

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	(γ , 2γ)法で探る多電子励起H[2], N[2]分子
Title(English)	
著者(和文)	村田誠
Author(English)	makoto murata
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:甲第6330号, 授与年月日:2006年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:河内宣之
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6330号, Conferred date:2006/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

$(\gamma, 2\gamma)$ 法で探る多電子励起 H_2 , N_2 分子

(指導教官: 河内 宣之 教授、北島 昌史 助教授)

村田 誠

平成18年1月

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	分子多電子励起状態	2
1.2.1	多電子励起状態と 1 電子平均場近似	2
1.2.2	多励起分子の崩壊過程	3
1.2.3	多電子励起分子研究の歴史的背景	5
1.3	$(\gamma, 2\gamma)$ 法と本研究の目的	7
第 2 章	実験	9
2.1	$(\gamma, 2\gamma)$ 法の原理	9
2.2	$(\gamma, 2\gamma)$ 実験装置	11
2.2.1	ビームライン	11
2.2.1.1	入射光のパルス特性と偏光特性	13
2.2.2	真空排気系	14
2.2.3	ガスセルと真空紫外光検出器	14
2.2.3.1	真空紫外光検出器	17
2.2.4	入射光量の測定	17
2.2.4.1	Au mesh を用いた入射光量の測定	20
2.2.4.2	SPD を用いた入射光量の測定	20
2.2.5	計数系	21
2.3	断面積の導出法	23
2.3.1	けい光放出の微分断面積を求める手順	23
2.3.1.1	H_2 を対象とした実験	25
2.3.1.2	N_2 を対象とした実験	27
2.3.2	2 光子放出の 2 重微分断面積を求める手順	28
2.3.2.1	H_2 を対象とした実験	31
2.3.2.2	N_2 を対象とした実験	33
2.3.3	2 重微分断面積の統計誤差の求め方	35
2.3.3.1	H_2 を対象とした実験	35
2.3.3.2	N_2 を対象とした実験	36
2.3.4	同時計数タイムスペクトルの定式化	37
2.4	実験条件の決定	41

2.4.1	定式化	42
2.4.2	最適化	44
2.4.3	クロストーク同時計数問題	45
2.4.4	入射光の波長校正	47
第 3 章	H₂ の 2 電子励起状態	51
3.1	H ₂ の 2 電子励起状態に関するこれまでの研究	51
3.2	目的	56
3.3	H ₂ に対する結果と考察	57
3.3.1	同時計数タイムスペクトル	57
3.3.2	同時計数タイムスペクトルの解析	59
3.3.3	H ₂ の光励起に起因する Lyman- α けい光放出の微分断面積曲線と 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線	60
3.3.4	H ₂ の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線の解析	63
第 4 章	N₂ の多電子励起状態	72
4.1	エネルギー 20-50 eV の領域における N ₂ 励起状態と N ₂ ⁺ イオン状態に関するこれまでの研究	72
4.1.1	N ₂ の多電子励起状態に関するこれまでの研究	72
4.1.2	N ₂ のイオン状態に関するこれまでの研究	75
4.2	目的	77
4.3	結果と考察	78
4.3.1	同時計数タイムスペクトル	83
4.3.2	同時計数タイムスペクトルの解析	83
4.3.3	N ₂ の光励起に起因する N 原子けい光放出の微分断面積曲線と 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積曲線	87
4.3.4	観測された N ₂ 励起状態の解明	93
第 5 章	総括	100
	謝辞	101
	発表論文リスト	103
	参考文献	104

目 次

1.1	光吸収による分子多電子励起状態の生成、崩壊の過程	3
1.2	多電子励起分子の崩壊の模式図	5
1.3	N ₂ の光学的振動子強度分布とけい光放出の微分断面積曲線	6
2.1	(γ , 2 γ) 実験装置の概略図	10
2.2	フォトンファクトリー ビームライン BL-20A の概略図	12
2.3	BL-20A 設置の 3m Robin-Romand 型直入射分光器の光学系	12
2.4	BL-20A にて得られる放射光の flux	13
2.5	真空排気系の概略図	15
2.6	ガスセルの概略図	16
2.7	検出系の幾何学的配置	16
2.8	光子に対する MCP の検出効率	18
2.9	MgF ₂ の透過率曲線	18
2.10	真空紫外光検出器の検出効率	19
2.11	MCP のブリーダー回路図	19
2.12	サリチル酸ナトリウムによる真空紫外-可視光変換効率	20
2.13	SPD の量子効率	21
2.14	計数系のブロック図	22
2.15	空の光量データ、 $i_{\text{PMT(en)}}(E_{\text{ex}})/i_{\text{Au(en)}}(E_{\text{ex}})$	26
2.16	真の同時計数の求め方を示す図	29
2.17	真の同時計数のタイムチャート	39
2.18	時間 t_a と t_b の関係。	40
2.19	MCA を用いて実際に得られるタイムスペクトルの模式図	42
2.20	タイムスペクトルの模式図	42
2.21	実際のタイムスペクトル	43
2.22	けい光光子計数率と標的ガス圧の関係	45
2.23	真の同時計数率と標的ガス圧の関係	46
2.24	けい光光子計数率と標的ガス圧の関係	46
2.25	入射光の波長校正に用いた光吸収スペクトル	49
2.26	入射光の波長校正	50
3.1	H ₂ と H ₂ ⁺ のポテンシャルエネルギー曲線	52
3.2	H ₂ の光学的振動子強度分布	53

3.3	H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子の同時計数タイムスペクトルの一例 . . .	58
3.4	図 3.3 のタイムスペクトルへのフィッティングの結果	60
3.5	H_2 の光励起に起因する Lyman- α けい光放出の微分断面積曲線と 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線	64
3.6	鏡映近似の模式図	66
3.7	H_2 電子励起状態の自動イオン化幅 $\Gamma_\alpha(R)$	68
3.8	$H_2 Q_2^1 \Pi_u(1)$ 状態に対する Survival probability と入射光子エネルギーの関係	69
3.9	$H_2 X^1 \Sigma_g \rightarrow Q_2^1 \Pi_u(1)$ の遷移の双極子遷移行列要素の大きさ	69
3.10	H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線とその計算値 .	70
4.1	N_2 のポテンシャルエネルギー曲線	73
4.2	N_2^+ イオンのポテンシャルエネルギー曲線	76
4.3	入射光子エネルギー 20-32 eV における N_2 の光励起に起因する分散けい光スペクトル	80
4.4	入射光子エネルギー 37-69 eV における N_2 の光励起に起因する分散けい光スペクトル	81
4.5	N_2 の光励起に起因する 2 つの N 原子けい光光子の同時計数タイムスペクトル。 . . .	84
4.6	N_2 実験時の装置関数の測定	85
4.7	N_2 の光励起に起因する 2 つの N 原子けい光光子の同時計数タイムスペクトルの解析 .	86
4.8	N_2 の光励起に起因する N 原子けい光放出の微分断面積曲線と 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積曲線	92
4.9	N_2 多電子励起状態 ' α ' のポテンシャルエネルギー曲線を直線で近似した場合の鏡映近似。	97
4.10	図 4.8(c) のピーク 8 の前駆励起状態のポテンシャルエネルギーとピーク 5-7 のエネルギー位置	98

第1章 序論

1.1 はじめに

複数の電子が同時に励起した多電子励起分子は、電子相関と、電子と核の運動の相関が重要となる系として注目されている [Sán98]。従来、基底状態や1電子励起状態を記述する際には、これらの相関を無視する1電子平均場近似と Born–Oppenheimer 近似はよい近似であった。多電子励起分子は、このような基本的な2つの近似が同時にあやしくなる興味深い系である。

1電子平均場近似とは、原子・分子内の1つの電子に注目して、その電子が原子核と他の電子とによる時間によって変化しない平均場の中を運動するとみなす方法で、Hartree–Fock 法に代表される。この枠組みでは電子相関は、正確には取り込まれていない。しかし励起された電子は核からの平均距離が大きくなり、その励起エネルギーが高くなるにつれて原子核からのクーロン引力よりも電子どうしのクーロン斥力が相対的に強まるので、1電子平均場近似が良い近似ではなくなってくる。つまり複数の電子が同時に励起した多電子励起状態では電子相関が重要となり、1電子平均場近似の破綻が期待される。さらに、1光子吸収による多電子励起は、1電子平均場近似の下では禁制である。その理由は第1.2.1項で詳しく述べる。

Born–Oppenheimer 近似は、電子の質量が原子核の質量と比べて非常に小さいことに基づいている。電子の運動は核の運動と比べて非常に速く、核がわずかに動く間に電子は大きく動く。このため、静止している核がつくる場の中で電子を取り扱い、その電子がつくる平均場の中で核の運動を記述する、つまり電子と核の運動を別々に取り扱うことが良い近似となる。多電子励起状態が存在するエネルギー領域では多数の電子状態が密に存在し、ポテンシャルエネルギー曲面間の近接が頻繁に起こり、Born–Oppenheimer 近似の破綻による非断熱遷移が重要となる。

この様な観点から、2電子励起分子の研究が盛んになってきており、実験的に2電子励起分子の存在が確かめられただけでなく、その生成、崩壊過程も明らかになりつつある [Oda96, Kou97, Uem98, Oda01, Oda03, Oda04a, Kat02, Kat03, Kat04, Fuk05]。前述の多電子励起分子における1電子平均場近似と Born–Oppenheimer 近似が破綻する理由から、エネルギーがよ

り高く、より多数の電子が励起すればするほどこれらの近似が破綻する程度がより顕著になると予想できる。従って、エネルギーがより高く、より多数の電子が励起した多電子励起状態を研究することは、1 電子平均場近似や Born–Oppenheimer 近似を超えたさらに包括的な枠組みを構築する道しるべとなると期待される。そこで本研究では、現在までに観測されている多電子励起状態よりも高いエネルギーの多電子励起分子の探索と、そのダイナミクスの解明を目的とした。

1.2 分子多電子励起状態

本節では、多電子励起過程、多電子励起状態の崩壊過程について概説した後、従来どのような方法で多電子励起状態が研究されてきたか述べる。

1.2.1 多電子励起状態と 1 電子平均場近似

まず、1 光子吸収による多電子同時励起過程は、1 電子平均場近似の下では禁制である事を示す。例として、He における 2 電子励起 $(1s)^2 \rightarrow (n\ell)(n'\ell')$ を考える。ここでは簡単のためにスピン角運動量は考慮しないが、本質は変わらない。 $n\ell$ 軌道関数を $\psi_{n\ell}$ とすると、双極子行列要素 $\mathbf{M}_{n\ell, n'\ell'}$ は、

$$\begin{aligned}\mathbf{M}_{n\ell, n'\ell'} &= \frac{1}{\sqrt{3}a_0} \langle \psi_{n\ell}(1) \psi_{n'\ell'}(2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}a_0} (\langle \psi_{n'\ell'}(2) | \psi_{1s}(2) \rangle \langle \psi_{n\ell}(1) | \mathbf{r}_1 | \psi_{1s}(1) \rangle + \langle \psi_{n\ell}(1) | \psi_{1s}(1) \rangle \langle \psi_{n'\ell'}(2) | \mathbf{r}_2 | \psi_{1s}(2) \rangle)\end{aligned}\tag{1.1}$$

である。1s 軌道と $n\ell$ 軌道および $n'\ell'$ 軌道が直交するため [Tak00]、双極子行列要素は 0 になり、1 光子吸収 2 電子励起は禁制となる。直交する項は 2 電子系に限らず常に出現するので、上の議論は He に限ることではない。(1.1) 式で大切なのは、光子と原子・分子の相互作用を表す演算子である電気的雙極子モーメントが、1 電子演算子の和となっていることである。つまり 1 電子平均場近似の下では、1 電子演算子の和によって引き起こされる遷移において、常に多電子励起は禁制になる。ところが実際いくつもの多電子励起状態が観測されており $\mathbf{M}$ は決して 0 にはならない。上記の枠組みの下でその理由は、電子相関により上で述べた直交性が崩れるからであると考えられる。

1.2.2 多励起分子の崩壊過程

分子多電子励起状態の崩壊の過程を図 1.1 に示す。図 1.1 には、多電子励起状態の生成についても示した。多電子励起状態が生成する場合には、同時にイオン化連続状態への直接の遷移(直接イオン化)も起こることに注意して欲しい。多電子励起状態は、第一イオン化ポテ

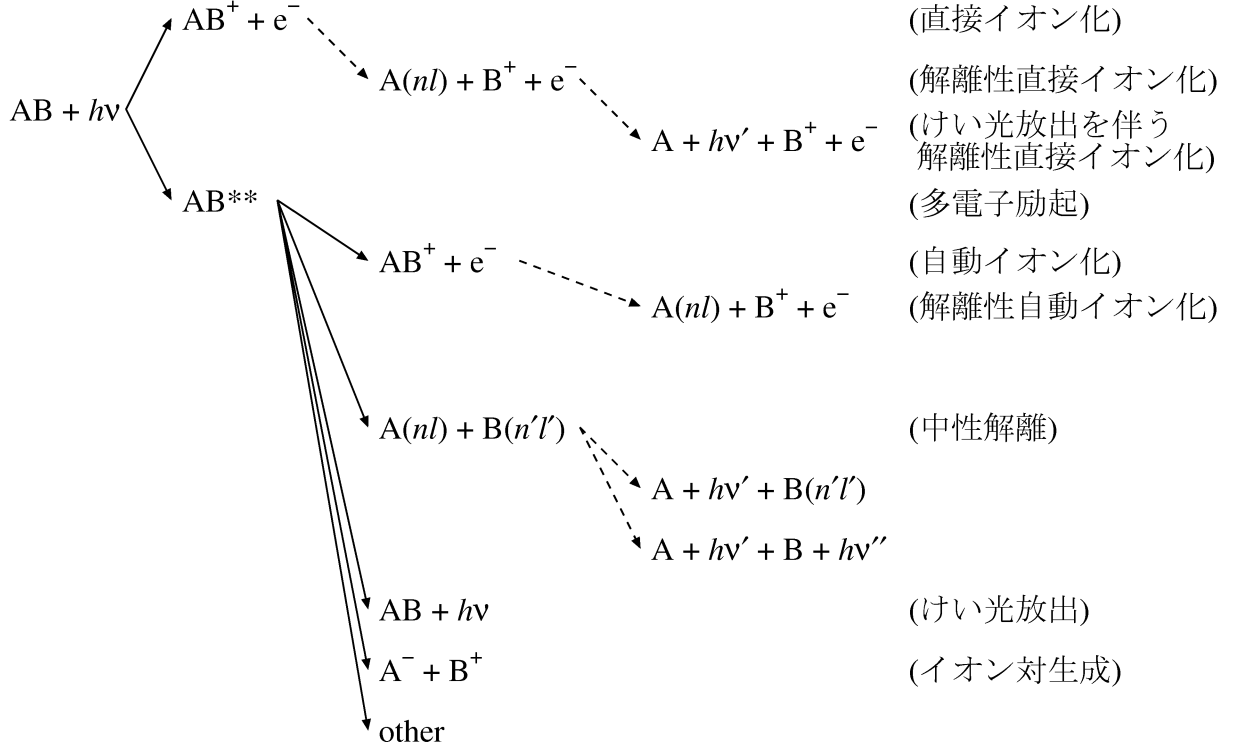


図 1.1: 光吸収による分子多電子励起状態の生成、崩壊の過程。ここで AB はある 2 原子分子を表しており、 AB^{**} はその多電子励起状態、 n, l は A または B 原子のある主量子数と、軌道角運動量子数を表している。

ンシャル以上の内部エネルギーを持つ状態であるため、イオン化連続状態と縮重している。そのため、多電子励起状態からイオン化連続状態への自動イオン化と呼ばれる無輻射遷移が可能である [Nak91, Lee94, Kou97]。図 1.1 に示したそれぞれの分子多電子励起状態の崩壊過程の分岐比を大まかに比較して見る。

多電子励起状態の自動イオン化は、イオン化状態との電子的結合によって引き起こされ、電子的自動イオン化と呼ばれる。電子的結合 $V(R)$ は次式のように表される [Nak90, Nak91, Lee94]。

$$V(R) = \langle \phi_i | H_{el} | \phi_d \rangle \quad (1.2)$$

ϕ_d は多電子励起状態の波動関数、 ϕ_i はイオン化連続状態の波動関数、 H_{el} は核配置を固定したときの電子系のハミルトニアンであり、 R は核間距離である。電子座標についての全空間における積分 $\int \phi_i^* H_{el} \phi_d d\tau$ を $\langle \phi_i | H_{el} | \phi_d \rangle$ と略記した。自動イオン化によって崩壊することを考慮して、多電子励起状態のポテンシャルエネルギー $W(R)$ は、次式のように局所複素ポテンシャルで表現される [Nak91]。

$$W(R) = E_d(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R) \quad (1.3)$$

ここで

$$E_d(R) = \langle \phi_d | H_{el} | \phi_d \rangle \quad (1.4)$$

$$\Gamma(R) = 2\pi |V(R)|^2 \quad (1.5)$$

である。(1.3) 式の実部 $E_d(R)$ が多電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を表すことになる。(1.3) 式の虚部 $\Gamma(R)$ は多電子励起状態の共鳴幅、あるいは自動イオン化の状態幅と呼ばれる。不確定性原理により、核間距離 R における自動イオン化の寿命 $\tau(R)$ は、 $\Gamma(R)$ を用いて、

$$\tau(R) = \frac{\hbar}{\Gamma(R)} \quad (1.6)$$

と表される。大雑把には、電子的自動イオン化の寿命は 10^{-13} – 10^{-16} s と知られている [Nak95]。

分子の多電子励起状態は、結合に関与する複数の電子が励起している状態であるので、そのポテンシャルは反発型であることが多く、分子多電子励起状態は解離性である [Kou97]。中性解離過程だけを考えると多電子励起状態の寿命は分子の振動周期程度と考えられるが、大雑把には 10^{-14} s 程度、あるいはこれよりも長い [Nak95]。

イオン対生成は、イオン対に相関する状態への非断熱遷移によって起こるが、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、イオン対生成過程によって崩壊する確率は低い [Hat99]。輻射遷移の寿命は 10^{-9} s 程度で、自動イオン化や中性解離の寿命よりずっと長く、輻射遷移は起こりにくい。

したがってこれらの崩壊過程を比べると、多電子励起分子の崩壊過程においては、自動イオン化過程と中性解離過程が主な過程である。図 1.2 に多電子励起分子 AB^{**} が崩壊する様子の模式図を示す。核間距離 R_e で生成した AB^{**} は、反発型のポテンシャルエネルギー曲線に沿って解離しながら、核間距離 R において $\tau(R)^{-1}$ の rate で自動イオン化によって消滅するのである。核間距離 R_x において AB^{**} と AB^+ のポテンシャルエネルギー曲線が交差している。この AB^+ がイオンの基底電子状態の場合、 R_x よりも大きな核間距離では自動イオン化は起こらずに AB^{**} はポテンシャルエネルギー曲線に沿って解離していく。この交差点は *stabilization point* と呼ばれている。

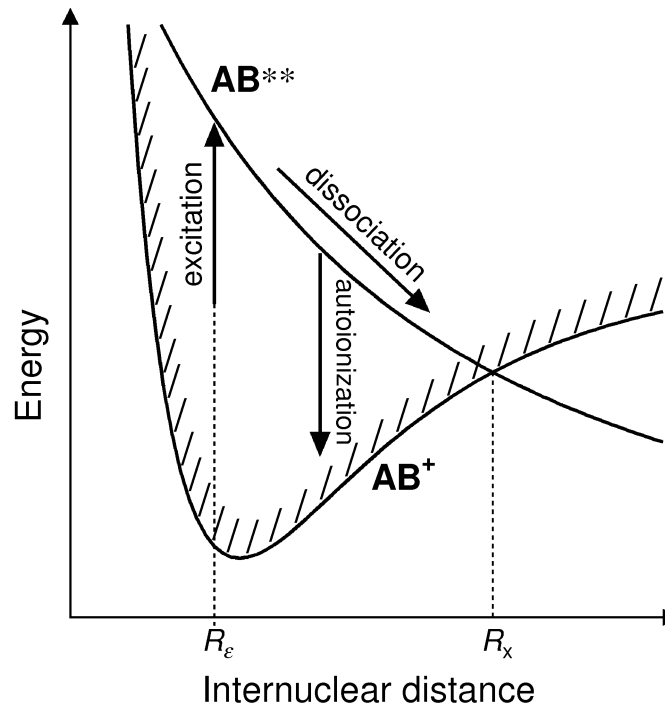


図 1.2: 多電子励起の崩壊の模式図 [Oda99]。ここで AB はある 2 原子分子を表しており、 AB^{**} はその多電子励起状態、 AB^+ はそのイオン状態を表す。

1.2.3 多電子励起分子研究の歴史的背景

本項では、これまで多電子励起分子がどのような実験方法で研究されてきたか、本研究の対象の 1 つである N_2 分子を例にとって概説する。

まず N_2 の光吸収断面積の一例を図 1.3(a) に示した [Cha93]。その結果には直接イオン化に起因する構造の上に、23 eV 付近にわずかに共鳴構造が観測されており 2 電子励起状態に同定されている [Cod66]。

しかし図 1.3(a) から明らかなように、図 1.1 の全過程を観測する光吸収スペクトルでは、 N_2 の励起エネルギー 20 eV 以上の領域では多電子励起分子の生成よりも直接イオン化が圧倒的な寄与をするため、これらの実験は多電子励起分子の研究には有効な手段ではない。また多電子励起分子の崩壊過程についての情報はほとんど得られない。そこで、多電子励起分子の生成、崩壊ダイナミクスを研究するには、直接イオン化の圧倒的な寄与を取り除く必要がある。このことは、多電子励起分子の中性解離によって生成するフラグメントを検出することにより容易に実現される。この例としては、中性解離原子からのけい光を検出し、けい光放出の断面積を入射光子エネルギーの関数として求めることで、多電子励起分子を研究した例がある [Uka92, Uka96, Erm93, Mac97, Uka96, Erm99, Ehr00]。この方法を 1 光子吸収に伴う、1 つのけい光光子を検出するという意味で、 (γ, γ) 法と呼ぶことにする。またこれに

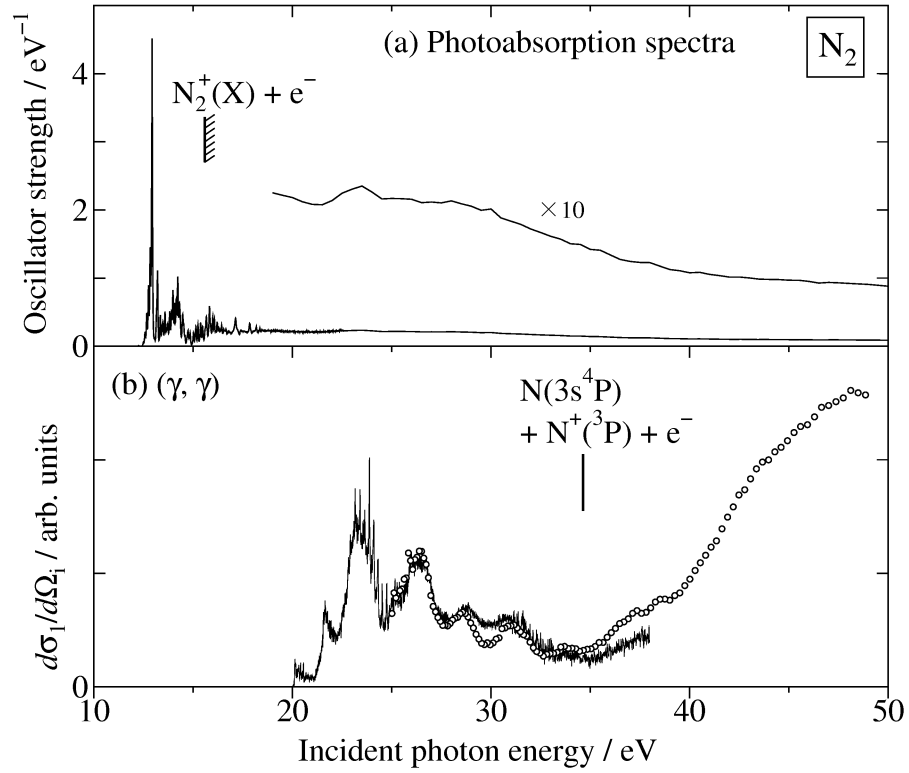


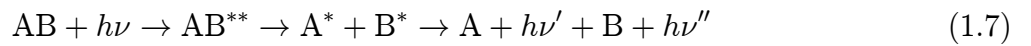
図 1.3: N_2 の光吸収スペクトル (a) [Cha93] と N_2 の光励起に起因する N 原子けい光放出の微分断面積曲線 (b)。(a) は 8 keV の入射電子を用いた擬似光励起実験で、エネルギー分解能はエネルギー 12.0-22.6 eV の領域では 48 meV、それ以外は 1 eV である。また縦線は N_2 の断熱イオン化エネルギー 15.58 eV を示している。(b) において実線は [Uka92]、○は第 4 章で述べる本研究の結果を示し、両者は 26.5 eV 付近で規格化してある。

対応する電子衝突励起による研究もされている [Oda01, Oda03, Oda04a]。一例を図 1.3(b) に示した。本研究室の Ukai *et al.* はシンクロトロン放射光を用いて、 N_2 の光励起に起因する N 原子けい光 (波長領域 105–180nm) 放出の断面積を入射光子エネルギー領域 18–38eV の範囲で測定し、初めてこのエネルギー領域に存在する 2 電子励起状態に起因する構造を見出した [Uka92]。しかし、約 35 eV 以上のエネルギー領域では、多電子励起状態に起因する共鳴構造は見えていない (図 1.3(b) 参照)。これは、 $N(2s^2 2p^2(^3P)3s, ^4P) + N^+(2s^2 2p^2, ^3P) + e^-$ の解離極限 34.6 eV [Hub79, Wie96] 以上では、多電子励起だけでなく直接イオン化を經由して、けい光放出が可能な中性原子 $N(2s^2 2p^2(^3P)3s, ^4P)$ が生成し、むしろ直接イオン化の寄与が支配的になってしまうためである。したがって、このようなけい光放出を伴う解離性イオン化のしきい値以上のエネルギー領域にある多電子励起状態の研究には、 (γ, γ) 法は有効ではない。この問題は、 N_2 以外の分子多電子励起状態に対しても同様である。

1.3 $(\gamma, 2\gamma)$ 法と本研究の目的

前節で述べたように、多電子励起状態の探索およびそのダイナミクスを研究するには、いかにして直接イオン化の圧倒的な寄与を取り除くかが問題となる。その 1 つの方法である (γ, γ) 法は、けい光放出を伴う解離性イオン化のしきい値以下のエネルギー領域にある多電子励起状態の研究には極めて有効である一方、それより高いエネルギー領域では多電子励起状態を観測することは困難である。

そこで、本研究では図 1.1 の全過程のうち、次のように多電子励起分子 (AB^{**}) が 2 つの励起原子に中性解離し、2 つの励起原子 (A^* と B^*) がそれぞれけい光光子を放出する過程に注目する (1 光子吸収 2 光子放出過程)。



この過程だけを観測するために過程 (1.7) の $h\nu'$ と $h\nu''$ の 2 つのけい光を同時計数する。この方法を 1 光子吸収に伴う、2 つのけい光光子を同時計数するという意味で、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法と呼ぶことにする。 $(\gamma, 2\gamma)$ 法により、過程 (1.7) の断面積、つまり 1 光子吸収に起因して 2 つのけい光光子をそれぞれある立体角へ放出する 2 重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として観測すれば、その断面積にはイオン化の寄与は全く含まれず、多電子励起状態に起因する構造のみを観測できる。すなわち第 1.2.3 項で指摘した (γ, γ) 法の欠点を克服できる。また (γ, γ) 法に比べて $(\gamma, 2\gamma)$ 法は、2 つの解離原子を捕らえるため、多電子励起分子の中性解離により生成する終状態をより限定できるという利点も持つ。

まず本研究では第 2 章に述べるように、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法の開発を行った。さらに得られる同時計数値から過程 (1.7) の 1 光子吸収に起因して 2 つのけい光光子をそれぞれある立体角へ放

出する断面積を求める方法を確立した。

対象とする分子は H_2 と N_2 を選んだ。 H_2 分子は最も簡単な分子であるために、他のより複雑な分子に比べれば、その 2 電子励起状態の研究が進んでいる。そこで $(\gamma, 2\gamma)$ 法の有効性を確かめるには最適と言える。

次に、こうして確立した $(\gamma, 2\gamma)$ 法を N_2 に適用する。第 1.2.3 節で述べたように、けい光放出を伴う解離性イオン化のしきい値以下のエネルギー領域では N_2 2 電子励起状態が観測されている一方、それ以上のエネルギー領域では、多電子励起状態は見出されていない。このようなこれまでに多電子励起状態が見出されていないエネルギー領域で、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法により多電子励起状態を探索し、そのダイナミクスに関して明らかにしたい。この結果について第 4 章で述べる。

また本研究では、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法との比較のために、従来法である (γ, γ) 法により、1 光子吸収に起因してけい光をある立体角へ放出する微分断面積を入射光子エネルギーの関数として測定も行った。

第2章 実験

前章で述べた目的を達成するために、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法という新しい方法を確立した。本章では、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法の測定原理について述べた後、実験装置、同時計数率の規格化法、実験条件の最適化の順で説明していく。

2.1 $(\gamma, 2\gamma)$ 法の原理

本研究では、2 原子分子 A_2 の次のような過程の、1 光子吸収に起因して 2 つのけい光光子をそれぞれある立体角へ放出する 2 重微分断面積を測定する。



そのために 2 つの励起解離フラグメント A^* と $A^{*'}$ からの 2 つのけい光光子 $h\nu'$ と $h\nu''$ をともに検出し同時計数する。同一の起源に起因して 2 個以上の粒子が放出される事象を検出する方法を同時計数法という。 $(\gamma, 2\gamma)$ 実験装置の概略図を図 2.1 に示す。波長選別されたシンクロトロン放射光をガスセル中の標的ガスに照射し、多電子励起分子を生成する。励起分子が中性解離して生成する 2 つの励起原子からの 2 つのけい光光子を、それぞれマイクロチャンネルプレート (MCP) で検出する。一方の MCP の出力信号はプリアンプ (AMP) によって増幅を受け、ファストフィルタアンプ (FFA) により波形整形と増幅を受け、コンスタントフラクショナルディスクリミネータ (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。もう一方の MCP 出力は同様の増幅と波形整形を受けた後、ディレイにより適当な遅延時間を受け、時間-波高変換器 (TAC) の stop 入力となる。start 信号と 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) によりデジタル化される。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、そのアドレスに 1 カウント加算される。MCA メモリの内容はパーソナルコンピュータに送られ、保存される。十分な時間が経過すると、横軸に MCA のメモリのチャンネルを、縦軸にその内容をとったヒストグラムがタイムスペクトルとなる。

この様にして測定された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乗った形となる。真の同時

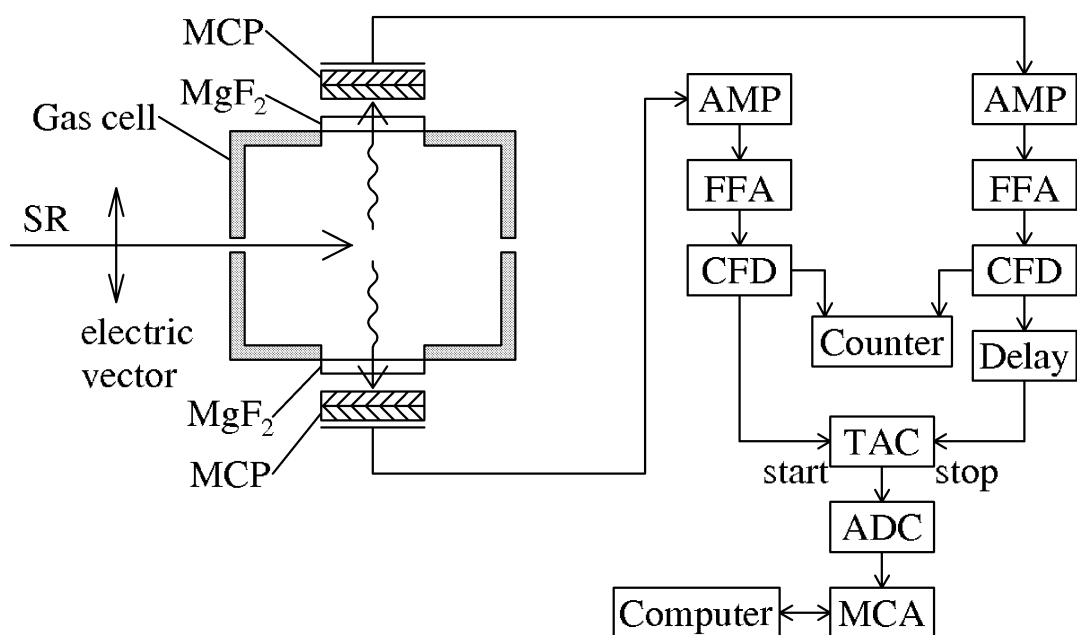


図 2.1: $(\gamma, 2\gamma)$ 実験装置の概略図。SR: シンクロトロン放射光、MCP: マイクロチャンネルプレート、AMP: preamplifier、FFA: ファストフィルタアンプ、CFD: コンスタントフラクションディスクリミネータ、TAC: 時間-波高変換器、ADC: アナログ-デジタル変換器、MCA: マルチチャンネルアナライザ。

計数が過程 (2.1) に由来する計数である。偶然の同時計数は、異なる 2 つの分子が解離し、放出する光子 1 つずつを偶然に同時計数したものであるため、時間相関を持たない様なバックグラウンドとなる。

また同じ装置において、一方の CFD の出力をカウンターで計数することで (γ, γ) 実験も第 2.3.1 節で述べるように可能である。

2.2 $(\gamma, 2\gamma)$ 実験装置

2.2.1 ビームライン

本研究は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所の放射光科学研究施設 (フォトンファクトリー (PF)) の真空紫外用ビームライン BL-20A において行なった。PF の蓄積リング中の電子のエネルギーは 2.5 GeV であり (3 GeV 運転も可能)、偏向電磁石により生じるシンクロトロン放射光は約 0.05 nm 程度の X 線領域から赤外にまで及ぶ広範囲な連続波長スペクトルを持っている [PFA03]。そのため実験で使用する際はその目的とする波長の光を分光器を使って単色光として取り出す。以下に本研究で使用したビームライン BL-20A の概要を示す。

BL-20A は真空紫外領域 (波長約 0.2 nm–200 nm の領域) でも比較的低いエネルギー領域をカバーし、大強度の光を取り出すことができるビームラインである [Ito95]。BL-20 においては、偏向電磁石セクションからの放射光を軌道面に対して水平方向 28 mrad、垂直方向 5 mrad という取り込み角で取り込み [Ito95]、その後の Beam Splitter を用いて BL-20A と BL-20B に振り分けている。

BL-20A は 3m Robin–Romand 型直入射分光器を中心に構成されている。BL-20A の概要を図 2.2 に示す [Ito95]。図 2.2 の前置第一鏡の材質は SiC で、toroidal 型球面鏡である。また、前置第二鏡は白金をコートした石英の平面鏡である [Ito95]。放射光を前置第一鏡で取り込んだ後、前置第一鏡および前置第二鏡により分光器の入口スリット上に集光させる。分光器は直径 3m の Rowland 円上に配置された入口スリット、球面回折格子、および出口スリットから成り立っている。本研究は刻線密度 1200 lines mm⁻¹ と 2400 lines mm⁻¹ の回折格子を用いた。また図 2.3 のように、回折格子に対する法線と入射スリットおよび出射スリットとのなす角度をそれぞれ α 、 β とすると、 $\alpha + \beta = 15^\circ$ である。するとこの分光器の逆線分散は、

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{ex}}}{\Delta l} = \frac{d}{mR} \cos\beta \quad (2.2)$$

と表される [Sam80]。ここで R は Rowland 円の直径、 d は回折格子の刻線間隔、 m は回折光

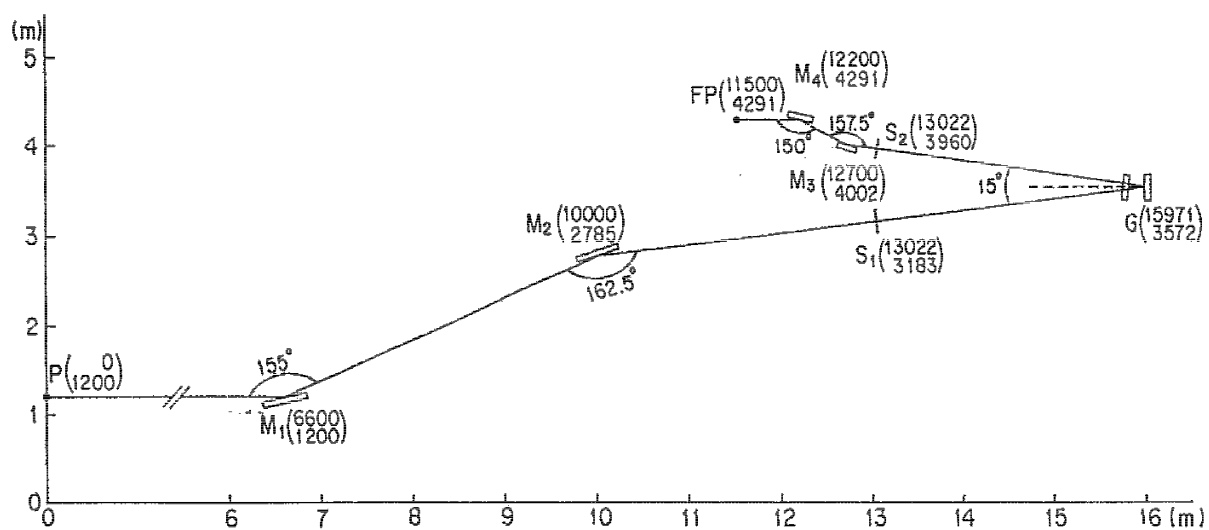


図 2.2: フォトンファクトリー ビームライン BL-20A の概略図 [Ito95]。M₁: 前置第一鏡、M₂: 前置第二鏡、S₁: 入射スリット、G: 回折格子、S₂: 出射スリット、M₃: 後置第一鏡、M₄: 後置第二鏡、FP: 集光点。これら全ては紙面上にあり、分散方向は紙面上かつ G - S₂ に垂直方向である。図には示されていないが、本実験時には後置第二鏡の後にさらに後置第三鏡が設置されている。

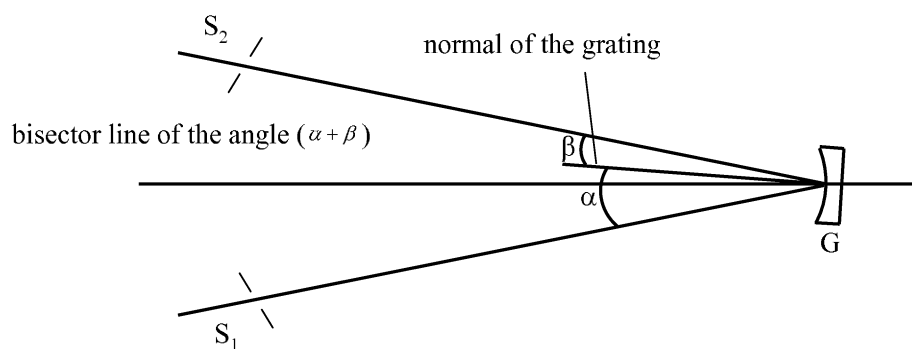


図 2.3: BL-20A 設置の 3m Robin-Romand 型直入射分光器の光学系。

の次数である。また、 λ_{ex} は入射光波長、 l は Rowland 円に沿って測ったスリットの長さである。また $\beta = \frac{15^\circ}{2}$ とすると、 $2400 \text{ lines mm}^{-1}$ の回折格子を使用し、1 次回折光で $\Delta l = 1 \text{ mm}$ のスリット幅である場合、 $\Delta \lambda_{\text{ex}} = 0.14 \text{ nm}$ となる。本研究では、このように $\beta = \frac{15^\circ}{2}$ として (2.2) 式から求めた逆線分散を入射光の波長分解能とする。出口スリットから出射された回折光は、後置第一鏡 (平面鏡) および後置第二鏡 (toroidal 型球面鏡) により水平・垂直方向に集光される。図 2.2 には示されていないが、さらに後置第三鏡が H_2 実験時と N_2 実験時の一部では設置してある。焦点におけるビームサイズは目測で約 3 mm (水平方向) $\times 1.5 \text{ mm}$ (垂直方向) であった。

BL-20A における放射光のスペクトル分布を図 2.4 に示す。測定法の詳細は第 2.2.4.2 目で述べる。なお、分光器からの入射光には高次の回折光が若干含まれており、30-50 nm (25-

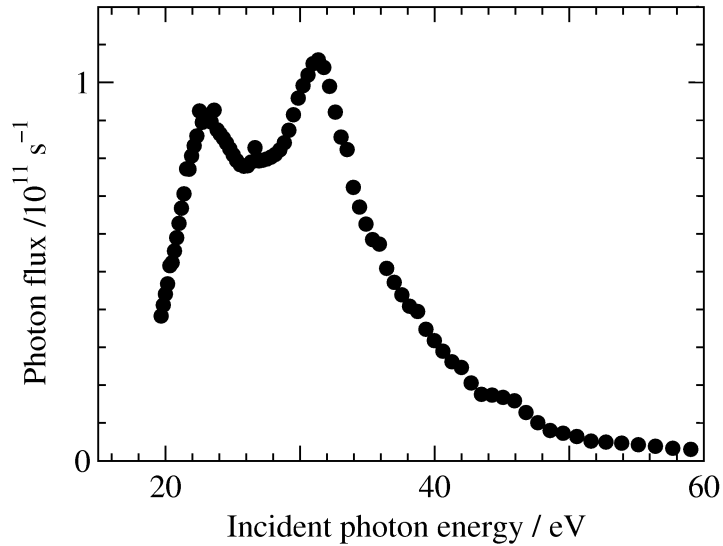


図 2.4: BL-20A にて得られる放射光の flux。測定時の回折格子は $2400 \text{ lines mm}^{-1}$ 。入り口、出口スリットとも $900 \mu\text{m}$ 、出口スリットは分散方向に垂直な方向もスリットで絞っている。蓄積リング中の電流値は 420 mA 。

41eV) の領域では 2-3 % 程度、100 nm (12eV) 付近では 10-20 % 程度の 2 次光成分があると見積もられている [Mac97]。本研究のエネルギー領域は 20-50eV 付近であるため、2 次光成分の影響は無視できると言える。

2.2.1.1 入射光のパルス特性と偏光特性

蓄積リングでは、入射された電子は、高周波加速空洞の電場により加速され、シンクロトロン放射光の放出により失うエネルギーを補っている。そのため電子は、この高周波の周波

数で決まる安定位置に電子群 (バンチ) となって、リング内を周回する [Tom90, Ter93a]。本研究で利用した PF のマルチバンチ運転時では周長: 187 nm、高周波周波数: 500.1MHz、自然バンチ幅: 10 mm、バンチ数: 280 である [PFA03] ので、バンチ間隔は 2 ns である。またバンチ幅は公称 100 ps である [Ter93a]。これに加えて、1 つのバンチがリングを一周するのにかかる時間 624 ns の周期構造も持つ。これらから入射光は、幅 100 ps のパルスが 2 ns 間隔で 280 個、それが 624 ns 周期で繰り返されるという周期構造をもっている。

偏向電磁石から電子の軌道面に放射されるシンクロトロン放射光は、軌道面に平行な電場ベクトルを持つ直線偏光した光である。また軌道面の上下では楕円偏光となる [Tom90]。本研究で用いた PF、BL-20A からのシンクロトロン放射光は軌道面に平行な電場ベクトルを持つ直線偏光である。

2.2.2 真空排気系

本実験では、入射光と検出するけい光が真空紫外光であることと、けい光検出器としてマイクロチャンネルプレートを用いていること、標的ガスの汚染を避ける必要があることから、装置全体を真空に保たなければならない。(γ, 2γ) 実験装置で使用したチェンバーとその真空排気系を図 2.5 に示す。ビームライン BL-20A では、分光器および後置鏡室の圧力を、 10^{-8} Torr 程度の真空度に保つことが要求されている。一方、十分なけい光強度を得るだけの標的ガス圧を、ガスセル内に保つ必要がある。この 2 つを両立するために、ガスセルのある実験チェンバーを排気速度 510 l s^{-1} のターボ分子ポンプ (TMP) で排気した。さらに実験チェンバーと後置鏡室の間に差動排気室を挿入し、排気速度 53 l s^{-1} の TMP で排気した。またシリコンフォトダイオード (SPD) が、入射光による残留ガスのイオン化に由来するイオンを検出しないよう、SPD を収めた部分も排気速度 56 l s^{-1} の TMP で排気した。これら 3 つの TMP はそれぞれロータリーポンプ (RP) で補助排気している。実験チェンバー内の圧力はチェンバー内に設置したイオン化ゲージで測定した。典型的な実験条件、すなわちガスセル内の H_2 圧力 1.3 mTorr、では実験チェンバー、分光器、後置鏡室の圧力はそれぞれ 9.9×10^{-6} Torr、 1.3×10^{-8} Torr、 7.1×10^{-8} Torr と十分な真空度を保てた。

2.2.3 ガスセルと真空紫外光検出器

ビームライン BL-20A の分光器によって単色化された放射光はガスセルに導入される。ガスセルの概略図を図 2.6 に、観測系の幾何学的配置を図 2.7 に示す。ガスセルの前後のアーチャーはマシンタイムごとに変わるビームサイズとフラックスに合わせて最適化し、入り口 $1.5 \text{ mm}\phi$ - $3 \text{ mm}\phi$ 、出口 $4 \text{ mm}\phi$ とした。ガスセル内部の物理的な長さは 78 mm である。

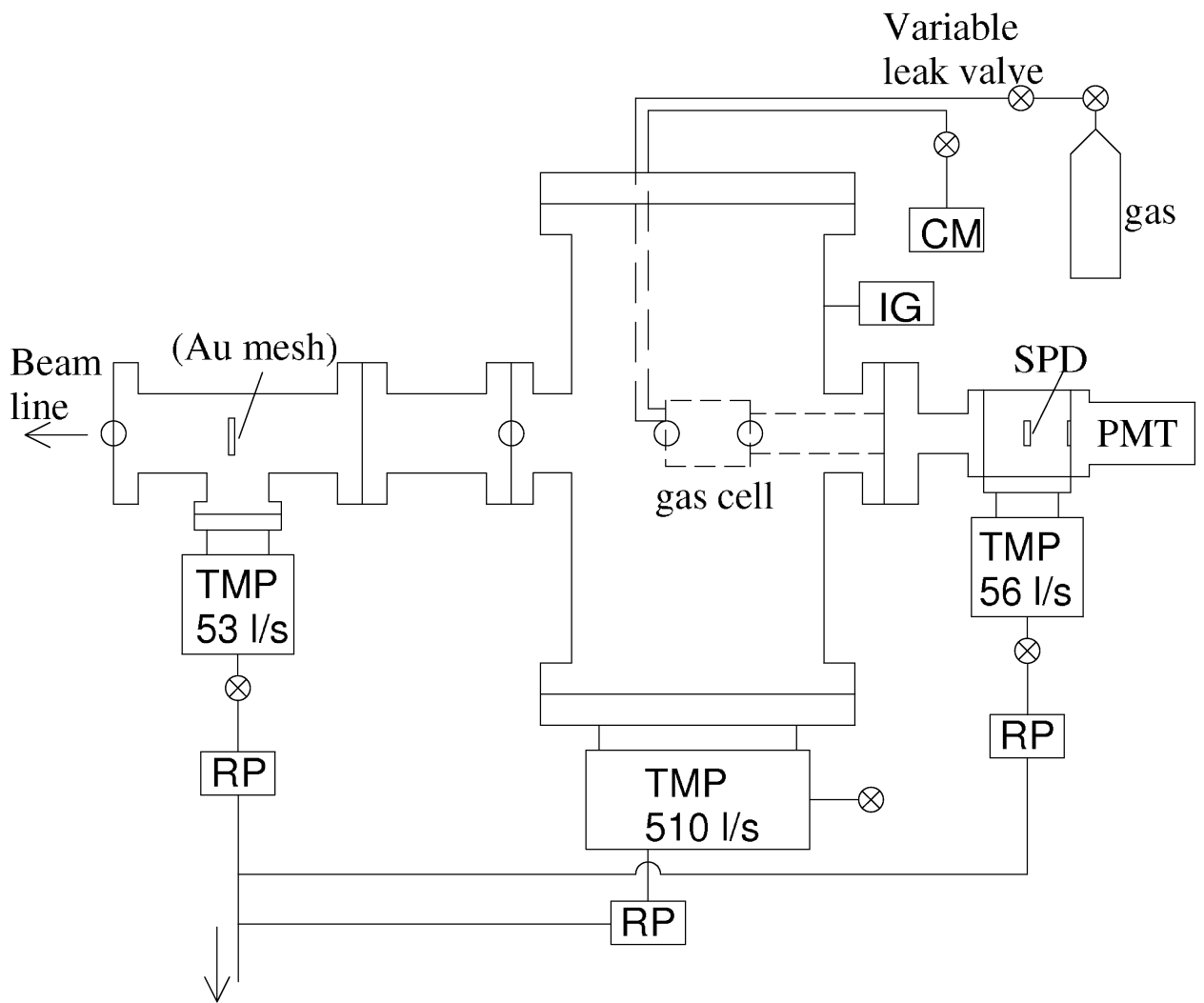


図 2.5: 真空排気系の概略図。TMP: ターボ分子ポンプ、RP: ロータリーポンプ、IG: 電離真空計、CM: キャパシタンスマノメータ、SPD: シリコンフォトダイオード、PMT: 光電子増倍管。○はアパーチャーを示す

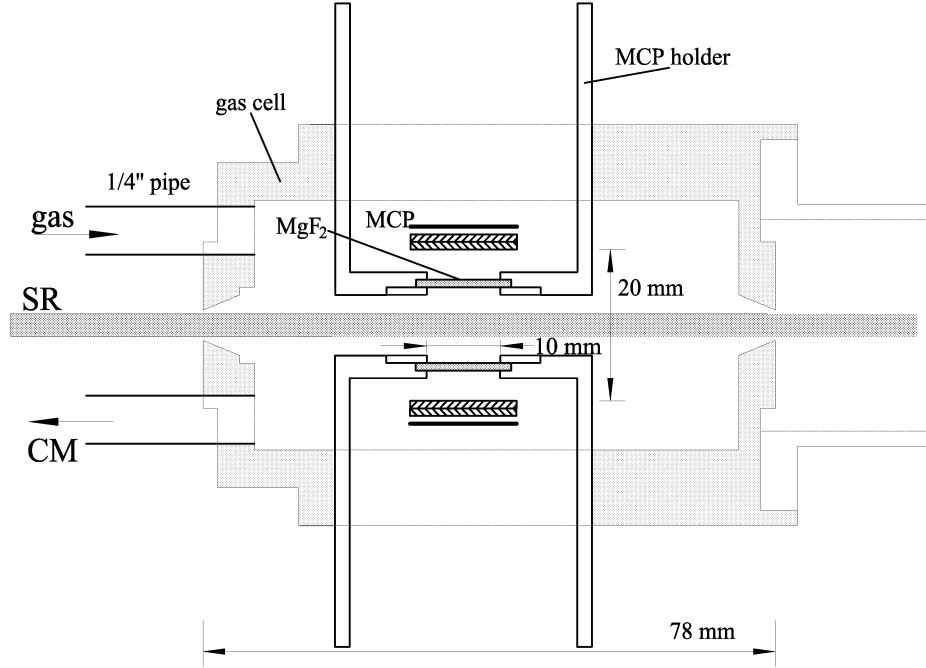


図 2.6: ガスセルの概略図。CM はキャパシタンスマノメータ、SR は入射光子ビーム、MCP はマイクロチャンネルプレート。

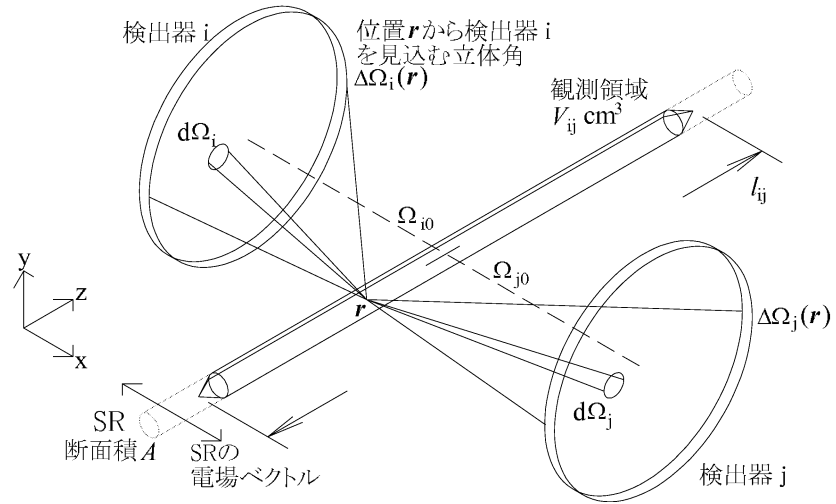


図 2.7: 観測系の幾何学的配置。 Ω_{i0} 、 Ω_{j0} はそれぞれ検出器 i、j を配置した方向、 $d\Omega_i$ 、 $d\Omega_j$ はそれぞれ検出器 i、j の方向の微小立体角要素、 l_{ij} は観測領域 V_{ij} の長さを表す。また入射光は x 軸に平行な電場ベクトルを持つ直線偏光である。

ガスセル前方に2本の内径1/4"パイプを通し、その一方から標的ガスを導入する。もう一方はキャパシタンスマノメータ (MKS 社製 Baratron Type 127A) に通じ、これによりガスセル内の標的圧力を直接測定した。

入射光の波数ベクトルに垂直かつ、電場ベクトルに平行方向に向かい合うように2つの真空紫外光検出器を取り付けた (図 2.7 参照)。観測領域の中心から MCP を見込む立体角はどちらの検出器とも 1.2 sr である。観測領域 V_{ij} (詳細は第 2.3.2 節参照) の長さ l_{ij} は約 26.3 mm である。以下にこの検出器の詳細を示す。

2.2.3.1 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) (浜松ホトニクス社製 F1551-21S) と、光学窓 MgF_2 (10 mm ϕ ×厚さ 1 mm) 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、それらに比べて感度は高くないが、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 をガスセル内から隔離し、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 2.8 に MCP の光に対する検出感度 [Mar82]、図 2.9 に MgF_2 の透過率 [Sam80] 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 2.10 に示す。図 2.10 から真空紫外光検出器の観測可能な可視光波長の領域 (フィルター領域) は約 115-150 nm である。図 2.8 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 CsI は非常に高い潮解性を示し取り扱いが困難なため採用しなかった。絶縁物である MgF_2 のチャージアップを防ぐため、 MgF_2 窓の入射光側を透過率 78% の Au コート W メッシュで覆った。

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 2.11 に示す。ブリーダー回路設計時の主な注意点としては、(1) 十分なストリップ電流を流すこと、(2) MCP 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保護抵抗を入れておくこと、(3) ノイズを軽減するために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とすることの 3 点である。図 2.11 の増幅器 (AMP) の直前のコンデンサ C_1 はカップリングコンデンサであり、これによって直流高電圧成分を AMP 入力からカットしている。

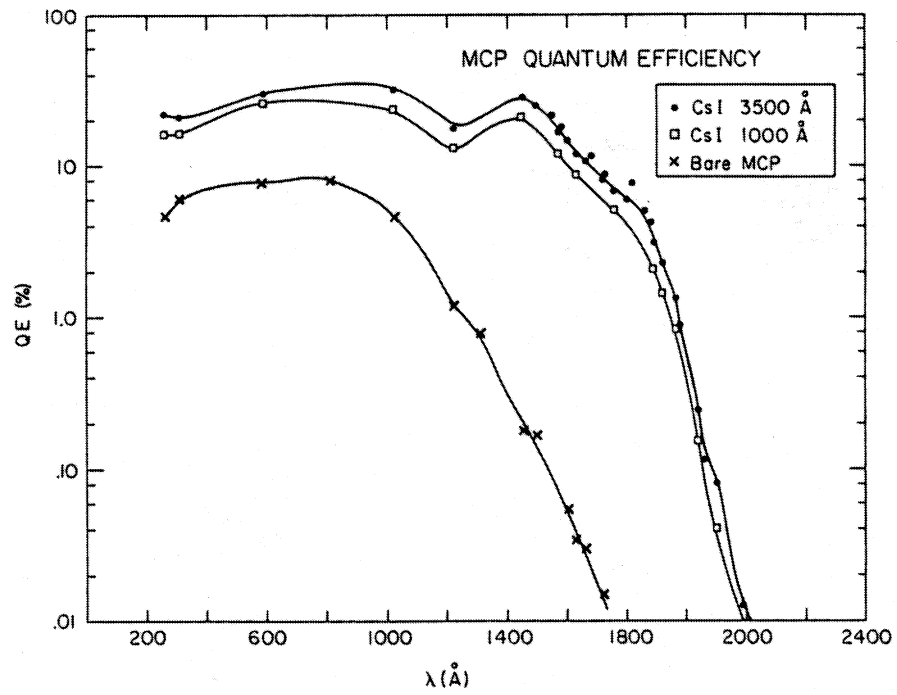


図 2.8: 光子に対する MCP の検出効率 [Mar82]。

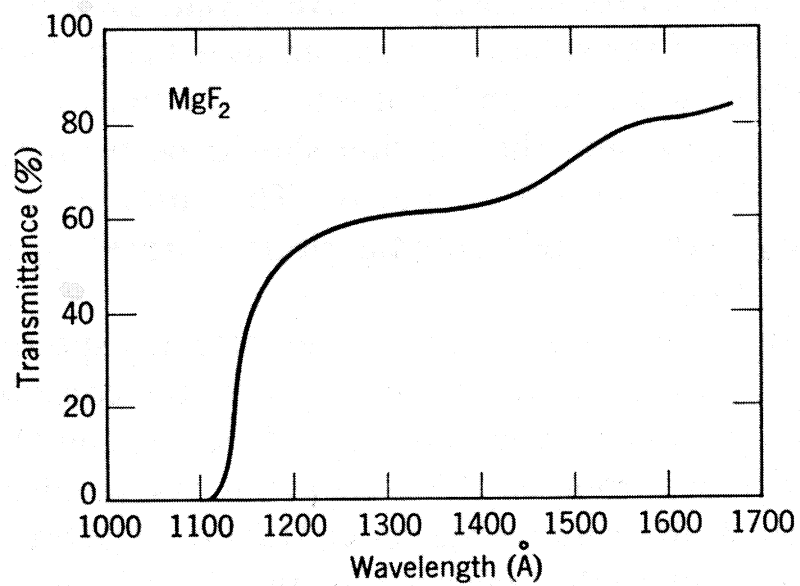


図 2.9: MgF₂ の透過率曲線 (厚さ 1 mm) [Sam80]。

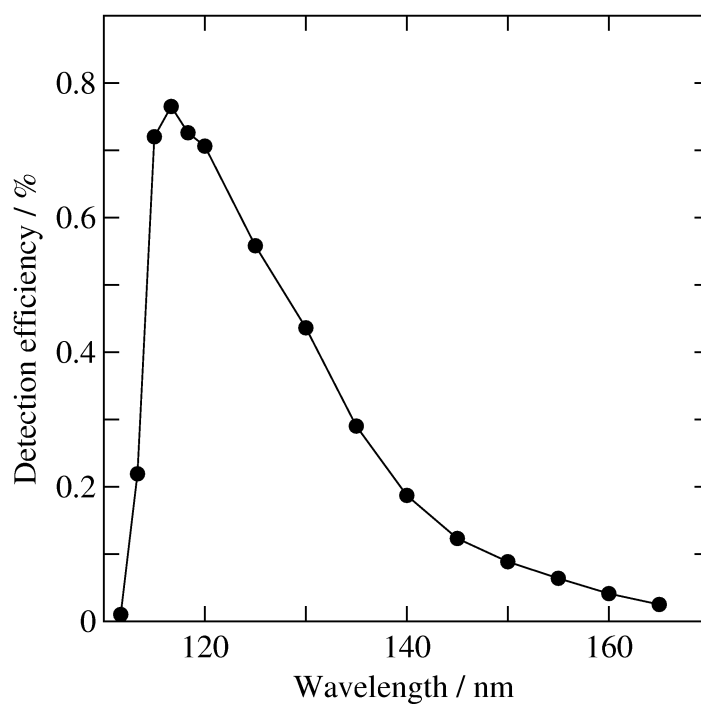


図 2.10: 本研究で用いた真空紫外光検出器の検出効率。厚さ 1 mm の MgF_2 の透過率 [Sam80] と MCP の検出効率 [Mar82] の積として得た。

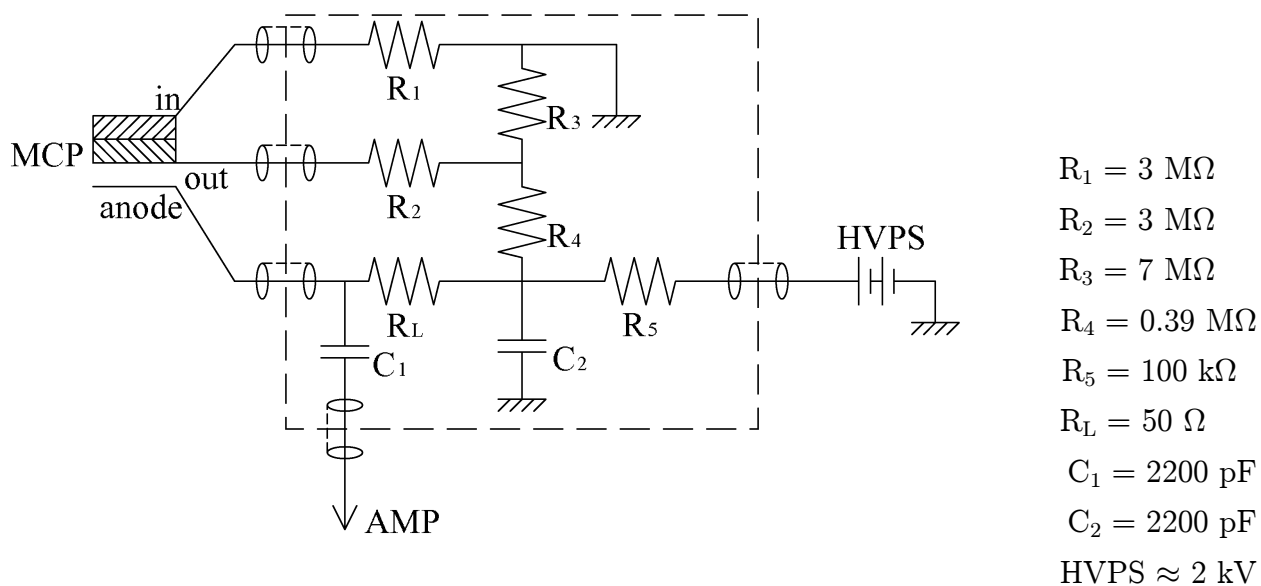


図 2.11: MCP のブリーダー回路図。Pre AMP は前置増幅器、HVPS は高電圧電源、 R_1 - R_5 , R_L は抵抗、 C_1 , C_2 はコンデンサを表す。in、out、anode は MCP の 3 つの電極である。破線は回路のアルミケースを表す。

2.2.4 入射光量の測定

詳細は第 2.3 項で述べるが、光子計数率からけい光放出の微分断面積を、同時計数率から 2 光子放出の 2 重微分断面積を求めるためには、観測領域における入射光量 (flux) を知る必要がある。入射光量の測定には H_2 を標的とした実験では Au mesh を、 N_2 を標的とした実験では SPD を用いた。それぞれの配置を図 2.5 に示す。SPD は直線導入端子に設置され鉛直方向に移動できるため、真空を破らずにビーム軸からはずして後方の PMT を使用できる。

2.2.4.1 Au mesh を用いた入射光量の測定

ガスセル前方に置いた Au mesh の光イオン化電流値を測定し入射光量を求める。しかし入射光量を求めるには Au mesh の光電変換効率を入射光子エネルギーの関数として求める必要がある。そこで事前に、サリチル酸ナトリウムをシンチレーターとした PMT を用い Au mesh の光電変換効率を求めておく。PMT の前方にはサリチル酸ナトリウムを真空側に塗布した石英窓があり、サリチル酸ナトリウムにより入射真空紫外光は 420 nm 付近の可視光に変換され [Sam80]、これを PMT で検出する。ここでサリチル酸ナトリウムによる真空紫外-可視光変換効率は図 2.12 のように知られている。詳細な Au mesh の光電変換効率の求め方は第 2.3.1.1 目で述べる。

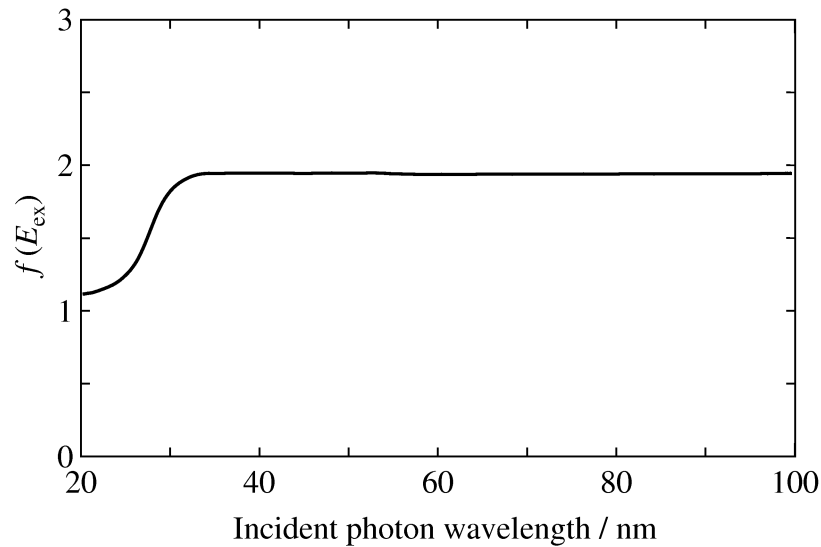


図 2.12: サリチル酸ナトリウムによる真空紫外-可視光変換効率 [Sam80]。縦軸の $f(E_{ex})$ は変換効率の相対値で、シンボルの定義は 2.3.1.1 目で述べる。

2.2.4.2 SPD を用いた入射光量の測定

ガスセル後方に置いたシリコンフォトダイオード (SPD)、(IDR 社製 AXUV-100G) の出力電流値を測定し、入射光量を求める。用いた SPD は National Institute of Standards and Technology (NIST) によって校正されたもので、その量子効率 (出力電子数 / 単位時間当たりの入射光子数 [s^{-1}]) はわかっている (図 2.13)。SPD はガスセル後方にあるため、その位置で

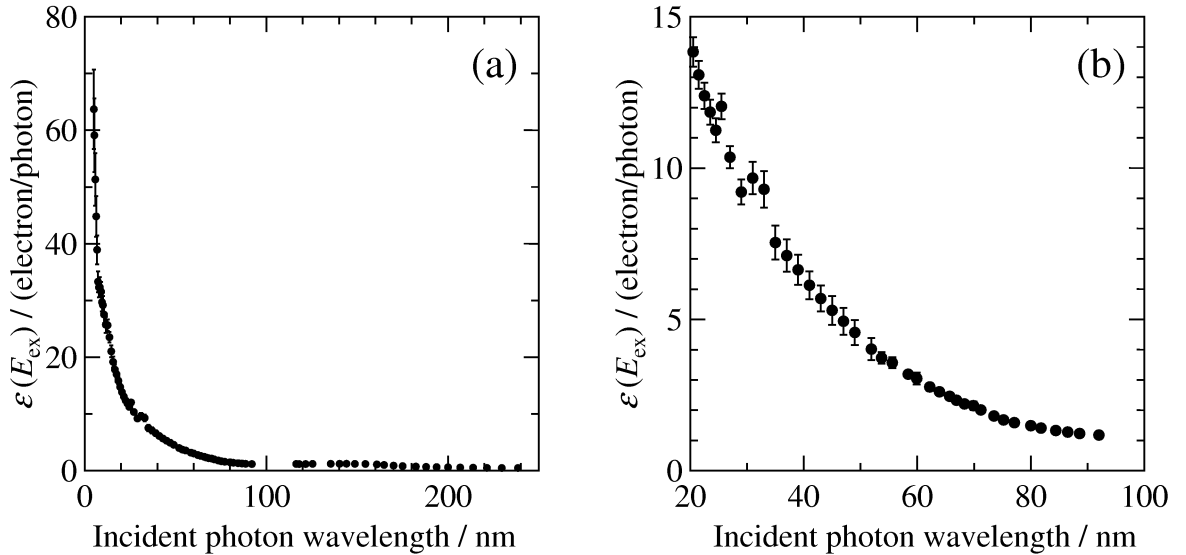


図 2.13: 本研究で用いた SPD の量子効率 [NIS00]。(a) は測定されている全体像で、(b) は (a) のうち本研究で注目しているエネルギー領域を拡大したものである。縦軸の $\varepsilon(E_{\text{ex}})$ は量子効率 (出力電子数 / 単位時間当たりの入射光子数 [s^{-1}]) である。

測定した光量は、標的ガスの光吸収により、観測領域における入射光量より小さくなる。そこで、その程度を見積もっておく。 H_2 の場合、本研究の入射光子エネルギー領域内で最大の吸収断面積を持つのは 20 eV で $\frac{df}{dE} = 0.64599 \times 10^{-1} \text{ eV}^{-1}$ である [Cha92]。標的ガス圧 1.5 mTorr であるから、光吸収により光量は、約 0.3% 減少する。また N_2 の場合、本研究の入射光子エネルギー領域内で最大の光吸収断面積を持つのは 20 eV で $\frac{df}{dE} = 0.218256 \text{ eV}^{-1}$ である [Cha93]。標的ガス圧 1.0 mTorr であるから、光吸収により光量は、約 0.6% 減少する。この様に本研究の実験条件では、標的ガスによる入射光の吸収は無視できるほど小さいので、ガスセルを透過した後の光量が観測領域における入射光量と考えてもよい。ただしガスセルのアーチャーによって幾何学的にビームが切られる可能性は考慮する必要がある

2.2.5 計数系

計数系のブロック図を図 2.14 に示した。同時計数系は一般的な遅延同時計数系であり、

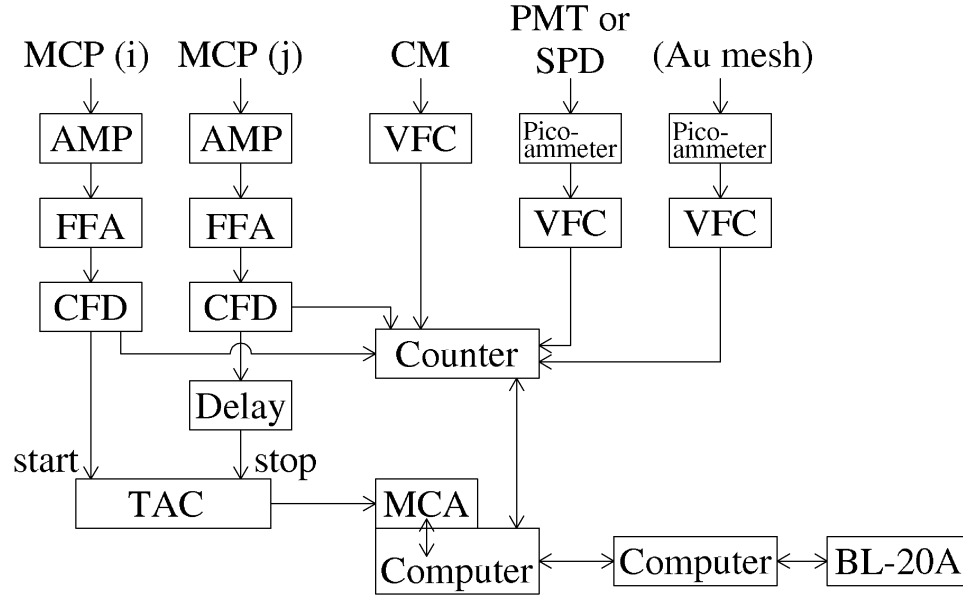


図 2.14: 計数系のブロック図。VFC は電圧-周波数変換器、CM はキャパシタンスマノメータ、BL-20A はビームラインの分光器を示し、その他は図 2.1 と同じである。Au mesh は H_2 を対象とした実験時のみ、2つの FFA は N_2 を対象とした実験時のみ用いた。また PMT と SPD の使い分けは 2.2.4 項参照。

計数原理については本章のはじめに述べた。ここでは計数系の装置の詳細について述べる。本研究では主に Nuclear Instrument Module (NIM) により同時計数系を構成した。正確な計数のためにインピーダンス整合には気を使い、50 Ω 同軸ケーブルを用い、それぞれのモジュールの入力インピーダンスは 50 Ω のものを用いた。プリアンプ (AMP) には Phillips Scientific 社製 Model 6954 Fast Pulse Preamplifier を用いた。このゲインは 20 倍、周波数帯域は 100 kHz-1.5 GHz、立ち上がり時間は 220 ps である。ファストフィルタアンプ (FFA) としては ORTEC 社製 579 を用いた。ただし H_2 を対象とした実験では FFA は用いていない。このゲインは 50 倍、立ち上がり時間は <5 ns である。コンスタントフラクションディスクリミネータ (CFD) としては ORTEC 社製 583 と 584 を用いた。discriminator threshold と constant-fraction delay はビームタイムごとに図 2.14 のアンプまたは FFA の出力波形に応じて調節した。ディスクリミネータとして CFD を用いたのは、時間分解能が他のタイプよりも上がるからである。両 CFD の出力は NIM-standrad fast negative logic pulse である。ディレイとしては ORTEC 社製 416A を用いた。時間-波高変換器 (TAC) としては ORTEC 社製 567 を用いた。マルチチャンネルアナライザ (MCA) はラボラトリ・イクイップメント社製 MCA/AT マルチチャンネルアナライザを用いた。これはパーソナルコンピュータの ISA バスへ組み込むタイプであり、200 MHz ウィルキンソン方式 Analoge to Digital convertor ボードと 8 Kch PHA/MCS メモリーボードの 2 枚から構成される。

同時計数時の検出器それぞれの計数を測定するために、CFD の出力をタイマー付き 16ch カウンタ (ツジ電子社製 CT16-01A) で計数する。タイマー付き 16ch カウンタに記録された計数値はパーソナルコンピュータに GPIB インターフェイスを用いて取り込まれる。

PMT、SPD、Au mesh の出力電流はそれぞれデジタルピコアンメータ (ADVANTEST 社製 R8240 および TR8652) で検出し、その出力電圧を電圧-周波数変換器 (VFC)(ツジ電子社製 NVF-01) によりパルス列に変換した後に、16ch カウンタで計数する。キャパシタンスマノメータの出力電圧は電圧-周波数変換器 (VFC)(ツジ電子社製 NVF-01) によりパルス列に変換した後に 16ch カウンタで計数する。入射光波長の駆動は、MCA を組み込んだパーソナルコンピュータが RS232C インターフェイスを通じてビームライン備え付けの波長駆動用パーソナルコンピュータを制御することにより行っている。

2.3 断面積の導出法

前節までに述べた実験装置によって得られる光子計数値から、目的とするけい光放出の微分断面積を求める手順を第 2.3.1 項で、同時計数値から目的とする 2 つのけい光光子放出の 2 重微分断面積を求める手順を第 2.3.2 項で述べる。また第 2.3.4 項で、同時計数タイムスペクトルを定式化しておく。

2.3.1 けい光放出の微分断面積を求める手順

分子がエネルギー E_{ex} の光子を吸収し、けい光を放出する過程の断面積を $\sigma_1(E_{\text{ex}})(\text{cm}^2)$ とし、次のような 2 重微分断面積を定義する。

$$\sigma_1''(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) = \frac{d^2\sigma_1}{d\Omega_i d\lambda_i} \quad (2.3)$$

つまり $\sigma_1''(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}})(\text{cm}^2 \text{sr}^{-1} \text{cm}^{-1})$ は、検出器 i の方向の微小立体角要素 $d\Omega_i$ へ波長 $\lambda_i \sim \lambda_i + d\lambda_i$ の光子を放出する過程の 2 重微分断面積である。このときの幾何学的配置とシンボルの意味は図 2.7 に示した。次に、波長 λ_i の光子に対する光子検出器 i の計数効率を $\eta_i'(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}})$ (パルス計数値/検出器 i への入射光子数) とする。ここで検出器 i とは、光子検出器 i から counter に到るまでの全ての回路を含んでいる (図 2.14 参照) この $\eta_i'(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}})$ の内容は、

$$\eta_i'(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) = \eta_i'^{\text{tr}}(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) \eta_i'^{\text{MCP}}(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) \eta_i'^{\text{dis}} \quad (2.4)$$

ここで、

$$\left(\begin{array}{ll} \eta_i^{tr}(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) & : \text{光学窓の透過率。透過光子数/入射光子数。(無次元)} \\ \eta_i^{MCP}(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) & : \text{MCP(i) の感度。MCP(i) の出力パルス数/透過光子数。(無次元)} \\ \eta_i^{dis} & : \text{MCP(i) からの出力パルスが CFD で切られない割合。(無次元)} \end{array} \right)$$

である (図 2.14 参照)。

Ω_{i0} 方向に、検出器 i を配置したときの光子計数率 $\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{ex})$ は次のように表される。

$$\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{ex}) = \int_{V_i} d\mathbf{r} \int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \int d\lambda_i n I(E_{ex}) \eta_i'(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) \sigma_1''(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) \quad (2.5)$$

$$\left(\begin{array}{ll} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) & : \text{位置 } \mathbf{r} \text{ から検出器 i を見込む立体角} \\ V_i & : \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \neq 0 \text{ の領域で、1 光子計数測定における観測領域 (cm}^3\text{)} \\ n & : \text{試料ガスの数密度 (cm}^{-3}\text{)} \\ I(E_{ex}) & : \text{領域 } V_i \text{ における入射光子ビームの flux density (cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)} \end{array} \right)$$

ここで、 n 、 $I(E_{ex})$ は $\mathbf{r}$ に依存しないとすると、

$$\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{ex}) = n I(E_{ex}) \int_{V_i} d\mathbf{r} \int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \int d\lambda_i \eta_i'(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) \sigma_1''(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) \quad (2.6)$$

と書ける。

λ_i の積分に関して、微分断面積 $\sigma_1'(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex})(\text{cm}^2\text{sr}^{-1})$ と $\bar{\eta}_i'(\Omega_i, E_{ex})(\text{無次元})$ を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} & \int d\lambda_i \eta_i'(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) \sigma_1''(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) \\ &= \bar{\eta}_i'(\Omega_i, E_{ex}) \int_{\{\lambda_i | \eta_i' \neq 0\}} d\lambda_i \sigma_1''(\Omega_i, \lambda_i, E_{ex}) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (\bar{\eta}_i'(\Omega_i, E_{ex}) \text{ の定義}) \\ (\sigma_1'(\Omega_i, E_{ex}) \text{ の定義}) \end{array} \quad (2.7)$$

$$= \bar{\eta}_i'(\Omega_i, E_{ex}) \sigma_1'(\Omega_i, E_{ex}) \quad (2.8)$$

$\bar{\eta}_i'$ は、有効光子計数効率である。 $\sigma_1'(\Omega_i, E_{ex})$ が求めようとしているけい光放出の微分断面積 $\frac{d\sigma_1}{d\Omega_i}$ である。

(2.6) 式に (2.8) 式を代入すると

$$\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{ex}) = n I(E_{ex}) \int_{V_i} d\mathbf{r} \int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \bar{\eta}_i'(\Omega_i, E_{ex}) \sigma_1'(\Omega_i, E_{ex}) \quad (2.9)$$

となる。

また、 $\Delta\Omega_i(\mathbf{r})$ は十分に狭いので (最大で 1.2 sr、第 2.2.3 項参照)、その範囲では被積分関数は大きく変化しないと考えられるので、 $d\Omega_i$ についての積分は

$$\int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \bar{\eta}_i'(\Omega_i, E_{ex}) \sigma_1'(\Omega_i, E_{ex}) = \bar{\eta}_i'(\Omega_{i0}, E_{ex}) \sigma_1'(\Omega_{i0}, E_{ex}) \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

と近似できる。(2.10) 式を (2.9) 式に代入することにより

$$\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) = n I(E_{\text{ex}}) \int_{V_i} d\mathbf{r} \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$$= n I(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \int_{V_i} d\mathbf{r} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

が得られる。さらに入射ビームが断面積 $A(\text{cm}^2)$ の十分細いビームであるとする、 $\Delta\Omega_i(\mathbf{r})$ は x, y に依存せず z のみの関数としてよい。また、 V_i の xy 断面はビームの xy 断面と一致するとする。すると

$$\int_{V_i} d\mathbf{r} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) = \int_{l_i} dz \Delta\Omega_i(z) \int_A dx dy \quad (2.13)$$

となる。さらに A が z に依存しないとする

$$\int_{V_i} d\mathbf{r} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) = A \int_{l_i} dz \Delta\Omega_i(z) \quad (2.14)$$

なる。ただし、ビームの進行方向を z 軸とし、 $l_i(\text{cm})$ は観測領域 V_i の z 軸に沿う長さである。ここで

$$G_i(\Omega_{i0}) = \int_{l_i} dz \Delta\Omega_i(z) \quad (2.15)$$

とし、 $G_i(\Omega_{i0})(\text{cm sr})$ を幾何学的因子と呼ぶことにする。結局、(2.12) 式は、入射光子の光量 $I'(E_{\text{ex}}) (\text{s}^{-1})$ を用いて

$$\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) = n I'(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) G_i(\Omega_{i0}) \quad (2.16)$$

となる。

計数率 $\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ から微分断面積 $\sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ を求めるために、まず (2.16) 式中の n 、 $I'(E_{\text{ex}})$ をそれぞれに關係する測定可能な量を用いて表す。

標的ガス数密度 $n(\text{cm}^{-3})$ は、本研究で測定可能な標的ガス圧力 $P(\text{Torr})$ と以下の關係にある。

$$n = \frac{N_A}{RT} P \quad (2.17)$$

ここで $R(\text{Torr cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ は気体定数、 $T(\text{K})$ は標的ガスの温度、 $N_A(\text{mol}^{-1})$ はアボガドロ数である。

入射光量 $I'(E_{\text{ex}})$ については、 H_2 と N_2 を対象とした実験ではその測定法が異なるため、それぞれの場合に分けてのべる。

2.3.1.1 H₂ を対象とした実験

H₂ を対象とした実験では Au mesh により入射光量を測定した (第 2.2.4.1 目参照)。領域 V_i における入射光子の光量 $I'(E_{\text{ex}})(s^{-1})$ は、ガスセル前方の Au mesh と後方のサリチル酸ナトリウムをシンチレータとした PMT の出力電流値と以下の関係にある。

$$I'(E_{\text{ex}}) = \{(1 - c_3) c_4(en) c_5 \xi(en) \gamma(en)(E_{\text{ex}})\}^{-1} \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(en)}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(en)}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}}) \quad (2.18)$$

- i_{Au} : Au mesh の光イオン化電流値 (A)
- i_{PMT} : PMT の陽極電流値 (A)
- c_3 : Au mesh に入射光が当たる割合 (無次元)
- c_4 : ガスセルの幾何学的透過率 (無次元)
- $c_5 = I'_{\text{Au}}(E_{\text{ex}})/I'(E_{\text{ex}})$ (無次元)、
 $I'_{\text{Au}}(E_{\text{ex}})$ は Au mesh における flux
- ξ : サリチル酸ナトリウムからのけい光に対する PMT の感度、(C/photons)
- $\gamma(E_{\text{ex}})$: サリチル酸ナトリウムの変換効率 (出射けい光光子数/入射真空紫外光子数)

ここで試料ガスを入れない状態で Au mesh の光イオン化電流値と PMT の陽極電流値を E_{ex} の関数として測定する。この「空の光量データ」の n 回目の測定時の物理量に対しては添え字で'en' とつけて示す。実際に得られた空の光量データを図 2.15 に示す。また $\xi \gamma(E_{\text{ex}})$ の相

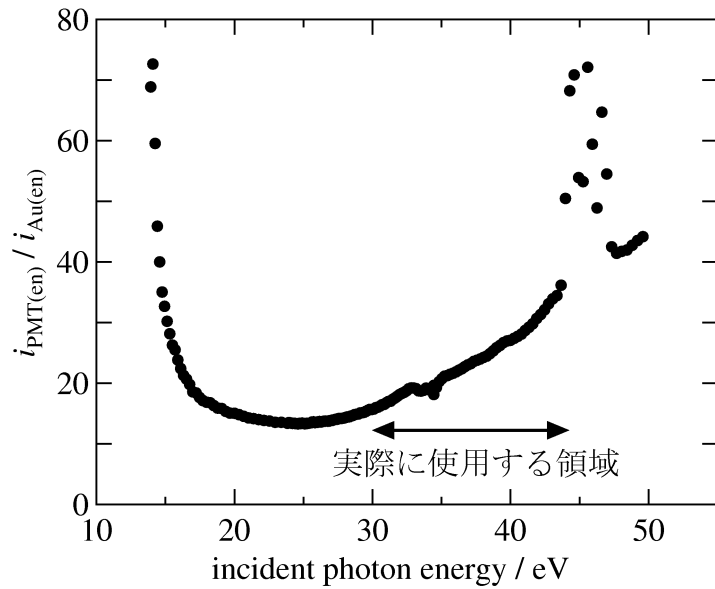


図 2.15: 空の光量データ、 $i_{\text{PMT}(en)}(E_{\text{ex}})/i_{\text{Au}(en)}(E_{\text{ex}})$ 。H₂ 実験時の測定結果で、実際に用いる領域を矢印で示した。

対値は図 2.12 の Samson のデータを用いこれを $f(E_{\text{ex}})$ (無次元) とし、それを絶対値化する定数を $\xi_0 \gamma_0$ (C / photons) とする。単位の分母は、サリチル酸ナトリウムへ入射する真空紫外光子の数である。つまり

$$\xi \gamma(E_{\text{ex}}) = \xi_0 \gamma_0 f(E_{\text{ex}}) \quad (2.19)$$

とする。(2.19) 式を (2.18) 式に代入すると $I'(E_{\text{ex}})$ は

$$I'(E_{\text{ex}}) = \{(1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} f(E_{\text{ex}})\}^{-1} \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}}) \quad (2.20)$$

と書ける。

(2.17) 式と (2.20) 式を (2.16) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} \dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) &= \frac{N_A}{RT} P \{(1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} f(E_{\text{ex}})\}^{-1} \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}}) \\ &\quad \times \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) G_i(\Omega_{i0}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

となる。光子計数率 $\dot{N}_i$ を測定可能な量、すなわちガス圧力 P と $\left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}})$ および既知の量 $f(E_{\text{ex}})^{-1}$ で規格化した量を $S_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})(\text{Torr}^{-1}\text{C}^{-1})$ とする。つまり

$$S_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) = \frac{\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})}{P f(E_{\text{ex}})^{-1} \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}})} \quad (2.22)$$

と定義すると、

$$\begin{aligned} S_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) &= N_A (RT)^{-1} \{(1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})}\}^{-1} \\ &\quad \times \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) G_i(\Omega_{i0}) \end{aligned} \quad (2.23)$$

となる。

ここで、入射光子ビームの位置は入射光子エネルギー E_{ex} によって変化する可能性があるが、その変化は本研究では無視できる程度であるため、 c_3 、 $c_{4(\text{en})}$ 、 c_5 、 G_i は E_{ex} に依存しない。またけい光放出の微分断面積測定は短時間 (1-2 時間) のうちに終わるので、すべての E_{ex} において T 、 c_5 、 $\bar{\eta}'_i$ 、 G_i の経時変化は無視できる。 H_2 を対象とした場合 3.3 項で詳しく述べるが、検出可能なけい光は Layman- α に限られるので、 $\bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ の E_{ex} 依存性は、 E_{ex} が異なるとき、放出される Layman- α けい光の偏光度が異なり、それが検出効率 $\bar{\eta}'_i$ に影響を与えることに起因する。これが無視できれば、 $S_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として見ることは $\sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として見ることを意味する。より正確には $\bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として見ることを意味する。いずれにせよ、 E_{ex} の関数としての $S_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ を通常、Layman- α 放出の微分断面積曲線と呼んでいる。

2.3.1.2 N₂ を対象とした実験

N₂ を対象とした実験ではシリコンフォトダイオード (SPD) により入射光量を測定した (第 2.2.4.2 目参照)。領域 V_i における入射光量 $I'(E_{\text{ex}})(s^{-1})$ と SPD の出力電流値 $i_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}})(A)$ の関係を求める。SPD における入射光量を $I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}})(s^{-1})$ とし、入射光がガスセル後方のアパーチャーを通り、SPD の有効面内に入る割合を c_8 と置く。つまり

$$I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}}) = c_8 I'(E_{\text{ex}}) \quad (2.24)$$

となる。また SPD の量子効率 (出力電子数 / 単位時間当たりの入射光子数 [s^{-1}]) を $\varepsilon(E_{\text{ex}})$ とすると、

$$I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}}) = \{e\varepsilon(E_{\text{ex}})\}^{-1} i_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}}) \quad (2.25)$$

と書ける。ただし e (C) は電気素量である。 $\varepsilon(E_{\text{ex}})$ としては図 2.13 の NIST による校正データを用いる。

(2.16) 式に (2.17) 式、(2.24) 式を代入すると

$$\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) = \frac{N_A}{RT} P c_8^{-1} I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) G_i(\Omega_{i0}) \quad (2.26)$$

となる。光子計数率 $\dot{N}_i$ を測定可能な量、すなわちガス圧力 P と $I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}})$ で規格化した量を $S''_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ (Torr⁻¹) とする。つまり

$$S''_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) = \frac{\dot{N}_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})}{P I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}})} \quad (2.27)$$

と定義すると、

$$S''_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) = N_A (RT)^{-1} c_8^{-1} \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) G_i(\Omega_{i0}) \quad (2.28)$$

となる。

ここで、入射光子ビームの位置は入射光子エネルギー E_{ex} によって変化する可能性があるが、その変化は本研究では無視できる程度であるため、 c_8^{-1} 、 G_i は E_{ex} に依存しない。また光子計数率測定は注目するエネルギー領域内の全ての測定を短時間 (1-2 時間) で終えるので、すべての E_{ex} において T 、 c_8 、 $\bar{\eta}'_i$ 、 G_i の経時変化は無視できる。 E_{ex} が異なると λ_i の関数として見た $\sigma'_1(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}})$ が異なってくる。したがって (2.7) 式から明らかなように $\bar{\eta}'_i$ は E_{ex} に依存してしまう。結果として、 $S''_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として測定することは $\bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として見ることを意味する。これを通常、けい光放出の微分断面積曲線と呼んでいる。

2.3.2 2光子放出の2重微分断面積を求める手順

第2.2節までに述べた実験装置によって得られたタイムスペクトルから、目的とする2光子放出の2重微分断面積を求める手順を述べる。

真の同時計数 N_{ij} 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2.16において次式で与えられる。

$$N_{ij} = N^{TOT} - k \times N^{acci} \quad (2.29)$$

により N_{ij} を求める。ここで k は図2.16に示すように、(N^{TOT} を求める領域のチャンネル数)/(N^{acci} を求める領域のチャンネル数)であり、 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。

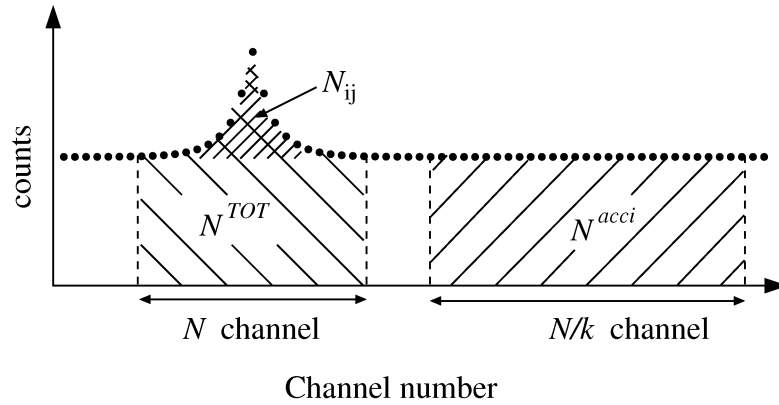


図 2.16: 真の同時計数の求め方を示す図 ((2.29) 式参照)。記号はそれぞれの領域の計数値の総和を示す。

分子がエネルギー E_{ex} の光子を吸収し、2つのけい光を放出する過程の4重微分断面積から出発しよう。

$$\sigma_2''(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{ex}) = \frac{d^4\sigma_2}{d\Omega_i d\lambda_i d\Omega_j d\lambda_j} \quad (2.30)$$

$\sigma_2''(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{ex})(cm^2 sr^{-2} cm^{-2})$ は、検出器 i の方向の微小立体角要素 $d\Omega_i$ へ波長 $\lambda_i \sim \lambda_i + d\lambda_i$ の光子が、検出器 j の方向の微小立体角要素 $d\Omega_j$ へ波長 $\lambda_j \sim \lambda_j + d\lambda_j$ の光子が放出される過程の4重微分断面積である。このときの幾何学的配置とシンボルの意味は図2.7に示した。

次に、光子検出器 i が波長 λ_i の光子を、光子検出器 j が波長 λ_j の光子を同時計数する効率を $\eta_{ij}(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{ex})$ とする (同時計数値/検出器への入射事象数)。ここで検出器とは、光

子検出器 i と j から TAC を経て MCA に到るまでの全ての回路を含む (図 2.14 参照)。また事象とは、2 光子放出のことである。この η_{ij} の内容は、

$$\eta_{ij}(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) = \eta_i^{\text{tr}}(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) \eta_i^{\text{MCP}}(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) \eta_i^{\text{dis}} \times \eta_j^{\text{tr}}(\Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \eta_j^{\text{MCP}}(\Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \eta_j^{\text{dis}} \quad (2.31)$$

$$\left(\begin{array}{ll} \eta_i^{\text{tr}}(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) & : \text{光学窓の透過率。透過光子数/入射光子数。(無次元)} \\ \eta_i^{\text{MCP}}(\Omega_i, \lambda_i, E_{\text{ex}}) & : \text{MCP(i) の感度。MCP(i) の出力パルス数/透過光子数。(無次元)} \\ \eta_i^{\text{dis}} & : \text{MCP(i) からの出力パルスが CFD で切られない割合。(無次元)} \end{array} \right)$$

である (検出器 i についても同様である) (図 2.14 参照)。

Ω_{i0} 、 Ω_{j0} 方向に、それぞれ光子検出器 i、j を配置したときに計数される真の同時計数率は次のように表される。

$$\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = \int_{V_{ij}} d\mathbf{r} \int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \int_{\Delta\Omega_j(\mathbf{r})} d\Omega_j \iint d\lambda_i d\lambda_j \times n I(E_{\text{ex}}) \eta_{ij}(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \sigma_2''(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \quad (2.32)$$

$$\left(\begin{array}{ll} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) & : \text{位置 } \mathbf{r} \text{ から検出器 i を見込む立体角} \\ \Delta\Omega_j(\mathbf{r}) & : \text{位置 } \mathbf{r} \text{ から検出器 j を見込む立体角} \\ V_{ij} & : \Delta\Omega_i(\mathbf{r})\Delta\Omega_j(\mathbf{r}) \neq 0 \text{ の領域で、同時計数測定における観測領域 (cm}^3\text{)} \\ n & : \text{試料ガスの数密度 (cm}^{-3}\text{)} \\ I(E_{\text{ex}}) & : \text{領域 } V_{ij} \text{ における入射光子ビームの flux density (cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)} \end{array} \right)$$

ここで、 n 、 $I(E_{\text{ex}})$ は $\mathbf{r}$ に依存しないとすると、

$$\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = n I(E_{\text{ex}}) \int_{V_{ij}} d\mathbf{r} \int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \int_{\Delta\Omega_j(\mathbf{r})} d\Omega_j \iint d\lambda_i d\lambda_j \times \eta_{ij}(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \sigma_2''(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \quad (2.33)$$

と書ける。 λ_i, λ_j の積分に関して、2 重微分断面積 $\sigma_2'(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}})$ ($\text{cm}^2\text{sr}^{-2}$) と $\bar{\eta}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}})$ (無次元) を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} & \iint d\lambda_i d\lambda_j \eta_{ij}(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \sigma_2''(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \\ &= \bar{\eta}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \iint_{\{(\lambda_i, \lambda_j) | \eta_{ij} \neq 0\}} d\lambda_i d\lambda_j \sigma_2''(\Omega_i, \lambda_i, \Omega_j, \lambda_j, E_{\text{ex}}) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (\bar{\eta}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \text{ の定義}) \\ (\sigma_2'(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \text{ の定義}) \end{array} \quad (2.34)$$

$$= \bar{\eta}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \sigma_2'(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \quad (2.35)$$

$\bar{\eta}_{ij}$ は有効同時計数効率である。 $\sigma_2'(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}})$ が求めようとしている 2 つのけい光光子放出の 2 重微分断面積 $\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j}$ である。(2.33) 式に (2.35) 式を代入すると

$$\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = n I(E_{\text{ex}}) \int_{V_{ij}} d\mathbf{r} \int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \int_{\Delta\Omega_j(\mathbf{r})} d\Omega_j \bar{\eta}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \sigma_2'(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \quad (2.36)$$

となる。また、 $\Delta\Omega_i(\mathbf{r})$ 、 $\Delta\Omega_j(\mathbf{r})$ は十分に狭いので (最大で 1.2 sr、第 2.2.3 項参照)、その範囲では被積分関数は大きく変化しないと考えられるので $d\Omega_i$ 、 $d\Omega_j$ についての積分は

$$\begin{aligned} & \int_{\Delta\Omega_i(\mathbf{r})} d\Omega_i \int_{\Delta\Omega_j(\mathbf{r})} d\Omega_j \bar{\eta}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}}) \\ &= \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \Delta\Omega_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

と近似できる。(2.37) 式を (2.36) 式に代入することにより

$$\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = n I(E_{\text{ex}}) \int_{V_{ij}} d\mathbf{r} \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \Delta\Omega_j(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

$$= n I(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \int_{V_{ij}} d\mathbf{r} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \Delta\Omega_j(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

が得られる。さらに入射ビームが断面積 A (cm²) の十分細いビームであるとする $\Delta\Omega_i(\mathbf{r})$ 、 $\Delta\Omega_j(\mathbf{r})$ は x 、 y に依存せず z のみの関数としてよい。また、 V_{ij} の xy 断面はビームの xy 断面と一致するとする。すると

$$\int_{V_{ij}} d\mathbf{r} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \Delta\Omega_j(\mathbf{r}) = \int_{l_{ij}} dz \Delta\Omega_i(z) \Delta\Omega_j(z) \int_A dx dy \quad (2.40)$$

となる。さらに A が z に依存しないとする

$$\int_{V_{ij}} d\mathbf{r} \Delta\Omega_i(\mathbf{r}) \Delta\Omega_j(\mathbf{r}) = A \int_{l_{ij}} dz \Delta\Omega_i(z) \Delta\Omega_j(z) \quad (2.41)$$

となる。ただし、ビームの進行方向を z 軸とし、 l_{ij} (cm) は観測領域 V_{ij} の z 軸に沿う長さである。ここで

$$G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) = \int_{l_{ij}} dz \Delta\Omega_i(z) \Delta\Omega_j(z) \quad (2.42)$$

とし、 $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ (cm sr²) を幾何学的因子と呼ぶことにすると (2.39) 式は、入射光子の光量 $I'(E_{\text{ex}})$ (s⁻¹) を用いて

$$\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = n I'(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \quad (2.43)$$

となる。

真の同時計数率 $\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ から 2 重微分断面積 $\sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ 求めるために、まず (2.43) 式中の n 、 $I'(E_{\text{ex}})$ をそれぞれに関係する測定可能な量を用いて表す。ただし H₂ と N₂ を対象とした実験では入射光量 $I'(E_{\text{ex}})$ の測定法が異なる。また 2 重微分断面積 $\sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ を求める方法も異なる。そこで別々に記することにする。

2.3.2.1 H₂ を対象とした実験

H₂ を対象とした実験では Au mesh により入射光量を測定した (第 2.2.4.1 目参照)。 (2.20) 式と (2.17) 式を (2.43) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} \dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) &= \frac{N_A}{RT} P \{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} f(E_{\text{ex}}) \}^{-1} \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}}) \\ &\quad \times \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \end{aligned} \quad (2.44)$$

となる。同時計数率 $\dot{N}_{ij}$ を測定可能な量、すなわちガス圧力 P と $\left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}})$ 、および既知の量 $f(E_{\text{ex}})^{-1}$ で規格化した量を $S_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) (\text{Torr}^{-1} \text{C}^{-1})$ とする。つまり

$$S_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = \frac{\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{P f(E_{\text{ex}})^{-1} \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}})} \right\} i_{\text{Au}}(E_{\text{ex}})} \quad (2.45)$$

と定義すると、

$$\begin{aligned} S_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) &= N_A (RT)^{-1} \{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} \}^{-1} \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \\ &\quad \times \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

となる。

測定することが困難である量、すなわち $\{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} \}^{-1}$ と幾何学的因子 $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ は相殺することにした。この相殺のために、本測定に付随して、ある特定の入射光子エネルギー $E_{\text{ex}}^{\text{Ref}} (= 34.26 \text{ eV})$ における同時計数測定 (これをリファレンス測定と呼ぶ) を行う。リファレンス測定時の全ての物理量には添え字 'Ref' を付けて示す。リファレンス測定における同時計数率 $\dot{N}_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ は (2.44) 式より

$$\begin{aligned} \dot{N}_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) &= \frac{N_A}{RT^{\text{Ref}}} P^{\text{Ref}} \{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5^{\text{Ref}} \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} f(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \}^{-1} \\ &\quad \times \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \right\} i_{\text{Au}}^{\text{Ref}}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \bar{\eta}_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \\ &\quad \times \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) G_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \end{aligned} \quad (2.47)$$

と表せる。ここで、リファレンス測定は本同時計数測定に対して近い時間における測定であるので、 T 、 c_5 、 $\bar{\eta}_{ij}$ 、 G_{ij} の経時変化は無視できる。したがって $\dot{N}_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \dot{N}_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) &= \frac{N_A}{RT} P^{\text{Ref}} \{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} f(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \}^{-1} \\ &\quad \times \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \right\} i_{\text{Au}}^{\text{Ref}}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \\ &\quad \times \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \end{aligned} \quad (2.48)$$

リファレンス測定についても (2.45) 式と同様の規格化をすると、

$$S_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{\dot{N}_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})}{P^{\text{Ref}} f(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})^{-1} \left\{ \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \right\} i_{\text{Au}}^{\text{Ref}}(E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \quad (2.49)$$

$$= N_A (RT)^{-1} \{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} \}^{-1} \\ \times \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \quad (2.50)$$

を得る。 $S_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ ((2.46) 式) と $S_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ ((2.50) 式) の比を $R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ (無次元) とすると

$$R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{S_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{S_{ij}^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \quad (2.51)$$

$$= \frac{\{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} \}^{-1} \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})}{\{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} \}^{-1} \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})} \quad (2.52)$$

$$= \frac{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \quad (2.53)$$

となり、 $\{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} \}^{-1}$ と $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ は相殺される。また $R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ における $\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ の経時変化は、 $\frac{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})}$ のように比の形で入っているため、軽減される。ここで第 2.3.1.1 目と同様、 H_2 を対象とした場合 3.3 項で詳しく述べるが、検出可能なけい光は Layman- α に限られるので、 $\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ の E_{ex} 依存性は、 E_{ex} が異なるとき、放出される光子の偏光度が異なり、それが検出効率 $\bar{\eta}_{ij}$ に影響を与えることに起因する。これが無視できれば、 $R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ を E_{ex} の関数として見ることは $\sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として見ることを意味する。より正確には $\frac{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として見ることを意味する。いずれにせよ E_{ex} の関数としての $R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ を通常、2 つの Layman- α 光子放出の 2 重微分断面積と呼ぶ。

本研究では c_5 と $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ の経時変化の影響を極力抑えるために、またその経時変化の程度を見積もり装置の状態を診断するためにも、本測定の前後にリファレンス測定を行う (それぞれ 'Ref1', 'Ref2' と添え字を付けて表す)。 $R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ は実際には、(2.54) 式のように計算する。

$$R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{S_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\frac{1}{2} \{ S_{ij}^{\text{Ref1}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) + S_{ij}^{\text{Ref2}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \}} \quad (2.54)$$

このほうが (2.53) 式の $\{ (1 - c_3) c_{4(\text{en})} c_5 \xi_{0(\text{en})} \gamma_{0(\text{en})} \}^{-1}$ と $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ の相殺がより確かなものになる。この相殺をより確かなものにするために $S_{ij}^{\text{Ref1}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ と $S_{ij}^{\text{Ref2}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ の差があまりに大きい実験結果は捨てることにした。

2.3.2.2 N₂ を対象とした実験

N₂ を対象とした測定では SPD により入射光量を測定した (第 2.2.4.2 目参照)。(2.24) 式と (2.17) 式を (2.43) 式に代入すると、

$$\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = \frac{N_A}{RT} P c_8^{-1} I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \quad (2.55)$$

となる。同時計数率 $\dot{N}_{ij}$ を測定可能な量、すなわちガス圧力 P と $I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}})$ で規格化した量を $S''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ (Torr⁻¹) とする、つまり

$$S''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = \frac{\dot{N}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{P I'_{\text{SPD}}(E_{\text{ex}})} \quad (2.56)$$

と定義すると、

$$S''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) = N_A (RT)^{-1} c_8^{-1} \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}) G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}) \quad (2.57)$$

となる。

c_8^{-1} と幾何学的因子 $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ は測定が困難である。N₂ 実験においては、同時計数率が H₂ 実験よりも低いため、H₂ 実験において有効であるリファレンス測定による相殺法は、現実的とはいえない。そこで次の方法をとることにする。本測定前後の、ある $E_{\text{ex}} (=49.2 \text{ eV})$ における 1 光子計数率測定を ‘Ref’ と付けて表すことにすると、(2.28) から

$$S_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = N_A (RT)^{-1} (c_8^{\text{Ref}})^{-1} \bar{\eta}_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) G_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}) \quad (2.58)$$

と表せる。ここでは、リファレンス測定と本測定が行われる時間が近接していることから、 $T = T^{\text{Ref}}$ としている。 $R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})(\text{Torr})$ を次のように定義すると (2.57)、(2.58) 式から

$$R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{S''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{S_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) S_j^{\text{Ref}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \quad (2.59)$$

$$= \frac{RT}{N_A} \frac{(c_8^{\text{Ref}})^2}{c_8} \frac{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\bar{\eta}_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \bar{\eta}_j^{\text{Ref}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \times \frac{\sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\sigma'_1(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \sigma'_1(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \frac{G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})}{G_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}) G_j^{\text{Ref}}(\Omega_{j0})} \quad (2.60)$$

となる。ここで $R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ における c_8 、 $\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ 、 $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ の経時変化は、それぞれ $\frac{(c_8^{\text{Ref}})^2}{c_8}$ 、 $\frac{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\bar{\eta}_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \bar{\eta}_j^{\text{Ref}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})}$ 、 $\frac{G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})}{G_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}) G_j^{\text{Ref}}(\Omega_{j0})}$ のように比の形で入っているため、軽減される。ただし異なるビームタイム同士で見ると、この方法だけでは c_8 、 $\bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ 、 $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ の経時変化の相殺は不確かである。そこでそれぞれのビームタイムにおいて同

じ $E_{\text{ex}} (=36.0 \text{ eV})$ において $R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ を測定し、それぞれのビームタイムにおける全ての $R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ を $E_{\text{ex}} (=36.0 \text{ eV})$ における $R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ で規格化した。 E_{ex} が異なると λ_i, λ_j の関数として見た $\sigma'_2(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ が異なってくる。したがって (2.34) 式から明らかのように $\bar{\eta}_{ij}$ は E_{ex} に依存してしまう。結果として、 $R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ を E_{ex} の関数として測定することは $\frac{\bar{\eta}_{ij}(\Omega_i, \Omega_j, E_{\text{ex}})}{\bar{\eta}_i^{\text{Ref}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \bar{\eta}_j^{\text{Ref}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})} \sigma'_2(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})$ を E_{ex} の関数として見ることを意味する。これを通常、2つのけい光光子放出の2重微分断面積曲線と呼んでいる。

本研究では c_8 と $G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ の経時変化の影響を極力抑えるために、またその経時変化の程度を見積もり装置の状態を診断するためにも、本同時計数測定の前後にリファレンス測定を行う (それぞれ 'Ref1', 'Ref2' と添え字を付けて表す)。 $R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}})$ は実際には、(2.61) 式のように計算する。

$$R''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{S''_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\frac{1}{2} \{ S_i^{\text{Ref1}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) S_j^{\text{Ref1}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) + S_i^{\text{Ref2}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) S_j^{\text{Ref2}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \}} \quad (2.61)$$

2.3.3 2重微分断面積の統計誤差の求め方

2.3.3.1 H_2 を対象とした実験

$\frac{d^2 \sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j}$ の相対値を表す量

$$R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{S_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\frac{1}{2} \{ S_{ij}^{\text{Ref1}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) + S_{ij}^{\text{Ref2}}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \}} \quad (2.62)$$

の統計誤差を求める。 R_{ij} は測定値を用いて次のように表せる (ただし簡略化するため () は省略した)。

$$R_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{\frac{N^{\text{tot}} - kN^{\text{acci}}}{t P f^{-1} k_2 i_{\text{Au}}}}{\frac{1}{2} \left\{ \frac{N^{\text{tot Ref1}} - kN^{\text{acci Ref1}}}{t^{\text{Ref1}} P^{\text{Ref1}} f^{-1} k_2 i_{\text{Au}}^{\text{Ref1}}} + \frac{N^{\text{tot Ref2}} - kN^{\text{acci Ref2}}}{t^{\text{Ref2}} P^{\text{Ref2}} f^{-1} k_2 i_{\text{Au}}^{\text{Ref2}}} \right\}} \quad (2.63)$$

計数値 N^{tot} 、 N^{acci} 、 $N^{\text{tot Ref1}}$ 、 $N^{\text{acci Ref1}}$ 、 $N^{\text{tot Ref2}}$ 、 $N^{\text{acci Ref2}}$ は (図 2.16 参照)、ポアソン分布に従う。それぞれの分散を $\Sigma_{R_{ij}}^2$ 、 $\Sigma_{N^{\text{tot}}}^2$ 、 $\Sigma_{N^{\text{acci}}}^2$ 、... とすると、

$$\begin{aligned} \Sigma_{N^{\text{tot}}}^2 &= N^{\text{tot}}, & \Sigma_{N^{\text{acci}}}^2 &= N^{\text{acci}}, & \Sigma_{N^{\text{tot Ref1}}}^2 &= N^{\text{tot Ref1}}, & \Sigma_{N^{\text{acci Ref1}}}^2 &= N^{\text{acci Ref1}} \\ \Sigma_{N^{\text{tot Ref2}}}^2 &= N^{\text{tot Ref2}}, & \Sigma_{N^{\text{acci Ref2}}}^2 &= N^{\text{acci Ref2}} \end{aligned} \quad (2.64)$$

となる。 $\Sigma_{R_{ij}}^2$ は誤差の伝播法則 [Yos89] から

$$\begin{aligned}\Sigma_{R_{ij}}^2 &= \left(\frac{\partial R_{ij}}{\partial N^{\text{tot}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{tot}}}^2 + \left(\frac{\partial R_{ij}}{\partial N^{\text{acci}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{acci}}}^2 \\ &\quad + \left(\frac{\partial R_{ij}}{\partial N^{\text{tot Ref1}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{tot Ref1}}}^2 + \left(\frac{\partial R_{ij}}{\partial N^{\text{acci Ref1}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{acci Ref1}}}^2 \\ &\quad + \left(\frac{\partial R_{ij}}{\partial N^{\text{tot Ref2}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{tot Ref2}}}^2 + \left(\frac{\partial R_{ij}}{\partial N^{\text{acci Ref2}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{acci Ref2}}}^2\end{aligned}\quad (2.65)$$

と書ける。ここで $\left(\frac{\partial R_{ij}}{\partial N^{\text{tot}}} \right)_0$ 等は、それぞれの測定値の平均値における微分係数を表し、それぞれ計算し (2.65) 式に代入すると、(2.64) 式も用いて、

$$\begin{aligned}\Sigma_{R_{ij}} &= R_{ij} \left\{ \frac{N^{\text{tot}} + k^2 N^{\text{acci}}}{\dot{N}_{ij}^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{a_1^2}{b^2} (N^{\text{tot Ref1}} + k^2 N^{\text{acci Ref1}}) + \frac{a_2^2}{b^2} (N^{\text{tot Ref2}} + k^2 N^{\text{acci Ref2}}) \right\}^{1/2}\end{aligned}\quad (2.66)$$

$$a_1 = \frac{1}{2 t^{\text{Ref1}} P^{\text{Ref1}} f^{-1} k_2 i_{\text{Au}}^{\text{Ref1}}}, \quad a_2 = \frac{1}{2 t^{\text{Ref2}} P^{\text{Ref2}} f^{-1} k_2 i_{\text{Au}}^{\text{Ref2}}}\quad (2.67)$$

$$b = \frac{1}{2} \left\{ \frac{N^{\text{tot Ref1}} - k N^{\text{acci Ref1}}}{t^{\text{Ref1}} P^{\text{Ref1}} f^{-1} k_2 i_{\text{Au}}^{\text{Ref1}}} + \frac{N^{\text{tot Ref2}} - k N^{\text{acci Ref2}}}{t^{\text{Ref2}} P^{\text{Ref2}} f^{-1} k_2 i_{\text{Au}}^{\text{Ref2}}} \right\}\quad (2.68)$$

を得る。(2.66)-(2.68) 式から求められる $\Sigma_{R_{ij}}$ が R_{ij} の統計誤差である。

2.3.3.2 N_2 を対象とした実験

$\frac{d^2 \sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j}$ の相対値を表す量

$$\begin{aligned}R_{ij}''(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \\ = \frac{S_{ij}'''(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}})}{\frac{1}{2} \{ S_i''^{\text{Ref1}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) S_j''^{\text{Ref1}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) + S_i''^{\text{Ref2}}(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) S_j''^{\text{Ref2}}(\Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \}}\end{aligned}\quad (2.69)$$

の統計誤差を求める。 R_{ij}'' は測定値を用いて次のように表せる (ただし () は省略した)。

$$R_{ij}''(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) = \frac{\frac{N^{\text{tot}} - k N^{\text{acci}}}{t P \{e\varepsilon\}^{-1} i_{\text{SPD}}}}{\frac{1}{2} \left[\frac{N_i^{\text{Ref1}} N_j^{\text{Ref1}}}{\{t^{\text{Ref1}} P^{\text{Ref1}} \{e\varepsilon\}^{-1} i_{\text{SPD}}^{\text{Ref1}}\}^2} + \frac{N_i^{\text{Ref2}} N_j^{\text{Ref2}}}{\{t^{\text{Ref2}} P^{\text{Ref2}} \{e\varepsilon\}^{-1} i_{\text{SPD}}^{\text{Ref2}}\}^2} \right]}\quad (2.70)$$

計数値 N^{tot} 、 N^{acci} 、 N_i^{Ref1} 、 N_j^{Ref1} 、 N_i^{Ref2} 、 N_j^{Ref2} は (図 2.16 参照)、ポアソン分布に従う。それぞれの分散を $\Sigma_{R''_{ij}}^2$ 、 $\Sigma_{N^{\text{tot}}}^2$ 、 $\Sigma_{N_i^{\text{acci}}}^2$ 、 $\dots$ とすると、

$$\begin{aligned}\Sigma_{N^{\text{tot}}}^2 &= N^{\text{tot}}, & \Sigma_{N^{\text{acci}}}^2 &= N^{\text{acci}}, & \Sigma_{N_i^{\text{Ref1}}}^2 &= N_i^{\text{Ref1}}, & \Sigma_{N_j^{\text{Ref1}}}^2 &= N_j^{\text{Ref1}} \\ \Sigma_{N_i^{\text{Ref2}}}^2 &= N_i^{\text{Ref2}}, & \Sigma_{N_j^{\text{Ref2}}}^2 &= N_j^{\text{Ref2}}\end{aligned}\quad (2.71)$$

となる。 $\Sigma_{R''_{ij}}^2$ は誤差の伝播法則 [Yos89] から

$$\begin{aligned}\Sigma_{R''_{ij}}^2 &= \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N^{\text{tot}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{tot}}}^2 + \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N^{\text{acci}}} \right)_0^2 \Sigma_{N^{\text{acci}}}^2 \\ &\quad + \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_i^{\text{Ref1}}} \right)_0^2 \Sigma_{N_i^{\text{Ref1}}}^2 + \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_j^{\text{Ref1}}} \right)_0^2 \Sigma_{N_j^{\text{Ref1}}}^2 \\ &\quad + \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_i^{\text{Ref2}}} \right)_0^2 \Sigma_{N_i^{\text{Ref2}}}^2 + \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_j^{\text{Ref2}}} \right)_0^2 \Sigma_{N_j^{\text{Ref2}}}^2\end{aligned}\quad (2.72)$$

と書ける。ここで $\left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N^{\text{tot}}} \right)_0$ 等は、それぞれの測定値の平均値における微分係数を表し、それぞれ計算すると、

$$\left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N^{\text{tot}}} \right)_0 = \frac{a_0}{b}, \quad \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N^{\text{acci}}} \right)_0 = -\frac{a_0 k}{b} \quad (2.73)$$

$$\left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_i^{\text{Ref1}}} \right)_0 = -\frac{S''_{ij} a_1 N_j^{\text{Ref1}}}{b^2}, \quad \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_j^{\text{Ref1}}} \right)_0 = -\frac{S''_{ij} a_1 N_i^{\text{Ref2}}}{b^2} \quad (2.74)$$

$$\left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_i^{\text{Ref2}}} \right)_0 = -\frac{S''_{ij} a_2 N_j^{\text{Ref2}}}{b^2}, \quad \left(\frac{\partial R''_{ij}}{\partial N_j^{\text{Ref2}}} \right)_0 = -\frac{S''_{ij} a_2 N_i^{\text{Ref2}}}{b^2} \quad (2.75)$$

を得る。(2.71) 式と (2.73)-(2.75) 式を (2.72) 式に代入すると

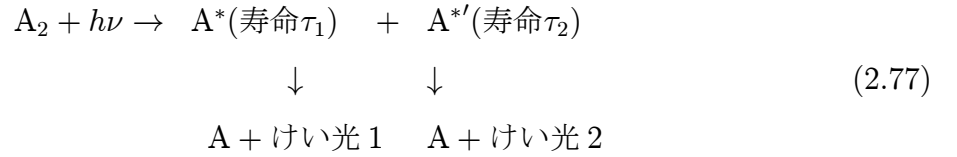
$$\begin{aligned}\Sigma_{R''_{ij}} &= R''_{ij} \left[\left\{ \frac{N^{\text{tot}} + k^2 N^{\text{acci}}}{N_{ij}^2} \right\} + \frac{1}{(S_i^{\text{Ref1}} S_j^{\text{Ref1}} + S_i^{\text{Ref2}} S_j^{\text{Ref2}})^2} \right. \\ &\quad \times \left\{ (S_i^{\text{Ref1}} S_j^{\text{Ref1}})^2 \left(\frac{1}{N_i^{\text{Ref1}}} + \frac{1}{N_j^{\text{Ref1}}} \right) \right. \\ &\quad \left. \left. + (S_i^{\text{Ref2}} S_j^{\text{Ref2}})^2 \left(\frac{1}{N_i^{\text{Ref2}}} + \frac{1}{N_j^{\text{Ref2}}} \right) \right\} \right]^{1/2}\end{aligned}\quad (2.76)$$

を得る。(2.76) 式から求められる $\Sigma_{R''_{ij}}$ が R''_{ij} の統計誤差である。

2.3.4 同時計数タイムスペクトルの定式化

まず偶然の同時計数率は時間相関を持たないため、同時計数タイムスペクトルには一様なバックグラウンドとして現れる。

次に真の同時計数率を定式化する。2種類の波長の異なるけい光を同時計数した場合について考える。この場合の特別な場合として、同じ波長の2つのけい光を同時計数した場合も含まれる。ここでは、同時計数に寄与する2つのけい光の組み合わせは1組のだけとする。中性励起分子が解離し2つの励起原子が生成した時間を時間の原点 $t = 0$ とする。過程 (2.77) のように、二つの励起フラグメントの寿命を τ_1 、 τ_2 として、それぞれけい光光子1、けい光光子2が放出されるとする。



けい光1とけい光2が時間 t に MCP に検出される確率密度関数をそれぞれ $f(t)$ 、 $g(t)$ とすると

$$f(t) = \frac{1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \tag{2.78}$$

$$g(t) = \frac{1}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \tag{2.79}$$

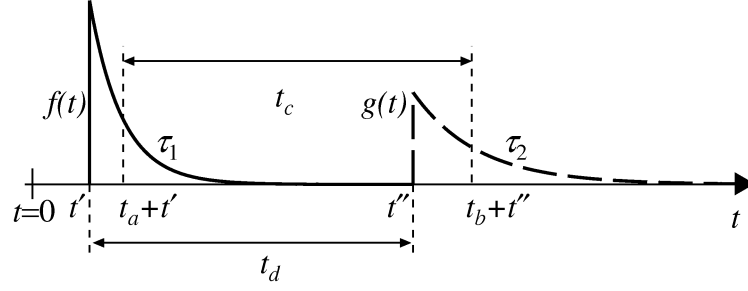
と書ける。ここで $f(t)$ 、 $g(t)$ はともに $0 \leq t < \infty$ でのみ定義され、この範囲において規格化されている。また Start 側の MCP から TAC の入力信号として情報が伝達される時間を t' 、同様に Stop 側の MCP から TAC への入力信号として情報が伝達される時間を t'' とする。すると、Start 側と Stop 側の情報伝達の時間差は $t_d = t'' - t'$ と書ける。したがって、同時計数される場合は図 2.17 のように二通り考えられる。case1 はけい光1が Start 側の MCP に検出され、けい光2が Stop 側の MCP に検出される場合であり、case2 はその反対の場合である。case1 において、けい光1が時間 $t_a \sim t_a + dt_a$ に Start 側 MCP に検出され、けい光2が $t_b \sim t_b + dt_b$ に Stop 側の MCP に検出される事象の確率、つまり TAC に Start 信号が時間 $t_a + t' \sim t_a + t' + dt_a$ に、Stop 信号が時間 $t_b + t'' \sim t_b + t'' + dt_b$ に入力する事象の確率は

$$f(t_a)dt_a g(t_b)dt_b = \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \exp\left(-\frac{t_a}{\tau_1} - \frac{t_b}{\tau_2}\right) dt_a dt_b \tag{2.80}$$

と書ける。同様に、case2 において、TAC に Start 信号が時間 $t_a + t' \sim t_a + t' + dt_a$ に、Stop 信号が時間 $t_b + t'' \sim t_b + t'' + dt_b$ に入力する事象の確率は

$$g(t_a)dt_a f(t_b)dt_b = \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \exp\left(-\frac{t_a}{\tau_2} - \frac{t_b}{\tau_1}\right) dt_a dt_b \tag{2.81}$$

case 1



case 2

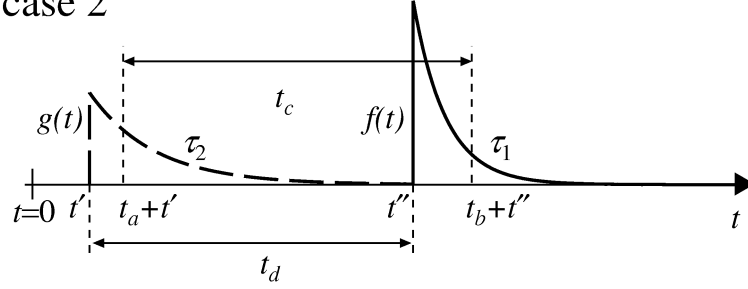


図 2.17: 真の同時計数のタイムチャート。シンボルの定義は本文参照。

と書ける。けい光 1 とけい光 2 は等方的に放出されると仮定すると、case1 と case2 は等確率で起こる。従って、TAC に Start 信号が時間 $t_a + t' \sim t_a + t' + dt_a$ に、Stop 信号が時間 $t_b + t'' \sim t_b + t'' + dt_b$ に入力する事象の確率は

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \{ f(t_a) dt_a g(t_b) dt_b + g(t_a) dt_a f(t_b) dt_b \} \\ &= \frac{1}{2\tau_1 \tau_2} \left[\exp\left(-\frac{t_a}{\tau_1} - \frac{t_b}{\tau_2}\right) + \exp\left(-\frac{t_a}{\tau_2} - \frac{t_b}{\tau_1}\right) \right] dt_a dt_b \end{aligned} \quad (2.82)$$

となる。実験上で測定される 2 光子同時計数タイムスペクトルは、TAC への Start 信号と Stop 信号の時間差の関数としての同時計数の確率に相当する。そのため、Stop 入力時間 $t_b + t''$ と Start 入力時間 $t_a + t'$ の時間差 t_c を次のように定義する。

$$t_c = (t_b + t'') - (t_a + t') \quad (2.83)$$

また t_d を用いると

$$t_c = t_b + t_d - t_a \quad (2.84)$$

と書ける。(2.82) 式において (2.84) 式を用いて t_a (または t_b) を消去し、 $t_c = \text{一定}$ の下で全てのとり得る t_b (または t_a) について積分すれば、TAC の Stop 信号と Start 信号の到着時

間差が t_c となる事象の確率密度関数 $F(t_c)$ が得られる。ただし、積分区間については注意が必要である。時間 t_a 、 t_b は $0 \leq t_a < \infty$ 、 $0 \leq t_b < \infty$ でのみ定義されているにもかかわらず、(2.83) 式の関係式より t_c 、 t_d の値によっては t_a 、 t_b の値が負になってしまうからである (図 2.18 参照)。従って、場合分けを行う。

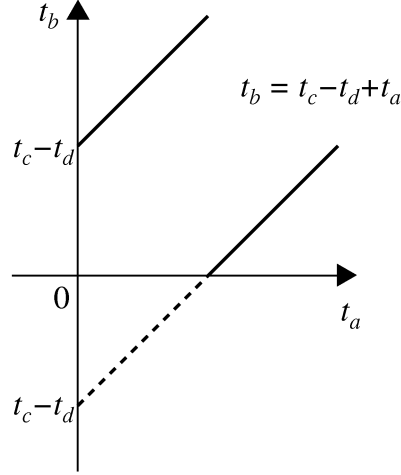


図 2.18: 時間 t_a と t_b の関係。

(a) $t_c \geq t_d$ のとき

この条件では、 $0 \leq t_a < \infty$ に対して t_b は負にならない。従って、(2.82) 式の t_b を t_a と t_c で表し、 $0 \leq t_a < \infty$ の区間で積分すると $F(t_c)$ が得られる。

$$\begin{aligned}
 F(t_c) &= \int_{t_a=0}^{t_a=\infty} \frac{1}{2} \{f(t_a)g(t_a + t_c - t_d) + g(t_a)f(t_a + t_c - t_d)\} dt_a \\
 &= \frac{1}{2\tau_1\tau_2} \int_{t_a=0}^{t_a=\infty} \left[\exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)t_a - \frac{t_c - t_d}{\tau_2}\right\} \right. \\
 &\quad \left. + \exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)t_a - \frac{t_c - t_d}{\tau_1}\right\} \right] dt_a \\
 &= \frac{1}{2(\tau_1 + \tau_2)} \left[\exp\left(-\frac{t_c - t_d}{\tau_1}\right) + \exp\left(-\frac{t_c - t_d}{\tau_2}\right) \right] \tag{2.85}
 \end{aligned}$$

(b) $t_c < t_d$ のとき

この条件では、 $0 \leq t_b < \infty$ に対して t_a は負にならない。従って、(2.82) 式の t_a を t_b と

t_c で表し、 $0 \leq t_b < \infty$ の区間で積分すると $F(t_c)$ が得られる。

$$\begin{aligned} F(t_c) &= \int_{t_b=0}^{t_b=\infty} \frac{1}{2} \{f(t_b - t_c + t_d)g(t_b) + g(t_b - t_c + t_d)f(t_b)\} dt_b \\ &= \frac{1}{2(\tau_1 + \tau_2)} \left[\exp\left(\frac{t_c - t_d}{\tau_1}\right) + \exp\left(\frac{t_c - t_d}{\tau_2}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.86)$$

(a)、(b) をまとめると、TAC の Start 信号と Stop 信号の到着時間差が t_c となる事象の確率密度関数 $F(t_c)$ は

$$F(t_c) = \frac{1}{2(\tau_1 + \tau_2)} \left[\exp\left(-\frac{|t_c - t_d|}{\tau_1}\right) + \exp\left(-\frac{|t_c - t_d|}{\tau_2}\right) \right] \quad (2.87)$$

と書ける。(2.87) 式において τ_1 と τ_2 の交換に対して $F(t_c)$ は不変である。これは、けい光 1 が Start 側の MCP に検出され、けい光 2 が Stop 側の MCP に検出される場合である case1 とその反対の case2 が等確率で起こることに矛盾しない。

同時計数の確率密度関数から実際に得られるタイムスペクトルを求めたい。まずこの確率密度関数 $F(t_c)$ は実験装置全体の装置関数 $G(t)$ で次のようにコンボリュートされる [O'C84]。

$$H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t_c)G(t - t_c) dt_c \quad (2.88)$$

また、TAC 出力は ADC によりデジタル化され、ADC の出力によって指定される MCA のメモリアドレスにカウントが加算されていく。つまり $H(t)$ のうち、 $0 \sim \Delta t$ が 0 channel のメモリー内容に、 $\Delta t \sim 2\Delta t$ が 1 channel のメモリー内容に、 $\dots$ 、 $n\Delta t \sim (n+1)\Delta t$ が n channel のメモリー内容に加算されていくことになる。そのため、コンボリュートして得られた関数 $H(t)$ を Δt のセグメントに分割した

$$\int_0^{\Delta t} H(t) dt, \quad \int_{\Delta t}^{2\Delta t} H(t) dt, \quad \dots, \quad \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} H(t) dt \quad (2.89)$$

が各々 0 channel、1 channel、 $\dots$ 、 n channel の真の同時計数率の相対値となる。さらに、それぞれの channel の同時計数率にタイムスペクトルの蓄積時間を掛けた真の同時計数と偶然の同時計数の和が実際にタイムスペクトルの縦軸として得られる値となる。

この様にしてタイムスペクトルは図 2.19 のように、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、(2.89) 式で表される真の同時計数によるピークが乗った形となる。また真の同時計数のピーク位置のチャンネルが t_d に対応する。

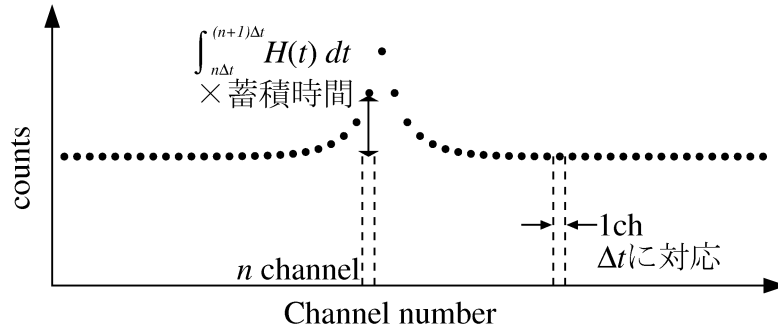


図 2.19: MCA を用いて実際に得られるタイムスペクトルの模式図。●がそれぞれのチャンネルの同時計数を示す。

2.4 実験条件の決定

同時計数率は微弱で、測定には長時間を要する。また、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 2.4.1 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 2.4.2 節)。

2.4.1 定式化

図 2.20 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。偶然の同時計数の上に、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。真の同時計数率 $\dot{N}_{ij}$ は、光子計数率 $\dot{N}_i$ を用いて次のように表せる。

$$\dot{N}_{ij} = f_i \times \dot{N}_i \quad (2.90)$$

ここで f_i は光子計数率 $\dot{N}_i$ の内、真の同時計数に寄与するものの割合を表す。また、時間 T (s) だけ蓄積したタイムスペクトルの偶然の同時計数値率は

$$\dot{N}_i \times \dot{N}_j \times T \quad (2.91)$$

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 2.20 の曲線を一定の時間幅 Δt (s) の区間で積分して得られる計数値を、チャンネル番号 (上記の区間を指す) に対してプロット

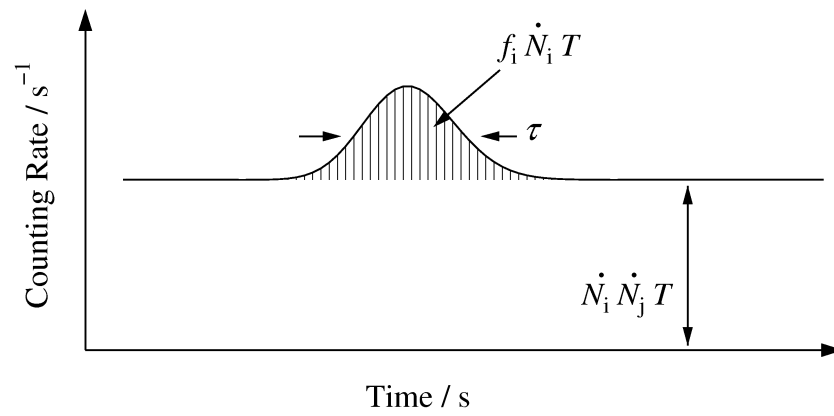


図 2.20: タイムスペクトルの模式図。斜線部分が真の同時計数を示す。図中の記号については本文参照。

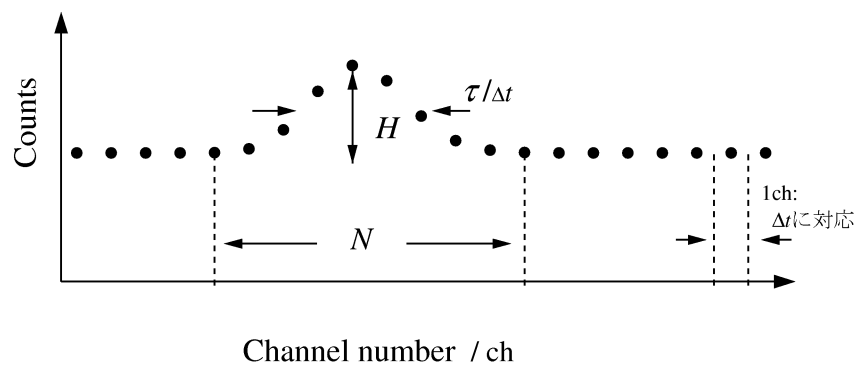


図 2.21: MCA を用いて実際に得られるタイムスペクトル。黒丸がそれぞれのチャンネルの計数値を示す。図中の記号については本文参照。

したものである (図 2.21)。従って 1 ch 当たりの偶然の同時計数値は $\dot{N}_i \times \dot{N}_j \times T \times \Delta t$ (counts) となる。図 2.21 の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。

$$\begin{aligned}
 (T/A) &= \frac{H}{\dot{N}_i \dot{N}_j T \Delta t} \\
 &= \frac{\dot{N}_{ij} T (\Delta t / \tau)}{\dot{N}_i \dot{N}_j T \Delta t} \\
 &= \frac{f_i}{\dot{N}_j \tau}
 \end{aligned} \tag{2.92}$$

一方、真の同時計数値 N_{ij} とその標準偏差 $\Sigma_{N_{ij}}$ の比 S を定義する。すなわち

$$S = \frac{\dot{N}_{ij} T}{\Sigma_{N_{ij}}} \tag{2.93}$$

である。この S は真の同時計数値の統計を表し、この値が大きいほど真の同時計数値の精度が高くなる。誤差伝播の法則を用いれば、(2.29) 式より $\Sigma_{N_{ij}}$ は次式で表すことができる。

$$\Sigma_{N_{ij}} = \left((\Sigma_{N^{TOT}})^2 + k^2 (\Sigma_{N^{acci}})^2 \right)^{1/2} \tag{2.94}$$

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、 $kN^{acci} \gg N^t$ の条件のもとで考えると、 S は、

$$S = \left(\frac{(\dot{N}_{ij})^2 T}{(1+k) \dot{N}_i \dot{N}_j \Delta t N} \right)^{1/2} \tag{2.95}$$

となる。

ところで、一般に光子計数値 N_i 、 N_j は真の計数値にバックグラウンド計数値が合わさったものとして測定される。次節で詳しく述べるが、本研究の実験条件下ではこのバックグラウンド計数値は真の計数値に比べて無視できるほど小さい。従って (2.90)、(2.92)、(2.95) 式より

$$S = f_i \left(\frac{\dot{N}_i T}{(1+k) \dot{N}_j \Delta t N} \right)^{1/2} \tag{2.96}$$

と表すことができる。

2.4.2 最適化

こうして (2.92) 式と (2.96) 式が成り立つことがわかった。ここで (2.16) 式から、 $\dot{N}_i$ と $\dot{N}_j$ は標的分子の数密度、すなわちガスセル内圧力 P と観測領域における入射光量 I' の積 ($P \times I'$) に比例することがわかる。従って、 (T/A) は、 $(P \times I')$ に逆比例する。また、 (T/A) は f_i に比例し、真の同時計数ピークの半値幅 τ に逆比例する。真の同時計数値の統計 S は P 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。

(T/A) 、 S ともにできるだけ大きくなるように実験条件を最適化する必要がある。ただし f_i 、 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る。考慮すべきは P と I' の選び方である。しかし P と I' の選び方は、それほど簡単ではない。 $(P \times I')$ を大きくとると (T/A) が小さくなりすぎる。逆に $(P \times I')$ 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。真の同時計数値の統計 S は $\sqrt{T}$ に比例する、つまり蓄積時間を長くすれば統計は良くなる。ただし統計を二倍よくするためには蓄積時間は四倍にしなければならない。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 $(P \times I')$ に比例するので P と 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 や I' を増やすと、真の同時計数ピークが偶然の同時計数によるバックグラウンドの中に埋もれてしまう。

また標的ガス圧 P は、イオン化により生じた 2 次電子との衝突による励起や、標的分子との衝突脱励起過程などの 2 次的な反応が無視できる範囲でなければならない。つまり光子計数率 $\dot{N}_i$ 、 $\dot{N}_j$ 、真の同時計数率 $\dot{N}_{ij}$ が、それぞれ (2.16) 式、(2.43) 式のように、 P と比例するような標的ガス圧の範囲で無ければならない。さらに標的ガス圧を上げると、検出器付近の真空度が悪くなる事も考慮せねばならない。そこで H_2 では、けい光光子計数率 $\dot{N}_i$ 、同時計数率 $\dot{N}_{ij}$ と P の関係を調べた。その結果を図 2.22、図 2.23 に示す。この結果をふまえて、 H_2 については、 $P \approx 1.5$ mTorr (0.20 Pa) で実験を行うこととした。 N_2 については同時計数率が小さいため、けい光光子計数率 $\dot{N}_i$ と P の関係のみ調べた。その結果を図 2.24 に示す。この結果をふまえて、 N_2 については、 $P \approx 1.0$ mTorr (0.13 Pa) で実験を行うこととした。

2.4.3 クロストーク同時計数問題

一般に、測定される光子計数値 N_i 、 N_j は真の計数値のほかにサーマルノイズなどに起因するバックグラウンド計数を含んだものである。しかし本研究の実験条件では $\dot{N}_i$ が数百

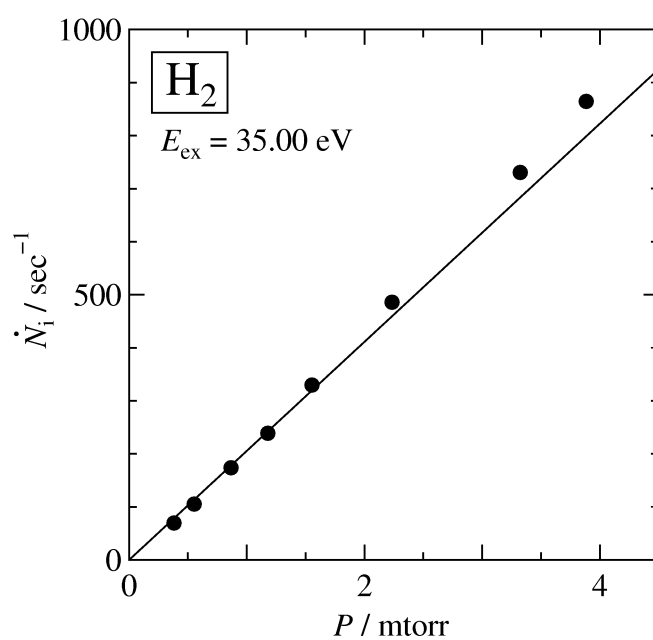


図 2.22: けい光光子計数率 $\dot{N}_i$ と標的ガス圧 P の関係。入射光子エネルギーは 35.00 eV である。直線は $P = 1.55 \text{ mTorr}$ までの実験値を一次関数で最小二乗フィットした結果。

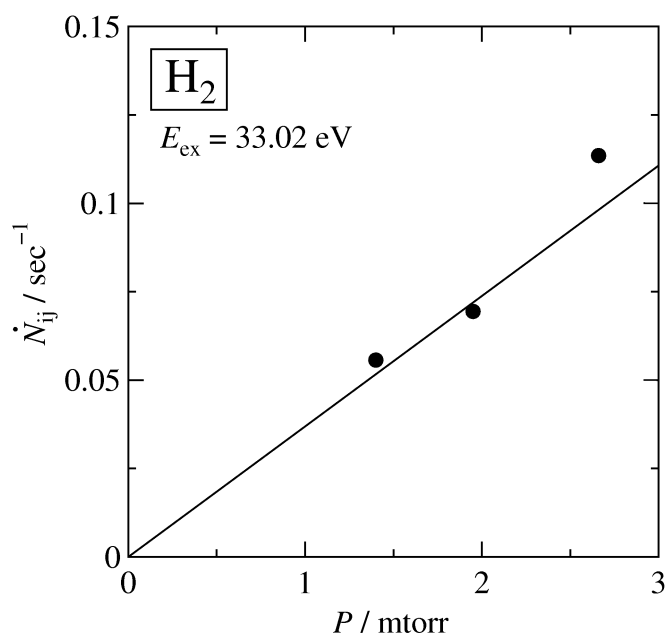


図 2.23: 真の同時計数率 $\dot{N}_{ij}$ と標的ガス圧 P の関係。入射光子エネルギーは 33.02 eV である。直線は $P = 1.95 \text{ mTorr}$ までの実験値を一次関数で最小二乗フィットした結果。

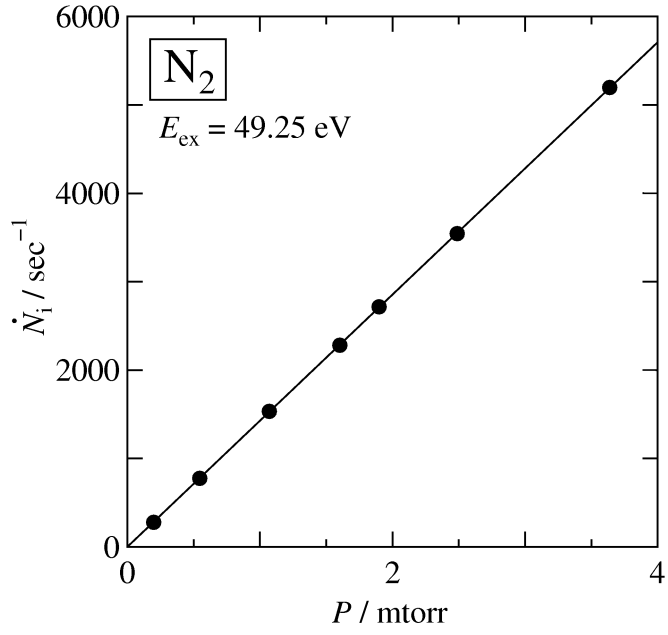


図 2.24: けい光光子計数率 $\dot{N}_i$ と標的ガス圧 P の関係。入射光子エネルギーは 49.25 eV である。直線は全ての実験値を一次関数で最小二乗フィットした結果。

count/s に対しバックグラウンド計数率は 1 count/s 以下と小さく無視できる程度である。ここでバックグラウンド計数率は、標的ガスを導入しないで測定した計数率から求めた。

一方、2 光子同時計数値 N_{ij} は真の計数値の他にクロストークに起因する同時計数値を含んでいる。ここでクロストークとは一方の MCP が光子を検出し信号を出力し、信号が MPC-AMP 間のケーブルを伝わる時、もう一方の MCP のケーブルへ信号を誘起してしまう現象である。これにより、あたかも 2 つの MCP が同時に信号を出力したように計数され、クロストークに起因する同時計数は真の同時計数として計数されてしまう。本研究の実験装置では、信号の伝送線に全て同軸ケーブルを用い、2 つのケーブルの距離をできるだけ離し、接続部は SUS304 のケースで徹底的にシールドし、クロストークを抑えているが、完全には取り除けていない。2 光子同時計数率 $\dot{N}_{ij}$ が小さい場合、本研究で言えば N_2 を対象とした実験の場合、クロストークに起因する同時計数が無視できなくなる (具体的には第 4.3.1 項に示す)。そこでクロストーク同時計数値を以下のような手順で差し引いた。クロストーク同時計数値を記号 $\dot{N}_{ij}^{CT}$ で表そう。検出器 i で発生した信号により、検出器 j に信号が誘起される確率を a 、その逆の確率を b とする。ここで信号とは、図 2.14 の CFD からの出力を出せるだけのパルス高を持っているものを指す。すると次式を得る。

$$\dot{N}_{ij}^{CT}(E_{ex}) = a \times \dot{N}_i(E_{ex}) + b \times \dot{N}_j(E_{ex}) \quad (2.97)$$

a と b は入射光子エネルギー E_{ex} には依存しない。検出器 i と j の配線の様子を見る限り

$a = b$ と思われる。測定される真の同時計数率 (含む $\dot{N}_{ij}^{\text{CT}}$) を $\dot{N}_{ij}^{\text{meas}}$ としよう。もちろん $\dot{N}_{ij}^{\text{meas}} = \dot{N}_{ij} + \dot{N}_{ij}^{\text{CT}}$ である。エネルギー保存則から、2 光子放出過程は起こりえないが、1 光子放出過程が起こっている入射光子エネルギー E^{CT} が存在する。そこでは真の同時計数はすべて、クロストーク同時計数である。すなわち

$$\dot{N}_{ij}^{\text{meas}}(E^{\text{CT}}) = a \times \{\dot{N}_i(E^{\text{CT}}) + \dot{N}_j(E^{\text{CT}})\} \quad (2.98)$$

となる。入射光子エネルギー E^{CT} において $\dot{N}_{ij}^{\text{meas}}$ 、 $\dot{N}_i$ 、 $\dot{N}_j$ を測定し、確率 a を求める。一般には、

$$\dot{N}_{ij}^{\text{meas}}(E) = \dot{N}_{ij}(E) + a \times \{\dot{N}_i(E) + \dot{N}_j(E)\} \quad (2.99)$$

であるので、ひとたび a が求まれば (2.99) 式にしたがってクロストーク同時計数値を差し引くことができる。 N_2 を対象とした実験では、入射光子エネルギーにもよるが、クロストーク同時計数値は、無視できないほどであった (第 4.3.1 項参照)。それに対し H_2 を対象とした実験では無視できる程度であった (第 3.3.1 項参照)。

2.4.4 入射光の波長校正

入射光の波長校正は、Ar と Xe の光吸収スペクトルを測定し、観測される見かけのピーク位置を用いて行った。吸収スペクトルの測定にはガスセル後方の PMT を用い、PMT の出力電流値を入射光子エネルギーの関数として測定した。ここで吸収前の入射光量は測定していないが、その入射光波長依存性はなだらかなため、PMT の出力電流値に現れるピーク位置はすべて吸収スペクトルのピーク位置としてよい。ガスセル内の Ar または Xe の圧力は 10-20 mTorr であった。Ar と Xe を標的とし、PMT の出力電流値を入射光子エネルギーの関数として測定した結果を図 2.25 に示す。対応する波長の文献値を、観測される見かけのピーク位置に対してプロットし、それを 3 次関数でフィットし、見かけの波長と真の波長を対応付けた (図 2.26)。校正に用いた遷移とその波長の文献値を表 2.1 にまとめた。こうして校正した入射光の波長の精度を知るために、波長 27.564 nm にある Ne の吸収線 ($2s^22p^6, {}^1S_0 \rightarrow 2p^4({}^3P)3s3p, {}^1P_1$) と 27.221 nm にある Ne の吸収線 ($2s^22p^6, {}^1S_0 \rightarrow 2s2p^6({}^2S_{1/2})3p, {}^1P_1$) [Cod67] を測定した。その結果、校正後の波長と上記の文献値との差は約 0.04 nm であった。この一連の波長校正は各ビームタイムごとに行った。

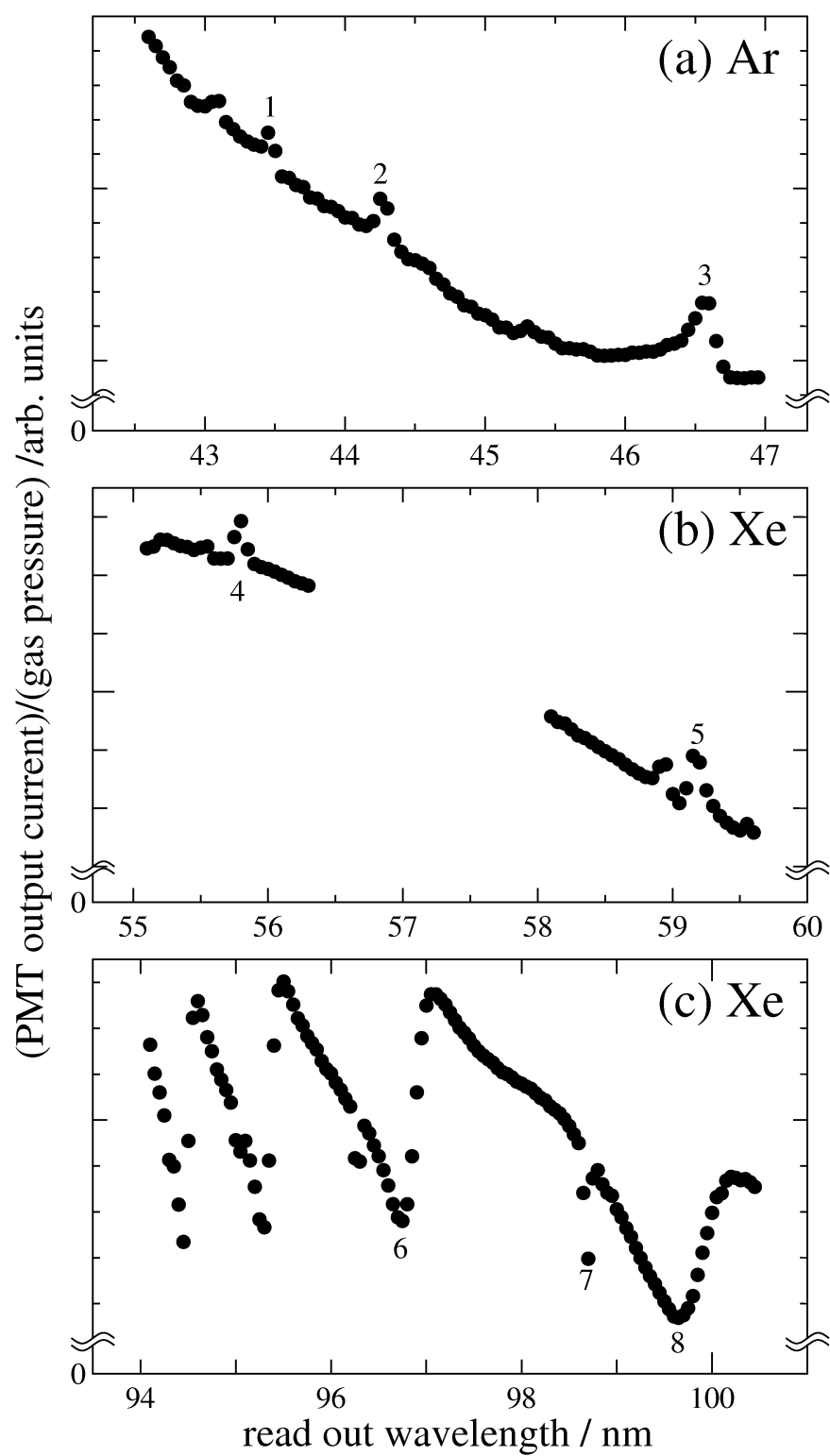


図 2.25: 入射光の波長校正に用いた Ar と Xe の光吸収スペクトル。横軸は見かけの波長、縦軸は PMT の陽極電流値をガス圧で規格化した値である。波長校正に用いたピークをラベルした。その番号は表 2.1 の番号に対応している。

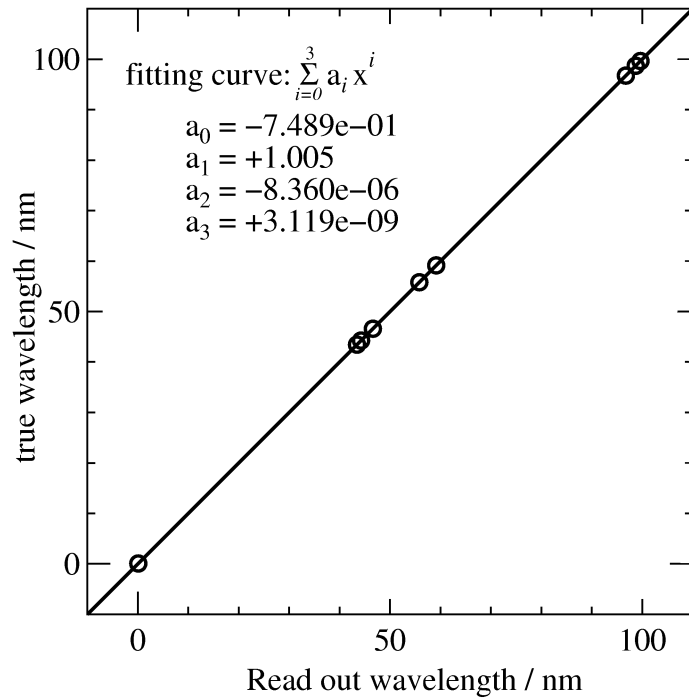


図 2.26: 入射光の波長校正。○は図 2.25 の吸収ピークに対応している。見かけの入射光波長と真の入射光波長の関係に対し多項式フィットを行い、波長校正のための関数を決めた。

表 2.1: 入射光の波長校正に用いた Ar と Xe の遷移とその波長。番号は図 2.25 の番号に対応している。

遷移	波長 / nm	番号
Ar($3s^2 3p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 3s 3p^6 \ (^2S_{1/2}) \ 6p$)	43.487 ^a	1
Ar($3s^2 3p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 3s 3p^6 \ (^2S_{1/2}) \ 5p$)	44.283 ^a	2
Ar($3s^2 3p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 3s 3p^6 \ (^2S_{1/2}) \ 4p$)	46.583 ^a	3
Xe($5s^2 5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5s 5p^6 \ (^2S_{1/2}) \ 7p$)	55.783 ^b	4
Xe($5s^2 5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5s 5p^6 \ (^2S_{1/2}) \ 6p$)	59.177 ^b	5
Xe($5s^2 5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5s^2 5p^5 \ (^2P_{1/2}^o) \ 7d$)	96.694 ^c	6
Xe($5s^2 5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5s^2 5p^5 \ (^2P_{1/2}^o) \ 8s$)	98.594 ^c	7
Xe($5s^2 5p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 5s^2 5p^5 \ (^2P_{1/2}^o) \ 6d$)	99.583 ^c	8

^a From [Mad69], ^b From [Cod72], ^c From [Moo58]

第3章 H_2 の2電子励起状態

本章では第1章で述べた目的のうち、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法の有効性を実証するために、さらに H_2 の2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。

3.1 H_2 の2電子励起状態に関するこれまでの研究

H_2 は単純な系であるため、その2電子励起状態についての理論的研究は他の分子に比べれば進んでいる。2電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は、Tennyson [Ten96]、Martín らのグループ [Sán97a, Sán99b, Fer01] などにより理論計算されている。同じ状態に対するそれぞれの計算結果は大まかには一致しており、本研究ではエネルギーのより高い状態まで計算している Marín らの結果を主に参考にすることとする。それを図 3.1 に示した。

第 1.2.3 節で述べたように、光吸収により引き起こされる全過程を観測する、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る限り、 H_2 の2電子励起状態の研究は、ほとんど不可能である。それを示すために、図 3.2 に2電子励起状態領域における H_2 の光学的振動子強度分布を掲載する。図 3.1 のポテンシャルエネルギー曲線から、約 26eV 以上の入射光子エネルギー領域に、 H_2 の基底電子状態からの遷移が光学的許容な2電子励起状態が存在するはずである。しかし光学的振動子強度分布は、直接イオン化に支配され、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、図 1.1 のうち、2電子励起状態を経由して起こる過程の1つを観測することで、2電子励起状態の研究が行われてきた。以下においてそれらを概観する。なお、各々の2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2励起状態)、... をイオンコアにもつ2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を持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2電子励起状態は、 $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ 状態となる。ここで同じ対称性を持つ電子状態のポテンシャルエネルギー曲線は、交差しないことに注意してほしい。

(1) 中性解離過程

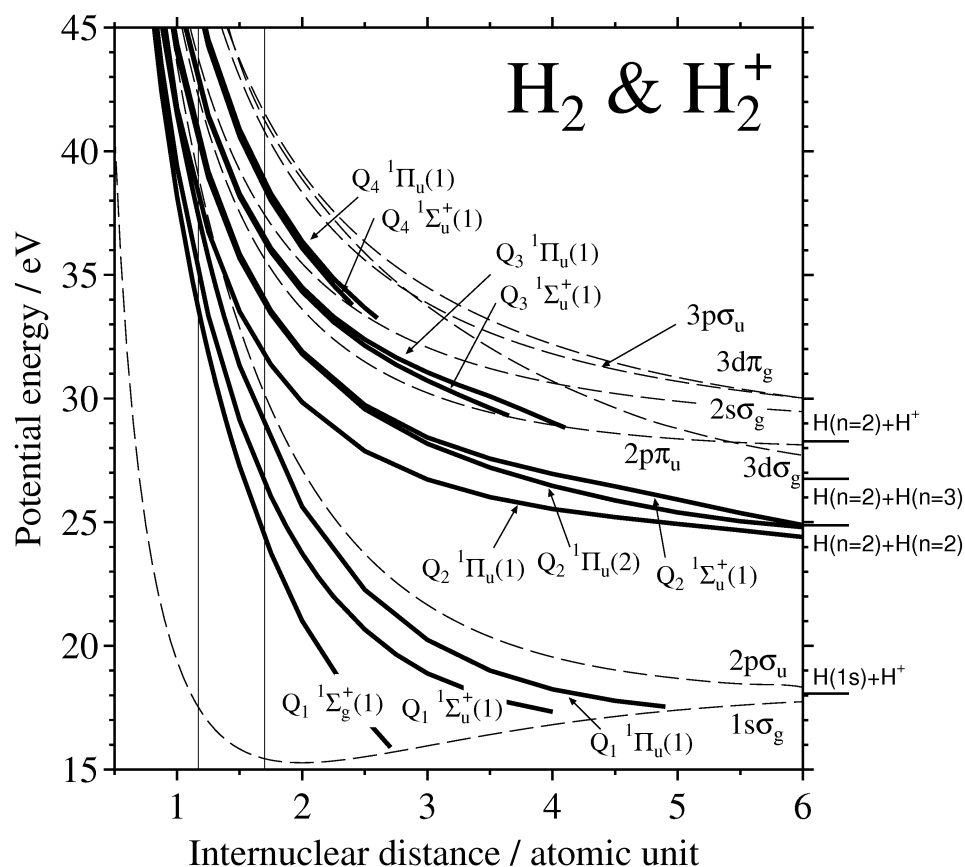


図 3.1: H_2 と H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線 [Oda04b]。 $H_2(X \ ^1\Sigma_g^+)$ の基底振動回転準位をエネルギーの原点としている。 H_2^+ の $2p\sigma_u$ 、 $2p\pi_u$ 、 $2s\sigma_g$ をイオンコアとする 2 電子励起状態を、それぞれ Q_1 、 Q_2 、 Q_3 状態と呼ぶ。縦線で挟まれた領域が Franck-Condon 領域である。右部には解離極限が示されている。点線は H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線 [Sha71]。 H_2 の 2 電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の出典は、 Q_1 シリーズ: [Sán97a]、 Q_2 シリーズ: [Sán99b]、 Q_3 シリーズと Q_4 シリーズ: [Fer01]。 H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線と解離極限の出典は [Sha71] である。

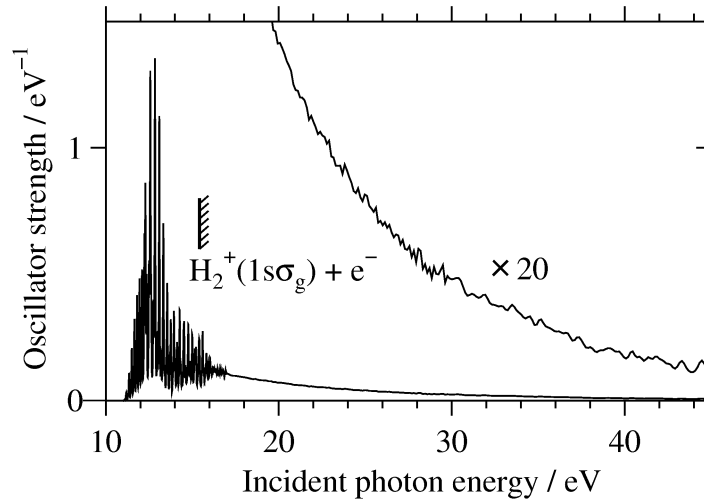


図 3.2: H_2 の光学的振動子強度分布 [Oln97]。

H_2 の中性解離過程に着目した研究は、光励起あるいは電子衝突励起により行われている。この過程は、 $\text{H}(2s)$ 、高 Rydberg 水素原子 $\text{H}(\text{HR})$ 、および H^* の放出する Lyman シリーズ、Balmer シリーズけい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 [Kou97] に詳しく述べられている。

光励起による研究では (γ, γ) 法により、Lyman- α [Ara86, Gla86, Gla88, Gla04]、Balmer- α 、 β [Gla88, Gla95] けい光放出の断面積曲線の測定が行われている (図 3.5(a) 参照)。Arai *et al.* [Ara86] は、Lyman- α けい光放出の断面積曲線に見られる 3 つのしきい値を、 $\text{Q}_1^1\Sigma_u^+(1)$ 状態、 $\text{Q}_1^1\Pi_u(1)$ 状態 and/or $\text{Q}_1^1\Sigma_u^+(2)$ 状態、 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態と同定した。一方、同じく Lyman- α けい光放出の断面積曲線を測定した Glass-Maujean [Gla86, Gla88] は、実験結果としては Arai *et al.* 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、 $\text{Q}_1^1\Pi_u(1)$ 状態、 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態、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 けい光放出の断面積曲線と Balmer- β けい光放出の断面積曲線に対して行い、Balmer- α けい光放出の断面積曲線に寄与する状態は $\text{Q}_1^1\Pi_u(2)$ 状態と $\text{Q}_2^1\Pi_u(2)$ 状態、また Balmer- β けい光放出の断面積曲線に寄与する状態は $\text{Q}_1^1\Pi_u(3)$ 状態と $\text{Q}_2^1\Pi_u(4)$ 状態と同定した。この結果から彼女は、2 電子励起状態 $\text{Q}_1^1\Pi_u$ 状態の中性解離過程では透熱的解離が起きていることを見出した。しかし、上記の結果が唯一の Fitting 解であるかという点と各 2 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]。 H_2 の 2 電子励起状態がどの解離極限に相関するかは、現在でも完全に分かっているわけではない。Glass-Maujean [Gla04] は Lyman- α けい光を時間分解測定して

いる。H(2s) と H(2P) の collisional mixing は標的圧力に依存性することから、標的圧力を変化させて Lyman- α けい光を時間分解測定し、H(2s) と H(2P) 生成断面積を入射光子エネルギーの関数として測定している。H(2s) と H(2P) 生成断面積比から、 $Q_1^1\Sigma_u^+(2)$ は H(2s) + H(1s) へ、 Q_3 状態は H(2s) + H(nl) へ解離するとしている。またけい光放出の断面積曲線の理論的な研究も行われている [Bor00,Bor01,Gla05]。Borges and Bielschowsky [Bor00,Bor01] と Glass-Maujean and Schmoranzler [Gla05] はこれらのけい光励起スペクトルの fitting を行い、前駆 2 電子励起状態の同定とその状態の解離 yield を求めている。Glass-Maujean and Schmoranzler [Gla05] はその結果から、2 電子励起状態の解離過程において非断熱遷移が起きていることを示している。

電子エネルギー損失分光法と解離断片からのけい光測定を組み合わせ、電子-光子同時計数法によりけい光光子で標識した電子エネルギー損失スペクトルを測定することを可能としたのが、本研究室の Odagiri *et al.* によるコインシデンス電子エネルギー損失分光法 [Oda95] である。本研究室の Odagiri *et al.* はこの方法により、損失エネルギー 26、34 eV 付近に H₂ の 2 電子励起状態に起因する 2 つのピークを観測した [Oda96]。26 eV ピークの前駆 2 電子励起状態は、光励起による Arai *et al.* [Ara86] との比較から、光学的禁制 2 電子励起状態であることを見出した。また、その状態のポテンシャルエネルギー曲線を実験結果から導き出し、それが束縛形であることを示した。また 34 eV ピークには、 $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 状態、 $Q_1^1\Pi_u(1)$ 状態、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態の 3 つの 2 電子励起状態が寄与していることを見出した。さらに光学的禁制 2 電子励起状態に起因する 26 eV ピークの断面積が、光学的許容 2 電子励起状態 34 eV ピークの断面積の約半分にも達することを見出した。

このように、これらの解離断片からのけい光を観測する方法は、イオン化の寄与を取り除いて、2 電子励起分子を観測できる非常に有効な方法である。しかし、けい光放出を伴う解離性イオン化のしきい値以上のエネルギー領域では解離性イオン化を経由したけい光放出の寄与に妨害され、2 電子励起状態に由来する構造が分りにくくなってしまうという問題がある (図 3.5(a) 参照)。

パルス電子線と time-of-flight 法を用いて、H(2s) の運動エネルギー分布が、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]。H₂ の子 2 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。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 1 電子励起状態、2 電子励起状態によると同定されている。

(2) 解離性イオン過程

解離性イオン化過程に着目した研究は、光励起あるいは電子衝突励起により行われている。これは、解離性イオン化により生成する解離断片 (ここでは H^+) の運動エネルギーを測定することで、その解離断片が解離性直接イオン化か解離性自動イオン化のどちらを経由して生成したか (図 1.1 参照) を知ることができ、自動イオン化が起こると言うことは、2 電子励起状態の存在を示すことになるためである。Strathdee and Browning [Str79] により解離性イオン化により生成する H^+ の運動エネルギー分布が測定され、初めて H_2 の 2 電子励起状態の存在が指摘された。その後、シンクロトロン放射光を用いて様々な入射光子エネルギーにおいて H^+ の運動エネルギー分布が測定された [Ito88,Lat92,Lat93,Ged94,Lat95,Lat96,Dun96,Ito96,Laf03,Aot04]。また直線偏光したシンクロトロン放射光を用いると、 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、自動イオン化する 2 電子励起状態のうち、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、解離性イオン化により生成する H^+ の運動エネルギー分布を理論計算した研究も行われてきた。Survival 因子によってダイナミックスを記述する半古典論 ([Haz74,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。Martín のグループ [Sán98,Mar99,Fer02] 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] による入射光子エネルギー 26eV における H^+ の運動エネルギー分布を見事に再現した。ただし、他の入射光子エネルギーや D_2 に対する結果に対しては、さほどよい一致が得られていない。彼らはさらに、 H^+ の運動エネルギー分布に Q_3 、 Q_4 状態が寄与する可能性も示している [Fer02]。Aoto *et al.* は、入射光子エネルギー 36-43 eV で H^+ の運動エネルギー分布を測定し、 Q_3 、 Q_4 状態の寄与が現れていると考察している [Aot04]。

電子衝突による H_2 の解離性イオン化過程の研究は光励起に先立って行われてきた [Ble30,Loz30,Kie67,Bru70,Cro73,Köl78,Bur80,Joh80,Lan81a,Pic83,Are93]。Crowe and McConkey [Cro73] 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 の 2 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。しかしながら、彼らの結果も含め

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、 H_2 の 2 電子励起状態からの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。

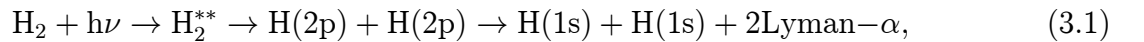
解離性光イオン化過程に対してはこの他、He *et al.* [He95] による、運動エネルギー 0 の H^+ 生成の励起スペクトルを測定した例がある (その縦軸は断面積絶対値)。励起スペクトルには $Q_1^1\Sigma_u^+(1)$ 、 $Q_1^1\Sigma_u^+(2)$ 、 $Q_2^1\Sigma_u^+(1)$ によると同定された構造のほかに、23.0~26.3eV にも広いピークが見られた。彼らはこれを、エネルギー位置から、光学的禁制状態である $Q_1^1\Sigma_g^+(1)$ 状態によるとした。上述の Sánchez and Martín [Sán98] は、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

Harries *et al.* [Har03] は H_2 の電子衝突励起により生成する準安定励起状態にある H_2 を入射電子エネルギーと H_2 の飛行時間の関数として観測することで、イオン化の寄与を含まない断面積測定を行っている。その結果 Q_3 状態の存在する 37 eV 付近に 2 電子励起状態を経由して生成した準安定励起状態を見出している。

3.2 目的

前節で H_2 の 2 電子励起状態についてのこれまでの研究をまとめた。中性解離過程に注目し解離原子からのけい光光子を観測した場合、Lyman- α 光子放出を伴う解離性イオン化のしきい値 (35.6 eV) 以上のエネルギー領域では、2 電子励起状態に起因する構造がイオン化の寄与に埋もれてしまう。そこで本研究では、次の 1 光子吸収 2 光子放出過程に着目し、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法を H_2 に適用した。



$(\gamma, 2\gamma)$ 法により、過程 (3.1) の、 H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として観測すれば、その断面積にはイオン化の寄与は全く含まれず、2 電子励起状態に起因する構造のみを観測できると期待される。さらに、2 つの Lyman- α 光子を同時計数することで解離終状態をより限定することができ、 H_2 の 2 電子励起状態の崩壊ダイナミックスについて、従来の実験法では得られなかった新たな事実が浮き彫りにされると期待される。また、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法との比較のために、従来法である (γ, γ) 法により、 H_2 の光励起に起因する Lyman- α けい光放出の微分断面積を入射光子エネルギーの関数として測定も行った。本章の H_2 を対象とした実験は、本研究で考案した $(\gamma, 2\gamma)$ 法が、

イオン化の寄与を全く含まない断面積の測定を可能にし、多電子励起分子研究に有効な方法であることを確認するという意味も持つ。

3.3 H₂ に対する結果と考察

実験条件は以下のようである。

- ・ 分光器の入りロスリット: 1000 μm 、出口スリット: 1000 μm
- ・ 分光器の回折格子: 1200 lines/mm

従って入射光の波長分解能は 0.28 nm (エネルギー分解能は入射光子エネルギー 35 eV において 280 meV)(波長分解能の求め方は第 2.2.1 項参照)

本研究で用いた真空紫外光検出器のフィルター領域、約 115-150 nm(第 2.2.3.1 目参照) に存在するけい光は波長 121.6 nm の Lyman- α (H(2p) $\rightarrow$ H(1s)) 光のみである。この H(2p) + H(2p) の解離極限は 24.87 eV であり [Sha71]、これ以下の入射光子エネルギーにおいては、H₂ の光励起に起因して、2 つの Lyman- α 光が放出されることは、ありえない。

3.3.1 同時計数タイムスペクトル

H₂ の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子の同時計数タイムスペクトルの一例を図 3.3 に示す。これは入射光子エネルギー 34.26 eV で測定された。

ここで現れた真の同時計数が過程 (3.1) の 2 光子放出過程に起因していることを確かめよう。そのために、H(2p) + H(2p) の解離極限 24.87 eV [Sha71] よりも低く、Lyman- α けい光放出のしきい値 14.68 eV [Sha71] よりも高い入射光子エネルギー $E_{\text{ex}} = 14.85$ eV において同時計数測定を行った。その結果タイムスペクトルに何のピークも現れなかった。従って第 2.4.3 項で述べたクロストークの寄与は無視できる程度であることが分った。

シンクロトロン放射光はくり返しパルスである。第 2.2.1.1 目で述べたように PF におけるシンクロトロン放射光は周期 2 ns のバンチ構造と、1 つのバンチが蓄積リングを 1 週するのに要する時間 624 ns を周期とした構造の 2 つの構造をもつ。そのために実はタイムスペクトルの偶然の同時計数は、チャンネル番号に対し一様にならず、周期 2 ns および周期 624 ns の構造をもつのである。このことを考慮して真の同時計数値を求める必要がある。しかし幸いにも、実際に得られたタイムスペクトル(一例として図 3.3)を見ると、偶然の同時計数にこのような 2 ns の周期構造は現れていない。これは、1) 周期 2 ns の入射光のパルス幅が 100 ps 程度であること、2) H(2p) の寿命が 1.6 ns [Rad85] であること、3) 装置全体の時間分解能が約 12 ns であること(第 3.3.2 項で詳しく求める)、に起因していると考えられる。主因は 3)

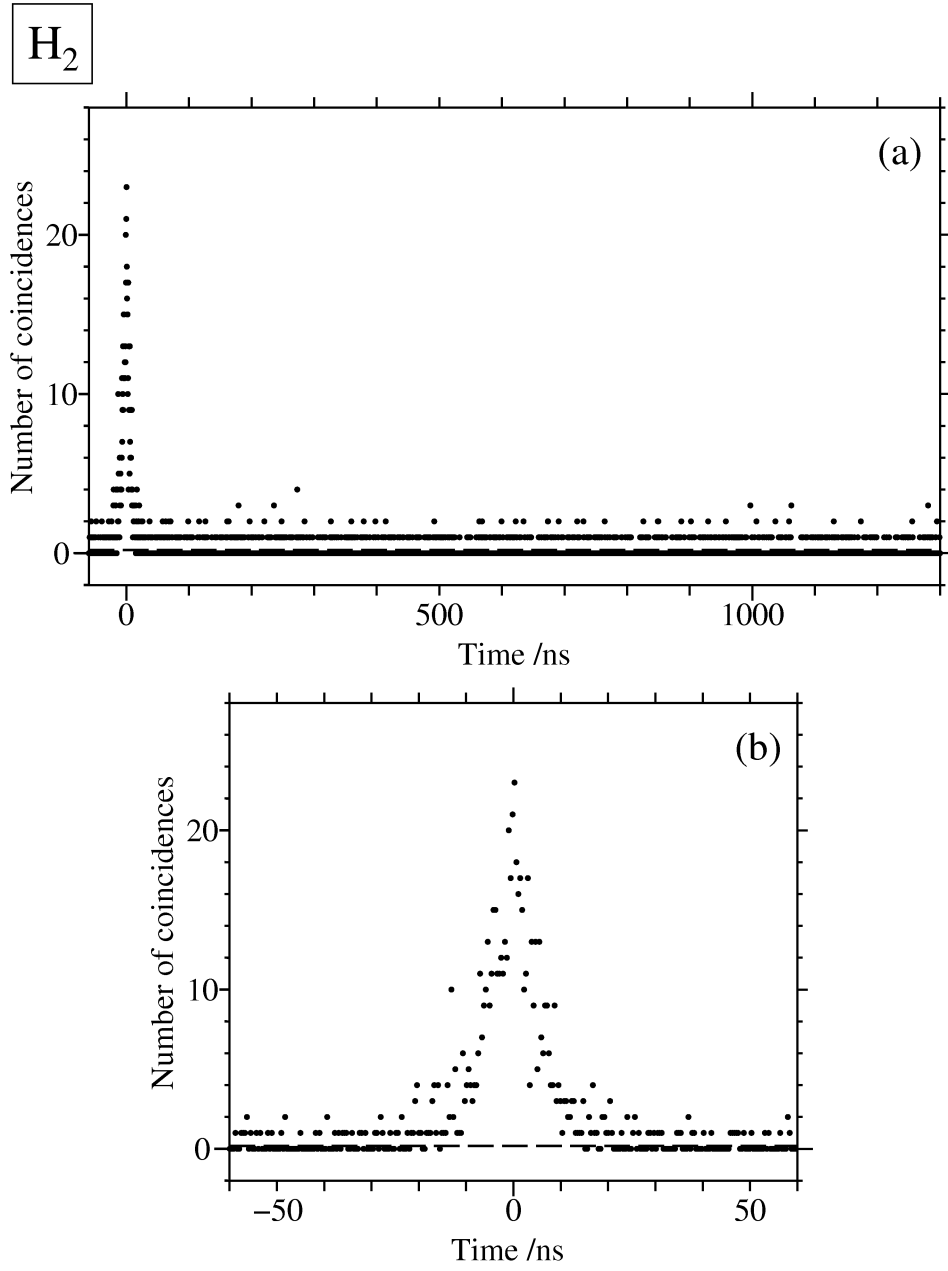


図 3.3: H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子の同時計数タイムスペクトルの一例 (入射光子エネルギー 34.26 eV)。横軸の原点はピークの位置とした。水平な破線は 1 チャンネル当りの偶然の同時計数 $N^{acci}/(N/k)$ (図 2.16 参照) である。(b) は (a) のピーク付近を拡大したものである

であろう。また 624 ns の周期構造も実際に得られたタイムスペクトル (一例として図 3.3) の偶然の同時計数部分には、現れていない。この理由はタイムスペクトルの偶然の同時計数部分における統計が十分でないことに求めることができよう。また、図 3.3 以外の入射光子エネルギー ($E_{\text{ex}} = 14.85 \text{ eV}$ も含めて) で得られた全てのタイムスペクトルにも、これら周期 2 ns および周期 624 ns の構造は現れていない。

したがって、(2.29) 式にしたがって真の同時計数値を得ることができるのである。真の同時計数値から過程 (3.1) の 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積を求める手順は、第 2.3.2 項において詳細に述べた。

3.3.2 同時計数タイムスペクトルの解析

本研究で用いた真空紫外光検出器で観測できるけい光は、 $\text{H}(2\text{p}) \rightarrow \text{H}(1\text{s})$ 遷移により放出される Lyman- α である。また $\text{H}(2\text{p})$ の寿命は 1.60 ns である [Rad85]。2 つの $\text{H}(2\text{p})$ の由来を知るために、タイムスペクトルを以下のように解析する。というのは励起分子が直接 2 つの $\text{H}(2\text{p})$ へ解離するのではなく、カスケード遷移や $\text{H}(2\text{s})$ と $\text{H}(2\text{p})$ 間の l ミキシングによって $\text{H}(2\text{p})$ を生成する可能性もあるからである [Ter93b]。そこで、まずは直接 2 つの $\text{H}(2\text{p})$ が生成したとして、第 2.3.4 節で定式化した真の同時計数の確率密度関数 $F(t_c)$ を用いて、タイムスペクトルに対してフィッティングを行う。第 2.3.4 節で述べたように、その際に、装置関数 $G(t)$ をたたみ込みむ必要がある。装置関数 $G(t)$ としては、ガウス関数を用いる。

$$G(t) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-bt^2) \quad (3.2)$$

$$b = \frac{4 \ln 2}{(Fwhm)^2} \quad (3.3)$$

このガウス関数の半値全幅 ' $Fwhm$ ' と確率密度関数 $F(t_c)$ のピーク位置と高さをフィッティングパラメータとして eye-fit する ((2.87) 式参照)。図 3.3 のタイムスペクトルを最もよく再現できた $Fwhm = 12.0 \text{ ns}$ としてフィッティングした結果を図 3.4 に示す。ここで偶然の同時計数値は図 2.16 のように求めている。図 3.4 から、フィッティングの結果は主として $F(t_c)$ ではなく $G(t)$ によって決まっていることが分かる。図 3.4 から明らかなように、実験値とフィッティングの結果はほぼ一致している。ただしテール部分において実験の方が若干膨らんでいる様にも見える。この理由としては、1) 装置関数 $G(t)$ がガウス関数ではない、2) $\text{H}(3\text{d})$ からのカスケード遷移の寄与がある、の二つが考えられる。しかし、実際に $\text{H}(3\text{d})$ からのカスケード遷移の寄与を考慮してフィッティングしても、一致の度合いは改善されなかった。従って、テール部分の若干の不一致の理由は、1) であると考えられる。本実験装置の装置関数は半値全幅 12.0 ns のガウス関数で近似できると結論される。

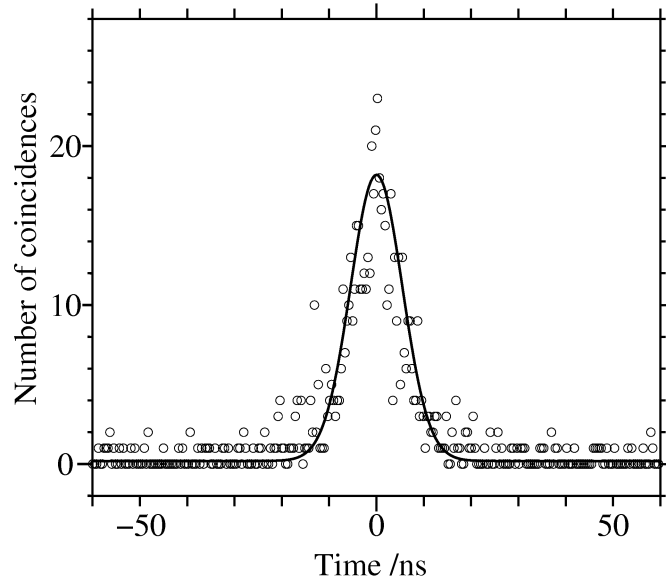


図 3.4: 図 3.3 のタイムスペクトルへのフィッティングの結果。実線がフィッティングの結果である (本文参照)。

3.3.3 H_2 の光励起に起因する Lyman- α けい光放出の微分断面積曲線と 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線

表 3.1、表 3.2 に同時計数測定の結果とそこから得られる 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積を示す。(2.50) 式から、リファレンス測定における S_{ij} 、すなわち S_{ij}^{Ref} の経時変化は、ビームタイムを通しての、 $c_5^{-1} \times \bar{\eta}_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}) \times G_{ij}(\Omega_{i0}, \Omega_{j0})$ の経時変化に起因する。表 3.1 からのその変動の大きさは約 2 割程度である。このドリフトの影響は (2.53) 式の規格化により相殺している。また全ての同時計数測定において、蓄積時間内で $S_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}})$ の変化がほとんど無い、つまり (2.23) 式から蓄積時間内で $\{(1 - c_3) c_{4(en)} c_5 \xi_{0(en)} \gamma_{0(en)}\}^{-1} \bar{\eta}'_i(\Omega_{i0}, E_{\text{ex}}) G_i(\Omega_{i0})$ の変化がほとんど無いことを確かめている。

第 2.4.3 項で述べたクロストークの影響を見積もっておく。 $\text{H}(2p) + \text{H}(2p)$ の解離極限 24.87 eV [Sha71] よりも低く、Lyman- α けい光放出のしきい値 14.68 eV [Sha71] よりも高い入射光子エネルギー $E_{\text{ex}} = 14.85$ eV での測定から、(2.98) 式に従い a を求めると、 $a = 3.24 \times 10^{-6}$ であった。全ての測定において、この a と $\dot{N}_i + \dot{N}_j$ の積に対して $\dot{N}_{ij}$ は十分に大きいので、このクロストークの寄与は無視できる ((2.99) 式、表 3.1 参照)。なお表 3.1 の $\dot{N}_{ij}$ は、(2.99) 式の $\dot{N}_{ij}^{\text{meas}}$ に該当することに注意してほしい。

得られた Lyman- α けい光放出の微分断面積と 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として図 3.5 に示す。また第 3.1 節で述べた他の研究者によ

表 3.1: 各入射光子エネルギー E_{ex}/eV における同時計数の結果。 $E_{\text{ex}} = E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$ はリファレンス測定である。 T は蓄積時間、 i_{Au} は Au メッシュの出力電流値、 $\dot{N}_i$ 、 $\dot{N}_j$ はそれぞれ検出器 i 、 j の光子計数率、 $\dot{N}_{ij}$ は真の同時計数率、 S_{ij} は規格化した真の同時計数率 (第 2.3.2.1 目参照)。 2 本の横線間の測定が、 一回の入射 (1 日) における測定である

E_{ex}/eV	T/hour	i_{Au}/nA	P/mTorr	$\dot{N}_i/\text{sec}^{-1}$	$\dot{N}_j/\text{sec}^{-1}$	$\dot{N}_{ij}/\text{sec}^{-1}$	$S_{ij}/T_{\text{orr}}^{-1}C^{-1}$
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.93	0.987	1.422	251.3	283.9	8.73×10^{-2}	3.00×10^9
39.08	3.45	0.585	1.439	149.2	167.9	1.33×10^{-2}	5.73×10^8
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.17	0.931	1.481	223.6	255.9	7.35×10^{-2}	2.57×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.28	1.039	1.299	240.2	263.8	8.28×10^{-2}	2.96×10^9
41.45	12.70	0.175	1.384	36.0	38.8	1.52×10^{-3}	1.81×10^8
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.29	0.994	1.460	231.3	264.6	7.76×10^{-2}	2.58×10^9
31.85	2.30	1.392	1.479	125.1	142.4	5.31×10^{-2}	1.41×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.25	0.927	1.499	209.3	234.7	7.09×10^{-2}	2.46×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.43	1.212	1.529	264.4	290.4	8.43×10^{-2}	2.20×10^9
30.41	3.52	1.500	1.551	31.3	33.0	8.77×10^{-3}	2.25×10^8
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.40	0.744	1.577	157.7	171.5	5.57×10^{-2}	2.29×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.28	1.039	1.592	226.1	246.0	7.55×10^{-2}	2.20×10^9
36.66	1.78	0.808	1.604	171.8	189.0	3.64×10^{-2}	1.20×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.55	0.884	1.617	199.5	219.4	7.24×10^{-2}	2.45×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.43	1.274	1.501	326.6	357.2	1.01×10^{-1}	2.55×10^9
32.45	1.41	1.700	1.500	255.0	281.8	1.07×10^{-1}	2.23×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.14	1.138	1.503	288.4	310.7	9.70×10^{-2}	2.74×10^9
33.06	1.41	1.338	1.508	266.0	290.4	1.11×10^{-1}	2.83×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.33	0.894	1.517	232.6	249.8	7.99×10^{-2}	2.84×10^9
33.66	1.17	0.850	1.531	210.6	229.8	8.18×10^{-2}	3.13×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.14	1.033	1.543	246.4	266.5	8.15×10^{-2}	2.47×10^9
34.86	1.85	0.917	1.547	229.3	247.0	6.97×10^{-2}	2.30×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.47	1.001	1.554	246.1	267.9	9.12×10^{-2}	2.83×10^9
35.46	2.62	0.830	1.563	195.4	208.3	5.43×10^{-2}	1.90×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.51	0.979	1.571	227.5	247.0	7.41×10^{-2}	2.32×10^9
36.07	2.42	0.715	1.582	166.9	177.5	4.06×10^{-2}	1.58×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.28	0.921	1.593	213.2	231.8	7.99×10^{-2}	2.63×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.43	1.174	1.490	274.5	292.3	8.61×10^{-2}	2.38×10^9
37.85	4.26	0.672	1.490	156.0	164.0	2.45×10^{-2}	9.73×10^8
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.28	0.859	1.497	202.6	217.5	7.35×10^{-2}	2.76×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.31	1.004	1.505	241.6	259.3	8.46×10^{-2}	2.70×10^9
31.13	3.43	1.500	1.515	74.2	79.8	2.54×10^{-2}	6.39×10^8
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.88	0.774	1.525	177.9	188.5	5.74×10^{-2}	2.35×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.74	0.930	1.526	203.5	217.2	5.90×10^{-2}	2.01×10^9
33.96	1.33	0.971	1.534	210.5	227.0	7.82×10^{-2}	2.57×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.62	0.882	1.539	196.0	209.0	6.28×10^{-2}	2.23×10^9
34.56	1.86	0.813	1.541	184.3	197.1	5.65×10^{-2}	2.14×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.59	0.847	1.545	189.7	204.6	6.22×10^{-2}	2.29×10^9

表 3.1: (続き)

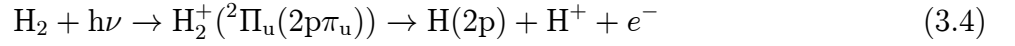
E_{ex}/eV	T/hour	i_{Au}/nA	P/mTorr	$\dot{N}_{\text{i}}/\text{sec}^{-1}$	$\dot{N}_{\text{j}}/\text{sec}^{-1}$	$\dot{N}_{\text{ij}}/\text{sec}^{-1}$	$S_{\text{ij}}/\text{Torr}^{-1}\text{C}^{-1}$
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.37	0.982	1.530	215.3	226.8	6.85×10^{-2}	2.20×10^9
40.01	5.76	0.290	1.531	61.9	64.8	3.88×10^{-3}	2.93×10^8
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.50	0.321	1.536	70.5	75.8	1.93×10^{-2}	1.89×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.55	0.856	1.645	243.9	249.2	7.68×10^{-2}	2.63×10^9
33.36	1.28	0.895	1.732	255.0	263.7	9.45×10^{-2}	3.08×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.47	0.700	1.825	225.0	229.9	7.34×10^{-2}	2.77×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.56	0.827	1.429	189.0	193.8	6.21×10^{-2}	2.54×10^9
34.71	1.77	0.725	1.503	180.3	184.0	5.60×10^{-2}	2.42×10^9
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	1.59	0.759	1.394	173.2	178.4	5.96×10^{-2}	2.72×10^9
43.81	5.29	0.094	1.694	22.6	23.3	5.27×10^{-4}	7.00×10^7

表 3.2: 2つの Lyman- α 光子放出の2重微分断面積(相対値) R_{ij} とその統計誤差 $\Sigma_{R_{\text{ij}}}$ 。ここで $E_{\text{ex}} = 34.26$ eV はリファレンス測定のエネルギーなので、その R_{ij} は(2.53)式から厳密に1となる。

E_{ex}/eV	R_{ij}	$\Sigma_{R_{\text{ij}}}$	E_{ex}/eV	R_{ij}	$\Sigma_{R_{\text{ij}}}$
30.41	0.100	0.010	34.71	0.921	0.061
31.13	0.253	0.017	34.86	0.869	0.052
31.85	0.561	0.035	35.46	0.737	0.042
32.45	0.843	0.047	36.07	0.638	0.042
33.06	1.016	0.057	36.66	0.517	0.040
33.36	1.141	0.069	37.85	0.379	0.025
33.66	1.179	0.079	39.08	0.206	0.018
33.96	1.214	0.079	40.01	0.143	0.018
34.26	1		41.45	0.065	0.009
34.56	0.948	0.061	43.81	0.026	0.009

る結果も図 3.5 に示す。

まず図 3.5(a) の Lyman- α けい光放出の微分断面面積曲線について述べる。本研究の結果はこれまでの結果とよく一致しており、約 26-35 eV にいくつかの 2 電子励起状態に起因する構造が現れている。図 3.5(a) 中の 35.6 eV の縦線は、Lyman- α 光子放出を伴う解離性直接イオン化、



のしきい値を示す [Sha71]。過程 (3.4) の解離性イオン化のしきい値以上では、Lyman- α けい光放出の微分断面面積曲線において、解離性直接イオン化の寄与に妨害され、2 電子励起状態に由来する構造が分りにくくなっている。

次に図 3.5(b) の 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面面積曲線について述べる。本研究の結果と Arai *et al.* [Ara88] の結果は入射光子エネルギー 30-34.5 eV ではよく一致しているが、35, 36 eV では大きく違っている。本研究に比べて Arai *et al.* の測定では真の同時計数と偶然の同時計数の比 T/A が悪い。またクロストーク同時計数の影響を大きく被っていると思われる。特に、約 35 eV 以上では入射光子エネルギーが高くなるにつれ、Lyman- α けい光放出の微分断面面積は小さくなっていくが、2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面面積はより急激に小さくなっていく。したがって (2.99) 式から分かるように、約 35 eV 以上では入射光子エネルギーが高くなるにつれクロストーク同時計数の影響は大きくなる。さらに 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面面積を求める Arai *et al.* の手順には、いくつかの問題があるように思われる。

前述のように過程 (3.4) のしきい値 (35.6 eV) 以上の入射光子エネルギーでは、Lyman- α けい光放出の微分断面面積曲線は解離性直接イオン化の寄与に妨害され、2 電子励起状態に由来する構造が分りにくくなっているのに対し、2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面面積曲線にはイオン化の寄与は現れていない。つまり全入射光子エネルギー領域に渡って、イオン化の寄与をまったく含まず、全て 2 電子励起状態に起因する断面面積曲線が得られた。このように図 3.5(a)、(b) を見ても明らかなように、従来法の (γ, γ) 法に比べて $(\gamma, 2\gamma)$ 法は直接イオン化の寄与に埋もれた多電子励起状態の研究に有効な手段であることが確かめられた。

3.3.4 H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面面積曲線の解析

H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面面積曲線に寄与する H_2 の 2 電子励起状態を明らかにしよう。

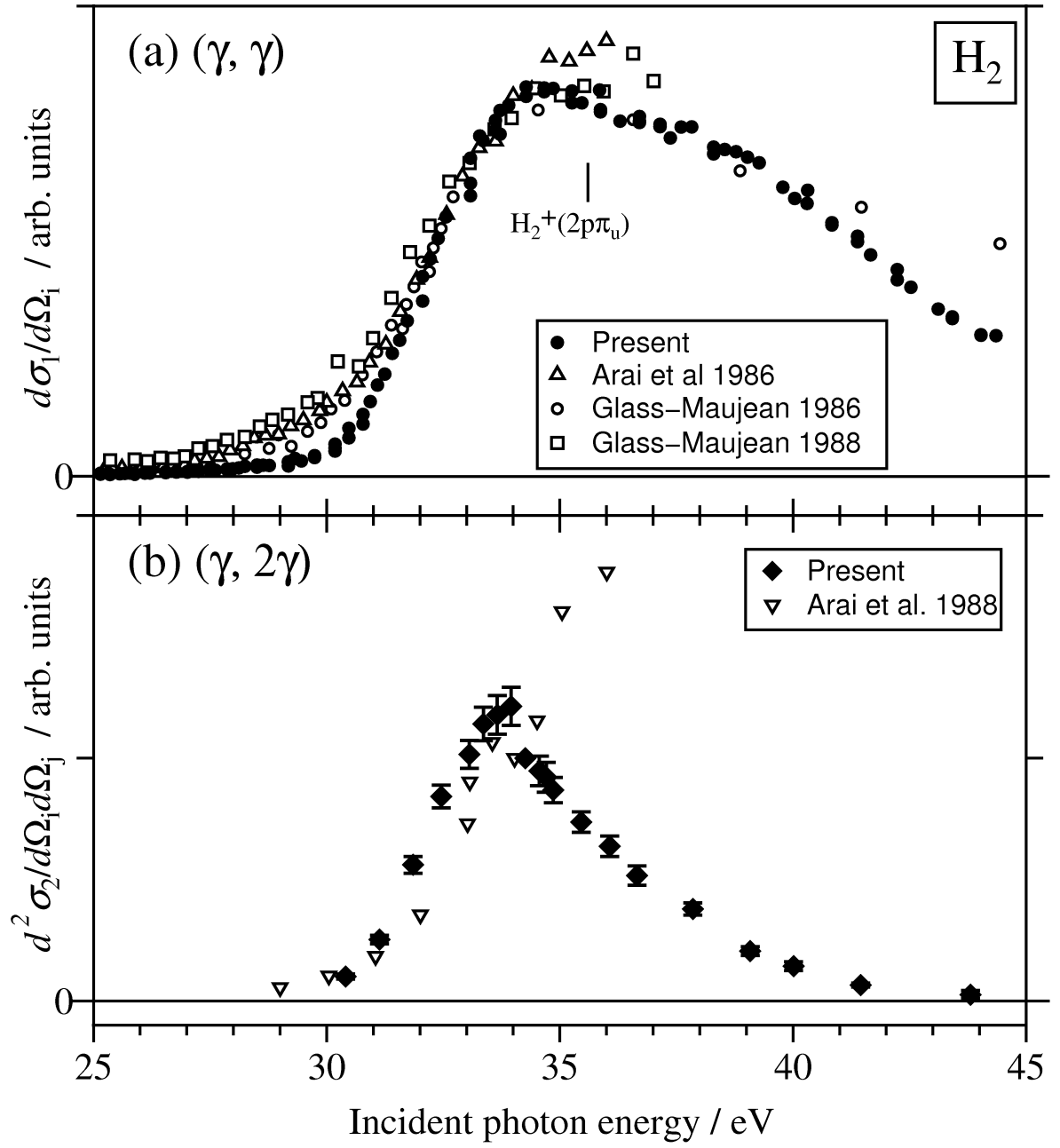


図 3.5: H_2 の光励起に起因する Lyman- α けい光放出の微分断面積曲線 (a) と 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線 (b)。 (a) におけるシンボルは、●: 本研究、 $\triangle$: [Ara86]、 $\circ$: [Gla86]、 $\square$: [Gla88] を意味しており、全て 34 eV 付近で規格化してある。 (b) におけるシンボルは $\blacklozenge$: 本研究、 ∇ : [Ara88] を意味しており、34 eV 付近で規格化してある。

H_2 の 2 電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線 (図 3.1) から、 H_2^+ の $(2p\pi_u)^2\Pi_u$ 状態をイオンコアとする Q_2 状態のいくつかは、解離極限 $H(2p) + H(2p)$ に相関しているように見える。すなわちで 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線に寄与するのは Q_2 状態であろう。次に building-up principle [Her67] により、 $H(2p) + H(2p)$ から生じる状態を調べよう。それらのうちで基底電子状態 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ からの励起が光学的許容な状態は、1 つの $^1\Pi_u$ 状態のみで、他は全て光学的禁制状態である。従ってある 1 つの $Q_2^1\Pi_u$ 状態が 2 つの $H(2p)$ 原子を生成し、2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線に寄与していると結論される。2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線のピーク位置と図 3.1 の Franck-Condon 領域付近のポテンシャルエネルギー曲線を比較すると、 $Q_2^1\Pi_u$ 状態の中で最もエネルギーの低い $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態が、2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線に寄与しそうである。このことを確かめるために、以下のような鏡映近似と 2 電子励起状態ダイナミクスの半古典的取り扱いに基づいて、2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線を計算してみよう。

本研究で測定される 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積は、生成した 2 電子励起状態が、中性解離し、解離 $H(2p)$ 原子が検出器 i の方向の微小立体角要素 $d\Omega_i$ と検出器 j の方向の微小立体角要素 $d\Omega_j$ へ Lyman- α 光子を同時に放出する過程の 2 重微分断面積である。エネルギー E_{ex} の光を吸収して、基底電子状態 '0' から、2 電子励起状態 ' α ' へ励起する断面積を $\sigma_\alpha(E_{ex})$ 、2 電子励起状態 ' α ' が自動イオン化せずに中性解離する分岐比を $P_\alpha(R_\epsilon)$ 、自動イオン化を逃れて中性解離した状態 ' α ' が、 $H(2p)$ 原子を 2 つ生成し、解離原子が検出器 i の方向の微小立体角要素 $d\Omega_i$ と検出器 j の方向の微小立体角要素 $d\Omega_j$ へ 2 つの Lyman- α 光子を放出する確率を $D_\alpha(R_\epsilon)d\Omega_i d\Omega_j$ とする。すると 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積 $\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j}$ は

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j} = \sigma_\alpha(E_{ex})P_\alpha(E_{ex})D_\alpha(E_{ex}) \quad (3.5)$$

と書ける。以下で (3.5) 式のそれぞれの項について考えて行く。

エネルギー E_{ex} の光を吸収して、基底電子状態 '0' から、2 電子励起状態 ' α ' への励起する断面積 $\sigma_\alpha(E_{ex})$ を求めよう。図 3.1 に示すように 2 電子励起状態 ' α ' のポテンシャルエネルギー曲線は反発型である。このような場合には $\sigma_\alpha(E_{ex})$ は次のように書ける [Sch93]。

$$\sigma_\alpha(E_{ex}) = C_\alpha(R_\epsilon)E_{ex} \left| \chi_v^0(R_\epsilon) \right|^2 \left| \frac{dV_\alpha(R_\epsilon)}{dR_\epsilon} \right|^{-1} \quad (3.6)$$

$$E_{ex} = V_\alpha(R_\epsilon) \quad (3.7)$$

ここで $\chi_v^0(R)$ は、核間距離 R の関数としての基底電子状態 '0' における振動波動関数であり、振動量子数 $v = 0$ である。 $V_\alpha(R)$ は、2 電子励起状態 ' α ' のポテンシャルエネルギー曲線であり、 R_ϵ は古典回帰点である。また $\left| \chi_v^0(R_\epsilon) \right|^2 \left| \frac{dV_\alpha(R_\epsilon)}{dR_\epsilon} \right|^{-1}$ は、Franck-Condon 因子と呼ばれる。

なお (3.6) 式を導くにあたって、2 電子励起状態 ‘ α ’ における振動波動関数 $\chi_\epsilon^\alpha(R)$ を

$$\chi_\epsilon^\alpha(R) = \left| \frac{dV_\alpha(R_\epsilon)}{dR_\epsilon} \right|^{-1/2} \delta(R - R_\epsilon) \quad (3.8)$$

と近似した。これを鏡映近似と呼ぶ (図 3.6 参照)。この名称は、 $\sigma_\alpha(E_{\text{ex}})$ が、基底電子状態 ‘0’ の振動波動関数 $\chi_v^0(R)$ をポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(R)$ によって投影したのもであるかのように与えられることに由来している。

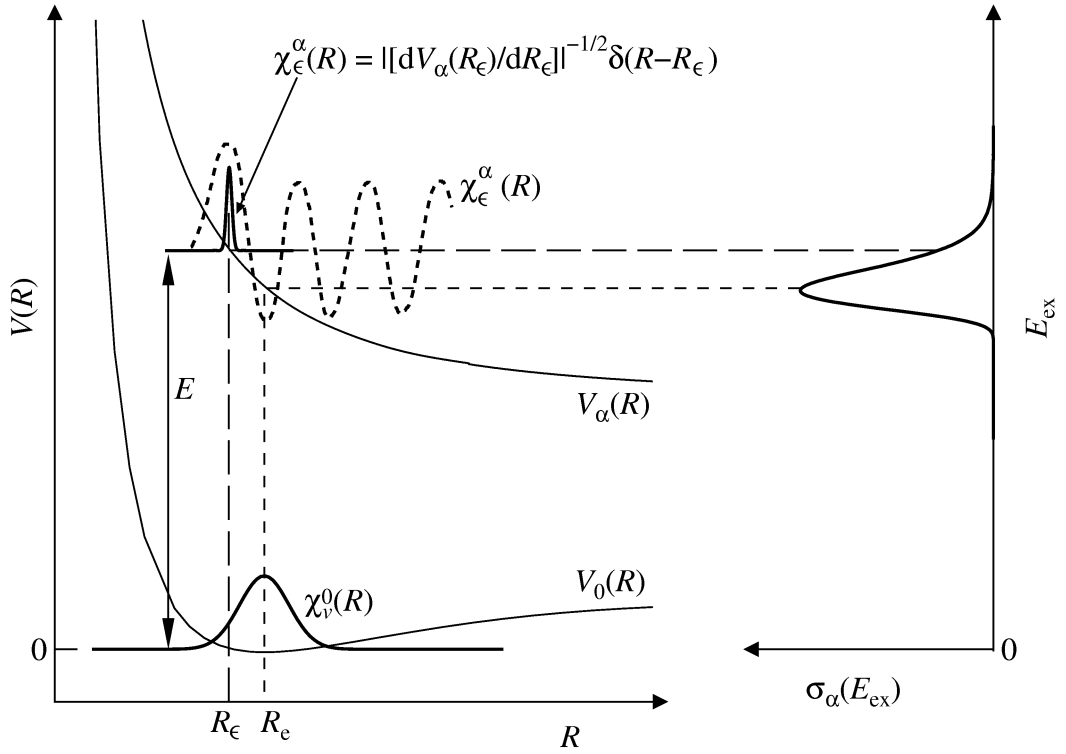


図 3.6: 鏡映近似の模式図。

次に、核の運動を古典的に扱うという崩壊ダイナミクスの半古典論に基づき、2 電子励起状態 ‘ α ’ 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。(3.5) 式においては P_α は、 $P_\alpha(E_{\text{ex}})$ と書かれた。しかし (3.7) 式に示すように E_{ex} を指定すると R_ϵ が定まるので、 R_ϵ の関数として $P_\alpha(R_\epsilon)$ と書ける。 $P_\alpha(R_\epsilon)$ 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]

$$P_\alpha(R_\epsilon) = \exp\left(-\int_{R_\epsilon}^{R_x} \frac{\Gamma_\alpha(R)}{\hbar v'(R)} dR\right) \quad (3.9)$$

$$v'(R) = \left[\frac{1}{2} \left\{ (v(R))^2 + \left((v(R))^4 + \left(\frac{\Gamma_\alpha(R)}{\mu} \right)^2 \right)^{1/2} \right\} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$v(R) = \sqrt{\frac{2}{\mu}(E_{\text{ex}} - V_\alpha(R))} \quad (3.11)$$

ここで $\Gamma_\alpha(R)$ は 2 電子励起状態 ' α ' の自動イオン化の状態幅、 $v(R)$ は核の相対運動の動径速度、 μ は 2 つの核の換算質量、 R_x は stabilization point と呼ばれる核間距離で、2 電子励起状態 ' α ' のポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(R)$ が H_2^+ イオンの基底電子状態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 $R > R_x$ ではもはや自動イオン化は起こらない (図 1.2 およびそれについての第 1.2.2 項参照)。なお (3.11) 式からわかるように、2 電子励起状態 ' α ' における核の相対運動の角運動量は 0 としている。図 3.7 にいくつかの状態の $\Gamma_\alpha(R)$ を核間距離 R の関数として示す [Sán99b]。図 3.8(a) に、2 電子励起状態のひとつである $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態に対して、 P_α を入射光子エネルギー E_{ex} の関数として計算した結果を示す。同時に図 3.8(a) に、 E_{ex} と Franck-Condon 因子 $(|\chi_v^0(R_\epsilon)|^2 |dV_\alpha(R_\epsilon)/dR_\epsilon|^{-1})$ の積、およびこれと Survival probability P_α の積も入射光子エネルギーの関数として示す。ここで $\chi_v^0(R_\epsilon)$ は一次元調和振動子の波動関数で近似し、 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態の自動イオン化の状態幅 Γ_α およびポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(R)$ は Sánchez and Martín [Sán99b] より得た。Franck-Condon 領域内で $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態の自動イオン化幅 $\Gamma_\alpha(R)$ は核間距離に大きく依存している (図 3.7 参照)。しかし、この自動イオン化幅 $\Gamma_\alpha(R)$ を用いて (3.9)-(3.11) 式により求めた Survival probability $P_\alpha(R)$ は、入射光子エネルギー E_{ex} にさほど依存しない (図 3.8 参照)。他の 2 電子励起状態では $\Gamma_\alpha(R)$ の核間距離 R に対する依存性は $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態より滑らかで (図 3.7 参照)、ポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(R)$ の形は全て反発型であり形は変わらないことから (図 3.1 参照)、 $P_\alpha(R)$ の入射光子エネルギー依存性は $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態より小さくなる。したがって、Survival probability P_α は入射光子エネルギー E_{ex} に依存しない定数として扱ってもあまり問題なさそうである。

結果として (3.5) 式の $\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j}$ は次のように書ける。

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j} = C_\alpha(R_\epsilon) D_\alpha(R_\epsilon) E_{\text{ex}} |\chi_v^0(R_\epsilon)|^2 \left| \frac{dV_\alpha(R_\epsilon)}{dR_\epsilon} \right|^{-1} P_\alpha(R_\epsilon) \quad (3.12)$$

$$E_{\text{ex}} = V_\alpha(R_\epsilon) \quad (3.13)$$

ここで $C_\alpha(R_\epsilon)$ と $D_\alpha(R_\epsilon)$ を求めることは困難である。ただし $C_\alpha(R_\epsilon)$ は (3.12 式) 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、つまり入射光子エネルギー

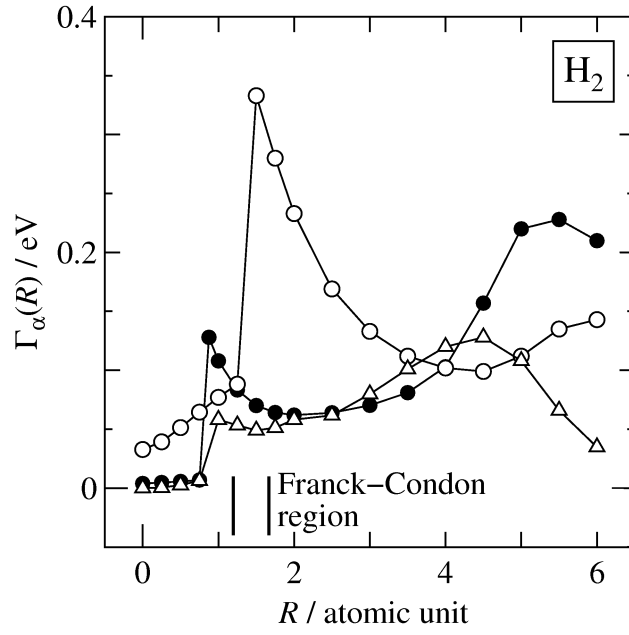


図 3.7: H_2 電子励起状態の自動イオン化幅 $\Gamma_\alpha(R)$ [Sán99b]。 R は核間距離である。●: $\text{Q}_2^1\Sigma_u^+(1)$ 状態、○: $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態、△: $\text{Q}_2^1\Pi_u(2)$ 状態。実線はデータ同士を単につないだものである。Franck-Condon 領域を縦線により示した。

E_{ex} に依存しないことがわかっている。例として Borges and Bielschowsky [Bor00] が計算した $\text{H}_2 \text{ X}^1\Sigma_g \rightarrow \text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ の遷移の双極子遷移行列要素の大きさを R の関数として図 3.9 に示す。 $D_\alpha(R_e)$ の計算例は無いが、少なくとも狭い Franck-Condon 領域内ではあまり R_e に依存しない、つまり入射光子エネルギー E_{ex} に依存しないと考えられる。結局、(3.12) 式の $C_\alpha(R_e)D_\alpha(R_e)P_\alpha(R_e)$ は入射光子エネルギー E_{ex} に依存しない定数として扱ってもあまり問題なさそうである。

本節の初めで、 H_2 の 2 電子励起状態 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態が、2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線に寄与しそうであると推測した。そこで $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態、それにエネルギーが近い $\text{Q}_2^1\Pi_u(2)$ 状態と $\text{Q}_2^1\Sigma_u^+(1)$ 状態に対して、(3.12) 式により 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積を入射光子エネルギー E_{ex} の関数として計算した結果を図 3.10 に示す。 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態に対しては図 3.8 に示したように、 $P_\alpha(R_e)$ 状態を実際に計算した結果も同時に示す。 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態に対する曲線 (実線) は、入射光子エネルギー 34 eV 付近で実験データに合うように規格化した。また他の曲線はそのピークの高さが、実践のそれと一致するように規格化した。またこの 3 つの状態に以外の状態に対しても同様の計算を行ったが、この 3 つの状態に比べ実験データと大きく離れていているため、図示しなかった。図 3.10 から明らかのように、 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態に対する断面積曲線は実験データをよく再現している。本節の初

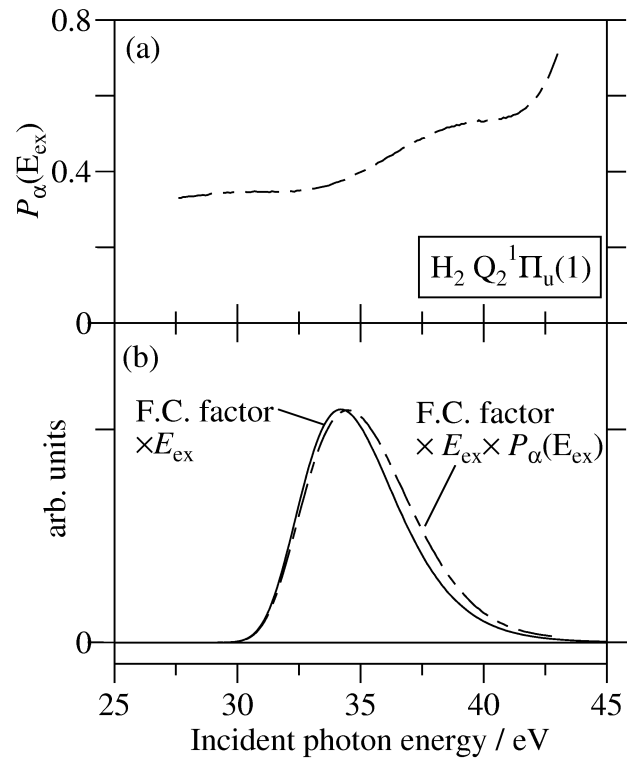


図 3.8: $\text{H}_2 \text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態に対する Survival probability P_α と入射光子エネルギーの関係 (a)。 E_{ex} と Franck-Condon 因子 (F.C.factor) の積、それに Survival probability $P_\alpha(E_{\text{ex}})$ を掛けた量と入射光子エネルギーの関係 (b)。計算には Sánchez and Martín [Sán99b] により計算されたポテンシャルエネルギー曲線と状態幅を用いた。

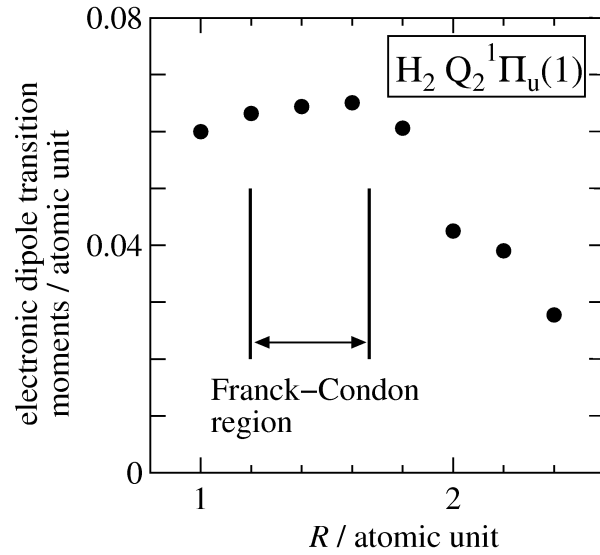


図 3.9: $\text{H}_2 \text{X}^1\Sigma_g \rightarrow \text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ の遷移の双極子遷移行列要素の大きさ [Bor00]。Franck-Condon 領域を縦線により示した。

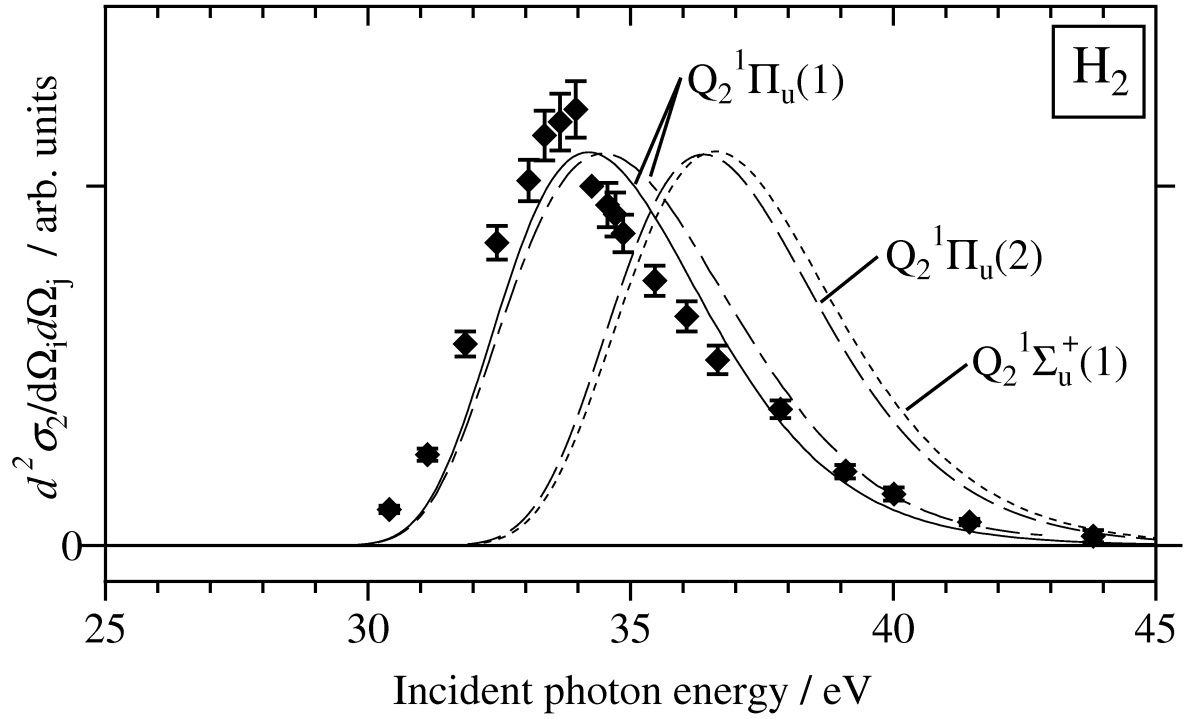


図 3.10: H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積曲線とその計算値 (曲線)。
 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態に対する曲線 (実線) は、入射光子エネルギー 34 eV 付近で実験データに合うように規格化した。また他の曲線はそのピークの高さが、実験のそれと一致するように規格化した。実線: $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態、ただし P_α を一定とする、一点鎖線: $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態、ただし P_α を (3.9)-(3.11) 式により計算した、破線: $\text{Q}_2^1\Pi_u(2)$ 状態、点線: $\text{Q}_2^1\Sigma_u^+(1)$ 。

めで推測したとおり、2つの Lyman- α 光子放出の2重微分断面面積曲線に寄与しているのは、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態であることが確かめられた。

このように、2電子励起 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態のダイナミクスを簡単な半古典論で説明できる事が分った。この点に関して他の研究を見てみよう。 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態の崩壊においては、本研究で明らかにしたような $H(2p) + H(2p)$ への中性解離過程と、 H_2^+ イオンの $(1s\sigma_g)^2\Sigma_g^+$ 状態および $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ 状態へ自動イオン化する過程が互いに競争している。自動イオン化過程については第3.1節で述べたような研究例がある。Ito *et al.* [Ito96] と Latimer *et al.* [Lat96] は光励起による解離性イオン化に伴い生成する H^+ の運動エネルギー分布を測定している。 H^+ の検出方向が放射光の電場ベクトルに対して垂直、入射光子エネルギー 32-37 eV で H^+ の運動エネルギー 6-9 eV に表れるピークを、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態の自動イオン化に起因するものと結論している。Ito *et al.* [Ito96] はさらにエネルギー保存則を考慮すると、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態は、 H_2^+ イオンの $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ 状態への自動イオン化が $(1s\sigma_g)^2\Sigma_g^+$ 状態への自動イオン化より優先的に起こり、またそれは H_2 の基底電子状態からのイオン化直後の小さい核間距離で起こると結論付けている。Sánchez and Martín [Sán99a] は $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態が H_2^+ の $(1s\sigma_g)^2\Sigma_g^+$ 状態または $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ 状態へ自動イオン化する確率を核間距離の関数として半古典論により計算した。そして2つの自動イオン化確率とも、 H_2 の基底電子状態の平衡核間距離 (1.4 atomic unit) において最大となり、核間距離 1.4 atomic unit 付近では $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ 状態への自動イオン化確率は $(1s\sigma_g)^2\Sigma_g^+$ 状態への自動イオン化確率より大きく、 $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ 状態への自動イオン化確率は核間距離が大きくなると急激に小さくなることを見出している。この半古典論に基づく理論計算は、前述の Ito *et al.* [Ito96] の実験から導かれる結論に矛盾しない。これら Ito *et al.* と Sánchez and Martín の結果と、本研究で得られた2電子励起 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態の崩壊ダイナミクスを半古典論による説明できるという結論は矛盾しない。

第4章 N_2 の多電子励起状態

本章では第1章で述べた目的のうち、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法により、新たな N_2 多電子励起状態を探索し、そのダイナミクスを解明するために行った実験結果について述べる。

4.1 エネルギー 20-50 eV の領域における N_2 励起状態と N_2^+ イオン状態に関するこれまでの研究

N_2 の基底電子配置は $X^1\Sigma_g^+(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ である [Lof77].

以下では本研究で着目した、励起エネルギー 20-50 eV の領域にある N_2 励起状態についてのこれまでの研究を概説する。 N_2 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は図 4.1 [Lof77] に示すように、 N_2^+ イオンの基底電子状態 ($X^2\Sigma_g^+$) 付近、まではある程度よく求められている。しかし本研究で着目したエネルギー領域の中でも $(\gamma, 2\gamma)$ 実験を行った 30-50 eV にある多電子励起状態は、ほとんど研究されていない。そこでその付近にあるイオン状態についても概説する。と言うのは、 N_2 の励起状態は N_2^+ イオン状態に 1 つ電子が束縛された状態と見ることができるからである。

4.1.1 N_2 の多電子励起状態に関するこれまでの研究

N_2 2 電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は、Veseth *et al.* によってのみ理論計算されている [Erm96, San97b, Rui03]。その励起エネルギーの上限は 37 eV に過ぎず、核間距離は Franck-Condon 領域付近のみである。ただし 3 つの計算結果はあまり一致せず、さらに比較できる実験結果が無い。そのため、現時点ではその信頼性を評価することは困難である。

実験では、まず光吸収スペクトル測定 [Cod66, Lee73, Gür77, Sha92] がある。その結果には直接イオン化に起因する構造の中に、2 電子励起状態生成に起因すると思われる離散的な共鳴構造が確認されており (図 1.3(a) 参照)、構造の一部は $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^1$ に収束する 2 電子励起 Rydberg 状態 $(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^1(ns\sigma_g)^1, n=4,5$ と同定されている [Cod66]。また、電子エネルギー損失分光法によっても研究されている [Lee75, Wil79, Cha93, Fla00]。Lee *et al.* は電子エネルギー損失スペクトル (EELS) を 25、35keV という高入射エネルギー

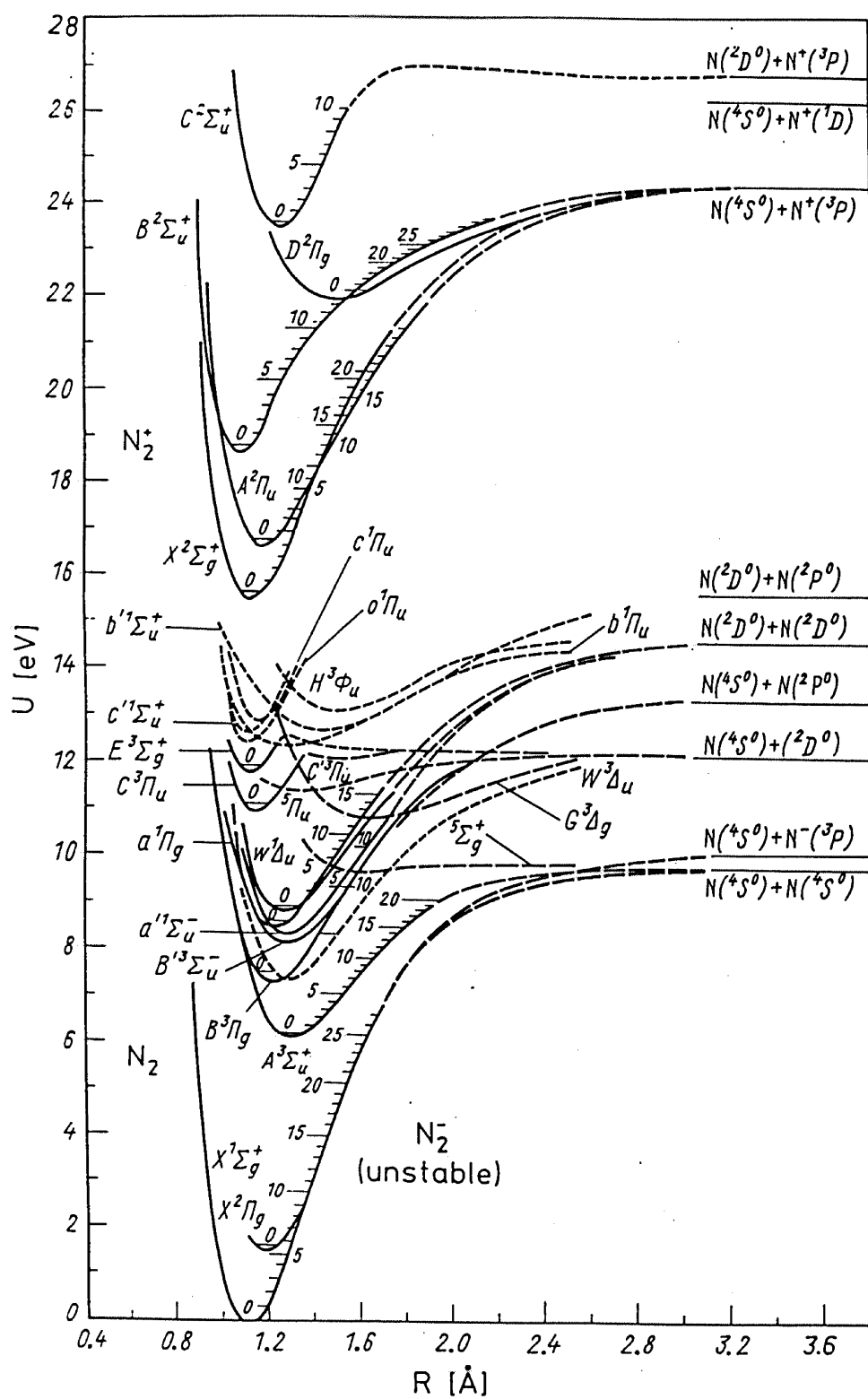


図 4.1: N_2 のポテンシャルエネルギー曲線 [Lof77]。

で散乱角を変えて測定した。損失エネルギー 31.4eV に観測されたピークの一般化振動子強度が、運動量移行の二乗値 $K^2 \rightarrow 0$ の極限で 0 に収束することから (光学的禁制遷移の特徴)、この状態を $(2\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^{11}\Pi_g$ への電氣的四重極遷移に帰属した [Lee75]。Wilden *et al.* は散乱電子エネルギーを固定して測定した電子エネルギー損失スペクトルを損失エネルギー 18~25eV で測定し、Codling *et al.* と同じ Rydberg 状態を観測している [Wil79]。

しかし、図 1.3(a) から明らかなように、励起に伴い起こる全過程を観測するこれら光吸収スペクトルや EELS では、多電子励起状態の生成よりも直接イオン化が圧倒的な寄与をするため、これらの実験手法は、多電子励起状態の研究には有効な手段ではない。また多電子励起状態の崩壊過程についての情報はほとんど得られない。そこで実験的には、図 1.1 のうち、多電子励起状態を経由して起こる過程の 1 つを観測することで、多電子励起状態の研究が行われてきた。

多電子励起状態の中性解離過程に着目し、解離断片からのけい光検出することで多電子励起状態が観測されている。まず (γ, γ) 法による次のような研究がある。本研究室の Ukai *et al.* は、シンクロトロン放射光を用いて N_2 の光励起に起因する N 原子けい光放出断面積を入射光子エネルギー領域 18–38eV の範囲で測定し、初めてこのエネルギー領域に存在する 2 電子励起状態を見出した [Uka92](図 1.3(b) または図 4.8(b) 参照)。スペクトルには、ブロードなピークとそれに重なったいくつかの振動構造が観測され、このエネルギー領域においていくつかの解離性 2 電子励起状態が存在する事が初めて実験的に明らかとなった。振動構造については $N_2^+C^2\Sigma_u^+$ 状態に収束する 2 電子励起 Rydberg 状態および、 $N_2^+D^2\Pi_g$ 状態へ収束する 2 電子励起 Rydberg 状態と同定し、励起エネルギー 23eV 付近に存在するブロードなピークを N_2^+ の C 状態をコアとする non-Rydberg2 電子励起状態 $(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^2$ と同定している。本研究室の Machida *et al.* は同様にシンクロトロン放射光を用いて入射光子エネルギー 19.7–32.2 eV の領域で、 N_2 の光励起に起因する真空紫外領域のけい光を分光し、各けい光ごとにけい光放出断面積を測定した [Mac97, Uka96]。また Erman *et al.* は、可視から近赤外領域のけい光を分光し、各けい光ごとにけい光放出断面積を入射光子エネルギー 21–27 eV の領域で測定した。 $N_2^+C^2\Sigma_u^+$ 状態、 $N_2^+D^2\Pi_g$ 状態に収束する 2 電子励起 Rydberg 状態からの前期解離に起因する構造を観測し、non-Rydberg2 電子励起状態 (そのほとんどが光学的禁制状態) が前期解離の中間状態として重要な役割を果たしていることを指摘した [Erm99]。電子衝突励起の場合でも、多電子励起状態の中性解離過程に着目し、解離断片からのけい光検出することで多電子励起状態を観測した例がある。本研究室の Odagiri *et al.* は N 原子からのけい光で標識した N_2 の電子エネルギー損失スペクトルを測定し、損失エネルギー 20–35 eV の領域に、光学的禁制な N_2 2 電子励起状態が存在することを明らかにした。またこの光学的禁制な 2 電子励起状態は、同じエネルギー領域に存在する光学的許容な 2 電子励起状態に比べ、遙に中性解離しやすいことを見出した [Oda01, Oda03, Oda04a]。しかし、これらの

解離断片からのけい光を観測する研究では、けい光放出を伴う解離性イオン化のしきい値を超えるエネルギー領域では、解離性直接イオン化を経由したけい光放出が支配的となり、多電子励起状態を観測するのは困難である (図 1.3(b) または図 4.8(b) 参照)。

N_2 の光イオン化において、 $N_2^+ B^2\Sigma_u^+(v')$ の生成断面積 $\sigma(v')$ の比、 $\sigma(v' = 1)/\sigma(v' = 0)$ および $\sigma(v' = 2)/\sigma(v' = 1)$ を入射光子エネルギーの関数として測定した研究例がある [Gar78, Wes80, Pol86, Erm96, Rui03, Bol04]。直接イオン化の場合、上記の断面積比は Franck-Condon 因子の比と等しく、したがって入射光子エネルギーに対し一定となる。ところが彼らの断面積比対入射光子エネルギーのプロットを見ると、入射光子エネルギー 20-35 eV の領域にいくつかのピークとディップからなる構造を観測している。この Franck-Condon 的でない挙動を、2 電子励起状態を経由する自動イオン化、または形状共鳴に起因すると結論付けている。しかしこれらの研究では、断面積比対入射光子エネルギーのプロットに現れるピークを 2 電子励起状態に同定している。つまり 2 電子励起状態を経由した自動イオン化では、高い振動励起状態を生成しやすいと考えている。しかし全ての 2 電子励起状態の自動イオン化が常にその様な振る舞いをする訳ではなく、逆に低い振動励起状態へイオン化しやすい状態もあるだろう。従ってこのような実験法は電子励起状態の探索に必ずしも有効な方法とはいえないように思える。

Flammini *et al.* は、 $N_2^+(2\sigma_u)^{-1}$ 生成の断面積を損失エネルギー 23–37eV の領域で入射電子エネルギー約 1keV、散乱角 5deg において測定した [Fla00]。しかしこれは得られた結果と他の光解離実験 [Uka92]、光イオン化実験 [Erm96]、 N_2 の許容 2 電子励起状態に関する理論 [San97b] との定性的な比較から、損失エネルギー 28–36eV 特に 29eV 付近に光学的禁制で $N_2^+(2\sigma_u)^{-1}$ に自動イオン化する 2 電子励起状態が存在することを提案したにとどまっている。

4.1.2 N_2 のイオン状態に関するこれまでの研究

次に第 4.1 節で述べたようにエネルギー 30-50 eV の領域における N_2 のイオン状態に関する研究について述べる。この領域は、最も binding energy の高い価電子である $2\sigma_g$ 電子のイオン化に対応している。

20 数 eV 以上の領域において N_2^+ イオンのポテンシャルエネルギー曲線は、いくつかの研究例がある [Thu75, Lan88, Bal92, Hiy93] (図 4.2 [Bal92])。しかし平衡核間距離において約 30 eV 付近までの状態に限られている。30 eV 以上の領域では、Langhoff *et al.* [Lan81b]、Schirmer and Walter [Sch83]、Ågren *et al.* [Ågr84]、Ehara and Nakatsuji [Eha98] により、ポテンシャルエネルギー曲線ではなくイオン化エネルギーのみが計算されている程度である。さらにこれら 4 つの結果は、あまりよく一致しているとはいいがたい。

実験では、光電子分光法により研究がなされている [Nyh77, Kru80, Gri83, Sve91, Liu93]。

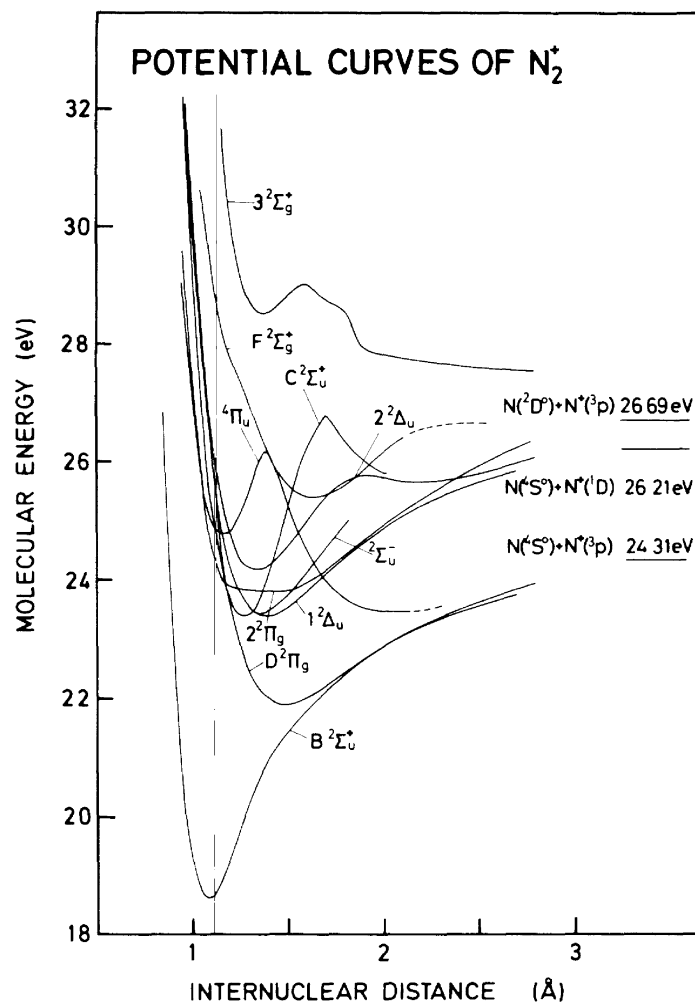


図 4.2: N_2^+ イオンのポテンシャルエネルギー曲線 [Bal92]。

Krummacher *et al.* はシンクロトロン放射光により、binding energy 20–45eV の領域で N_2 の光電子スペクトルを入射光子エネルギーを 44 から 65eV まで変化させて測定した [Kru80]。Baltzer *et al.* は、He II 光源により、binding energy 23–35eV の領域、エネルギー分解能 20 meV で N_2 の光電子スペクトルを測定し、 N_2^+ イオン状態のポテンシャルエネルギー曲線を計算し、スペクトルにあらわれた構造を同定した [Bal92]。Svensson *et al.* は、Al-K α X 線励起により、binding energy 11–70eV の領域にて光電子スペクトルを測定し、スペクトルにあらわれた構造を、Baltzer *et al.* [Bal92]、Eberharde *et al.* [Ebe87] の観測したイオン状態を含めて、Ågren *et al.* の理論計算 [Ågr84] を基に同定した [Sve91](表 4.6 参照)。Liu *et al.* はシンクロトロン放射光を利用して Svensson *et al.* より高いエネルギー分解能で光電子スペクトルを測定し (Svensson *et al.* : $\Delta E \approx 230$ meV、Liu *et al.* : $\Delta E \gtrsim 100$ meV)、スペクトルにあらわれた構造を、Ågren *et al.* の理論計算 [Ågr84] を基に同定した [Liu93](表 4.6 参照)。これらの光電子分光法による研究の結果に基づくと、本研究で注目しているエネルギー領域 30–50 eV は、本節冒頭で述べたように、 $2\sigma_g$ 電子のイオン化に対応していることが分かる。ところが $N_2^+(2\sigma_g)^{-1}$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線すら分っていないのが現状である。

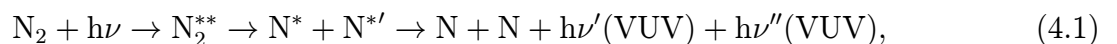
Eberhardt *et al.* [Ebe87] は、シンクロトロン放射光を用いて測定した N_2 の共鳴オージェスペクトルから、オージェ終状態としての N_2^+ イオン状態を見出した。彼らは、 $1\sigma_g$ または $1\sigma_u \rightarrow \pi_g$ 励起 (入射光子エネルギー 401 eV) のあとのオージェ電子のエネルギースペクトルを測定し、そこに現れる構造を、1つの電子が $1\pi_g$ 軌道へ励起し、1つの電子がイオン化した N_2^+ イオン状態と同定している。また注目するイオン化過程の違いから光電子分光では弱くしか観測されていない状態をはっきりと見出している。

Dawber *et al.* は、しきい光電子分光法によって、42–51 eV のエネルギー領域に、上記の光電子分光法では観測することのできなかつたいくつかの N_2^+ イオン状態を観測している [Daw94]。

4.2 目的

第 4.1.1 節で N_2 の多電子励起状態についてのこれまでの研究をまとめた。いくつかの実験方法で N_2 の多電子励起状態について研究されてはいるが、けい光子放出を伴う解離性イオン化のしきい値以上のエネルギー領域では、その寄与が支配的となっていて、多電子励起状態を観測することは困難である。

そこで本研究では次の 1 光子吸収 2 光子放出過程に着目し、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法を N_2 に適用した。



$(\gamma, 2\gamma)$ 法により、過程 (4.1) の、 N_2 の光励起に起因する 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重

微分断面積を入射光子エネルギーの関数として観測すれば、その断面積にはイオン化の寄与は全く含まれず、 N_2 励起状態に起因する構造のみを観測できると期待される。さらに、2つのけい光光子を同時計数していることによって、光励起による N_2 の多電子励起状態の生成から崩壊に至るダイナミックスについて、従来の実験法では得られなかった新たな事実が浮き彫りにされると期待される。

4.3 結果と考察

実験条件は以下のようである。

- ・ 分光器の入り口スリット: 900 または 1000 μm 、出口スリット: 900 μm
- ・ 分光器の回折格子: 2400 l/mm

従って入射光の波長分解能は 0.12 nm (エネルギー分解能は入射光子エネルギー 40 eV において 160 meV)(波長分解能の求め方は第 2.2.1 項参照)

本研究で用いた真空紫外光検出器のフィルター領域、約 115-150 nm(第 2.2.3.1 目参照) に存在するけい光を表 4.1 に示した。これらのけい光は、Ukai [Uka96] および Ehresmann *et al.* [Ehr00] によって測定された、 N_2 の光励起に起因するけい光分散スペクトルに現れているけい光であり(図 4.3、4.4 参照)、すべて解離 N 原子のけい光ある。なお入射光子エネルギーは、それぞれ 20-32 eV [Uka96]、37-69 eV [Ehr00] であり、本研究において着目している領域 20-50 eV と重なっている。Ehresmann *et al.* [Ehr00] は N^+ からの波長 91.6 nm と 108 nm のけい光も観測しているが、本研究においては、その寄与はほとんど無いといえる。その理由は、これらのけい光と表 4.1 のけい光うちの 1 つを生じる最低の解離極限の $N(2s^2 2p^2(^3P)3s, ^4P) + N^+(2s^2 2p^3, ^3D) (\rightarrow N(2s^2 2p^3, ^4S^o) + h\nu'(120 \text{ nm}) + N^+(2s^2 2p^2, ^3P) + h\nu''(108 \text{ nm}))$ 、は 46.1eV [Wie96]、[Hub79] であり、これより低い入射光子エネルギーでは、 N_2 の光励起に起因して、この N^+ のけい光と 1 つの検出可能なけい光が放出されることは、ありえない。さらに、入射光子エネルギー 46.1eV 以上多でも、本研究で用いた真空紫外光検出器のフィルター領域は約 115-150 nm(第 2.2.3.1 目参照) であり、これらのけい光の検出効率は非常に低い。

表 4.1 の励起 N 原子 (上準位) を 2 つ生成する過程、 $N^* + N^{*'}(\text{過程 (4.1)})$ の解離極限を表 4.2 に示す。ここで、例えば $N(2s^2 2p^2(^3P)3s, ^4P) + N(2s^2 2p^2(^3P)3s, ^4P)$ の解離極限は、 $N(2s^2 2p^2(^3P)3s, ^4P)$ のエネルギー 2 つと (表 4.1)、 N_2 の基底電子状態における基底振動回転順位から見た $N(2s^2 2p^3, ^4S^o) + N(2s^2 2p^3, ^4S^o)$ のエネルギーを足して、 $10.33 + 10.33 + 9.76 = 30.42 \text{ eV}$ と求まる。また N_2 の基底電子状態 $X^1\Sigma_g^+$ からの光学的遷移が許容な状態のスピン多重度は 1 重項である。Building-up principle から、同じスピン多重度を持つ 2 つの原子

表 4.1: 本実験において検出可能な、 N_2 の光励起に伴い生成する N 原子のけい光。けい光波長の出典は [Wie96]。エネルギーの原点は N の基底電子状態 $N(2s^22p^3, ^4S^o)$ [Wie96]。上準位の寿命は、Wiese *et al.* [Wie96] の遷移確率から計算した。

遷移	けい光 波長 / nm	上準位の エネルギー / eV	上準位の 寿命 / ns
$N(2s2p^4, ^4P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^4S^o)$	113.5	10.93	6.6
$N(2s^22p^2(^3P)3d, ^2D) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2D^o)$	116.4	13.03	5.5
$N(2s^22p^2(^3P)3d, ^2F) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2D^o)$	116.8	13.00	5.3
$N(2s^22p^2(^3P)4s, ^2P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2D^o)$	117.7	12.92	8.0
$N(2s^22p^2(^3P)3s, ^4P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^4S^o)$	120.0	10.33	2.5
$N(2s^22p^2(^3P)4d, ^2D) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2P^o)$	122.5	13.70	20.0
$N(2s^22p^2(^3P)4d, ^2P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2P^o)$	122.8	13.67	19.8
$N(2s^22p^2(^1D)3s', ^2D) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2D^o)$	124.3	12.36	2.5
$N(2s^22p^2(^3P)3d, ^2D) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2P^o)$	131.1	13.03	5.5
$N(2s^22p^2(^3P)3d, ^4P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2P^o)$	131.6	13.00	4.7
$N(2s^22p^2(^3P)3d, ^2P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2P^o)$	131.9	12.97	5.7
$N(2s^22p^2(^3P)4s, ^2P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2P^o)$	132.7	12.92	8.0
$N(2s^22p^2(^3P)3s, ^2P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2D^o)$	149.3	10.69	2.0

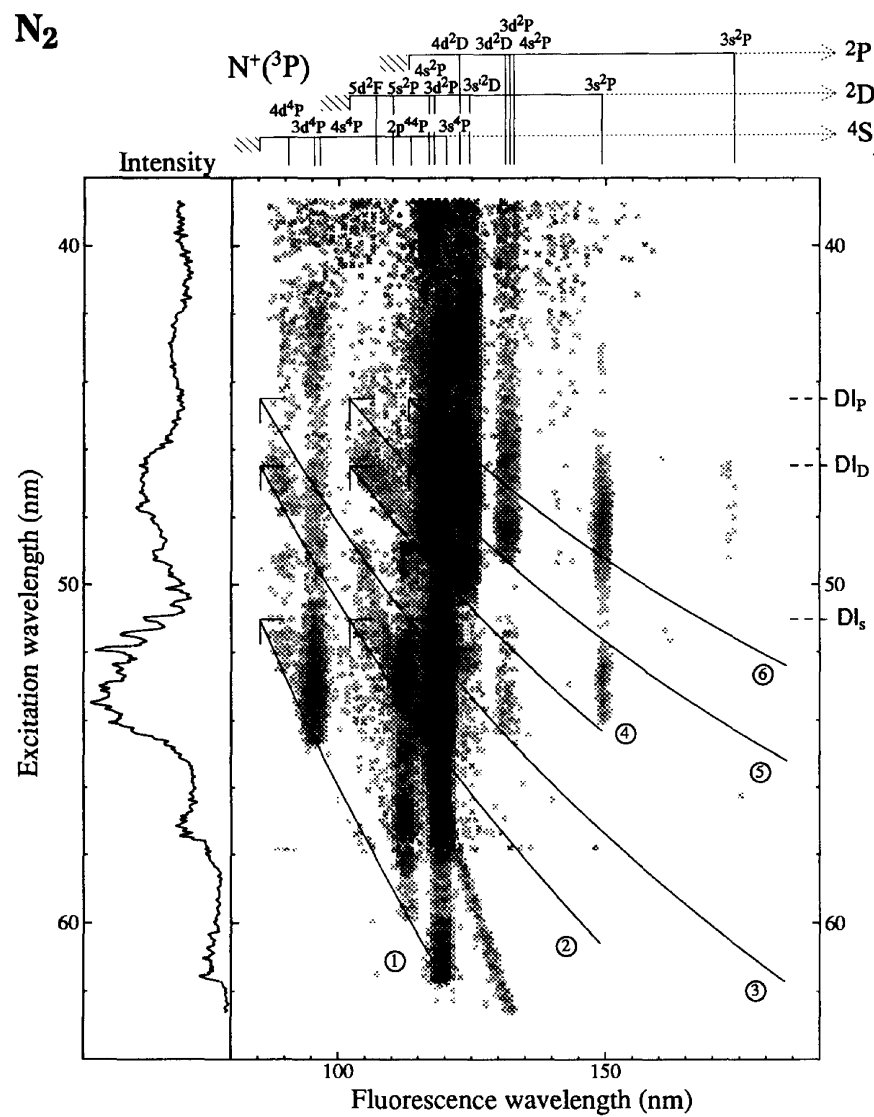


図 4.3: 入射光子エネルギー 20-32 eV における N_2 の光励起に起因する分散けい光スペクトル [Uka96]。
横軸はけい光波長、縦軸は入射光子波長、規格化されたけい光強度を黒の濃淡で表している。

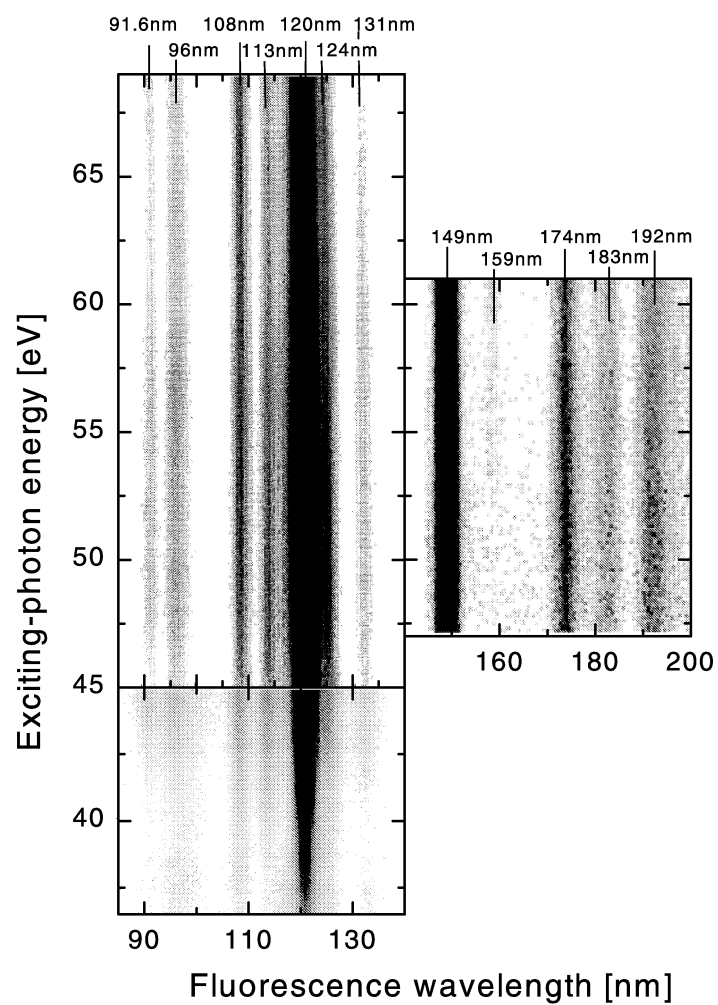


図 4.4: 入射光子エネルギー 37-69 eV における N_2 の光励起に起因する分散けい光スペクトル [Ehr00]。横軸はけい光波長、縦軸は入射光子エネルギー、規格化されたけい光強度を黒の濃淡で表している。

からしか1重項分子は作られない [Her67]。そこで異なるスピン多重度の組み合わせに対しては、その解離極限を求めなかった。

4.3.1 同時計数タイムスペクトル

入射光子エネルギー 36.00 eV で得られた同時計数タイムスペクトルを図 4.5 に示す。第 3.3.1 項で述べた入射光のバンチ構造に起因する偶然の同時計数の周期構造は、 N_2 においても、実際には、現れなかった。また、図 4.5 以外の入射光子エネルギーで得られた全てのタイムスペクトルにも、これら偶然の同時計数の周期構造は現れていない。したがって、(2.29) 式にしたがって真の同時計数値を得ることができるのである。ただし N_2 の場合には、 H_2 に比べて真の同時計数率が小さく、(2.29) 式にしたがって求めた真の同時計数値はクロストーク同時計数値を含んでしまい、かつその寄与を無視できない。そのために第 2.4.3 項で述べた手順に従い、クロストークの寄与を差し引いた。ただしこの差し引きが目立つほどの効果を現すのは、入射光子エネルギー 35 eV 以下と 39 eV 以上においてである。こうして得た真の同時計数値から、第 2.3.1 項の手順に従って過程 (4.1) の 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として求めることができる。

4.3.2 同時計数タイムスペクトルの解析

第 2.1 節で定式化した真の同時計数の確率密度関数 $F(t_c)$ を用いて、タイムスペクトルに対してフィッティングを行う。まず装置関数を求めるために、 H_2 を対象とした $(\gamma, 2\gamma)$ 実験を N_2 を対象とした時に用いた装置で行った。これは H_2 と N_2 を対象とした実験では実験装置が異なる、特に計数系に装置の時間分解能に影響する可能性がある Fast Filter AMP を用いている。したがって H_2 と N_2 を対象とした実験では装置関数が異なる可能性があるからである。第 3.3.2 項と同様に、寿命 1.60 ns [Rad85] の 2 つの $H(2p)$ が同時計数タイムスペクトルに寄与するとし、装置関数として半値幅 12.0 ns のガウス関数を用いてフィッティングした。その結果、図 4.6 に示すように、フィッティングの結果は測定された同時計数タイムスペクトルをよく再現できた。従って N_2 実験時の装置関数も、 H_2 実験時と同様に半値幅 12.0 ns のガウス関数であると言える ((3.2 式参照))。

次に N_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子の同時計数タイムスペクトルへの解析に進む。ここでは入射光子エネルギー 36.00 eV で測定した 3 つのタイムスペクトルを足し合わせたものを解析する。2 重微分断面積を求める際には、異なる測定を足し合わせることは、それぞれにおける有効検出効率と幾何学的因子が異なるため適切ではないが、タイムスペクトルのピーク形状を解析することを目的とする限り問題は生じない。ただし、装置関数

表 4.2: 表 4.1 の励起 N 原子 (上準位) を 2 つ生成する過程、 $N^* + N^{*'}(\text{過程 (4.1)})$ の解離極限。1 行目の N 原子の電子状態は、省略した形で書いたが、1 列目と同じである。なお異なるスピン多重度の組み合わせに対しては、その解離極限を求めなかった (本文参照)。

	N($3s^4P$)	N($3s^2P$)	N($2s2p^4^4P$)	N($3s'^2D$)	N($4s^2P$)	N($3d^2P$)	N($3d^4P$)	N($3d^2F$)	N($3d^2D$)	N($4d^2P$)	N($4d^2D$)
N($2s^22p^2(^3P)3s^4P$)	30.42										
N($2s^22p^2(^3P)3s^2P$)	—	31.13									
N($2s2p^4^4P$)	31.02	—	31.62								
N($2s^22p^2(^1D)3s'^2D$)	—	32.80	—	34.47							
N($2s^22p^2(^3P)4s^2P$)	—	33.36	—	35.03	35.60						
N($2s^22p^2(^3P)3d^2P$)	—	33.42	—	35.09	35.65	35.71					
N($2s^22p^2(^3P)3d^4P$)	33.09	—	33.68	—	—	—	35.75				
N($2s^22p^2(^3P)3d^2F$)	—	33.44	—	35.11	35.68	35.73	—	35.75			
N($2s^22p^2(^3P)3d^2D$)	—	33.48	—	35.15	35.71	35.77	—	35.79	35.83		
N($2s^22p^2(^3P)4d^2P$)	—	34.11	—	35.78	36.35	36.40	—	36.42	36.46	37.09	
N($2s^22p^2(^3P)4d^2D$)	—	34.14	—	35.81	36.37	36.43	—	36.45	36.49	37.12	37.15

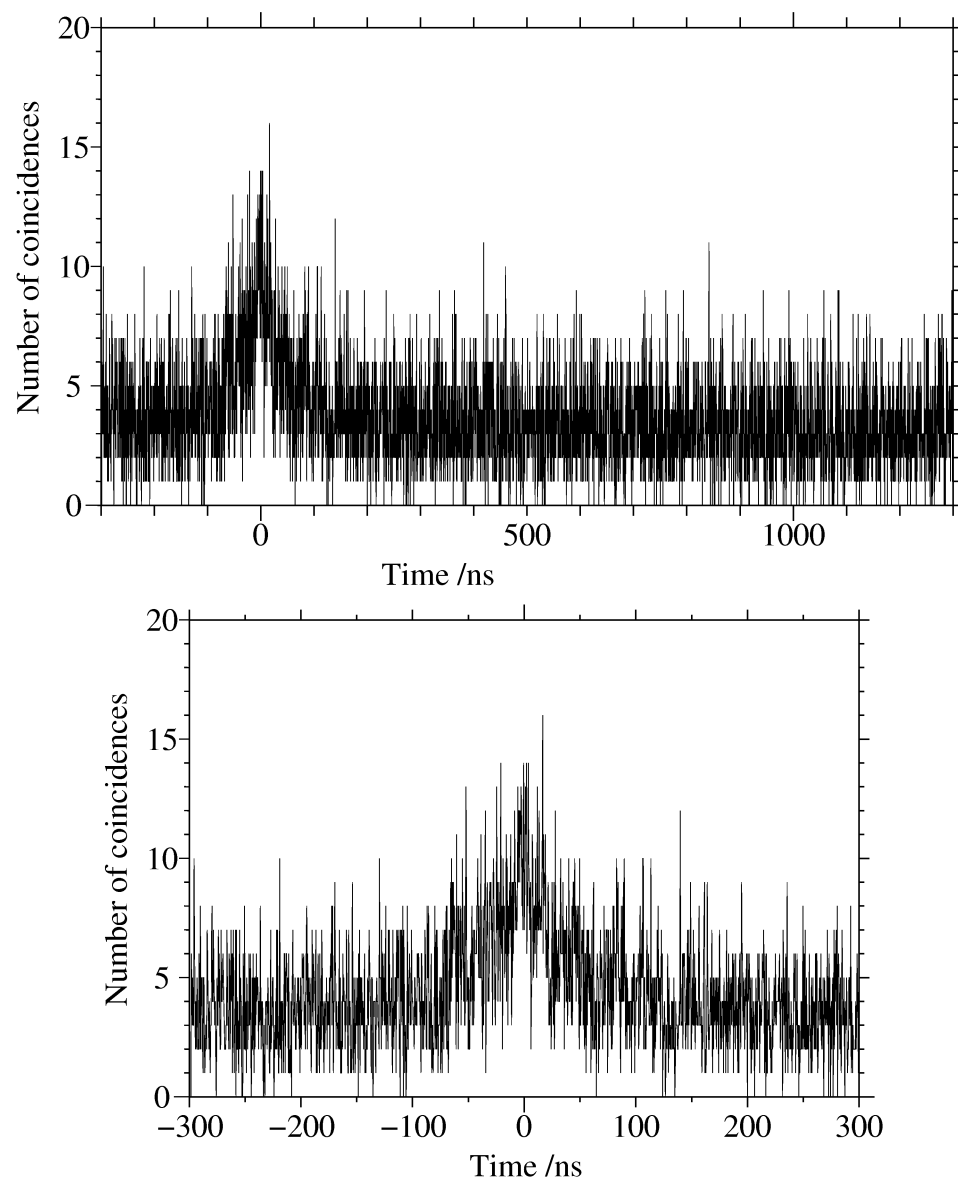


図 4.5: N_2 の光励起に起因する 2 つの N 原子けい光光子の同時計数タイムスペクトル。入射光子エネルギー 36.00 eV で測定された。横軸の原点はピークの位置とした。(b) は (a) のピーク付近を拡大したものである

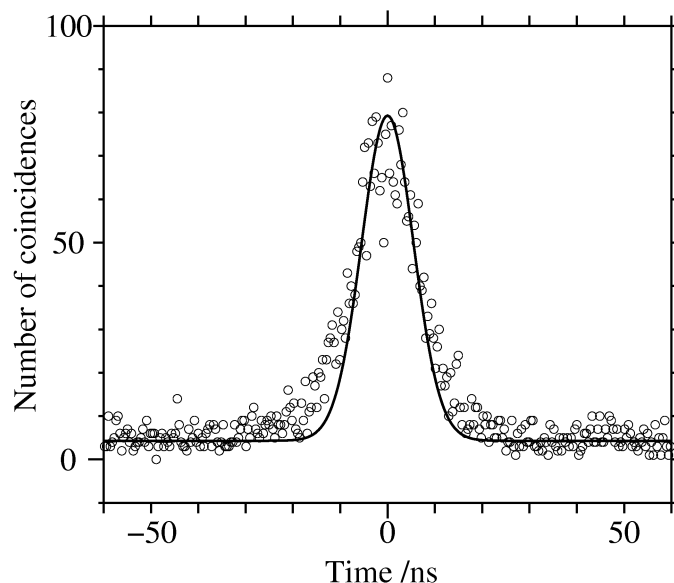


図 4.6: N_2 実験時の装置関数の測定。 H_2 の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子の同時計数タイムスペクトルへのフィッティングの結果。○は入射光子エネルギー 34.26 eV で測定されたタイムスペクトル。実線はフィッティングの結果 (本文参照) である。

が大きく変化しないことが必要となるが、これは満たされていると考えられる。というのは、 H_2 実験時と N_2 実験時において装置関数がほとんど変わらないからである。入射光子エネルギー 36.00 eV で測定した 3 つのタイムスペクトルを足し合わせたもの図 4.7 に示す。但し、偶然の同時計数値は差し引いてある。また入射光子エネルギー 36.0 eV においては、クロストーク同時計数の寄与は、無視できることを、第 4.3.1 項で述べた。

真の同時計数に寄与するけい光を放出する 2 つの励起 N 原子の寿命、ピーク高さをフィッティングパラメータとし、第 2.3.4 節で定式化した真の同時計数の確率密度関数 $F(t_c)$ ((2.87) 式) を用いて、測定されたタイムスペクトルとの残差二乗和がなるべく小さくなるようフィッティングした。装置関数 $G(t)$ としては、上で求めた半値幅 12.0 ns のガウス関数を用いる。ただし、図 4.7 中の ± 50 ns 付近に現れている構造はノイズによると考えられるもので、これを含まないよう、 $-20 - 20$ ns の間でフィッティングを行った。図 4.7 に示した、上準位の寿命が 2.5 ns の $N(2s^22p^2(^1D)3s', ^2D) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2D^o)$ のけい光と、上準位の寿命が 20.0 ns の $N(2s^22p^2(^3P)4d, ^2D) \rightarrow N(2s^22p^3, ^2P^o)$ のけい光が寄与するとしたフィッティング結果が測定されたタイムスペクトルを最もよく再現された。しかしその統計があまりよくないので、この 2 つに近い寿命を持つ他の励起 N 原子が寄与する可能性を否定することは、できない。そこで上準位の寿命が 2.5-8.0 ns である励起 N 原子のグループを fast グループ、19.8, 20.0 ns である励起 N 原子のグループを slow グループと呼ぶことにする (表 4.1 参照)。すると図 4.7 のタイムスペクトルは、1) fast グループに属する 1 つの励起 N 原子と slow グループに属する

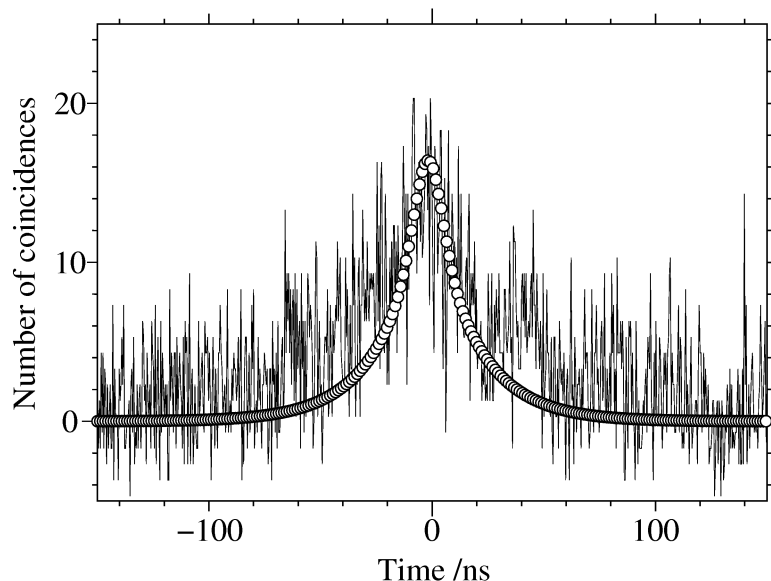


図 4.7: N_2 の光励起に起因する 2 つの N 原子の光光子の同時計数タイムスペクトルの解析。入射光子エネルギー 36.00 eV で測定した 3 つのタイムスペクトルを足し合わせ、偶然の同時計数を差し引いた。○はフィッティングの結果 (本文参照) である。

1 つの励起 N 原子に由来する、または 2) slow グループの内に属する 2 つの励起 N 原子に由来する、と結論できそうである。1) と 2) の 2 つの可能性について、別の観点から議論してみよう。まず入射光子エネルギーが 36.00 eV であるから、寄与する N^*+N^* の解離極限はこれ以下である。可能性 2) に属するあらゆる N^*+N^* はこれを満足できない (表 4.2 参照)。結局、表 4.2 の解離極限が 36.00 eV 以下である N^*+N^* の中から、可能性 1) を満たすものが、図 4.7 のタイムスペクトルに寄与していることになる。それらが 4 つ存在することがわかる (表 4.3 に示す)。

第 2.3.4 項では議論しなかったが、タイムスペクトルの幅が太くなる原因として、カスケード遷移も考えるられる。というのも検出しているけい光がカスケード遷移を経由したものであると、表 4.1 の上準位の寿命だけでなく、カスケード遷移の始状態の寿命をも考慮する必要があるためである。表 4.1 の遷移を含むのカスケード遷移のうち、 $N(2s^22p^2(^3P)3p, ^4S) \rightarrow N(2s^22p^2(^3P)3s, ^4P) \rightarrow N(2s^22p^3, ^4S^o)$ は、その最上位準位 $N(2s^22p^2(^3P)3p, ^4S)$ の寿命が 24.0 ns である [Wie96]。従ってこのカスケード遷移を経て生じる $N(2s^22p^2(^3P)3s, ^4P)$ は、その見かけの寿命から実質的に上で述べた slow グループに属することになる。そこで $N(2s^22p^2(^3P)3s, ^4P)$ と fast グループに属する励起 N 原子の 1 つが入射光子エネルギー 36.00 eV におけるタイムスペクトルに寄与している可能性もある。もちろんこの場合も該当する解離極限は、36.00 eV 以下でなければならない。このことを考慮すると、その fast グループに属する励起 N 原子とは $N(2s2p^4, ^4P)$ 、 $N(2s^22p^2(^3P)3s, ^4P)$ 、または $N(2s^22p^2(^3P)3d, ^4P)$

であることが分かる。

以上の議論を求めると、入射光子エネルギー 36.00 eV において測定された 2 つの N 原子けい光光子の同時計数タイムスペクトルに寄与する励起 N 原子の組み合わせは、表 4.3 の 1 つあるいは、2 つ以上であると結論できる。入射光子エネルギー 36.00 eV 以外の入射光子エ

表 4.3: 図 4.7 に示すタイムスペクトルに寄与する 2 つの励起 N 原子の組み合わせ。

slow グループ		fast グループ	解離極限/eV
N(2s ² 2p ² (³ P)4d, ² P)	+	N(2s ² 2p ² (³ P)3s, ² P)	34.11
N(2s ² 2p ² (³ P)4d, ² P)	+	N(2s ² 2p ² (¹ D)3s', ² D)	34.14
N(2s ² 2p ² (³ P)4d, ² D)	+	N(2s ² 2p ² (³ P)3s, ² P)	35.78
N(2s ² 2p ² (³ P)4d, ² D)	+	N(2s ² 2p ² (¹ D)3s', ² D)	35.81
N(2s ² 2p ² (³ P)3p, ⁴ S)	+	N(2s2p ⁴ , ⁴ P)	32.68
N(2s ² 2p ² (³ P)3p, ⁴ S)	+	N(2s ² 2p ² (³ P)3s, ⁴ P)	32.09
N(2s ² 2p ² (³ P)3p, ⁴ S)	+	N(2s ² 2p ² (³ P)3d, ⁴ P)	34.75

ネルギーにおいて測定されたタイムスペクトルは、その統計がよくないため、上記のような解析は出来なかった。

4.3.3 N₂ の光励起に起因する N 原子けい光放出の微分断面積曲線と 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積曲線

表 4.4、表 4.5 に同時計数測定の結果とそこから得られる 2 重微分断面積を示す。ビームタイムを通しての有効同時計数効率と同時計数における幾何学的因子の経時変化は見積もれないが、(2.58) 式から、リファレンス測定における S_i'' の経時変化は、検出効率と幾何学的因子を表す $c_8^{-1} \times \eta_i'(\Omega_{i0}, E_{ex}) \times G_i(\Omega_{i0})$ の経時変化に起因する。表 4.4 からのその変動の大きさは、約 1 割程度ある。このドリフトの影響は (2.60) 式の規格化により低減させている。また全ての同時計数測定において、蓄積時間内で検出効率と幾何学的因子の変化がほとんど無い、つまり (2.57) 式から蓄積時間内で $S_{ij}'''(\Omega_{i0}, \Omega_{j0}, E_{ex})$ の変化がほとんど無いことを確かめている。また全ての同時計数測定において、蓄積時間内で $S_i''(\Omega_{i0}, E_{ex})$ の変化がほとんど無い、つまり (2.28) 式から蓄積時間内で $c_8^{-1} \eta_i'(\Omega_{i0}, E_{ex}) G_i(\Omega_{i0})$ の変化がほとんど無いことを確かめている。

得られた N 原子けい光放出の微分断面積曲線を入射光子エネルギーの関数として図 4.8(b)

表 4.4: 各入射光子エネルギー E_{ex}/eV における同時計数の結果。 $E_{\text{ex}} = E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$ はリファレンス測定である。 T は蓄積時間、 I'_{SPD} は SPD における入射光量、 $\dot{N}_i$ 、 $\dot{N}_j$ はそれぞれ検出器 i 、 j の光子計数率、 $\dot{N}_{ij}$ は真の同時計数率 (ただしクロストーク同時計数値を差し引いた後の値)、 S''_i 、 S''_j はそれぞれ検出器 i 、 j の規格化した光子計数率 (第 2.3.1.2 目参照)、 S''_{ij} は規格化した真の同時計数率 (第 2.3.2.2 目参照)。 2 本の横線間の測定が一回の入射 (1 日) における測定、 2 本の 2 重線間の測定が 1 回のビームタイムにおける測定である。

E_{ex} /eV	T /hour	I'_{SPD} /s ⁻¹	P /mTorr	$\dot{N}_i$ /sec ⁻¹	$\dot{N}_j$ /sec ⁻¹	$\dot{N}_{ij}$ /sec ⁻¹	S''_i /Torr ⁻¹	S''_j /Torr ⁻¹	S''_{ij} /Torr ⁻¹
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	2.33×10^{10}	1.05	417.9	590.2		1.70×10^{-5}	2.41×10^{-5}	
39.00	12.8	8.21×10^{10}	1.08	434.9	619.5	6.33×10^{-3}			7.12×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.78×10^{10}	1.11	321.0	450.7		1.62×10^{-5}	2.28×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	2.42×10^{10}	1.04	447.5	624.9		1.79×10^{-5}	2.50×10^{-5}	
37.80	17.9	9.71×10^{10}	1.06	435.2	616.5	6.76×10^{-3}			6.55×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.76×10^{10}	1.17	371.4	519.0		1.80×10^{-5}	2.51×10^{-5}	
36.00	13.2	9.86×10^{10}	1.19	345.3	484.7	1.51×10^{-2}			1.29×10^{-10}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.42×10^{10}	1.21	289.3	402.9		1.69×10^{-5}	2.35×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.94×10^{10}	1.08	384.0	529.6		1.82×10^{-5}	2.52×10^{-5}	
35.01	21.7	1.12×10^{11}	1.03	257.3	358.5	4.81×10^{-3}			4.17×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.27×10^{10}	1.04	228.1	319.7		1.72×10^{-5}	2.41×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.77×10^{10}	1.05	337.7	466.1		1.83×10^{-5}	2.52×10^{-5}	
34.00	9.7	1.26×10^{11}	1.04	307.0	427.0	1.62×10^{-3}			1.23×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.37×10^{10}	1.05	260.4	367.0		1.82×10^{-5}	2.57×10^{-5}	
35.50	10.2	8.65×10^{10}	1.04	247.2	346.4	7.21×10^{-3}			7.99×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.20×10^{10}	1.05	223.4	313.6		1.78×10^{-5}	2.50×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.75×10^{10}	1.12	369.3	504.4		1.89×10^{-5}	2.58×10^{-5}	
33.00	16.8	1.53×10^{11}	1.10	359.0	492.2	3.62×10^{-4}			2.14×10^{-12}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.31×10^{10}	1.09	268.3	367.0		1.87×10^{-5}	2.56×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.66×10^{10}	1.10	341.9	461.5		1.88×10^{-5}	2.53×10^{-5}	
32.00	12.4	1.78×10^{11}	1.10	550.5	741.8	3.48×10^{-4}			1.78×10^{-12}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.36×10^{10}	1.10	275.4	366.9		1.83×10^{-5}	2.44×10^{-5}	
36.33	8.4	7.12×10^{10}	1.11	302.4	415.6	9.96×10^{-3}			1.27×10^{-10}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.16×10^{10}	1.11	234.9	315.7		1.82×10^{-5}	2.45×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.59×10^{10}	1.06	321.7	431.9		1.90×10^{-5}	2.55×10^{-5}	
40.00	17.4	5.10×10^{10}	1.06	364.2	493.8	3.03×10^{-3}			5.63×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.17×10^{10}	1.05	231.1	311.2		1.88×10^{-5}	2.54×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.52×10^{10}	1.13	326.4	434.3		1.91×10^{-5}	2.55×10^{-5}	
41.00	19.7	3.76×10^{10}	1.11	368.3	497.0	2.07×10^{-3}			4.94×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	8.97×10^9	1.11	188.4	254.3		1.90×10^{-5}	2.56×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.47×10^{10}	1.12	316.7	416.9		1.93×10^{-5}	2.53×10^{-5}	
42.00	22.2	3.49×10^{10}	1.11	432.6	573.0	1.23×10^{-3}			3.15×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.02×10^{10}	1.12	214.1	281.4		1.89×10^{-5}	2.48×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.44×10^{10}	1.12	311.8	406.3		1.92×10^{-5}	2.51×10^{-5}	
43.00	20.5	2.94×10^{10}	1.11	436.0	570.3	1.13×10^{-3}			3.47×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.03×10^{10}	1.11	217.4	282.0		1.90×10^{-5}	2.47×10^{-5}	

表 4.4: (続き)

E_{ex} /eV	T /hour	I'_{SPD} /s ⁻¹	P /mTorr	$\dot{N}_i$ /sec ⁻¹	$\dot{N}_j$ /sec ⁻¹	$\dot{N}_{ij}$ /sec ⁻¹	S''_i /Torr ⁻¹	S''_j /Torr ⁻¹	S''_{ij} /Torr ⁻¹
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.30×10^{10}	1.07	337.3	447.7		2.44×10^{-5}	3.23×10^{-5}	
39.00	14.7	5.00×10^{10}	1.10	357.6	485.1	5.33×10^{-3}			9.73×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	8.78×10^9	1.14	205.2	302.2		2.05×10^{-5}	3.02×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.35×10^{10}	1.06	335.2	493.5		2.34×10^{-5}	3.44×10^{-5}	
36.00	9.9	8.11×10^{10}	1.05	313.1	457.3	1.34×10^{-2}			1.58×10^{-10}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	8.70×10^9	1.09	195.8	303.1		2.06×10^{-5}	3.19×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.20×10^{10}	1.01	269.8	429.0		2.22×10^{-5}	3.53×10^{-5}	
38.50	20.3	3.98×10^{10}	0.99	238.4	373.9	3.93×10^{-3}			1.00×10^{-10}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.72×10^9	1.03	94.5	152.9		1.95×10^{-5}	3.16×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.02×10^{10}	1.32	278.6	457.3		2.08×10^{-5}	3.41×10^{-5}	
39.50	16.7	3.39×10^{10}	1.30	289.8	469.2	2.65×10^{-3}			6.03×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	5.88×10^9	1.28	152.5	253.2		2.03×10^{-5}	3.37×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.14×10^{10}	1.26	293.6	490.1		2.05×10^{-5}	3.42×10^{-5}	
38.15	21.1	3.72×10^{10}	1.18	243.6	401.9	2.96×10^{-3}			6.74×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.10×10^9	1.21	97.5	162.1		1.96×10^{-5}	3.26×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.08×10^{10}	1.21	266.3	448.5		2.05×10^{-5}	3.45×10^{-5}	
49.00	20.3	7.43×10^9	1.19	180.4	299.7	8.17×10^{-5}			9.25×10^{-12}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.91×10^9	1.19	116.6	194.7		1.99×10^{-5}	3.33×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.09×10^{10}	1.10	248.2	408.2		2.07×10^{-5}	3.40×10^{-5}	
30.00	20.0	9.32×10^{10}	1.07	273.4	449.3	9.58×10^{-5}			9.62×10^{-13}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.21×10^9	1.06	84.2	139.2		1.89×10^{-5}	3.13×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.08×10^{10}	1.26	264.0	443.6		1.95×10^{-5}	3.28×10^{-5}	
43.00	20.7	1.91×10^{10}	1.24	317.6	520.9	8.71×10^{-4}			3.68×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.77×10^9	1.24	111.5	182.8		1.88×10^{-5}	3.08×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.05×10^{10}	1.20	242.7	406.1		1.93×10^{-5}	3.24×10^{-5}	
45.00	20.6	1.67×10^{10}	1.18	322.2	527.9	1.46×10^{-3}			7.41×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.99×10^9	1.20	109.2	181.0		1.83×10^{-5}	3.03×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.02×10^{10}	1.12	220.3	366.2		1.93×10^{-5}	3.21×10^{-5}	
47.00	20.7	1.20×10^{10}	1.09	242.1	396.9	1.07×10^{-4}			8.13×10^{-12}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.84×10^9	1.11	97.8	161.8		1.82×10^{-5}	3.02×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	1.01×10^{10}	1.06	205.2	340.0		1.92×10^{-5}	3.17×10^{-5}	
44.00	20.8	1.70×10^{10}	1.04	264.3	429.6	3.50×10^{-4}			1.98×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.97×10^9	1.05	95.9	157.3		1.84×10^{-5}	3.02×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	9.80×10^9	1.10	201.7	340.6		1.86×10^{-5}	3.15×10^{-5}	
45.67	20.1	1.52×10^{10}	1.09	270.0	447.1	1.03×10^{-3}			6.24×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.96×10^9	1.10	95.5	158.0		1.75×10^{-5}	2.89×10^{-5}	

表 4.4: (続き)

E_{ex} /eV	T /hour	I'_{SPD} /s ⁻¹	P /mTorr	$\dot{N}_i$ /sec ⁻¹	$\dot{N}_j$ /sec ⁻¹	$\dot{N}_{ij}$ /sec ⁻¹	S''_i /Torr ⁻¹	S''_j /Torr ⁻¹	S''_{ij} /Torr ⁻¹
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	8.37×10^9	1.17	198.5	316.7		2.03×10^{-5}	3.24×10^{-5}	
36.00	9.4	5.55×10^{10}	1.19	215.4	343.7	1.05×10^{-2}			1.59×10^{-10}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.23×10^9	1.24	158.2	259.9		1.77×10^{-5}	2.91×10^{-5}	
36.67	11.6	3.43×10^{10}	1.27	166.5	267.8	5.22×10^{-3}			1.19×10^{-10}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	3.60×10^9	1.31	78.1	128.0		1.66×10^{-5}	2.72×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.42×10^9	1.30	195.7	314.5		2.02×10^{-5}	3.25×10^{-5}	
37.00	16.3	3.87×10^{10}	1.31	230.6	364.5	6.92×10^{-3}			1.37×10^{-10}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	5.49×10^9	1.35	137.0	219.0		1.85×10^{-5}	2.96×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	8.21×10^9	1.41	228.7	373.6		1.98×10^{-5}	3.23×10^{-5}	
37.40	12.8	4.09×10^{10}	1.41	288.1	464.3	5.48×10^{-3}			9.52×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.91×10^9	1.40	224.1	355.4		2.03×10^{-5}	3.21×10^{-5}	
28.49	9.0	7.22×10^{10}	1.42	560.9	882.3	-3.46×10^{-4}			-3.37×10^{-12}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.87×10^9	1.44	220.6	348.2		1.94×10^{-5}	3.07×10^{-5}	
28.49	7.6	7.40×10^{10}	1.46	568.6	892.5	2.10×10^{-4}			1.94×10^{-12}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.02×10^9	1.49	191.1	303.8		1.82×10^{-5}	2.90×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.22×10^9	1.46	213.9	338.0		2.03×10^{-5}	3.21×10^{-5}	
46.33	20.9	1.08×10^{10}	1.45	289.6	450.0	2.55×10^{-4}			1.63×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.99×10^9	1.45	138.8	221.7		1.92×10^{-5}	3.06×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.66×10^9	1.35	208.1	333.4		2.01×10^{-5}	3.22×10^{-5}	
46.00	21.3	1.11×10^{10}	1.35	274.7	424.9	2.26×10^{-4}			1.51×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.29×10^9	1.35	113.0	179.2		1.95×10^{-5}	3.10×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.47×10^9	1.36	203.9	321.3		2.00×10^{-5}	3.16×10^{-5}	
44.67	19.2	1.27×10^{10}	1.36	283.8	437.4	1.69×10^{-5}			9.77×10^{-13}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.14×10^9	1.37	109.5	176.2		1.93×10^{-5}	3.11×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.47×10^9	1.33	199.0	314.4		2.00×10^{-5}	3.16×10^{-5}	
45.34	21.6	1.20×10^{10}	1.29	274.9	424.4	9.35×10^{-4}			6.04×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.18×10^9	1.30	108.0	170.3		1.99×10^{-5}	3.14×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.35×10^9	1.36	199.9	316.0		2.00×10^{-5}	3.15×10^{-5}	
45.00	21.5	1.28×10^{10}	1.37	294.5	452.0	3.27×10^{-4}			1.86×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.72×10^9	1.40	126.1	198.3		1.91×10^{-5}	3.01×10^{-5}	
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	7.26×10^9	1.16	167.6	264.1		1.99×10^{-5}	3.13×10^{-5}	
45.67	21.1	1.16×10^{10}	1.17	239.5	366.5	6.68×10^{-4}			4.91×10^{-11}
$E_{\text{ex}}^{\text{Ref}}$	0.14	4.23×10^9	1.19	96.7	152.3		1.93×10^{-5}	3.04×10^{-5}	

表 4.5: 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積 (相対値) R''_{ij} とその統計誤差 $\Sigma_{R''_{ij}}$ 。2 本の 2 重線間の測定が 1 回のビームタイムにおける測定である。

$E = 36.00 \text{ eV}$ で規格化した				
E_{ex}/eV	R''_{ij}	$\Sigma_{R''_{ij}}$	R''_{ij}	$\Sigma_{R''_{ij}}$
32.00	3.87×10^{-3}	1.13×10^{-2}	1.27×10^{-2}	3.70×10^{-2}
33.00	4.44×10^{-3}	7.46×10^{-3}	1.46×10^{-2}	2.45×10^{-2}
34.00	2.67×10^{-2}	2.25×10^{-2}	8.76×10^{-2}	7.38×10^{-2}
35.01	9.56×10^{-2}	9.50×10^{-3}	3.14×10^{-1}	3.58×10^{-2}
35.50	1.75×10^{-1}	1.65×10^{-2}	5.74×10^{-1}	6.31×10^{-2}
36.00	3.05×10^{-1}	1.72×10^{-2}	1	
36.33	2.83×10^{-1}	2.50×10^{-2}	9.29×10^{-1}	9.73×10^{-2}
37.80	1.47×10^{-1}	3.50×10^{-2}	4.82×10^{-1}	1.18×10^{-1}
39.00	1.82×10^{-1}	2.62×10^{-2}	5.99×10^{-1}	9.24×10^{-2}
40.00	1.17×10^{-1}	2.48×10^{-2}	3.84×10^{-1}	8.43×10^{-2}
41.00	1.02×10^{-1}	3.01×10^{-2}	3.33×10^{-1}	1.01×10^{-1}
42.00	6.61×10^{-2}	3.59×10^{-2}	2.17×10^{-1}	1.18×10^{-1}
43.00	7.29×10^{-2}	4.40×10^{-2}	2.39×10^{-1}	1.45×10^{-1}
30.00	1.48×10^{-3}	7.71×10^{-3}	6.88×10^{-3}	3.58×10^{-2}
36.00	2.16×10^{-1}	1.46×10^{-2}	1	
38.15	1.01×10^{-1}	1.64×10^{-2}	4.67×10^{-1}	8.24×10^{-2}
38.50	1.43×10^{-1}	1.75×10^{-2}	6.62×10^{-1}	9.29×10^{-2}
39.00	1.39×10^{-1}	1.85×10^{-2}	6.43×10^{-1}	9.62×10^{-2}
39.50	8.65×10^{-2}	1.90×10^{-2}	4.02×10^{-1}	9.24×10^{-2}
43.00	6.03×10^{-2}	3.98×10^{-2}	2.80×10^{-1}	1.86×10^{-1}
44.00	3.41×10^{-2}	4.59×10^{-2}	1.58×10^{-1}	2.13×10^{-1}
45.00	1.26×10^{-1}	5.03×10^{-2}	5.83×10^{-1}	2.37×10^{-1}
45.67	1.14×10^{-1}	5.59×10^{-2}	5.30×10^{-1}	2.62×10^{-1}
47.00	1.39×10^{-2}	5.65×10^{-2}	6.46×10^{-2}	2.62×10^{-1}
49.00	1.35×10^{-2}	5.43×10^{-2}	6.27×10^{-2}	2.52×10^{-1}
28.49	3.46×10^{-3}	2.26×10^{-2}	1.28×10^{-2}	8.36×10^{-2}
28.49	-5.18×10^{-3}	1.87×10^{-2}	-1.91×10^{-2}	6.93×10^{-2}
36.00	2.71×10^{-1}	1.93×10^{-2}	1	
36.67	2.47×10^{-1}	2.42×10^{-2}	9.14×10^{-1}	1.11×10^{-1}
37.00	2.27×10^{-1}	1.82×10^{-2}	8.38×10^{-1}	9.00×10^{-2}
37.40	1.49×10^{-1}	1.84×10^{-2}	5.50×10^{-1}	7.86×10^{-2}
44.67	1.58×10^{-3}	4.66×10^{-2}	5.85×10^{-3}	1.72×10^{-1}
45.00	3.09×10^{-2}	4.69×10^{-2}	1.14×10^{-1}	1.73×10^{-1}
45.34	9.62×10^{-2}	4.88×10^{-2}	3.56×10^{-1}	1.82×10^{-1}
45.67	8.14×10^{-2}	5.04×10^{-2}	3.01×10^{-1}	1.87×10^{-1}
46.00	2.42×10^{-2}	5.00×10^{-2}	8.94×10^{-2}	1.85×10^{-1}
46.33	2.63×10^{-2}	5.10×10^{-2}	9.72×10^{-2}	1.89×10^{-1}

に示す。また第 4.1 節で述べた本研究室の Ukai *et al.* [Uka92] による結果も同時に示す。本研究における入射光子の波長分解能は、第 4.3 節冒頭に示すように 0.12 nm であるが、Ukai *et al.* のそれは 0.03 nm である。2 つの断面積曲線は入射光子エネルギー 26.5 eV で規格化してある。両者はよく一致しており、1-4 とラベルした 4 つの幅広いピークが現れている。Ukai *et al.* は、これらピーク 1-4 が N_2 の 2 電子励起状態に由来していると同定している [Uka92]。また、Ukai *et al.* が観測しているピーク 1 にはそれに重畳して鋭いピーク構造がのっており、彼らはこれを $N_2^+(C^2\Sigma_u^+)$ をイオンコアとする $ns\sigma_g(n = 5-10)$ Rydberg 状態の振動構造と同定している [Uka92]。図 4.8(b) の 34.6 eV の縦線は、表 4.1 のけい光放出を伴う解離性イオン化の最低解離極限、すなわち $N(2s^22p^2(^3P)3s, ^4P)+N^+(2s^22p^2, ^3P)+e^-$ の解離極限を示している [Hub79]、[Wie96]。図 4.8(b) から明らかなように、34.6 eV 以上の入射光子エネルギー領域では、N 原子けい光放出の微分断面積曲線はこの解離性直接イオン化により支配的され、 N_2 の励起状態に起因する構造は現れていない。

2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として図 4.8(c) に示す。図 4.8(c) の 30.42-37.15 eV にある短い縦線は、表 4.2 の解離極限を示す。2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積曲線には 36、39、40-44、45 eV 付近に 4 つの幅広いピークが現れている。これらを図 4.8(c) に示すように 5-8 とラベルした。ピーク 5-8 はすべて (4.1) 式のような励起 N_2 分子の中性解離過程に起因している。これらのピーク 5-8 は、前述のように N 原子けい光放出の微分断面積曲線には解離性直接イオン化の大きな寄与のために見えておらず、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法によってイオン化の寄与を完全に取り除いた断面積曲線を測定できたことにより、見い出すことができた。図 4.8(c) のハッチを付けた縦線は $N_2^{2+}(X^1\Sigma_g^+)$ への 2 重イオン化エネルギーである [Daw94]。したがってピーク 8 の起源となる N_2 励起状態は、2 重イオン化連続状態に埋もれた状態である。このような状態が存在すること、さらにそれが 2 重イオン化エネルギー以下に存在する N_2 の励起状態に匹敵し得る 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積を与えることは、実に驚くべきことである。

このように $(\gamma, 2\gamma)$ 法により、これまで観測が困難であった中性励起状態を観測することに成功した。さらに N_2 の 2 重イオン化エネルギー以上に存在する N_2 励起状態の観測にも成功した。また、それが上記のように、驚くべき性質を有していることも明らかにした。このようにして $(\gamma, 2\gamma)$ 法が、従来の (γ, γ) 法が無効なほど高いエネルギー領域にある励起状態の研究に非常に有効であることが実証された。次節ではこれらの励起状態について詳細に説明していく。

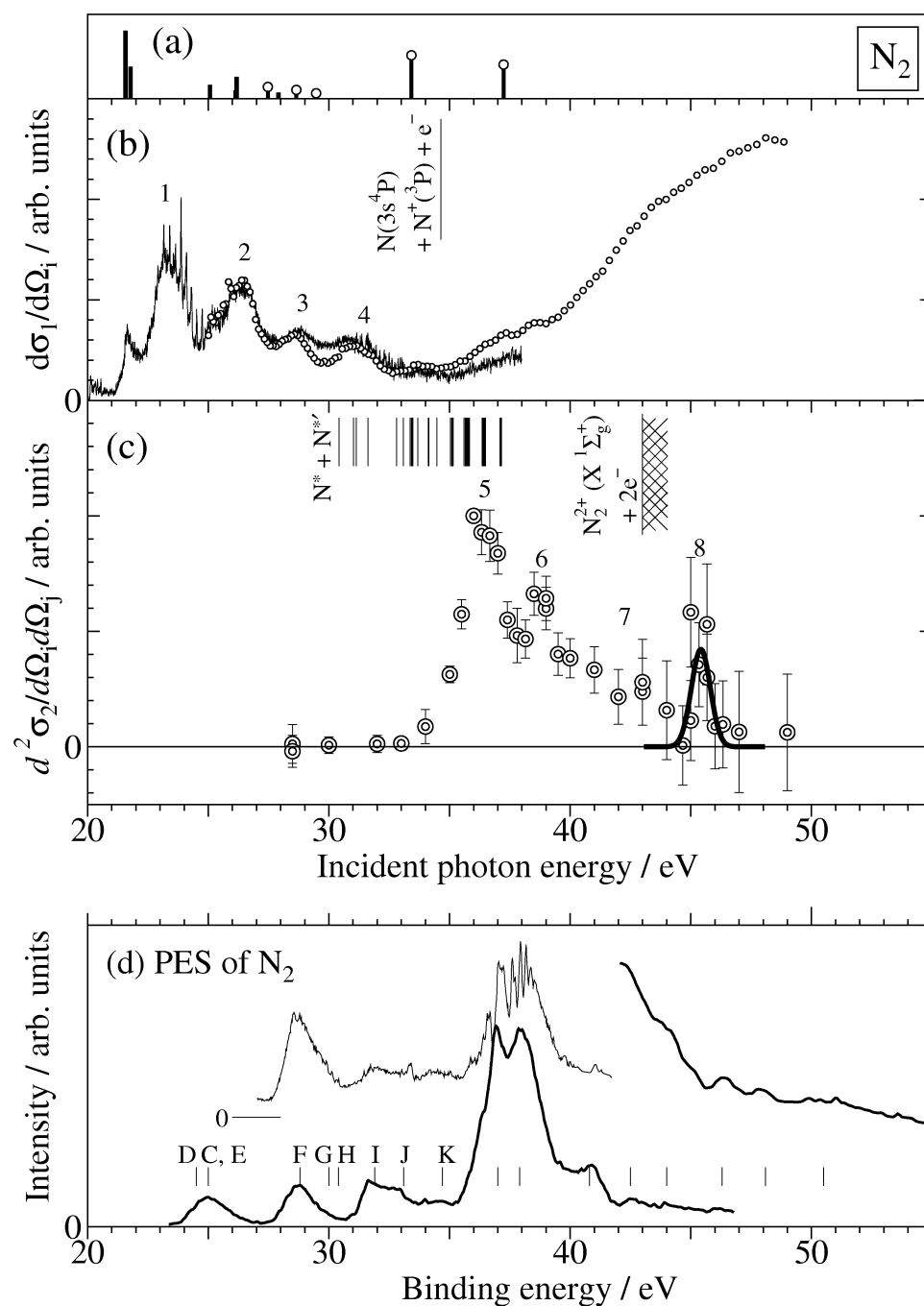


図 4.8: N_2 の光励起に起因する N 原子けい光放出の微分断面面積曲線 (b)(○: 本研究 ($\Delta\lambda(\text{入射}) = 0.12$ nm)、—: Ukai *et al.* [3] ($\Delta\lambda(\text{入射}) = 0.03$ nm)) と 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面面積曲線 (c)($\Delta\lambda(\text{入射}) = 0.12$ nm)。(a) は計算による N_2 の 2 電子励起状態のエネルギーとその遷移電気的双極子強度 [Rui03] を示す。ただし○の付いたバーが $^1\Sigma_u^+$ 状態で、無いものが $^1\Pi_u$ 状態である。(b) において、2 つの断面面積曲線は 26.5 eV 付近で規格化してある。(b) の縦線は、表 4.1 のけい光放出を伴う解離性イオン化の最低の解離極限を示す。(c) の短い縦線は表 4.2 の解離極限を、ハッチを付けた縦線は $N_2^{2+}(X^1\Sigma_g^+)$ への 2 重イオン化エネルギーを示す [Daw94]。また太い実線はフィッティングの結果である ((4.6) 式と本文参照)。(d) は N_2 の光電子スペクトルを示す。太い実線が Svensson *et al.* による光電子スペクトル [Sve91]、細い実線が Liu *et al.* による光電子スペクトル [Liu93] である。(d) の縦線は Svensson *et al.* の同定した N_2^+ 状態のエネルギー位置を示す。

4.3.4 観測された N_2 励起状態の解明

図 4.8(a) に示すように、Álvarez Ruiz *et al.* [Rui03] は、 N_2 の 2 電子励起 $^1\Sigma_u^+$ および $^1\Pi_u$ 状態のエネルギーと遷移電気的雙極子強度を計算した。図 4.8(b) のピーク 1-4 のエネルギーと図 4.8(a) のそれとの一致は悪く、彼らの計算に基づいてピーク 1-4 の起源を明らかにすることはできない。図 4.8(a) にあるエネルギー 37.24 eV の $^1\Sigma_u^+$ 状態と (c) のピーク 5 のエネルギーは近い。この 37.24 eV の $^1\Sigma_u^+$ 状態の主な電子配置は $(1\pi_u)^{-2}(1\pi_g)(3\pi_u)$ である [Rui03]。しかし Álvarez Ruiz *et al.* の計算はエネルギー 20-35 eV の領域に重点を置いたものであり、37 eV 付近では重要となるであろう $2\sigma_g$ 電子の励起を考慮していない。従って彼らの計算を基に、ピーク 5 の起源を Álvarez Ruiz *et al.* の計算したエネルギー 37.24 eV の $^1\Sigma_u^+$ 状態に求めるのは、危険である。

第 4.1 節で述べたように、本研究のエネルギー領域にある N_2 励起状態研究の現状をふまれば、より進んでいる N_2^+ イオン状態の研究に基づいて議論を進めるべきであろう。これは、 N_2 励起状態を N_2^+ をイオンコアとしそれに 1 つ電子が束縛された共鳴状態と見なす事が出来るためである。 N_2^+ イオン状態は、第 4.1 節に述べたように、主としてシンクロトロン放射光を光源とする光電子分光法により、強力で進められた。この中で本研究のエネルギー領域全体をカバーしているものは Svensson *et al.* [Sve91] による光電子スペクトルだけである。Liu *et al.* [Liu93] は、束縛光子エネルギー領域は狭いものの、より高いエネルギー分解能で光電子スペクトルを測定した (Svensson *et al.* : $\Delta E \approx 230$ meV、Liu *et al.* : $\Delta E \gtrsim 100$ meV)。それらをまとめて図 4.8(d) に示す。図 4.8(d) の縦線は Svensson *et al.* が同定した N_2^+ 状態のエネルギー位置である。図 4.8(c) と (d) を見比べると、Svensson *et al.* による光電子スペクトルの 36-39 eV の大きなピークは、ピーク 5 よりも約 1 eV ほど高く、両者の形はよく似ていることがわかる。従ってピーク 5 の起源は、光電子スペクトルに現れている 37.0、37.9 eV の N_2^+ イオン状態をイオンコアとする N_2 励起状態と言える。Svensson *et al.* はこの 37.0、37.9 eV の N_2^+ イオン状態をともに $(2\sigma_g)^{-1} {}^2\Sigma_g^+$ 状態と同定している [Sve91] (表 4.6 参照)。一方 Liu *et al.* [Liu93] は Svensson *et al.* より高分解能で測定したため、36-39 eV に多くの構造を観測し (図 4.8(d))、これらを N_2^+ イオンの $(1\pi_u)^{-2}(1\pi_g) {}^2\Pi_g$ 、 $(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-2}(1\pi_g)^2 {}^2\Pi_u$ 、および $(2\sigma_g)^{-1} {}^2\Sigma_g^+$ 状態に同定している (表 4.6 参照)。Svensson *et al.* と Liu *et al.* に基づくと、ピーク 5 は 1 電子励起状態 $(2\sigma_g)^{-1}(n\lambda_u)$ に由来しているが、2 電子励起状態 $(1\pi_u)^{-2}(1\pi_g)(n\lambda_u)$ と 3 電子励起状態 $(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-2}(1\pi_g)^2(n\lambda_g)$ もかなりの程度、寄与していると結論できる。ここで $(n\lambda_{g/u})$ は、ある分子軌道を示し、 λ は $\sigma, \pi, \delta, \dots$ を表す。g/u 対称性は、励起状態のパリティが、 N_2 の基底電子状態 $X^1\Sigma_g^+$ からの遷移が光学的許容な ungerade になるよう決めた。同様に図 4.8(c) と (d) を見比べると、ピーク 6 は Svensson *et al.* による光電子スペクトルの 40.8 eV のピークよりも、ピーク 7 は Svensson *et al.* による光電子スペクトルの 42.5、

44.0 eV のピークよりも、そしてピーク 8 は Svensson *et al.* による光電子スペクトルの 46.3、48.1 eV のピークよりも、それぞれ数 eV 低いエネルギーにあることが分る。従ってピーク 6-8 の起源とは、これらの N_2^+ イオン状態をイオンコアとしているとする N_2 励起状態と結論できる。またピーク 1-4 の起源も同様に明らかにできる。これらをまとめて表 4.6 に示す。ただしピーク 7、8 の起源は確定的と言うわけではない。Dawber *et al.* は、しきい光電子スペクトル [Daw94] により、Svensson *et al.* による光電子スペクトルには観測されていない多くの N_2^+ イオン状態を 42-53 eV の領域に観測されている。したがってピーク 7、8 の起源としては、これら Dawber *et al.* の観測した N_2^+ イオン状態をイオンコアとする N_2 励起状態も考えられる。されにピーク 7、8 が N_2^{2+} をイオンコアとする N_2 励起状態に由来している可能性もある。これについては次に考察する。ここまで N_2^+ イオンの状態を単一の電子配置で表してきたが、図 4.8(d) のエネルギー領域では、1 電子平均場近似はもはや適切ではない ([Lan81b], [Sch83], [Ågr84], [Eha98])。図 4.8(d) の光電子スペクトルからも、1 電子平均場近似が破綻していることをは明らかである。従ってピーク 5-8 の起源となる N_2 励起状態も同様で、いくつかの電子配置が混合した状態であると考えられるべきであろう。つまり先に 1 電子励起状態と表現した状態でも、実は多電子励起状態がかなり混ざり合っているのであろう。この意味でピーク 5-8 の起源となる N_2 励起状態、多電子励起状態であると結論できる。

ピーク 8 の幅は、他のピークのそれと比べて明らかに狭い。その理由として、ピーク 8 が 1 つの振電準位からの前期解離に起因することが上げられる。しかし、ピーク幅約 1 eV から、不確定性原理に基づきその準位の寿命を求めると、 7×10^{-16} s が得られる。これは、前期解離の寿命としては短すぎるので、上記の可能性は否定できる。ここで入射光のエネルギー分解能 (0.2 eV) は、ピーク 8 の幅 (約 1 eV) に比べて十分小さいので、考慮せずに寿命を求めた。従って、ピーク 8 は、Franck-Condon 領域における傾きが小さい解離性ポテンシャルエネルギー曲線を与える N_2 励起状態に由来しているのであろう。そこで以下のようにして、そのポテンシャルエネルギー曲線を予測し、それに基づいてピーク 8 を与える N_2 励起状態をさらに考察する。

H_2 の場合と同様、鏡映近似を用い、さらに N_2 多電子励起状態ダイナミクスを半古典的に取り扱うことにすれば、2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面面積曲線 $\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j}$ は、入射光子エネルギー E_{ex} の関数として次のように書ける ((3.12) 式、(3.13) 式)。

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j} = C_\alpha(R_\epsilon) D_\alpha(R_\epsilon) E_{ex} |\chi_v^0(R_\epsilon)|^2 \left| \frac{dV_\alpha(R_\epsilon)}{dR_\epsilon} \right|^{-1} P_\alpha(R_\epsilon) \quad (4.2)$$

$$E_{ex} = V_\alpha(R_\epsilon) \quad (4.3)$$

ここで $C_\alpha(R_\epsilon)$ 、 $D_\alpha(R_\epsilon)$ 、 $P_\alpha(R_\epsilon)$ は R_ϵ に依存しない、したがって E_{ex} に依存しない定数とみなして差し支えないであろう (第 3.3.4 項参照)。よって (4.2) 式を C'_α を E_{ex} と無関係な定数

表 4.6: 図 4.8(b)、(c) のピーク 1-8 の起源となる N_2 多電子励起状態とそのイオンコアとなる N_2^+ イオン状態。

peak	Excited state of N_2	Ion core (N_2^+)	
		Energy / eV	N_2^+ state
1	$(3\sigma_g)^{-2}(1\pi_g)(n\lambda_u)$	24.5 ^{a)}	$(3\sigma_g)^{-2}(1\pi_g) D^2\Pi_g$
	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)(n\lambda_g)$	25.0 ^{a)}	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g) C^2\Sigma_u^+$
	$(1\pi_u)^{-2}(1\pi_g)(n\lambda_u)$	24-26 ^{a)}	$(1\pi_u)^{-2}(1\pi_g) E^2\Pi_g$
2	$(2\sigma_u)^{-1}(1\pi_u)^{-1}(1\pi_g)(n\lambda_u)$	28.8 ^{a)}	$(2\sigma_u)^{-1}(1\pi_u)^{-1}(1\pi_g) F^2\Sigma_g^+$
	$(2\sigma_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)(n\lambda_g)$	30.0 ^{a)}	$(2\sigma_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g) G^2\Pi_u$
	$(2\sigma_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)(n\lambda_g)$	30.4 ^{a)}	$(2\sigma_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g) H^2\Pi_u$
3	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)(n\lambda_g)$	31.9 ^{a)}	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g) I^2\Sigma_u^+$
	$(1\pi_u)^{-2}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^2(n\lambda_u)$	33.1 ^{a)}	$(1\pi_u)^{-2}(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_g)^2 J^2\Sigma_g^+$
4	$(2\sigma_u)^{-1}(1\pi_u)^{-1}(1\pi_g)(n\lambda_u)$	34.7 ^{a)}	$(2\sigma_u)^{-1}(1\pi_u)^{-1}(1\pi_g) K^2\Sigma_g^+$
5	$(2\sigma_g)^{-1}(n\lambda_u)$	37.0 ^{a)}	$(2\sigma_g)^{-1} {}^2\Sigma_g^+$
	$(2\sigma_g)^{-1}(n\lambda_u)$	37.9 ^{a)}	$(2\sigma_g)^{-1} {}^2\Sigma_g^+$
	$(1\pi_u)^{-2}(1\pi_g)(n\lambda_u)$	35.86-36.42 ^{b)}	$(1\pi_u)^{-2}(1\pi_g) {}^2\Pi_g$
	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-2}(1\pi_g)^2(n\lambda_g)$	36.52 ^{b)}	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-2}(1\pi_g)^2 {}^2\Pi_u$
	$(2\sigma_g)^{-1}(n\lambda_u)$	36.89, 37.58-38.44 ^{b)}	$(2\sigma_g)^{-1} {}^2\Sigma_g^+$
6	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(2\pi_u)(n\lambda_u)$	40.8 ^{a)}	$(1\pi_u)^{-1}(3\sigma_g)^{-1}(2\pi_u) {}^2\Sigma_g^+$
7	$(2\sigma_g)^{-1}(n\lambda_u)$	42.5 ^{a)}	$(2\sigma_g)^{-1} {}^2\Sigma_g^+$
	$(2\sigma_g)^{-1}(n\lambda_u)$	44.0 ^{a)}	$(2\sigma_g)^{-1} {}^2\Sigma_g^+$
	double Rydberg state		
8		46.3 ^{a)}	${}^2\Pi_u$
		48.1 ^{a)}	${}^2\Pi_u$
	double Rydberg state		

a) Svensson *et al.* [Sve91]

b) Liu *et al.* [Liu93]

として、

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j} = C'_\alpha E_{\text{ex}} |\chi_v^0(R_\epsilon)|^2 \left| \frac{dV_\alpha(R_\epsilon)}{dR_\epsilon} \right|^{-1} \quad (4.4)$$

と書き直す。

N_2 多電子励起状態 ' α ' のポテンシャルエネルギー曲線は、直線 $V_\alpha(R) = V_e - V_R(R - R_e)$ と近似する。 R_e は N_2 基底電子状態の平衡核間距離で、 $V_e = V_\alpha(R_e)$ である。この様子を図 4.9 に示す。この近似は、一見すると乱暴そうである。しかし (4.4) 式から明らかなように、重要であるのは Franck-Condon 領域におけるポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(R)$ であるので、実はこの近似は、それほど悪くはない。また第 3.3.4 節同様、 $\chi_v^0(R)$ を一次元調和振動

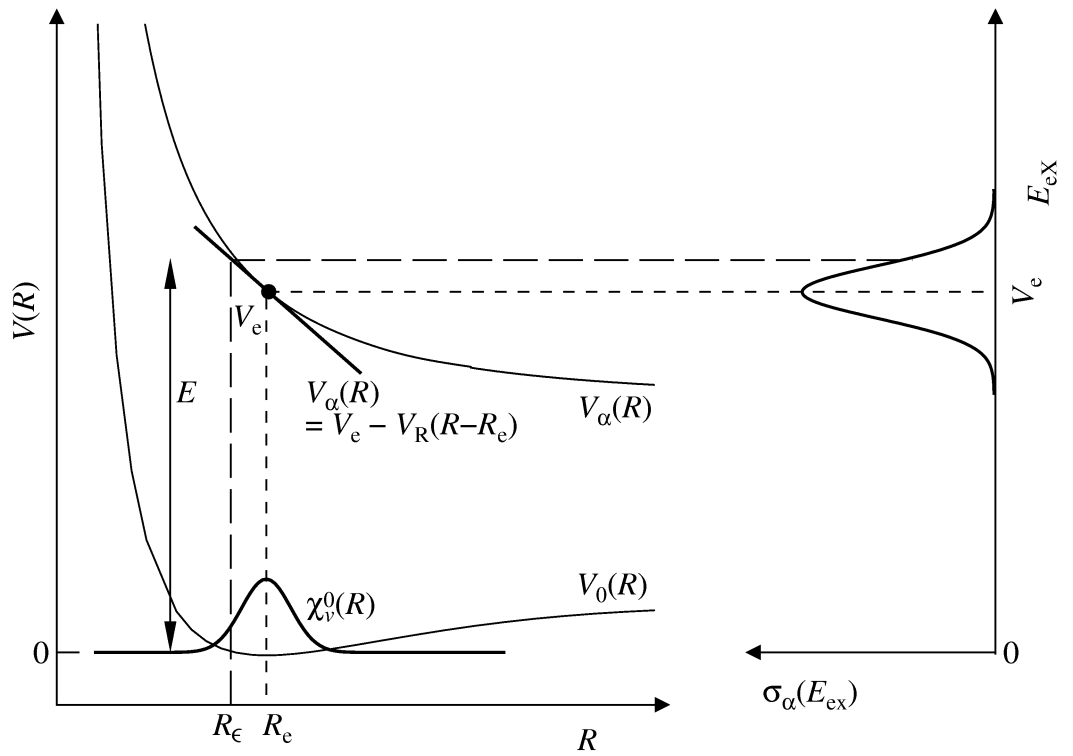


図 4.9: N_2 多電子励起状態 ' α ' のポテンシャルエネルギー曲線を直線で近似した場合の鏡映近似。ここで $\sigma_\alpha(E_{\text{ex}})$ は、分子がエネルギー E_{ex} の光子を吸収して基底電子状態 ' 0 ' から多電子励起状態 ' α ' へ励起する断面積である (第 3.3.4 項参照)。

子で近似すると、以下の式を得る。

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\Omega_i d\Omega_j} = C'_\alpha E_{\text{ex}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp\{-m\omega(R_e - R_e)^2/\hbar\} \times V_R^{-1} \quad (4.5)$$

$$= A_\alpha \times \exp \frac{-B_\alpha \times (E_{\text{ex}} - V_e)^2}{V_R^2} \quad (4.6)$$

$$A_\alpha = C'_\alpha \frac{E_{\text{ex}}}{V_R} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$B_\alpha = m\omega/\hbar \quad (4.8)$$

ここで ω 、 m はそれぞれ、 N_2 基底電子状態における角振動数および 2 つの N 原子核の換算質量 (その値は [Hub79] を参照した) である。ピーク 8 の幅は約 1 eV と狭いので、 A_α は E_{ex} に依存しない定数として扱ってもよい。こうして、(4.6) 式 (つまりガウス関数である) を、フィッティング関数としてピーク 8 に対して eye-fitting させた。フィッティングパラメータは、 A_α 、 V_e 、 V_R である。ここで入射光のエネルギー分解能 (0.2 eV) はピーク 8 の幅 (約 1 eV) に比べて十分小さいので、考慮することなくフィッティングを行う。

最もよくフィットする 2 つの N 原子核の光光子放出の 2 重微分断面面積曲線を図 4.8(c) に示す。またこれを与えるポテンシャルエネルギー曲線 $V_\alpha(R) = V_e - V_R(R - R_e)$ を図 4.10 に示す。またピーク 5-7 の起源となる N_2 多電子励起状態のエネルギー位置も同時に示す。図 4.10 には、Lundqvist *et al.* による $\text{N}^+(2s^2 2p^2, ^3\text{P}) + \text{N}^+(2s^2 2p^2, ^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2^{2+}$ のポテンシャルエネルギー曲線も点線で示した [Lun96]。図 4.10 から分るように、ピーク 8 の起源となる N_2 多電子励起状態は、Franck-Condon 領域において、いくつもの N_2^{2+} イオン状態が存在する領域にあり、またそのポテンシャルエネルギー曲線の傾きは N_2^{2+} のそれによく似ている。従ってピーク 8 は、ある N_2^{2+} イオン状態をイオンコアとして、それに 2 つの電子が束縛された double Rydberg 状態に由来している可能性がある。ここでそのイオンコアが、 $\text{N}^+(2s^2 2p^2, ^3\text{P}) + \text{N}^+(2s^2 2p^2, ^3\text{P}) \rightarrow \text{N}(2s^2 2p^2(^3\text{P})nl)$ であることに注目してほしい。なお n と l は、それぞれ原子軌道の主量子数と軌道角運動量量子数である。図 4.10 から、ピーク 7 の起源となる N_2 多電子励起状態のエネルギーを考慮すると、それもまた N_2^{2+} イオン状態をイオンコアとする double Rydberg 状態である可能性がある。これらの可能性も表 4.6 に記した。

第 4.3.2 項で、ピーク 5 に寄与する励起 N 原子の組み合わせを明らかにした (表 4.3)。その結果も図 4.10 に示した (破線)。ピーク 5 の起源となる N_2 多電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は、非常に小さい傾きを持っていそうである。これまでほとんど未知であった N_2 多電子励起状態を図 4.10 のレベルまで解き明かすことができたことの意義は、きわめて大きい。

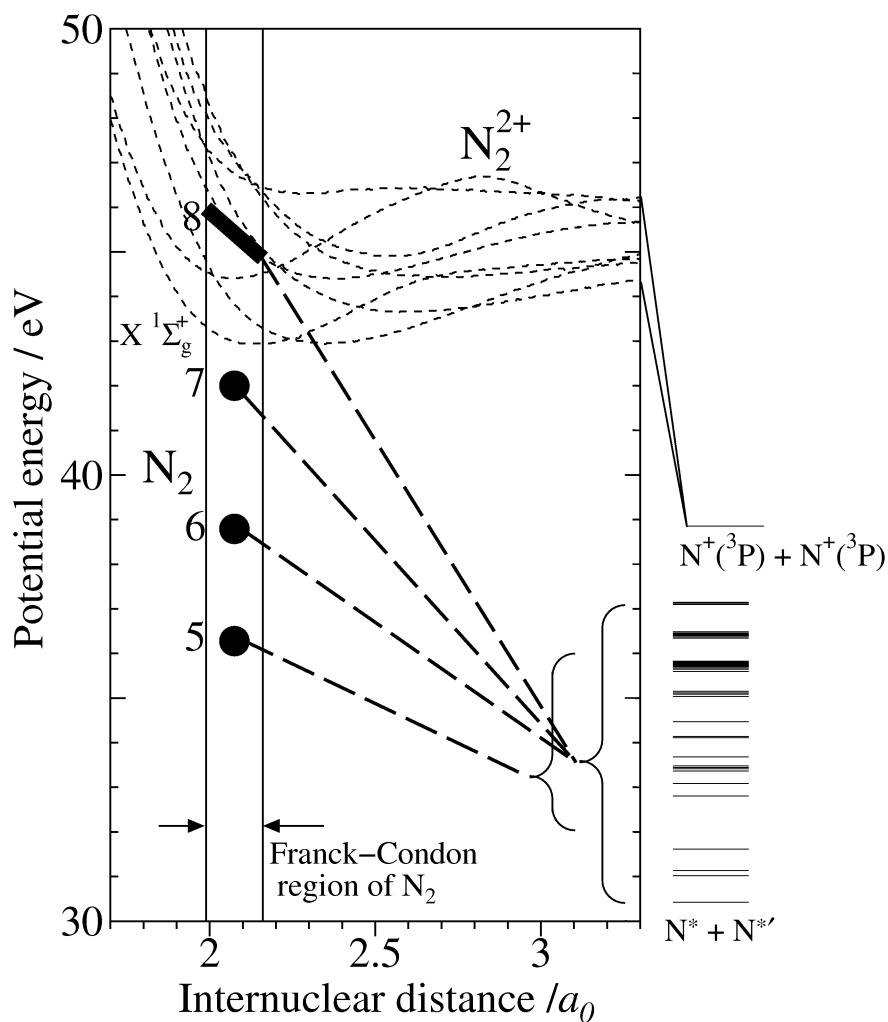
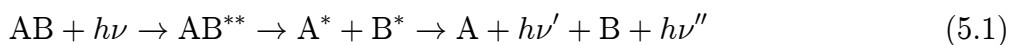


図 4.10: 図 4.8(c) に現れるピーク 8 の起源となる N_2 多電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線 (実線) とピーク 5-7 の起源となる N_2 多電子励起状態のエネルギー位置 (●)。点線は Lundqvist *et al.* による $N^+(2s^22p^2, ^3P) + N^+(2s^22p^2, ^3P) \rightarrow N_2^{2+}$ イオン状態のポテンシャルエネルギー曲線。図右の横線は、解離極限を示す。解離極限 $N^* + N^{*'}$ は図 4.8(c) のそれと同じである。破線はピーク 5-8 の起源となる N_2 多電子励起状態と解離極限との相関を表す。 $N_2(X\ ^1\Sigma_g^+)$ の基底振動回転準位をエネルギーの原点としている。

第5章 総括

本研究では、過程 (5.1) の、1 光子吸収に起因して 2 つのけい光光子をそれぞれある立体角へ放出する 2 重微分断面積を測定する $(\gamma, 2\gamma)$ 法を開発、確立した。この断面積にはイオン化の寄与は全く含まれず、多電子励起状態に起因する構造のみを観測できる。



まず、同時計数率の規格化法を確立し、過程 (5.1) の、2 つのけい光光子放出の立体角についての 2 重微分断面積相対値を得ることが出来た。この $(\gamma, 2\gamma)$ 法により、従来の 1 光子吸収に起因してけい光をある立体角へ放出する微分断面積を測定する (γ, γ) 法では、解離性直接イオン化の寄与が支配的で多電子励起状態の観測が困難であったエネルギー領域においても、多電子励起状態の研究が可能となった。

H₂ と N₂ 分子を対象に実験を行った。それぞれで得られた結論は次のとおりである

(I) H₂ について

入射光子エネルギー 30-44 eV の領域で、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法により H₂ の光励起に起因する 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として測定した。Lyman- α 光子放出を伴う解離性イオン化のしきい値 35.6 eV 以上のエネルギー領域においても、イオン化の寄与をまったく含まず、2 電子励起状態のみに起因する断面積曲線が本研究により始めて得られた。

得られた 2 つの Lyman- α 光子放出の 2 重微分断面積を、鏡映近似と解離過程の半古典的取り扱いに基づくフィッティングを行ったところ、Q₂¹Π_u(1) 状態に対する計算結果が実験値をよく再現した。従って 2 つの H(2p) を生成する H₂ の 2 電子励起状態が Q₂¹Π_u(1) 状態であることを明らかにした。また、この 2 電子励起 Q₂¹Π_u(1) 状態のダイナミクスを半古典論で説明できる事が分った。

(II) N₂ について

入射光子エネルギー 28-49 eV の領域で、 $(\gamma, 2\gamma)$ 法により 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として測定した。けい光光子放出を伴う解離性イオン化のしきい値 34.6 eV 以上のエネルギー領域においても、イオン化の寄与を全く含

まず、 N_2 励起状態のみに起因する断面積曲線が本研究により始めて得られた。その結果、これまで知られていたどの N_2 励起状態よりも高い、36、39、40-44、45 eV 付近に N_2 励起状態を見い出すことができた。

Svensson *et al.* [Sve91]、Liu *et al.* [Liu93] の光電子スペクトルによる N_2^+ イオン状態の研究を参考に、これらの N_2 励起状態の電子配置をそれぞれ同定した。さらに、これらの状態は全て多電子励起状態であることを明らかにした。40-44 と 45 eV の多電子励起状態は N_2^{2+} をイオンコアとして、それに 2 つの電子が束縛された double Rydberg 状態である可能性も示した。

$(\gamma, 2\gamma)$ 法により新たに見出された 45 eV 付近の多電子励起状態は、 N_2 の 2 重イオン化エネルギーを超えた状態である。このような状態が存在すること、さらにそれが 2 重イオン化エネルギー以下に存在する N_2 多電子励起状態に匹敵し得る 2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積を与えると言う、実に興味深い結果が得られた。

2 つの N 原子けい光光子放出の 2 重微分断面積曲線の 45 eV ピークに対してフィッティングをおこない、それに寄与する多電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を求めた。また同時計数タイムスペクトルの解析から、36 eV の多電子励起状態の相関する解離極限を明らかにした。これらから、多電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線がまったく分っていなかったエネルギー領域において、その一部を本研究により明らかにすることが出来た。

以上の様に $(\gamma, 2\gamma)$ 法は、イオン化の寄与を全く含まない多電子励起分子のみに起因する断面積曲線の測定を可能にし、多電子励起分子ダイナミクスの研究に非常に強力な方法である。

謝辞

本研究の遂行また本論文の執筆において多くの御指導、御助言をくださりました 小田切 丈 博士に心より感謝の意を申し上げます。

本研究の遂行また本論文執筆にあたって多くの御指導、御助言をいただいたばかりでなく、研究室所属以来、熱心にご指導していただいた 河内 宣之 教授に深く感謝いたします。

多くの有益な御助言をいただいた北島 昌史 助教授、亀田 幸成 博士に深く感謝いたします。

KEK PF における実験の便宜を図ってくださった 伊藤 健二 助教授、東 善郎 助教授、青戸 智浩 博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行において多くの御指導と御協力いただいた加藤 昌弘 博士、福澤 宏宣 博士に深く感謝いたします。

KEK PF での実験に御協力いただいた、兒玉 健作 氏、宮城 晴英 氏、栗田 直義 氏に感謝いたします。

本研究の遂行に数多くの御協力を下さった 河内・北島研究室の皆様には感謝いたします。

2006 年 1 月

発表論文リスト

Hironobu Fukuzawa, Makoto Murata, Naoharu Kiyoto, Tomonori Mukai, Yuji Fukuchi, Deba Bahadur Khadka, Masatoshi Ukai, Takeshi Odagiri, Kosei Kameta, Noriyuki Kouchi, and Yoshihiko Hatano: “Collisional deexcitation of the excited rare gas atoms in resonant states: The Watanabe–Katsuura theory revisited”, *J. Chem. Phys.*, **118**, 70–74 (2003).

Masahiro Kato, Kensaku Kodama, Makoto Murata, Kosei Kameta, Takeshi Odagiri, Noriyuki Kouchi, and Yoshihiko Hatano: “Doubly excited states of H₂O in the vacuum ultraviolet range”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37** 3127–3148 (2004).

Takeshi Odagiri, Makoto Murata, Masahiro Kato, and Noriyuki Kouchi: “ $(\gamma, 2\gamma)$ studies on doubly excited states of molecular hydrogen”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 3909–3917 (2004).

Hironobu Fukuzawa, Takeshi Odagiri, Tomoharu Nakazato, Makoto Murata, Haruhide Miyagi, and Noriyuki Kouchi: “Doubly excited states of methane produced by photon and electron interactions”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**, 565–578 (2005).

Makoto Murata, Takeshi Odagiri, and Noriyuki Kouchi: “ $(\gamma, 2\gamma)$ experiments for studying the multiply excited states of N₂”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144–147** 147–149 (2005).

Makoto Murata, Takeshi Odagiri, and Noriyuki Kouchi: “Multiply excited states of molecular nitrogen in the vacuum ultraviolet range as studied by $(\gamma, 2\gamma)$ method”, submitted to *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*

参考文献

- [Ågr84] Ågren, H., Arneberg, R., Müller, J., and Manne, R.: “X-ray emission of the nitrogen molecule following photon or electron impact. A theoretical study using configuration-interaction wavefunctions”, *Chem. Phys.*, **83**, 53–67 (1984).
- [Aot04] Aoto, T., Hikosaka, Y., Hall, R. I., Ito, K., Fernández, J., and Martín, F.: ”Dissociative photoionization of H₂ at high photon energies: uncovering new series of doubly excited states”, *Chem. Phys. Lett*, **389**, 145–149 (2004).
- [Ara86] Arai, S., Yoshimi, T., Morioka, M., Hironaka, K., Yoshida, T., Koizumi, H., Shinsaka, K., Hatano, Y., Yagishita, A., and Ito, K.: “Lyman- α excitation spectra in the photodissociation of the doubly excited states of H₂”, *Z. Phys. D*, **4**, 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).
- [Bal92] Baltzer, P., Larsson, M., Karlsson, L., Wannberg, B., and Göthe, M. C.: “Inner-valence states of N₂⁺ studied by uv photoelectron spectroscopy and configuration-interaction calculations”, *Phys. Rev. A*, **46**, 5545–5553 (1992).
- [Ble30] Bleakney, W.: ”The ionization of hydrogen by single electron impact”, *Phys. Rev.*, **35**, 1180–1186 (1930).

- [Bol04] Bolognesi, P., Alberti, G., Thompson, D. B., Avaldi, L., and King, G. C.: “A study of the partial photoionization cross sections of the N₂ valence-shell states”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 4575–4588 (2004).
- [Bor00] Borges, I. and Bielschowsky, C. E.: “Doubly excited states of molecular hydrogen: theoretical absorption and photodissociation cross sections”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 1713–2724 (2000).
- [Bor01] Borges, I. and Bielschowsky, C. E.: “On the semiclassical dissociation yields of the doubly excited states of H₂”, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 411–416 (2001).
- [Bot74] Bottcher, C. and Docken, K.: “Autoionizing states of the hydrogen molecule”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **7**, L5–L8 (1974).
- [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).
- [Cha92] Chan, W. F., Cooper, G., and Brion, C. E.: “Absolute optical oscillator strengths (11-20 eV) and transition moments for the photoabsorption of molecular hydrogen in the Lyman and Werner bands”, *Chem. Phys.*, **168**, 375–388 (1992).
- [Cha93] Chan, W. F., Cooper, G., Sodhi, R. N. S., and Brion, C. E.: “Absolute optical oscillator strengths for discrete and continuum photoabsorption of molecular nitrogen (11-200 eV)”, *Chem. Phys.*, **170**, 81–97 (1993).
- [Cla69] Clampitt, R.: “H(2s) atoms produced by dissociative excitation of molecules”, *Phys. Lett.*, **28A**, 581–582 (1969).
- [Cod66] Codling, K.: “Structure in the photo-ionization continuum of N₂ near 500 Å”, *Astrophys. J.*, **143**, 552–558 (1966).
- [Cod67] Codling, K., Madden, R. P., and Ederer, D. L.: “Resonances in the photo-ionization continuum of Ne (20-150 eV)”, *Phys. Rev.*, **155**, 26–37 (1967).

- [Cod72] Codling, K. and Madden, R. P.: "The absorption spectra of krypton and xenon in the wavelength range 330–600 Å", *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **76A**, 1–12 (1972).
- [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).
- [Daw94] Dawber, G., McConkey, A. G., Avaldi, L., MacDonald, M. A., King, G. C., and Hall, R. I.: "Threshold photoelectrons coincidence spectroscopy of doubly-charged ions of nitrogen, carbon monoxide, nitric oxide and oxygen", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, 2191–2209 (1994).
- [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).
- [Ebe87] Eberhardt, W., Plummer, E. W., Lyo, I. W., Murphy, R., Carr, R., and Ford, W. K.: "Core hole decay and fragmentation of molecules; electron-ion coincidence studies of N₂", *J. de Phys.*, colloque **C9** suppl. 12, 679–692 (1987).
- [Eha98] Ehara, M. and Nakatsuji, H.: "Outer- and inner-valence ionization spectra of N₂ and CO: SAC-CI(general-R) compared with full-CI spectra", *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 347–354 (1998).
- [Ehr00] Ehresmann, A., Machida, S., Kitajima, M., Ukai, M., Kameta, K., Kouchi, N., Hatano, Y., Shigemasa, E., and Hayaishi, T.: "Dissociative single and double photoionization with excitation between 37 and 69eV in N₂", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 473–490 (2000).
- [Erm93] Erman, P., Karawajczyk, A., Rachlew-Källne, E., Sorensen, S. L., Strömholm, C., and Kirm, M.: "Studies of fluorescence from photoionization and photodissociation of N₂ induced by 16–40eV synchrotron radiation", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, 4483–4490 (1993).

- [Erm96] Erman, P., Karawajczyk, A., Köble, U., Rachlew, E., Franzén, K. Y., and Veseth, L.: “Ultrashort-Lived Non-Rydberg Doubly Excited Resonances Observed in Molecular Photoionization”, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4136–4139 (1996).
- [Erm99] Erman, P., Karawajczyk, A., Rachlew-Källne, E., Rius i Riu, J., Stankiewicz, M., and Franzén, K. Y.: “Neutral dissociation by non-Rydberg doubly excited states”, *Phys. Rev.*, **A 60**, 426–430 (1999).
- [Fer01] Fernández, J. and Martín, F.: “Autoionizing $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ states of H_2 above the third and fourth ionization thresholds”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, 4141–4153 (2001).
- [Fer02] Fernández, J. and Martín, F.: “In search of new resonance structures in dissociative photoionization of H_2 ”, *Int. J. Quantum Chem.*, **86**, 145–150 (2002).
- [Fla00] Flammini, R., Fainelli, E., and Avaldi, L.: “Observation of doubly excited states in the $N_2^+2\sigma_u^{-1}$ partial ionization cross section measured by (e,2e) experiments”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 1507–1519 (2000).
- [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).
- [Fuk05] Fukuzawa, H., Odagiri, T., Nakazato, T., Murata, M., Miyagi, H., , and Kouchi, N.: “Doubly excited states of methane produced by photon and electron interactions”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**, 565–578 (2005).
- [Gar78] Gardner, J. L. and Samson, J. A. R.: “Vibrational intensity distributions for the various electronic states of O_2^+ , N_2^+ and CO^+ produced by photoionization”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **13**, 7–15 (1978).
- [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: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, 2961–2970 (1994).
- [Gla86] Glass-Maujean, M.: “Photodissociation of doubly excited states of H_2 , HD, and D_2 ”, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4830–4834 (1986).

- [Gla88] Glass-Maujean, M.: “Photodissociation of doubly excited states of H_2 : Emission of Balmer lines”, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2839–2843 (1988).
- [Gla95] Glass-Maujean, M., Frohlich, H., and Martin, P.: “ H_2 doubly-excited-state assignment from the determination of the orbital state of the H^* photodissociation fragments”, *Phys. Rev. A*, **52**, 4622–4630 (1995).
- [Gla04] Glass-Maujean, M., Klumpp, S., Werner, L., Ehresmann, A., and Schmoranzner, H.: “Photodissociation of doubly excited states of H_2 into $H(2s)$ and $H(2p)$ fragments”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 2677–2684 (2004).
- [Gla05] Glass-Maujean, M. and Schmoranzner, H.: “Dissociation dynamics of doubly excited states of molecular hydrogen”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**, 1093–1105 (2005).
- [Gri83] Grimm, F. A. and Carlson, T. A.: “Angular distribution for the major photoelectron bands of nitrogen below 45 eV binding energy”, *Chem. Phys.*, **80**, 389–394 (1983).
- [Gür77] Gürtler, P., Saile, V., and Koch, E. E.: “High resolution absorption spectrum of nitrogen in the vacuum ultraviolet”, *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 245–250 (1977).
- [Har03] Harries, J. R., Hammond, P., and Murray, A. J.: “Electron-impact excitation of He and H_2 in the doubly excited state energy region observed using a momentum transfer technique”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, 2579–2590 (2003).
- [Hat83] Hatano, Y.: “Electron impact dissociation of simple molecules”, *Comments At. Mol. Phys.*, **13**, 259–273 (1983).
- [Hat94] Hatano, Y.: “Dynamics of Superexcited Molecules”, in Kuchitsu, K. ed., *Dynamics of Excited Molecules*, chapter 6, 151–216, Elsevier (1994).
- [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 H₂”, *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 H₂ and D₂”, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3912–3916 (1995).
- [Her67] Herzberg, G.: “*Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*”, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1967).
- [Hiy93] Hiyama, M. and Iwata, S.: “Theoretical assignment of the vibronic bands in the photoelectron spectra of N₂ below 30eV”, *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 319–327 (1993).
- [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).
- [Ito76] Ito, K., Oda, N., Hatano, Y., and Tsuboi, T.: “Doppler profile measurements of Balmer- α radiation by electron impact on H₂”, *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 H₂, D₂, CH₄ 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 H₂ at 27–40 eV”, *Chem. Phys. Lett*, **151**, 121–127 (1988).
- [Ito95] Ito, K., Morioka, Y., Ukai, M., Kouchi, N., Hatano, Y., and Hayaishi, T.: “A high-flux 3-M normal incidence monochromator at beamline 20A of the Photon Factory”, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2119–2121 (1995).
- [Ito96] Ito, K., Hall, R. I., and Ukai, M.: ”Dissociative photoionization of H₂ and D₂ in the energy region of 25–45 eV”, *J. Chem. Phys*, **104**, 8449–8457 (1996).
- [Joh80] Johnson, J. P. and Franklin, J. L.: ”Kinetic energies and angular distributions of H⁺ ions produced by electron impact on H₂”, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **33**, 393–407 (1980).

- [Kan83] Kanfer, S. and Shapiro, M.: "Theory of the dissociative photoionisation of H_2 ", *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **16**, L655–L660 (1983).
- [Kat02] Kato, M., Kameta, K., Odagiri, T., Kouchi, N., and Hatano, Y.: "Single-hole one-electron superexcited states and doubly excited states of methane in the vacuum ultraviolet range as studied by dispersed fluorescence spectroscopy", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, 4383–4400 (2002).
- [Kat03] Kato, M., Odagiri, T., Kameta, K., Kouchi, N., and Hatano, Y.: "Doubly excited states of ammonia in the vacuum ultraviolet range", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, 3541–3554 (2003).
- [Kat04] Kato, M., Odagiri, T., Kodama, K., Murata, M., Kameta, K., and Kouchi, N.: "Doubly excited states of water in the inner valence range", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 3127–3148 (2004).
- [Kie67] Kieffer, L. J. and Dunn, G. H.: "Dissociative ionization of H_2 and D_2 ", *Phys. Rev.*, **158**, 61 (1967).
- [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).
- [Köl78] Köllmann, K.: "Energetic protons from autoionising states of H_2 ", *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **11**, 339–355 (1978).
- [Kou97] Kouchi, N., Ukai, M., and Hatano, Y.: "Dissociation dynamics of superexcited molecular hydrogen", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 2319–2344 (1997).
- [Kru80] Krummacher, S., Schmidt, V., and Willeumier, F.: "Inner-shell photoionisation in molecules: the nitrogen case", *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **13**, 3993–4005 (1980).
- [Laf03] Lafosse, A., Lebech, M., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Spielberger, L., Jagutzki, O., Houver, J. C., and Doweck, D.: "Molecular frame photoelectron angular distributions in dissociative photoionization of H_2 in the region of the Q_1 and Q_2 doubly excited states", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, 4683–4702 (2003).
- [Lan81a] 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: At. Mol. Phys.*, **14**, 1509–1524 (1981).

- [Lan81b] Langhoff, P. W., Langhoff, S. R., Rescigno, T. N., Schirmer, J., Cederbaum, L. S., Domcke, W., and Niessen, W. V.: "Theoretical studies of inner-valence-shell photoionization cross sections in N_2 and CO", *Chem. Phys.*, **58**, 71–91 (1981).
- [Lan88] Langhoff, S. R. and Bauschlicher, Jr., C. W.: "Theoretical study of the first and second negative systems of N_2^+ ", *J. Chem. Phys.*, **88**, 329–336 (1988).
- [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: At. Mol. Opt. Phys.*, **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: At. Mol. Opt. Phys.*, **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: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 6113–6121 (1996).
- [Lee73] Lee, L. C., Carlson, R. W., Judge, D. L., and Ogawa, M.: "The absorption cross sections of N_2 , O_2 , CO, NO, CO_2 , N_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 and C_4H_{10} from 180 to 700 Å", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **13**, 1023–1031 (1973).
- [Lee75] Lee, J. S., Wong, T. C., and Bonham, R. A.: "Observation of a new electronic transition in N_2 at 31.4eV by means of high energy electron impact spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, **63**, 1643–1540 (1975).
- [Lee94] Lee, S., Iwai, M., and Nakamura, H.: "Characteristics and dynamics of doubly excited states of molecules", in Bandrauk, A. D. ed., "*Molecules in Laser Fields*", chapter 5, pp. 217–286, Marcel Dekker, New York (1994).
- [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).

- [Liu93] Liu, Z. F., Bancroft, G. M., Coatsworth, L. L., and Tan, K. H.: “Fine structure in the inner valence photoelectron spectra of N_2 and CO”, *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 337–343 (1993).
- [Lof77] Lofthus, A. and Krupenie, P. H.: “The Spectrum of Molecular Nitrogen”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 113–307 (1977).
- [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).
- [Lun96] Lundqvist, M., Edvardsson, D., Baltzer, P., and Wannberg, B.: “Doppler-free kinetic energy release spectrum of N_2^{2+} ”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 1489–1499 (1996).
- [Mac97] 町田 俊太郎 :『超励起分子の解離およびイオン化のダイナミックス』, PhD thesis, 東京工業大学 (1997).
- [Mad69] Madden, R. P., Ederer, D. L., and Codling, K.: “Resonances in the photoionization continuum of Ar I (20–150 eV)”, *Phys. Rev.*, **177**, 136–177 (1969).
- [Mar82] Martin, C. and Bowyer, S.: “Quantum efficiency of opaque CsI photocathodes with channel electron multiplier arrays in the extreme and far ultraviolet”, *Appl. Opt.*, **21**, 4206–4207 (1982).
- [Mar99] Martín, F.: “Ionization and dissociation using B-splines: photoionization of the hydrogen molecules”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, R197–R231 (1999).
- [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).
- [Moo58] Moore, C. E.: “*Atomic Energy Levels as derived from the Analyses of Optical Spectra*”, Vol. 3, U.S. Government Printing Office, Washington (1958).
- [Nak90] 中村 宏樹, 高木 秀一 :『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).
- [NIS00] NIST, : “*Report of calibration*”, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (May 19, 2000).
- [Nyh77] Nyholm, R., Berndtsson, A., Nilsson, R., Hedman, J., and Nordling, C.: “Intermediate X-ray sources for ESCA”, *Phys. Scr.*, **16**, 383–387 (1977).
- [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).
- [Oda95] Odagiri, T., Uemura, N., Koyama, K., Ukai, M., Kouchi, N., and Hatano, Y.: “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).
- [Oda96] Odagiri, T., Uemura, N., Koyama, K., Ukai, M., Kouchi, N., and Hatano, Y.: “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).
- [Oda99] 小田切 丈: 『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』, PhD thesis, 東京工業大学 (1999).
- [Oda01] Odagiri, T., Takahashi, K., Yoshikawa, K., Kouchi, N., and Hatano, Y.: “Forbidden doubly excited states of molecular nitrogen dissociating into two neutral atoms in electron collisions”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, 4889–4900 (2001).
- [Oda03] Odagiri, T., Fukuzawa, H., Takahashi, K., Kouchi, N., and Hatano, Y.: “Single-hole one-electron superexcited states and doubly-excited states of molecules as studied by coincident electron-energy-loss spectroscopy”, *Nukleonika*, **48**, 95–102 (2003).

- [Oda04a] Odagiri, T. and Kouchi, N.: “Doubly excited molecules in electron collisions as studied by coincident electron-energy-loss spectroscopy”, *Phys. Scr.*, **T110**, 183–187 (2004).
- [Oda04b] Odagiri, T., Murata, M., Kato, M., and Kouchi, N.: “ $(\gamma, 2\gamma)$ studies on doubly excited states of molecular hydrogen”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 3909–3917 (2004).
- [Oln97] Olney, T. N., Cann, N. M., Cooper, G., and Brion, C. E.: “Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules”, *Chem. Phys.*, **223**, 59–98 (1997).
- [PFA03] “Outline of the accelerators”, *Photon Factory Activity Report*, PART A, 89–92 (2003).
- [Pic83] Pichou, F., Hall, R. I., Landau, M., and Schermann, C.: “Observation of autoionising states in H_2 and D_2 above 30 eV by electron impact”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **16**, 2445–2456 (1983).
- [Pol77] Polyakova, G. N., Ranyuk, A. I., and Erko, V. F.: “Kinetic-energy distribution of excited atoms produced when H_2 and D_2 molecules are dissociated by electron impact”, *Sov. Phys. JETP*, **46**, 1117–1122 (1977).
- [Pol86] Poliakoff, E. D., Ho, M.-H., Leroi, G. E., and White, M. G.: “Non-Franck-Condon $2\sigma_u^{-1}$ vibrational distributions in N_2^+ . An interchannel-coupled shape resonance observed by dispersed fluorescence”, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4779–4785 (1986).
- [Rad85] Radzig, A. A. and Smirnov, B. M.: “*Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*”, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [Rui03] Ruiz, J. A., Coreno, M., Erman, P., Kivimäki, A., García, E. M., Prince, K. C., de Simone, M., Rachlew, E., Richter, R., i Riu, J. R., and Veseth, L.: “Autoionisation of superexcited states in N_2 to the $\text{N}_2^+ \text{B}$ state”, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 139–146 (2003).
- [Sam80] Samson, J. A. R.: “*Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*”, Pied Publications, Lincoln Nebraska, second edition (1980).

- [Sán97a] Sánchez, I. and Martín, F.: “The doubly excited states of the H₂ molecule”, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7720–7730 (1997).
- [San97b] Sannes, P. and Veseth, L.: “Doubly excited autoionizing states in N₂”, *Phys. Rev. A*, **56**, 2893–2902 (1997).
- [Sán98] Sánchez, I. and Martín, F.: “Resonant dissociative photoionization of H₂ and D₂”, *Phys. Rev. A*, **57**, 1006–1017 (1998).
- [Sán99a] Sánchez, I. and Martín, F.: “Dissociative photoionization of H₂ and D₂ by (30–37)-eV photons via ¹Π_u states”, *Phys. Rev. A*, **60**, 2200–2206 (1999).
- [Sán99b] Sánchez, I. and Martín, F.: “Doubly excited autoionizing states of the H₂ above the second ionization threshold: the Q₂ resonance series”, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6702–6713 (1999).
- [Sch75] Schiavone, J. A., Smyth, K. C., and Freund, R. S.: ”Dissociative excitation of H₂ by electron impact: Translational spectroscopy of long lived high Rydberg fragment atoms”, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1043–1051 (1975).
- [Sch83] Schirmer, J. and Walter, O.: “Complete valence-shell ionization spectra of N₂ and CO: application of the extended two-particle-hole Tamm-Dancoff approximation (2ph-TDA)”, *Chem. Phys.*, **78**, 201–211 (1983).
- [Sch93] Schinke, R.: “*Photodissociation Dynamics*”, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [Sha71] Sharp, T. E.: “Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions”, *At. Data*, **2**, 119–169 (1971).
- [Sha92] Shaw, D. A., Holland, D. M. P., MacDonald, M. A., Hopkirk, A., Hayes, M. A., and McSweeney, S. M.: “A study of the absolute photoabsorption cross section and the photoionization quantum efficiency of nitrogen from the ionization threshold to 485 Å”, *Chem. Phys.*, **166**, 379–391 (1992).
- [Str79] Strathdee, S. and Browning, R.: ”Dissociative photoionization of H₂ : Kinetic energy spectra”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **12**, 1789–1804 (1979).

- [Sve91] Svensson, S., Carlsson-Göthe, M., Karlsson, L., Nilsson, A., Mårtensson, N., and Gelius, U.: “Inner Valence Satellite Structure in High Resolution X-ray Excited Photoelectron Spectra of N₂ and CO”, *Phys. Scr.*, **44**, 184–190 (1991).
- [Tak00] 高柳 和夫 :『原子分子物理学』, 朝倉書店, 東京 (2000).
- [Ten96] Tennyson, J.: ”Resonance parameters and quantum defects for superexcited H₂”, *At. Data Nucl. Data Tables*, **64**, 253–277 (1996).
- [Ter93a] 寺澤 昇久 :『放射光パルス特性を用いた励起水素原子の衝突脱励起過程に関する研究』, PhD thesis, 東京工業大学 (1993).
- [Ter93b] Terazawa, N., Ukai, M., Kouchi, N., Kameta, K., Hatano, Y., and Tanaka, K.: “De-excitation of H(2p) in collision with a H₂ molecule”, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1637–1643 (1993).
- [Thu75] Thulstrup, E. W. and Andersen, A.: “Configuration interaction studies of bound, low-lying states of N₂⁻, N₂, N₂⁺ and N₂²⁺”, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **8**, 965–976 (1975).
- [Tom90] 富増 多喜男 :『シンクロトロン放射技術』, 工業調査会, 東京 (1990).
- [Uem98] Uemura, N., Odagiri, T., Hirano, Y., Makino, Y., Kouchi, N., and Hatano, Y.: “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).
- [Uka92] Ukai, M., Kameta, K., Kouchi, N., Hatano, Y., and Tanaka, K.: “Neutral decay of double-holed doubly excited resonances of N₂”, *Phys. Rev. A*, **46**, 7019–7022 (1992).
- [Uka96] Ukai, M.: “Spectroscopy and dynamics of superexcited molecules as probed by fluorescence measurements”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 423–428 (1996).
- [Wes80] West, J. B., Parr, A. C., Cole, B. E., Ederer, D. L., Stockbauer, R., and Dehmer, J. L.: “Shape-resonance-induced non-Franck-Condon vibrational intensities in 3σ_g photoionisation of N₂”, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **13**, L105–L108 (1980).

- [Wie96] Wiese, W. L., Fuhr, J. R., and Deters, T. M.: “Atomic Transition Probabilities of Carbon, Nitrogen, and Oxygen A Critical Data Compilation”, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, **7**, 1–552 (1996).
- [Wil79] Wilden, D. G., Hicks, P. J., and Comer, J.: “High resolution studies of dipole-forbidden states of N₂ using low-energy electron energy-loss spectroscopy”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **12**, 1579–1590 (1979).
- [Yos89] 吉澤 康和 :『新しい誤差論』, 共立出版, 東京 (1989).