として Kirby *et al.* [Kir79] が計算した $H_2 X^1\Sigma_g^+ \rightarrow Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 遷移の双極子遷移行列要素の大きさ $|\mathbf{M}(R)|$ を R の関数として図 4.10 に示す。

$S_\alpha(R_\epsilon)$ の R_ϵ 依存性はそれほど明らかになってはいない。そこで核の運動を古典的に取り扱うというダイナミックスの半古典論に基づき、二電子励起状態 ' α ' にある H_2 分子が自動イオン化せずに中性解離する分岐比 $P_\alpha(R_\epsilon)$ を計算してみる。もちろん $S_\alpha(R_\epsilon)$

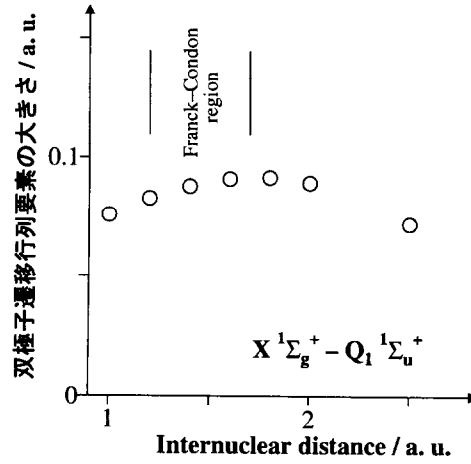


図 4.10: H_2 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 遷移の双極子遷移行列要素の大きさ $|\mathbf{M}(\mathbf{R})|$ [Kir79]。Franck-Condon 領域を縦棒により示した。

は $P_\alpha(\mathbf{R}_\epsilon)$ の一部である。 $P_\alpha(\mathbf{R}_\epsilon)$ は Survival probability として知られている量であり、次のように定式化されている [Mil70, Haz74, Haz77, Lat93]

$$P_\alpha(\mathbf{R}_\epsilon) = \exp \left(- \int_{\mathbf{R}_\epsilon}^{\mathbf{R}_x} \frac{\Gamma_\alpha(\mathbf{R})}{\hbar v'(\mathbf{R})} d\mathbf{R} \right) \quad (4.5)$$

$$v'(\mathbf{R}) = \left[\frac{1}{2} \left\{ (v(\mathbf{R}))^2 + \left((v(\mathbf{R}))^4 + \left(\frac{\Gamma_\alpha(\mathbf{R})}{\mu} \right)^2 \right)^{1/2} \right\} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

$$v(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{2}{\mu} (E - V_\alpha(\mathbf{R}))} \quad (4.7)$$

ここで $\Gamma_\alpha(\mathbf{R})$ は状態 ' α ' の自動イオン化の状態幅、 $v(\mathbf{R})$ は核の相対運動の動径速度、 μ は二つの核の換算質量、 $\mathbf{R}_x$ は stabilization point と呼ばれる核間距離で、二電子励起状態 ' α ' のポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(\mathbf{R})$ が $\text{H}_2^+(X)$ のポテンシャルエネルギー曲線と交差し、その下に位置し始める距離である。従って $\mathbf{R} > \mathbf{R}_x$ ではもはや自動イオン化は起こらない (図 1.4 およびそれについての本文説明 (14 頁) 参照)。なお式 (4.7) からわかるように核の相対運動の角運動量は 0 としている。図 4.11 に、状態幅 $\Gamma_\alpha(\mathbf{R})$ の大きい二電子励起状態の代表である $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ に対して、 P_α を損失エネルギーの関数として計算した結果を示す。同時に Franck-Condon 因子 $\frac{|\chi_v^0(\mathbf{R}_\epsilon)|^2}{|dV_\alpha(\mathbf{R}_\epsilon)/d\mathbf{R}_\epsilon|}$ 、およびこれら二つの量の積も損失エネルギーの関数として計算した。ここで $\chi_v^0(\mathbf{R}_\epsilon)$ は一次元調和振動子で近似し、 $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ の状態幅 Γ_α およびポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(\mathbf{R})$ は Shimamura *et*

al.[Shi90] より得た。明らかに Franck-Condon 領域内では $P_\alpha(R)$ は損失エネルギーにそれほど依存しない。これは $\Gamma_\alpha(R)$ の核間距離 R に対する依存性が滑らかであることに起因しており、他の二電子励起状態にも当てはまる。事実、他のいくつかの二電子励起状態についても実際にこのことを確かめた。既に述べたように $S_\alpha(R_\epsilon) \leq P_\alpha(R_\epsilon)$ である。つ

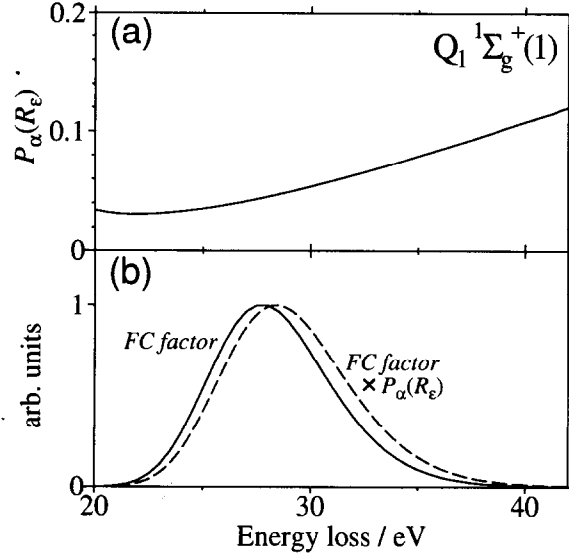


図 4.11: $H_2 Q_1 {}^1\Sigma_g^+(1)$ に対する、Survival probability の損失エネルギー依存性 (a)、および、Franck-Condon 因子とそれに Survival probability を掛けた量の損失エネルギー依存性 (b)。計算には Shimamura *et al.*[Shi90] により計算されたポテンシャルエネルギー曲線と状態幅を用いた。

まり自動イオン化をまぬがれて中性解離したとしても必ずしも $H(2p)$ を生成するとは限らない。しかし図 4.8、4.9 を見る限り、電子衝突、光励起を問わずスペクトルには振動的構造は観測されておらず、 $S_\alpha(R_\epsilon)$ は少なくとも Franck-Condon 領域内でそれほど損失エネルギーに依存しないだろう。結局本研究においては以下の式を図 4.7 のコインシデンス-EELS にフィットさせることにした。

$$\frac{d^3\sigma}{dE d\Omega_e d\Omega_{ph}} = \sum_{\alpha} \frac{d^3\sigma_{\alpha}}{dE d\Omega_e d\Omega_{ph}} = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \frac{k_s}{k_i} \frac{1}{(Ka_0)^2} \frac{|\chi_v^0(R_{\epsilon})|^2}{|dV_{\alpha}(R_{\epsilon})/dR_{\epsilon}|} \quad (4.8)$$

ここで C_{α} はフィッティングパラメータである。

34eV ピーク

第4.4.1節で行った光励起実験との比較から、34eV ピークは Arai *et al.* [Ara86]、Glass-Maujean [Gla86a, Gla88] による Lyman- α 発光励起スペクトル、および Latimer *et al.* [Lat95] による Π 状態からの速い H^+ 生成励起スペクトルにも現れていることがわかった。Arai *et al.* はこのピークを $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ and/or $Q_1^1\Sigma_u^+(2)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ に起因しているとし、Glass-Maujean は $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 、および”cascade”に起因しているとしている。Latimer *et al.* は、速い H^+ は $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(2)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ から生成しているとしている。本研究では、34eV ピークは $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ に起因していると考え、フィッティングを行った。その理由は、主に Π 状態がピークに寄与していそうであることと (図 4.9 参照)、Arai *et al.* の励起スペクトルには 26.6eV にしきい値がはっきりと観測され、そのエネルギーがちょうど $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ の Franck-Condon 領域の端、約 $1.7a_0$ におけるエネルギーとよく一致していること [Ara86, Hat94, Kou97] の二点である。フィッティングにおいて使用したポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(R)$ 、および自動イオン化の状態幅 $\Gamma_\alpha(R)$ は、それぞれ図 4.6、図 4.12 に出典とともに示した。

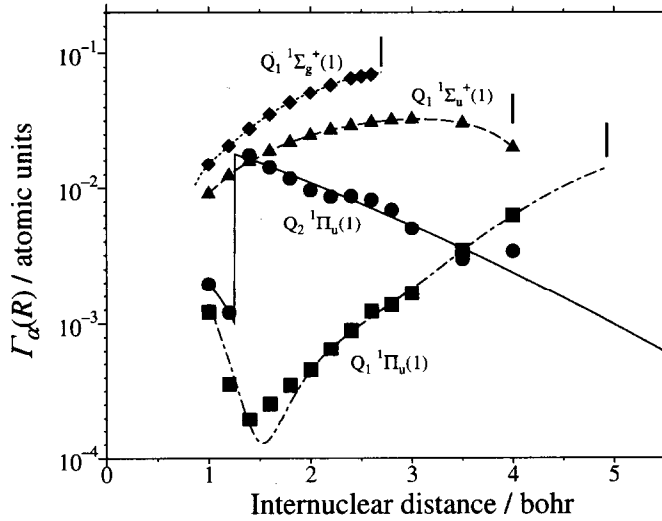


図 4.12: H_2 二電子励起状態の自動イオン化の状態幅 $\Gamma_\alpha(R)$ 。出典は、 $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ については [Shi90]、 $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ については [Ten96] である。曲線は”eye-guide”のためのものである。それぞれの状態’ α ’の *stabilization point* を縦棒により示した。

フィッティングの結果を図 4.13 に示す。一点破線 1~3 が、それぞれ $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ による寄与であり、破線はそれらの和をとったものである。破線は非常によく実験結果を再現しており、これは式 (4.8) の妥当性を示している。

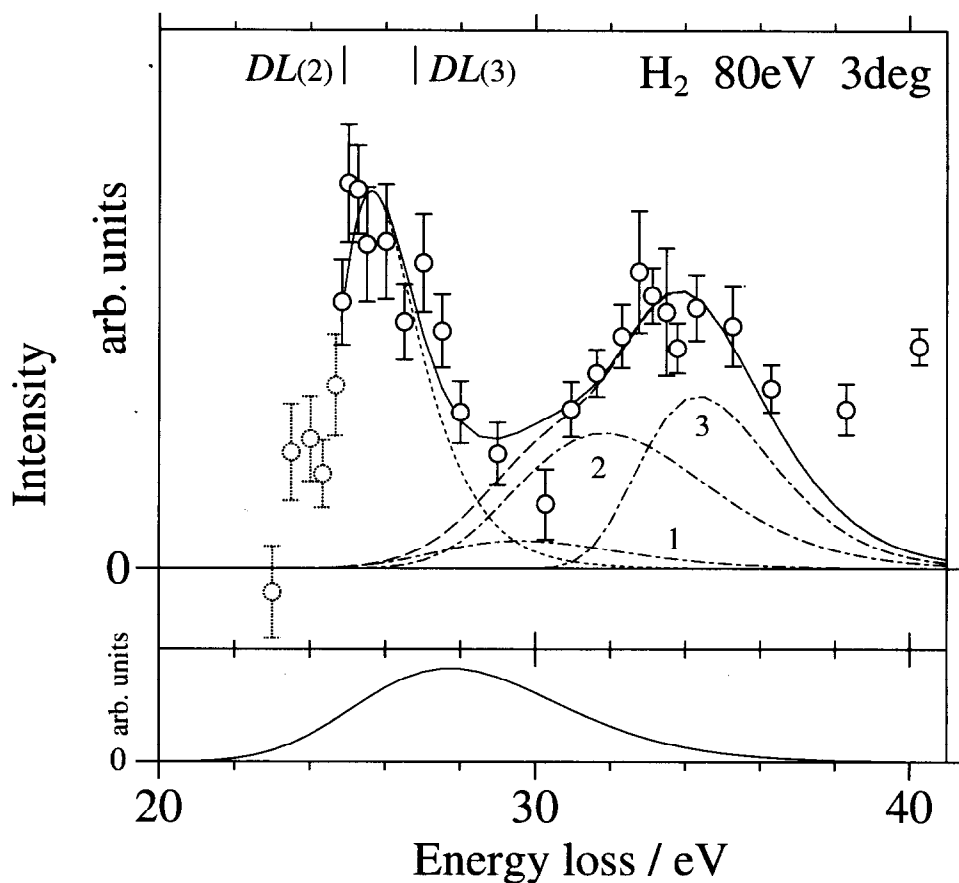
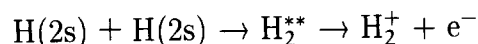


図 4.13: 第 4.4.2 節式 (4.8) によるフィッティングの結果。シンボルは図 4.7 のコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル (コインシデンス-EELS) である。点線による白丸は強度の点において他よりやや信頼性に欠けるデータである (本文 104 頁参照)。一点鎖線 1、2、3 はそれぞれ $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ のフィッティングにおける寄与を示し、それらの和を破線で示した。また点線は 26eV ピークに対するフィッティングの結果を示す (第 4.4.2 節参照)。実線は破線と点線の和である。下側は $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ に起因するコインシデンス-EELS を計算したものである (本文参照)。DL(n)(n=2,3) は図 4.5 と同様。

26eV ピーク

光励起実験では見出されていない26eV ピーク (図 4.8、図 4.9) について考察してみる。このピークは光学的禁制状態であることが第 4.4.1 節でわかった。ピークが比較的狭いことから、このピークには一つの状態のみが寄与していると考えることができる。すでに指摘したように、26eV ピークの強度は25eV 付近を境に急激に減少する。このエネルギーはちょうど $H(2p)+H(n=2)$ の解離極限、24.875eV[Sha71] と一致するため、前駆二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は、束縛型で $H(2p)+H(n=2)$ の解離極限に相関しているだろう (図 4.3 参照)。すなわち $H(2p)$ のパートナーもまた主量子数 2 の $H(n=2)$ であろう。また、 $H(2p)+H(n=2)$ に相関することから、この前駆二電子励起状態は $(2p\pi_u)$ をコアとする Q_2 シリーズの一つである。このような Q_2 状態はこれまでに報告されていない。そこで、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線 [Gub83] を、歪ませたりシフトさせることにより、式 (4.8) で 26eV ピークを再現できるようなポテンシャルエネルギー曲線を書いてみた。その結果が図 4.6(106 頁) の曲線'F' である。また再現された 26eV ピークを図 4.13 に点線で示した。曲線'F' は $H(2p)+H(n=2)$ に相関するため、Franck-Condon 領域の外で井戸をもつはずである。この曲線'F' はイオンコアである $H_2^+(2p\pi_u)$ のポテンシャルエネルギー曲線と離れた位置にある。これは電子の束縛エネルギー^[注 4]が大きいことを示しており、'F' 状態は Q_2 シリーズの中でも、主量子数の低い電子配置を主としてもつ状態であろう。従ってその主電子配置として $(2p\pi_u)^2$ が考えられる。この配置からは一つの $^1\Sigma_g^+$ 、一つの $^3\Sigma_g^-$ および一つの $^1\Delta_g$ が得られる [Her50]。いずれも禁制状態である。

これまで H_2 二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は解離性 (非束縛型) であると考えられていたため、図 4.6 の曲線'F' は大きな反響を呼んだ。しかし'F' 状態が束縛型であるという点は全く予想外であるというものでもない。例えば'F' 状態のイオンコア $H_2^+(2p\pi_u)$ は核間距離 $R \simeq 8 a_0$ において、わずかではあるが (約 260meV)、井戸のある束縛型のポテンシャルエネルギー曲線をもつ [Sha71]。また H_2 二電子励起状態の束縛型ポテンシャルエネルギー曲線を計算した報告例もある [Sie94]。一方実験からも束縛型のポテンシャルエネルギー曲線をもつ H_2 二電子励起状態の存在が指摘されている。 H_2 の結合性イオン化過程



の断面積を測定した Urbain ら [Urb92, Kar97] は、断面積にしきい値が観測されず、断面積の衝突エネルギー (E_c) 依存性がほぼ E_c^{-1} (E_c =約 $4 \times 10^{-3} \sim 0.6$ eV の範囲) であることから、この反応の中間体である H_2 二電子励起状態 (H_2^{**}) は束縛型のポテンシャルエ

[注 4] イオンコア $H_2^+(2p\pi_u)$ とのエネルギー差。

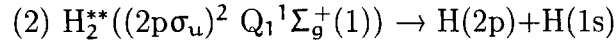
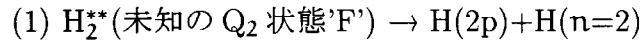
エネルギー曲線を持つ状態であると主張している。

しかし、図 4.6 に示されているように、'F' 状態のポテンシャルエネルギー曲線が他の状態のそれに似ていないことには注意すべきである。状態 'F' において、Rydberg 電子の束縛エネルギー^[注 4]は核間距離 ∞ の解離極限ではおよそ 3.4eV であるのに対し、Franck-Condon 領域ではおよそ 10eV 近くにまで大きくなっている。Q₁、Q₂ 状態のポテンシャルエネルギー曲線は、それらのイオンコア、H₂⁺(2p σ_u) および (2p π_u)、のポテンシャルエネルギー曲線にほぼ平行であるというのがこれまでの常識であったため、曲線 'F' の上記のような特異性が何に起因しているかは重要な問題である。

最近 Koike は、Li 三電子励起状態のエネルギーを Multi-configuration Dirac Fock 法により計算し、Li の光イオン化励起スペクトル中、励起エネルギー 140~165eV に現れるいくつかの共鳴ピークを同定することに成功した [Azu95]。彼はその特異的なエネルギーパターンを "Hollow atom (中空原子)" の構造に起因するものであると考えた。つまり内側の軌道に電子をもたない n=2 軌道の電子は核電荷を遮蔽なしに感じるため、n=2 軌道は通常の軌道よりつぶれたようになり ("orbital collapse")、エネルギーが安定化するというものである。分子では核が複数あり、orbital collapse が存在するかどうかはわからないが、状態 'F' は "Hollow molecule" の初めての観測例かもしれない。

26eV ピークの起源については、もう一つ別の考え方がある。上記においては 26eV ピークの強度が急激に減少するエネルギーと H(2p)+H(n=2) の解離極限が一致することから、26eV ピークに寄与する H(2p) は H(2p)+H(n=2) への解離過程により生成すると考えた。またそれに基づき前駆二電子励起状態は Q₂ 状態であると結論づけた。しかし上記の一致が単に偶然であるという見方も可能である。その場合には前駆二電子励起状態は Q₁ 状態であってもかまわない。このような観点では、図 4.6 において曲線 'F' と Q₁¹ Σ_g^+ (1) のポテンシャルエネルギー曲線が近いことに気づく。そこで 26eV ピークは Q₁¹ Σ_g^+ (1) を経由する解離性励起過程により生じた H(2p) に起因していると考えられることも可能である。そこで式 (4.8) を用い、Q₁¹ Σ_g^+ (1) に起因するコインシデンス-EELS を、図 4.6 のポテンシャルエネルギー曲線を用いて計算した。その結果を図 4.13 の下側に示す。図 4.13 から、26eV ピークが再現されていないことは明らかである。すなわち Q₁¹ Σ_g^+ (1) は 26eV ピークの前駆二電子励起状態ではありそうもない。ただし Q₁¹ Σ_g^+ (1) に対して式 (4.8) が破綻してしまうと考えれば、つまり H(2p) 生成の分岐比 S _{α} (R_e) が Franck-Condon 領域内で強く損失エネルギーに依存するならば、Q₁¹ Σ_g^+ (1) が 26eV ピークの前駆二電子励起状態である可能性が出てくることになる。一方 34eV ピークに対する議論 (113 頁) で述べたように、Q₁¹ Σ_u^+ (1)、Q₁¹ Π_u (1) および Q₂¹ Π_u (1) の 3 つの許容二電子励起状態については式 (4.8) の妥当性が確かめられている。

以上をまとめると 26eV ピークの起源には以下の二つの可能性があることがわかった。



どちらが正しいかは現在のところわかっていない。しかし以下のように考えると、定性的には(1)がより確かそうである。既に述べたように34eVピークには主として $Q_1^1\Pi_u(1)$ と $Q_2^1\Pi_u(1)$ が寄与しているが(114頁の図4.13参照)、それらの状態幅に比べ、 $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ の状態幅はかなり大きい(113頁の図4.12)。すなわち $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ は $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ に比べてずっと中性解離しにくい。一方図4.13に見られるように、26eVピークは $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ の寄与に比べて小さくはない。つまり中性解離と自動イオン化の競争の立場からは26eVピークが $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ に起因している可能性は小さそうである。その意味では、状態幅が同様に大きい $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ が34eVピークにおいてわずかな寄与であることも、この結論を支持している。

一方理論研究者の多くは(2)を支持している(例えば[Mar99b])。彼らは(1)が困難である理由として、状態'F'のポテンシャルエネルギー曲線が束縛型であること、およびそれが低すぎることを挙げている。いわばこれは分光学の立場からの反論であり、上で述べたような本研究のダイナミックスに基づいた議論とは対照的である。現段階では26eVピークの起源はよく分からないとしか言えず、活発な議論が続いている。この疑問に結論を出すためには何らかの新しい試みが必要であろう。本研究はこのような新しい問題を見出したという点で価値あるものである。

4.4.3 断面積比

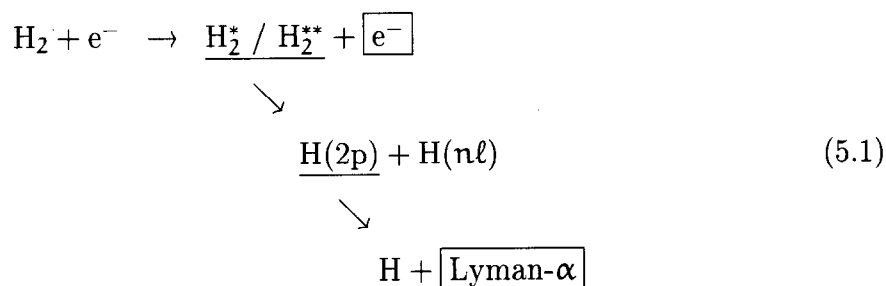
既に述べたように、図4.8から、26eVピークが光学的禁制二電子励起状態によるピーク、34eVピークが光学的許容二電子励起状態によるピークであることがわかった。図4.13のFitted curveを積分することにより求めた二つのピークの面積比は26eVピーク/34eVピーク=0.51である。この断面積比は80eV/3°という衝突条件を考慮すると予想外に大きい。禁制状態が予想外に大きな断面積をもつ理由として、励起断面積が予想外に大きいことと、 $\text{H}(2p)$ 生成分岐比 $S_\alpha(R_e)$ が許容状態のそれに比べて大きいことの二つが考えられる。前者は、80eV/3°の条件にもかかわらず、損失エネルギーが大きいために運動量移行の二乗 K^2 が図4.13の領域で0.18–0.52原子単位という比較的大きな値をとることに起因していると考えられる。一方後者については、これまでに述べてきたように、現段階でははっきりしたことは言えない。

いずれにしても、0.51という断面積比は、電子衝突によって生成する H_2 二電子励起状態のダイナミックスにおいて、禁制二電子励起状態が重要な役割を果たしていることを如実に示している。理論面から定量的にこの値を考察する必要がある。

第5章 まとめ

電子-分子衝突における分子高励起状態ダイナミックスについて詳細な知見を得るため、電子エネルギー損失分光法と電子-光子同時計数法を組み合わせ、新しい実験手法、コインシデンス電子エネルギー損失分光法を開発・確立した。この新しい実験方法では、散乱電子と解離フラグメントが放出する真空紫外発光との同時計数を測定することにより、全電子衝突過程の中から、分子高励起状態のエネルギーを特定した上で、特定の解離過程 (H_2 の例では過程 (5.1)) のみを取り出すことが可能となる。実験手法の確立にあたり、装置開発とともに鍵となった重要な点は、実験条件の最適化および同時計数率規格化法の確立である。本研究では、定量的議論を行い、また試行錯誤を繰り返すことによって最適な実験条件を見つけ出し、上記のような同時計数測定に成功した。また本研究独自の同時計数率規格化方法を確立することにより、着目している解離過程の、損失エネルギー E_e 、散乱電子の立体角 Ω_e 、放出光子の立体角 Ω_{ph} についての三重微分断面積相対値を得ることができた。つまりコインシデンス電子エネルギー損失スペクトルを得ることに初めて成功したわけである。このように同時計数率を定量的に取り扱うことによって、光励起実験との定量的な比較などを通し、以下で示すようなダイナミックスについての議論が可能となった。

本研究ではこの方法を適用する系として電子- H_2 衝突を選び、電子- H_2 衝突における H_2 分子高励起状態ダイナミックスの解明を目的として、 H_2 の一電子励起状態 (H_2^*) 領域、および二電子励起状態 (H_2^{**}) 領域において、 $\text{H}(2p)$ 生成過程



と同期した電子エネルギー損失スペクトル、すなわち H_2 のコインシデンス電子エネルギー損失スペクトル (コインシデンス-EELS) を測定した。それにより従来の方法では決して得られない、きわめて新しい知見を得ることに成功した。以下にそれらを簡潔に述べる。

(I) 一電子励起状態領域 (損失エネルギー 14.7～16eV)

入射電子エネルギー 150、80、30eV、散乱角 2° の衝突条件で、H₂ 一電子励起状態が存在する損失エネルギー領域の**コインシデンス-EELS**測定を行った。30eV/2° では、**コインシデンス-EELS**に他では現れない特異なピークが 14.85eV(' #2' と名づけた) と 15.14eV(同様に' #4')に見出された。一方、興味深いことに、同じ 30eV/2° の条件でも通常の電子エネルギー損失スペクトル (EELS) にはこれらの特異なピークは出現しない。これらのピークに寄与する状態は、

$$\begin{aligned} \#2: & d^3\Pi_u(v=4), k^3\Pi_u(v=1), n^3\Pi_u(v=0), f^3\Sigma_u^+(v=2), \\ & D^1\Pi_u(v=3), D'^1\Pi_u(v=1), D''^1\Pi_u(v=0), B''^1\Sigma_u^+(v=1), \end{aligned}$$

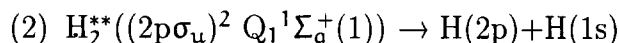
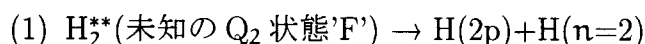
$$\begin{aligned} \#4: & d^3\Pi_u(v=5), k^3\Pi_u(v=2), n^3\Pi_u(v=1), f^3\Sigma_u^+(v=3), \\ & D'^1\Pi_u(v=2), D''^1\Pi_u(v=1), \end{aligned}$$

であることがわかった。注目すべきは禁制状態が含まれている点である。これらはすべて三重項 ungerade の対称性をもつ状態である。上にあげた一重項許容状態のダイナミックスがシンクロトロン放射光の利用によりよく知られているのに比べ、これらの禁制状態の振る舞いはこれまであまり分かっていない。そこで、**コインシデンス-EELS**と EELS の比をとることにより H(2p) 生成分岐比の相対値を求めた。分岐比は #2、#4 ピークで他のピークより大きくなり、上述の禁制状態が、上記の一重項許容状態に比べて高い確率で、H(1s)+H(2p) へ解離していることが明らかになった。この解離経路を考察したところ、核間距離 $R \sim 14a_0$ という遠方において $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow f^3\Sigma_u^+$ の非断熱遷移が起り、この非断熱遷移が H(2p) 生成分岐比に大きな影響を与えていることがわかった。

(II) 二電子励起状態領域 (損失エネルギー 23～40eV)

入射電子エネルギー 80eV、散乱角 3° の衝突条件で、H₂ 二電子励起状態が存在する損失エネルギー領域の**コインシデンス-EELS**を測定し、電子衝突実験で初めて H₂ 二電子励起状態のスペクトルを測定することに成功した。すなわち、**コインシデンス-EELS**に 26eV、34eV を中心とする、H₂ 二電子励起状態経由の H(2p)+H(n ℓ) への中性解離過程に起因するブロードなピークが観測された (それぞれ 26eV ピーク、34eV ピークと呼ぶことにする)。**コインシデンス-EELS**を有効一般化振動子強度分布に変換し、本研究室ですでに測定されている Lyman- α 発光の励起スペクトル [Ara86] と比較することにより、26eV ピークが光学的禁制二電子励起状態の中性解離過程に起因し、34eV ピークが

光学的許容二電子励起状態の中性解離過程に起因することがわかった。鏡映近似とダイナミックスに対する半古典論に基づいたフィッティングを**コインシデンス-EELS**に対して行い、34eV ピークが $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ 、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ という、これまでによく知られた許容二電子励起状態によりよく説明されることを明らかにした。一方、26eV ピークの起源には、以下の二つの可能性があることを明らかにした。



どちらが正しいかの決め手は現在のところない。しかし、自動イオン化しやすい $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ 状態が、中性解離過程を観測している**コインシデンス-EELS**に大きく寄与するとは考えにくく、(1)の可能性が高そうである。ただし未知の状態'F'に対する反対意見も理論研究者から出されており、26eV ピークの起源については現在もなお議論が続いている。

また、**コインシデンス-EELS**における 26eV ピークと 34eV ピークの面積比は 0.51:1 であり、光学的禁制状態によるピーク (26eV ピーク) が許容状態 (34eV ピーク) に対して予想外に大きな断面積をもつことが分かった。これも H_2 二電子励起状態の生成と崩壊のダイナミックスの帰結であり、理論面からの定量的考察が必要である。このようにして H_2 二電子励起状態領域の研究においては二つの問題を新たに提起し、理論研究に大きな刺激を与えた。

以上のように、 H_2 分子高励起状態への適用例を通して、分子高励起状態が関与する電子衝突過程の研究に**コインシデンス-EELS**がいかに有効な方法であることを示すことができた。特に二電子励起状態のように圧倒的な直接イオン化の寄与に埋もれてしまいがちな分子超励起状態の分光およびダイナミックスの研究方法として非常に有力であることは、いくら強調してもしすぎることはないと考えられる。

付 録 A 非局所ポテンシャル

低い励起状態のポテンシャルエネルギー曲線と第一種超励起状態のそれとの違いを、式の上からも比較するため、非局所ポテンシャルと局所近似についてまとめたい。ただし本研究の議論の流れからは若干それるので、ここに付録として付け加えることとした。

第 4.4.2 節においては、 H_2 二電子励起状態 (第一種超励起状態) が自動イオン化せず
に解離する分岐比 $P_\alpha(R_e)$ を Survival probability により記述した。これは局所近似を適用し、さらに核の運動を古典的に取り扱うことにより導出される。局所近似はこのような分子超励起状態ダイナミクスをはじめとする、分子的共鳴状態のダイナミクスに対する理論手法として広く受け入れられてきた。しかし第 1.2.3 節でも述べたように、第一種超励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は本質的には非局所的である。ここでは Bardsley[Bar68] の解離性再結合過程



に関する理論を通し、非局所ポテンシャルおよび局所近似について紹介する。ここで取り扱う解離性二電子励起状態 AB^{**} の典型例がまさに本論文で着目した H_2 二電子励起状態である。以下では (分子イオン AB^+ + 電子) 系の $N + 1$ 個の電子座標を $\mathbf{r}_i (i=0-N)$ とし、それらを統一的に表現する場合には $\mathbf{r}$ を用いることにする。また AB^+ の核間距離は $\mathbf{R}$ とする。各式の導出については、ここでの目的の範囲外であると判断し、かなりの部分をはしょっている。それらの詳細については原著論文 [Bar68] を参照されたい。

Bardsley は、Fano[Fan61] による原子に対しての配置間相互作用理論を分子に拡張し、核が運動するポテンシャルが非局所的となることを示した。Fano 理論の拡張により、解離性二電子励起状態 AB^{**} の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R})\xi_d(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha'} \int dE' b_{\alpha'E'} \Psi_{\alpha'E'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (A.1)$$

と書き表わすことができる^[注 1]。ここで $b_{\alpha'E'}$ は係数、 $\xi_d(\mathbf{R})$ は解離性二電子励起状態 AB^{**} の核の波動関数、 $\phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は電子的離散状態、つまり電子的連続状態による摂動を考慮に入れない二電子励起状態の電子的波動関数である。 H_{el} を電子的ハミルトニアンとして $\phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は

$$\langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E_d(\mathbf{R}) | \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = 0 \quad (A.2)$$

[注 1] Born-Oppenheimer 近似は第一次近似として用いられている。

のように選ばれる^[注 2]。また $\Psi_{\alpha'E'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は電子の連続状態の波動関数で、

$$\Psi_{\alpha'E'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{(N+1)^{1/2}} \mathcal{A} \eta_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}) \sum_{\tau''} \zeta_{\tau''}(\mathbf{R}) f_{\alpha'\tau''E'}(\mathbf{r}_0) \quad (\text{A.3})$$

である。 $\mathcal{A}$ は反対称化演算子、 $\eta_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R})$ は分子イオンの電子の波動関数、 $\zeta_{\tau''}(\mathbf{R})$ は分子イオンの核の波動関数であり、 τ'' は振動量子数である。 $f_{\alpha'\tau''E'}(\mathbf{r}_0)$ は電子の波動関数であり、 E' は電子の連続状態 (分子イオン+電子) のエネルギーを表わす。エネルギー E' の (分子イオン+電子) において、電子のエネルギーは分子イオンの振動状態 τ'' に依存するため、 $f_{\alpha'\tau''E'}(\mathbf{r}_0)$ も τ'' に依存する。つまり異なる τ'' にある系が縮退している。また、ここで分子軸は空間固定としているが、衝突する電子の入射方向に対しても系は縮退している。この二種類の縮退を、インデックス α' をつけることにより表してある。

波動関数を式 (A.1) のように書くことにより、核の波動関数 $\xi_d(\mathbf{R})$ が満たす方程式は、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_d(\mathbf{R}) - E \right\} \xi_d(\mathbf{R}) = v_{\alpha E}(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha'} \int dE' \frac{1}{E - E' + i\delta} v_{\alpha'E'}(\mathbf{R}) \int d\mathbf{R}' v_{\alpha'E'}^*(\mathbf{R}') \xi_d(\mathbf{R}') \quad (\text{A.4})$$

となる。 $v_{\alpha E}(\mathbf{R})$ は電子の離散状態と電子の連続状態との間の相互作用で、

$$v_{\alpha E}(\mathbf{R}) \equiv \langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E | \Psi_{\alpha'E'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_r \quad (\text{A.5})$$

である。ここで E は系の全エネルギーである。式 (A.4) の右辺第一項は共鳴状態 (二電子励起状態) の生成を表わす。また式 (A.4) の右辺第二項は複素数であり、共鳴状態の自動イオン化による崩壊を表す。式 (A.4) では、 $\mathbf{R}$ における核の波動関数 $\xi_d(\mathbf{R})$ を求めるために、 $\mathbf{R}'$ における $\xi_d(\mathbf{R}')$ を知らなければならない。このために「非局所的」とあるといわれる。式 (A.4) と、局所的なポテンシャルエネルギー曲線 $E_g^e(\mathbf{R})$ の上での核の波動方程式、8 頁の式 (1.11) とは対照的である。

A.1 局所近似

既に述べたように、非局所性を取り入れた理論計算は難しいため、しばしば以下のような局所近似が適用される。

[注 2] ここでは Bardsley の原著論文に忠実に書いたが、第 1.2.3 でも述べたように、二電子励起状態の電子の波動関数 ϕ_d は電子のハミルトニアン H_{el} を完全には対角化しない。それは後出の式 (A.6) において電子の連続状態と ϕ_d との間の電子的結合 $V_{\alpha'E'}(\mathbf{R})$ が存在することからも明らかである。ここでは電子のハミルトニアンの部分空間を対角化することを意味していると解釈される。

式 (A.3) において、 $f_{\alpha'\tau''E'}(\mathbf{r}_0)$ が分子イオンの振動状態 τ'' におおきく依存しないとき、式 (A.5) の $v_{\alpha E}(\mathbf{R})$ は、 $f_{\alpha'\tau''E'}(\mathbf{r}_0)$ を $\tau'' = \tau'$ における $f_{\alpha'\tau'E'}(\mathbf{r}_0)$ で代表させることにより、

$$v_{\alpha'E'}(\mathbf{R}) = V_{\alpha'E'}(\mathbf{R}) \sum_{\tau''} \zeta_{\tau''}(\mathbf{R}) \quad (\text{A.6})$$

と因子化できる。 $V_{\alpha'E'}(\mathbf{R})$ は、核の波動関数を含まない電子的結合である。さらに分子イオン AB^+ の核の波動関数 $\zeta_{\tau'}(\mathbf{R})$ が完全系をなすことを利用すると、式 (A.4) は

$$\cdot \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_d(\mathbf{R}) + \Delta(\mathbf{R}) - \frac{i}{2} \Gamma(\mathbf{R}) - E \right\} \xi_d(\mathbf{R}) = v_{\alpha E}(\mathbf{R}) \quad (\text{A.7})$$

の形に書くことができる。ここで $\Delta(\mathbf{R})$ は電子的連続状態との相互作用を考慮に入れたために生じる $E_d(\mathbf{R})$ に対するエネルギーシフトである。また $\Gamma(\mathbf{R})$ は、

$$\Gamma(\mathbf{R}) = 2\pi \int d\Omega |V_{\alpha'E'}(\mathbf{R})|^2 \quad (\text{A.8})$$

であり、自動イオン化の状態幅である。ここで Ω は入射電子の分子軸に対する方向を表わす。このような近似を適用することにより、式 (A.7) においては、式 (A.4) にみられるような非局所性がなくなっている。これを局所近似とよぶ。式 (A.7) を変形すると

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E'_d(\mathbf{R}) - \frac{i}{2} \Gamma(\mathbf{R}) - E \right\} \xi_d(\mathbf{R}) = 0 \quad (\text{A.9})$$

のようになり、 $W(\mathbf{R}) = E'_d(\mathbf{R}) - \frac{i}{2} \Gamma(\mathbf{R})$ の部分を一般に複素ポテンシャルエネルギーとよぶ。

局所近似では、式 (A.6) において、 $f_{\alpha'\tau''E'}(\mathbf{r}_0)$ が分子イオンの振動状態 τ'' にそれほど依存しないことを仮定した。したがって、分子イオンの振動レベル間隔に比べ、自動イオン化電子のエネルギーが十分大きいときに局所近似はよい近似となる [Bar68]。

第 1.2.3 節ですでに述べたように、第一種超励起状態の自動イオン化は電子的自動イオン化である。その起こり易さは自動イオン化の幅 $\Gamma(\mathbf{R})$ 、すなわち複素ポテンシャルエネルギーの複素部により表わすことができる。式 (A.9) においては、複素ポテンシャルエネルギーの複素部 $\Gamma(\mathbf{R})$ は、式 (A.8) のように電子的結合で表わされ、つまりそれぞれの核間距離 $\mathbf{R}$ において、電子の運動のみに依存する。一方式 (A.4) においては、ポテンシャルの複素数部分は非局所的であり、核の運動に依存することになる。自動イオン化した後、分子イオンはある振動レベルの状態に取り残されるわけであるから、イオン化電子のエネルギーは分子イオンの振動エネルギーに依存する。そのため電子的自動イオン化であっても、その確率が完全に電子の運動のみに依存するわけではない、と定性的には理解される [Bar68]。

既に述べたように、局所近似は分子的共鳴状態のダイナミックスを記述する方法として広く受け入れられてきた。特に局所近似の産物の一つである Survival probability は様々な場面で実験結果の定性的、定量的解釈に成功しており、その例は数え切れない。近年の計算機能力、計算手法の向上に伴い、より精度の高い計算を目指して非局所性を取り入れた理論計算が始まりつつある (例えば [Sán98, Mar99a])。しかし残念ながら、現段階では局所近似がどの程度よい近似であるかを定量的に論じたものは少ない。

謝辞

卒業研究以来、熱心にご指導していただき、また多くの研究上の刺激を与えていただいた旗野嘉彦 教授に深く感謝いたします。

河内宣之 助教授には本論文執筆にあたって多くの助言をいただいたばかりでなく、研究室所属以来9年にわたり、研究上の基本から丁寧なご指導をいただきました。深く感謝いたします。

多くの有益な助言をいただき、議論をしていただいた鶴飼正敏 東京農工大学助教授、本研究室助手の亀田幸成 博士に深く感謝いたします。

北里大学の高木秀一 博士には理論面からの多くの助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

高エネルギー加速器研究機構 田辺徹美 教授には、TARN-IIにおける実験で貴重な経験をさせていただきました。深く感謝いたします。

同じ研究グループとして共に実験をし、協力してくださった、盛島泰正博士、佐々木謙一郎氏、斎藤克也氏、植村典弘博士、小山健二氏、長谷哲氏、平野禎典氏、牧野要子氏、吉川和宏氏、和田哲也氏、高野暁雄氏、高橋健氏に深く感謝いたします。また、実り多い議論をしていただいた旗野・河内研究室の皆様に感謝いたします。

平成 11 年 9 月

小田切 丈

発表論文リスト

T. Odagiri, N. Uemura, K. Koyama, M. Ukai, N. Kouchi and Y. Hatano: "Electron energy-loss study of superexcited hydrogen molecules with the coincidence detection of the neutral dissociation", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, L465–L470 (1995)

T. Odagiri, N. Uemura, K. Koyama, M. Ukai, N. Kouchi and Y. Hatano: "Doubly excited states of molecular hydrogen as studied by coincident electron-energy-loss spectroscopy", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 1829–1839 (1996)

T. Odagiri, K. Koyama, N. Uemura, N. Kouchi and Y. Hatano: "Predissociation of optically forbidden states in electron-hydrogen collisions as studied by coincident electron energy-loss spectroscopy", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 1335–1344 (1999)

N. Uemura, T. Odagiri, Y. Hirano, Y. Makino, N. Kouchi and Y. Hatano: "Isotope effects in the dynamics of doubly excited states of molecular hydrogen and deuterium as studied by coincident electron-energy-loss spectroscopy", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 5183–5196 (1998)

T. Tanabe, I. Katayama, S. Ono, K. Chida, T. Watanabe, Y. Arakaki, Y. Haruyama, M. Saito, T. Odagiri, K. Hosono, K. Noda, T. Honma and H. Takagi: "Dissociative recombination of HeH^+ isotopes with an ultra-cold electron beam from a superconducting electron cooler in a storage ring", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, L297–L303 (1998)

参考文献

- [Aje91] Ajello, J. M., Shemansky, D. E., and James, G. K.: "Cross Sections for Production of H(2p,2s,1s) by Electron Collisional Dissociation of H₂", *Astrophys. J.*, **371**, 422–431 (1991).
- [Aje96] Ajello, J. M., Ahmed, S. M., and Liu, X.: "Line profile of H Lyman- β emission from dissociative excitation of H₂", *Phys. Rev. A*, **53**, 2303–2308 (1996).
- [Ara86] Arai, S., Yoshimi, T., Morita, M., Hironaka, K., Yoshida, T., Koizumi, H., Shinsaka, K., Hatano, Y., Yagishita, A., and Ito, K.: "Lyman- α excitation spectra in the photodissociation of doubly excited states of H₂", *Z. Phys.*, **D4**, 65–71 (1986).
- [Ara88] Arai, S., Kamosaki, T., Ukai, M., Shinsaka, K., Hatano, Y., Ito, Y., Koizumi, H., Yagishita, A., Ito, K., and Tanaka, K.: "Lyman- α , Lyman- α coincidence detection in the photodissociation of doubly excited molecular hydrogen into two H(2p) atoms", *J. Chem. Phys.*, **88**, 3016–3021 (1988).
- [Are93] Arena, G., Berardi, V., Spinelli, N., Velotta, R., and Armenant, M. A.: "Electron impact ionisation of H₂(D₂) molecules: kinetic energy distributions of H⁺(D⁺)", *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **127**, 57–65 (1993).
- [Azu95] Azuma, Y., Hasegawa, S., Koike, F., Kutluk, G., Nagata, T., Shigemasa, E., Yagishita, A., and Sellin, I. A.: "New photon-induced triply excited hollow atom states of lithium", *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3768–3771 (1995).
- [Bac76] Backx, C., Wright, G. R., and van der Wiel, M. J.: "Oscillator strength (10–70eV) for absorption, ionization and dissociation in H₂, HD and D₂, obtained by an electron-ion coincidence method", *J. Phys. B*, **9**, 315–331 (1976).
- [Bar68] Bardsley, J. N.: "Configuration interaction in the continuum states of molecules", *J. Phys. B*, **1**, 349–364 (1968).
- [Bes87] Beswick, J. A. and Glass-Maujean, M.: "Interference effects on the H(2p) to H(2s) branching ratio in the photodissociation of hydrogen and deuterium", *Phys. Rev. A*, **35**, 3339–3349 (1987).
- [Bet30] Bethe, H.: "Die Dissoziationswärme des Wasserstoff moleküls H₂, aus der Rotationsstruktur an der langwelligen Grenze des Absorptionskontinuums bei 850Å bestimmt (über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. I.)", *Ann. Physik*, **5**, 325 (1930).
- [Bet77] Bethe, H. A. and Salpeter, E. E.: "*Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*", Plenum, New York (1977).
- [Ble30] Bleakney, W.: "The ionization of hydrogen by single electron impact", *Phys. Rev.*, **35**, 1180–1186 (1930).

- [Bor77] Borrell, P., Guyon, P. M., and Glass-Maujean, M.: "H₂ and D₂ photon impact predissociation", *J. Chem. Phys.*, **66**, 818–827 (1977).
- [Bor82] Borondo, F., Eguiagaray, L. R., and Riera, A.: "Predissociation of the D¹Π_u state of H₂ near threshold", *J. Phys. B*, **15**, 899–908 (1982).
- [Bor87] Borondo, F., Martin, F., and Yáñez, M.: "Adiabatic energies and radial couplings of the ³Σ_u⁺ states of H₂", *J. Chem. Phys.*, **86**, 4982–4989 (1987).
- [Bös79] Böse, N. and Linder, F.: "Threshold excitation in H₂ and D₂ by electron impact predissociation of triplet states measured by electron-photon coincidences", *J. Phys. B*, **12**, 3805–3817 (1979).
- [Bös81] Böse, N. and Linder, F.: "Decay of electronically excited singlet states of molecular hydrogen investigated by electron-photon coincidences", *J. Phys. B*, **14**, 2499–2507 (1981).
- [Bot74] Bottcher, C. and Docken, K.: "Autoionizing states of the hydrogen molecule", *J. Phys. B*, **7**, L5–L8 (1974).
- [Bra83] Bransden, B. H. and Joachain, C. J.: "*Physics of Atoms and Molecules*", Longman Scientific and Technical, England (1983).
- [Bri81a] Brinkmann, R. T. and Trajmar, S.: "Effective path length corrections in beam-beam scattering experiments", *J. Phys. E*, **14**, 245–255 (1981).
- [Bri81b] Brion, C. E. and Hamnett, A.: "Continuum optical oscillator strength measurements by electron spectroscopy in the gas phase", *Adv. Chem. Phys.*, **XLV**, 2–80 (1981).
- [Bri85] Brion, C. E.: "Absolute oscillator strengths for photoabsorption and photoionization processes by fast electron impact", *Comments At. Mol. Phys.*, **16**, 249–270 (1985).
- [Bru70] Brunt, R. J. V. and Kieffer, L. J.: "Angular distribution of protons and deuterons produced by dissociative ionization of H₂ and D₂ near threshold", *Phys. Rev. A*, **2**, 1293–1304 (1970).
- [Bur80] Burrows, M. D., McIntyre, L. C., Jr., Ryan, S. R., and Lamb, W. E., Jr.: "Dissociative ionization of H₂, D₂, and HD using electron-impact excitation", *Phys. Rev. A*, **21**, 1841–1847 (1980).
- [Bur90] Burshtein, M. L., Lavrov, B. P., Melnikov, A. S., Prosikhin, V. P., Yurgenson, S. V., and Yakovlev, V. N.: "Measurement of the radiative lifetimes and collisional-quenching rate coefficients for the H₂-molecule d³Π_u⁻, v, N levels", *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **68**, 166–168 (1990).
- [Cha91] Chan, W. F., Cooper, G., and Brion, C. E.: "Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution: Experimental methods and measurements for helium", *Phys. Rev. A*, **44**, 186–204 (1991).
- [Chu75] Chupka, W. A., Dehmer, P. M., and Jivery, W. T.: "High resolution photoionization study of ion-pair formation in H₂, HD, and D₂", *J. Chem. Phys.*, **63**, 3929–3944 (1975).
- [Cla69] Clampitt, R.: "H(2s) atoms produced by dissociative excitation of molecules", *Phys. Lett.*, **28A**, 581–582 (1969).
- [Cro73] Crowe, A. and McConkey, J. W.: "Experimental evidence for new dissociation channels in electron-impact ionization of H₂", *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 192–196 (1973).
- [Cza71] Czarnik, J. W. and Fairchild, C. E.: "New data of the velocity distribution of H(2s) atoms produced by dissociative excitation of H₂", *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 807–810 (1971).

- [Deh76] Dehmer, P. M. and Chupka, W. A.: "Very high resolution study of photoabsorption, photoionization, and predissociation in H_2 ", *J. Chem. Phys.*, **65**, 2243–2273 (1976).
- [Die35] Dieke, G. H.: "The triplet 3p complex of the hydrogen molecule", *Phys. Rev.*, **48**, 610–614 (1935).
- [Die58] Dieke, G. H.: "The molecular spectrum of hydrogen and its isotopes", *J. Mol. Spectrosc.*, **2**, 494–517 (1958).
- [Dun96] Dunn, K. F., Geddes, J., O'Neill, F. P., Kouchi, N., and Latimer, C. J.: "The dissociative photoionization of hydrogen and deuterium via the lowest $\Sigma_u^+(1)(Q_2)$ superexcited state", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 373–376 (1996).
- [Eyl82] Eyler, E. E. and Pipkin, F. M.: "Observation of the $4s^3\Sigma_g^+$ state of H_2 ", *J. Chem. Phys.*, **77**, 5315–5318 (1982).
- [Fan61] Fano, U.: "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts", *Phys. Rev.*, **124**, 1866–1878 (1961).
- [Fla77] Flannery, M. R., Tai, H., and Albritton, D. L.: "Cross sections for the photoionization of $H_2(X^1\Sigma_g^+, v_i=0-14)$ with the formation of $H_2^+(X^2\Sigma_g^+, v_f=0-18)$, and vibrational overlaps and R^n -centroids for the associated vibrational transitions", *At. Data Nucl. Data Tables*, **20**, 563–585 (1977).
- [For93] Forck, P., Grieser, M., Habs, D., Lampert, A., Repnow, R., Schwalm, D., Wolf, A., and Zaifman, D.: "Dissociative recombination of cold HD^+ at the Test Storage Ring", *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 426–429 (1993).
- [Fre76] Freund, R. S., Schiavone, J. A., and Brader, D. F.: "Dissociative excitation of H_2 : Spectral line shapes and electron impact cross sections of the Balmer lines", *J. Chem. Phys.*, **64**, 1122–1127 (1976).
- [Gal88] Gallagher, J. W., Brion, C. E., Samson, J. A. R., and Langhoff, P. W.: "Absolute cross sections for molecular photoabsorption, partial photoionization, and ionic photofragmentation processes", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 9–153 (1988).
- [Ged94] Geddes, J., Dunn, K. F., Kouchi, N., MacDonald, M. A., Srigengan, V., and Latimer, C. J.: "Isotope effects in the autoionization of superexcited $^1\Sigma_u^+(Q_1)$ states in hydrogen", *J. Phys. B*, **27**, 2961–2970 (1994).
- [Gla86a] Glass-Maujean, M.: "Photodissociation of doubly excited states of H_2 , HD, and D_2 ", *J. Chem. Phys.*, **85**, 4830–4834 (1986).
- [Gla86b] Glass-Maujean, M.: "Photodissociation of vibrationally excited H_2 by absorption into the continua of B, C, and B' systems", *Phys. Rev. A*, **33**, 342–345 (1986).
- [Gla87] Glass-Maujean, M., Breton, J., and Guyon, P. M.: "High resolution study of photoabsorption photodissociation and fluorescence in H_2 ", *Z. Phys. D*, **5**, 189–201 (1987).
- [Gla88] Glass-Maujean, M.: "Photodissociation of doubly excited states of H_2 : Emission of Balmer lines", *J. Chem. Phys.*, **89**, 2839–2843 (1988).
- [Gub83] Guberman, S. L.: "The doubly excited autoionizing states of H_2 ", *J. Chem. Phys.*, **78**, 1404–1413 (1983).

- [Gub95] Guberman, S. L.: "New mechanisms for dissociative recombination", in *Proceedings of the XIX International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions*, invited papers, pp307–327, Whistler, Canada (1995).
- [Guy79] Guyon, P. M., Breton, J., and Glass-Maujean, M.: "Predissociation of the ${}^1\Pi_u^\pm$ states of H_2 : Measurement of the various dissociation yields", *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 314–319 (1979).
- [Hat83] Hatano, Y.: "Electron impact dissociation of simple molecules", *Comments At. Mol. Phys.*, **13**, 259–273 (1983).
- [Hat91a] Hatano, Y.: "Fundamental processes in the gas-phase radiation chemistry", in Tabara, Y., Ito, Y., and Tagawa, S. eds., *Handbook of Radiation Chemistry*, chapter IV.B, 187–189, CRC Press (1991).
- [Hat91b] Hatano, Y.: "Radiolytic yield and process of formation of hydrogen atoms in the gas and liquid phases", in Tabata, Y., Ito, Y., and Tagawa, S. eds., *Handbook of Radiation Chemistry*, chapter X.B, 497–499, CRC Press (1991).
- [Hat93a] 旗野:『高励起状態』, 日本化学会(編), 実験化学講座 8 分光 III, 第 6-1 章, 175–186, 丸善 (1993).
- [Hat93b] 旗野:『放射線化学と放射線化学反応』, 鈴木, 向山 (編), 化学ハンドブック, 第 I-13 章, 52–57, 朝倉書店 (1993).
- [Hat94] Hatano, Y.: "Dynamics of Superexcited Molecules", in Kuchitsu, K. ed., *Dynamics of Excited Molecules*, chapter 6, 151–216, Elsevier (1994).
- [Hat95] Hatano, Y.: "Dissociation dynamics of superexcited molecules", in Dubé, L. J., Mitchell, J. B. A., McConkey, J. W., and Brion, C. E. eds., *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*, AIP press, New York (1995).
- [Hat99] Hatano, Y.: "Interaction of vacuum ultraviolet photons with molecules. Formation and dissociation dynamics of molecular superexcited states", *Phys. Rep.*, **313**, 109–169 (1999).
- [Haz74] Hazi, A. U.: "Distribution of final states resulting from the autoionization of the ${}^1\Sigma_g(2p\sigma_u^2)$ states of H_2 and D_2 ", *J. Chem. Phys.*, **60**, 4358–4361 (1974).
- [Haz77] Hazi, A. U. and Wiemers, K.: "Velocity distribution of $H(2s)$ resulting from the electron impact dissociation of H_2 ", *J. Chem. Phys.*, **66**, 5296–5305 (1977).
- [He95] He, Z. X., Cutler, J. N., Southworth, S. H., Hughey, L. R., and Samson, J. A. R.: "Zero kinetic energy proton and deuteron production from photoionization of H_2 and D_2 ", *J. Chem. Phys.*, **103**, 3912–3916 (1995).
- [Hee75] de Heer, F. J.: "Superexcited states of molecules produced by electron impact", *Int J. Rad. Phys. Chem.*, **7**, 137–153 (1975).
- [Her50] Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, second edition (1950).
- [Her72] Herzberg, G. and Jungen, C.: "Rydberg series and ionization potential of the H_2 molecule", *J. Mol. Spectrosc.*, **41**, 425–486 (1972).
- [Hub79] Huber, K. P. and Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, second edition (1979).
- [Ino71] Inokuti, M.: "Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules — the Bethe theory revisited", *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297–347 (1971).

- [Ito76] Ito, K., Oda, N., Hatano, Y., and Tsuboi, T.: "Doppler profile measurements of Balmer- α radiation by electron impact on H_2 ", *Chem. Phys.*, **17**, 35–43 (1976).
- [Ito77] Ito, K., Oda, N., Hatano, Y., and Tsuboi, T.: "The electron energy dependence of the Doppler profiles of the Balmer- α emission from H_2 , D_2 , CH_4 and other simple hydrocarbons by electron impact", *Chem. Phys.*, **21**, 203–210 (1977).
- [Ito88] Ito, K., Lablanquie, P., Guyon, P., and Nenner, I.: "Dissociative photoionization of H_2 at 27–40 eV", *Chem. Phys. Lett.*, **151**, 121–127 (1988).
- [Ito96] Ito, K., Hall, R. I., and Ukai, M.: "Dissociative photoionization of H_2 and D_2 in the energy region of 25–45 eV", *J. Chem. Phys.*, **104**, 8449–8457 (1996).
- [Iwa93] Iwai, M., Lee, S., and Nakamura, H.: "Electron correlation in doubly excited states of the hydrogen molecule", *Phys. Rev. A*, **47**, 2686–2700 (1993).
- [Joh80] Johnson, J. P. and Franklin, J. L.: "Kinetic energies and angular distributions of H^+ ions produced by electron impact on H_2 ", *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **33**, 393–407 (1980).
- [Jun97] Jungen, C. and Ross, S. C.: "Unified quantum-defect-theory treatment of molecular ionization and dissociation", *Phys. Rev. A*, **55**, R2503–R2506 (1997).
- [Kan83] Kanfer, S. and Shapiro, M.: "Theory of the dissociative photoionisation of H_2 ", *J. Phys. B*, **16**, L655–L660 (1983).
- [Kar97] Karangwa, P. C., Essarroukh, N., Jureta, J., and Urbain, X.: "Associative ionization between metastable deuterium atoms in the energy range 0.02–2 eV", in Aumayr, F., Betz, G., and Winter, H. eds., *Proceedings of the 20th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (Vienna)*, Vol. II, TU178 (1997).
- [Kha76] Khayrallah, G. A.: "Electron impact dissociation of molecular hydrogen and deuterium: Production of atomic hydrogen and deuterium α , β , and γ Balmer lines", *Phys. Rev. A*, **13**, 1989–2003 (1976).
- [Kha85] Khakoo, M. A. and Srivastava, S. K.: "The kinetic energy spectrum of protons produced by the dissociative ionisation of H_2 by electron impact", *J. Phys. B*, **18**, 2525–2540 (1985).
- [Kie67] Kieffer, L. J. and Dunn, G. H.: "Dissociative ionization of H_2 and D_2 ", *Phys. Rev.*, **158**, 61 (1967).
- [Kir79] Kirby, K., Guberman, S., and Dalgarno, A.: "Resonant dissociative photoionization of H_2 ", *J. Chem. Phys.*, **70**, 4635–4639 (1979).
- [Kir81] Kirby, K., Uzer, T., Allison, A. C., and Dalgarno, A.: "Dissociative photoionization of H_2 at 26.9 and 30.5 eV", *J. Chem. Phys.*, **75**, 2820–2825 (1981).
- [Kiy96] 清島:『 H_2 および D_2 の $d^3\Pi_u^-$ 高振動励起状態の寿命測定』, 日本物理学会講演概要集, 金沢 (1996).
- [Kol76] Kolos, W.: "*Ab initio* potential energy curves and vibrational levels for the B'' , $\bar{B}$, and $B'^1\Sigma_u^+$ states of the hydrogen molecule", *J. Mol. Spectrosc.*, **62**, 429–441 (1976).
- [Kol77] Kolos, W. and Rychlewski, J.: "*Ab initio* potential energy curves and vibrational levels for the c, I, and i states of the hydrogen molecule", *J. Mol. Spectrosc.*, **66**, 428–440 (1977).
- [Köl78] Köllmann, K.: "Energetic protons from autoionising states of H_2 ", *J. Phys. B*, **11**, 339–355 (1978).

- [Kol82] Kołos, W. and Wolniewicz, L.: “*Ab initio* potential energy curve for the $J^1\Delta_g$ state of the hydrogen molecule”, *J. Mol. Spectrosc.*, **91**, 128–136 (1982).
- [Kol90a] Kołos, W. and Rychlewski, J.: “Adiabatic potential energy curves for the b and e $^3\Sigma_u^+$ states of the hydrogen molecule”, *J. Mol. Spectrosc.*, **143**, 237–250 (1990).
- [Kol90b] Kołos, W. and Rychlewski, J.: “Unusual double-minimum potential energy curves: The h and g $^3\Sigma_g^+$ states of the hydrogen molecule”, *J. Mol. Spectrosc.*, **143**, 212–230 (1990).
- [Kom79] Komarov, I. V. and Ostrovsky, V. N.: “Production of excited hydrogen atoms by photodissociation of the H_2 molecule near threshold”, *J. Phys. B*, **12**, 2485–2491 (1979).
- [Kou97] Kouchi, N., Ukai, M., and Hatano, Y.: “Dissociation dynamics of superexcited molecular hydrogen”, *J. Phys. B*, **30**, 2319–2344 (1997).
- [Lan81] Landau, M., Hall, R. I., and Pichou, F.: “Proton production from H_2 by electron impact excitation of autoionising states near threshold”, *J. Phys. B*, **14**, 1509–1524 (1981).
- [Lar95] Larsson, M., Broström, L., Carlson, M., Danared, H., Datz, S., Mannervik, S., and Sundström, G.: “Dissociative recombination of H_2^+ studied in CRYRING”, *Phys. Scr.*, **51**, 354–358 (1995).
- [Las69] Lassette, E. N., Skerbele, A., and Dillon, M. A.: “Generalized Oscillator Strength for $1^1S \rightarrow 2^1P$ Transition of Helium. Theory of Limiting Oscillator Strengths”, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1829–1839 (1969).
- [Lat92] Latimer, C. J., Irvine, A. D., McDonald, M. A., and Savage, O. G.: “The dissociative photoionization of hydrogen via two-electron excitation 27.5 eV and 30.5 eV”, *J. Phys. B*, **25**, L211–L214 (1992).
- [Lat93] Latimer, C. J., Dunn, K. F., Kouchi, N., McDonald, M. A., Srigengan, V., and Gedds, J.: “A dissociative photoionization study of the autoionization lifetime of the lowest $^1\Sigma_u^+$ superexcited state in hydrogen and deuterium”, *J. Phys. B*, **26**, L595–L600 (1993).
- [Lat95] Latimer, C. J., Dunn, K. F., O’Neill, F. P., MacDonald, M. A., and Kouchi, N.: “Photoionization of hydrogen and deuterium”, *J. Chem. Phys.*, **102**, 722–725 (1995).
- [Lat96] Latimer, C. J., Geddes, J., MacDonald, M. A., Kouchi, N., and Dunn, K. F.: “The photodissociative ionization of hydrogen and deuterium in the vuv via Π states”, *J. Phys. B*, **29**, 6113–6121 (1996).
- [Lef86] Lefebvre-Brion, H. and Field, R. W.: “*Perturbations in the spectra of diatomic molecules*”, Academic Press, London (1986).
- [Lev67] Leventhal, M., Robiscoe, R. T., and Lea, K. R.: “Velocity distribution of metastable H atoms produced by dissociative excitation of H_2 ”, *Phys. Rev.*, **158**, 49–56 (1967).
- [Loz30] Lozier, W. W.: “A study of the velocities of H^+ ions formed in hydrogen by dissociation following electron impact”, *Phys. Rev.*, **36**, 1285–1292 (1930).
- [Mar99a] Martín, F.: “Ionization and dissociation using B-splines: photoionization of the hydrogen molecules”, *J. Phys. B*, **32**, R197–R231 (1999).
- [Mar99b] Martín, F.: “Non-autoionizing doubly excited states of H_2 ”, *J. Phys. B*, **32**, L181–L187 (1999).
- [McC88] McConkey, J. W., Trajmar, S., and King, G. C. M.: “Electron-impact excitation of molecular hydrogen — What we do and do not know”, *Comments At. Mol. Phys.*, **22**, 17–49 (1988).

- [McD89] McDaniel, E. W.: *"Atomic Collisions"*, Wiley, New York (1989).
- [Men77] Mentall, J. E. and Guyon, P. M.: "H(2s) and H(2p) branching ratio in the photodissociation of H₂ near threshold", *J. Chem. Phys.*, **67**, 3845–3850 (1977).
- [Mil70] Miller, W. H.: "Theory of penning ionization. I. Atoms", *J. Chem. Phys.*, **52**, 3563–3572 (1970).
- [Mis72] Misakian, M. and Zorn, J. C.: "Dissociative excitation of molecular hydrogen by electron impact", *Phys. Rev. A*, **6**, 2180–2196 (1972).
- [Nak84] Nakamura, H.: "Electronic transitions in atomic and molecular dynamic processes", *J. Phys. Chem.*, **88**, 4812–4823 (1984).
- [Nak90] 中村, 高木:『分子の超励起状態; その動的過程と量子欠損理論』, 日本物理学会誌, **45**, 87–93 (1990).
- [Nak91] Nakamura, H.: "What are the basic mechanisms of electronic transitions in molecular dynamic processes?", *Int. Rev. Phys. Chem.*, **10**, 123–188 (1991).
- [Nak95] Nakamura, H.: "Characteristics and dynamics of superexcited states of molecules", *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, 359–366 (1995).
- [Nak96] Nakamura, H. and Zhu, C.: "Landau, Zener, Stueckelberg, and all that, now completely solved", *Comments At. Mol. Phys.*, **32**, 249–266 (1996).
- [Nay78] Naynaber, R. H., Magnuson, G. D., and Tang, S. Y.: "Chemi-ionization in collisions of metastable helium with metastable helium", *J. Chem. Phys.*, **68**, 5112–5117 (1978).
- [O'C84] O'Connor, D. V. and Phillips, D.: *"Time-correlated Single Photon Counting"*, Academic Press, London (1984), (平山鋭, 原清明訳, 『ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法—時間相関単一光子計数法』, 学会出版センター, 1988, 東京).
- [Oos80] 大澤:『電子衝撃による窒素分子の電離過程の研究』, PhD thesis, 東京工業大学 (1980).
- [Pic83] Pichou, F., Hall, R. I., Landau, M., and Schermann, C.: "Observation of autoionising states in H₂ and D₂ above 30 eV by electron impact", *J. Phys. B*, **16**, 2445–2456 (1983).
- [Pol77] Polyakova, G. N., Ranyuk, A. I., and Erko, V. F.: "Kinetic-energy distribution of excited atoms produced when H₂ and D₂ molecules are dissociated by electron impact", *Sov. Phys. JETP*, **46**, 1117–1122 (1977).
- [Pre90] Preiskorn, A., Lie, G. C., Frye, D., and Cleminti, E.: "Gaussian functions in Hylleraas-configuration interaction calculations: Potential curves for the e ³Σ_u⁺ and the f ³Σ_u⁺ states of hydrogen", *J. Chem. Phys.*, **92**, 4941–4947 (1990).
- [Reh81] Rehmus, P. and Berry, S.: "Mechanism of atomic autoionization", *Phys. Rev. A*, **23**, 416–426 (1981).
- [Roy75] Roy, D. and Carette, J. D.: "Excitation de H₂ et D₂ par impact électronique au voisinage du seuil d'ionisation", *Can. J. Phys.*, **53**, 175–183 (1975).
- [Rya79] Ryan, S. R., Spezeski, J. J., Kalman, O. F., W. E. Lamb, J., L. C. McIntyre, J., and Wing, W. H.: "Time-of-flight study of H(2S) and D(2S) produced by electron impact on H₂, D₂, and HD: Evidence for predissociation", *Phys. Rev. A*, **19**, 2192–2196 (1979).
- [Ryc84] Rychlewski, J.: "j ³Δ_g state of the hydrogen molecule", *J. Mol. Spectrosc.*, **104**, 253–261 (1984).

- [Sam80] Samson, J. A. R.: *“Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy”*, Pied Publications, Lincoln Nebraska, second edition (1980).
- [Sán98] Sánchez, I. and Martín, F.: “Resonant dissociative photoionization of H_2 and D_2 ”, *Phys. Rev. A*, **57**, 1006–1017 (1998).
- [Sch75] Schiavone, J. A., Smyth, K. C., and Freund, R. S.: “Dissociative excitation of H_2 by electron impact: Translational spectroscopy of long lived high Rydberg fragment atoms”, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1043–1051 (1975).
- [Sch93] Schinke, R.: *“Photodissociation Dynamics”*, University Press, Cambridge (1993).
- [Sha71] Sharp, T. E.: “Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions”, *At. Data*, **2**, 119–169 (1971).
- [Shi90] Shimamura, I., Noble, C. J., and Burke, P. G.: “Complex quantum defects of superexcited Rydberg states of H_2 ”, *Phys. Rev. A*, **41**, 3545–3554 (1990).
- [Sie94] Siebbeles, L. D. A. and Sech, L.: “A simple method to calculate potential curves of two-electron molecules at intermediate nuclear distances”, *J. Phys. B*, **27**, 4443–4452 (1994).
- [Str79] Strathdee, S. and Browning, R.: “Dissociative photoionization of H_2 : Kinetic energy spectra”, *J. Phys. B*, **12**, 1789–1804 (1979).
- [Str95] Strömholm, C., Schneider, I. F., Sundström, G., Carata, L., Danared, H., Datz, S., Dulieu, O., Källberg, A., af Ugglas, M., Urbain, X., Zengin, V., Suzor-Weiner, A., and Larsson, M.: “Absolute cross sections for dissociative recombination of HD^+ : Comparison of experiment and theory”, *Phys. Rev. A*, **52**, R4320–R4323 (1995).
- [Suz70] 鈴木, 脇谷, 吉野: 『電子スペクトル法—電子エネルギー分析の分光学研究への応用』, 分光研究, **19**, 18 (1970).
- [Tak83a] Takagi, H. and Nakamura, H.: “Two-electron excited states and adiabatic quantum defects of H_2 : Analysis of elastic scattering of electrons from H_2^+ ”, *Phys. Rev. A*, **27**, 691–708 (1983).
- [Tak83b] Takahashi, N., Arai, S., Kouchi, N., Oda, N., and Hatano, Y.: “Angular intensity distribution of Balmer- α emission excited by electron impact on H_2 ”, *J. Phys. B*, **16**, L547–L552 (1983).
- [Tak95] Takagi, H.: “Theoretical study of dissociative processes in $HD^+ + e^-$ collisions below 10 eV”, *Proceedings of International Symposium on Electron- and Photon- Molecule Collisions and Swarms (Berkeley, California)*, D3 (1995).
- [Tan95] Tanabe, T., Katayama, I., Kamegaya, H., Chida, K., Arakaki, Y., Wanatabe, T., Yoshizawa, M., Saito, M., Haruyama, Y., Hosono, K., Hatanaka, K., Honmma, Y., Noda, K., Ohtani, S., and Takagi, H.: “Dissociative recombination of HD^+ with an Ultracold Electron Beam in a Cooler Ring”, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1066–1069 (1995).
- [Tan98] Tanabe, T., Katayama, I., Ono, S., Chida, K., Watanabe, T., Arakaki, Y., Haruyama, Y., Saito, M., Odagiri, T., Hosono, K., Noda, K., Honma, T., and Takagi, H.: “Dissociative recombination of HeH^+ isotopes with an ultra-cold electron beam from a superconducting electron cooler in a storage ring”, *J. Phys. B*, **31**, L297–L303 (1998).
- [Taw90] Tawara, H., Itikawa, Y., Nishimura, H., and Yoshino, M.: “Cross sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 617–636 (1990).

- [Ten96] Tennyson, J.: "Resonance parameters and quantum defects for superexcited H_2 ", *At. Data Nucl. Data Tables*, **64**, 253–277 (1996).
- [Urb92] Urbain, X., Cornet, A., and Jureta, J.: "Associative ionization in collisions between metastable hydrogen atoms ", *J. Phys. B*, **25**, L189–L192 (1992).
- [Wei75] Weingartshofer, A., Clarke, E. M., Holmes, J. K., and McGowan, J. W.: "Resonances and their effects above and below the electron-impact ionization threshold of H_2 ", *J. Phys. B*, **8**, 1552–1569 (1975).
- [Wol85] Wolniewicz, L. and Dressler, K.: "The EF, GK, $H\bar{H} \ ^1\Sigma_g^+$ states of hydrogen. Improved *ab initio* calculation of vibrational states in the adiabatic approximation", *J. Chem. Phys.*, **82**, 3292–3299 (1985).
- [Yos89] 吉澤 :『新しい誤差論』, 共立出版, 東京 (1989).
- [Zai97] Zaifman, D., Amitay, Z., Lange, M., Hechtfisher, U., Knoll, L., Schwalm, D., Wester, R., Wolf, A., and Urbain, X.: "Curve crossing and branching ratios in the dissociative recombination of HD^+ ", *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1829–1832 (1997).