

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |   |
|-------------------|---|
| 題目(和文)            | CH[4]、NH[3]、H[2]O <sub>2</sub> 電子励起状態の生成と崩壊   |
| Title(English)    |   |
| 著者(和文)            | 加藤昌弘  |
| Author(English)   |   |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第5619号,<br>授与年月日:2004年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:   |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第5619号,<br>Conferred date:2004/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文)          | 博士論文  |
| Type(English)     | Doctoral Thesis   |

博士論文

**CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 2電子励起状態の生成と崩壊**

(指導教官 河内宣之 教授)

**加藤 昌弘**

平成16年1月

# 目次

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 第1章   | 序論   | 7   |
| 1.1   | はじめに   | 7   |
| 1.2   | 分子2電子励起状態  | 10  |
| 1.2.1 | 一電子平均場近似と Born–Oppenheimer 近似                          | 10  |
| 1.2.2 | 2電子励起状態と一電子平均場近似                                       | 11  |
| 1.2.3 | 超励起分子の崩壊過程   | 12  |
| 1.3   | 本研究の目的   | 14  |
| 第2章   | 実験   | 18  |
| 2.1   | フォトン ファクトリー ・ ビームライン                                   | 19  |
| 2.2   | 可視紫外波長分散けい光放出断面積測定                                     | 21  |
| 2.2.1 | 測定装置   | 21  |
| 2.2.2 | けい光放出断面積導出の手順  | 23  |
| 2.2.3 | 波長校正   | 38  |
| 2.3   | CH <sub>4</sub> 分子の光励起による Lyman- $\alpha$ けい光励起スペクトル測定 | 40  |
| 2.4   | 試料   | 42  |
| 第3章   | CH <sub>4</sub> 分子2電子励起状態                              | 61  |
| 3.1   | CH <sub>4</sub> 分子超励起状態およびイオン状態に関するこれまでの研究             | 61  |
| 3.2   | けい光スペクトル   | 64  |
| 3.3   | 入射光子エネルギーの関数としてのけい光放出断面積                               | 70  |
| 3.4   | CH <sub>4</sub> 分子の1電子励起超励起状態                          | 75  |
| 3.5   | CH <sub>4</sub> 分子2電子励起状態                              | 77  |
| 第4章   | NH <sub>3</sub> 分子2電子励起状態                              | 99  |
| 4.1   | NH <sub>3</sub> 分子超励起状態およびイオン状態に関するこれまでの研究             | 99  |
| 4.2   | けい光スペクトル   | 101 |
| 4.3   | 入射光子エネルギーの関数としてのけい光放出断面積                               | 106 |
| 4.4   | NH <sub>3</sub> 分子2電子励起状態                              | 110 |
| 第5章   | H <sub>2</sub> O 分子2電子励起状態                             | 125 |
| 5.1   | H <sub>2</sub> O 分子超励起状態およびイオン状態に関するこれまでの研究            | 125 |
| 5.2   | けい光スペクトル   | 128 |
| 5.3   | 入射光子エネルギーの関数としてのけい光放出断面積                               | 131 |
| 5.4   | H <sub>2</sub> O 分子2電子励起状態                             | 140 |
| 5.5   | D <sub>2</sub> O 分子2電子励起状態                             | 143 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 第 6 章 | CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O 分子の 2 電子励起状態    | 168 |
| 6.1   | Balmer- $\beta$ けい光放出断面積曲線に出現する 2 電子励起状態 . . . . .                   | 168 |
| 6.2   | Balmer けい光 (H( $n \rightarrow n' = 2$ )) 放出の振動子強度と主量子数 $n$ の関係 . . . | 169 |
| 第 7 章 | まとめ  | 174 |
| 参考文献  |  | 175 |
| 謝辞    |  | 181 |

# 目次

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | H <sub>2</sub> O における光子エネルギーと光吸収断面積・光学的振動子強度分布の関係  | 9  |
| 1.2  | 光吸収による分子超励起状態の生成・崩壊の過程   | 13 |
| 1.3  | CH <sub>4</sub> 、NH <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> O、HF、Ne 分子の価電子軌道の垂直イオン化ポテンシャル   | 17 |
| 2.1  | 本実験で観測した過程およびその概略  | 18 |
| 2.2  | 可視紫外けい光スペクトル測定のための実験装置   | 43 |
| 2.3  | BL-20A の概要   | 44 |
| 2.4  | BL-20A 設置の 3m Robin-Romand 型直入射分光器の光学系   | 45 |
| 2.5  | BL-20A にて得られる放射光のスペクトル分布   | 46 |
| 2.6  | サリチル酸ナトリウムによる真空紫外-可視光変換効率  | 47 |
| 2.7  | 入射光量および標的ガス圧力を測定するためのシステムの概略   | 48 |
| 2.8  | ガスセル内部およびその周辺のジオメトリー   | 49 |
| 2.9  | NH <sub>3</sub> の光励起に伴う Balmer- $\beta$ けい光放出に起因する計数値と標的ガス圧力の関係  | 50 |
| 2.10 | N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (B→X, v' → v'') のけい光スペクトル  | 51 |
| 2.11 | N <sub>2</sub> の光イオン化に起因する N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (B→X, v' → v'') けい光の生成  | 52 |
| 2.12 | N <sub>2</sub> <sup>+</sup> (B→X) けい光放出断面積   | 53 |
| 2.13 | けい光波長 $\lambda_f$ の関数としての断面積測定装置全体の感度 $\beta_{N_2}(\lambda_f; \lambda_c)$  | 54 |
| 2.14 | H <sub>2</sub> O 実験を行ったビームタイムにおける $\beta(\lambda_f=427\text{nm}; \lambda_c)$ と $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$ の入射依存性 | 55 |
| 2.15 | $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$ の比の求め方  | 56 |
| 2.16 | NH <sub>3</sub> 実験、CH <sub>4</sub> 実験を行ったビームタイムにおける $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$ の入射依存性                            | 57 |
| 2.17 | Xe の吸収スペクトル  | 58 |
| 2.18 | Xe の吸収ピークを利用した入射光の波長校正   | 59 |
| 2.19 | CH <sub>4</sub> 実験において、Lyman- $\alpha$ けい光励起スペクトル測定に使用した実験装置   | 60 |
| 3.1  | CH <sub>4</sub> の光電子スペクトル  | 83 |
| 3.2  | CH <sub>4</sub> の光励起に起因するけい光スペクトル  | 84 |
| 3.3  | 重なっているけい光スペクトルの分離  | 85 |
| 3.4  | CH <sub>4</sub> の光励起による Balmer- $\beta$ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー  | 86 |
| 3.5  | CH <sub>4</sub> の光励起による Balmer- $\gamma$ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 87 |
| 3.6  | CH <sub>4</sub> の光励起による Balmer- $\delta$ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 88 |
| 3.7  | CH <sub>4</sub> の光励起による Balmer- $\epsilon$ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 89 |
| 3.8  | CH <sub>4</sub> の光励起による Balmer- $\alpha$ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 90 |
| 3.9  | CH <sub>4</sub> の光励起による CH(A→ X) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 91 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.10 | CH <sub>4</sub> の光励起による CH(B→X) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 92  |
| 3.11 | Welch and Judge による CH <sub>4</sub> の光励起に起因する CH(A→X)、CH(B→X)、Balmer-β,γ のけい光放出断面積との比較  | 93  |
| 3.12 | CH <sub>4</sub> の光励起による Balmer-α, β および Lyman-α のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 94  |
| 3.13 | 鏡映近似の概要   | 95  |
| 3.14 | CH <sub>4</sub> の超励起状態に由来する Balmer けい光放出の振動子強度 対 水素原子の上準位の主量子数 $n$ のプロット  | 96  |
| 3.15 | CH <sub>4</sub> の光励起に起因する 2 電子励起 D <sub>2</sub> 状態のピークエネルギー 対 水素原子の上準位の主量子数 $n$ のプロット   | 97  |
| 3.16 | CH <sub>4</sub> 分子の光電子スペクトルとの比較   | 98  |
|      |   |     |
| 4.1  | NH <sub>3</sub> の光電子スペクトル   | 113 |
| 4.2  | NH <sub>3</sub> の光励起に起因するけい光スペクトル   | 114 |
| 4.3  | NH <sub>3</sub> の光励起による Balmer-β のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー  | 115 |
| 4.4  | NH <sub>3</sub> の光励起による Balmer-γ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー  | 116 |
| 4.5  | NH <sub>3</sub> の光励起による Balmer-δ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー  | 117 |
| 4.6  | NH <sub>3</sub> の光励起による Balmer-ε のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー  | 118 |
| 4.7  | NH <sub>3</sub> の光励起による Balmer-α のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー  | 119 |
| 4.8  | NH <sub>3</sub> の光励起による NH(A→X, 0→0 and 1→1) のけい光放出断面積と NH(c→a, 0→0) のけい光放出断面積の合計 対 入射光子エネルギー                                     | 120 |
| 4.9  | NH <sub>3</sub> の光励起による NH(c→a, 0→1) のけい光放出断面積とバンド”X”のけい光放出断面積の合計および NH(c→b, 0→0) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー                           | 121 |
| 4.10 | NH <sub>3</sub> 分子の光電子スペクトルとの比較   | 122 |
| 4.11 | NH <sub>3</sub> の超励起状態を経由し、Balmer けい光を放出する振動子強度 対 水素原子の上準位の主量子数 $n$   | 123 |
| 4.12 | NH <sub>3</sub> の光励起に起因する Balmer けい光 ( $H(n = 3 - 7 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出断面積曲線に現れる各超励起状態に起因するピークのピークエネルギー 対 水素原子の上準位の主量子数 $n$ | 124 |
|      |   |     |
| 5.1  | H <sub>2</sub> O の光電子スペクトル  | 147 |
| 5.2  | H <sub>2</sub> O の光励起に起因するけい光スペクトル  | 148 |
| 5.3  | H <sub>2</sub> O の光励起に起因するけい光スペクトル  | 149 |
| 5.4  | H <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-β のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 150 |
| 5.5  | H <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-γ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 151 |
| 5.6  | H <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-δ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 152 |
| 5.7  | H <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-ε のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 153 |
| 5.8  | H <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-ζ のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 154 |
| 5.9  | H <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-η のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 155 |
| 5.10 | H <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-α のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 156 |
| 5.11 | H <sub>2</sub> O の光励起による OH(A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> → X <sup>2</sup> Π <sub>i</sub> , Δ <i>v</i> = 0) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー | 157 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.12 | H <sub>2</sub> O の光励起による OH <sup>+</sup> (A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> → X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> , Δv = 0) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー . . . . .   | 158 |
| 5.13 | Wu らによる H <sub>2</sub> O の光励起に起因する Balmer-β,γ,δ のけい光放出断面積 との比較 . . . . .  | 159 |
| 5.14 | Dutuit らによる H <sub>2</sub> O の光励起に伴うけい光励起スペクトルとの比較 . . . .  | 160 |
| 5.15 | Mitsuke による H <sub>2</sub> O の光励起に伴う Balmer けい光放出断面積との比較 . .  | 161 |
| 5.16 | H <sub>2</sub> O 分子の光電子スペクトルとの比較 . . . . .  | 162 |
| 5.17 | H <sub>2</sub> O の超励起状態を經由し、Balmer けい光を放出する振動子強度の主量子 数依存性 . . . . .   | 163 |
| 5.18 | Wu らによる H <sub>2</sub> O の光励起に起因する Balmer-α のけい光放出断面積絶対値 への規格化 . . . . .  | 164 |
| 5.19 | H <sub>2</sub> O の光励起に起因する Balmer けい光 (H(n = 3 - 9 → n' = 2)) 放出断面 積曲線に現れる (1b <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> (mo), (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> (mo) 状態と、2 電子励起 D1, D2 状態 に起因するピークのピークエネルギーの、主量子数依存性 . . . . . | 165 |
| 5.20 | D <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-α のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギー   | 166 |
| 5.21 | H <sub>2</sub> O および D <sub>2</sub> O の光励起による Balmer-α のけい光放出断面積 対 入射光子 エネルギー . . . . .   | 167 |
| 6.1  | CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O の Balmer-β けい光放出断面積曲線 . . . . .  | 171 |
| 6.2  | CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O の各超励起状態のエネルギーおよび各イオン化ポテンシャルの Z <sup>2</sup> 依存性 . . . . .  | 172 |
| 6.3  | CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O の各超励起状態に由来する Balmer けい光を放出の振動子 強度 対 水素原子の上準位の主量子数 . . . . .  | 173 |

# 表 目 次

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 2.1  | $N_2^+(B \rightarrow X)$ けい光における各振動ピークのけい光放出断面積 (相対値) . . . . .                                | 33  |
| 2.2  | $N_2(X)$ からの $N_2^+(B)$ 生成の光イオン化断面積 . . . . .  | 35  |
| 2.3  | 波長校正に用いた Xe の吸収線 . . . . .   | 38  |
| 3.1  | $CH_4$ のイオン化ポテンシャル (IP) . . . . .  | 62  |
| 3.2  | Carlsson-Göthe らによって見出された $CH_4^+$ の double-hole one-electron 状態のイオン化ポテンシャル (IP) . . . . .     | 63  |
| 3.3  | 測定波長範囲にある、 $CH_4$ の光励起に起因する、考え得るけい光 . . . . .  | 64  |
| 3.4  | 本研究で観測された $CH_4$ 分子の光励起に起因するけい光 . . . . .  | 67  |
| 3.5  | $CH_4$ から生成する励起解離フラグメントとその解離過程、解離極限 . . . . .  | 68  |
| 3.6  | $CH_4$ における $CH(A \rightarrow X)$ 、および $H(n=4 \rightarrow n'=2)$ けい光放出の電気的雙極子行列要素の平方 . . . . . | 72  |
| 3.7  | 本研究で解明した $CH_4$ 分子の超励起状態 . . . . .   | 74  |
| 3.8  | $CH_4$ における各超励起状態由来のけい光放出の振動子強度 . . . . .  | 81  |
| 4.1  | $NH_3$ のイオン化ポテンシャル (IP) . . . . .  | 100 |
| 4.2  | 測定波長範囲にある、 $NH_3$ の光励起に起因する、考え得るけい光 . . . . .  | 101 |
| 4.3  | 本研究で観測された $NH_3$ 分子の光励起に起因するけい光 . . . . .  | 103 |
| 4.4  | $NH_3$ から生成する励起解離フラグメントとその解離過程、解離極限 . . . . .  | 104 |
| 4.5  | 本研究で解明した $NH_3$ 分子の超励起状態 . . . . .   | 109 |
| 5.1  | $H_2O$ のイオン化ポテンシャル (IP) . . . . .  | 127 |
| 5.2  | 測定波長範囲にある、 $H_2O$ の光励起に起因する、考え得るけい光 . . . . .  | 128 |
| 5.3  | 本研究で観測された $H_2O$ 分子の光励起に起因するけい光 . . . . .  | 130 |
| 5.4  | $H_2O$ 実験における、けい光スペクトルの波長分解能、および入射放射光のバンドパス (エネルギー幅) . . . . .                                 | 131 |
| 5.5  | $H_2O$ における Balmer けい光放出の電気的雙極子行列要素の平方 . . . . .   | 132 |
| 5.6  | $H_2O$ から生成する起解離フラグメントとその解離過程、解離極限 . . . . .   | 138 |
| 5.7  | 本研究で解明した $H_2O$ 分子の超励起状態 . . . . .   | 139 |
| 5.8  | $D_2O$ からの $D(n=3)$ 生成の解離過程とその解離極限 . . . . .   | 143 |
| 5.9  | 本研究で解明した $D_2O$ 分子の超励起状態 . . . . .   | 145 |
| 5.10 | $H_2O$ と $D_2O$ における Balmer- $\alpha$ けい光放出の振動子強度の相対値 . . . . .                                | 146 |
| 6.1  | $H(n)$ 生成に到る各超励起状態に対して求めたフィッティングパラメータ $b$ . . . . .  | 170 |

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

原子・分子と光の相互作用は自然界における反応・衝突過程の中で最も基本的で重要なものの一つである。一言に光といっても、光はその波長によりエネルギーが様々に変化し、原子分子との相互作用もエネルギーによって多種多様である。例えばマイクロ波領域では分子の回転励起が起こり、赤外線領域では振動励起が起こる。さらにエネルギーが上がり可視・紫外領域では電子的励起が起こるといふ具合にである。光と原子分子の相互作用の大きさを表す物理量に光吸収断面積あるいは光学的振動子強度分布がある。ここで、光吸収断面積  $\sigma_a$  と振動子強度分布  $\frac{df}{dE}$  は、式 (1.1) に示すように比例関係にある [1, 2]。

$$\sigma_a = 4\pi^2 \alpha a_0^2 R_y \left( \frac{df}{dE} \right) \quad (1.1)$$

ここで、 $\alpha$  は微細構造定数、 $a_0$  は Bohr 半径、 $R_y$  は Rydberg エネルギーである。実用の観点からは、式 (1.1) を

$$\sigma_a = 1.098 \times 10^{-16} \left( \frac{df}{dE} \right) \quad (1.2)$$

のように表すのが便利である。ここで  $\sigma_a$ 、 $\frac{df}{dE}$  の単位はそれぞれ  $\text{cm}^2$ 、 $\text{eV}^{-1}$  である。

図 1.1 には dipole(e,e) 法により測定された、本研究の対象の一つである  $\text{H}_2\text{O}$  分子の光吸収断面積  $\sigma_a(E)$  および光学的振動子強度分布  $\frac{df}{dE}$  を示そう [3]。横軸は入射光子エネルギーである。

図 1.1 に示した 10 ~ 50 eV の領域では光吸収断面積が他の領域に比べて大きい。その理由は、この領域に価電子のイオン化ポテンシャルが集中しているからである。価電子の分子軌道は、内核軌道に比べて非局在化しており、したがってそのイオン化断面積はずっと大きくなる。同時に、この領域には価電子が 1 個あるいは 2 個励起した状態が存在する。

本研究では、2 個の電子が同時に励起した状態、すなわち 2 電子励起状態を対象とする。というのは、後で述べるように、2 電子励起状態では、化学が拠り所としている一電子平均場近似があやしくなると予想されているからである。このような問題意識からは、2 電子励起分子ではなく、むしろ 2 電子励起原子を対象とすべきかもしれない。しかし 2 電子励起分子では、一電子平均場近似の破綻と、化学のもう一つの拠り所である Born-Oppenheimer 近似の破綻が絡み合った、非常におもしろいダイナミクスが出現する可能性が多いにある。つまり 2 電子励起分子を研究することにより、新しい枠組みの構築に、実験面から多いに

寄与することが出来るであろう。このような観点からは、振動の自由度が1の2原子分子よりも、多振動自由度系としての多原子分子の2電子励起状態こそが、研究すべき対象である。

ところが、多原子分子の2電子励起状態は、その存在すらが明確でないのが現状である。そこで本研究では、10個の電子を持つ $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子を取り上げ、それらの2電子励起状態の存在を明確にし、さらにその性質を解明することを目的としている。それに適した手法として、後述するようにシンクロトロン放射光による可視・紫外波長分散けい光放出断面積測定法を開発した。この方法によれば、入射光子エネルギーの関数としてのけい光放出断面積曲線中に、2電子励起状態を含む共鳴状態の姿を明瞭に捉えることが出来る。さらに、2電子励起状態のエネルギーと共に、けい光放出断面積という生成と崩壊のダイナミクスを直接に反映する量を測定できることが、本質的に重要である。

この手法により $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子について、20-35eV付近に2電子励起状態が存在することを明瞭に示した。そしてそれらの2電子励起状態について、けい光放出断面積の観点で、一電子平均場近似の破綻を、強く示唆する実験事実を見出した。

本章ではまず次節において、分子2電子励起状態について述べる。その後本研究の詳しい目的について述べる。

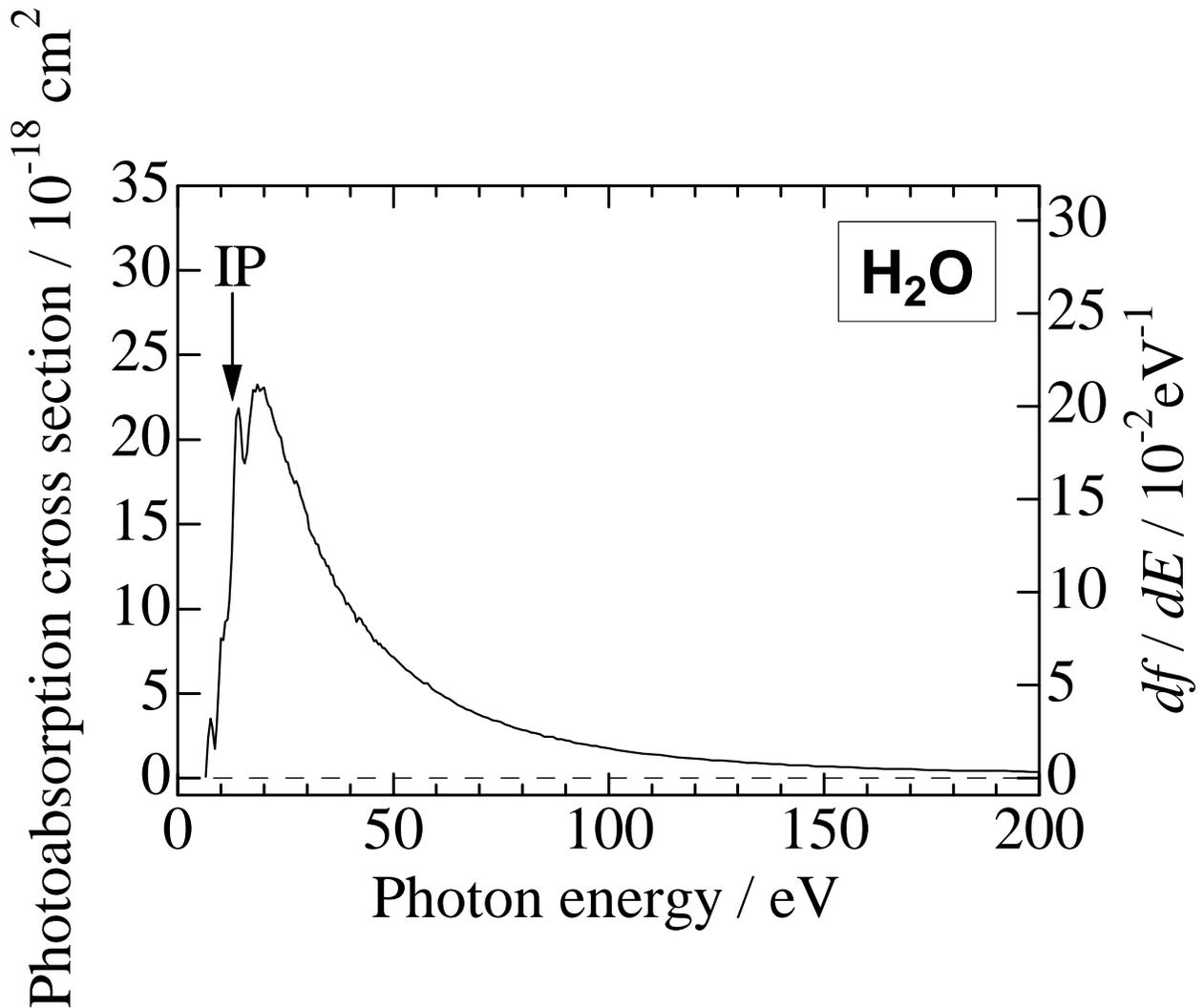


図 1.1: dipole(e,e) 法により測定された H<sub>2</sub>O の光吸収断面積および光学的振動子強度分布と入射光子エネルギーの関係 [3]。入射電子エネルギーは 8keV、光子エネルギーの分解能は約 1eV である。ここで IP は H<sub>2</sub>O 分子の第一断熱イオン化ポテンシャルを示す。左軸には光吸収断面積を、右軸には振動子強度分布 ( $\frac{df}{dE}$ ) を示す。

## 1.2 分子2電子励起状態

1.1節で述べたように、本研究では多原子分子の2電子励起状態を扱う。そしてそれは、一電子平均場近似と、Born–Oppenheimer 近似の破綻の絡み合った面白いダイナミクスの出現に期待するためである。そこで本節ではまず一電子平均場近似と Born–Oppenheimer 近似について述べ、次に2電子励起状態について、一電子平均場近似のもとで禁制であるという観点から述べる。

さて、分子超励起状態は、自動イオン化のメカニズムにより以下の二つに分類される [4]。

- ① 二個以上の電子が励起した状態、または最外殻軌道より内側の電子が励起した状態。第一種超励起状態と呼ばれる。
- ② イオンの基底電子状態に収束する、振動・回転励起した Rydberg 状態。第二種超励起状態と呼ばれる。

上の分類において2電子励起状態は、もちろん①に属する第一種超励起状態である。つまり2電子励起状態は、超励起状態のうち一種であり、後の議論のためにも超励起分子のダイナミクスについて概観することは有意義であろう。以上を踏まえて本節では、超励起状態の崩壊過程についても述べる。

### 1.2.1 一電子平均場近似と Born–Oppenheimer 近似

#### 一電子平均場近似

電荷  $Ze$ 、質量  $M$  の原子核と、2つの電子からなる系を考えよう。2つの電子の相対運動を記述する波動関数の空間部分は以下のように書き表すことができる [5]。

$$\left[ -\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar}{2\mu} \nabla_{r_2}^2 - \frac{\hbar}{M} \nabla_{r_1} \nabla_{r_2} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.3)$$

ここで  $\mu$  は換算質量、 $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  である。ここで  $M = \infty$  と考え、原子単位を用いて書き換えると式 (1.3) は以下のように記述できる。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.4)$$

この式には  $r_{12}$  が含まれており、電子1と電子2の式に分離することは出来ない。そこで近似的な解法が考えられている。そのうちの一つは、 $r_{12}$  を含む項を考えるに当たり、一つの電子の位置について平均をとり、平均場の中でもう一つの電子の運動を解く方法である。この近似法を一電子平均場近似という。Hartree-Fock の方法はこの一電子平均場近似に基づいており、原子・分子の電子状態の計算に広く用いられている。しかし、電子相関を考慮していないので、Hartree-Fock 法により求めたエネルギーと厳密なエネルギーには

違いが生じる。このエネルギーの違いは、主に電子相関に起因しており、相関エネルギーと呼ばれる。電子相関を取り入れるためには、配置間相互作用を考えるなどの手法が、よく用いられている。

さて、一電子平均場近似は、基底電子状態やイオン化ポテンシャル以下の励起状態についてうまく力を発揮するものの、エネルギーが高くなるにつれて次第にうまく働かなくなると考えられている。励起された電子は、原子核からの平均距離が大きくなり、原子核からのクーロン引力よりも、電子間の相互作用の方が、相対的に重要になると考えられるためである [6]。2つの電子が励起された2電子励起状態においては、電子相関はきわめて重要になると考えられるので、一電子平均場近似の破綻を調べるのに適した研究対象であるといえる。

## Born–Oppenheimer 近似

原子核の質量は電子のそれに比べて非常に大きい。したがって、電子の運動は原子核の運動に比べて非常に激しく、原子がわずかに動く間に電子は大きく動く。このため、静止している原子核のつくる場の中で電子の運動を取り扱い、その電子のつくる平均の場の中で原子核の運動を記述してもよい近似となることが期待できる。この考えに基づいて開発された近似法が Born–Oppenheimer 近似 (BO 近似) である。例えば  $\text{H}_2^+$  について考えてみる。BO 近似を用いると、原子核間距離をある特定の値に定めて Schrödinger 方程式を解くことが出来る。このような計算を様々な原子核間距離で繰り返すことでポテンシャルエネルギーを原子核間距離の関数として得ることが出来る (多原子分子の場合はポテンシャルエネルギー曲面を得ることが出来る)。

一つの電子が高く励起された Rydberg 状態の場合、Rydberg 軌道に励起された電子の運動の周期が基底状態のそれより著しく遅いことから、BO 近似がよい近似ではなくなってくる。また、ポテンシャルエネルギー曲線 (曲面) が交差するあるいは近接する核配置付近においては、BO 近似の破綻による断熱電子状態間の非断熱遷移が頻繁に起こる。BO 近似を破綻させるのが、非断熱動径結合と回転結合である。2原子分子よりも多原子分子の方が様々な種類の交差、擬交差が生じるので、BO 近似の破綻はより顕著になると考えられる。

### 1.2.2 2電子励起状態と一電子平均場近似

さて2電子励起状態という表現自身が、一電子平均場近似に基づいている。一電子平均場近似の元では1光子吸収による2電子同時励起が禁制である事を示してみよう。例として He 原子における  $(1s)^2\ ^1S^e \rightarrow (2s)(2p)^1P^o$  遷移を取り上げよう。一見すると許容に見えるが、その遷移電気的雙極子モーメント  $\mu$  は以下のように0となる。なお以下の議論におい

ては、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。

$$\mu = \int \int 2s^*(1)2p^*(2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)1s(1)1s(2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (1.5)$$

$$= \int 2p^*(2)1s(2)d\mathbf{r}_2 \int 2s^*(1)\mathbf{r}_11s(1)d\mathbf{r}_1 + \int 2s^*(1)1s(1)d\mathbf{r}_1 \int 2p^*(1)\mathbf{r}_21s(2)d\mathbf{r}_2 \quad (1.6)$$

ここで  $\mathbf{r}_i (i = 1, 2)$  は  $i$  番目の電子の位置ベクトルである。1s 軌道と 2p 軌道、1s 軌道と 2s 軌道が直交するために、遷移電気的雙極子モーメント  $\mu$  は 0 になってしまうのである。

ところが実際には Madden と Codling による He 原子の 2 電子励起状態の発見に見られるように [7, 8]、 $\mu$  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。このことは、例えば 1s 軌道と 2p 軌道の有効核電荷の差に起因すると考えれば理解しやすいであろう。このように 2 電子励起状態では、我々が拠り所としている一電子平均場近似が、どうやらあやしくなっているようである。しかしその破綻の程度が励起の起こりやすさの観点でどのくらいであるのかは、明らかになっておらず、ただ漠然と「1 光子による 2 電子励起は 1 電子励起に比べてずっと起こりにくい」と思われているのが現状である。

2 電子励起分子の研究は、実験的には電子衝突 [9, 10, 11, 12] や、放射光励起 [13, 14, 15] による報告がある。その一例として、本研究と同様に、光励起によって生成した 2 電子励起状態から放出されるけい光を、プローブとした実験を紹介しよう。Arai らは、 $H_2$  分子の光励起に起因する Lyman- $\alpha$  けい光励起スペクトルを測定した [13]。彼らは、入射光子エネルギー 14.5 ~ 17eV に、1 電子励起超励起状態に起因するピーク構造を見出した [13]。また、入射光子エネルギー 30eV 以上に、2 電子励起状態に起因する構造を見出している [13]。そのけい光放出断面積を比べてみると、それぞれのピーク付近において、1 電子励起状態に起因する Lyman- $\alpha$  放出断面積に対して、2 電子励起状態に起因する Lyman- $\alpha$  放出断面積は 1 桁以上小さい。このように、 $H_2$  分子の 2 電子励起状態においては、一電子平均場近似での下の、「1 光子による 2 電子励起は 1 電子励起に比べてずっと起こりにくい」という漠然とした予想は、裏切られてはいないようである。

### 1.2.3 超励起分子の崩壊過程

超励起状態は第一イオン化ポテ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、超励起状態からイオン化連続状態への無放射遷移が可能である。これは一分子的なイオン化であり、自動イオン化と呼ばれる。自動イオン化過程は、超励起状態とイオン化連続状態の仕方の違いにより、電子的自動イオン化と振動回転自動イオン化に分類される (1.2.2 節参照)。水素分子の場合、電子的自動イオン化の寿命は  $\approx 5 \times 10^{-16}$ s、振動自動イオン化の寿命は  $5 \times 10^{-12} \sim 10^{-13}$ s である [16]。また分子超励起状態は、中性断片への解離 (中性解離) というイオン化連続状態の全く関与し

ない過程も起こりうる。中性解離過程には、反発型のポテンシャルを持つ状態に励起され、その後断熱ポテンシャルに沿って解離していく直接解離と、束縛型のポテンシャルを持つ状態に励起され、その後状態間の非断熱遷移を経て解離する前期解離の二つの解離機構が考えらる。解離の寿命は振動の周期程度であると考えられるが、一般には 0.1ps よりも短い。このため寿命から考えて自動イオン化過程と中性解離過程は互いに競争し得る過程である。

以上の自動イオン化過程、中性解離過程の他に、正負イオンに解離するイオン対生成が、あるいは自動イオン化や中性解離が起こる速度が極めて遅い場合には、超励起状態からのけい光放出が起こる可能性もある。イオン対生成過程による崩壊の確率は、イオン対に相関する状態密度が低いなどの理由から一般には非常に小さい。またけい光放出過程は寿命がナノ秒程度と長く、自動イオン化や中性解離に比べれば、一般的にはずっと起こりにくい。以上に述べた分子超励起状態の崩壊の過程を図 1.2 に示す [17]。図 1.2 には、超励起状態の生成についてもともに示した。超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。

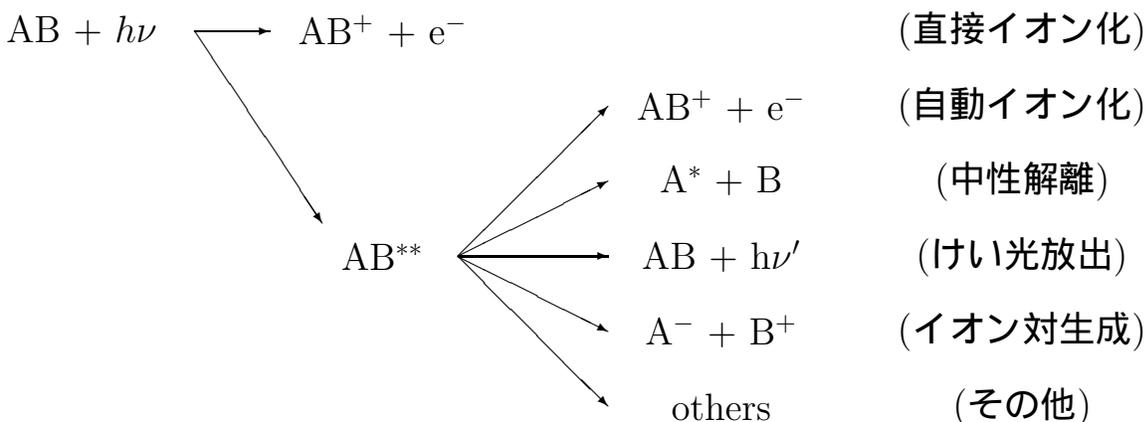


図 1.2: 光吸収による分子超励起状態の生成・崩壊の過程。ここで AB は一般的な分子を表しており、 $AB^{**}$  は超励起 AB 分子を表している。

このように、超励起状態は様々な崩壊過程をたどり、イオンやラジカルを生成する反応中間体としての役割を果たしている。

### 1.3 本研究の目的

分子 2 電子励起状態の研究は、近年多くの関心を集めている。というのはすでに述べたように一電子平均場近似と Born-Oppenheimer 近似の両方が同時にあやしくなると考えられているからである。このような観点からは、多振動自由度系としての多原子分子の 2 電子励起状態が、特に興味深い。

そこで本研究では  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}$  に注目し、これら 3 つの分子の 2 電子励起状態を明らかにすることを目的とした。これらの分子は全て 10 個の電子を有し、対称性が異なっているだけの等電子系列の分子である ( $\text{CH}_4$  は  $T_d$  の、 $\text{NH}_3$  は  $C_{3v}$  の、 $\text{H}_2\text{O}$  は  $C_{2v}$  の対称性を持つ)。したがってこれらの 2 電子励起状態間にも対称性に基づく相関があるはずであり [18]、多原子分子の 2 電子励起状態を研究する格好の分子である。

ここで述べている等電子系列の分子における電子状態間の相関は、例えばイオン状態についてはよく知られているものである。図 1.3 にその様子をまとめた。本研究で取り上げる  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  と同じく 10 の電子を持つ  $\text{HF}$ 、 $\text{Ne}$  分子も含めて記している。例えば  $\text{CH}_4$  の  $1t_2$  軌道から電子が一つ抜けたイオン状態  $(1t_2)^{-1}$  に注目しよう。メタン分子の C 原子と一つの H 原子を断熱的に近づけていくと  $\text{NH}_3$  分子になるが、このとき対称性は  $C_{3v}$  におち、 $\text{CH}_4$  における  $(1t_2)^{-1}$  状態は  $(3a_1)^{-1}$  と  $(1e)^{-1}$  状態に分裂する。さらに N 原子と一つの H 原子を近づけると対称性は  $C_{2v}$  になり  $(1e)^{-1}$  状態はさらに分裂する。

等電子系列という観点からは、Kouchi ら [19, 18] と Ohno ら [20] が  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}$  という 10 個の電子を持つ分子について、電子衝突によって放出される Balmer- $\alpha$  けい光のドップラープロファイルを測定する実験を行った。彼らは内側価電子のイオン化ポテンシャルよりも高いエネルギー領域に主量子数  $n = 3$  の励起水素原子を生成する 2 電子励起状態が存在する可能性を指摘したが、その存在するエネルギーを知ることは難しかった。

以上のような背景の下、本研究では 10 電子系列の分子 2 電子励起状態の統一的な理解を目指す。本研究ではこの目的のために可視紫外波長分散けい光放出断面積測定による実験法を開発した。以下にこの実験手法について述べる。

分子超励起状態が解離過程を経て崩壊した場合、発光性の解離フラグメントが生成される場合がある。本研究室では、発光性の解離フラグメントが放出するけい光の強度を、入射光子エネルギーの関数として測定する「けい光励起スペクトル測定」を用いて超励起状態の研究する方法を行ってきた。本研究で扱う 12-41eV というエネルギーの領域では、光吸収に伴い超励起状態の生成と同時に直接イオン化が起こる (図 1.2 参照)。そのため、全光吸収断面積測定や、電子をプローブとした実験を行う場合には、超励起状態に起因する構造が、直接イオン化の大きなバックグラウンドに埋もれてしまう。しかし励起解離フラグメントからのけい光をプローブとすることで、例えば全光吸収断面積を測定する場合に比べて、直接イオン化の寄与を最小限に抑え、超励起状態の寄与を相対的に大きくすることが出来る。つまり超励起状態の姿をイオン化連続状態から切り離して浮かび上がらせる

ことができるのである。このようにけい光励起スペクトル測定は超励起状態の研究に非常に有効な手段である。

このけい光励起スペクトル測定をする際、本研究室ではけい光を分光する方法として、これまで光学フィルターを用いる方法と、分光器を用いる方法を利用してきた。分光器によるけい光の分光は、フィルターによる分光法と比較して以下の利点を有している：けい光を分光しているので迷光などの混入を防ぐことができる、発光断面積絶対値の測定も可能である。一方、欠点としてはシグナル強度が大幅に低下することが挙げられる。

すでに本研究室では真空紫外領域のけい光については、けい光を分光器で分光し、多くのけい光についてけい光励起スペクトルを測定する手法を開発している [21]。そしてこの手法を  $O_2$ [22, 21]、 $N_2$ [23] および  $N_2O$ [24] に適用し、多くの成果を上げている。この手法では、位置敏感検出器を採用したことが大きなポイントであった。例えば検出器にポイントセンサーを用いて波長掃引を行なう方法では、限られたビームタイムの間に、多くの入射光子エネルギーにてけい光スペクトルを測定することは不可能である。そこで位置敏感検出器の導入がどうしても必要になる。また、位置敏感検出器の場合、複数のけい光強度を同時にはかれるために、それらの間で測定条件が同じになり、規格化を行いやすいと言う利点もある。

さて、多原子分子では、励起解離フラグメントからの発光が可視紫外領域に入ってくる。本研究室ではこれまで、分光器に比べてけい光の強度を落とさずにすむ光学フィルターによる分光で、炭化水素分子についてけい光励起スペクトル測定を行ってきた [25, 26]。また、メタン分子についても予備的にフィルターによる分光を用いた実験を行った。

しかしながら、CCD(charge coupled device)の進歩により、液体窒素冷却 CCD を可視紫外の位置敏感検出器として用いることで検出感度を大幅に上げ、可視紫外領域についても、分光器で分散したけい光を検出することが可能になってきた。そこで本研究では液体窒素冷却 CCD と分光器の組み合わせにより、可視紫外分散けい光スペクトルを、限られたビームタイムの中で、満足できるだけの数の入射光子エネルギーについて測定できるシステムを開発した。そして単なるけい光励起スペクトルではなく、縦軸に信頼できる絶対値スケールを導入したけい光放出断面積曲線を測定することに成功した。このことは 3-5 章で述べるように一電子平均場近似の破綻を議論する際に、決定的に重要である。

本研究で用いたけい光検出システムと波長選別された放射光によるエネルギー選択的励起の組み合わせは、直接イオン化の寄与を可能な限り減らした上で、各超励起状態ごとの崩壊過程の様子を定量的に議論することができる優れた研究方法である。本研究では実験手法の有利な点をフルに活かしつつ、 $CH_4$ 、 $NH_3$  および  $H_2O$  分子の 2 電子励起状態をけい光放出断面積曲線の中に共鳴ピークとして捉え、縦軸(断面積)、横軸(エネルギー)の観点から、それらの 2 電子励起状態の性質を解明したい。それを通して我々が拠り所としている、一電子平均場近似や BO 近似が、多原子分子の 2 電子励起状態でどの程度破綻し、それがどの程度普遍性を持つのかを明確にしたい。このような実験研究が新しい枠組みの構

築に必要不可欠であることは、いうまでもない。本論文の本章以降の構成は以下の通りである。次の2章の「実験」で、新たに開発した実験手法である可視紫外分散けい光放出断面積測定について装置や断面積の絶対値化などを詳しく述べる。また光源として使用したシンクロトロン放射光についても述べる。3, 4, 5章では  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}$  各分子について得られたけい光放出断面積曲線に基づき、その2電子励起状態についてけい光放出断面積とエネルギーの観点から詳しく考察をおこなう。さらに6章において3分子について  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}$  を通しての考察を行い、まとめをする。

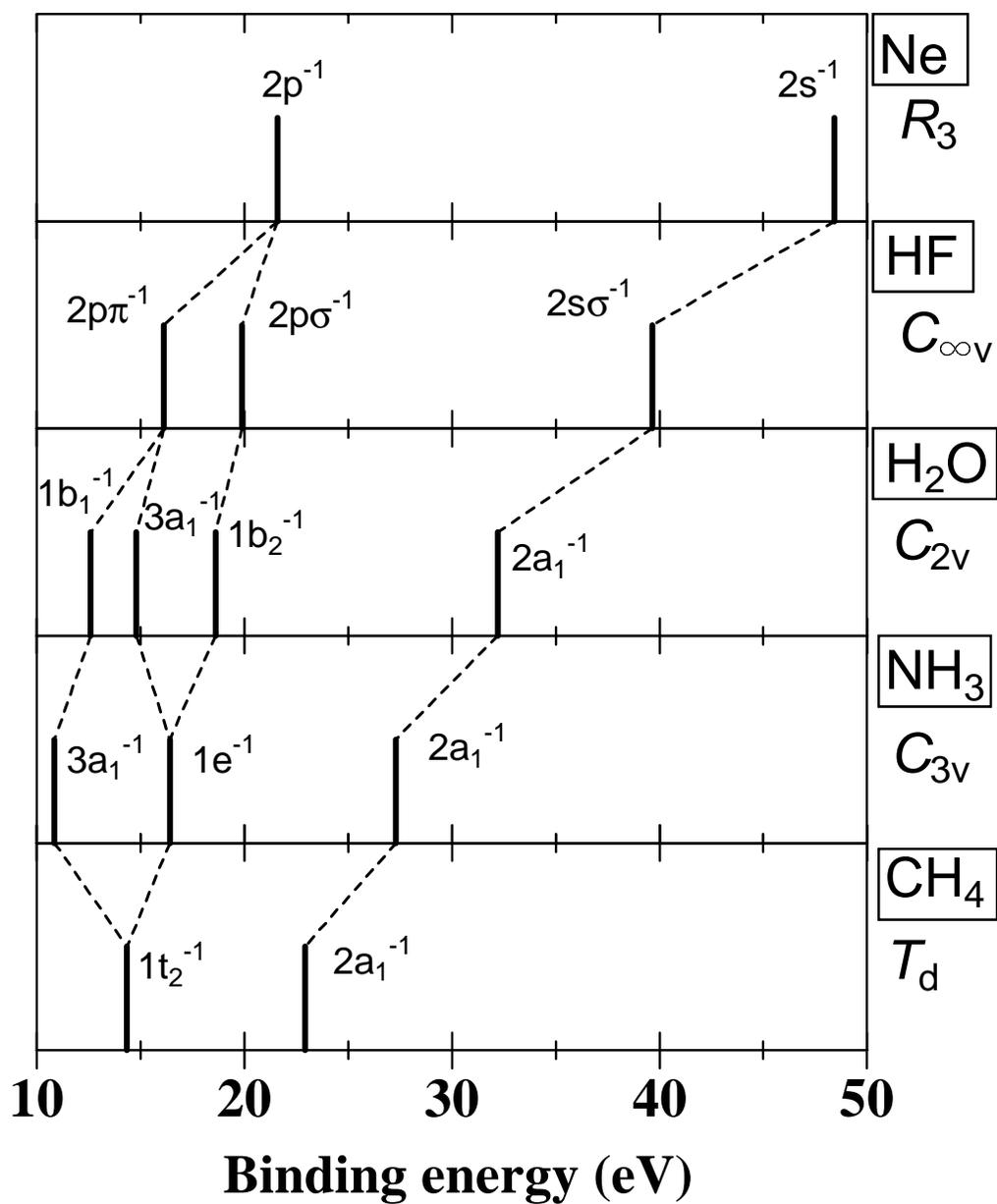


図 1.3: CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、HF、Ne 分子の価電子軌道の垂直イオン化ポテンシャル [27, 28, 29, 30]。各分子がどのような対称性を持つかを示すために、各々が属する点群も示す。

## 第2章 実験

本研究で観測した過程、および手法の概略を図 2.1 に、実験装置の概略を図 2.2 に示す。波長選別されたシンクロトロン放射光を分子 AB が吸収する。AB の光励起に起因する解離フラグメントからのけい光をレンズで集めた後に 2 次分光器で分光し、CCD で検出した。この章では実験で使用したシンクロトロン放射光源と、実験装置を説明したのちに、入射光子エネルギーの関数としてのけい光スペクトルから、観測されたけい光ごとに、入射光子エネルギーの関数としての、けい光放出断面積 (絶対値) を得る手順を説明する。

また  $\text{CH}_4$  については、入射光子エネルギーの関数としての Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積 (相対値)、すなわちけい光励起スペクトルも測定したので、その測定法も述べる。

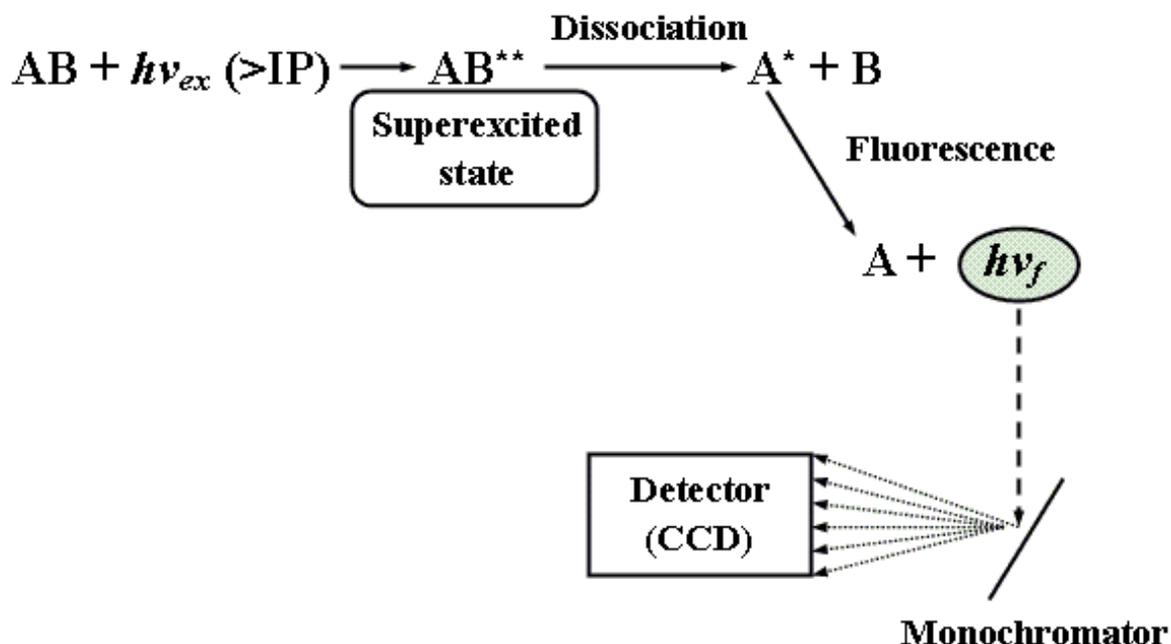


図 2.1: 本実験で観測した過程およびその概略

## 2.1 フォトン ファクトリー ・ ビームライン

本研究は、茨城県つくば市にある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 の蓄積リング中の陽電子のエネルギーは 2.5 GeV であり (3 GeV 運転も可能)、偏向電磁石から放射される光は約 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 [31]。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 BL-20A の概要を示す。

### ビームライン BL-20A

BL-20A は真空紫外領域でも比較的低いエネルギー領域 (5 ~ 40 eV) をカバーし、大強度のビームを取り出すことができるビームラインである [32, 33]。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、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 2.3 に、3m 直入射分光器の光学系の概要を図 2.4 に示す [32, 33]。図 2.3 には前置第一鏡が示されていないが、その材質は SiC で、toroidal 型球面鏡である。また、前置第二鏡 (図 2.4 における Pre-focusing mirror) は白金をコートした石英の平面鏡である [32]。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位置調節を行い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。本研究で用いた回折格子は 1200、2400 groove/mm である。また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  $\alpha$ 、 $\beta$  とすると、 $\alpha + \beta = 15^\circ$  である (図 2.4 参照)。この分光器の逆線分散は、

$$\frac{\Delta\lambda_{ex}}{\Delta l} = \frac{d}{mR} \cos \beta \quad (2.1)$$

と表される [34]。ここで  $R$  は Rowland 円の直径、 $d$  は回折格子の刻線間隔、 $m$  は回折光の次数である。また、 $\lambda_{ex}$  は入射光波長、 $l$  は Rowland 円に沿って測った長さである。また  $\beta = \frac{15^\circ}{2}$  とすると、2400 groove/mm の回折格子を使用し、1 次回折光で  $\Delta l = 1$  mm のスリット幅である場合、 $\Delta\lambda_{ex} = 0.14$  nm となる。

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) (図 2.3 における Post-focusing mirrors) と、新たに設置されたため図 2.3 には示されていない後置第三鏡の三枚の後置鏡により水平・垂直方向に集光される。

図 2.5 は Ito らが測定した BL-20A の分光器で分光された放射光のスペクトル分布の図である [32]。これは放射光を Au 板に照射し、光電子放出による正電流を放射光波長の関数

として測定したものである。測定時の回折格子は 1200 groove/mm、入り口および出口のスリット幅は 1 mm、蓄積リング中の電流値はおよそ 300 mA である。また彼らは図 2.5 において、測定した放射光波長範囲における Au の光電子放出効率を放射光波長に対して一律 10 % であると仮定して、縦軸を絶対化している。図 2.5 より BL-20A においては波長 30 ~ 90 nm (光子エネルギー 13.8 ~ 41.3 eV) の真空紫外光が利用可能であることがわかる。ただし、本研究においてこの Ito らの測定が行われたビームラインの条件と同様の条件で実験を行ったのは 1999 年 11 月当時の CH<sub>4</sub> のけい光放出断面積測定の実験のみである。それ以降の実験では Ito らが測定したときより後置鏡が一枚増えており、図 2.5 の放射光量の半分程度の光量となっている。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 の領域では 2 ~ 3 % 程度、100 nm 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 [31]。これらの高次光成分は In や Sn のような金属薄膜フィルターを用いて除去することができるが、同時に 1 次光強度も減衰してしまう。本研究は微弱なけい光をプローブとしているため、できるだけ入射光強度を大きくするのでフィルターを用いなかった。高次光の問題は以下のようにして解決した。まずエネルギーの観点から、注目しているけい光が放出され得ない場合、つまりけい光放出に到る解離極限よりも低入射光子エネルギーにおいてけい光が検出された場合、それは高次光に起因していると考えられる。そのため解離極限以下のエネルギーで検出されたけい光は全て高次光の影響と考え、除去することができる。また、解離極限を上回るエネルギー領域においては、いずれの場合も、高次光に起因するけい光の強度は、一次光に起因するけい光の強度よりも十分に小さいと考えられ、問題にはならなかった。

直入射分光器の場合には回折格子を駆動するために回転と並進運動という 2 つの動作が必要となるが、その 2 つの動作を独立に制御することは機械的に複雑である。そこで BL-20A では 1 つのパラメータで近似的に回折格子を駆動する Robin-Romand 型が採用されている。1 つのパラメータで回折格子を駆動することによる誤差は、真の波長と誤差を含んだ波長の差にして  $1 \times 10^{-4}$  nm 以下 (真の波長が 100 nm のとき) であるので、一つのパラメータで回折格子を駆動することによる支障は起きないとみなすことができる [32, 33]。

## 2.2 可視紫外波長分散けい光放出断面積測定

### 2.2.1 測定装置

本研究で用いた装置の概略を図 2.2 に示す。真空チェンバー内のガスセルに満たされている標的分子に真空紫外光を照射し、光励起により生成する励起解離フラグメントからのけい光を可視紫外分光器で分光して、低ノイズ液体窒素冷却 CCD で検出している。以下に測定に使用した実験装置の説明を行なう。

#### ガスセル

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、真空チェンバー内のガスセルへと導かれる。ガスセルの入口と出口にはスリットが設けられている。ビームライン BL-20A において我々の  $\text{CH}_4$  のけい光放出断面積測定のために第三の後置鏡が導入されたことを前節で述べたが、それに伴いガスセル付近における入射光ビーム断面のサイズおよび形状が変わった。その際、あわせて入口と出口のスリットのサイズを変更した。 $\text{CH}_4$  のけい光放出断面積測定的时候は入口スリットの縦 × 横のサイズは  $0.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  であったが、それ以降は  $1.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  である。また、出口スリットの縦 × 横のサイズは、 $\text{CH}_4$  実験のときには  $0.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 、それ以降は  $1.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  である。ガスセルの出口スリットを通過した入射放射光は、後方に設置されているサリチル酸ナトリウムを塗布した窓に到る。入射放射光はサリチル酸ナトリウムにより波長  $420 \text{ nm}$  付近のけい光に変換され、そのけい光は光電子増倍管 (PMT)[浜松ホトニクス R268] によって検出される。入射放射光をサリチル酸ナトリウムで可視光に変換し PMT で検出する場合の、PMT の陽極電流の入射光量 (単位時間あたりの入射光子数) に対する比 (すなわち、2.2.2 節、p.29 の  $\xi\gamma$  であり、単位は  $\text{C} \cdot \text{photons}^{-1}$ ) は、入射波長範囲  $30 \sim 100 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー範囲  $12.4 \sim 41 \text{ eV}$ ) においては、その波長に依存せず一定であることがわかっている (図 2.6[35])。入射放射光の pass length (ガスセル内部の物理的な長さ) は  $50 \text{ mm}$  である。放出される可視紫外域のけい光は、入射放射光の軸に対して垂直に設置された取り出し窓を通して大気中に取り出される。その際、十分大きな立体角でけい光を集められるように、2 つの石英レンズが大気中に設置されており、集められたけい光は可視紫外分光器の入射スリット上に集光される。

#### 可視紫外分光器

ガスセル内の標的分子から生じた励起解離フラグメントからの可視紫外けい光は、前述の 2 枚の石英レンズにより集光され、けい光分光用の可視紫外分光器 [Acton Research Corporation SpectraPro-300i Model SP-308] により分光される。この分光器は Czerny-Turner 型の分光器で、凹面鏡の焦点距離は  $30 \text{ cm}$ 、F 値は 4 である。また、本実験で使用

した平面回折格子のブレース波長は 500 nm、刻線数は 300 groove/mm である。

## 液体窒素冷却 CCD

可視紫外分光器によって分散されたけい光は、低ノイズ液体窒素冷却 CCD(charge-coupled device)[Princeton Instruments, inc LN/TE-CCD-1340PB] により位置敏感検出される。用いた CCD の素子数は 1340 ピクセル×400 ピクセル(分散方向×分散方向と直交する方向)である。各ピクセルには、入射光子数に比例する電荷量が蓄積され、その電荷量は、CCD コントローラ [ST-133] により読み出され、CCD 制御用パーソナルコンピュータ [DELL Dimension V333c] に記録される。そして、各ピクセルのシグナル強度を分散方向と直交する方向に積算(ビニング)することにより波長分散けい光スペクトルを得ることが出来る。

このビニングには、CCD の各ピクセルに蓄積された電荷量を読み出す際に CCD のチップ上で積算する方法、いわゆるハードウェアビニングと、読み出しの際は 1340 ピクセル×400 ピクセルの各ピクセルごとの電荷量をそれぞれ別々に読み出してパーソナルコンピュータに記録し、そのあと記録された電荷量を計算機を用いて積算する方法、いわゆるソフトウェアビニングの 2 種類の方法がある。CH<sub>4</sub>、および NH<sub>3</sub> の実験の際には、始動し始めたばかりの実験装置ということもあり、得られる情報をなるべく減らしたくなかったためにソフトウェアビニングを採用していた。その後装置に習熟して、バックグラウンドノイズへの理解が深まり、読み出しノイズを減らすことができるハードウェアビニングの方がバックグラウンドノイズをより低下させることができることが分かった。そのため H<sub>2</sub>O の実験においてはハードウェアビニングを採用した。バックグラウンドノイズについては 2.2.2 節で詳しく述べる。

なお可視紫外分光器で 300 groove/mm の回折格子を使用した場合、一度に約 280 nm のけい光範囲のスペクトルを測定することが出来る。CH<sub>4</sub> の実験では 390nm、525nm、550nm の 3 つの中心波長で、NH<sub>3</sub> の実験では 390nm、550nm の 2 つの中心波長で実験を行ったのと同時に 250~690nm の範囲でけい光スペクトルを観測することが出来る。H<sub>2</sub>O の実験では、390 nm、650 nm の 2 つの中心波長で実験を行っており、250~790 nm の範囲でけい光スペクトルを測定することができた。

## 入射光量および標的ガス圧力の測定

入射光量、すなわち単位時間当たりの入射光子数は、ガスセル前方に置かれた Au メッシュの光イオン化電流と、ガスセル後方に置かれた PMT の陽極電流により、測定する(図 2.2 参照)。この概略を図 2.7 に示す。なお前述の通り入射放射光はサリチル酸ナトリウムによって可視光に変換されるが、PMT はこの変換された光を検出している。これらの電流はそれぞれデジタルピコアンメータ [ADVANTEST 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(株) NVF-01] によりパルス列に変換した後

に、タイマー付き 16ch カウンタ [ツジ電子(株) CT16-01A] で計数する。また、ガスセル内の標的ガス圧力はバラトロン [MKS BARATRON TYPE 127] で測定している。バラトロンからの出力電圧をやはり VFC でパルス列に変換した後、上記のタイマー付き 16ch カウンタで計数する。

タイマー付き 16ch カウンタに記録された計数値は、システムコントロール用パーソナルコンピュータ [SOTEC Micro PC STATION 400b] に GPIB インターフェイスを用いて取り込まれる。また入射光波長の駆動は、システムコントロール用 PC がビームラインに設置された波長駆動用のパーソナルコンピュータ [NEC PC-9801 DA5] を制御することにより行なっている。この通信には RS232C インターフェイスを用いている。

入射光波長の掃引、タイマー付 16ch カウンタへの測定開始の命令送信およびカウンタの計数値の取り込み、CCD コントローラへのトリガー送信は、同期を取りながら行う必要がある。本研究ではこのシーケンスを制御するためのソフトウェアを作成した。開発に用いたプログラム言語は Visual Basic である。

## 真空系

本実験では入射光が真空紫外光であるので、装置全体を真空に保たなければならない。また、今回使用したビームライン BL-20A は、分光器、後置鏡室の圧力をそれぞれ  $10^{-9}$ 、 $10^{-8}$  Torr 台に保つ必要がある。しかし一方で本実験では、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で保つ必要がある。この 2 つを両立させるためにチャンバーを 500 l/sec の排気速度をもつターボ分子ポンプ (TMP) で排気している。さらにチャンバーと後置鏡室の間には差動排気室を挿入し、排気速度 50 l/sec の TMP で排気している。ガスセル中の標的ガス圧は、流量可変バルブで調節している。このような、2 つの TMP を用いた排気を行った場合、ガスセル内の  $\text{CH}_4$  ガスの圧力を、十分なけい光強度が得られる 15.6mTorr とした時でも、後置鏡室の圧力が  $6.4 \times 10^{-8}$ 、分光器の圧力が  $5.3 \times 10^{-9}$  となり、ビームラインから要求される真空度を保つことができる。なおこの圧力値は分光器の出射スリットの幅が  $700\mu\text{m}$  の条件で測定した。また、第 3 後置鏡のない、 $\text{CH}_4$  実験を行った 1999 年 11 月当時の測定値である。

### 2.2.2 けい光放出断面積導出の手順

本研究において、CCD を用いて得られるけい光スペクトルでは、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の励起解離フラグメントからのけい光によるシグナルの他、その強度を大きく上回る CCD に起因するバックグラウンドノイズが含まれている。本実験では、観測中心波長  $\lambda_c$  に対して、 $\lambda_c \pm 140\text{nm}$  の範囲のけい光スペクトルを一度に測定できる (2.2.1 節参照) が、本研究を進めていくうちに、このバックグラウンドノイズが、短波長領域、典型的には  $\lambda_c - 40\text{nm}$  よりも短波長のけい光波長領域、において増加していることがわかった。すなわち本研究

では、このようなバックグラウンドノイズを適切に差し引くことが決定的に重要である。

得られたけい光スペクトルから観測された各バンドごとにけい光放出断面積を求めるためには、このバックグラウンドノイズを適切に差し引き、さらにけい光の強度を入射光量、標的ガスの数密度、観測時間 (CCD の露光時間) で規格化し、その後装置全体の検出効率を考慮する必要がある。この検出効率を測定するに本実験では  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  けい光をリファレンスとして利用している。以下に測定されたけい光スペクトルから、けい光放出断面積絶対値を得るまでの手順を、順を追って詳しく述べる。

## バックグラウンドノイズ

バックグラウンドノイズの取り扱いは  $CH_4$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$  で基本的に同じではあるが、若干の違いがある。ここでは  $NH_3$  について行った操作に即して記述していこう。

CCD に起因するバックグラウンドノイズには次の 5 種類がある。

- (1) 宇宙線によるノイズと称するごく少数のピクセルに限り発生するスパイク状のノイズ。
- (2) ホットスポットノイズ。何らかの理由により異常にサーマルノイズが発生しやすいピクセルをホットスポットと呼ぶ。
- (3) サーマルノイズ。
- (4) 読み出しノイズ。
- (5) 迷光に起因するノイズ。

まず、宇宙線ノイズを取り除く。宇宙線ノイズを取り除くために、けい光スペクトル測定を複数回行いそれぞれを比較し、ある測定のあるピクセルが異常に大きい強度であれば、そのピクセルに宇宙線ノイズがあるとして処理する。この手順は制御ソフト [WinSpec] にて行なっている。宇宙線ノイズを取り除いた後、CCD の各ピクセルの読み出し計数値を波長分散方向と直交する方向に沿って積算 (ビニング) することにより、「波長分散けい光スペクトル + サーマルノイズ + 読み出しノイズ + ホットスポットノイズ」を得る。2.2.1 節で述べたように、 $NH_3$  実験においては、ソフトウェアビニングを用いた。その後、ホットスポットノイズを目視により検出し取り除く。ホットスポットノイズはその性質上、常に同じピクセルに現れる。ちなみにホットスポットとは逆にサーマルノイズが発生しにくいピクセルも存在するが、これについてもホットスポットと同じように目視で取り除くことが出来る。

さて、以降は (1) 宇宙線によるノイズ、(2) ホットスポットノイズを取り除いたスペクトルについて考えれば良いことになる。すなわち、それは「波長分散けい光スペクトル + サーマルノイズ + 読み出しノイズ」である。そこで、サーマルノイズと読み出しノイズをいかに差し引いたかを具体的に説明する。本研究では、CCD を液体窒素で冷却することにより、サーマルノイズは可能な限り低下させているが、それでもなお「サーマルノイズ +

読み出しノイズ」は、「波長分散スペクトル」を大きく上回る。ここがいわば CCD の泣き所である。したがってこれらのバックグラウンドノイズ (ここでは (3) サーマルノイズ、(4) 読み出しノイズに (5) 迷光に起因するノイズを加えたもの) を適切に差し引くことが重要となる。入射光子エネルギー  $E$ (eV)、観測中心波長  $\lambda_c$ (nm)、観測時間  $t$ (sec) において上のようにして得られるスペクトルの、けい光波長  $\lambda_f$ (nm) に対応するチャンネル (幅  $\Delta\lambda$ ) からの読み出し計数値  $S_{\text{RAW}}$  は、

$$S_{\text{RAW}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) = S_{\text{em}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) + S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c) \quad (2.2)$$

のように表すことができる。 $\lambda_f$  はチャンネルに対するラベルとしての役目を負っており、離散変数である。ここで  $S_{\text{em}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  はけい光による真の計数値、 $S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  はバックグラウンドノイズによる計数値である。CCD の特性より、 $S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  は露光時間  $t$  に比例する迷光によるノイズ、同じく露光時間  $t$  に比例するサーマルノイズ、そして露光時間  $t$  に依存しない読み出しノイズ、それぞれによる計数値の和であると考えられる。すなわち  $S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  は、

$$S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c) = \dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c)t + \dot{D}(\lambda_f; \lambda_c)t + R(\lambda_f; \lambda_c) \quad (2.3)$$

と書ける。ここで、 $\dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c)$ 、 $\dot{D}(\lambda_f; \lambda_c)$  はそれぞれ迷光によるノイズ、サーマルノイズそれぞれによる計数率 (counts/sec) であり、 $R(\lambda_f; \lambda_c)$  は読み出しノイズによる計数値 (counts) である。 $S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  を適切に差し引く手段として先ず、 $S_{\text{em}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  がゼロとなる条件、すなわち入射光が全く入らない条件でのスペクトル測定をバックグラウンド測定と称して観測時間  $t'$  にて複数 ( $N'$ ) 枚のスペクトルを得る。そのときの計数値の平均  $\overline{T(\lambda_f; t', \lambda_c)}$  は式 (2.3) より、

$$\overline{T(\lambda_f; t', \lambda_c)} = \overline{\dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c)t'} + \overline{\dot{D}(\lambda_f; \lambda_c)t'} + R(\lambda_f; \lambda_c) \quad (2.4)$$

と表せる。ここで、

$$\begin{aligned} \overline{\dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c)} &= \frac{\sum_{i=1}^{N'} \dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c)}{N'} \\ \overline{\dot{D}(\lambda_f; \lambda_c)} &= \frac{\sum_{i=1}^{N'} \dot{D}(\lambda_f; \lambda_c)}{N'} \end{aligned} \quad (2.5)$$

であり、 $\dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c)$ 、 $\dot{D}(\lambda_f; \lambda_c)$  は、それぞれバックグラウンド測定時の迷光によるノイズ、サーマルノイズそれぞれによる計数率 (counts/sec) を表す。 $R(\lambda_f; \lambda_c)$  についてはそれが CCD コントローラに起因することから、バックグラウンド測定時と実際にけい光を観測する本測定時とでその値は変わらないとしている。なお、これ以降バックグラウンド測定での計数値とは、複数回の測定における平均値としての計数値を指す。さて、バックグラウンド測定時において、ビームラインを含めた測定系全体の配置等による CCD に対する迷光の

影響の仕方や CCD の温度等の条件が本測定時と「似て」いるほど

$$\begin{cases} \overline{\dot{S}'_t(\lambda_f; \lambda_c)} = \dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c) \\ \overline{\dot{D}'(\lambda_f; \lambda_c)} = \dot{D}(\lambda_f; \lambda_c) \end{cases} \quad (2.6)$$

の関係がより良く成り立つと考えられる。本研究においては、本測定と同一のマシントイム期間を、本測定時と条件が「似て」いる期間とした。以降同一マシントイム期間中を on-line、期間外を off-line と呼ぶ。すると本測定と等しい観測時間  $t$  の on-line におけるバックグラウンド測定での計数値  $\overline{T_{\text{on}}(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  は、式 (2.6) が良く成り立つ条件であることと式 (2.4) より、

$$\overline{T_{\text{on}}(\lambda_f; t, \lambda_c)} = \dot{S}_t(\lambda_f; \lambda_c)t + \dot{D}(\lambda_f; \lambda_c)t + R(\lambda_f; \lambda_c) \quad (2.7)$$

と表すことができ、 $\overline{T_{\text{on}}(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  は  $S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  に他ならない。つまり  $\overline{T_{\text{on}}(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  を用いてバックグラウンドノイズを適切に差し引くことができると考えられる。

以上のようにして得られた、 $\overline{T_{\text{on}}(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  を用いて、バックグラウンドノイズの差し引きを行った。このようにして得られたけい光スペクトルにおいては、短波長側において計数値が増加する現象が解消されているが、真のけい光による計数値に対して無視できない程のバックグラウンドノイズがなお残っている。これは、CCD に対する迷光の影響の仕方や CCD の温度等の条件が「似て」いる場合でも、単位時間あたりの迷光によるノイズ、およびサーマルノイズ、ならびにあらゆる条件において等しいとしている読み出しノイズが測定ごとにドリフトし、ひいてはバックグラウンドがドリフトすることによるものである。ただし「なお残っているバックグラウンドノイズ」は、 $\lambda_f$  に対して依存しないものであるか、あるいはけい光放出断面積の導出においてほとんど影響の無い程度にしか  $\lambda_f$  に対する依存を示さない。このことは本研究で実験・解析を行っていくなかで経験上分かった。つまり、 $\overline{T_{\text{on}}(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  を  $\overline{BG(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  と書き直して、 $S_{\text{RAW}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  からこの  $\overline{BG(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  を差し引いて得られる  $S_2(\lambda_f, E; t, \lambda_c) = S_{\text{RAW}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) - \overline{BG(\lambda_f; t, \lambda_c)}$  は、式 (2.2) より、

$$\begin{aligned} S_2(\lambda_f, E; t, \lambda_c) \\ = S_{\text{em}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) + S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c) - \overline{BG(\lambda_f; t, \lambda_c)} \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$= S_{\text{em}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) + BG_0(t) \quad (2.9)$$

と表せる。ここで、

$$BG_0(t) = S_{\text{BG}}(\lambda_f; t, \lambda_c) - \overline{BG(\lambda_f; t, \lambda_c)} \quad (2.10)$$

であり、上述のように  $BG_0(t)$  はせいぜい、けい光放出断面積の導出においてほとんど影響の無い程度にしか  $\lambda_f$  に対する依存を示さないことが、経験的に分かっている。

次に  $BG_0(t)$  の差し引きについて述べよう。式 (2.10) にはあらわに表されてはいないが、 $BG_0(t)$  は主にバックグラウンドのドリフトによるものであるために、けい光スペクトルを測定するごとに違った値を示す。式 (2.9) から  $S_{\text{em}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) = 0$  となる  $\lambda_f, E$  にお

いて  $S_2(\lambda_f, E; t, \lambda_c) = BG_0(t)$  となることがわかる。そこでまず、 $\lambda_c$  ごとにけい光スペクトルを  $S_2(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  vs  $\lambda_f$  として表示する。このスペクトルを一枚一枚観察し、 $\lambda_c$  ごとにけい光が存在しないと思われる  $\lambda_f$  の領域を見出す。こうして見出した  $\lambda_f$  領域における  $S_2(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  から  $BG_0(t)$  をそれぞれのスペクトルごとに求めた。求めた  $BG_0(t)$  を  $S_2(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  から差し引くことで  $S_{em}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  を得ることが出来る。

#### ・ CH<sub>4</sub> の場合

$\overline{BG}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  を差し引くことで短波長側の計数値が増加する現象を解消できることを述べた。この on-line バックグラウンド測定で求められる  $\overline{BG}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  の差し引きは、CH<sub>4</sub> 実験においては、行っていない。CH<sub>4</sub> 実験時は、入射光量が NH<sub>3</sub> 実験時よりも多く、したがって  $S_{em}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  も高く、短波長側におけるバックグラウンドノイズの計数値の増加が目立たないこと、および短波長側に有意なカウント数をもたらすけい光バンドが観測できなかったことの二つがその理由である。このようにバックグラウンドノイズ問題は、場合ごとにずいぶん異なる。

結局 CH<sub>4</sub> のけい光スペクトルにおいては、このようにバックグラウンドノイズがけい光波長に依存していなかった。つまり式 (2.2) において、

$$S_{RAW}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) = S_{em}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) + S_{BG}(\lambda_f; t, \lambda_c) \quad (2.11)$$

$$= S_{em}(\lambda_f, E; t, \lambda_c) + BG'_0(t) \quad (2.12)$$

として解析を行うことが出来る。 $BG'_0(t)$  は、NH<sub>3</sub> における  $BG_0(t)$  と同様に求めた。

#### ・ H<sub>2</sub>O の場合

CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> の実験では 1 入射光子エネルギー・1 中心波長について 1 回のけい光スペクトル測定であるが、H<sub>2</sub>O の実験では 1 入射光子エネルギー・1 中心波長について連続して複数回のけい光スペクトル測定を行い、それらの合計を取るという手法をとっている。想定し、取り除いたバックグラウンドは NH<sub>3</sub> の場合と全く同じであるが、複数回測定に対する平均操作が加わること、および一部のバックグラウンド処理の手順が、後述する規格化の処理手順の後に入っていることの 2 点と、全てのけい光スペクトルで on-line 同観測時時間のバックグラウンド測定データが、存在していないことによる、 $\overline{BG}(\lambda_f; t, \lambda_c)$  の見積もりの手順が存在することの、計 3 点において NH<sub>3</sub> の手順とは異なる。この手順については 兒玉氏の修士論文に詳しい [36]。

$S_{em}(\lambda_f, E, t, \lambda_c)$  と波長微分けい光放出断面積の関係

以上のように  $S_{em}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  を得ることが出来た。そこで  $S_{em}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  と波長微分けい光放出断面積の関係を明らかにする。なお、以降では簡単のためけい光による計数値

であることを表示する下付きの  $em$  は取り除く。ここで、ガスセル内部およびその周辺のジオメトリーを図 2.8 に示す。観測中心波長  $\lambda_c$  における波長  $\lambda_f$  の光子に対する分光系全体の検出効率を  $\alpha(\lambda_f; \lambda_c)$ (counts/photons)、入射光子エネルギー  $E$ (eV) にて、観測時間  $t$  内に観測領域内から放出された波長  $\lambda_f$  の光子の数を  $n_p(\lambda_f, E; t)$ (photons) とすれば、

$$S(\lambda_f, E; t, \lambda_c) = \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \alpha(\lambda_f; \lambda_c) n_p(\lambda_f, E; t) \quad (2.13)$$

と書ける。ここで、 $\Omega$  はけい光の捕集立体角であり、けい光の異方性は考慮していない。

さて、ガスセル内における標的分子の数密度を  $N(\text{cm}^{-3})$ 、観測領域における入射光強度を  $I(E)$ (photons  $\cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )、観測領域の体積を  $V(\text{cm}^3)$ 、波長微分けい光放出断面積を  $\frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda}(\text{cm}^2\text{nm}^{-1})$  とすれば、 $n_p(\lambda_f, E; t)$  は、

$$n_p(\lambda_f, E; t) = V N t I(E) \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.14)$$

と書ける。ここで  $\lambda$  は連続変数としてのけい光波長である。結局、式 (2.13) と式 (2.14) より

$$S(\lambda_f, E; t, \lambda_c) = \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) V I(E) N t \alpha(\lambda_f; \lambda_c) \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.15)$$

$$= \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \left( \frac{A}{A_{h\nu}} \right) L I'(E) N t \alpha(\lambda_f; \lambda_c) \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.16)$$

$$= c_1 L I'(E) N t \alpha(\lambda_f; \lambda_c) \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.17)$$

が得られる。ここで、 $A(\text{cm}^2)$  は観測領域の断面積、 $A_{h\nu}(\text{cm}^2)$  は、図 2.8 の点 Q 付近における入射光ビームの断面積、 $L(\text{cm})$  は観測領域の長さ、 $I'(E)$ (photons  $\cdot \text{s}^{-1}$ ) は、観測領域における入射光量である。また  $c_1 = \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) \left( \frac{A}{A_{h\nu}} \right)$  である ( $c_1$  は無次元)。なお式 (2.15) から式 (2.16) を導く際に、 $V = AL$  と  $I(E) = I'(E)/A_{h\nu}$  を用いた。式 (2.17) において、 $S(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$ 、 $N$ 、 $t$  は実験において求めることができるが、 $c_1$ 、 $L$ 、 $I'(E)$ 、 $\alpha(\lambda_f; \lambda_c)$  を実験的に測定することは容易ではない。具体的には後で説明するが、本研究においては  $I'(E)$  を直接求めることはせず、 $N_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+)$  けい光を利用したリファレンス測定の結果と関連付けて入射光量による規格化を行っている。そのために本研究では  $E$  の関数としての  $I'(E)$  の相対値を測定している。次はそれについて述べよう。

### 入射光量の相対値の測定

本研究では、入射光量を知るために、ガスセルの前に置かれた金メッシュにおける、光イオン化電流を測定している (2.2.1 節および図 2.2 参照)。しかし入射光量の相対値を知るためには、さらに金メッシュの光電変換効率を  $E$  の関数として求める必要がある。そこで、標的ガスをガスセルの中に入れていない状態で金メッシュの光イオン化電流と PMT の陽極電流を  $E$  の関数として測定する。以降ではこれを「空の光量データ」の測定と呼ぶ。PMT

の前には、サリチル酸ナトリウムを塗布した窓があり、サリチル酸ナトリウムにより入射真空紫外光は可視光に変換される。2.2.1 節で述べた通り、入射放射光をサリチル酸ナトリウムで可視光に変換し PMT で検出する場合、入射光量に対する PMT の陽極電流の比、すなわち  $\xi\gamma$  (以下の定義を参照) は、入射光の波長 30 ~ 100 nm の範囲 (入射光子エネルギー 12.4 ~ 41eV の範囲) で一定である (図 2.6[35])。

まず次のように各シンボルを定義する。

$$\left\{ \begin{array}{l} I'_{\text{Au}}(E) : \text{金メッシュにおける入射光量 (photons} \cdot \text{s}^{-1}) \\ \xi : \text{サリチル酸ナトリウムからのけい光に対する PMT の} \\ \quad \text{感度、すなわち、電荷量/PMT に捕集されるけい光光子数 (C} \cdot \text{photons}^{-1}) \\ \gamma : \text{サリチル酸ナトリウムによる真空紫外光から可視光 (けい光)} \\ \quad \text{への変換効率、すなわち、} \\ \quad \text{PMT に捕集される出射可視光子数/入射真空紫外光子数 (無次元)} \\ \eta(E) : \text{金メッシュの光電変換効率、すなわち電荷量/入射光子数 (C} \cdot \text{photons}^{-1}) \\ i_{\text{Au}}(E) : \text{金メッシュの光イオン化電流値 (C} \cdot \text{s}^{-1} = \text{A)} \\ i_{\text{PMT}}(E) : \text{PMT の陽極電流値 (C} \cdot \text{s}^{-1} = \text{A)} \\ c_3 : \text{金メッシュに光が当たる幾何学的割合で } E \text{ に依存しない (無次元)} \\ c_4 : \text{セルの幾何学的透過率で } E \text{ に依存しないとしてよい (無次元)} \end{array} \right.$$

以降、標的分子を M とした時の n 回目の測定時の物理量については (Mn) を、「空の光量データ」の n 回目の測定時の物理量については (en) を、シンボルにそれぞれ下付き文字として加えることにより明示する。

さて、 $I'_{\text{Au(Mn)}}(E)$  は、測定される量である  $i_{\text{Au(Mn)}}(E)$  と、

$$i_{\text{Au(Mn)}}(E) = c_3 \eta(E) I'_{\text{Au(Mn)}}(E) \quad (2.18)$$

のように関連付けられる。しかし、 $\eta(E)$  が未知であるので、式 (2.18) を用いて  $i_{\text{Au(Mn)}}(E)$  から直接  $I'_{\text{Au(Mn)}}(E)$  を求めることができない。そこで、標的ガスがセルに入っていない「空の光量データ」の測定を考える。その場合の金メッシュの光イオン化電流値および PMT の陽極電流値は、

$$i_{\text{Au(en)}}(E) = c_3 \eta(E) I'_{\text{Au(en)}}(E) \quad (2.19)$$

$$i_{\text{PMT(en)}}(E) = c_4(\text{en})(1 - c_3) \xi(\text{en}) \gamma(\text{en}) I'_{\text{Au(en)}}(E) \quad (2.20)$$

と表せる。ここで  $c_3$  は測定毎に変わらないとしている。式 (2.19) と式 (2.20) より、

$$\eta(E) = \left( \frac{c_4(\text{en})(1 - c_3) \xi(\text{en}) \gamma(\text{en})}{c_3} \right) \left( \frac{i_{\text{Au(en)}}(E)}{i_{\text{PMT(en)}}(E)} \right) \quad (2.21)$$

が得られる。ここで、 $I'_{\text{Au(Mn)}}(E)$  は  $I'_{\text{(Mn)}}(E)$  と比例するので

$$I'_{\text{Au(Mn)}}(E) = c_{5(\text{Mn})} I'_{\text{(Mn)}}(E) \quad (2.22)$$

と表せる。ここで  $c_5$  は無次元であり、 $c_4$  と同じく  $E$  に依存しないとしてよい。ただし、測定時におけるビームの条件などに依存することはありうる。式 (2.18)、式 (2.21)、式 (2.22) より、

$$I'_{(\text{Mn})}(E) = \frac{1}{(1 - c_3)c_4(\text{en})c_5(\text{Mn})\xi(\text{en})\gamma(\text{en})} \left( \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E)}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E)} \right) i_{\text{Au}(\text{Mn})}(E) \quad (2.23)$$

となる。結局、 $\xi(\text{en})\gamma(\text{en})$  が  $E$  に依存せず一定である入射光子エネルギー範囲 (12.4 ~ 41eV) で、測定値  $\left( \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E)}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E)} \right)$  および  $i_{\text{Au}(\text{Mn})}(E)$  から、 $E$  の関数としての入射光量  $I'_{(\text{Mn})}(E)$  の相対値  $\left( \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E)}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E)} \right) i_{\text{Au}(\text{Mn})}(E)$  を求めることができる。式 (2.23) から分かるように単一の「空の光量データ」を採用する場合、 $\left( \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E)}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E)} \right) i_{\text{Au}(\text{Mn})}(E)$  は、 $c_5(\text{Mn})$  が等しい測定同士においては、相互に直接比較できる  $I'(E)$  の相対値である。なお、以降の手順では単一の「空の光量データ」を用いる。

### 標的ガスの数密度の測定

イオン化により生じた2次電子との衝突によるけい光放出や、標的分子との衝突によるけい光の消失などの2次的な反応が無視できる場合には、けい光シグナル強度はその標的分子の数密度  $N$  に比例する (式 (2.17) 参照)。また、標的分子の数密度は温度一定の場合、その圧力に比例する。 $P$  を標的ガス圧 (Torr)、 $R$  を気体定数 ( $\text{Torr} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )、 $T$  を標的ガスの温度 (K)、 $N_A$  をアボガド数 ( $\text{mol}^{-1}$ ) とすると、

$$N = \frac{N_A}{RT} P \quad (2.24)$$

である。ここで式 (2.23) と式 (2.24) を式 (2.17) に代入すると以下の式が得られる。

$$S_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; t_{(\text{Mn})}\lambda_c) = c_{1(\text{Mn})}L_{(\text{Mn})} \frac{1}{(1 - c_3)c_4(\text{en})c_5(\text{Mn})\xi(\text{en})\gamma(\text{en})} \left( \frac{i_{\text{PMT}(\text{en})}(E)}{i_{\text{Au}(\text{en})}(E)} \right) i_{\text{Au}(\text{Mn})}(E) \\ \times \frac{N_A}{RT} P_{(\text{Mn})} t_{(\text{Mn})} \alpha(\lambda_f; \lambda_c) \times \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.25)$$

本研究では式 (2.25) の  $P_{(\text{Mn})}$  を直接に測定している (2.2.1 節を参照)。本研究では、ガスセル内の標的ガス圧と、適切なバックグラウンドノイズの差し引きにより得られる  $S_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; t_{(\text{Mn})}, \lambda_c)$  の間に、式 (2.25) の比例関係がある標的ガス圧の範囲を求め、その中で実験を行っている。比例関係がある標的ガス圧の範囲を求めるために行った測定の結果の一例を、図 2.9 に示す。図 2.9 の縦軸は  $S_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; t_{(\text{Mn})}, \lambda_c)$  を  $(i_{\text{Au}(\text{Mn})}(E) \times t_{(\text{Mn})})$  で割った値である。そのため、 $c_{1(\text{Mn})}$ 、 $L_{(\text{Mn})}$ 、 $c_5(\text{Mn})$  が変化しないとすれば、図 2.9 の縦軸と  $P_{(\text{Mn})}$  の関係を調べることで、式 (2.25) の比例関係がある標的ガス圧の範囲を求めることができる。そして、図 2.9 の測定は短い時間内に行っているため、 $c_{1(\text{Mn})}$ 、 $L_{(\text{Mn})}$ 、 $c_5(\text{Mn})$  の変化は無視できると考えられる。図 2.9 から、 $\text{NH}_3$  の実験を行った約 10mTorr の標的ガス圧においては、ガスセル内の標的ガス圧と、適切なバックグラウンドノイズの差し引きにより得られる  $S_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; t_{(\text{Mn})}, \lambda_c)$  の間に、式 (2.25) の比例関係があることが分かる。

入射光量、標的ガス圧、露光時間に対する規格化

標的分子 M における n 回目の測定時において、式 (2.25) における  $S_{(Mn)}(\lambda_f, E; t_{(Mn)}, \lambda_c)$  を  $\left(\frac{i_{\text{PMT(en)}}(E)}{i_{\text{Au(en)}}(E)}\right) i_{\text{Au(Mn)}}(E)$ 、 $P_{(Mn)}$ 、 $t_{(Mn)}$  で割った値を  $S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  としよう。すなわち、

$$S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \frac{S_{(Mn)}(\lambda_f, E; t_{(Mn)}, \lambda_c)}{\left\{ \frac{i_{\text{PMT(en)}}(E)}{i_{\text{Au(en)}}(E)} i_{\text{Au(Mn)}}(E) \right\} P_{(Mn)} t_{(Mn)}} \quad (2.26)$$

である。すると  $S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  は、

$$S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c) = c_{1(Mn)} L_{(Mn)} \frac{1}{(1 - c_3) c_{4(en)} c_{5(Mn)} \xi_{(en)} \gamma_{(en)}} \frac{N_A}{RT} \alpha(\lambda_f; \lambda_c) \times \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.27)$$

により  $\left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda$  と関連付けられる。さらに、

$$c_6 = \frac{1}{(1 - c_3)} \frac{N_A}{RT} \quad (2.28)$$

$$c_{7(en)} = c_{4(en)} \xi_{(en)} \gamma_{(en)} \quad (2.29)$$

とすると、

$$S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \frac{c_{1(Mn)} c_6 L_{(Mn)}}{c_{7(en)} c_{5(Mn)}} \alpha(\lambda_f; \lambda_c) \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.30)$$

を得る。ここで、 $c_6(\text{Torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$  は標的ガスの種類にも  $E$  にも  $\lambda_f$  にも  $\lambda_c$  にも依らない定数である。そしてさらに

$$\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c) = c_6 L_{(Mn)} \frac{c_{1(Mn)}}{c_{7(en)} c_{5(Mn)}} \alpha(\lambda_f; \lambda_c) \quad (2.31)$$

とすると、 $\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)$  は、断面積測定装置全体の感度 ( $\text{counts} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) を表すことになる。 $\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)$  を用いると式 (2.30) より、

$$S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c) \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.32)$$

を得る。つまり、 $\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)$  さえ求めれば、実験的に  $\left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda$  がわかり、

$$\sigma_{\text{em}}(E) = \int_{\text{em}} \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} d\lambda \quad (2.33)$$

$$= \sum_{\lambda_f \in \text{em}} \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.34)$$

$$= \sum_{\lambda_f \in \text{em}} \frac{S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c)}{\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)} \quad (2.35)$$

により、けい光  $\text{em}$  のけい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E)$  が求まることになる。もちろん波長微分けい光放出断面積  $\frac{d\sigma_{\text{em}}(E)}{d\lambda}$  を得ることもできるが、本研究においては、注目するけい光  $\text{em}$  のけい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E)$  の方がはるかに重要である。

なお、 $S'_{(\text{Mn})}(\lambda_{\text{f}}, E; \lambda_{\text{c}})$  を規格化された計数值と呼ぶ。

### $\beta(\lambda_{\text{f}}; \lambda_{\text{c}})$ の求め方

観測中心波長  $\lambda_{\text{c}}$  で測定した時の波長  $\lambda_{\text{f}}$  の光子に対する装置全体の感度  $\beta(\lambda_{\text{f}}; \lambda_{\text{c}})$  は、 $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+)$  けい光のスペクトルを測定することにより求めている。その手順を以下に示す。

観測中心波長  $\lambda_{\text{c}}$  を 390 nm にして、 $\text{N}_2$  の光イオン化による  $\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X})$  けい光のスペクトルを測定すると、入射光子エネルギーにもよるが 4 ないし 5 本のピークから成る振動構造が観測される。図 2.10 にその一例を示す。また観測している過程を図 2.11 に示す。図 2.10 に示しているように、357 nm のピークは  $(v' = 1 \rightarrow v'' = 0)$  に、391 nm のピークは  $(v' = 0 \rightarrow v'' = 0)$  および  $(v' = 1 \rightarrow v'' = 1)$  に、427 nm のピークは  $(v' = 0 \rightarrow v'' = 1)$  および  $(v' = 1 \rightarrow v'' = 2)$  に、470 nm のピークは  $(v' = 0 \rightarrow v'' = 2)$  および  $(v' = 1 \rightarrow v'' = 3)$  に、522 nm のピークは  $(v' = 0 \rightarrow v'' = 3)$  の遷移にそれぞれ起因している [37]。そして、これらの遷移についてのけい光放出断面積は、以下のようにして計算により求めることができる。

$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, v''' = 0)$  の光イオン化に起因する  $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+, v') \rightarrow \text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+, v'')$  のけい光放出断面積  $\sigma_{\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X}, v' \rightarrow v'')}$  は次式で表すことができる。

$$\sigma_{\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X}, v' \rightarrow v'')} = \frac{A_{v' \rightarrow v''}}{\sum_{v''} A_{v' \rightarrow v''}} \times \sigma_{\text{i}(\text{N}_2(\text{X}) \rightarrow \text{N}_2^+(\text{B}), v''' = 0 \rightarrow v')} \quad (2.36)$$

$$= A\tau(v')\sigma_{\text{i}(\text{ele})} |M_{\text{ele}}(\text{B} \rightarrow \text{X})|^2 F_{0v'} F_{v'v''} \nu_{v'v''}^3 \quad (2.37)$$

ここで、 $A$  は定数、 $\sigma_{\text{i}(\dots)}$  はカッコ内の光イオン化断面積、 $\sigma_{\text{i}(\text{ele})}$  はその electronic part、 $A_{v' \rightarrow v''}$  は  $\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X}, v' \rightarrow v'')$  遷移に対する Einstein の自然放出係数、 $F$  は Franck-Condon 因子<sup>1</sup>、 $\tau(v')$  は  $\text{N}_2^+(\text{B}, v')$  の寿命、 $\nu_{v'v''}$  は  $\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X}, v' \rightarrow v'')$  けい光の振動数、 $|M_{\text{ele}}(\text{B} \rightarrow \text{X})|^2$  は  $\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X})$  遷移における双極子行列要素の平方の electronic part である。式 (2.37) から、すでに知られている  $\tau(v')$  [38] および Franck-Condon 因子 [39, 40] を用いることにより、 $\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X}, v' \rightarrow v'')$  けい光における各振動ピークのけい光放出断面積 (相対値) が求められる。それを表 2.1 に示す。表中の  $E$  はこれまでと同じく入射光子エネルギーである。表 2.1 では  $\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X})$  のけい光放出断面積 (相対値) の合計が 1 となるように規格化されており、350 ~ 530 nm の範囲に  $\text{N}_2^+(\text{B} \rightarrow \text{X})$  けい光放出断面積の 99 % 以上があることがわかる。さて、このけい光放出断面積 (相対値) は、入射光子エネルギーに依存している。というのは、

<sup>1</sup>ここでの Franck-Condon 因子は、 $|\int \psi_{v'} \psi_{v''} dR|^2$  である。

生成する  $N_2^+(B)$  の  $v'$  がそれに依存するからである。ところが2つの Franck-Condon 因子、 $F_{0v'}$  および  $F_{v'v''}$ 、を考慮すると、けい光スペクトルに現れる上記の5本以外のピークは無視できる程に小さいと考えられる。事実、図 2.10 においては、 $E = 19.5\text{eV}$  なので、 $v' = 2$  に起因するピークが現れるはずであるが [41]、実際にはほとんど現れていない (図 2.10 の対数表示参照)。ごく弱い  $v' = 1 \rightarrow v'' = 4$  ピークは現れているが、これは  $v' = 0 \rightarrow v'' = 3$  ピークから十分に分離できるほど離れている (図 2.10 の対数表示参照)。よって、 $v' = 0$  と  $v' = 1$  のみが生成するとし、 $E = 19.05\text{ eV}$  が  $N_2^+(B, v' = 1)$  生成のしきいエネルギーであるので [41]、 $E$  が  $19.05\text{ eV}$  以下の場合と  $19.05\text{ eV}$  以上の2通りに分けて、 $N_2^+(B \rightarrow X)$  けい光放出断面積 (相対値) を求めた。

表 2.1:  $N_2^+(B \rightarrow X)$  けい光における各振動ピークのけい光放出断面積 (相対値)

| ピークの波長*     | $v' \rightarrow v''$ | $v' = 0$ だけが生成<br>する場合<br>$E < 19.05\text{ eV}$ | $v' = 0$ と $v' = 1$ が<br>生成する場合<br>$E > 19.05\text{ eV}$ |
|-------------|----------------------|---|--|
| $\lambda_p$ |                      |   |  |
| 357 nm      | 1-0                  | <b>0</b>  | <b>0.0474</b>  |
| 391 nm      | 0-0                  | 0.7227  | 0.6402   |
|             | 1-1                  | 0   | 0.0266   |
|             | 合計                   | <b>0.7227</b>                                   | <b>0.6668</b>  |
| 427 nm      | 0-1                  | 0.2237  | 0.1981   |
|             | 1-2                  | 0   | 0.0275   |
|             | 合計                   | <b>0.2237</b>                                   | <b>0.2256</b>  |
| 470 nm      | 0-2                  | 0.0451  | 0.0400   |
|             | 1-3                  | 0   | 0.0098   |
|             | 合計                   | <b>0.0451</b>                                   | <b>0.0498</b>  |
| 522 nm      | 0-3                  | <b>0.0073</b>                                   | <b>0.0065</b>  |

\* 各々のピーク波長の読み値。

さて、 $n$  回目の  $N_2^+(B \rightarrow X)$  のけい光スペクトルの測定によって得られる規格化された計数値  $S'_{(N_2n)}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  と波長微分けい光放出断面積は式 (2.32) で関係付けられることを思い出そう。1つの  $n$ 、すなわち  $E$  一定の下で、例えば図 2.10 の各ピークごとに  $S'_{(N_2n)}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  を  $\lambda_f$  について積算すると、以下の式を得る ((2.32) 式参照)。

$$\beta_{(N_2n)}(\lambda_p; \lambda_c) = \frac{\sum_{\lambda_f \in \text{peak}(\lambda_p)} S'_{(N_2n)}(\lambda_f, E; \lambda_c)}{\sigma_{\text{peak}(\lambda_p)}(E)} \quad (2.38)$$

ここで、すでに述べたように  $\sigma_{\text{peak}(\lambda_p)}(E) = \sum_{\lambda_f \in \text{peak}(\lambda_p)} \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda = \int_{\text{peak}(\lambda_p)} \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} d\lambda$  であり、注目しているピークのけい光放出断面積 ( $\text{cm}^2$ ) である。なお、 $\lambda_p$  は各ピークのピーク波長であり、表 2.1 に示すように  $\lambda_p$  は5つある。式 (2.38) の右辺分子における  $\text{peak}(522\text{nm})$

内での  $\lambda_f$  についての積算において、 $v' = 1 \rightarrow v'' = 4$  のピークにかかることのないように、注意しなければならない。式 (2.38) の導出において、積算する波長範囲  $peak(\lambda_p)$  は、図 2.10 を見てわかるとおりに狭く、その範囲では、 $\beta_{(N_{2n})}(\lambda_f; \lambda_c) = \beta_{(N_{2n})}(\lambda_p; \lambda_c)$  としてよいことを用いた。

式 (2.38) 右辺の分母の  $\sigma_{peak(\lambda_p)}(E)$  の相対値が、5 つの  $\lambda_p$  に対して表 2.1 に示されている。これらと実験により求まる  $S'_{(N_{2n})}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  より、観測中心波長  $\lambda_c$  における、けい光波長  $\lambda_p$  における断面積測定装置全体の感度  $\beta_{(N_{2n})}(\lambda_p; \lambda_c)$  の相対値が、5 つの  $\lambda_p$  に対して求まることになる。 $\xi_{(en)}\gamma_{(en)}$  が  $E$  に依存しない範囲、すなわち  $12.4\text{eV} \leq E \leq 41\text{eV}$  においては、 $\lambda_f$  の関数としてみた  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の大きさと形は、 $E$  には依存しない。本研究では複数の  $E$  において  $\beta_{(N_{2n})}(\lambda_p; \lambda_c)$ (相対値) を求めて、それらを  $\lambda_p = 427\text{nm}$  において規格化し、その後平均を取ることによって  $\beta_{(N_2)}(\lambda_p; \lambda_c)$ (相対値) を決めた。

次に、求まった  $\beta_{(N_2)}(\lambda_p; \lambda_c)$ (相対値) 用いて、 $N_2^+(B \rightarrow X)$  のけい光放出断面積を求めよう。まず、 $E$  一定のもとで以下の式により、5 つの  $\lambda_p$  それぞれについて、 $\sigma_{peak(\lambda_p)}(E)$  を得る (式 (2.38) 参照)。

$$\sigma_{peak(\lambda_p)}(E) = \frac{\sum_{\lambda_f \in peak(\lambda_p)} S'_{(N_{2n})}(\lambda_f, E; \lambda_c)}{\beta_{(N_2)}(\lambda_p; \lambda_c)} \quad (2.39)$$

この  $\sigma_{peak(\lambda_p)}(E)$  を 5 つの  $\lambda_p$  に対して積算して、 $N_2^+(B \rightarrow X)$  のけい光放出断面積  $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E)$  が求まる。

$$\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E) = \sum_{\lambda_p} \sigma_{peak(\lambda_p)}(E) \quad (2.40)$$

$$= \sum_{\lambda_p} \left\{ \frac{\sum_{\lambda_f \in peak(\lambda_p)} S'_{(N_{2n})}(\lambda_f, E; \lambda_c)}{\beta_{(N_2)}(\lambda_p; \lambda_c)} \right\} \quad (2.41)$$

ここで観測しているけい光の波長範囲 350 ~ 530 nm の範囲に  $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E)$  の 99 % 以上が入っていることを思い出してほしい。もちろん式 (2.41) によっても、 $\beta_{(N_2)}(\lambda_p; \lambda_c)$  が相対値であるので、 $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E)$  も  $E$  の関数としての相対値にすぎない。このようにして求まった  $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E)$  の相対値を  $E$  に対してプロットしたものを図 2.12 に示す。これが、いわゆる  $N_2^+(B \rightarrow X)$  けい光のけい光励起スペクトルと呼ばれているものである。一方、 $N_2^+(B)$  生成の断面積 (絶対値) は、Samson ら [42]、Woodruff ら [43] による光電子分光実験によって測定された。彼らの結果を抜粋して、表 2.2 に示す。

18.8 ~ 26.9 eV の入射光子エネルギー範囲では、 $N_2^+(B)$  生成の断面積 ( $\sigma_{N_2^+(B)}(E)$ ) と  $N_2^+(B \rightarrow X)$  けい光放出断面積 ( $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E)$ ) は、等しいと考えられている [41]。

$$\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E) = \sigma_{N_2^+(B)}(E) \quad (2.42)$$

よって、式 (2.42) により、図 2.12 のけい光放出断面積 (相対値) を絶対値化することができる。このようにして求まった  $N_2^+(B \rightarrow X)$  けい光放出断面積  $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E)$  の絶対値と表 2.1

表 2.2:  $N_2(X)$  からの  $N_2^+(B)$  生成の光イオン化断面積

|                            | $h\nu / \text{eV}$ | Cross section / Mb |
|----------------------------|--------------------|--------------------|
| Samson <i>et al</i> [42]   | 18.78              | 2.5                |
|                            | 19.22              | 2.9                |
|                            | 19.46              | 2.5                |
| Woodruff <i>et al</i> [43] | 19.16              | 2.79               |
|                            | 19.27              | 2.57               |
|                            | 19.37              | 2.55               |

の数値の積が、5つの $\lambda_p$ に対しての $\sigma_{peak(\lambda_p)}(E)$ の絶対値を各々の $E$ について、与える。一たび $\sigma_{peak(\lambda_p)}(E)$ の絶対値が求めれば、式(2.38)により、 $\beta_{(N_2n)}(\lambda_p; \lambda_c)$ の絶対値を、各々の $E$ に対して、求めることができる。

さらに、この各々の $E$ について求めた $\beta_{(N_2n)}(\lambda_p; \lambda_c)$ の絶対値を平均し、それらを357 nm ~ 522 nmのけい光波長範囲で多項式フィットすることにより、そのけい光波長範囲において $\lambda_f$ の関数としての $\beta_{(N_2)}(\lambda_f; \lambda_c)$ の絶対値を得ることができる。それを図2.13に示す。ここに示した $\beta_{(N_2)}(\lambda_f; \lambda_c)$ は2001年4月の $NH_3$ 実験の際に得た $\beta_{(N_2)}(\lambda_f; \lambda_c)$ である。 $CH_4$ 実験、 $H_2O$ 実験の時の $\beta_{(N_2)}(\lambda_p; \lambda_c)$ については、著者の修士論文[44]および兒玉氏の修士論文[36]に記してある。

ここでコメントしておくべきことがある。 $CH_4$ の実験を行い解析した当時には $\beta_{(N_2)}(\lambda_f; \lambda_c)$ の絶対値をあらわには用いない方法を採用していた。もちろん、この手法と上記の手法は等価であるが、簡単に触れておこう。

$\beta_{(N_2)}(\lambda_p; \lambda_c)$ の相対値を得る手順までは、上述のとおりである。それに対し多項式フィットして、 $\beta_{(N_2)}(\lambda_f; \lambda_c)$ の相対値を $\lambda_f$ の関数として得る。これを用いて、以下の2つを得る。添え字のrelは、相対値であることを示す。

$$\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}^{\text{rel}}(E) = \sum_{\lambda_p} \frac{\sum_{\lambda_f \in \text{peak}(\lambda_p)} S'_{(N_2)}(\lambda_f, E; \lambda_c)}{\beta_{(N_2)}^{\text{rel}}(\lambda_p; \lambda_c)} \quad (2.43)$$

$$\sigma_{\text{em}(CH_4)}^{\text{rel}}(E) = \sum_{\lambda_f \in \text{em}(CH_4)} \frac{S'_{(CH_4n)}(\lambda_f, E; \lambda_c)}{\beta_{(N_2)}^{\text{rel}}(\lambda_f; \lambda_c)} \quad (2.44)$$

式(2.43)、(2.44)より求まる $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}^{\text{rel}}(E)$ と $\sigma_{\text{em}(CH_4)}^{\text{rel}}(E)$ は相対値ではあるが、同じスケール上になっている。そこで $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}^{\text{rel}}(E)$ を式(2.42)により絶対値化することは、そのまま $\sigma_{\text{em}(CH_4)}^{\text{rel}}(E)$ を絶対値化することを意味している。このようなやり方でも良いのではあるが、 $\beta_{(N_2)}(\lambda_f; \lambda_c)$ の相対値をあらわに用いるほうが、手順の定式化には便利であるので、 $NH_3$ 、 $H_2O$ の実験においては、上記に従うことにした。

(2.31) 式右辺の  $\frac{c_1 L}{c_5}$  が変化すると、それを含む  $\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)$  も変化する。したがって図 2.13 に示した  $\beta_{(N_2)}(\lambda_f; \lambda_c)$  と標的分子 M の  $n$  回目の測定でけい光放出断面積を導出する際に用いなければならない  $\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)$  が必ずしも等しいとは限らない。以降ではそれについて考えよう。 $c_1$ (p.28)、 $c_5$ (式 (2.22)) および  $L$ (p.28) は、入射放射光も含めた装置のアライメントに依存する。したがってこれらの物理量が変化する理由として、PF 蓄積リングへの入射ごとに入射放射光の位置が動くことと、入射放射光を除く装置のアライメントが何らかの理由で徐々に変化していくことが考えられる。後者に起因する  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  のドリフトは、前者に比べればずっと小さいとおもわれる。そこで、PF 蓄積リングへの陽電子の入射から次回の入射までを一つにくくり、この期間の  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  は変わらないとしてよいだろう。したがって、各入射ごとに  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の変化を調べればよいことになる。

しかしながら実際には  $H_2O$  の実験以外では、この入射依存性は調べていなかった。そこで、いつも測定され、かつ同じくアライメントの影響を受ける  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  に注目してみよう。式 (2.21) と式 (2.31) から  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  の変化の方が、 $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の変化より、アライメントに敏感であると思われる。というのは、 $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  は、 $c_4$  を含むのに対し(式 (2.21))、 $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  は  $c_5$  を含むからである(式 (2.31))。事実、 $H_2O$  実験では、 $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  の変化と  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の変化の両方が調べられているが、 $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  の入射依存性のほうが、大きいことが確かめられている(図 2.14 参照、 $x$  は測定日であるが、通常一日一回、午前 9 時に入射される)。ここで  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  の入射依存性をどのように評価したかを説明しよう。図 2.14 の右軸には、「 $x = -2$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  に対する比」という言葉を用いたが、この言葉の意味を明らかにするために図 2.15 を作った。図 2.15 には、「日数  $x = 1$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  の、日数  $x = -2$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  に対する比」を求める場合を示した。図 2.15 から、日数  $x = -2$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  を 0.39 倍すると、日数  $x = 1$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  に一致することがわかる。この場合、「日数  $x = 1$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  の、日数  $x = -2$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  に対する比は、0.39 である」と決定される。このようにして、各測定日  $x$  において、「日数  $x = -2$  における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  に対する比」を求め、それをプロットしたものが図 2.14 の黒三角というわけである。

さて、図 2.16(a) には  $NH_3$  実験における  $i_{PMT}(E)/i_{Au}(E)$  の入射依存性を示した。図からわかるように依存性はほとんどない。よって  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  にもほとんど依存性はないと考えられる。 $CH_4$  実験の際にも同様のチェックを行なった。その結果を図 2.16(b) に示す。 $NH_3$  の場合と同様に、 $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の入射依存性がほとんどないことが確認できる。 $H_2O$  実験の際には、実際に  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の変化の様子を測定しており、その変化を考慮してけい光放出断面積の絶対値を求めている [36]。

## けい光放出断面積の絶対値の決定

さて式 (2.32) に戻り、

$$S''_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \frac{S'_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c)}{\beta_{(\text{Mn})}(\lambda_f; \lambda_c)} \quad (2.45)$$

と書くことにしよう。すると、

$$S''_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.46)$$

を得る。これは  $\beta_{(\text{Mn})}(\lambda_f; \lambda_c)$  が一たび決まれば、規格化・補正された計数值  $S''_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  から直接に波長微分けい光放出断面積  $\left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f}$  の絶対値が求まることを示している (p.31 参照)。もちろん  $\beta_{(\text{Mn})}(\lambda_f; \lambda_c)$  としては、上述のようにその経時変化をも考慮することにより、正確な断面積値の決定を可能にしている。 $E$  一定の下で、 $S''_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  をけい光 em 内の  $\lambda_f$  について積算すると、けい光 em のけい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E) = \int_{\text{em}} \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} d\lambda$  が求まる ((2.34) 式参照)。つまり、

$$\sum_{\lambda_f \in \text{em}} S''_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \sum_{\lambda_f \in \text{em}} \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \quad (2.47)$$

$$= \sigma_{\text{em}}(E) \quad (2.48)$$

である。ここで  $\int_{\text{em}(\lambda_p)} \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} d\lambda = \sum_{\lambda_f \in \text{em}(\lambda_p)} \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda$  を用いた。

ずい分と長くなってしまったが、以上が測定されたけい光スペクトル  $S_{\text{RAW}}(\lambda_f, E; t, \lambda_c)$  から、けい光 em のけい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E)$  を求める手順である。なお以上のような操作により求められた  $\sigma_{\text{em}}(E)$  は、入射光の波長分解能の影響を受けている。 $\sigma_{\text{em}}(E)$  を  $E$  (入射光子エネルギー) の関数としてプロットしたものは、きわめて重要な意味をもっていることは言うまでもない。また、p.34 で述べたことではあるが、(2.29)、(2.31) 式からわかるように  $\xi_{(\text{en})}\gamma_{(\text{en})}$  が  $E$  に依存しない範囲、12.4 ~ 41eV においては、 $\lambda_f$  の関数としての  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の大きさや形は  $E$  に依存しない (p.29 と図 2.6 参照)。すなわちこれまで述べたけい光放出断面積決定法はこの入射光子エネルギー範囲のみで使えることに注意してほしい。

### けい光放出断面積 (相対値) が求まる場合

けい光の波長が、 $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の絶対値が求まる波長範囲 (357 ~ 522nm) 外にあるけい光 em' については、上述の方法によって  $\sigma_{\text{em}'}(E)$  の絶対値を求めることはできない。ただし以下に述べる方法によって、入射光子エネルギー  $E$  の関数としての  $\sigma_{\text{em}'}(E)$  の相対値は求まる。標的分子 M における  $n$  回目の  $S'_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  をけい光 em' 内の  $\lambda_f$  のについて積算しよう。式 (2.32) を用いて、

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda_f \in \text{em}'} S'_{(\text{Mn})}(\lambda_f, E; \lambda_c) &= \beta_{(\text{Mn})}(\lambda_{\text{em}'}; \lambda_c) \sum_{\lambda_f \in \text{em}'} \left[ \frac{d\sigma_f(E)}{d\lambda} \right]_{\lambda=\lambda_f} \Delta\lambda \\ &= \beta_{(\text{Mn})}(\lambda_{\text{em}'}; \lambda_c) \sigma_{\text{em}'}(E) \end{aligned} \quad (2.49)$$

を得る。ここで  $em'$  としては、 $\beta_{(Mn)}(\lambda_{em'}; \lambda_c)$  が一定と見なせるような狭いバンドである場合を想定している。そして  $em'$  内の代表的な波長を  $\lambda_{em'}$  とする。もちろん  $\beta_{(Mn)}(\lambda_{em'}; \lambda_c)$  の絶対値は分からない。しかし一つの  $n$  において求めたか、あるいは  $\beta_{(Mn)}(\lambda_{em'}; \lambda_c)$  が  $n$  に依存しない期間内に求めた、入射光子エネルギー  $E$  の関数としての  $\sum_{\lambda_f \in em'} S'_{(Mn)}(\lambda_f, E; \lambda_c)$  は、 $\sigma_{em'}(E)$  の相対値である。 $\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)(357\text{nm} \leq \lambda_f \leq 522\text{nm})$  がさほど変化していなければ  $\beta_{(Mn)}(\lambda_{em'}; \lambda_c)$  も同様としてよいであろう。また、 $\beta_{(Mn)}(\lambda_{em'}; \lambda_c)$  が  $n$  に依存する場合でも、 $\beta_{(Mn)}(\lambda_f; \lambda_c)(357\text{nm} \leq \lambda_f \leq 522\text{nm})$  の  $n$  に対する相対的な変化が分かれば、それと同じ変化を  $\beta_{(Mn)}(\lambda_{em'}; \lambda_c)$  も受けるとして、 $\sigma_{em'}(E)$  の定数倍となる量、すなわち  $\sigma_{em'}(E)$  の相対値を求めることができる。

### 2.2.3 波長校正

#### 励起光の波長校正

励起光の波長校正は、Xe の吸収スペクトルを測定し、観測されるピークの位置を用いて行う。Xe の吸収実験は、ガスセルを吸収セルとして用いることにより行った。ガスセル内の Xe の圧力はおよそ 20 ~ 25mTorr であった。リファレンスとして用いた遷移およびその波長を表 2.3 に示す。

| 遷移                   | 波長 (nm)    |
|----------------------|------------|
| 5s5p <sup>5</sup> 8p | 54.66 [45] |
| 5s5p <sup>5</sup> 7p | 55.81 [45] |
| 5s5p <sup>5</sup> 6p | 59.20 [45] |
| 5p <sup>5</sup> 8d'  | 95.21 [46] |
| 5p <sup>5</sup> 9s'  | 96.20 [46] |
| 5p <sup>5</sup> 7d'  | 96.69 [46] |
| 5p <sup>5</sup> 8s'  | 98.59 [46] |
| 5p <sup>5</sup> 6d'  | 99.58 [46] |

表 2.3: 波長校正に用いた Xe の吸収線。遷移と波長を示す。

NH<sub>3</sub> の実験を行った 2001 年 4 月のビームタイム中に測定した、Xe の吸収スペクトルを図 2.17 に示した。図 2.17 に現れた構造は、図中の矢印で対応させた Rydberg 状態に起因している。この対応関係、すなわち表 2.3 の真の波長 ( $y$ ) と見かけの波長 ( $x$ ) の関係を、図 2.18(a) に示す。図 2.18(a) には、0 次光に対応する点 ( $x, y=0$ ) も含まれている。これらの点に対し、多項式  $y = f(x)$  をフィットすることにより、波長校正のための関数を求めた。図 2.18(a) には NH<sub>3</sub> 実験で用いた入射光の波長範囲も示した。図 2.18(b) には、真の入射光波長  $y$  からフィッティング式による波長  $f(x)$  を引いた残査を示す。図 2.18(b) から直ちに、NH<sub>3</sub> 実験において、入射光の波長が  $\pm 0.04\text{nm}$  の精度で決まることが分かる。

CH<sub>4</sub> 実験、H<sub>2</sub>O 実験においても同様に波長校正を行った。入射光の波長は、共に ±0.05nm の精度で決まっている [44, 36]。

### けい光の波長校正

けい光の波長校正は、水銀ランプ [ウシオ電機株式会社 ULO-6DQ] を用いて行った。用いた発光線は CH<sub>4</sub> の実験では 435.833nm および 546.073nm、NH<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O の実験では 253.652nm および 546.073nm である。校正の手順は CCD 制御用のソフトウェア [WinSpec] のけい光波長校正の手順にしたがうことにより行う。水銀ランプからの発光線の波長も、CCD 制御用のソフトウェア [WinSpec] のマニュアルに記載されている値を用いた。上記水銀ランプは使用条件によっては CCD にとって強度が強すぎる場合があり、しばしばサチレーションを起こす。そのため水銀ランプから CCD へ到達する光量を適宜減らす必要がある。

一部、用いた発光線が異なるのは、CH<sub>4</sub> の実験のときには 253.652nm の発光線からの信号が波長校正に使えるほど十分は得られなかったためである。CH<sub>4</sub> の実験のとき (1999 年 11 月) に十分な強度得られなかった 253.652nm の発光線からの信号が、NH<sub>3</sub> 実験のとき (2001 年 4 月) に十分得られるようになったのは、その両実験の間に一度 CCD を修理したためかもしれない。修理後には C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の実験も行っているが (2000 年 1 月および 2002 年 10 月)、この時にも 253.652nm および 546.073nm の発光線をけい光の波長校正に用いている。

## 2.3 CH<sub>4</sub> 分子の光励起による Lyman- $\alpha$ けい光励起スペクトル測定

CH<sub>4</sub> 実験においては、入射光子エネルギーの関数としての Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積 (相対値)、いわゆる Lyman- $\alpha$  けい光スペクトルを測定した。そこで、その測定装置および測定の手順を以下に記す。Lyman- $\alpha$  光の波長は 121.6nm であり、真空紫外光に属する。したがって 2.2 節で記した、可視・紫外けい光放出断面積測定装置は、使えない。

### 測定装置

測定に用いた装置の概略図を図 2.19 に示す [23]。

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、チェンバー内のガスセルに集光される。ガスセルの入射孔は直径 1.5 mm であり、path length (ガスセル内部の物理的な長さ) は 5 cm である。ガスセルの後端部には直径 2 mm の孔が空いており、そこを通過した入射光はサリチル酸ナトリウムを塗布した窓によって可視光に波長変換された後に、その後ろに置かれた光電子増倍管 (PMT2)[浜松ホトニクス R268] によって検出される。また、ガスセル内部には、入射光の散乱を抑えるため、グラファイトを塗布してある。というのは、入射光もけい光 (Lyman- $\alpha$  光) も、真空紫外光だからである。

CH<sub>4</sub> の光励起により生じた励起解離フラグメントからの発光はマイクロチャンネルプレート (MCP) と光電子増倍管 (PMT) により検出される。以下に光子の検出方法について述べる。

### 真空紫外光の検出

ガスセル内で生じた真空紫外発光は、放射光入射軸に対して垂直方向に置いた MgF<sub>2</sub> 窓を通過した後に、マイクロチャンネルプレート (MCP)[浜松ホトニクス F4655X] によって光電子変換および電子増幅し検出される。MCP の有効受光面の直径は 14.5mm であり、CsI は塗布されていない。MgF<sub>2</sub> 窓と MCP により構成される真空紫外光検出器の検出波長範囲は、115 - 150 nm である [9]。MCP の出力パルスは、アンプ [ORTEC142A] で増幅された後 CFD[ORTEC584] を通し、16ch カウンターで計数される。

Pang らは、CH<sub>4</sub> の電子衝撃実験を行い、真空紫外領域におけるけい光スペクトルを得た [47]。彼らによれば、115 - 150 nm の波長範囲内には、C 原子からのけい光も存在しているので、本実験の測定装置では、Lyman- $\alpha$  けい光のみが検出されるとは限らない。しかしながら、MgF<sub>2</sub> 窓と MCP により構成される真空紫外光検出器の検出効率、ちょうど Lyman- $\alpha$  の波長付近において最大になること、および Pang らのけい光スペクトルにおいて、C 原子からのけい光の強度は Lyman- $\alpha$  の強度に比べて 1 桁以上小さいこと [47] の 2 つの理由から、MCP の出力パルス数が、Lyman- $\alpha$  に起因する MCP の出力パルス数と等し

いとしてよい。

## 真空系

本実験では入射光およびけい光が真空紫外光であるので、測定装置全体を真空に保たなければならない。2.2.1 節で述べたように、ビームライン BL-20A は、分光器、後置鏡室の圧力をそれぞれ  $10^{-9}$ 、 $10^{-8}$  Torr 台に保つ必要がある。しかし一方で本実験では、可視・紫外けい光放出断面積測定と同様に、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で保つ必要がある。この2つを両立させるためにチャンバーを  $500\text{ l/sec}$  の排気速度をもつターボ分子ポンプ (TMP) で排気している。さらにチャンバーと後置鏡室の間には差動排気室を挿入し排気速度  $50\text{ l/sec}$  の TMP で排気している。ガスセル中の標的ガス圧は、流量可変バルブで調節している。

## 入射光量および標的ガス圧力の測定

入射光量はガスセル前方の Au メッシュとガスセル後方の PMT の組み合わせにより測定する。2.2.1 節および 2.2.2 節で述べた可視・紫外けい光放出断面積測定の場合と全く同じ方法である。標的ガス圧力を測定するために、同じくバラトロンを用いた。

## 入射光量・標的ガス圧・測定時間に対する規格化

MCP、PMT から得られたパルスカウント数を測定時間、入射光量および試料ガス圧によって規格化して励起スペクトルを得た。入射光量の相対値はけい光放出断面積測定と同様に求めている。圧力による規格化を行うために発光の強度と標的ガス圧力が比例関係をもつ圧力で実験を行う必要がある。入射光量で規格化した発光の強度と標的ガス圧力の関係をしらべ、比例関係が保たれている  $12\sim 13\text{ mTorr}$  の圧力で実験を行った。

## 波長校正

入射光波長の校正の手法は、2.2.3 節に記載の方法により行った。

## 2.4 試料

測定に用いた  $\text{CH}_4$  (Special grade , 公称純度 99.999 %) および  $\text{NH}_3$  (Reserch grade, 公称純度 99.9999 %) は共に高千穂商事から購入したものをそのまま用いた。

$\text{H}_2\text{O}$  (けい光分析用、公称純度 99.9995 %)、 $\text{D}_2\text{O}$  (公称純度 重水素化率 99.95 %) は、それぞれ関東化学株式会社、MERCK から購入したものをそのまま使用した。

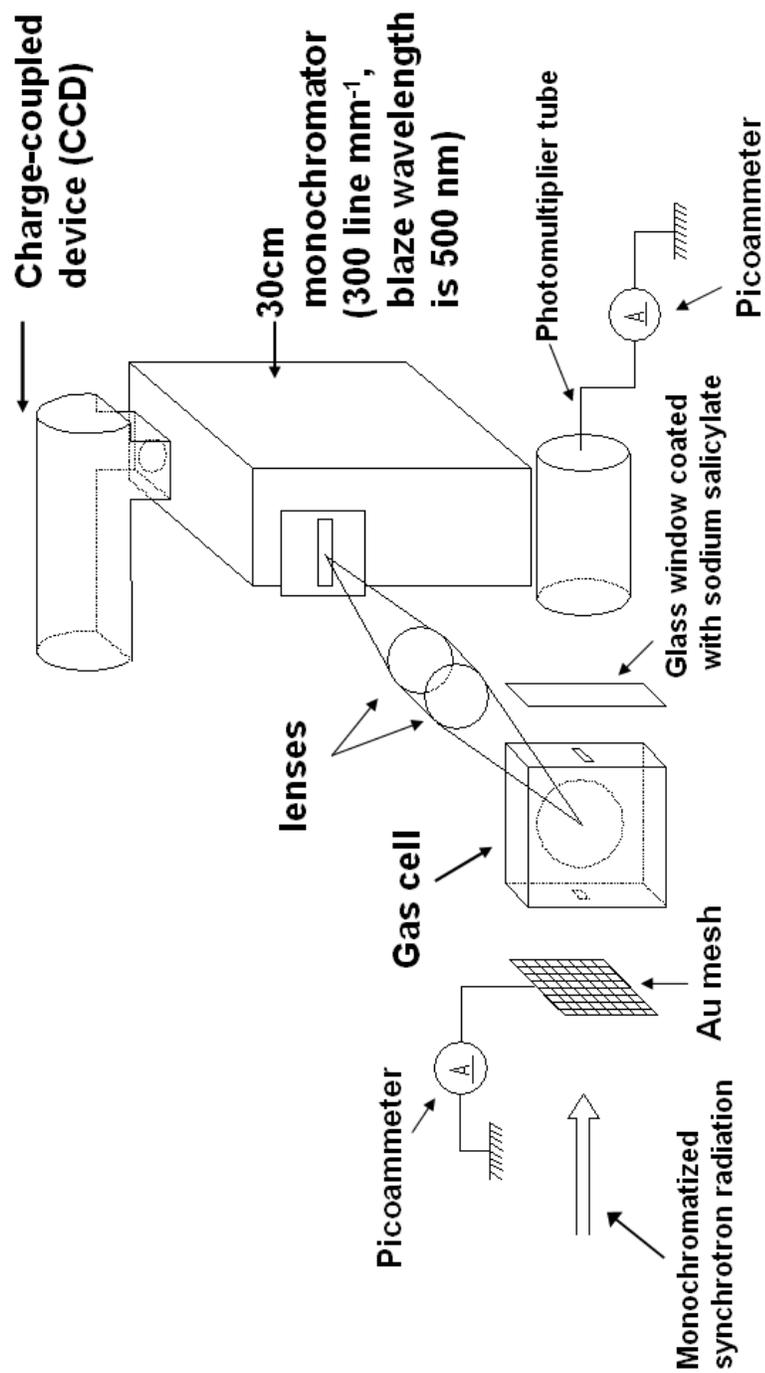


図 2.2: 可視紫外けい光スペクトル測定のための実験装置

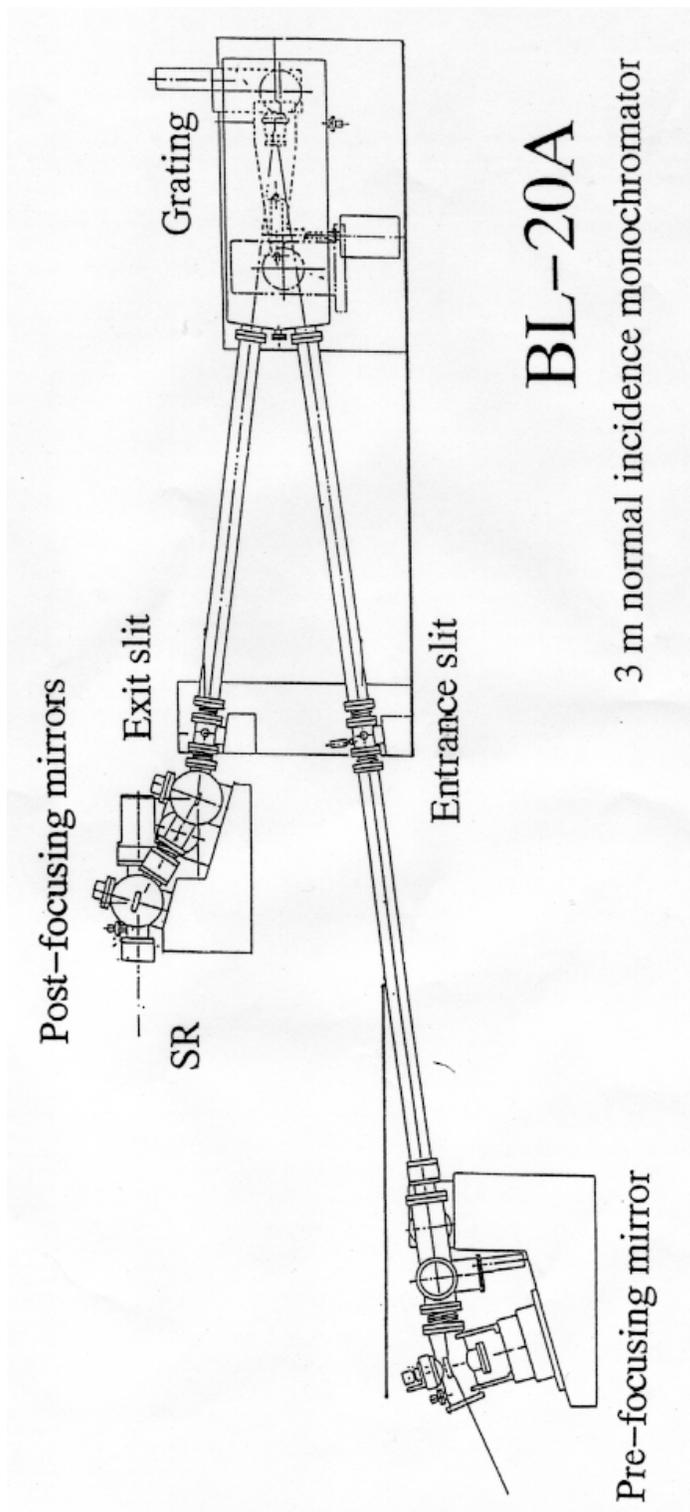


図 2.3: BL-20A の概要

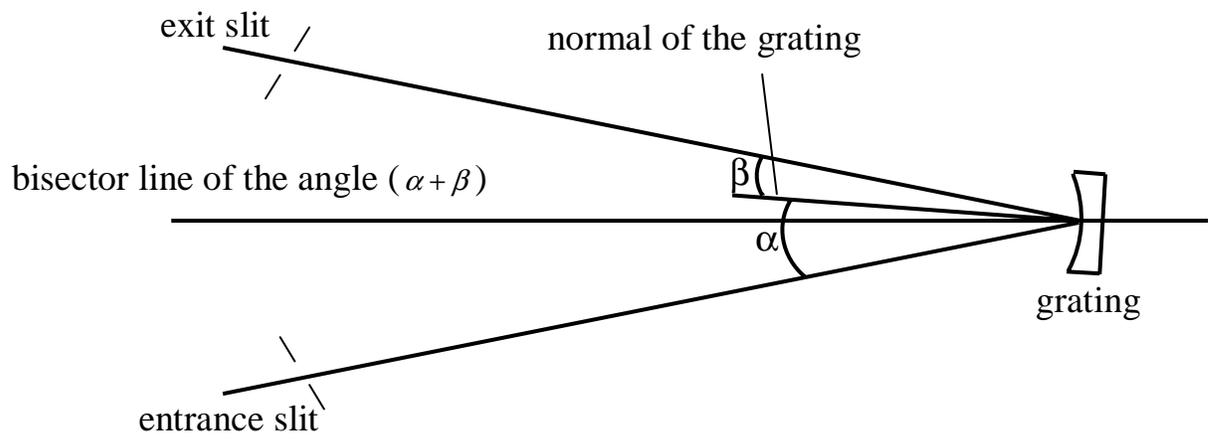


図 2.4: BL-20A 設置の 3m Robin-Romand 型直入射分光器の光学系

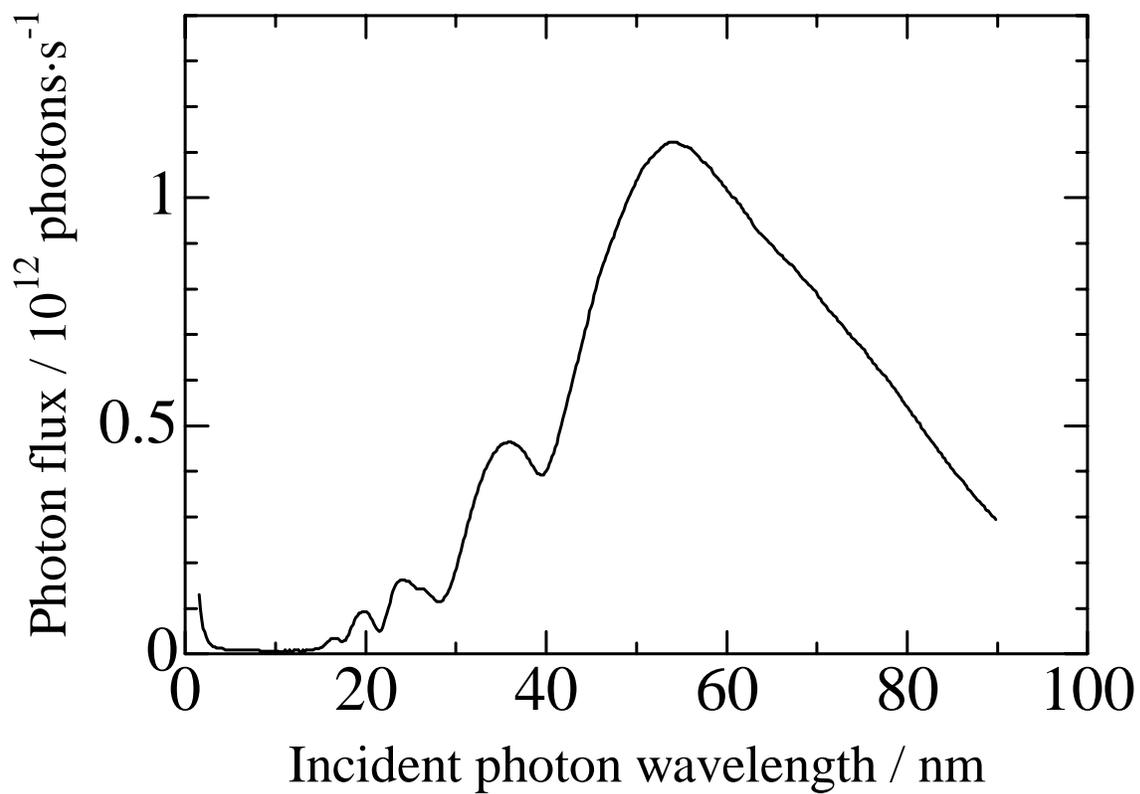


図 2.5: BL-20A にて得られる放射光のスペクトル分布。測定時の回折格子は 1200 groove/mm、入り口および出口のスリット幅は 1 mm、蓄積リング中の電流値はおよそ 300 mA である [32]。

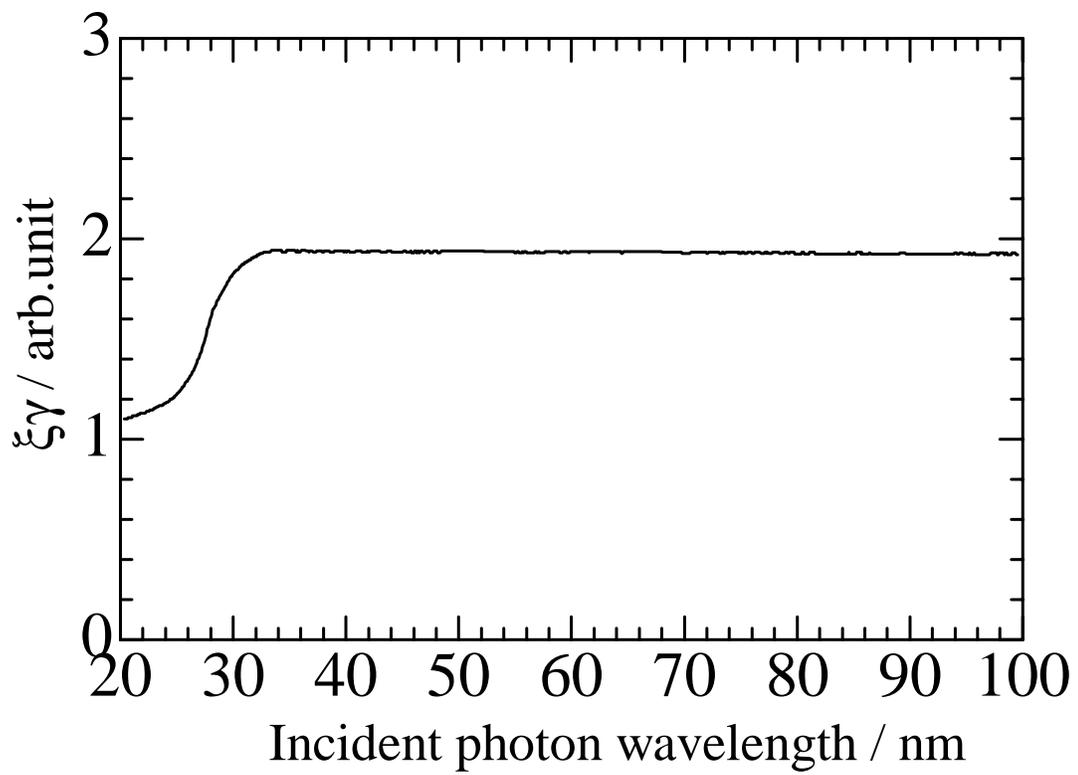


図 2.6: サリチル酸ナトリウムによる真空紫外-可視光変換効率 [35]。この図の  $\xi\gamma$  は 2.2.2 節の  $\xi$ 、 $\gamma$  と同じである。

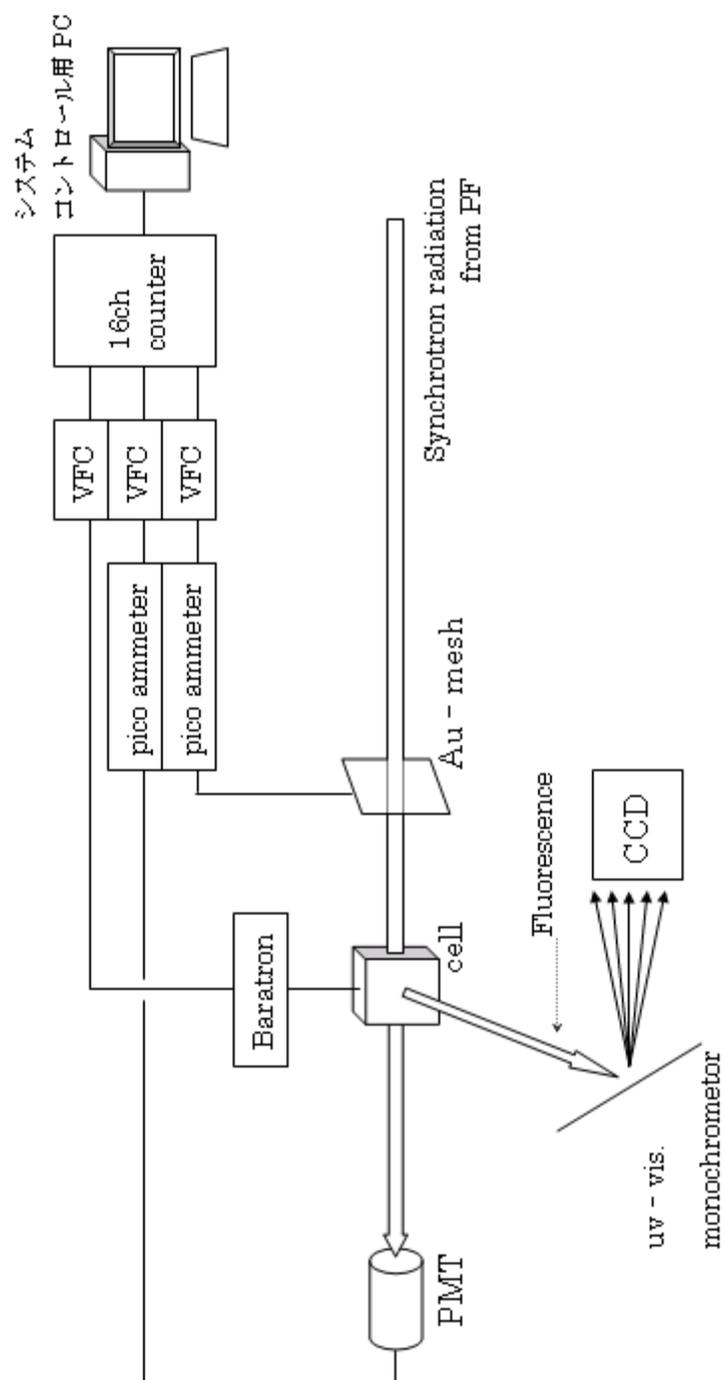


図 2.7: 入射光量および標的ガス圧力を測定するためのシステムの概略

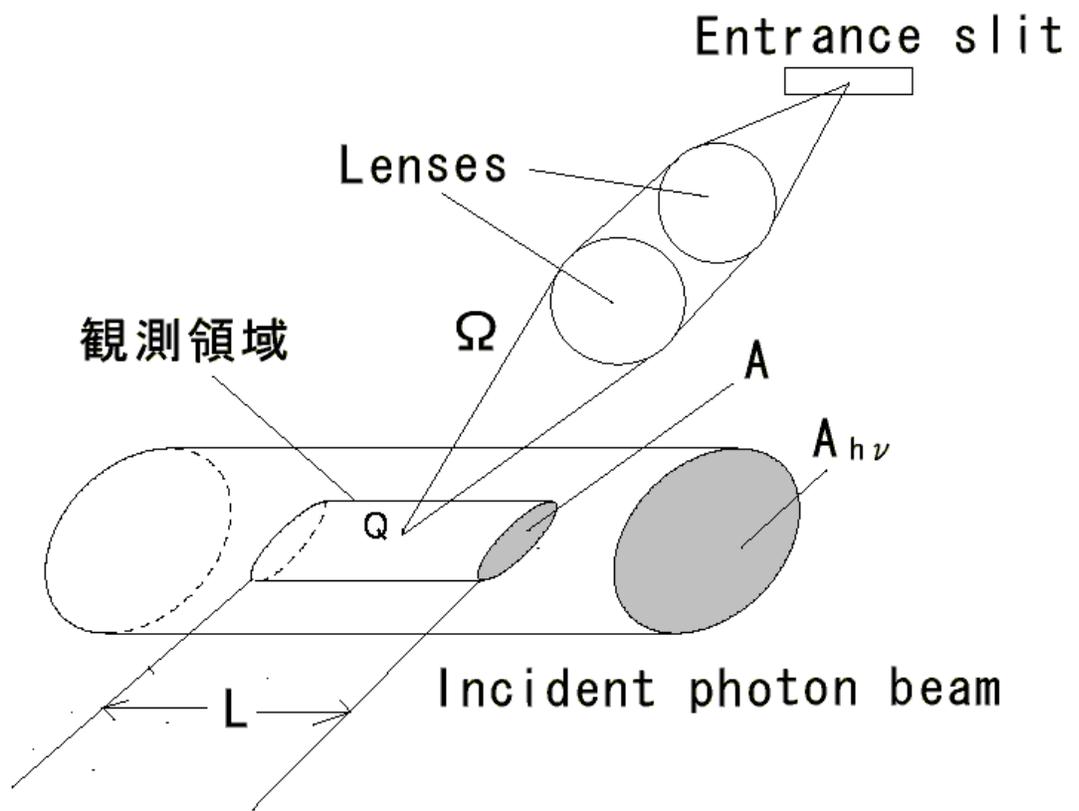


図 2.8: ガスセル内部およびその周辺のジオメトリー

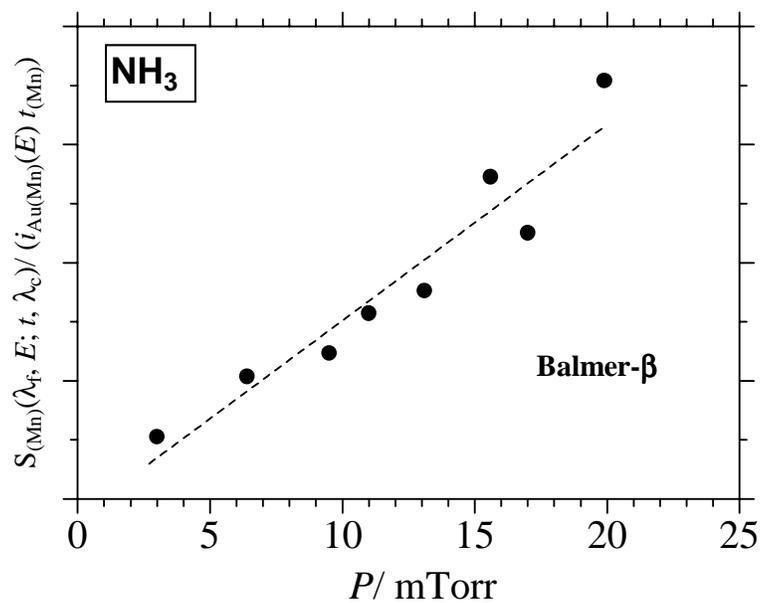


図 2.9: NH<sub>3</sub> の光励起に伴う Balmer-β けい光放出に起因する計数値と標的ガス圧力の関係。破線はデータ点に対して一次関数をフィットした結果である。入射光子エネルギーは 33eV。

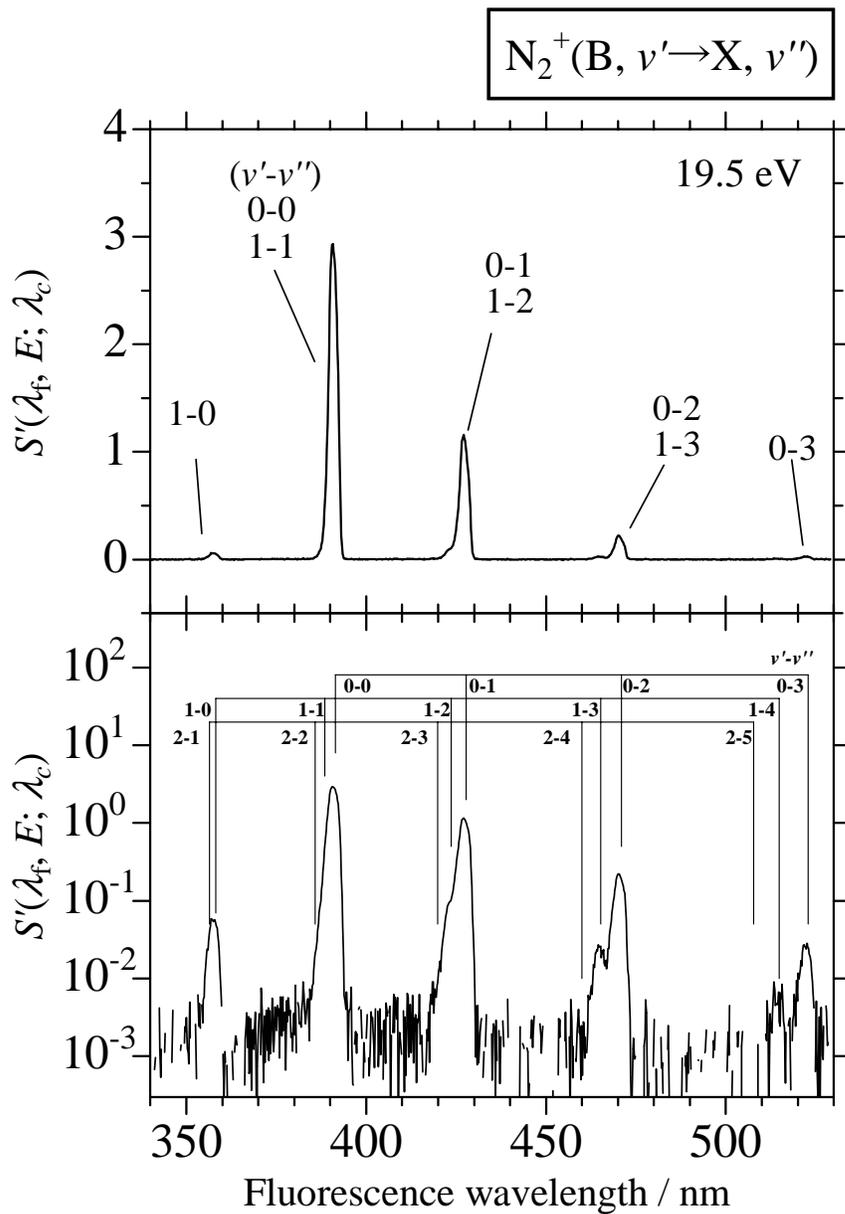


図 2.10:  $N_2^+(B \rightarrow X, v' \rightarrow v'')$  のけい光スペクトル。観測中心波長 390 nm、入射光子エネルギー 19.5 eV。入射光子エネルギーのバンドパス 0.14nm(エネルギー幅 43meV)、けい光波長の分解能 1.2nm である。下の図は縦軸を対数表示したもの。

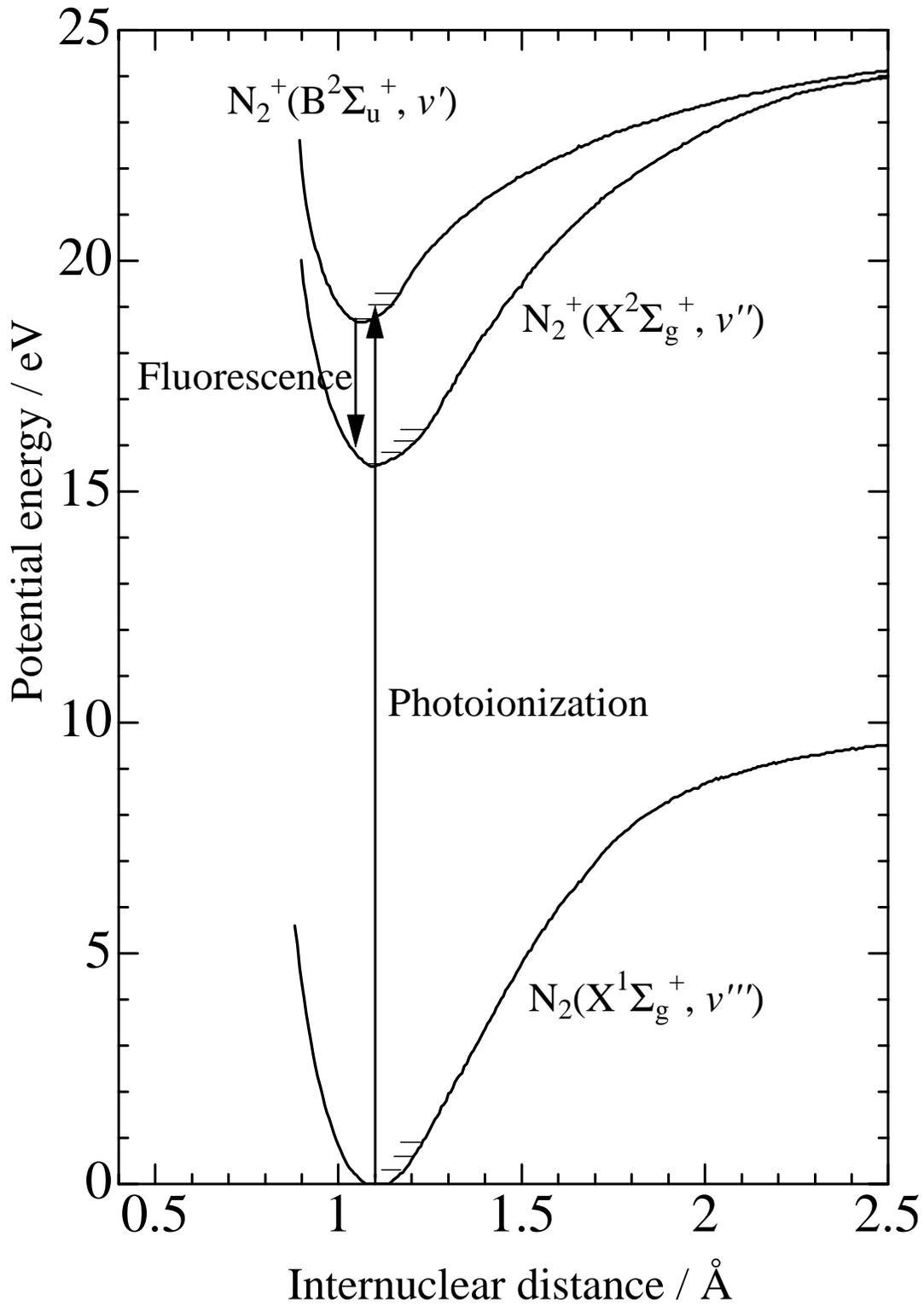


図 2.11:  $N_2$  の光イオン化に起因する  $N_2^+(B \rightarrow X, v' \rightarrow v'')$  けい光の生成 [41]。

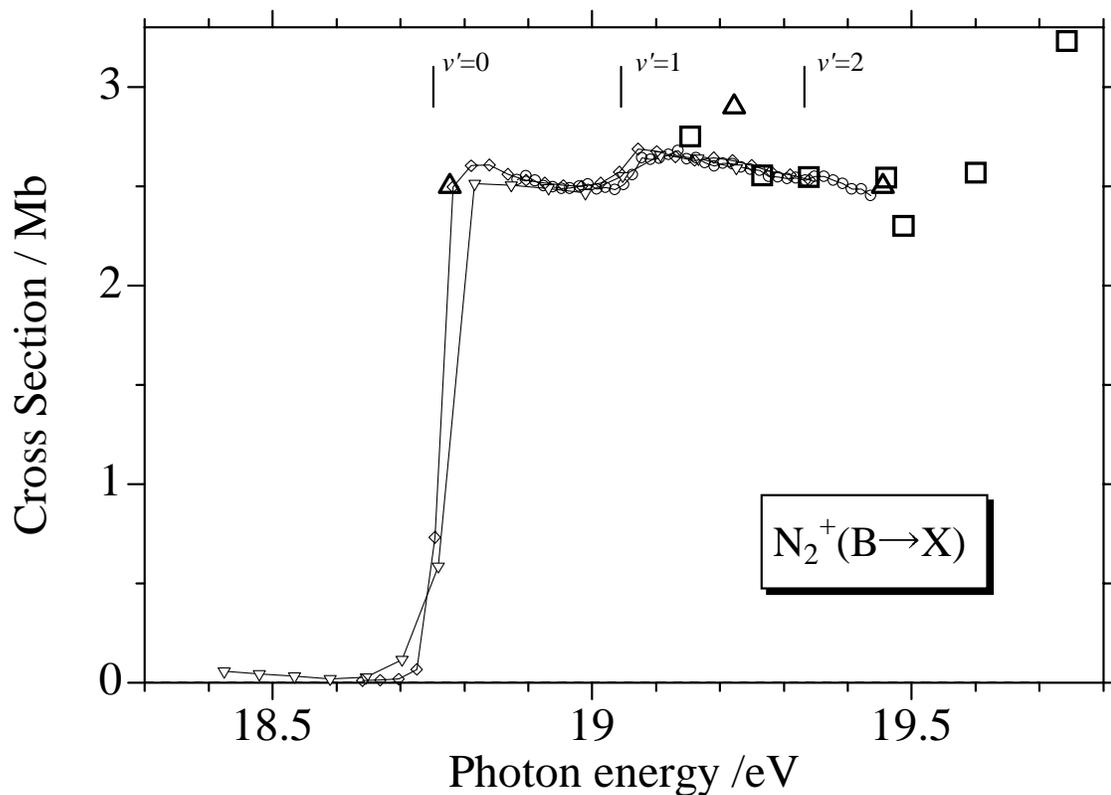


図 2.12:  $N_2^+(B \rightarrow X)$  けい光放出断面積。  $\square$ 、 $\triangle$ 、 $\circ$ 、 $\diamond$  : 本研究 (ただし相対値、p.34 参照、 $\square$  は  $CH_4$  実験のときに測定、 $\triangle$  は  $NH_3$  実験のときに測定、 $\circ$  は  $H_2O$  実験のときに測定)、 $\diamond$  : Samson ら [42]、および  $\square$  : Woodruff ら [43] は、光電子分光実験によって測定された  $N_2^+(B)$  生成の光イオン化断面積であり、これらに本研究で得たけい光放出断面積 (相対値) を合わせた (p.34 参照)。 $v' = 0, 1, 2$  生成のしきい値も示す [41]。

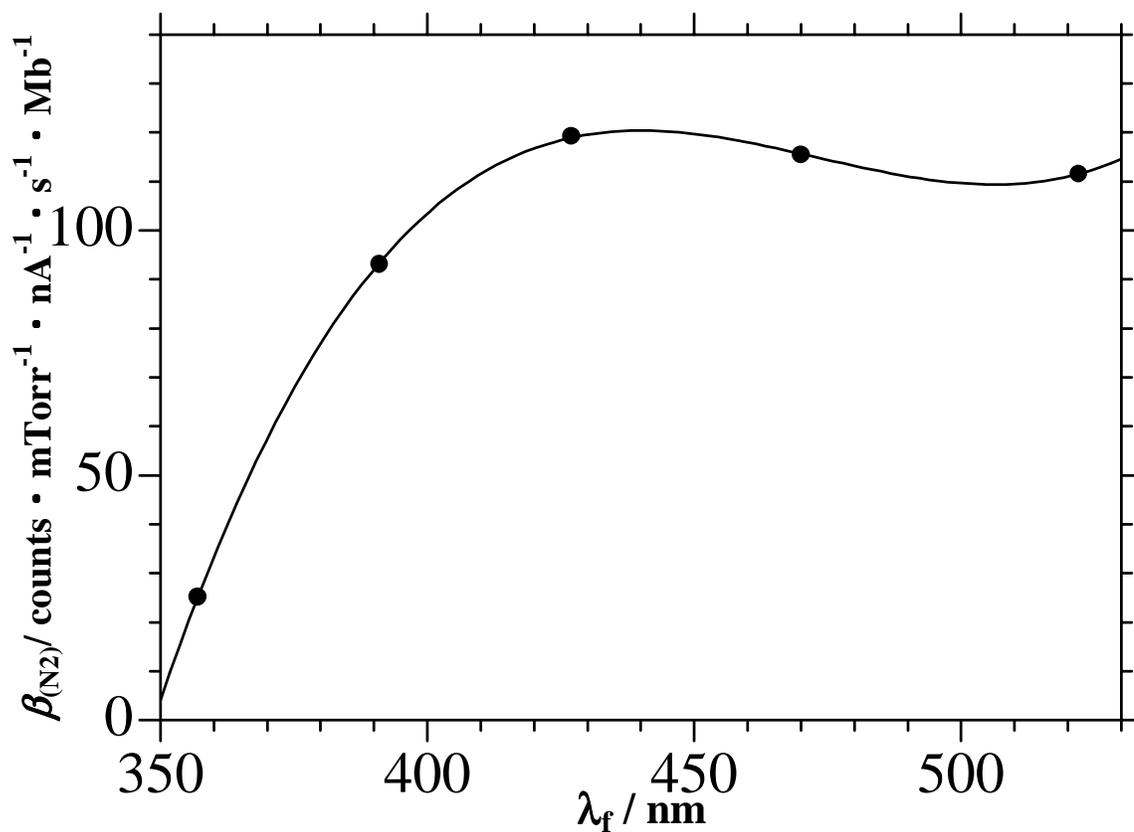


図 2.13: けい光波長  $\lambda_f$  の関数としての断面積測定装置全体の感度  $\beta_{N_2}(\lambda_f; \lambda_c)$ 。  $\lambda_c$  は 390nm。2001 年 4 月の  $NH_3$  実験において得たものである。 が、2.2.2 節で述べた手順により求めた  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  であり、その多項式フィットにより決めたのが実線である。

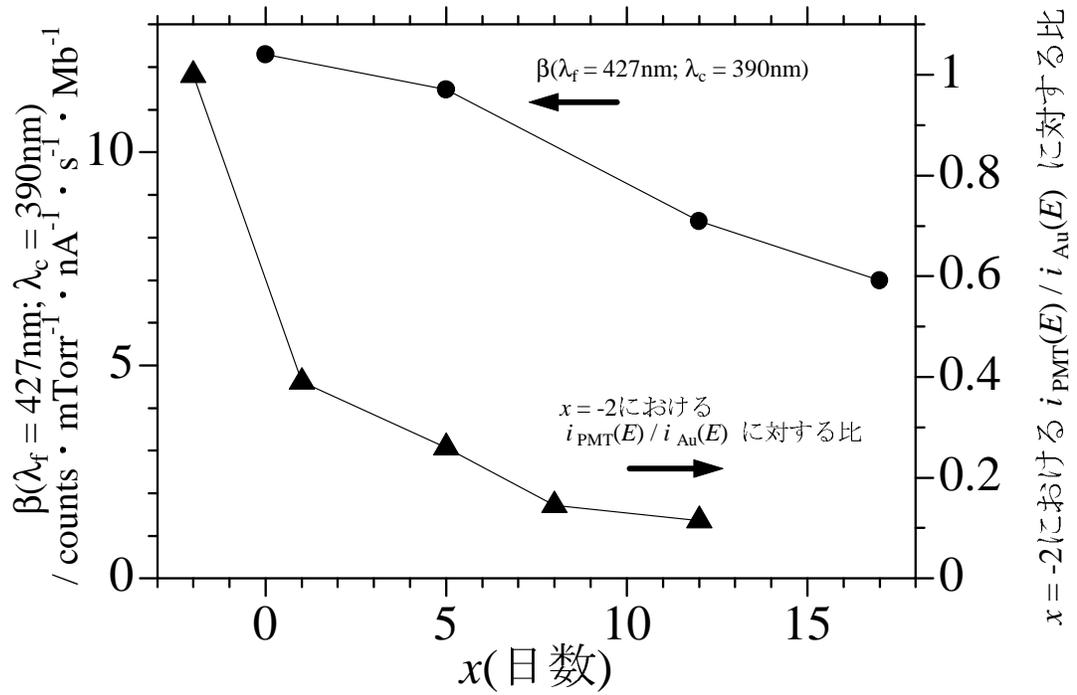


図 2.14:  $\text{H}_2\text{O}$  実験を行ったビームタイムにおける  $\beta(\lambda_f = 427\text{nm}; \lambda_c = 390\text{nm})$  (●) と、 $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  (▲) の入射依存性。▲ は、測定日  $x$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  の、 $x = -2$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  に対する比をプロットしたもの。

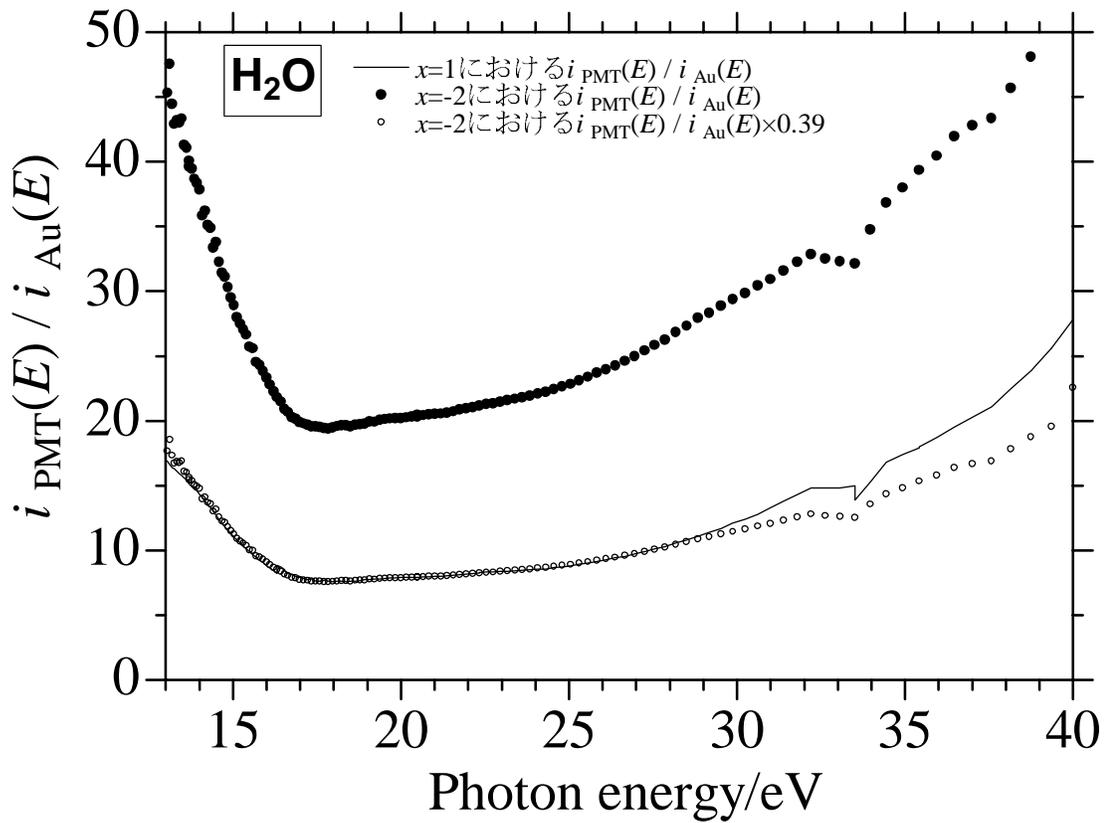


図 2.15:  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  の比の求め方。「日数  $x = 1$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  の、日数  $x = -2$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  に対する比」を求める場合を示した。日数  $x = -2$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  を 0.39 倍すると、日数  $x = 1$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  に一致する。この場合、「日数  $x = 1$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  の、日数  $x = -2$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  に対する比は、0.39 である」と決定される。

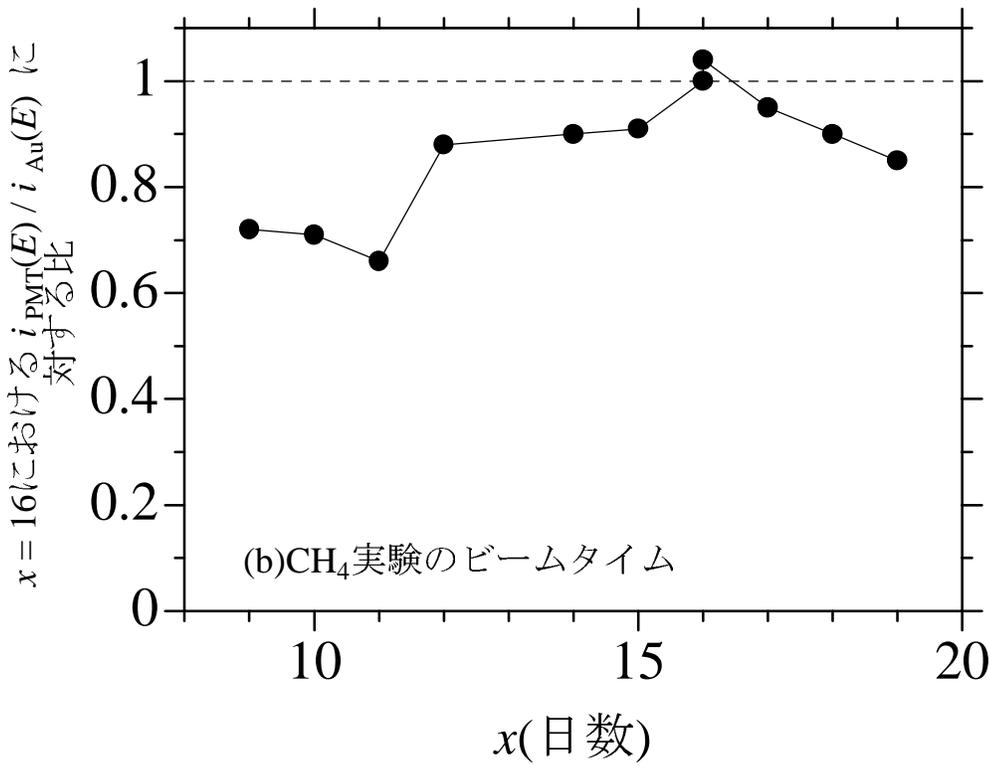
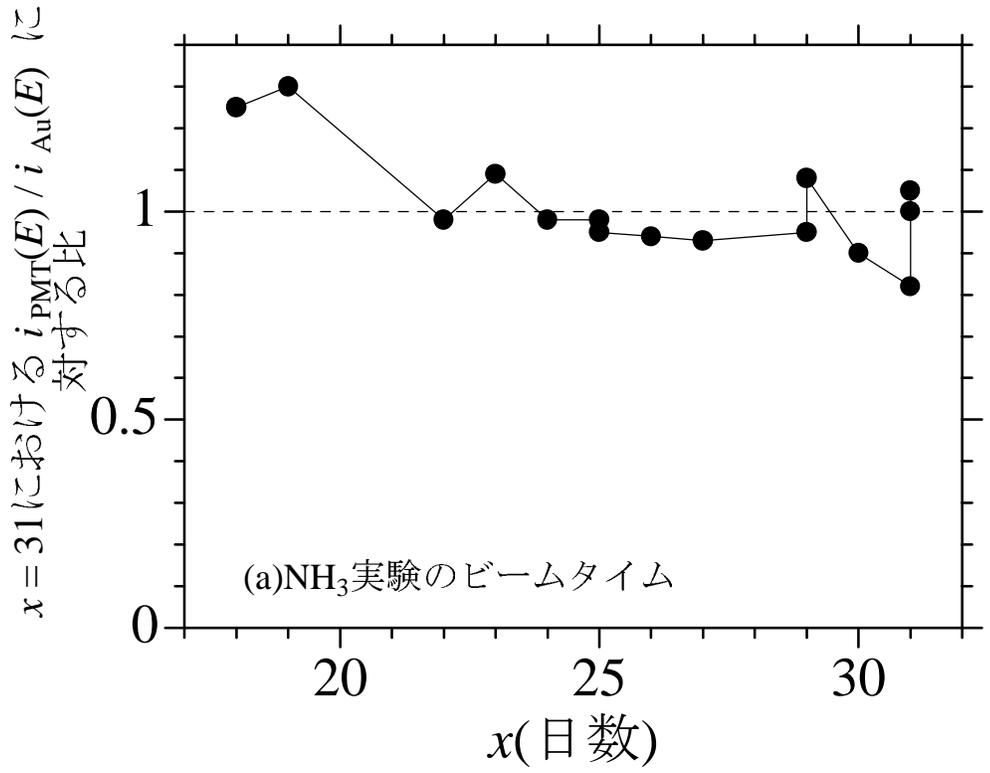


図 2.16: (a)NH<sub>3</sub> 実験を行ったビームタイムにおける  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  の入射依存性。  $x = 31$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  に対する比をプロットした。(b)CH<sub>4</sub> 実験を行ったビームタイムにおける  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  の入射依存性。  $x = 16$  における  $i_{\text{PMT}}(E)/i_{\text{Au}}(E)$  に対する比をプロットした。それぞれの比については、図 2.15 を参照。

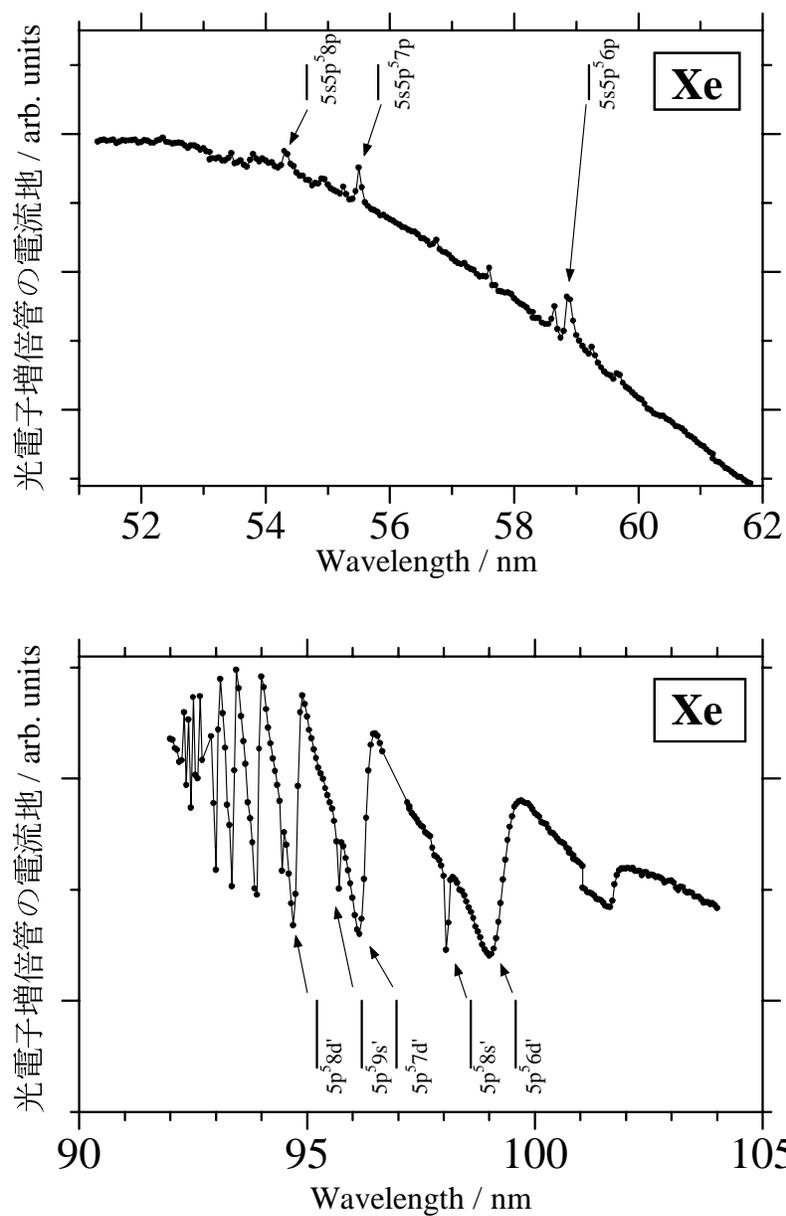


図 2.17: Xeの吸収スペクトル。黒丸と実線で測定値を示す。縦棒で遷移先の Rydberg 状態と、対応する波長の文献値(上の図では [45]、下の図では [46])を示す(表 2.3 参照)。測定された吸収スペクトルに現れた構造は、矢印で対応させた Rydberg 状態に起因する。

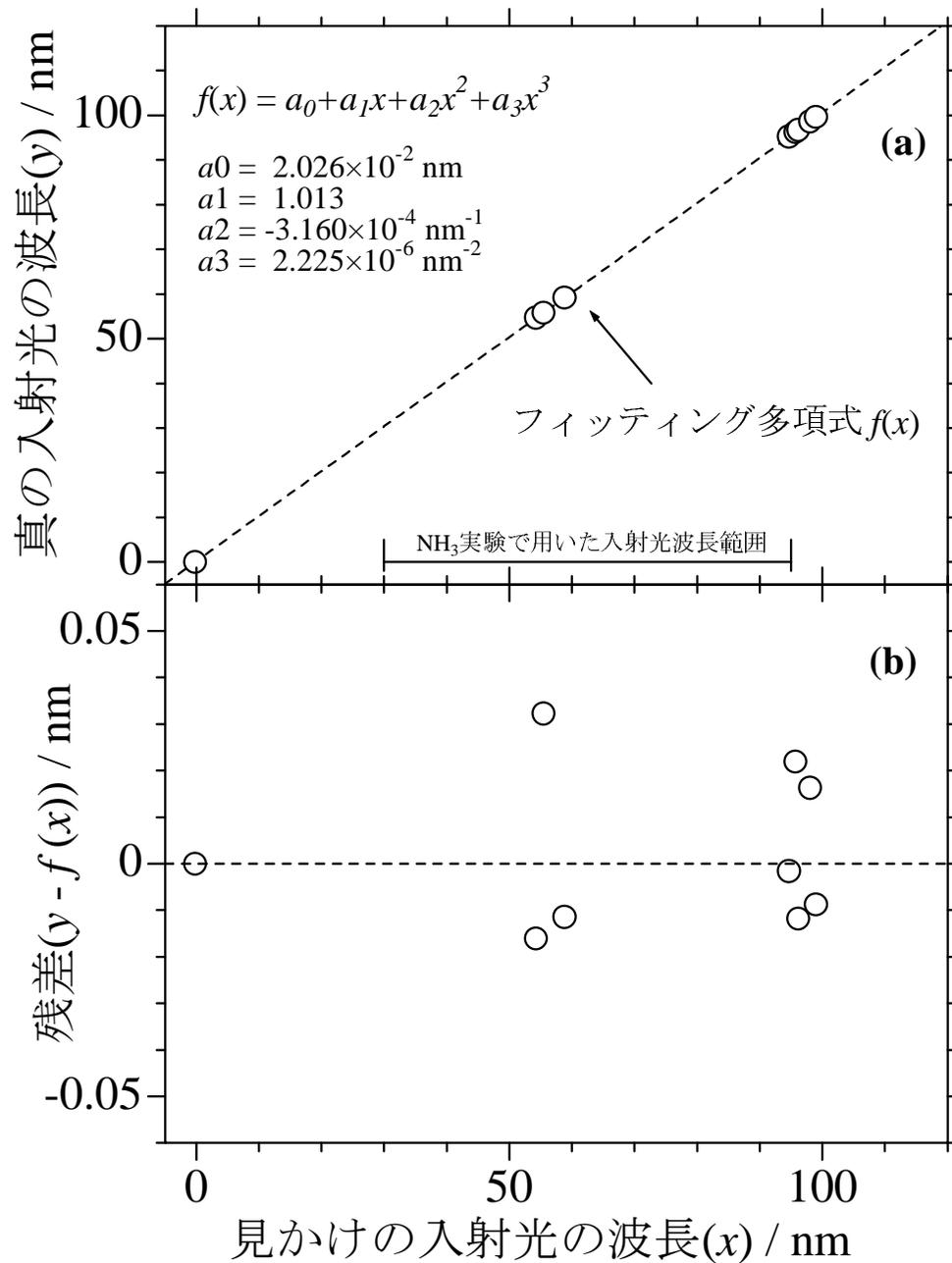


図 2.18: Xeの吸収ピークを利用した入射光の波長校正。○はXeの吸収ピークに対する実験点である。(a) 見かけの入射光波長  $x$  と真の入射光波長  $y$  の関係 (○) に対し多項式フィッティングを行って、波長校正のための関数を決めた (図を参照)。(b) 真の入射光波長  $y$  からフィッティングにより決められた波長  $f(x)$  を引いた残査 (2.2.3 参照)。

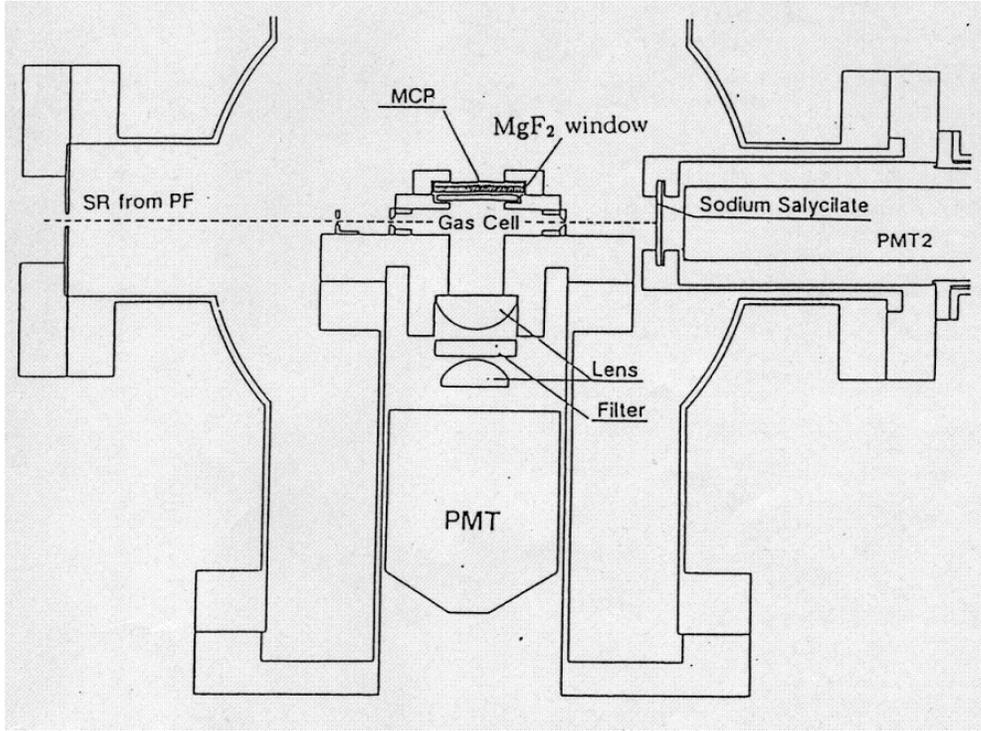


図 2.19:  $\text{CH}_4$  実験において、Lyman- $\alpha$  けい光励起スペクトル測定に使用した実験装置 [23]。

# 第3章 CH<sub>4</sub>分子2電子励起状態

CH<sub>4</sub>分子は  $T_d$  群に属し、その基底電子状態は、 $\tilde{X}^1A_1 (1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$  である [48]。これらの分子軌道は、 $(1a_1)$  軌道が内殻軌道、 $(2a_1)$  軌道が inner valence 軌道、 $(1t_2)$  軌道が outer valence 軌道と呼ばれている。この章ではまず、CH<sub>4</sub>分子超励起状態および CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の電子状態が、どの程度まで解明されているかを述べておこう。

## 3.1 CH<sub>4</sub>分子超励起状態およびイオン状態に関するこれまでの研究

CH<sub>4</sub>分子超励起状態に関するこれまでの研究

CH<sub>4</sub>の超励起状態に関しては、これまでにいくつかの研究が報告されている。

まず電子衝撃実験による超励起状態の研究について述べる。de Heer らは CH<sub>4</sub> をはじめとした炭化水素分子の電子衝撃により生じた励起解離フラグメントからの発光断面積を測定した。CH<sub>4</sub>分子に関しては、CH(A<sup>2</sup>Δ → X<sup>2</sup>Π) けい光、および Balmer けい光の断面積を、入射電子エネルギー 0–5keV の範囲で測定した [49, 50]。彼らは CH(A<sup>2</sup>Δ → X<sup>2</sup>Π) けい光の断面積曲線において、14.6±0.5eV にしきい値を見出し、CH(A) ラジカルが、CH<sub>4</sub>の超励起状態を経由して生成していることを示した [50]。また Balmer-β けい光の断面積曲線では、21.8±0.5eV にしきい値を見出し、励起水素原子が、CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする超励起状態を経由して生成していることを示した [50]。

Kouchi らは、CH<sub>4</sub> をはじめとする 10 電子系分子について電子衝撃により生じる H( $n=3$ ) の放出する Balmer-α 発光のドップラープロファイル測定を行ない、H( $n=3$ ) の運動エネルギーを求めた [18]。それに基づき解離前駆体である超励起状態を研究し、CH<sub>4</sub>分子については 27eV および 40eV 付近に 2 電子励起状態が存在する可能性を指摘した。

次に光励起実験による超励起状態の研究について述べる。CH<sub>4</sub>の超励起状態に関しては、中性解離フラグメントからの非分散もしくは分散けい光 [51, 52, 53, 54]、イオン対生成 [55, 56]、しきい電子生成 [57, 58] をプローブとして研究が行われてきた。しかしながらそれらは  $(2a_1)^{-1}$  イオン状態をイオンコアとする Rydberg 状態、すなわち 1 電子励起の超励起状態 (single-hole one-electron superexcited states) に注目したものばかりである。

このように CH<sub>4</sub>の超励起状態に関しては、いくつかの断片的な報告があるものの、その 2 電子励起状態については、存在自体が極めてあいまいなままである。

一方、イオン状態、なかんずく 2 電子励起状態のイオンコアとなる double-hole one-electron イオン状態は、光電子分光法によって、超励起状態、2 電子励起状態よりも詳しく研究されている。そこで、これらを次に概観してみよう。

### CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の電子状態に関するこれまでの研究

本研究で取り上げる超励起 CH<sub>4</sub> 分子は、CH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンコアに電子がひとつ束縛されたものに他ならない。この観点で、CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の電子状態を知ることは、きわめて有益である。

Carlsson-Göthe ら [59] は、放射光を用いた光電子分光法により、CH<sub>4</sub><sup>+</sup> 状態について研究を行った。Carlsson-Göthe らの光電子スペクトルを図 3.1 に示す。図 3.1 に現れた、14.5、23.0eV のピークは、それぞれ CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の single-hole 状態 (1t<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup> 状態に起因している。

また、CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の single-hole 状態 (1a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup> のイオン化ポテンシャルは、290.8eV である [30]。以上、文献 [59] と [30] で報告された CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の single-hole 状態のイオン化ポテンシャルを、表 3.1 にまとめておこう。

| Ionic state                      | vertical i.p. / eV |
|----------------------------------|--------------------|
| (1t <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> | 14.35 [59]         |
| (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> | 22.91 [59]         |
| (1a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> | 290.8 [30]         |

表 3.1: CH<sub>4</sub> のイオン化ポテンシャル (IP)

さて、再び図 3.1 に注目しよう。(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup> 状態のイオン化ポテンシャルよりも高エネルギー領域に 4 つの構造が見いだされていることがわかる (図中 1~4)。これらは、1 つの電子がイオン化し、もう 1 つの電子がある束縛軌道に励起した状態 (double-hole one-electron states)、いわゆるイオンサテライト状態に起因する [59]。Carlsson-Göthe らはこれら 4 つのイオンサテライトの電子配置を、1: (1t<sub>2</sub>)<sup>-2</sup>(2t<sub>2</sub>)、2: (1t<sub>2</sub>)<sup>-2</sup>(3a<sub>1</sub>)、3: (2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(1t<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>(2t<sub>2</sub>)、4: (2a<sub>1</sub>)<sup>-2</sup>(3a<sub>2</sub>)、のように同定した。Carlsson-Göthe らが 4 つのイオンサテライトを見いだした、およそ 25-45eV のエネルギー領域には、他の光電子分光法やそれと等価の電子衝突実験、すなわち (e,2e) 法によっても、イオンサテライトの存在が報告されている [60, 61, 57, 59]。また理論計算によってもその存在が予測されている [62]。

このような CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の double-hole one-electron 状態の存在は、それをイオンコアとする 2 電子励起の超励起状態が存在することを示していると考えられる。

Carlsson-Göthe らによって明らかになった double-hole one-electron 状態のイオン化ポテンシャルは、single-hole 状態に比べると確定的とはいえないが、2 電子励起状態のイオンコアとなるという意味で重要である。彼らの見いだした double-hole one-electron 状態のイオン化ポテンシャルを、表 3.2 にまとめた。

本研究では、CH<sub>4</sub> を光励起させ、CH ラジカルや励起水素原子が放出するけい光を波長

| Ionic state                    | vertical i.p. / eV |
|--------------------------------|--------------------|
| $(1t_2)^{-2}(2t_2)$            | 29.2               |
| $(1t_2)^{-2}(3a_1)$            | 32.1               |
| $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}(2t_2)$ | 38.5               |
| $(2a_1)^{-2}(3a_2)$            | 43.3               |

表 3.2: Carlsson-Göthe らによって見いだされた  $\text{CH}_4^+$  の double-hole one-electron 状態のイオン化ポテンシャル (IP)[59]

分散して検出し、絶対値として、それらのけい光放出断面積を測定した。入射光子エネルギーの範囲は 12.65 ~ 41eV である。inner valence 軌道、すなわち  $(2a_1)$  軌道のイオン化ポテンシャルより高いエネルギー領域に、3 つの 2 電子励起状態を初めて発見することができた。

## 3.2 けい光スペクトル

生成する解離フラグメントおよび放出されるけい光

CH<sub>4</sub> 実験において、観測中心波長  $\lambda_c$  は 390, 525, 550nm であるので、けい光の測定波長範囲は 250 ~ 690 nm である。そこで、CH<sub>4</sub> の光励起によって、250 ~ 690 nm の波長範囲にどのようなけい光が観測され得るかを調べた。表 3.3 にその結果を示す [48, 63, 64]。ただし、イオン対生成は考慮に入れていないため、負イオンからのけい光は除いている。また本研究の入射光子エネルギーを考えて、多価イオンからのけい光も考慮していない。

表 3.3: 測定波長範囲 (250 ~ 690 nm) にある、CH<sub>4</sub> の光励起に起因する、考え得るけい光 (ただし多価イオンは除く)[48, 63, 64]。

| 中性              | けい光の有無   | イオン                          | けい光の有無                           |
|-----------------|--|------------------------------|----------------------------------|
| CH <sub>4</sub> | 測定範囲外にけい光あり  | CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 上記の文献に記載なし                       |
| CH <sub>3</sub> | 測定範囲外にけい光あり  | CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 上記の文献に記載なし                       |
| CH <sub>2</sub> | $\tilde{c}^1A_1 \rightarrow \tilde{a}^1A_1$<br>$\tilde{b}^1B_1 \rightarrow \tilde{a}^1A_1$ | CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 上記の文献に記載なし                       |
| CH              | $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r$<br>$B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r$                     | CH <sup>+</sup>              | $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ |
| C               | 350 ~ 690 nm に多数の<br>けい光あり   | C <sup>+</sup>               | 350 ~ 690 nm に多数の<br>けい光あり       |
| H <sub>2</sub>  | 350 ~ 690 nm に多数の<br>けい光あり   | H <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 測定範囲外にけい光あり                      |
| H               | Balmer 系列<br>( $n \rightarrow n' = 2, n \geq 3$ )  |                              |                                  |

表 3.3 から測定波長範囲内 (250 ~ 690 nm) に、以下のけい光が観測される可能性があることが分かった。

1. H 原子からの Balmer けい光 ( $H(n \rightarrow n' = 2, n \geq 3)$ )
2. H<sub>2</sub> 分子からのけい光
3. C 原子および C<sup>+</sup> イオンからのけい光
4. CH<sub>2</sub> ラジカルからのけい光  
 $CH_2(\tilde{b}^1 B_1 \rightarrow \tilde{a}^1 A_1), CH_2(\tilde{c}^1 A_1 \rightarrow \tilde{a}^1 A_1)$
5. CH ラジカルからのけい光  
 $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r), CH(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r)$
6. CH<sup>+</sup> イオンからのけい光  
 $CH^+(A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$

図 3.2 はメタンの光励起により得られたけい光スペクトルである。図 (a), (b) の入射光子エネルギーは 22.5 eV(a) および 22.3 eV(b) のように、ほぼ同じであるが、観測中心波長とけい光波長の分解能が異なる。すなわち観測中心波長は 525 nm(a) および 390 nm (b) で、けい光波長の分解能は 1.2 nm(a) および 2.8 nm(b) である。また、入射光子のバンドパスは、(a)、(b) とともに 0.16nm である (65meV のエネルギー幅に対応)。(b) における入射光子のバンドパス、およびけい光の波長分解能は、けい光放出断面積測定における入射光子のバンドパス、およびけい光の波長分解能と同じである。図 3.2 においてははっきりと観測されたけい光は、

1. H 原子からの Balmer けい光 ( $H(n = 3 - 7 \rightarrow n' = 2)$ )
2. CH ラジカルからのけい光  
 $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r)$ ,  $CH(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r)$

である。

さて図 3.2 から、Balmer- $\gamma$  けい光が、 $CH(A \rightarrow X)$  けい光と重なっていることと、Balmer- $\epsilon$  が  $CH(B \rightarrow X)$  けい光と重なっていることがわかる。また図 3.2 からはわかりにくいですが、他の入射光エネルギーにおけるけい光スペクトルをみると、Balmer- $\zeta$  けい光も、 $CH(B \rightarrow X)$  けい光と重なって存在していることがわかった。さらに  $CH^+(A \rightarrow X)$  けい光の波長は  $CH(A \rightarrow X)$  けい光の波長と重なっており [63, 65]、 $CH^+(A)$  生成の解離極限である 22.6 eV (表 3.5 参照) 以上の入射光子エネルギーでは、 $CH(A \rightarrow X)$  けい光に重なって  $CH^+(A \rightarrow X)$  けい光が存在している可能性がある。 $CH^+(A \rightarrow X)$  けい光の存在は以下のように確かめた。

$CH(A)$  フラグメントの振動量子数の分布は、それほど入射光子エネルギーには依存しないと考えられる。したがって、図 3.2(b) のけい光波長分解能を考慮すれば、 $CH(A \rightarrow X)$  けい光スペクトル、つまり  $S''(E, \lambda_f; \lambda_c)$  対  $\lambda_f$  の形は、入射光子エネルギーに依存しないように思われる。また実際、 $CH_4$  の電子衝突によって生成された  $CH(A)$  フラグメントの振動量子数分布が、衝突エネルギー 17, 28, 100, 400 eV において変わらないことが確かめられている [65]。そこでまず、解離極限の観点から  $CH(A \rightarrow X)$ 、Balmer- $\gamma$ 、 $CH^+(A \rightarrow X)$  のうち、 $CH(A \rightarrow X)$  けい光のみが現れている入射光子エネルギー 14.7 eV のけい光スペクトルを用意する (表 3.5 参照)。そしてこのけい光スペクトルを入射光子エネルギー 22.6 eV 以上において測定した数個のけい光スペクトルから規格化して差し引いてみた。規格化は  $CH(A \rightarrow X)$  のピークで行った。このようにして得られた差し引き後のスペクトルには、Balmer- $\gamma$  けい光のほかに、420 ~ 430 nm 付近にバンドが現れた。これは  $CH(A \rightarrow X)$  けい光に起因すると考えられる。

なお、表 3.3 に挙げた観測されうるけい光のうち、これまでの議論で触れられていない C 原子および  $C^+$  イオンからのけい光、 $H_2$  分子からのけい光、 $CH_2$  ラジカルからのけい光は、本研究で測定したすべてのけい光スペクトルにおいて観測されていない。

## けい光スペクトルの分離

上記のように、波長軸上で互いに重なっている、複数のけい光のけい光放出断面積を、個別に測定するためには、各けい光をけい光スペクトル上で分離する必要がある。その手順を述べよう。例として、波長範囲 413-442 nm にて重なり合っている CH(A→X)、Balmer- $\gamma$ 、CH<sup>+</sup>(A→X) けい光を取り上げよう (表 3.4 参照)。この波長領域を下記のように 3 つに分ける。

- (1) CH(A→X) のみが含まれる領域
- (2) CH(A→X) と Balmer- $\gamma$  の二つのけい光のみが含まれる領域
- (3) CH(A→X) と CH<sup>+</sup>(A→X) の二つのけい光のみが含まれる領域

以上のように分けた領域 (1), (2), (3) それぞれのけい光放出断面積を  $\sigma_1(E)$ ,  $\sigma_2(E)$ ,  $\sigma_3(E)$  としよう。すでに述べたように  $E$  は入射光子エネルギーである。 $\sigma_1(E)$ ,  $\sigma_2(E)$ ,  $\sigma_3(E)$  は、CH(A→X), Balmer- $\gamma$ , CH<sup>+</sup>(A→X) のけい光放出断面積 (それぞれ  $\sigma_{\text{CH(A}\rightarrow\text{X)}}(E)$ ,  $\sigma_\gamma(E)$ ,  $\sigma_{\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E)$ ) と以下のような関係を持つ。

$$\sigma_1(E) = x_1 \sigma_{\text{CH(A}\rightarrow\text{X)}}(E) \quad (3.1)$$

$$\sigma_2(E) = x_2 \sigma_{\text{CH(A}\rightarrow\text{X)}}(E) + \sigma_\gamma(E) \quad (3.2)$$

$$\sigma_3(E) = x_3 \sigma_{\text{CH(A}\rightarrow\text{X)}}(E) + \sigma_{\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E) \quad (3.3)$$

前述したように、CH(A) フラグメントの振動量子数の分布が入射光子エネルギー  $E$  にあまり依存しないと考えられるために、本実験におけるけい光波長分解能では、CH(A→X) けい光スペクトル、つまり  $S''(E, \lambda_f; \lambda_c)$  対  $\lambda_f$  の形は、 $E$  に依存しないと考えられる。CH<sub>4</sub> の電子衝突によって生成された CH(A) フラグメントの振動量子数の分布が、衝突エネルギー 17, 28, 100, 400 eV において変わらないことが実際に確かめられている [65] ことも、前述のとおりである。このことは、 $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  の値が  $E$  に依存しない定数であることを意味する。

CH<sup>+</sup>(A) 生成の最低の解離極限 (CH<sup>+</sup>(A<sup>1</sup>Π)+H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)+H( $n=1$ )+e<sup>-</sup>) と、H( $n=5$ ) 生成の最低の解離極限 (H( $n=5$ )+CH<sub>3</sub>( $\tilde{X}^2A_2''$ )) は、それぞれ 22.6 eV と 17.5 eV である (表 3.5 参照)。よって  $E < 17.5$  eV においては  $\sigma_\gamma(E) = \sigma_{\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E) = 0$  が成り立つ。したがって、 $x_2/x_1$  と  $x_3/x_1$  の値は、 $\sigma_1(E)$  曲線を、それぞれ  $\sigma_2(E)$  および  $\sigma_3(E)$  曲線に、 $E < 17.5$  eV の領域でフィットすることで決定される。これらの値が求まると、直ちに  $\sigma_{\text{CH(A}\rightarrow\text{X)}}(E)$ ,  $\sigma_\gamma(E)$ ,  $\sigma_{\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E)$  が、以下に従って求まることになる。

$$\sigma_{\text{CH(A}\rightarrow\text{X)}}(E) = \left(1 + \frac{x_2}{x_1} + \frac{x_3}{x_1}\right) \sigma_1(E) \quad (3.4)$$

$$\sigma_\gamma(E) = \sigma_2(E) - \frac{x_2}{x_1} \sigma_1(E) \quad (3.5)$$

$$\sigma_{\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E) = \sigma_3(E) - \frac{x_3}{x_1} \sigma_1(E) \quad (3.6)$$

しかしながら、実際に得られた  $\sigma_{\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E)$  曲線を見ると、断面積値のばらつきが大きく、信頼に足る断面積が得られたとは言い難い。その理由はもちろん  $\sigma_{\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E)$  が、 $\sigma_{\text{CH}(\text{A}\rightarrow\text{X})}(E)$  よりもずっと小さいことによる。

以上、 $\text{CH}(\text{A}\rightarrow\text{X})$ 、Balmer- $\gamma$ 、 $\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})$  けい光の分離について述べたが、一般に図 3.3 のような場合は、けい光  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  のうちどれか一つのみが出現する入射光子エネルギーを選ぶことができさえすれば、全てこの手法によって分離することが出来る。

けい光波長 385-401 nm の領域における  $\text{CH}(\text{B}\rightarrow\text{X})$  けい光と Balmer- $\epsilon$ ,  $\zeta$  けい光の分離も、これまでに記した  $\text{CH}(\text{A}\rightarrow\text{X})$ 、Balmer- $\gamma$ 、 $\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})$  けい光の分離と同じ方法によって行い、 $\text{CH}(\text{B}\rightarrow\text{X})$ 、Balmer- $\epsilon$  けい光放出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た。しかしながら Balmer- $\zeta$  けい光放出断面積は信頼できる値として求めることが出来なかった。その理由は、上述の  $\text{CH}^+(\text{A}\rightarrow\text{X})$  の場合とほぼ同様である。

以上を踏まえて、 $\text{CH}_4$  分子の光励起において観測されたけい光を表 3.4 にまとめる。表 3.4 のけい光のうち、けい光放出断面積の絶対値を入射光子エネルギーの関数として求めることができたのは、Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\text{CH}(\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi_r)$ 、 $\text{CH}(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi_r)$  けい光であり、その相対値を入射光子エネルギーの関数として求めることができたのは、Balmer- $\alpha$  けい光である。表 3.4 に記載のけい光を放出する、解離フラグメント、および励起スペクトルを測定した Lyman- $\alpha$  けい光を放出する  $\text{H}(n=2)$  につき、それらを生成する過程およびその解離極限を表 3.5 にまとめた。

表 3.4: 本研究で観測された  $\text{CH}_4$  分子の光励起に起因するけい光。入射光子エネルギーの関数として、けい光放出断面積の絶対値を求めることができたものには 印を、けい光放出断面積の相対値を求めることができたものには 印を付けた (3.2 節を参照)。無印は、その存在は確かめられたものの、信頼するに足るけい光放出断面積の絶対値を、入射光子エネルギーの関数として、求めることができなかったことを示す (3.2 節を参照)。

| けい光   | けい光波長 (nm)[63, 64] |
|---|--------------------|
| Balmer- $\alpha$ ( $\text{H}(n=3 \rightarrow n'=2)$ )       | 656.3              |
| - $\beta$ ( $\text{H}(n=4 \rightarrow n'=2)$ )              | 486.1              |
| - $\gamma$ ( $\text{H}(n=5 \rightarrow n'=2)$ )             | 434.0              |
| - $\delta$ ( $\text{H}(n=6 \rightarrow n'=2)$ )             | 410.2              |
| - $\epsilon$ ( $\text{H}(n=7 \rightarrow n'=2)$ )           | 397.0              |
| - $\zeta$ ( $\text{H}(n=8 \rightarrow n'=2)$ )              | 388.9              |
| $\text{CH}(\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi_r)$   | 413 ~ 442          |
| $\text{CH}(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi_r)$ | 385 ~ 401          |
| $\text{CH}^+(\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+)$ | 420 ~ 430          |

表 3.5: CH<sub>4</sub> から生成する励起解離フラグメントとその解離過程、解離極限

| Fragment                           | Dissociation process  | Dissociation limit*/ eV |
|------------------------------------|---|-------------------------|
| CH radicals                        |   |                         |
| CH(A <sup>2</sup> Δ)               | CH(A <sup>2</sup> Δ)+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+H( <i>n</i> =1)   | 11.9                    |
|                                    | CH(A <sup>2</sup> Δ)+3H( <i>n</i> =1)   | 16.4                    |
|                                    | CH(A <sup>2</sup> Δ)+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup>                            | 25.5                    |
|                                    | CH(A <sup>2</sup> Δ)+H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+H( <i>n</i> =1)+e <sup>-</sup>               | 27.4                    |
|                                    | CH(A <sup>2</sup> Δ)+2H( <i>n</i> =1)+H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup>  | 30.0                    |
| CH(B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> ) | CH(B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> )+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+H( <i>n</i> =1)                             | 12.2                    |
|                                    | CH(B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> )+3H( <i>n</i> =1)   | 16.7                    |
|                                    | CH(B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> )+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup>              | 25.8                    |
|                                    | CH(B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> )+H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+H( <i>n</i> =1)+e <sup>-</sup> | 27.7                    |
|                                    | CH(B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> )+2H( <i>n</i> =1)+H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup>  | 30.3                    |
| CH <sup>+</sup> ion                |   |                         |
| CH <sup>+</sup> (A <sup>1</sup> Π) | CH <sup>+</sup> (A <sup>1</sup> Π)+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+H( <i>n</i> =1)+e <sup>-</sup>              | 22.6                    |
|                                    | CH <sup>+</sup> (A <sup>1</sup> Π)+3H( <i>n</i> =1)+e <sup>-</sup>  | 27.1                    |

(to be continued)

表 3.5 Continued

| Fragment       | Dissociation process   | Dissociation limit*/ eV |
|----------------|--|-------------------------|
| Hydrogen atoms |  |                         |
| H( $n=3$ )     | H( $n=3$ )+CH <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2''$ )                      | 16.5                    |
|                | H(3)+CH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}$ )+H( $n=1$ )                        | 21.4                    |
|                | H(3)+CH( $X^2\Pi$ )+2H(1)  | 25.6                    |
|                | H(3)+C(2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+3H(1)                         | 29.1                    |
|                | H(3)+CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^1A_1'$ )+e <sup>-</sup> | 26.3                    |
|                | H(3)+CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}$ )+H(1)+e <sup>-</sup>  | 31.8                    |
|                | H(3)+CH <sup>+</sup> ( $X^1\Sigma^+$ )+2H(1)+e <sup>-</sup>            | 36.7                    |
|                | H(3)+C <sup>+</sup> (2p, <sup>2</sup> P)+3H(1)+e <sup>-</sup>          | 40.4                    |
| H( $n=4$ )     | H( $n=4$ )+CH <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2''$ )                      | 17.2                    |
|                | H(4)+C(2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+3H( $n=1$ )                   | 29.8                    |
|                | H(4)+CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^1A_1'$ )+e <sup>-</sup> | 27.0                    |
|                | H(4)+C <sup>+</sup> (2p, <sup>2</sup> P)+3H(1)+e <sup>-</sup>          | 41.0                    |
| H( $n=5$ )     | H( $n=5$ )+CH <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2''$ )                      | 17.5                    |
|                | H(5)+C(2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+3H( $n=1$ )                   | 30.1                    |
|                | H(5)+CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^1A_1'$ )+e <sup>-</sup> | 27.3                    |
|                | H(5)+C <sup>+</sup> (2p, <sup>2</sup> P)+3H(1)+e <sup>-</sup>          | 41.3                    |
| H( $n=6$ )     | H( $n=6$ )+CH <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2''$ )                      | 17.6                    |
|                | H(6)+C(2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+3H( $n=1$ )                   | 30.2                    |
|                | H(6)+CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^1A_1'$ )+e <sup>-</sup> | 27.5                    |
|                | H(6)+C <sup>+</sup> (2p, <sup>2</sup> P)+3H(1)+e <sup>-</sup>          | 41.5                    |
| H( $n=7$ )     | H( $n=7$ )+CH <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2''$ )                      | 17.7                    |
|                | H(7)+C(2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+3H( $n=1$ )                   | 30.3                    |
|                | H(7)+CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^1A_1'$ )+e <sup>-</sup> | 27.6                    |
|                | H(7)+C <sup>+</sup> (2p, <sup>2</sup> P)+3H(1)+e <sup>-</sup>          | 41.6                    |
| H( $n=8$ )     | H( $n=8$ )+CH <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2''$ )                      | 17.8                    |
|                | H(8)+C(2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+3H( $n=1$ )                   | 30.4                    |
|                | H(8)+CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^1A_1'$ )+e <sup>-</sup> | 27.6                    |
|                | H(8)+C <sup>+</sup> (2p, <sup>2</sup> P)+3H(1)+e <sup>-</sup>          | 41.7                    |
| H( $n=2$ )     | H( $n=2$ )+CH <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2''$ )                      | 14.6                    |
|                | H(2)+C(2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+3H( $n=1$ )                   | 27.2                    |
|                | H(2)+CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^1A_1'$ )+e <sup>-</sup> | 24.4                    |
|                | H(2)+C <sup>+</sup> (2p, <sup>2</sup> P)+3H(1)+e <sup>-</sup>          | 38.5                    |

\* 解離極限は、文献 [48, 63, 64] のデータに基づいて求めた。

### 3.3 入射光子エネルギーの関数としてのけい光放出断面積

図 3.4 ~ 3.10 に本実験で得られたけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として示す。これらの図には、CH<sub>4</sub> 分子のイオン化ポテンシャル [27, 59] (表 3.1, 3.2) と表 3.5 に記した解離極限も示してある。入射光のバンドパスは 0.16 nm (入射光子エネルギー 25eV において 81meV のエネルギー幅に対応)、スキャンステップは 0.5nm (25eV においてエネルギーステップ 252 meV に対応) である。入射光子エネルギー  $E$  の関数としてのけい光放出断面積  $\sigma_{em}(E)$  はけい光放出の振動子強度分布  $(df/dE)_{em}$  と以下のように比例関係がある [1]。

$$\sigma_{em}(E) = 4\pi^2 \alpha a_0^2 R_y \left( \frac{df}{dE} \right)_{em} \quad (3.7)$$

ここで  $a_0$  はボーア半径 (Bohr radius)、 $R_y$  はリュードベリエネルギー (Rydberg energy)、 $\alpha$  は微細構造定数である。図 3.4 ~ 3.10 においては振動子強度分布  $(df/dE)_{em}$  を右軸に示している。

#### 他の研究との比較

Welch and Judge [51] は CH<sub>4</sub> の光励起に起因する CH(A→X)、CH(B→X)、H( $n=3-5 \rightarrow n'=2$ )、CH<sub>2</sub>( $\tilde{b} \rightarrow \tilde{a}$ ) のけい光放出断面積を、10 ~ 22eV の範囲で入射光子エネルギーの関数として測定した。彼らも本研究と同様にけい光を分光器で分散しており、検出には冷却した光電子増倍管を用いている。またその絶対値を求めるために、本実験と同様に、N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B→X) のけい光スペクトルをリファレンスとして測定する方法を取っている。また、N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) 生成の断面積 ( $\sigma_{N_2^+(B)}(E)$ ) と N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B→X) けい光放出断面積  $\sigma_{N_2^+(B \rightarrow X)}(E)$  を、等しいと考えて、N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B→X) のけい光放出断面積に絶対値を与えるという手法も本研究と同様である。そして、参照した N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) 生成の光イオン化断面積は、Welch and Judge が用いた値 [37] と本研究で用いた値 [42, 43] (2.2.2 節参照) とでよく一致している。Welch and Judge の CH(A→X)、CH(B→X)、H( $n=4 \rightarrow n'=2$ )、H( $n=5 \rightarrow n'=2$ ) のけい光放出断面積を本研究の結果と比較してみよう (図 3.11)。Welch and Judge の結果のほうが数倍以上小さな値であり、オーダーが違う場合も存在していることが分かる。絶対値化の方法については、前述の通り本研究と Welch and Judge に違いはない。しかし、測定を行う際の標的ガス圧に違いがある。つまり本研究ではガスセル内標的ガス圧が、高くても 15mTorr 程度で行っているが、彼らは 150mTorr という条件のもとで行っている。本研究でけい光の強度  $S_{(Mn)}(\lambda_f, E; t_{(Mn)}\lambda_c)$  と、標的ガス圧力  $P$  の関係の線形性 (式 (2.25) 参照) を調べたところ、20mTorr までしか成り立たなかった。一方、Welch and Judge が CH<sub>4</sub> の CH(A→X)、CH(B→X)、H( $n=4 \rightarrow n'=2$ )、H( $n=5 \rightarrow n'=2$ ) のけい光放出断面積を測定した際に、けい光の強度と標的ガス圧力関係の線形性が成り立つ範囲で実験を行ったかは、必ずしも確かでない [51]。実験装置が異なるが、もし同程度の圧力で線形性がいえなくなるのなら、Judge らは多くの圧力をガス

セル内に入れたにもかかわらず、それに比例するほど大きなシグナル強度を得られなかったはずである。この場合、Jugdeらのシグナルは標的ガス圧に対し小さな値になると考えられる。

以上の議論により説明できる断面積値の差は高々10倍である。そのため、Balmer- $\beta$  や Balmer- $\gamma$  の場合についてのけい光放出断面積値の大きな差はこれだけでは説明できない(図 3.11 参照)。しかし標的ガス圧の違いは定性的に両者の実験値の違いを説明している。

本研究では  $\text{CH}_2(\tilde{b} \rightarrow \tilde{a})$  けい光は観測できなかったが、Welch and Judge は入射光子エネルギー 10.0 ~ 11.4 eV の範囲でのみ  $\text{CH}_2(\tilde{b} \rightarrow \tilde{a})$  けい光を観測している。本実験では、入射光子エネルギー 10.0 ~ 11.4 eV の範囲では入射光子強度がより高エネルギー側に比べて弱いので断面積測定を行っていない。

次に電子衝撃による実験と比較する。Aarts ら [49]、Möhlmann and de Heer [66]、Motohashi ら [67]、Beenakker and de Heer [50] は、 $\text{CH}_4$  分子の電子衝撃により生成した励起解離フラグメントからのけい光放出断面積を、電子衝突エネルギー  $E_{\text{el}}$  の関数として測定し、 $\text{CH}(A \rightarrow X)$ 、 $\text{H}(n=4 \rightarrow n'=2)$  けい光について、けい光放出の電気的雙極子行列要素の平方  $|M_{\text{em}}|^2$  を求めた。Born-Bethe 近似が成り立つような  $E_{\text{el}}$  の範囲では、けい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}^{\text{ele}}$  は、次のように書ける [68]。

$$\sigma_{\text{em}}^{\text{ele}} = \frac{4\pi a_0^2 R_y}{E_{\text{el}}} |M_{\text{em}}|^2 \ln \left( \frac{c_{\text{em}} E_{\text{el}}}{R_y} \right) \quad (3.8)$$

ここで  $|M_{\text{em}}|^2$  は原子単位で測っている。また  $c_{\text{em}}$  は、 $E_{\text{el}}$  と無関係な無次元の定数である。式 (3.8) に基づき、横軸に  $\ln(E_{\text{el}}/R_y)$ 、縦軸に  $\frac{\sigma_{\text{em}}^{\text{ele}} E_{\text{el}}}{4\pi a_0^2 R_y}$  をとったプロットの傾きから、原子単位で計った  $|M_{\text{em}}|^2$  を求めることができる [68]。このプロットを Fano plot という。もちろん、Aarts ら [49]、Möhlmann and de Heer [66]、Motohashi ら [67]、Beenakker and de Heer [50] は、Born-Bethe 近似が成り立つような  $E_{\text{el}}$  の範囲で  $\text{CH}_4$  の電子衝撃実験を行っている。こうして Aarts ら [49]、Möhlmann and de Heer [66]、Motohashi ら [67]、Beenakker and de Heer [50] は、fano plot に基づいて、 $\text{CH}(A \rightarrow X)$ 、 $\text{H}(n=4 \rightarrow n'=2)$  けい光について、その  $|M_{\text{em}}|^2$  を求めた。

一方、本研究で測定した、光励起に起因する解離フラグメントのけい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E)$  は、けい光放出の光学的振動子強度分布  $\left(\frac{df}{dE}\right)_{\text{em}}$  と、式 (3.7) の関係にある。なお式 (3.7) は、

$$\sigma_{\text{em}}(E) = 1.098 \times 10^{-16} \left(\frac{df}{dE}\right)_{\text{em}} \quad (3.9)$$

のように表すことができ、ここで  $\sigma_{\text{em}}(E)$ 、 $\left(\frac{df}{dE}\right)_{\text{em}}$  の単位は、それぞれ  $\text{cm}^2$ 、 $\text{eV}^{-1}$  である。さらに、 $|M_{\text{em}}|^2$  は、 $\left(\frac{df}{dE}\right)_{\text{em}}$  と次のような関係にある [1]。

$$|M_{\text{em}}|^2 = \int \left(\frac{df}{dE}\right)_{\text{em}} \frac{R_y}{E} dE \quad (3.10)$$

ここで、 $|M_{\text{em}}|^2$  の単位は、原子単位であるが、右辺の単位は、そうではない。式 (3.7) または式 (3.9) と、式 (3.10) を用いれば、本研究で測定したけい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E)$  から、

表 3.6: CH<sub>4</sub> における CH(A→X)、および H(*n*=4 → *n'*=2) けい光放出の電気的雙極子行列要素の平方、 $|M_{em}|^2$ 。単位は原子単位である。

| Fluorescence                   | 本研究 (光励起)            | 高速電子衝撃実験                   |
|--------------------------------|----------------------|----------------------------|
| CH(A→X)                        | $4.1 \times 10^{-3}$ | $9.4 \times 10^{-3}$ [49]  |
|                                |                      | $8.7 \times 10^{-3}$ [66]  |
|                                |                      | $12.3 \times 10^{-3}$ [67] |
| H( <i>n</i> =4 → <i>n'</i> =2) | $2.9 \times 10^{-4}$ | $-0.9 \times 10^{-4}$ [50] |

容易にけい光放出の電気的雙極子行列要素の平方  $|M_{em}|^2$  を求めることができる。ただし式 (3.10) 右辺の積分は、全空間における積分であるが、実際にはそうならないことに注意しなければならない。

本研究と電子衝撃実験で得られた  $|M_{em}|^2$  を、CH(A→X) および H(*n* = 4 → *n'* = 2) けい光について比較した結果を、表 3.6 に示す。本実験において H(*n*=4 → *n'*=2) けい光放出の  $|M_{em}|^2$  は、CH(A→X) に比べて非常に小さい。電子衝撃実験においてもこれと同様の傾向を示している。電子衝撃実験における H(*n*=4 → *n'*=2) けい光放出の  $|M_{em}|^2$  は負の値になっているが、これは Fano プロットにおいて傾きが非常に小さくなっていることと、 $\sigma_{em}^{ele}$  の値のばらつきが、大きいことに起因していると思われる。CH(A→X) けい光放出について、本実験で得られた  $|M_{em}|^2$  の値と電子衝撃実験において得られた  $|M_{em}|^2$  の値とは、一見すると一致していないように思われるかもしれない。しかし、これらの実験が別々の実験手法と断面積絶対値化の手続きに基づいていること、また電子衝撃実験で得られた  $|M_{em}|^2$  には、本研究の入射光子エネルギー範囲より高いエネルギー範囲からの寄与が含まれていることを考えれば、これら 2 つの値は矛盾していないというべきであろう。このような電子衝撃実験との比較の結果、本研究で得たけい光放出断面積は、十分に信頼しうる事が確認できた。

#### けい光放出断面積曲線に見出された超励起状態

本研究で得られた、けい光放出断面積曲線 (図 3.4 ~ 3.10) には、5 つの共鳴ピークが出現している。そのピークエネルギーは、おおむね 14.5, 22, 25, 29, 35 eV であり、明らかに CH<sub>4</sub> の第一イオン化ポテンシャル (14.35eV) を超えている (表 3.1 参照)。したがって、これら 5 つの共鳴ピークは、明らかに 5 つの超励起状態に起因している。図 3.4-図 3.10 に示した、各解離フラグメント生成の解離性イオン化の最低の解離極限 (図中太字で示した) を考慮すれば、35eV ピーク以外のピークは、4 つの超励起 CH<sub>4</sub> 分子の中性解離過程に起因していることが分かる。35eV ピークについては、超励起 CH<sub>4</sub> 分子から CH(A) 生成に到る中性解離のほかにも、CH(A)+H<sub>2</sub>(X)+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>、CH(A)+H<sub>2</sub><sup>+</sup>(X)+H(*n*=1)+e<sup>-</sup>、または CH(A)+2H(*n*=1)+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup> へ到る解離性自動イオン化に起因している可能性もある。

結局、本研究では以下の5つの超励起状態を発見することが出来た。

1. 中性解離によってCH(A)、およびCH(B)を生成する、14.5eV付近に存在する超励起状態
2. 中性解離によってCH(A)、CH(B)、およびH( $n=3-7$ )を生成する、22eV付近に存在する超励起状態
3. 中性解離によってCH(A)、およびCH(B)を生成する、25eV付近に存在する超励起状態
4. 中性解離によってH( $n=3-7$ )を生成する、29eV付近に存在する超励起状態
5. 中性解離、解離性自動イオン化、あるいはその両者によりCH(A)を生成する、35eV付近に存在する超励起状態

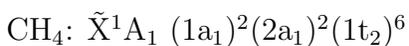
### 超励起状態の同定

図 3.4 ~ 3.10 の上部に示した各  $\text{CH}_4^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを考慮すれば、14.5eV 付近と 22eV 付近に存在する超励起状態はそれぞれ  $(1t_2)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする超励起状態、つまり 1 電子励起超励起状態であるといえる。 $(1t_2)$ 、 $(2a_1)$  の次に内側の軌道の電子がイオン化した状態  $(1a_1)^{-1}$  状態は、本実験の入射光子エネルギー範囲よりもはるかに高いエネルギー領域に存在することを 3.1 節で述べた。したがって、25eV、29eV、35eV 付近に存在する超励起状態は、もはや 1 電子励起超励起状態ではあり得ず、2 電子励起状態であるといえる。そこで、これらの 2 電子励起状態を、それぞれ D1、D2、D3 と名付けることにした (図 3.4 ~ 3.10、および表 3.7 参照)。 $(2a_1)^{-1}$  イオン状態よりも少し高いエネルギー領域に、1つの電子がイオン化し、1つの電子が励起した  $\text{CH}_4^+$  の状態、double-hole one-electron 状態、が存在することが実験 [60, 61, 57, 59]、理論 [62] 両面から明らかになっている。3.1 節で述べたようにこれらのイオン状態は、 $(2a_1)^{-1}$  状態のようないわゆる single-hole of  $\text{CH}_4^+$  状態に比べると十分に解明されているわけではないが、文献 [59] に基づきそれらの垂直イオン化ポテンシャルも図 3.4 ~ 3.10 の上部に示した。2 電子励起状態 D1、D2、D3 は、このような double-hole one-electron states をイオンコアとしていられる。Kouchi ら [18] は、 $\text{CH}_4$  の電子衝突による Baemr- $\alpha$  のドブラープロファイル測定から、H( $n=3$ ) 生成に到る  $\text{CH}_4$  の 2 電子励起状態が 27eV 付近に存在する可能性を指摘したが、彼らの言う 2 電子励起状態は、D2 のことであると考えられる。

以上のように、本研究によって明らかになった  $\text{CH}_4$  の超励起状態を表 3.7 にまとめた。2 電子励起 D1、D3 状態が励起 CH ラジカルを生成し、2 電子励起 D2 状態が励起水素原子を生成することは、22eV 付近の 1 電子励起超励起状態が、両者を共に生成することと対照的であり、実に興味深い。2 電子励起状態 D1、D2、D3 は、その崩壊過程において、22eV 付近の 1 電子励起超励起状態に比べて、より選択的であると言える。14.5eV 付近の超励起状態も励起 CH ラジカルのみを生成するが、励起水素原子は生成しない。ただし、これは単にエネルギー的に励起水素原子を生成することができないからである。(表 3.5 参照)。

表 3.7: 本研究で解明した CH<sub>4</sub> 分子の超励起状態。ND は中性解離過程 (neutral dissociation) を、DAI は解離性自動イオン化過程 (dissociative autoionization) を示す。

| エネルギー (eV) | 電子状態   | 励起解離フラグメント / 生成過程                            |
|------------|--|--|
| 14.5       | (1t <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態 | ●CH(A) / ND<br>●CH(B) / ND                   |
| 22         | (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態 | ●CH(A) / ND<br>●CH(B) / ND<br>●H(n=3-7) / ND |
| 25         | 2 電子励起状態<br>(D1)   | ●CH(A) / ND<br>●CH(B) / ND                   |
| 29         | 2 電子励起状態<br>(D2)   | ●H(n=3-7) / ND                               |
| 35         | 2 電子励起状態<br>(D3)   | ●CH(A) / DAI, ND                             |



### 3.4 CH<sub>4</sub> 分子の 1 電子励起超励起状態

前節で述べたように我々は 5 つの超励起状態を発見した。この節では 14.5eV 付近に存在する  $(1t_2)^{-1}$  状態をイオンコアとする超励起状態と、22eV 付近に存在する  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする超励起状態について、議論しよう。

#### CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の $(1t_2)^{-1}$ 状態をイオンコアとする超励起状態

14.5eV 付近の 1 電子励起超励起状態は、このエネルギー領域において CH<sub>4</sub> 分子の光イオン化量子収率が 1 を大きく下回っていることの起源になっているようだ [69]。しかしながらこの超励起状態のうちのごく一部だけが可視・紫外領域のけい光を放出する中性解離フラグメントを生成しているようだ。つまり、14.5eV 付近で中性解離断面積は  $20 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  [69] に達するが、同じく 14.5eV 付近における CH(A→X) と CH(B→X) のけい光放出断面積はそれぞれ  $22 \times 10^{-20}$ 、 $2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  にすぎない (図 3.9, 3.10 参照)。よって 14.5eV 付近の 1 電子励起超励起状態の大部分は、中性解離過程を経て非発光性の解離フラグメント生成に到るのだろう。

#### CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の $(2a_1)^{-1}$ 状態をイオンコアとする超励起状態

図 3.12 には  $H(n=3, 4 \rightarrow n'=2)$  けい光 (Balmer- $\alpha$ ,  $\beta$  けい光) のけい光放出断面積 (相対値) を入射光子エネルギーの関数として示した。入射光子エネルギーの範囲は 19~24 eV であり、22eV 付近の  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする超励起状態が存在しているエネルギー領域である。入射光子のバンドパスは 0.08nm (入射光子エネルギー 22eV において 31meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.05 nm (入射光子エネルギー 22eV において 20meV のエネルギーステップに対応) である。図 3.4、3.8 におけるよりも狭いスキャンステップで、またより良いエネルギー分解能で測定したために、図 3.4、3.8 では分解できなかった振動のプログレッションが観測できた。図 3.12 には  $H(n=2 \rightarrow n'=1)$  けい光 (Lyman- $\alpha$  けい光) のけい光放出断面積 (相対値) も同時に示した。入射光子のバンドパスは 0.08nm (入射光子エネルギー 22eV において 31meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.03 nm (入射光子エネルギー 22eV において 12meV のエネルギーステップに対応) である。また、本研究室の Kameta ら [69] が測定した CH<sub>4</sub> の光吸収断面積 ( $\sigma_t$ )、光イオン化断面積 ( $\sigma_i$ )、中性解離断面積 ( $\sigma_d$ ) も示した。入射光子エネルギーの範囲 10~24 eV のうち、19~24eV の範囲を示した。入射光子のバンドパスは 0.1nm (入射光子エネルギー 22eV において 39meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.02 nm (入射光子エネルギー 22eV において 8meV のエネルギーステップに対応) である。

$(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする 22eV 付近の 1 電子励起超励起状態は、H<sup>-</sup> 生成の励起スペクトル [55, 56]、しきい光電子生成の励起スペクトル [57, 58]、非分散の可視けい光の

励起スペクトル [54] でも観測されており、図 3.12(b) の本研究における断面積曲線に現れる振動構造と類似の構造が、観測される。そこで、そのピークエネルギーも図 3.12(b) に示した。本研究を含み、これらのピークエネルギーはお互いよく一致しているが、同時に本研究室で得た  $\sigma_d$  曲線に現れるピーク位置ともよく一致している。22eV 付近の 1 電子励起超励起状態は  $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  Rydberg 状態 ( $n=3, 4$ ) に同定され、さらに観測された振動のプロGRESSIONは、全対称伸縮モード ( $\nu_1$ ) のプロGRESSIONに同定されている [57, 55, 56, 58, 54]。本研究室の Kameta もこれにしたがっている [69]。また Mitsuke ら、Kameta らは解離性のポテンシャルエネルギー曲面を持つ非 Rydberg 型の超励起状態が図 3.12 に関与している可能性を指摘している [55, 69]。

Lee らにより可視領域の非分散けい光励起スペクトルが [52]、また Wu and Judge により真空紫外領域の非分散けい光励起スペクトルが [53]、入射光子エネルギー 22eV 付近で測定され、図 3.12 に似た構造が見出された。しかしながら彼らの励起スペクトルにおけるピークエネルギーは、図 3.12 に示したものと一致していない。この不一致は、彼らの入射光の波長校正に、エラーが含まれていることに起因していると思われる。

図 3.12 におけるけい光放出断面積曲線と  $\sigma_d$  曲線における  $(2a_1)^{-1}(3pt_2)$  状態に起因する振動ピークが、 $(2a_1)^{-1}(4pt_2)$  状態に起因するそれらと比べ、幅広いことにすぐ気づく。同じことが、 $H^-$  生成の励起スペクトル [55, 56]、しきい光電子生成の励起スペクトル [57] でも観測されている。このことから、超励起 Rydberg 状態  $(2a_1)^{-1}(4pt_2)$  の寿命が、 $(2a_1)^{-1}(3pt_2)$  状態のそれよりも長いことがわかる。この寿命の違いは、自動イオン化幅  $\Gamma$  と Rydberg 状態の有効主量子数  $n^*$  の間にある関係、 $\Gamma \propto 1/n^{*3}$  [70]、に起因しているのであろう。

図 3.12 の縦の破線は、 $\sigma_d$  曲線に現れるピーク位置を示している。これらとけい光放出断面積曲線に現れるピーク位置を比較してみよう。 $(2a_1)^{-1}(4pt_2)$  状態に注目すると、水素原子のけい光放出の上準位  $n$  が 2 のときは、両者よく一致するのに対し、 $n = 3, 4$  の時は不一致が顕著になることが分かる。このことは、入射光子エネルギーが 21.7eV 以上の領域で著しい。また  $\sigma_d$  曲線とけい光放出断面積曲線において現れる  $(2a_1)^{-1}(4pt_2)$  状態のピークのうち、21.7 eV 以上におけるピークは、他の二つの状態のピークよりも、やや幅広い。この 2 つの事実は、超励起 Rydberg 状態  $(2a_1)^{-1}(5pt_2)$  が、21.7eV 以上の領域にて  $(2a_1)^{-1}(4pt_2)$  状態と重なって存在していることを示している。同様の可能性が、Mitsuke ら [55] と Sorensen ら [54] によっても指摘されている。励起水素原子生成においては、励起水素原子の主量子数が増えるにしたがって、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  状態 ( $n=3-5$ ) のより  $n$  の大きな状態がより重要になっているようである。

### 3.5 CH<sub>4</sub> 分子 2 電子励起状態

3.3 節で述べたように、本研究では 3 つの 2 電子励起状態 (D1、D2、D3) を発見することが出来た。この節ではこの 2 電子励起状態を詳しく議論しよう。

#### 2 電子励起状態に由来するけい光放出の振動子強度—その巨大な値—

式 (3.7) に示すように、けい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E)$  を測定することは、けい光放出の振動子強度分布  $(df/dE)_{\text{em}}$  を測定することを意味する (図 3.4 ~ 3.7 および 3.9、3.10 の右軸を参照)。さて  $(df/dE)_{\text{em}}$  を、表 3.7 の超励起状態  $J (J = 1 - 5)$  のエネルギー領域で積分すると、次式により、超励起状態  $J$  に由来する、注目しているけい光  $\text{em}$  放出の振動子強度  $f_{\text{em}}(J)$  が得られる。

$$f_{\text{em}}(J) = \int_J \left( \frac{df}{dE} \right)_{\text{em}} dE \quad (3.11)$$

この  $f_{\text{em}}(J)$  の値は、超励起状態  $J$  の生成と崩壊ダイナミクスを直接に反映している、きわめて重要な物理量である。そこで以降は、このけい光放出の振動子強度 (無次元量) を用いて議論しよう。

さて、実際に式 (3.11) に基づく積分を実行しようとする、けい光放出断面積曲線に現れる、共鳴ピークの分離が十分でないことに気づく。そこで何らかの方法でピークの分離を行う必要がある。本研究では、2 電子励起状態 D1, D2, D3 に起因する共鳴ピークに Gauss 関数をフィットすることにより、ピーク分離を試みた。そこで次に Gauss 関数によるフィッティングの物理的意味を明らかにしておこう。

エネルギー  $E$  の光を吸収して、基底状態 '0' から、超励起状態 ' $\alpha$ ' への励起に対する場合を考えよう。 $v, J, M$  をそれぞれ核の振動量子数、核の回転量子数、およびその空間固定軸方向への射影成分をあらわす量子数として、振動子強度  $f(0vJM \rightarrow \alpha v'J'M')$  を次のように表すことができる。

$$f(0vJM \rightarrow \alpha v'J'M') = \frac{2m_e E}{\hbar^2} \left| \frac{\int \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sum \mathbf{r} \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R}}{3} \right|^2 \quad (3.12)$$

ここで  $\Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 、 $\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  はそれぞれ、超励起状態 ' $\alpha$ ' および基底状態の波動関数であり、 $\mathbf{r}$  は電子の座標の集まり、 $\mathbf{R}$  は核の相対座標、 $m_e$  は電子の質量である。ところで、フィッティングを行うにあたっては、図 3.13 に示すように、横軸に H-CH<sub>3</sub> 間の距離  $R$  をとり、CH<sub>4</sub> 分子を二原子分子的に考えている。そこで Born-Oppenheimer 近似により、 $\Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  と  $\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  は、電子の運動、核の振動運動、核の回転運動を分離して書くことができる [71]。こうして以下の式を得る。

$$\begin{aligned} & f(0vJM \rightarrow \alpha v'J'M') \\ &= \frac{2m_e E}{3\hbar^2} \left| \int \psi_\alpha^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\chi_{v'}^{\alpha J'}(R)}{R} Y_{J'M'}^*(\Theta, \Phi) \sum \mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\chi_v^{0J}(R)}{R} Y_{JM}(\Theta, \Phi) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \right|^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

振動関数  $\chi$  は、回転量子数が著しく大きくなならない限りあまり  $J$  によらないので、 $J = 0$  の時の関数で代用することにする [72]。また励起状態の回転状態についてはその和をとる。さらに初期回転状態の空間固定軸方向への射影成分を表す量子数  $M$  について平均すると、式 (3.13) の右辺は、

$$\frac{2m_e E}{3\hbar^2} \frac{\int |\int \psi_\alpha^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_{v'}^\alpha(R) \sum \mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_v^0(R) d\mathbf{r} d\mathbf{R}|^2 \sin\Theta d\Theta d\Phi}{4\pi} \quad (3.14)$$

となる。 $\chi_v^0(R)$ 、 $\chi_{v'}^\alpha(R)$  は、それぞれ基底電子状態 '0'、超励起状態 ' $\alpha$ ' の、 $J = 0$  の時の振動波動関数である。さて、式 (3.14) の積分において、 $\int \psi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum \mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R}$  が、ほとんど  $R$  に依らない定数であるという仮定をすることによって

$$\int \psi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum \mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \equiv \epsilon_{\alpha 0}(\bar{R}) \quad (3.15)$$

が得られる。よって、式 (3.13)、式 (3.14)、式 (3.15) より以下の式を得ることができる。

$$f(0v \rightarrow \alpha v') = \frac{2m_e E_\nu}{3\hbar^2} \left| \int \chi_{v'}^\alpha(R) \chi_v^0(R) d\mathbf{R} \right|^2 \frac{|\epsilon_{\alpha 0}(\bar{R})|^2 \sin\Theta d\Theta d\Phi}{4\pi} \quad (3.16)$$

式 (3.16) で、励起状態の振動関数  $\chi_{v'}^\alpha(R)$  は、図 3.13 に示したようなポテンシャルエネルギー曲線の関与する解離においては、解離して分かれていく 2 原子の相対運動の動径部分を表す関数となり、連続的なパラメータで指定される [72]。これを  $\chi_\epsilon^\alpha(R)$  と書く。 $\chi_\epsilon^\alpha(R)$  には古典的回帰点でのみ大きな振幅を持つという性質があるので [72]、 $\chi_\epsilon^\alpha(R) = (|dV(R)/dR|_{R=R_e})^{-0.5} \times \delta(R - R_e)$  と近似しよう。また、' $\alpha$ ' のポテンシャルエネルギーカーブを図 3.13 のように、直線  $V(R) = V_e - V_R(R - R_e)$  で近似する。すると、以下の式を得る。

$$f(0v \rightarrow \alpha \epsilon) = \frac{df_\alpha}{dE} = \frac{2m_e E_\nu}{3\hbar^2} \frac{|\chi_v^0(R)|^2}{V_R} \frac{|\epsilon_{\alpha 0}(\bar{R})|^2 \sin\Theta d\Theta d\Phi}{4\pi} \quad (3.17)$$

$df_\alpha/dE$  は、基底状態から超励起状態 ' $\alpha$ ' への励起に対する振動子強度分布である。

$|\epsilon_{\alpha 0}(\bar{R})|^2 \sin\Theta d\Theta d\Phi$  は  $R$  に依存しないから、 $\chi_v^0(R)$  一次元調和振動子で近似すると、 $C$  を  $E$  に依存しない定数として、

$$\frac{df_\alpha}{dE} = C \times E \exp \frac{-m\omega(R_t - R_e)^2}{\hbar} / V_R \quad (3.18)$$

を得る。ここで  $\omega$ 、 $m$  はそれぞれ、H-CH<sub>3</sub> 系における振動の定数および換算質量である。また、 $R_t$  は古典的回帰点である。さらに、' $\alpha$ ' 状態にある CH<sub>4</sub> 分子が解離し、けい光 em を放出する分岐比を、 $p'_{\text{em}}(E)$  とすると、けい光 em 放出の振動子強度  $(df_\alpha/dE)_{\text{em}}$  は以下のように表すことができる。

$$\left( \frac{df_\alpha}{dE} \right)_{\text{em}} = \frac{C}{V_R} \times E \exp \frac{-m\omega(R_t - R_e)^2}{\hbar} \times p'_{\text{em}}(E) \quad (3.19)$$

ここで  $p'_{\text{em}}(E)$  の  $E$  依存性を知ることはできない。そこで、各超励起状態に起因するピークのエネルギー幅がそれほど広くないことから、 $E \times p'_{\text{em}}(E)$  がそれほど  $E$  に依存しないと考えよう。すると以下の式を得る。

$$\left(\frac{df_\alpha}{dE}\right)_{em} = a \times \exp\frac{-B \times (E - V_e)^2}{V_R} \quad (3.20)$$

ここで  $a = C \times E \times p'_{em}(E)/V_R$ 、 $B = (m\omega/\hbar V_R^2)$  を用いている。こうして、式 (3.20) (つまりガウス関数である) を、フィッティング関数として各超励起状態についてフィットさせた。フィッティングパラメータと、その物理的な意味は以下の通りである。 $a$ : ピーク位置での振動子強度分布、 $V_e$ : 超励起状態のピーク位置、 $V_R: \alpha'$  のポテンシャルカーブの傾き。

それでは、いよいよフィッティングの結果を見よう。図 3.4-3.10 には、2 電子励起状態に起因する共鳴ピークに対する Gauss 関数フィットの結果が、実線により示されている。概ねよいフィッティング結果が得られており、上述のような状況が 2 電子励起状態 D1, D2, D3 において実現されているようである。また  $(2a_1)^{-1}(n_{pt_2})$  に対しては、2 電子励起状態ピークへのフィッティングの結果を差し引いた残りが、やはり実線で表されている。あとは表 3.7 の各超励起状態ごとに式 (3.11) の積分を実行し、各超励起状態由来の各けい光放出の振動子強度を求めればよい。その結果を表 3.8 に示す。表 3.8 の最終行に示すのは、図 3.12(a) の  $\sigma_d$  曲線の、式 (3.11) に基づく積分によって得られる、 $(2a_1)^{-1}(n_{pt_2})$  状態に由来する中性解離の振動子強度である。

驚くべきことに、2 電子励起状態に由来する振動子強度は、 $(2a_1)^{-1}(n_{pt_2})^1T_2$  状態に由来する振動子強度と同程度、あるいはそれより大きな値を示している。2 電子励起状態 D2 に由来する Balmer けい光放出の振動子強度にいたっては、 $(2a_1)^{-1}(n_{pt_2})^1T_2$  状態由来の振動子強度の、何と 2 倍にも達している。さらに 2 電子励起状態 D1 および D3 に由来する CH(A, B  $\rightarrow$  X) けい光放出の振動子強度は、1 電子励起超励起状態  $(1t_2)^{-1}mo'$  ( $mo$  は分子軌道を示す) に由来する振動子強度に比べて無視することが出来ないほどの大きさを持っている。1.2.2 節で述べたように、一電子平均場近似の下では、1 光子吸収による 2 電子励起は、禁制である。電子相関により、その禁制が破れるとしても、「1 光子吸収による 2 電子励起は、1 電子励起に比べてずっとおこりにくい」が、いわばこれまでの常識であった。一電子平均場近似の下での常識に明らかに反する実験結果が得られたことの意義は、大きい。

さて、けい光放出の振動子強度  $f_{em}(J)$  が、前駆体となる超励起状態  $J$  へ励起する振動子強度  $f_{ex}(J)$  と、超励起状態  $J$  が考えているけい光  $em$  を放出する分岐比  $p_{em}(J)$  の積で表せると近似しよう。つまり、

$$f_{em}(J) = f_{ex}(J)p_{em}(J) \quad (3.21)$$

である。2 電子励起状態に由来するけい光放出の振動子強度がもつ常識外れの大きさは、 $f_{ex}$  と  $p_{em}$  のどちらに原因があるのだろうか？ それとも両方とも原因となっているのだろうか？

$(1t_2)^{-1}(mo)$  状態由来の CH(A $\rightarrow$ X) けい光放出の振動子強度は、 $33 \times 10^{-4}$  という、表 3.8 中で最大の値を持っているが、これはこのエネルギー領域で光イオン化量子収率が、1 を大きく下回っていること [69] と関連があるだろう。これら 2 つの実験事実は、最外殻であ

る  $(1t_2)$  軌道の電子が励起する振動子強度が大きいこと (1.1 節参照)、そして振動・回転自動イオン化の速度が、中性解離の速度よりもずっと小さいこと (1.2 節参照) の 2 つに、その原因を求めることができる。つまりこの場合は  $f_{ex}$  と  $p_{em}$  の両方ともが原因になっている例だといえる。さらに、 $(1t_2)^{-1}(mo)$  状態への自動イオン化が、電子的自動イオン化よりもずっと遅い、振動・回転自動イオン化により支配されていることは、電子的自動イオン化によって支配されてる 2 電子励起状態と比較するには、ふさわしくない 1 電子励起超励起状態であることを意味している。そこで 1 電子励起超励起状態であっても、自動イオン化が電子的自動イオン化によって支配されていると思われる、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  状態と、2 電子励起状態 D1、D2 に議論を集中しよう。2 電子励起状態 D3 は解離性自動イオン化によって CH(A) ラジカルを生成している可能性があり、この点で D1、D2 とは異なるので、ここでは議論の対象から除こう。

$(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$ 、D1、D2 状態の  $p_{em}$  は、注目のけい光放出に到る中性解離の速度  $\tau_{em}^{-1}$ 、全中性解離の速度  $\tau_{nd}^{-1}$ 、自動イオン化の速度  $\tau_{ai}^{-1}$  によって、以下のように表せる。

$$p_{em} = \tau_{em}^{-1} / (\tau_{nd}^{-1} + \tau_{ai}^{-1}). \quad (3.22)$$

式 (3.22) は  $p_{em}$  が中性解離と自動イオン化の競争を反映していることを表している。D1 と D2 状態からの解離はおそらく直接解離であり、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  状態の前期解離よりも速いであろう。一方 D1 と D2 状態の自動イオン化は、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  状態の自動イオン化よりも速そうである。というのは、図 3.12 に示したように、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  状態に起因する断面積曲線が明瞭な振動構造を示し、これは、その自動イオン化が振動と競争しうる程度の速度しか有していないことを示しているからである。以上の議論より、全中性解離の分岐比  $p_{nd} = \tau_{nd}^{-1} / (\tau_{nd}^{-1} + \tau_{ai}^{-1})$  について、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  状態、D1、D2 状態は同じ桁の大きさを持っていると考えられる。また  $\tau_{em}^{-1}$  は、 $\tau_{nd}^{-1}$  の一部分ではあるが、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  状態、D1、D2 状態について  $p_{em}$  の値にそれほど大きな開きがあるとは考えにくい。となると結局、 $f_{ex}(D1)$  と  $f_{ex}(D2)$  は、 $f_{ex}((2a_1)^{-1}(npt_2))$  と同じ桁の大きさを持っていそうである。ここで再び一電子平均場近似の下では、 $f_{ex}((2a_1)^{-1}(npt_2)) \gg f_{ex}(D1), f_{ex}(D2)$  が常識であることを注意してほしい。上記の結論は、問題となっている 3 つの励起過程における一電子平均場近似の破綻を意味しているのである。その破綻の原因を、一電子平均場近似の言葉を用いて表現すれば、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$  状態と、2 電子励起 D1 ~ D3 状態の間のミキシングとでもなるう。

### Balmer けい光 ( $H(n \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度と、主量子数 $n$ の関係

上記のミキシングという観点から  $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  状態と 2 電子励起 D2 状態についてさらに詳しく議論しよう。そこで表 3.8 の Balmer けい光 ( $H(n=4-7 \rightarrow n'=2)$ ) 放出の振動子強度が、水素原子の上準位の主量子数  $n$  が増加するにしたがって、どのように減少していくかを、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  状態と 2 電子励起 D2 状態とで比較してみよう。図 3.14 に  $(2a_1)^{-1}(npt_2)^1T_2$

表 3.8: CH<sub>4</sub> における各超励起状態由来のけい光放出の振動子強度

| 超励起状態              | (1t <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> (mo) | (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> (npt <sub>2</sub> ) | D1                   | D2                   | D3                   |
|--------------------|---------------------------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| Energy/eV          | 14.5                                  | 22   | 25                   | 29                   | 35                   |
| CH(A→X)            | 33×10 <sup>-4</sup>                   | 7.1×10 <sup>-4</sup>                                 | 5.1×10 <sup>-4</sup> | ≪10 <sup>-4</sup>    | 8.0×10 <sup>-4</sup> |
| CH(B→X)            | 3.6×10 <sup>-4</sup>                  | 1.2×10 <sup>-4</sup>                                 | 1.2×10 <sup>-4</sup> | ≪10 <sup>-4</sup>    | ≪10 <sup>-4</sup>    |
| H(n=4→n'=2)        | 0                                     | 1.7×10 <sup>-4</sup>                                 | ≪10 <sup>-4</sup>    | 3.4×10 <sup>-4</sup> | ≪10 <sup>-4</sup>    |
| H(n=5→n'=2)        | 0                                     | 0.7×10 <sup>-4</sup>                                 | ≪10 <sup>-4</sup>    | 1.3×10 <sup>-4</sup> | ≪10 <sup>-4</sup>    |
| H(n=6→n'=2)        | 0                                     | 0.4×10 <sup>-4</sup>                                 | ≪10 <sup>-5</sup>    | 0.8×10 <sup>-4</sup> | ≪10 <sup>-5</sup>    |
| H(n=7→n'=2)        | 0                                     | 0.2×10 <sup>-4</sup>                                 | ≪10 <sup>-5</sup>    | 0.4×10 <sup>-4</sup> | ≪10 <sup>-5</sup>    |
| 中性解離 <sup>a)</sup> | -                                     | 1.7×10 <sup>-2</sup>                                 | -                    | -                    | -                    |

<sup>a)</sup>(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(npt<sub>2</sub>) 状態由来の中性解離の振動子強度は図 3.12(a) の σ<sub>d</sub> 曲線から得た。

(注意) (2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(npt<sub>2</sub>) 状態由来の、H(n=3 → n'=2) けい光放出の振動子強度と 2 電子励起 D2 状態由来の振動子強度の比は 1 : 2.3 である。

状態と 2 電子励起状態 D2 に由来する H(n=4-7 → n'=2) けい光放出の振動子強度を、水素原子の上準位の主量子数  $n$  に対して両対数プロットしたものを示す。すべてのデータ点は、2本の直線によく乗っており、かつそれら2本の直線はほぼ平行である。フィッティングの結果、以下のことが明らかになった(図 3.14 の直線)：

$$f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(npt_2)) \propto n^{-3.8} \quad (3.23)$$

および

$$f_{\text{Bal}}(D2) \propto n^{-3.9}, \quad (3.24)$$

ここで  $f_{\text{Bal}}$  は、Balmer けい光放出の振動子強度を示す。 $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(npt_2))$  と  $f_{\text{Bal}}(D2)$  が同じ  $n$  依存性を示すことは、1 電子励起 (2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(npt<sub>2</sub>) 状態と、2 電子励起 D2 状態の間の、強いミキシングを示しているのであろう。また図 3.14 は、次の関係を視覚的によく表現している。

$$f_{\text{Bal}}(D2) = 2f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(npt_2)) \quad (n = 4 - 7) \quad (3.25)$$

Balmer-α けい光放出断面積の絶対値は得られていないが、(図 3.8 参照)、 $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(npt_2))$  と  $f_{\text{Bal}}(D2)$  の比を得ることは出来る。そこで、図 3.14 では、Balmer-α に関するデータ点を、 $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(npt_2))$  が式 (3.23) に従う直線に乗るとしてプロットした(細いシンボル)。この図の Balmer-α のデータ点から、 $n = 3$  においても式 (3.25) が正しいことがわかる。

## 2 電子励起 D2 状態のイオンコア

さて次に H(n=3-7 → n'=2) けい光放出断面積曲線に現れる D2 状態のピークエネルギーを水素原子の上準位の主量子数  $n$  に対してプロットした。その結果が図 3.15 である。ピークエネルギーは、本節冒頭で述べた Gauss 関数フィットにより得られる。データ点に対し

て、以下の式をフィットしてみた。

$$E_p = I - R_y / (n - d)^2, \quad (3.26)$$

ここで  $E_p$  はピークエネルギー。  $R_y$  は Rydberg エネルギー、  $I$  と  $d$  はフィッティングパラメータである。式 (3.26) は、Rydberg 状態のエネルギーを、その主量子数およびイオンコアのエネルギーと関係付ける Rydberg の式 [73] に類似しており、Rydberg 類似式と名づけよう。式 (3.26) におけるフィッティングパラメータである  $I$  および  $d$  が、Rydberg 式におけるイオンコアのエネルギーおよび量子欠損に該当する。図 3.15 に示すように  $I=30.4$  eV と  $d=0.30$  で、Rydberg 類似式は、データ点によくフィットする。この興味深い結果は、2 電子励起 D2 状態が、Rydberg 系列を構成し、そのイオンコアのエネルギーが 30.4eV であることを示している。そのエネルギーを図 3.16(c) の  $\text{CH}_4$  の光電子スペクトル上に示してみよう (図の下向き矢印)。その付近には  $\text{CH}_4^+$  の double-hole one-electron 状態が、3 つ存在していることがわかる。矢印の一致とちょうど一致するピークがあるわけではないが、図 3.16(a)、(b) に示したけい光放出断面積曲線の形との類似性も考慮すれば、2 電子励起 D2 状態のイオンコアは、 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$  状態であろう。また 2 電子励起 D1 状態のイオンコアが、 $(1t_2)^{-2}(2t_2)$  状態であり、2 電子励起 D3 状態のイオンコアが、 $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}(2t_1)$  であることは容易に想像できる。また、図 3.16(c) の光電子スペクトル上では、 $(2a_1)^{-1}$  single-hole state に対して double-hole one-electron 状態が、無視しうるほどの寄与しか持たない。それに対し、すでに述べたように、けい光放出断面積曲線 (例えば図 3.16(a)、(b)) においては、1 電子励起  $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  状態に対し、2 電子励起 D1, D2, D3 状態の寄与は同程度、あるいはそれを超えることもある (表 3.8 も参照)。イオン化における一電子平均場近似の破れは小さいのに、励起における一電子平均場近似の破れは大きいのかもしれない。

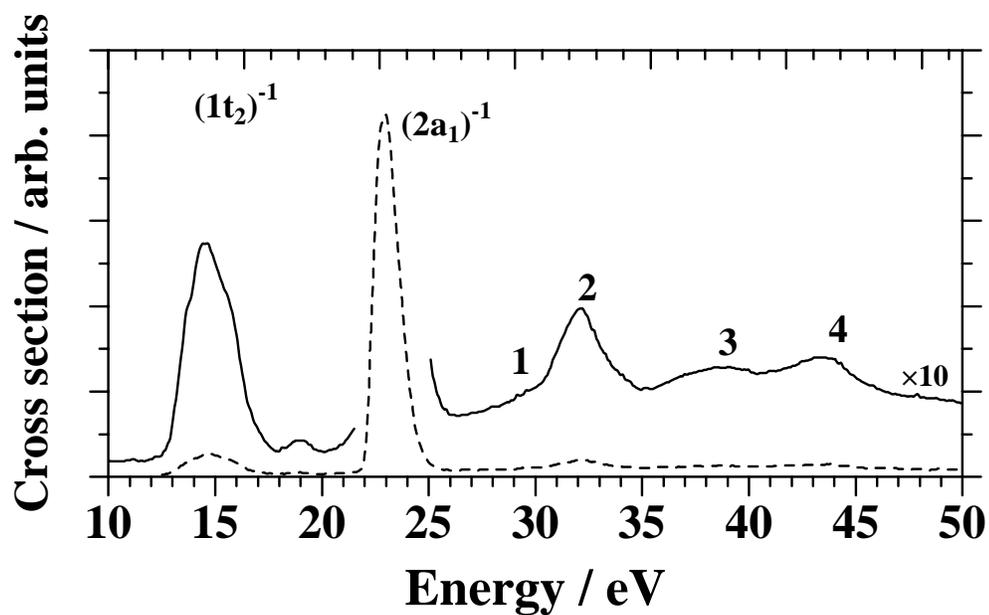


図 3.1: Carlsson-Göthe らが測定した  $\text{CH}_4$  の光電子スペクトル [59]。入射光子エネルギー 1487eV。1, 2, 3, 4 は Carlsson-Göthe らが見出した  $\text{CH}_4^+$  の double-hole one-electron states であり、1:  $(1t_2)^{-2}(2t_2)$ 、2:  $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 、3:  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}(2t_2)$ 、4:  $(2a_1)^{-2}(3a_2)$  のように同定されている。

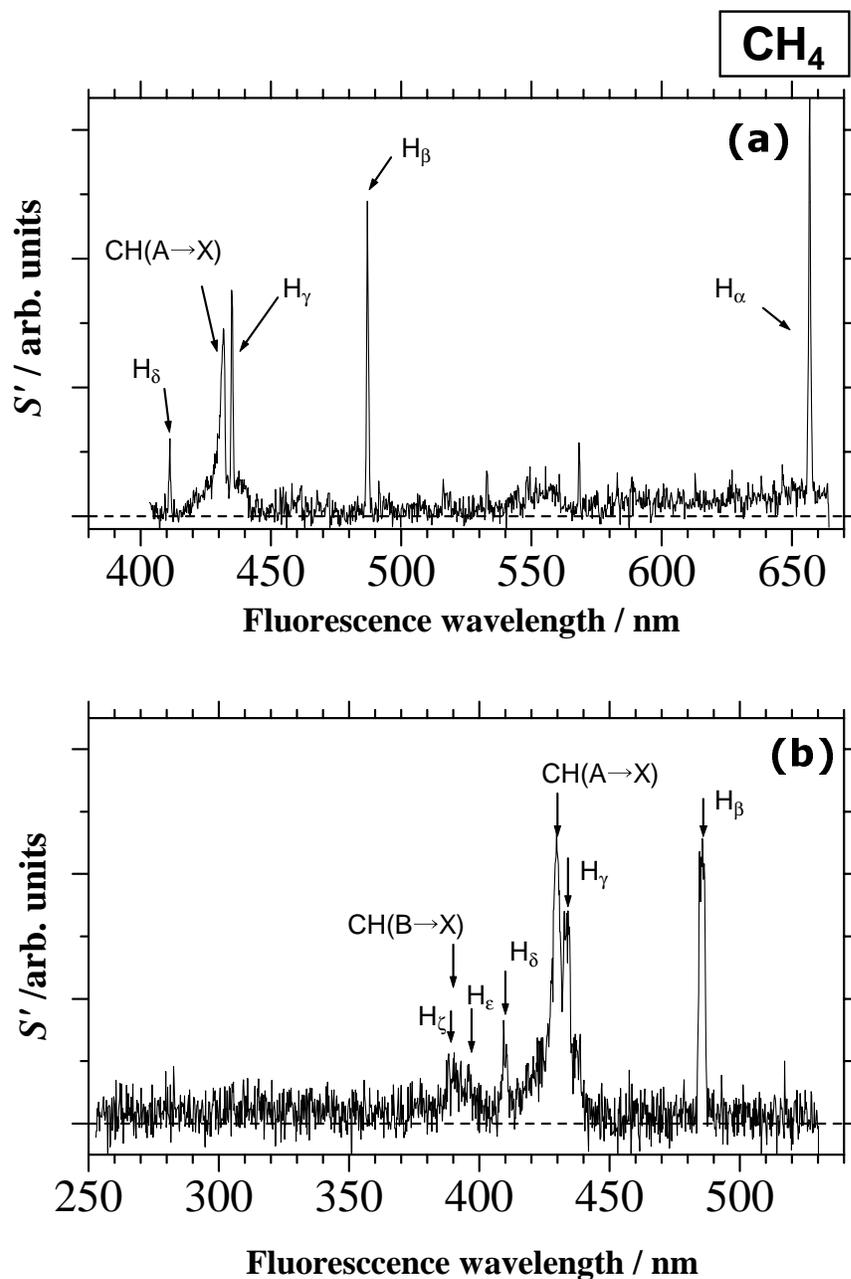


図 3.2: CH<sub>4</sub> の光励起に起因するけい光スペクトル。(a) 入射光子エネルギーは 22.5 eV、観測中心波長は 525 nm、けい光波長分解能は 1.2 nm である。(b) 入射光子エネルギーは 22.3 eV、観測中心波長は 390 nm、けい光波長分解能は 2.8 nm である。入射光子のバンドパスは (a)、(b) とともに 0.16nm(65meV のエネルギー幅に対応) である。縦軸は 2.2.2 節における  $S'(\lambda_f, E; \lambda_c)$  であり、断面積測定装置全体の感度  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  による補正はしていない。標的ガス圧は (a)、(b) とともに約 13.0mTorr。

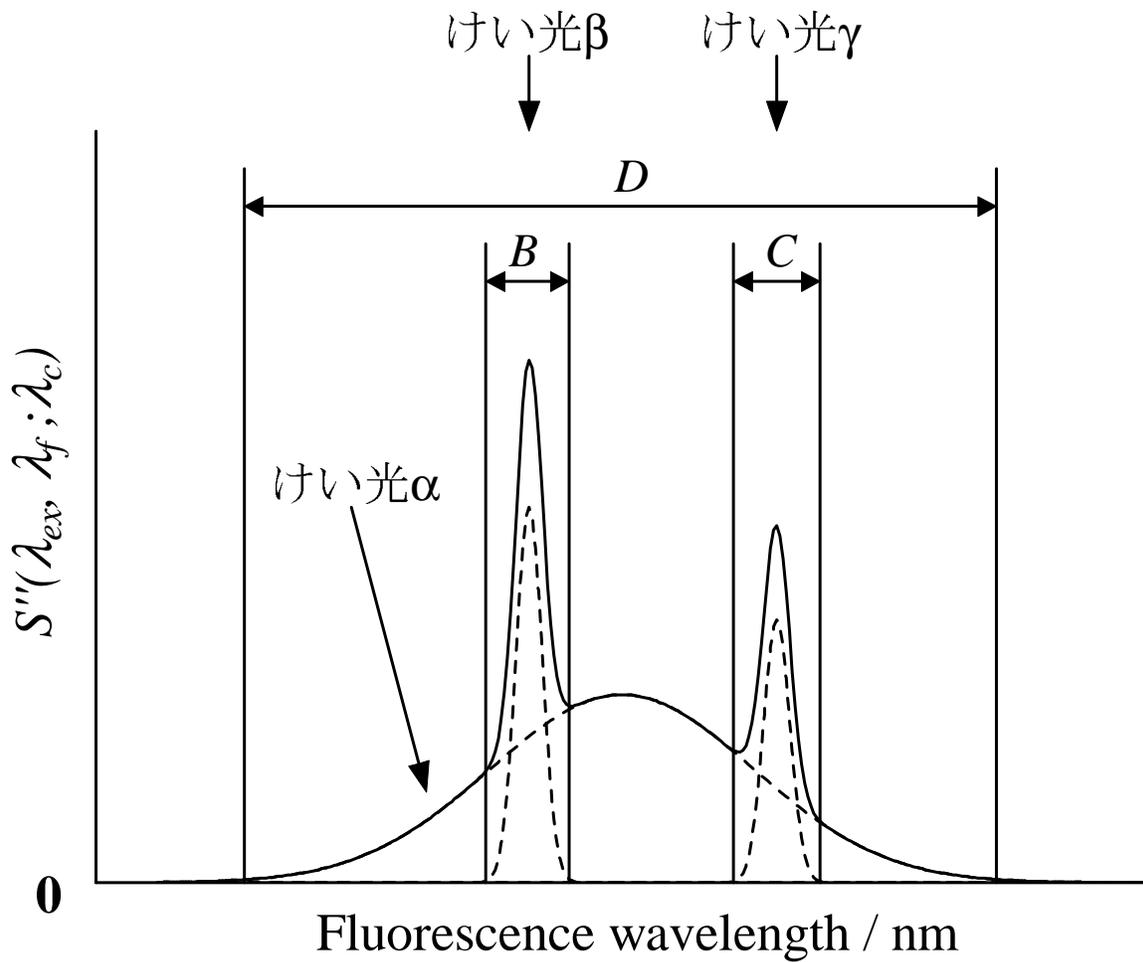


図 3.3: 重なっているけい光スペクトルの分離。

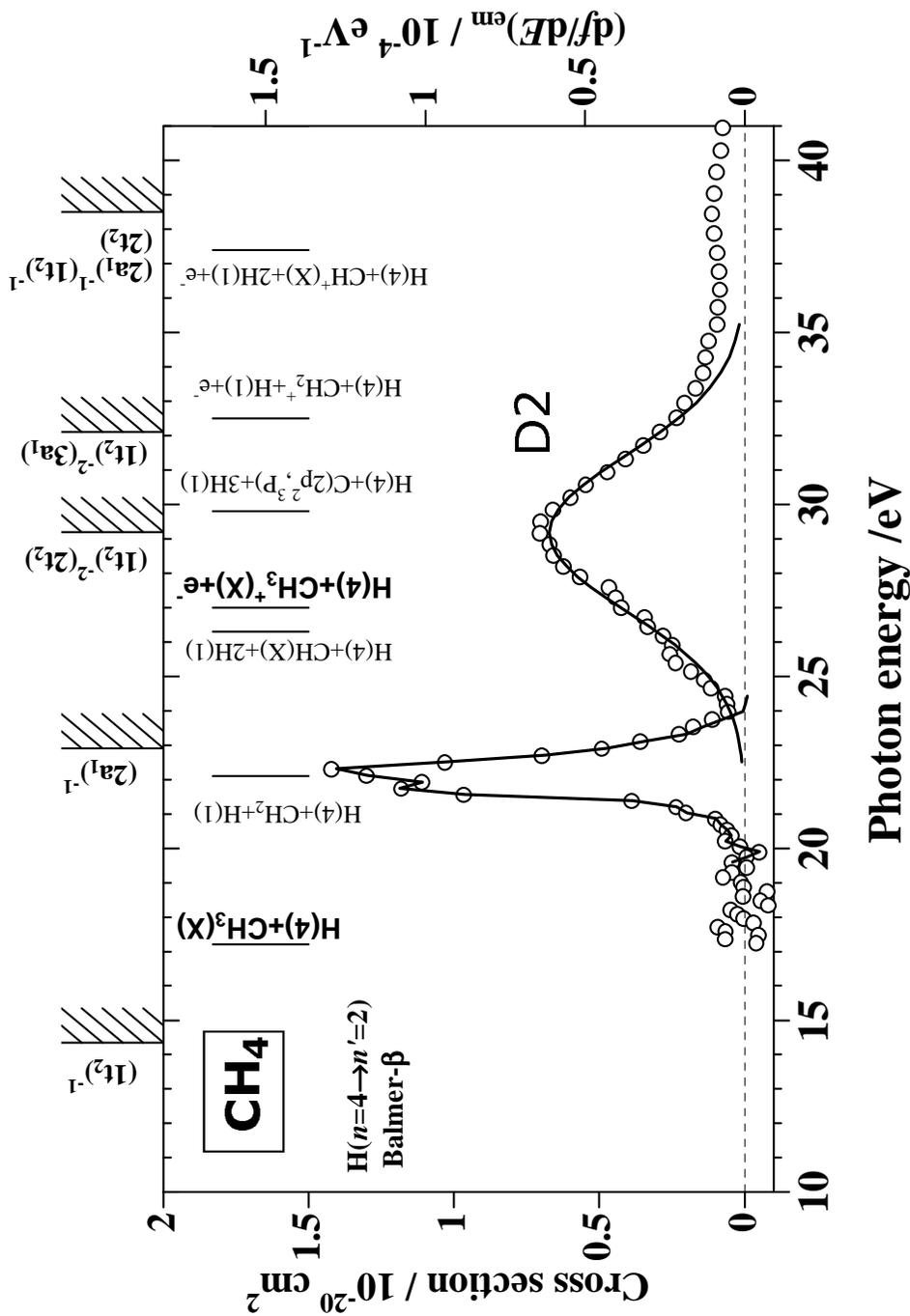


図 3.4:  $\text{CH}_4$  の光励起による Balmer- $\beta$ ( $\text{H}(n = 4 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは 0.16 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 81 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.5 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 252 meV のエネルギーステップ) である。実線はフィッティングの結果を表す (3.5 節参照)。また  $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  に対して、2 電子励起状態ピークへのフィッティングの結果を差し引いた残りを、やはり実線で表す。図上部に各  $\text{CH}_4^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 3.1, 3.2 参照)。また  $\text{H}(n = 4)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 3.5 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。D2 は  $\text{CH}_4$  の 2 電子励起状態を示す (3.2 節参照)。





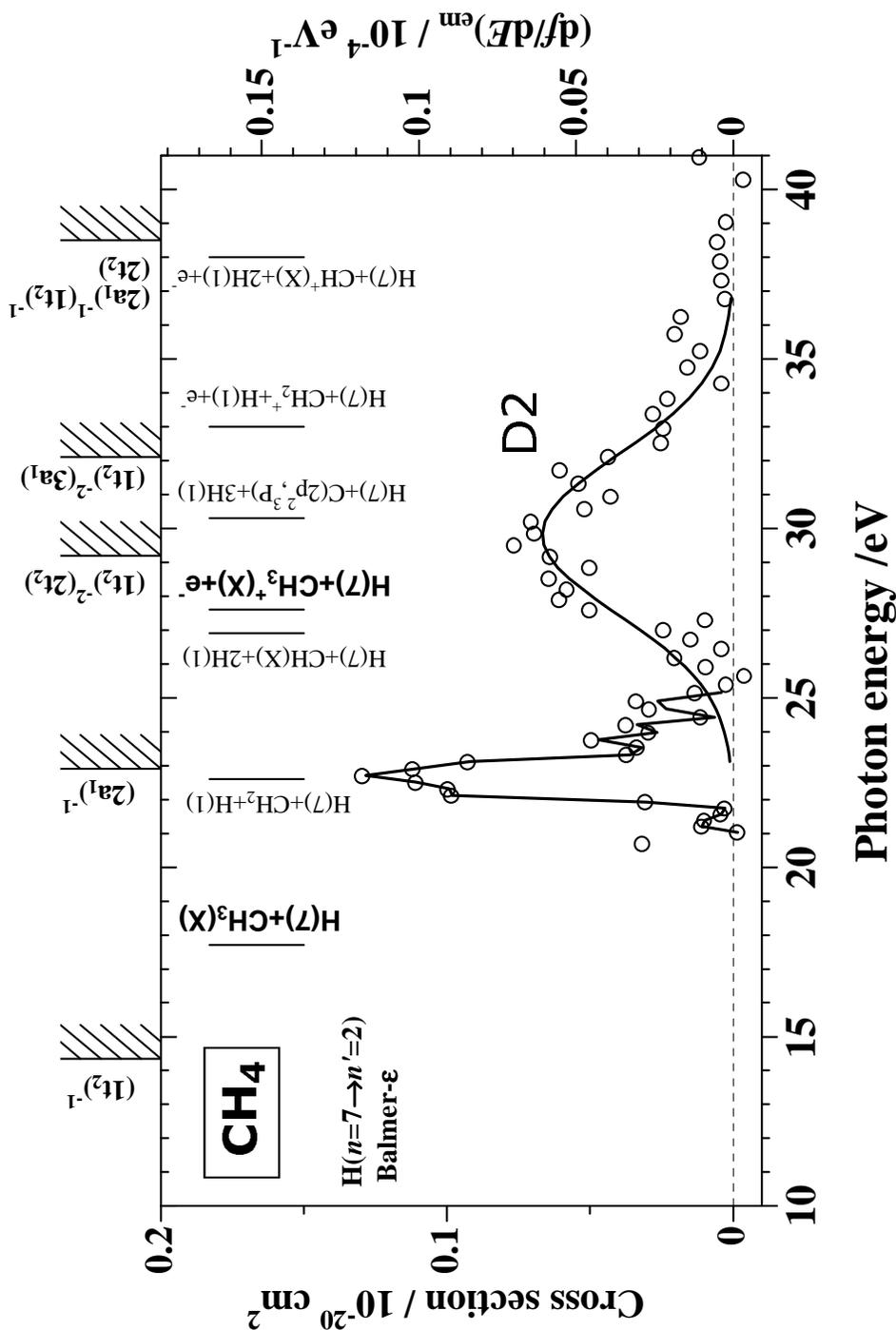


図 3.7:  $\text{CH}_4$  の光励起による Balmer- $\epsilon$ ( $\text{H}(n = 7 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは 0.16 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 81 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.5 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 252 meV のエネルギー幅) である。実線はフィッティングの結果を表す (3.5 節参照)。また  $(2a_1)^{-1}(n_{pt_2})$  に対して、2 電子励起状態ピークへのフィッティングの結果を差し引いた残りを、やはり実線で表す。図上部に各  $\text{CH}_4^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 3.1, 3.2 参照)。また  $\text{H}(n = 7)$  を生成する過程の解離極限を图中的縦棒で示した (表 3.5 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。D2 は  $\text{CH}_4$  の 2 電子励起状態を示す (3.2 節参照)。

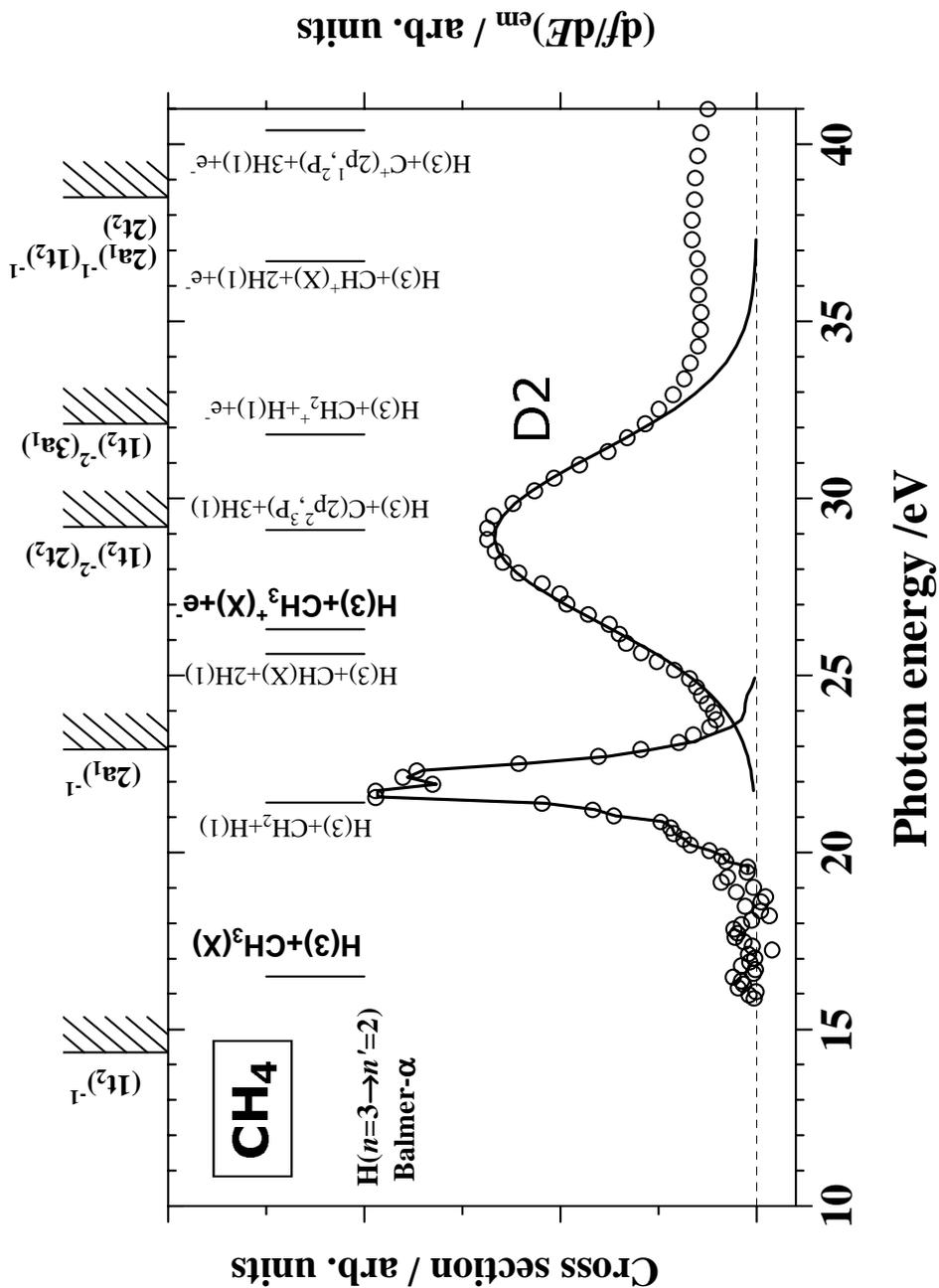


図 3.8: CH<sub>4</sub> の光励起による Balmer- $\alpha$ ( $H(n = 3 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは 0.16 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 81 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.5 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 252 meV のエネルギーステップ) である。実線はフィッティングの結果を表す (3.5 節参照)。また  $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  に対して、2 電子励起状態ピークへのフィッティングの結果を差し引いた残りを、やはり実線で表す。図上部に各 CH<sub>4</sub><sup>+</sup> 状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 3.1, 3.2 参照)。また H( $n = 3$ ) を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 3.5 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。D2 は CH<sub>4</sub> の 2 電子励起状態を示す (3.2 節参照)。

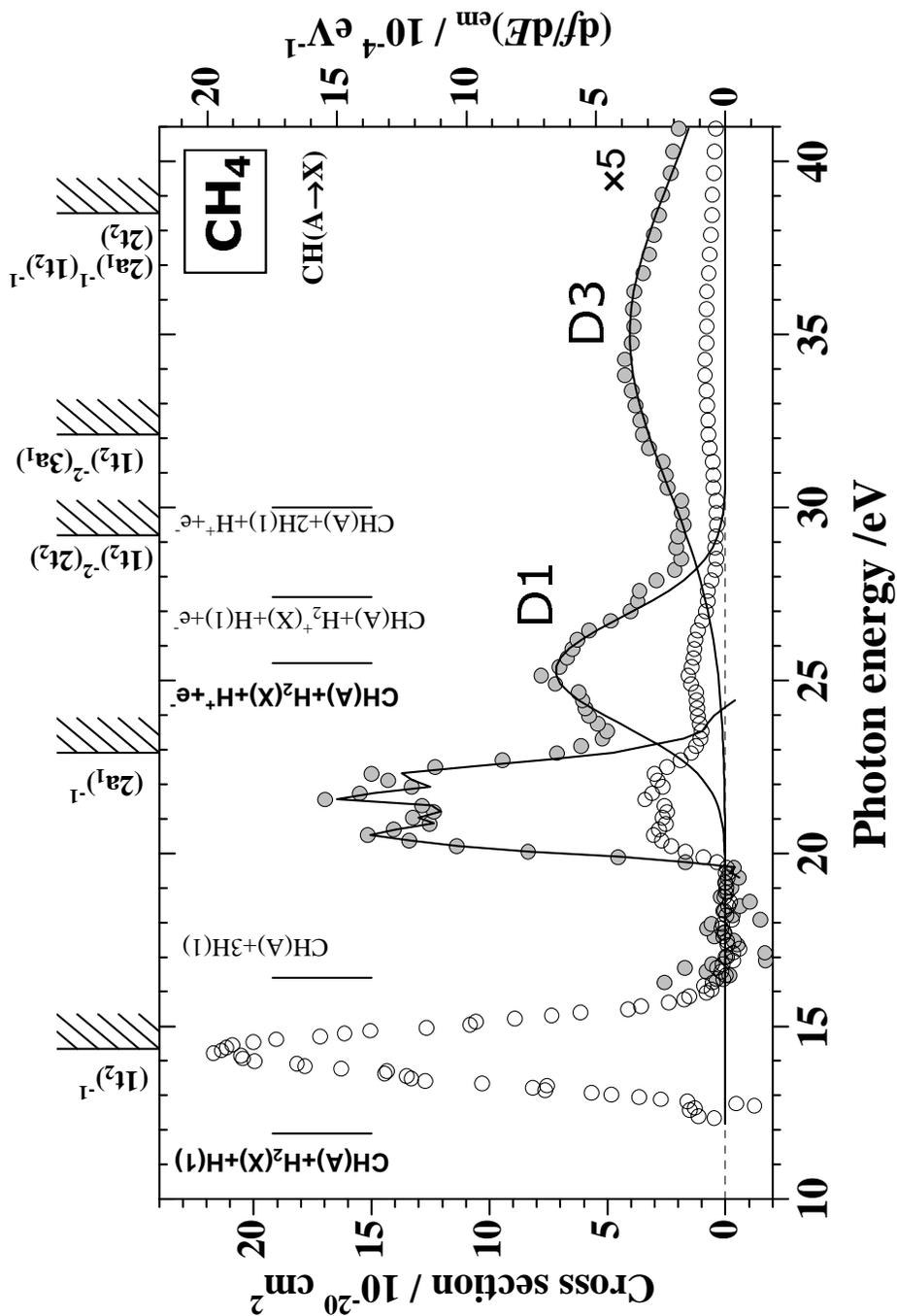


図 3.9:  $\text{CH}_4$  の光励起による  $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r, \Delta v = 0)$  のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.16 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $81 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは  $0.5 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  においてエネルギーステップ  $252 \text{ meV}$  に対応) である。実線はフィッティングの結果を表す (3.5 節参照)。また  $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  に対して、2 電子励起状態ピークへのフィッティングの結果を差し引いた残りを、やはり実線で表す。図上部に各  $\text{CH}_4^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 3.1, 3.2 参照)。また  $\text{CH}(A^2\Delta)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 3.5 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布も右軸に示した。D1 と D3 は、 $\text{CH}_4$  の 2 電子励起状態を示す (3.2 節参照)。

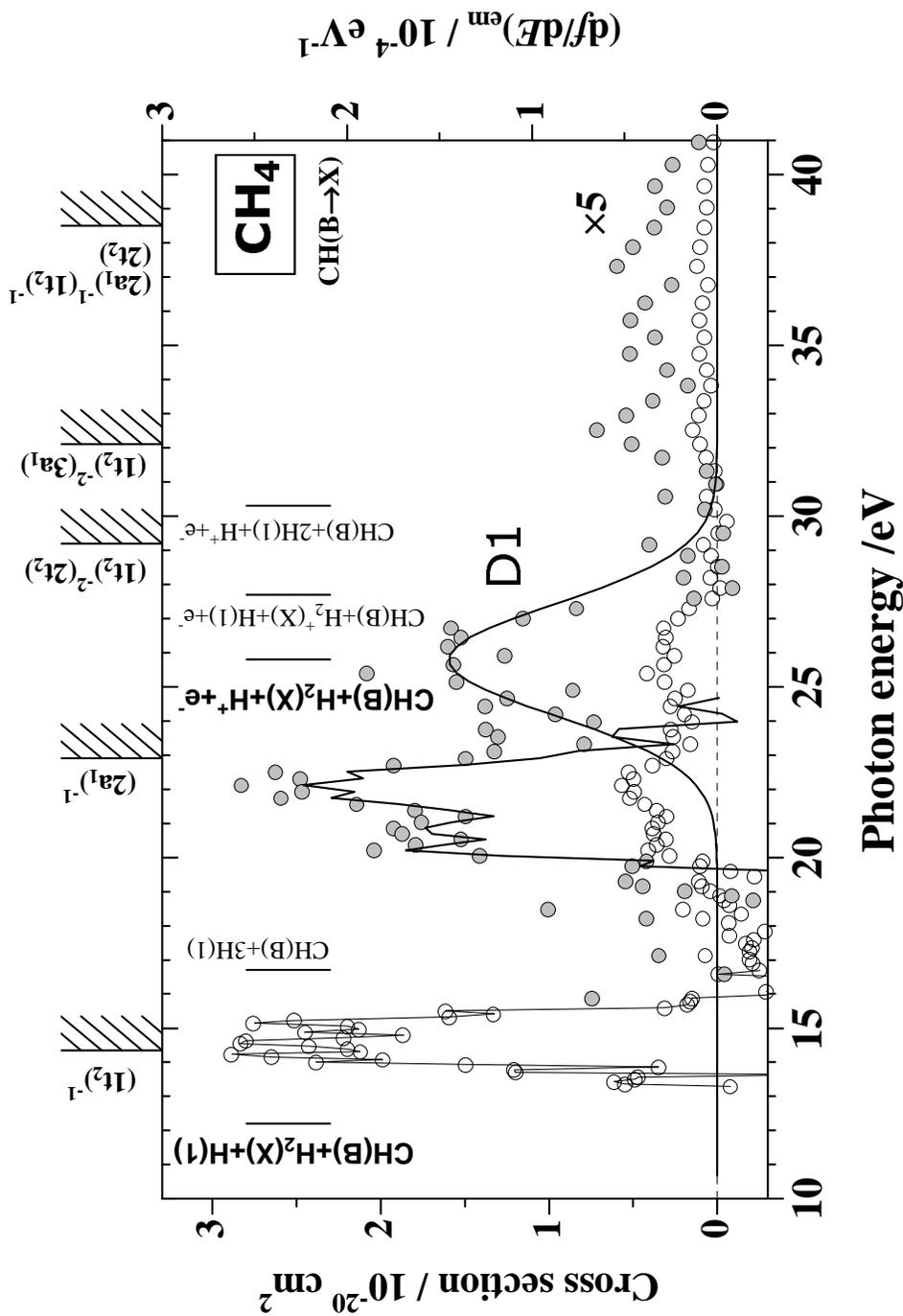


図 3.10:  $\text{CH}_4$  の光励起による  $\text{CH}(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi_r, \Delta v = 0)$  のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.16 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $81 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは  $0.5 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  においてエネルギーステップ  $252 \text{ meV}$  に対応) である。実線はフィッティングの結果を表す (3.5 節参照)。また  $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  に対して、2 電子励起状態ピークへのフィッティングの結果を差し引いた残りを、やはり実線で表す。図上部に各  $\text{CH}_4^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 3.1, 3.2 参照)。また  $\text{CH}(\text{B}^2\Sigma^-)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 3.5 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布も右軸に示した。D1 は、 $\text{CH}_4$  の 2 電子励起状態を示す (3.2 節参照)。

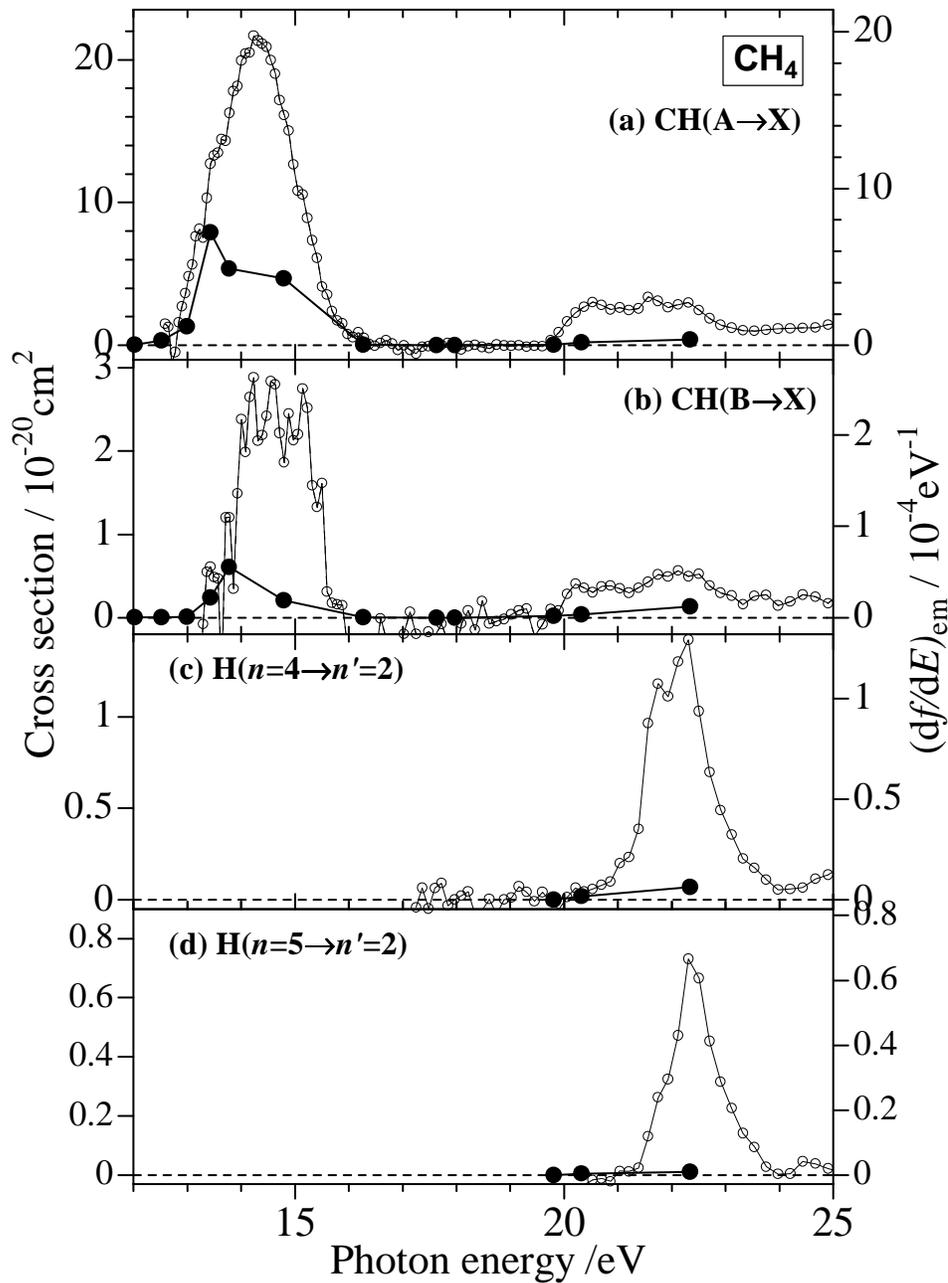


図 3.11: Welch and Judge による  $\text{CH}_4$  の光励起に起因する  $\text{CH}(A \rightarrow X)$ 、 $\text{CH}(B \rightarrow X)$ 、Balmer- $\beta, \gamma$  のけい光放出断面積との比較。●：本研究。○：Welch and Judge [51]。なお、断面積とともに対応する振動子強度分布も右軸に示した。

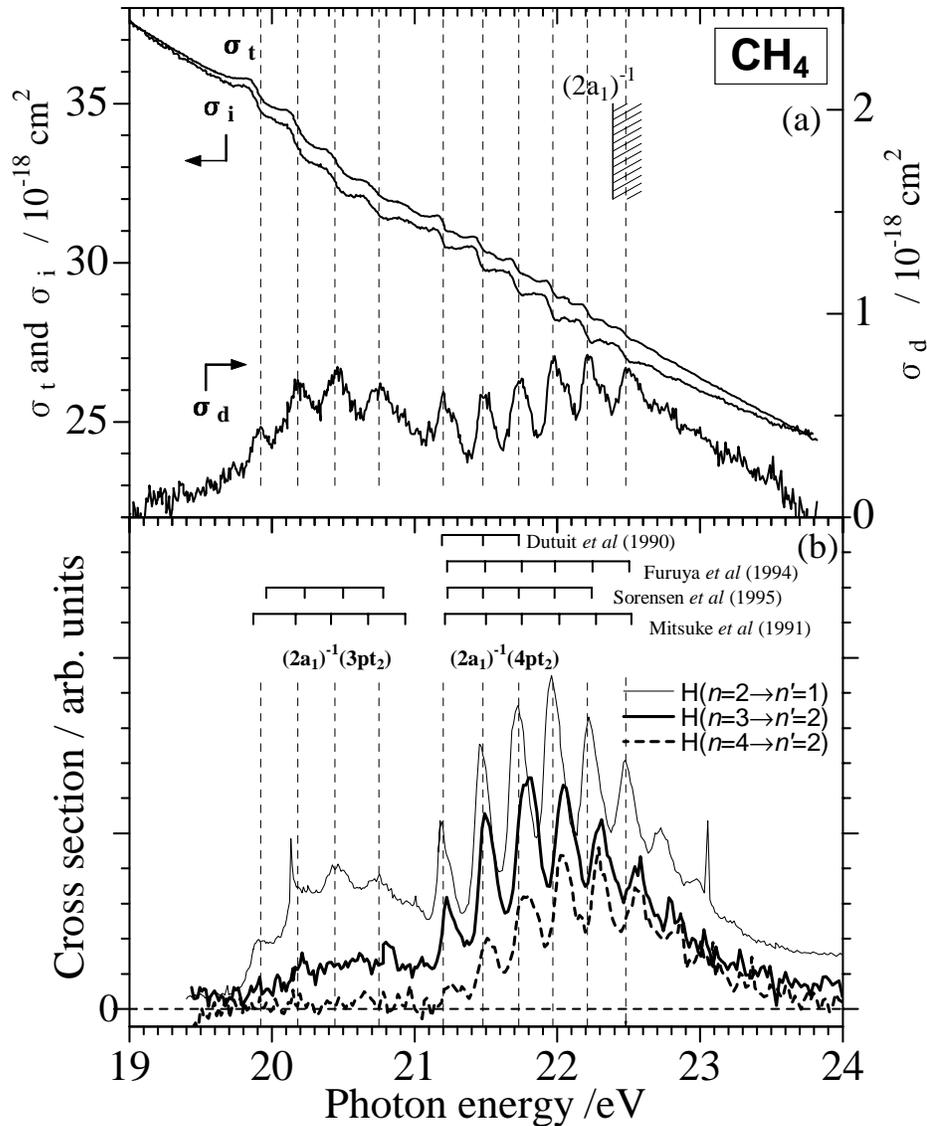


図 3.12: (b)CH<sub>4</sub> の光励起による Balmer- $\alpha$ ,  $\beta$ (H( $n = 3, 4 \rightarrow n' = 2$ )) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは 0.08 nm(入射光子エネルギー 22 eV において 31 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.05 nm(入射光子エネルギー 22 eV において 20 meV のエネルギー幅に対応) である。CH<sub>4</sub> の光励起による Lyman- $\alpha$ (H( $n = 2 \rightarrow n' = 1$ )) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロットも同時に示す。入射光子のバンドパスは 0.08 nm(入射光子エネルギー 22 eV において 31 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.03 nm(入射光子エネルギー 22 eV において 12 meV のエネルギー幅に対応) である。(a)CH<sub>4</sub> の光吸収断面積 ( $\sigma_t$ )、光イオン化断面積 ( $\sigma_i$ ) および中性解離断面積 ( $\sigma_d$ ) 対 入射光子エネルギーのプロット [69]。入射光子のバンドパスは 0.1 nm(入射光子エネルギー 22 eV において 39 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.02 nm(入射光子エネルギー 22 eV において 8 meV のエネルギー幅に対応) である。CH<sub>4</sub><sup>+</sup> の ( $2a_1$ )<sup>-1</sup> 状態の断熱イオン化ポテンシャルも示す。縦の破線は中性解離断面積曲線 ( $\sigma_d$ ) におけるピークエネルギーを示す。他の励起スペクトルに出現するピークエネルギーを短い縦棒で、その文献とともに示す。

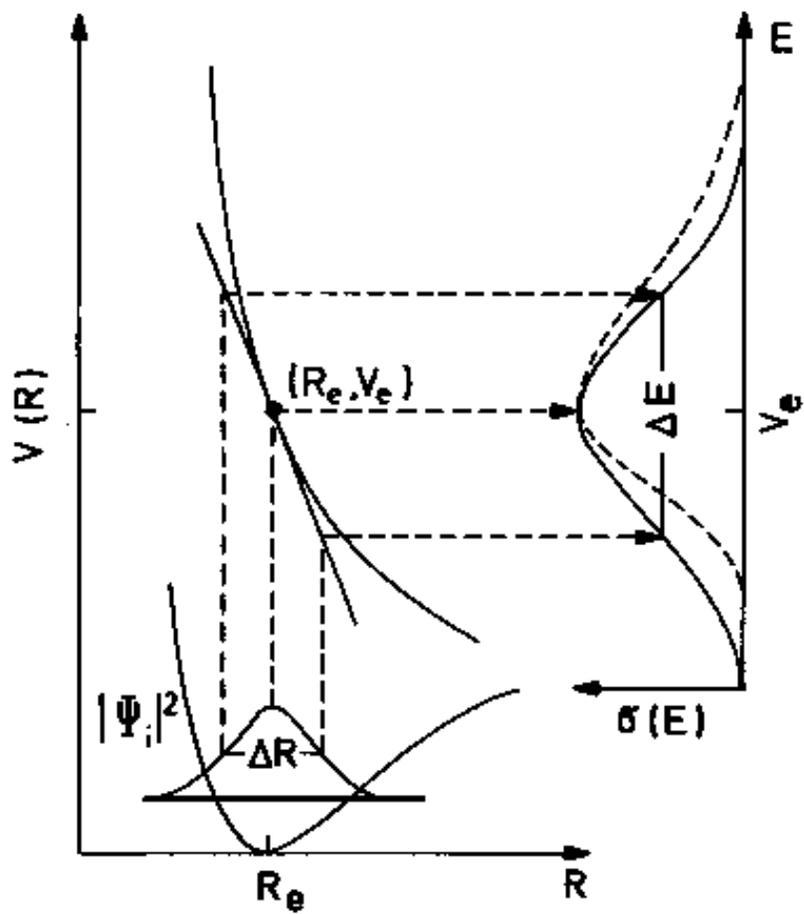


図 3.13: 鏡映近似の概要。  $V_e = V(R_e)$  である。

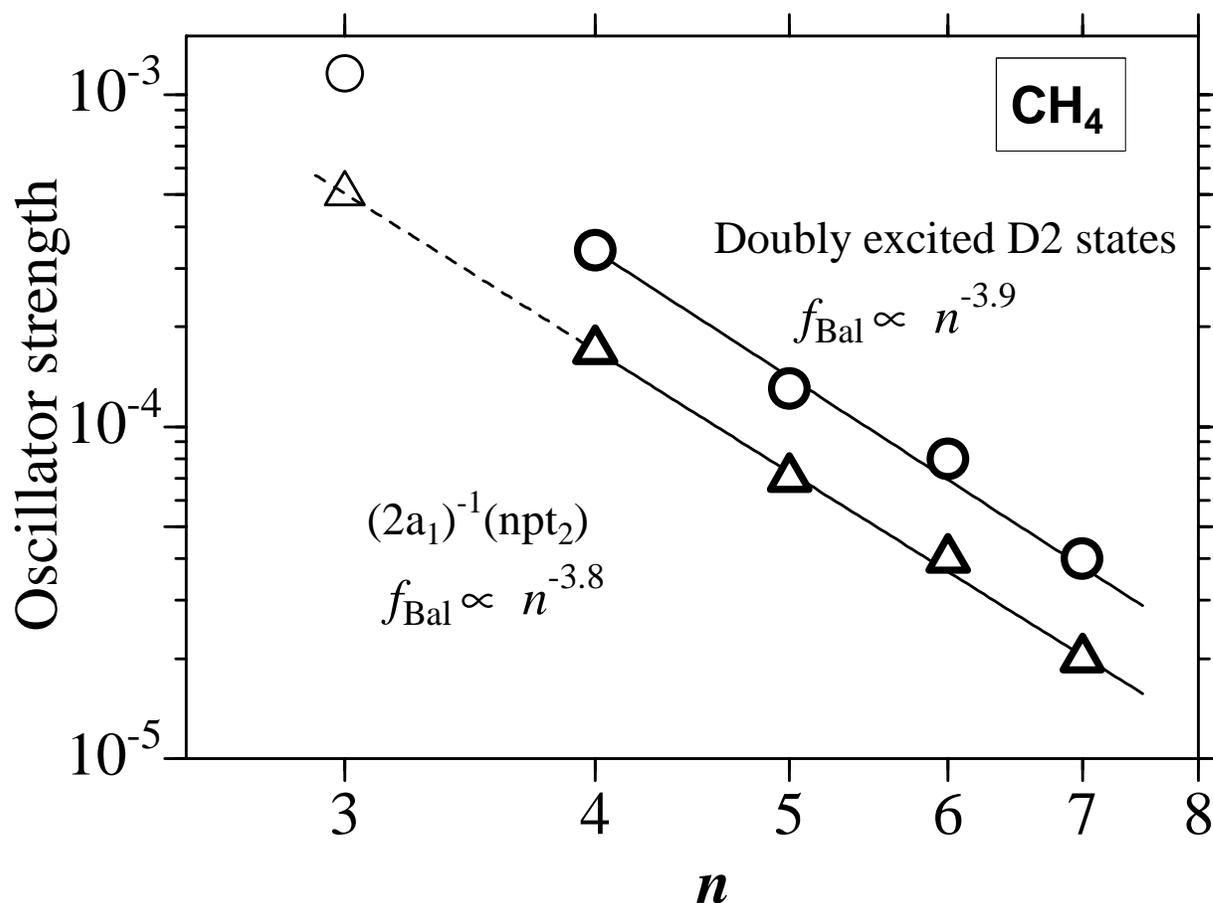


図 3.14: CH<sub>4</sub> の 1 電子励起  $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  状態と、2 電子励起 D2 状態に由来する Balmer けい光 ( $H(n = 4-7 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度 対 水素原子の上準位の主量子数  $n$  のプロット。縦軸も横軸も対数スケールである。直線はフィッティング結果を示す (式 (3.23)、(3.24) 参照)。Balmer- $\alpha$  けい光 ( $H(n = 3 \rightarrow n' = 2)$ ) に対しては、2 つの状態由来の振動子強度の比が求まる (図 3.8 参照)。そこでそれらを、細いシンボルで示す。その際、 $(2a_1)^{-1}(npt_2)$  のデータ点が、 $n^{-3.8}$ (式 (3.23)) に従う直線上に乗るとしている (3.5 節参照)。

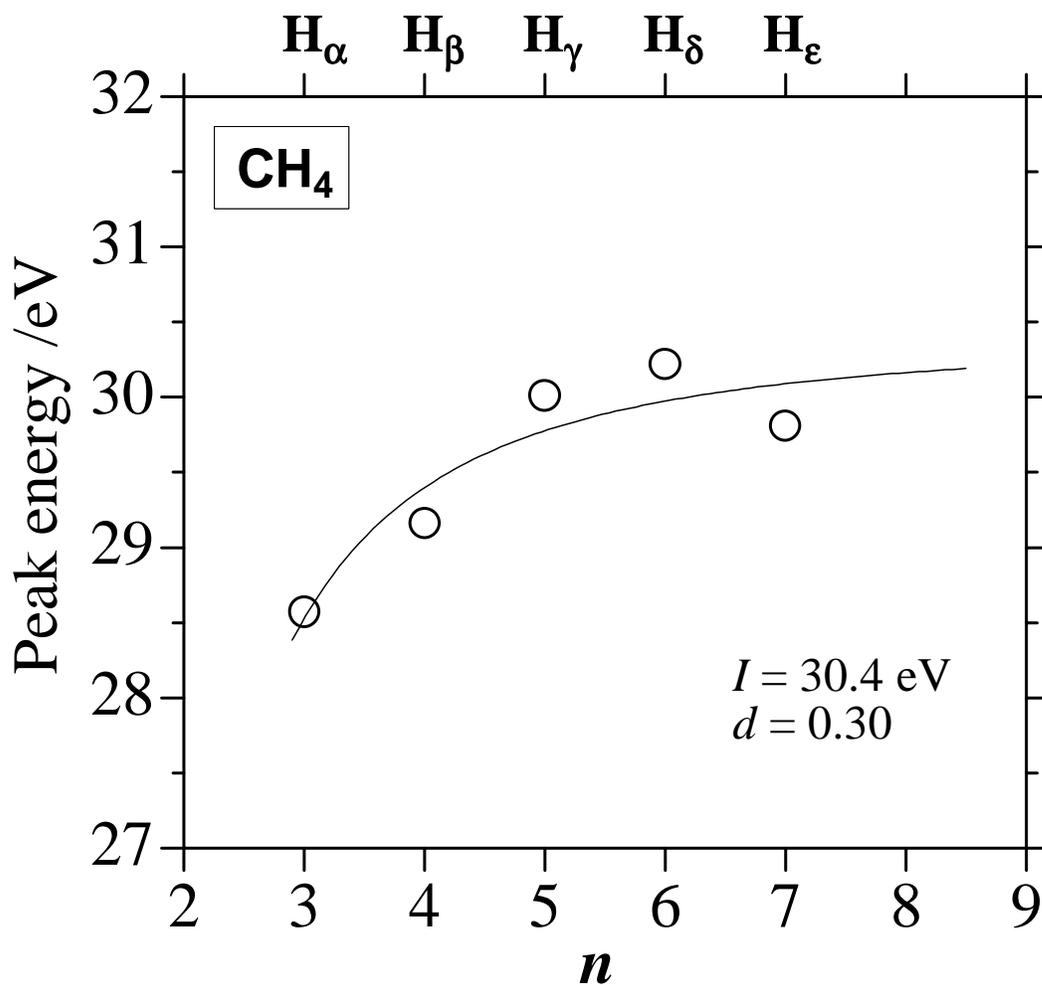


図 3.15:  $\text{CH}_4$  の光励起に起因する Balmer けい光 ( $\text{H}(n = 3 - 7 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出断面積曲線に現れる 2 電子励起  $\text{D}_2$  状態のピークエネルギー 対 水素原子の上準位の主量子数  $n$  のプロット。曲線は Rydberg 類似式をフィットさせた結果であり、 $I = 30.4\text{eV}$ 、 $d = 0.30$  が得られた (3.5 節参照)。

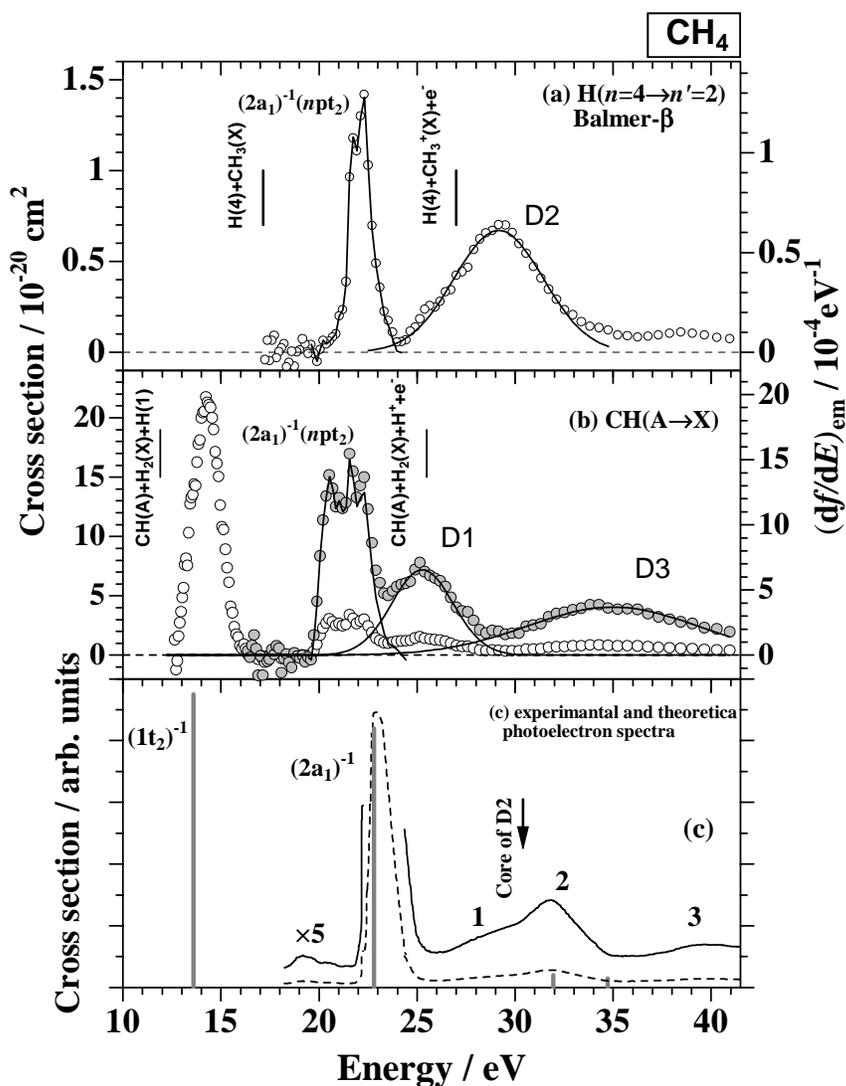


図 3.16: (a)  $CH_4$  の光励起による  $H(n=4 \rightarrow n'=2)$  けい光 (Balmer- $\beta$  けい光) 放出断面積 対入射光子エネルギーのプロット (図 3.4 と同じ)。 (b)  $CH_4$  の光励起による  $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi_r, \Delta v=0)$  けい光放出断面積 対入射光子エネルギーのプロット (図 3.9 と同じ)。 (c) 曲線: 光子エネルギー 65 eV において測定された  $CH_4$  の光電子スペクトル [59]。縦棒: 2ph-TDA 法により計算された対応するスペクトル [62]。D1, D2, D3 は本研究で発見した 2 電子励起状態である。1, 2, 3 は Carlsson-Göthe ら [59] が見出した  $CH_4^+$  の double-hole one-electron states であり、1:  $(1t_2)^{-2}(2t_2)$ 、2:  $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 、3:  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}(2t_2)$  のように同定されている (表 3.2 参照)。下向きの矢印は本研究より得た 2 電子励起 D2 状態のイオンコアのエネルギーを示す (3.5 節参照)。

## 第4章 NH<sub>3</sub>分子2電子励起状態

NH<sub>3</sub>分子はC<sub>3v</sub>群に属し、その基底電子配置は $\tilde{X}^1A_1 (1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$  [48] である。これらの分子軌道は、(1a<sub>1</sub>)軌道が内殻軌道に、(2a<sub>1</sub>)軌道がinner valence軌道に、(1e)軌道と(3a<sub>1</sub>)軌道がouter valence軌道に分類される。この章ではまず、NH<sub>3</sub>分子超励起状態およびNH<sub>3</sub><sup>+</sup>の電子状態が、どの程度まで解明されているかを述べておこう。

### 4.1 NH<sub>3</sub>分子超励起状態およびイオン状態に関するこれまでの研究

NH<sub>3</sub>分子超励起状態に関するこれまでの研究

まず電子衝撃実験による超励起状態の研究について述べる。いくつかの研究グループにより電子衝撃により生じた励起解離フラグメントからの発光断面積の測定が行われている [74, 75]。しかしながら超励起状態の存在を指摘している報告はない。

Kouchiらは、電子衝撃により生じるH(*n*=3)の放出するBalmer- $\alpha$ 発光のドップラープロファイル測定を行ない、H(*n*=3)の運動エネルギーを求めた [18]。それに基づき解離前駆体である超励起状態を研究し、27eV および40eV 付近に2電子励起状態が存在する可能性を指摘した。

光励起による実験では、中性解離フラグメントからのLyman- $\alpha$  けい光 [53] を検出する実験によって研究が行われているが、励起エネルギーの範囲は15eV 以下に限られており、outer valence 電子のイオン化ポテンシャル領域の研究に限られている。またBrionら [76] とPiancastelliら [28] はNH<sub>3</sub><sup>+</sup>部分光イオン化断面積測定において(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>に収束するRydberg状態の存在を指摘している。以上のように光励起による実験では1電子励起の(single-hole one-electron)超励起状態に注目したものばかりである。

このようにアンモニア分子の超励起状態、特にinner valence領域における超励起状態や2電子励起状態に関する情報は非常に限られている。

NH<sub>3</sub><sup>+</sup>に関するこれまでの研究

超励起CH<sub>4</sub>分子とCH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンコアの関係と同様に(3.1節参照)、超励起NH<sub>3</sub>分子は、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンコアに電子がひとつ束縛されたものである。よってこの観点で、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>の電子状態を知ることはきわめて有益である。

Piancastelli らは、放射光を励起源として用いて、 $\text{NH}_3$  の光電子スペクトルを測定した [28]。その結果を図 4.1 に示す。図 4.1 に現れる 10.85、16.4、27.3eV のピークは、それぞれ  $\text{NH}_3^+$  の single-hole 状態  $(3a_1)^{-1}$ 、 $(1e)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$  状態に起因している。これらの single-hole 状態は、他の光電子スペクトル実験や、いわゆる  $(e,2e)$  実験による研究でも報告されている [77, 27, 30, 78, 76, 79, 28, 80, 81]。また、 $\text{NH}_3^+$  の single-hole 状態  $(1a_1)^{-1}$  のイオン化ポテンシャルは、405.6eV である [30]。文献 [28] と [30] で報告された  $\text{NH}_3^+$  の single-hole 状態のイオン化ポテンシャルを、表 4.1 にまとめておこう。

さて、27.3eV のピークは、低エネルギー側 (25eV 以下) と高エネルギー側 (31eV 以上) にテールを引いている [28]。つまりサテライト構造が見い出された。このうち、27.3eV のピークの高エネルギー側のサテライト構造については Hood ら [78]、Banna ら [79]、Bawagan ら [80] も観測している。このサテライト構造は、近年の SAC-CI general- $R$  法による理論研究によって、double-hole one-electron 状態に起因していることが明らかになっている [82]。このような double-hole one-electron 状態の存在は、それをイオンコアとする 2 電子励起状態の存在を示唆していると考えられる。

| Ionic state   | vertical i.p. / eV |
|---------------|--------------------|
| $(3a_1)^{-1}$ | 10.85 [28]         |
| $(1e)^{-1}$   | 16.4 [28]          |
| $(2a_1)^{-1}$ | 27.3 [28]          |
| $(1a_1)^{-1}$ | 405.6 [30]         |

表 4.1:  $\text{NH}_3$  のイオン化ポテンシャル (IP)

本研究では、NH ラジカルや励起水素原子が放出するけい光を波長分散して検出し、絶対値として、それらのけい光放出断面積を測定した。入射光子エネルギーの範囲は 13 ~ 40eV である。inner valence 軌道、すなわち  $(2a_1)$  軌道のイオン化ポテンシャル付近に、3 つの 2 電子励起状態を初めて発見することができた。

## 4.2 けい光スペクトル

生成する解離フラグメントおよび放出されるけい光

$\text{NH}_3$  実験において、観測中心波長  $\lambda_c$  は 390, 525, 550nm であるので、けい光の測定波長範囲は 250 ~ 690 nm である。そこで、 $\text{NH}_3$  の光励起によって、250 ~ 690 nm の波長範囲にどのようなけい光が観測され得るかを調べた。表 4.2 にその結果を示す [48, 63, 64]。ただし、イオン対生成は考慮に入れていないため、負イオンからのけい光は除いている。また本研究の入射光子エネルギーを考えて、多価イオンからのけい光も考慮していない。

表 4.2: 測定波長範囲 (250 ~ 690 nm) にある、 $\text{NH}_3$  の光励起に起因する、考え得るけい光 (ただし多価イオンは除く)[48, 63, 64]。

| 中性            | けい光の有無  | イオン             | けい光の有無  |
|---------------|---|-----------------|---|
| $\text{NH}_3$ | 測定範囲外にけい光あり   | $\text{NH}_3^+$ | 上記文献に記載なし   |
| $\text{NH}_2$ | $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1)$  | $\text{NH}_2^+$ | 上記文献に記載なし   |
| $\text{NH}$   | $\text{NH}(c^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma^+)$<br>$\text{NH}(c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta)$<br>$\text{NH}(A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-)$<br>$\text{NH}(b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-)$ | $\text{NH}^+$   | $\text{NH}^+(C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r)$<br>$\text{NH}^+(B^2\Delta_i \rightarrow X^2\Pi_r)$<br>$\text{NH}^+(A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r)$ |
| $\text{N}$    | 350 ~ 690 nm に多数の<br>けい光あり  | $\text{N}^+$    | 350 ~ 690 nm に多数の<br>けい光あり  |
| $\text{H}_2$  | 350 ~ 690 nm に多数の<br>けい光あり  | $\text{H}_2^+$  | 測定範囲外にけい光あり   |
| $\text{H}$    | Balmer 系列<br>( $n \rightarrow n' = 2, n \geq 3$ )   |                 |   |

表 4.2 より、測定光波長範囲内 (250-690 nm) にあるけい光は以下の通りである。

1. H 原子からの Balmer けい光 ( $\text{H}(n \rightarrow n' = 2, n \geq 3)$ )
2.  $\text{H}_2$  分子からのけい光
3. N 原子および  $\text{N}^+$  イオンからのけい光
4.  $\text{NH}_2$  ラジカルからのけい光  
 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1)$
5.  $\text{NH}$  ラジカルからのけい光  
 $\text{NH}(c^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma^+)$ ,  $\text{NH}(c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta)$ ,  $\text{NH}(A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-)$ ,  $\text{NH}(b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-)$
6.  $\text{NH}^+$  イオンからのけい光  
 $\text{NH}^+(C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r)$ ,  $\text{NH}^+(B^2\Delta_i \rightarrow X^2\Pi_r)$ ,  $\text{NH}^+(A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r)$

図 4.2 は入射光子エネルギー 15.42 eV(a), 26.48 eV(b), 29.65 eV(c) における NH<sub>3</sub> の光励起に起因するけい光スペクトルである。けい光波長の分解能は 2.8 nm、観測中心波長  $\lambda_c$  は 390 nm である。図 4.2 においてははっきりと観測されたけい光は、以下の通りである。

1. NH( $A^3\Pi_i v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma^- v'' = 0$ ), NH( $A^3\Pi_i v' = 1 \rightarrow X^3\Sigma^- v'' = 1$ ) および NH( $c^1\Pi v' = 0 \rightarrow a^1\Delta v'' = 0$ ) (図 4.2(a), (c) 参照)
2. NH( $c^1\Pi v' = 0 \rightarrow a^1\Delta v'' = 1$ ) and NH( $c^1\Pi v' = 0 \rightarrow b^1\Sigma^+ v'' = 0$ ) (図 4.2(a) 参照)
3. Balmer- $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  (図 4.2(b), (c) 参照)

また観測中心波長 550 nm の測定では、Balmer- $\alpha$  けい光も観測された。

Balmer- $\zeta$ 、NH( $c^1\Pi v' = 1 \rightarrow a^1\Delta v'' = 0$ ) けい光は図 4.2 ではっきり観測された他のけい光に比べて強度が弱かったため、けい光放出断面積として信頼できる値を得ることは出来なかった。

図 4.2(a) において未同定のバンド”X”が観測されているが、このけい光バンドは、Wu によって測定された入射光子エネルギー 13.43 eV および 14.85 eV における NH<sub>3</sub> 分子の光励起によるけい光スペクトルにおいてもまた、観測された [83]。Wu のこれら 2 枚のスペクトルには、もう一つ未同定のバンド”Y”が、けい光波長領域 410-460 nm に観測されているが [83]、このバンドは本実験においては見出されなかった。

入射光子エネルギー 29.30 eV 以上のけい光スペクトルには、けい光波長 440 nm 付近に弱いバンドが観測されるが、これは NH<sup>+</sup>( $B^2\Delta_i \rightarrow X^2\Pi_r$ ) けい光と同定された [74, 75]。そのため Balmer- $\gamma$  けい光のけい光放出断面積を求めるときには、この NH<sup>+</sup>( $B^2\Delta_i \rightarrow X^2\Pi_r$ ) けい光の寄与を考慮している。同様に入射光子エネルギー 28.63 eV 以上では NH<sup>+</sup>( $A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r$ ) けい光 [75] が、Balmer- $\beta$  と重なって存在しているので、Balmer- $\beta$  のけい光放出断面積を求めるときも、やはり NH<sup>+</sup>( $A^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_r$ ) けい光を考慮した。

なお、表 4.2 に挙げた観測されうるけい光のうち、これまでの議論で触れていない N 原子および N<sup>+</sup> イオンからのけい光、H<sub>2</sub> 分子からのけい光、NH<sub>2</sub> ラジカルからのけい光は、本研究で測定したすべてのけい光スペクトルにおいて観測されていない。

以上を踏まえて NH<sub>3</sub> 実験で観測されたけい光を表 4.3 にまとめる。また表 4.3 に記載のけい光を放出する解離フラグメントにつき、それらを生成する過程、および解離極限を表 4.4 にまとめた。表 4.3 のけい光のうち、けい光放出断面積絶対値を入射光子エネルギーの関数として求めることができたのは、Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$  けい光、および NH( $c^1\Pi v' = 0 \rightarrow b^1\Sigma^+ v'' = 0$ ) けい光である。NH( $c^1\Pi v' = 0 \rightarrow a^1\Delta v'' = 1$ ) とバンド”X”については、本実験におけるけい光波長分解能では分離が困難であったため、合計としてそれらの断面積の絶対値を求めた。けい光放出断面積相対値を入射光子エネルギーの関数として求めることができたのは、Balmer- $\alpha$  けい光である。NH( $A^3\Pi_i v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma^- v'' = 0$ )、NH( $A^3\Pi_i v' = 1 \rightarrow X^3\Sigma v'' = 1$ )、および NH( $c^1\Pi v' = 0 \rightarrow a^1\Delta v'' = 0$ ) については、同様に分離が

困難であったため、合計としてそれらの断面積の相対値を求めた。

表 4.3: 本研究で観測された NH<sub>3</sub> 分子の光励起に起因するけい光。入射光子エネルギーの関数として、けい光放出断面積絶対値を求めることができたものには 印を、けい光放出断面積相対値を求めることができたものには 印を付けた (4.2 節を参照)。無印は、その存在は確かめられたものの、信頼するに足るけい光放出断面積の絶対値、相対値を求めることができなかったことを示す (4.2 節参照)。NH(A<sup>3</sup>Π<sub>i</sub> v' = 0 → X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> v'' = 0) と NH(A<sup>3</sup>Π<sub>i</sub> v' = 1 → X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> v'' = 1) と NH(c<sup>1</sup>Π v' = 0 → a<sup>1</sup>Δ v'' = 0) については、合計として断面積の相対値が求まった。NH(c<sup>1</sup>Π v' = 0 → a<sup>1</sup>Δ v'' = 1) とバンド”X”については、合計として断面積の絶対値が求まった (4.2 節を参照)。

| けい光帯   | けい光波長 (nm)[63, 64] |
|--|--------------------|
| Balmer-α (H(n = 3 → n' = 2))   | 656.3              |
| -β (H(n = 4 → n' = 2))   | 486.1              |
| -γ (H(n = 5 → n' = 2))   | 434.0              |
| -δ (H(n = 6 → n' = 2))   | 410.2              |
| -ε (H(n = 7 → n' = 2))   | 397.0              |
| -ζ (H(n = 8 → n' = 2))   | 388.9              |
| NH(A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> v' = 0 → X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> v'' = 0)     | 328 ~ 347          |
| および NH(A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> v' = 1 → X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> v'' = 1) |                    |
| NH(c <sup>1</sup> Π v' = 0 → a <sup>1</sup> Δ v'' = 0)                               | 324 ~ 336          |
| NH(c <sup>1</sup> Π v' = 1 → a <sup>1</sup> Δ v'' = 0)                               | 300 ~ 320          |
| NH(c <sup>1</sup> Π v' = 0 → a <sup>1</sup> Δ v'' = 1)                               | 360 ~ 390          |
| バンド”X”   | 360 ~ 390          |
| NH(c <sup>1</sup> Π v' = 0 → b <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> v'' = 0)                  | 450 ~ 480          |

表 4.4: NH<sub>3</sub> から生成する励起解離フラグメントとその解離過程、解離極限

| Fragment                           | Dissociation process  | Dissociation limit */ eV |
|------------------------------------|---|--------------------------|
| NH radicals                        |   |                          |
| NH(A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> ) | NH(A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> )+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )                             | 7.8                      |
|                                    | NH(A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> )+2H( <i>n</i> =1)   | 12.3                     |
|                                    | NH(A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> )+H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+e <sup>-</sup> | 23.2                     |
|                                    | NH(A <sup>3</sup> Π <sub>i</sub> )+H <sup>+</sup> +H(1)+e <sup>-</sup>  | 25.9                     |
| NH(c <sup>1</sup> Π)               | NH(c <sup>1</sup> Π)+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )   | 9.5                      |
|                                    | NH(c <sup>1</sup> Π)+2H( <i>n</i> =1)   | 13.9                     |
|                                    | NH(c <sup>1</sup> Π)+H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+e <sup>-</sup>               | 24.9                     |
|                                    | NH(c <sup>1</sup> Π)+H <sup>+</sup> +H(1)+e <sup>-</sup>  | 27.5                     |

*(to be continued)*

表 4.4 Continued

| Fragment   | Dissociation process  | Dissociation limit* / eV                             |      |
|--|---|--|------|
| Hydrogen atoms   |   |  |      |
| H( $n=3$ )   | H( $n=3$ )+NH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^2B_1$ )   | 16.7   |      |
|  | H(3)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )                               | 19.6   |      |
|  | H(3)+NH(X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> )+H( $n=1$ )  | 20.7   |      |
|  | H(3)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+2H(1)  | 24.1   |      |
|  | H(3)+NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^3B_1$ )+e <sup>-</sup>   | 27.9   |      |
|  | H(3)+NH <sup>+</sup> (X <sup>2</sup> Π <sub>r</sub> )+H(1)+e <sup>-</sup>   | 34.1   |      |
|  | H(3)+N <sup>+</sup> (2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+H <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+e <sup>-</sup>  | 34.2   |      |
|  | H(3)+NH(X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + H <sup>+</sup> +e <sup>-</sup>  | 34.3   |      |
|  | H(3)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S) + H <sub>2</sub> <sup>+</sup> (X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+e <sup>-</sup> | 35.0   |      |
|  | H(3)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+H <sup>+</sup> +H(1)+e <sup>-</sup>  | 37.7   |      |
|  | H(3)+N <sup>+</sup> (2p <sup>2</sup> , <sup>3</sup> P)+2H(1)+e <sup>-</sup>   | 38.6   |      |
|  | H( $n=4$ )  | H( $n=4$ )+NH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^2B_1$ )      | 17.4 |
|  |   | H(4)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+2H( $n=1$ ) | 24.7 |
| H(4)+NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^3B_1$ )+e <sup>-</sup>        |   | 28.5   |      |
| H(4)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+H <sup>+</sup> +H(1)+e <sup>-</sup> |   | 38.3   |      |
| H( $n=5$ )   | H( $n=5$ )+NH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^2B_1$ )   | 17.7   |      |
|  | H(5)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+2H( $n=1$ )  | 25.0   |      |
|  | H(5)+NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^3B_1$ )+e <sup>-</sup>   | 28.8   |      |
|  | H(5)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+H <sup>+</sup> +H(1)+e <sup>-</sup>  | 38.6   |      |
| H( $n=6$ )   | H( $n=6$ )+NH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^2B_1$ )   | 17.8   |      |
|  | H(6)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+2H( $n=1$ )  | 25.2   |      |
|  | H(6)+NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^3B_1$ )+e <sup>-</sup>   | 29.0   |      |
|  | H(6)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+H <sup>+</sup> +H(1)+e <sup>-</sup>  | 38.8   |      |
| H( $n=7$ )   | H( $n=7$ )+NH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^2B_1$ )   | 17.9   |      |
|  | H(7)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+2H( $n=1$ )  | 25.3   |      |
|  | H(7)+NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{X}^3B_1$ )+e <sup>-</sup>   | 29.1   |      |
|  | H(7)+N(2p <sup>3</sup> , <sup>4</sup> S)+H <sup>+</sup> +H(1)+e <sup>-</sup>  | 38.9   |      |

\* 解離極限は、文献 [84, 85, 48, 63, 86, 64] のデータに基づいて求めた。

### 4.3 入射光子エネルギーの関数としてのけい光放出断面積

図 4.3 ~ 4.9 に本研究で得たけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として示した。表 4.1 の垂直イオン化ポテンシャルと表 4.4 の解離極限も共に示している。4.2 節で述べたように、 $H(n=3 \rightarrow n'=2)$  のけい光放出断面積 (図 4.7) と  $NH(A \rightarrow X, 0 \rightarrow 0 \text{ \& } 1 \rightarrow 1)$  と  $NH(c \rightarrow a, 0 \rightarrow 0)$  の合計のけい光放出断面積 (図 4.8) は相対値である。ここで、例えば  $NH(A \rightarrow X, 0 \rightarrow 0)$  という表現を使ったが、これは  $NH(A^3\Pi_i \ v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma^- \ v'' = 0)$  を意味する。これに準じた表現を以降度々用いる。図 4.3 ~ 4.9 の断面積曲線においては、入射光のバンドパスは、0.14 nm (入射光子エネルギー 25eV においてエネルギー幅 71meV に対応) であり、スキャンステップは、0.5 nm (入射光子エネルギー 25eV においてエネルギーステップ 252 meV に対応) である。

けい光放出断面積  $\sigma_{em}(E)$  とけい光放出の振動子強度分布  $(df/dE)_{em}$  は式 (3.7) のように比例関係にある。図 4.3 ~ 4.6、図 4.9 において振動子強度分布  $(df/dE)_{em}$  の値を右軸に示した。

#### けい光放出断面積曲線の中に見出された超励起状態

図 4.3 ~ 4.7 に示す Balmer けい光放出断面積曲線は、いくつかの超励起状態と一つの解離性直接イオン化過程によって見えるように見える。解離性直接イオン化過程における  $H(n)$  のパートナーは、図 4.3 ~ 4.7 にしめした解離性イオン化の解離極限から考えて  $NH_2^+(\tilde{X}^3B_1)$  であると考えられる ( $H(n)+NH_2^+(\tilde{X})+e^-$  の解離極限を太字で示した)。ここで  $\sigma_{NH_2^+}(E)$  を、入射光子エネルギー  $E$  の関数としての、 $NH_3$  からの  $NH_2^+$  生成に到る部分光イオン化断面積とすれば、上記の解離性直接イオン化断面積は近似的に  $a\sigma_{NH_2^+}(E-b)$  で表せる。一方、超励起状態の寄与は、図 4.3 ~ 4.7 を見る限り、3.5 節で議論したように、Gauss 関数により表せそうである。そこで Balmer けい光放出断面積曲線に対して、3 つの Gauss 関数と  $a\sigma_{NH_2^+}(E-b)$  の和をフィットさせた。ここで  $\sigma_{NH_2^+}(E)$  としては Wight らが測定したものをを用いる [87]。また、 $a$  と  $b$  はフィッティングパラメータである。その結果を図 4.3 ~ 4.7 に示すが、良いフィッティング結果が得られた (破線と実線)。破線は、上記のフィッティング構成する各成分を、実線は 4 つの成分の総和を表す。このフィッティング結果より、22、26、30eV 付近に、中性解離過程によって励起水素原子を生成する、3 つの超励起状態が存在することを明らかにした。解離性自動イオン化過程による励起水素原子生成は、なさそうである。なぜならば  $H(n)$  生成に到る解離性イオン化の最低の解離極限は、30eV ピークの立ち上がりよりも高いエネルギーにあるからである (図 4.3 ~ 4.7 の、太字で示した  $H(n)+NH_2^+(\tilde{X})+e^-$  の解離極限を参照)。

図 4.8 に示す  $NH(A \rightarrow X, 0 \rightarrow 0 \text{ and } 1 \rightarrow 1)$  と  $NH(c \rightarrow a, 0 \rightarrow 0)$  を合わせたけい光放出断面積曲線には、明らかに超励起状態に起因していると考えられる三つのピークが存在している。それらのピークのエネルギーは約 15、22、33eV であり、各々のピークは一つの Gauss 関数

により再現された。その様子を図 4.8 に示す (破線と実線)。破線は、それぞれの Gauss 関数を表し、実線は三つの Gauss 関数の総和を表す。この 22eV 付近の超励起状態は、Balmer けい光放出断面積曲線 (図 4.3 ~ 4.7) に見出された、22eV 付近の超励起状態と同一であろう。15eV 付近の超励起状態は、図 4.9(a), (b) においても観測された。

本研究において、結局、以下の 5 つの超励起状態を見出した。

1. 中性解離によって NH(A)、および NH(c) を生成する 15eV 付近の超励起状態
2. 中性解離によって H( $n = 3 - 5$ )、NH(A)、および NH(c) を生成する 22eV 付近の超励起状態
3. 中性解離によって H( $n = 3 - 7$ ) を生成する 26eV 付近の超励起状態
4. 中性解離によって H( $n = 3 - 7$ ) を生成する 30eV 付近の超励起状態
5. 中性解離、解離性自動イオン化、あるいはその両方によって NH(A)、および NH(c) を生成する 33eV 付近の超励起状態

### 超励起状態の同定

これら 5 つの超励起状態をさらに詳しく明らかにするために、図 4.10 に基づいて議論しよう。図 4.10 では、Balmer- $\beta$ (H( $n = 4 \rightarrow n' = 2$ )) けい光放出断面積を (a) に、NH(A $\rightarrow$ X, 0 $\rightarrow$ 0 & 1 $\rightarrow$ 1) と NH(c $\rightarrow$ a, 0 $\rightarrow$ 0) のけい光放出断面積を (b) に、入射光子エネルギー 80eV での光電子スペクトル [28] および SAC-CI general- $R$  法によって計算された、対応するスペクトル [82] を (c) に示した。文献 [28] の光電子スペクトルに現れる 10.85、16.4 eV のピークは、それぞれ NH $_3^+$  の single-hole 状態、 $(3a_1)^{-1}$ 、 $(1e)^{-1}$  状態に起因し、他の配置の寄与は無視しうる ([82]、表 4.1)。27.3eV ピークは、NH $_3^+$  の single-hole 状態、つまり  $(2a_1)^{-1}$  状態に起因しているが、double-hole one-electron 状態の寄与は、上記の 10.85、および 16.4 eV のイオン状態に比べて大きい [82]。27.3eV ピークに付随して、30eV から 33eV にかけて存在するサテライト構造は、Hood ら [78]、Banna ら [79]、Bawagan ら [80] も観測している。文献 [82] の計算結果は、このサテライト構造が NH $_3^+$  の double-hole one-electron 状態に起因することを明瞭に示している (図 4.10(c) 参照)。

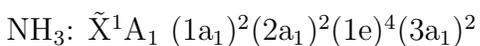
明らかに、15eV と 26eV 付近の超励起状態は、それぞれ  $(1e)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする 1 電子励起超励起状態、 $(1e)^{-1}(\text{mo})$ 、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態であろう。ここで 'mo' は分子軌道を表す。次の single-hole 状態である  $(1a_1)^{-1}$  状態は本研究で扱っているエネルギー範囲をはるかに越えたところにあり [30](表 4.1 参照)、それゆえに 30eV と 33eV 付近の超励起状態は、2 電子励起状態であろう。これらの 2 電子励起状態は、すぐ上で述べた NH $_3^+$  の double-hole one-electron 状態をイオンコアとしているのであろう。問題は 22eV 付近の超励起状態が  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとしているかそうでないかである。一般に同じイオン状態をコアとする 1 つの Rydberg 系列において、励起の振動子強度は、そのメンバーの主量子数を  $n$  とすると、 $n^{-3}$  に比例することが知られている [73]。このことと、26eV 付近の超

励起状態が  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとしていることの二つを考慮すると、26eV の超励起状態に比べ、ずっと小さい Balmer けい光放出断面積しか示さない 22eV 付近の超励起状態が、 $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとしているとは考えにくい。結局、22eV 付近の超励起状態は、 $\text{NH}_3^+$  の  $(2a_1)^{-1}$  状態の低エネルギー側にある double-hole one-electron 状態をイオンコアとする、2 電子励起状態であると結論できる。Ishida ら [82] は、このような double-hole one-electron 状態が 24.12eV に存在することを、SAC-CI general- $R$  法を用いて理論的に示した (図 4.10(c) 参照)。またこれに対応した構造は、図 4.10(c) の実験で得られた光電子スペクトルにおいて、27.3eV の  $(2a_1)^{-1}$  ピークの低エネルギー側にある肩として実際に観測されている [28] (図 4.10(c) 参照)。以上の議論より 22、30、33eV 付近の超励起状態は、全て 2 電子励起状態であることがわかった。そこでこれらをそれぞれ D1、D2、D3 と名づけることにしよう。本研究により見出された  $\text{NH}_3$  の 5 つの超励起状態を表 4.5 にまとめて示す。超励起状態  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、および 2 電子励起状態 D2 が励起水素原子を生成し、2 電子励起状態 D3 が励起 NH ラジカルを生成することは、2 電子励起状態 D1 が両者とともに生成することと対照的であり、実に興味深い。超励起状態  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、および 2 電子励起状態 D2、D3 は、その崩壊過程において 2 電子励起状態 D1 よりもより選択的であるといえよう。超励起状態が示す崩壊過程における選択性は、 $\text{CH}_4$  分子においても見出されており (3.2 節参照)、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$  の両分子で共通して見出されたという観点からも、興味深い性質である。

Kouchi ら [18] は  $\text{NH}_3$  の電子衝突実験による Balmer- $\alpha$  の Doppler プロファイルの測定を通じて、 $\text{H}(n=3)$  を生成する  $\text{NH}_3$  の 2 電子励起状態が 35eV 付近に存在する可能性を示した。本研究において D2 と名付けた 2 電子励起状態が、これに当たるのであろう。Brion ら [76] と Piancastelli ら [28] は、 $\text{NH}_3^+(3a_1)^{-1}$  生成の部分光イオン化断面積を入射光子エネルギーの関数として測定し、21 から 34eV にかけて、単調減少している連続部分の上に、幅広い共鳴ピークを見出している。彼らによれば、この幅広い共鳴ピークは  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする Rydberg 状態が  $(3a_1)^{-1}$  状態へ自動イオン化することに起因してる。実際には表 4.5 に示した  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする 1 電子励起の超励起状態と 2 電子励起状態 D1 と D2 が、中性解離して Balmer けい光や NH ラジカルを生成するだけでなく、自動イオン化によってこの幅広い共鳴ピークに寄与しているようである。

表 4.5: 本研究で解明した NH<sub>3</sub> 分子の超励起状態。ND は中性解離過程 (neutral dissociation) を、DAI は解離性自動イオン化過程 (dissociative autoionization) を示す。

| エネルギー (eV) | 電子状態   | 励起解離フラグメント / 生成過程                            |
|------------|--|--|
| 15         | (1e) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態               | ●NH(A) / ND<br>●NH(c) / ND                   |
| 22         | 2 電子励起状態<br>(D1)   | ●NH(A) / ND<br>●NH(c) / ND<br>●H(n=3-5) / ND |
| 26         | (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態 | ●H(n=3-7) / ND                               |
| 30         | 2 電子励起状態<br>(D2)   | ●H(n=3-7) / ND                               |
| 33         | 2 電子励起状態<br>(D3)   | ●NH(A) / ND, DAI<br>●NH(c) / ND, DAI         |



## 4.4 NH<sub>3</sub> 分子 2 電子励起状態

この節では 2 電子励起状態 D1 と D2 について、その近傍にある 1 電子励起超励起状態  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  と比較しながら議論を行う。これらはいずれも Balmer けい光放出断面積曲線に見いだされる超励起状態である。

### 2 電子励起状態に由来するけい光放出の振動子強度

4.3 節で述べたフィッティングの結果に基づくと、図 4.3~4.6 における D1、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、D2 状態を表す 3 つのガウス関数を、入射光子エネルギーについて積分することにより、各状態由来の Balmer けい光 ( $H(n = 4 - 7 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度を得ることが出来る (式 (3.11) 参照)。これらの振動子強度を水素原子の上準位の主量子数  $n$  に対して両対数プロットして図 4.11 に示す。驚くべきことに 2 電子励起状態 D2 由来の振動子強度は、その近傍の 1 電子励起超励起状態  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  由来のそれと同程度の大きさを持つ。CH<sub>4</sub> の 2 電子励起状態に引き続き (3.5 節参照)、またもや 1 電子平均場近似の下での常識「1 光子吸収による 2 電子励起は、1 電子励起に比べてずっと起こりにくい」(1.2.2 節参照) に反する実験結果が得られたことになる。CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> とともに、このような常識はずれの結果が、inner valence 電子のイオン化ポテンシャル近傍のエネルギー領域で起こっていることは、実に示唆に富んでいる。もちろん、このことは、このエネルギー領域に、CH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NH<sub>3</sub><sup>+</sup> の double-hole one-electron 状態が存在することと、深く関係している (図 3.16、図 4.10 参照)。

一方、2 電子励起状態 D1 由来の Balmer けい光放出の振動子強度は  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、D2 状態由来に比べ非常に小さい。このように、2 電子励起状態 D2 とは対照的に、D1 状態は 1 電子平均場近似によく従っていることがわかり、実に興味深い。結局、 $n = 4 - 7$  において、以下の関係が得られた。

$$f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) \simeq f_{\text{Bal}}(\text{D2}) \gg f_{\text{Bal}}(\text{D1}), \quad (4.1)$$

ここで  $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo}))$ 、 $f_{\text{Bal}}(\text{D2})$ 、 $f_{\text{Bal}}(\text{D1})$  は、それぞれ  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、D2、D1 状態に由来する Balmer けい光放出の振動子強度である。式 (4.1) は、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  と D2 状態の間に強いミキシングが起きており、一方  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  と D1 状態の間のミキシングは弱いものに過ぎないということを示しているようである。イオン状態におけるミキシングは、 $(2a_1)$  電子のイオン化ポテンシャル領域における方が、 $(3a_1)$ 、 $(1e)$  電子のイオン化ポテンシャル領域に比べて非常に強いことが分かっている (図 4.10 参照)。このことは、上で述べた中性励起状態間のミキシングの存在を支持している。式 (4.1) のように、 $f_{\text{Bal}}(\text{D1})$  は他に比べて非常に小さな値しか示さないが、このことは D1 のイオンコアが  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  や D2 状態のイオンコアに比べて、図 4.10(c) の光電子スペクトル (実験および計算) 上で、ごく弱くしか現れていないことと関係しているのであろう。

さて次に図 4.8 の NH ラジカルが放出する断面積曲線に注目する。図 4.8 から以下の式が得られる。

$$f_{\text{NH}}((1e)^{-1}(\text{mo})) : f_{\text{NH}}(\text{D1}) : f_{\text{NH}}(\text{D3}) = 21 : 0.22 : 1, \quad (4.2)$$

ここで  $f_{\text{NH}}$  は、それぞれの超励起状態に由来する  $\text{NH}(A \rightarrow X, 0 \rightarrow 0 \text{ and } 1 \rightarrow 1)$  と  $\text{NH}(c \rightarrow a, 0 \rightarrow 0)$  けい光放出の振動子強度を表す。Balmer けい光における  $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) \simeq f_{\text{Bal}}(\text{D2})$  (式 (4.1)) とは対照的に、2 電子励起状態 D3 は、 $(1e)^{-1}(\text{mo})$  状態に比べて非常に小さい振動子強度しか示さない。この違いは、ミキシングの観点から見ると、 $(1e)^{-1}$  状態が、 $(2a_1)^{-1}$  状態に比べ、より純粋な single-hole 状態であることに起因しているのだろう (上述の議論参照)。

式 (4.1) および式 (4.2) は、超励起状態の生成と崩壊の両方の観点から議論するべきであろう。この点から考えると上記の議論はやや粗いものであるかもしれない。しかしながらすでに述べたように、式 (4.1) は、inner valence 電子のイオン化ポテンシャル近傍に存在する超励起状態において、一電子平均場近似が破綻していることを示唆する、注目に値する実験事実である。

### Balmer けい光 ( $\text{H}(n \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度と主量子数 $n$ の関係

さて図 4.11 は、見方を変えると、Balmer けい光放出の振動子強度が水素原子の上準位の主量子数  $n$  の増加にしたがって、どのように減少するかを示している。フィッティングの結果、以下のことが明らかとなった (図 4.11 の直線)。

$$f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) \propto n^{-5.1} \quad (n = 4 - 7) \quad (4.3)$$

および

$$f_{\text{Bal}}(\text{D2}) \propto n^{-3.5} \quad (n = 4 - 6) \quad (4.4)$$

$n = 7$  における  $f_{\text{Bal}}(\text{D2})$  のデータ点は、直線に乗らないため除いている。

Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積の絶対値は得られていないが (図 4.7 参照)、 $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo}))$ 、 $f_{\text{Bal}}(\text{D2})$ 、 $f_{\text{Bal}}(\text{D1})$  の比を得ることは出来る。そこで、図 4.11 では、Balmer- $\alpha$  に関するデータ点を、 $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo}))$  が式 (4.3) に従う直線に乗るとしてプロットした (細いシンボル)。この図の Balmer- $\alpha$  のデータ点から、 $n = 3$  においても式 (4.1) が正しいことがわかる。

### 2 電子励起 D1, D2 状態のイオンコア

Balmer けい光 ( $\text{H}(n = 3 - 7 \rightarrow n' = 2)$ ) の放出断面積曲線における D1、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、D2 状態に起因するピークのピークエネルギーが、水素原子の上準位の主量子数  $n$  が増加するにしたがって、どのように変化するかを図 4.12 に示した。もちろん各ピークのピークエネルギーは、4.3 節で述べたフィッティングにおいて求まる。Rydberg 類似式 (式 (3.26)) によ

るフィッティングを試みたところ、図 4.12 に示すような、よくフィットする曲線が、図にある  $I$  と  $d$  の値に対して求まった。この興味深い結果は、D1、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、D2 状態が、各々 Rydberg 系列を構成し、そのイオンコアのエネルギーが、それぞれ 23.0、26.9、30.9eV であることを示している。このようにして求まった 3 つのイオンコアのエネルギーを図 4.10(c) に、下向き矢印で示す。このようなイオンコアは、光電子スペクトル (図 4.10(c) の曲線) に、ピークとして現れるはずである。実際に、26.9eV 付近には  $(2a_1)^{-1}$  ピークが現れているし、23.0eV と 30.9eV 付近には、 $\text{NH}_3^+$  の double-hole one-electron 状態に起因する構造が現れている (4.1 節と図 4.10(c) 参照)。このような考察は、表 4.5 に示す 22、26、30eV 付近の超励起状態が、それぞれ 2 電子励起 D1 状態、一電子励起  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態、2 電子励起 D2 状態であるとの、先ほどの結論を強く支持している。

また図 4.10(a) の Balmer- $\beta$ ( $\text{H}(n = 4 \rightarrow n' = 2)$ ) けい光放出断面積曲線と (c) の光電子スペクトル (曲線) の形を比較すると、 $\text{CH}_4$  の場合と同様に (p.82 参照)、イオン化における一電子平均場近似の破れよりも、励起におけるその破れのほうが、より大きいように思われる。

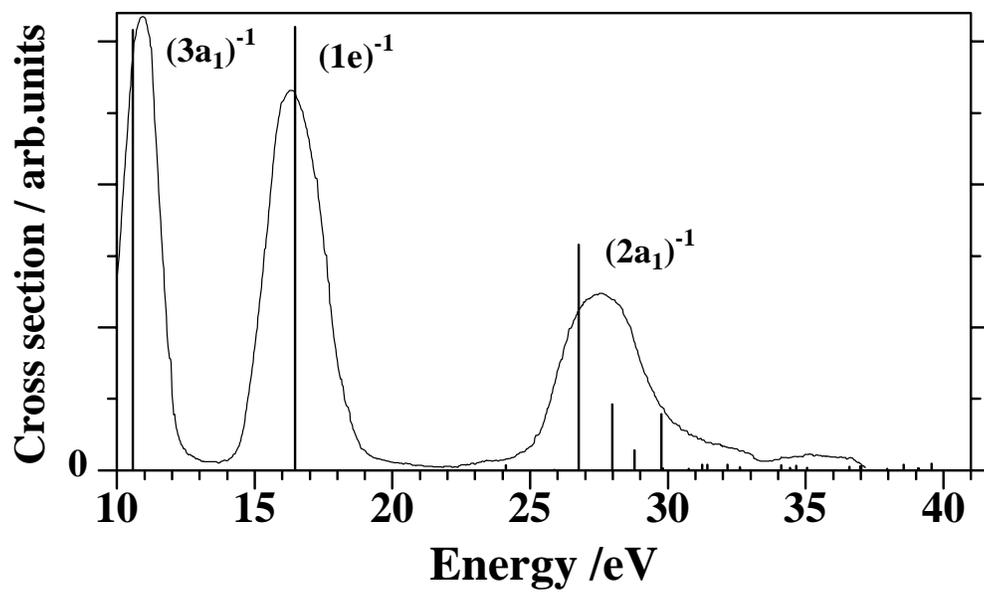


図 4.1: Piancastelli らが測定した NH<sub>3</sub> の光電子スペクトル [28]。入射光子エネルギー 80eV。35eV 付近の構造は、2 重イオン化に起因している [28]。

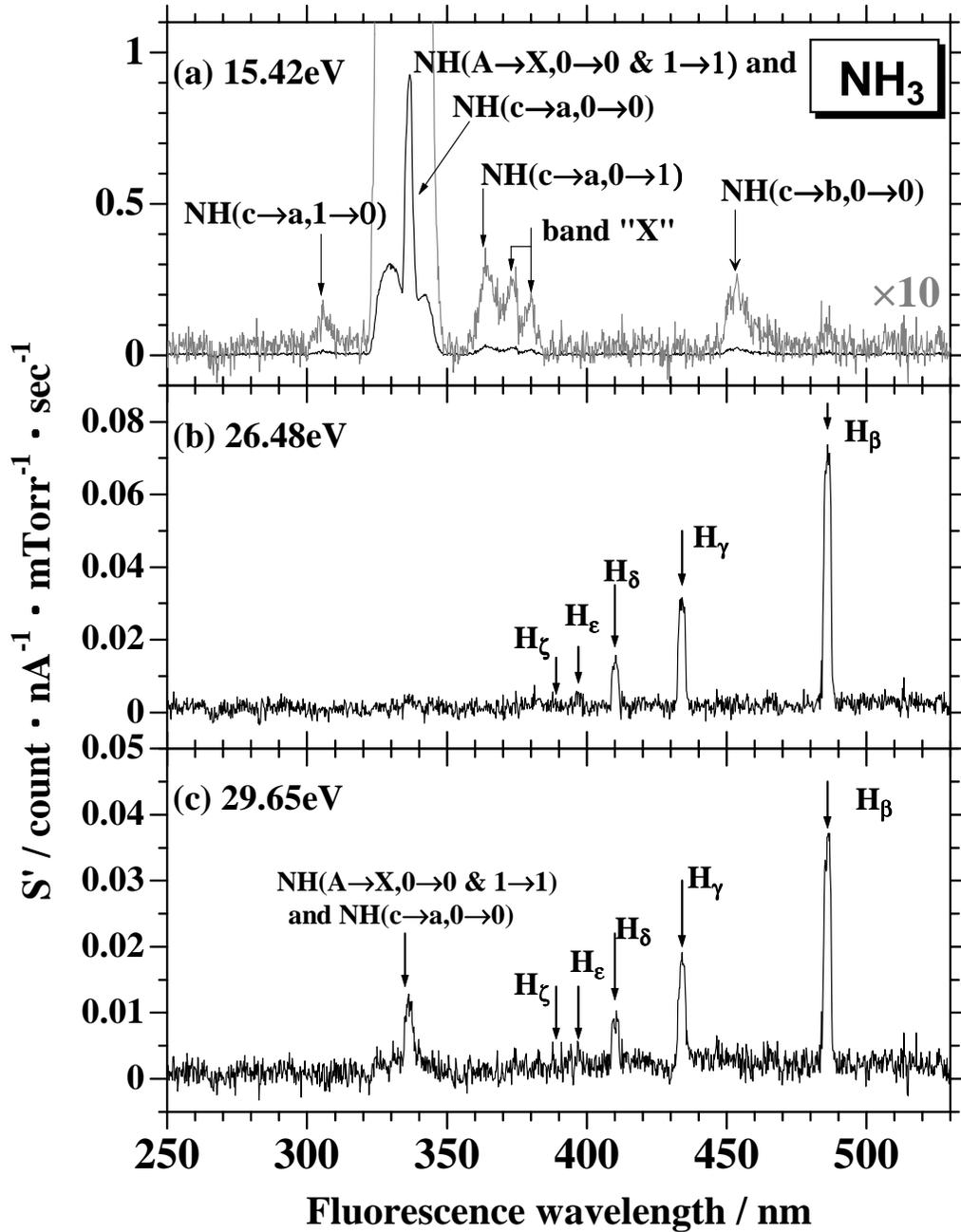


図 4.2:  $\text{NH}_3$  の光励起に起因するけい光スペクトル。けい光波長分解能は 2.8 nm, 標的ガス圧は約 10 mTorr, 観測中心波長は 390 nm である。入射光子エネルギーは、(a) 15.42 eV, (b) 26.48 eV, (c) 29.65 eV である。入射光子のバンドパスは 0.14 nm である。縦軸は 2.2.2 節における  $S'(\lambda_f, E; \lambda_c)$  であり、断面積測定装置全体の感度  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  による補正はしていない。例えば、 $\text{NH}(A \rightarrow X, 0 \rightarrow 0)$  は、 $\text{NH}(A^3\Pi_1 v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma^- v'' = 0)$  けい光を表している。

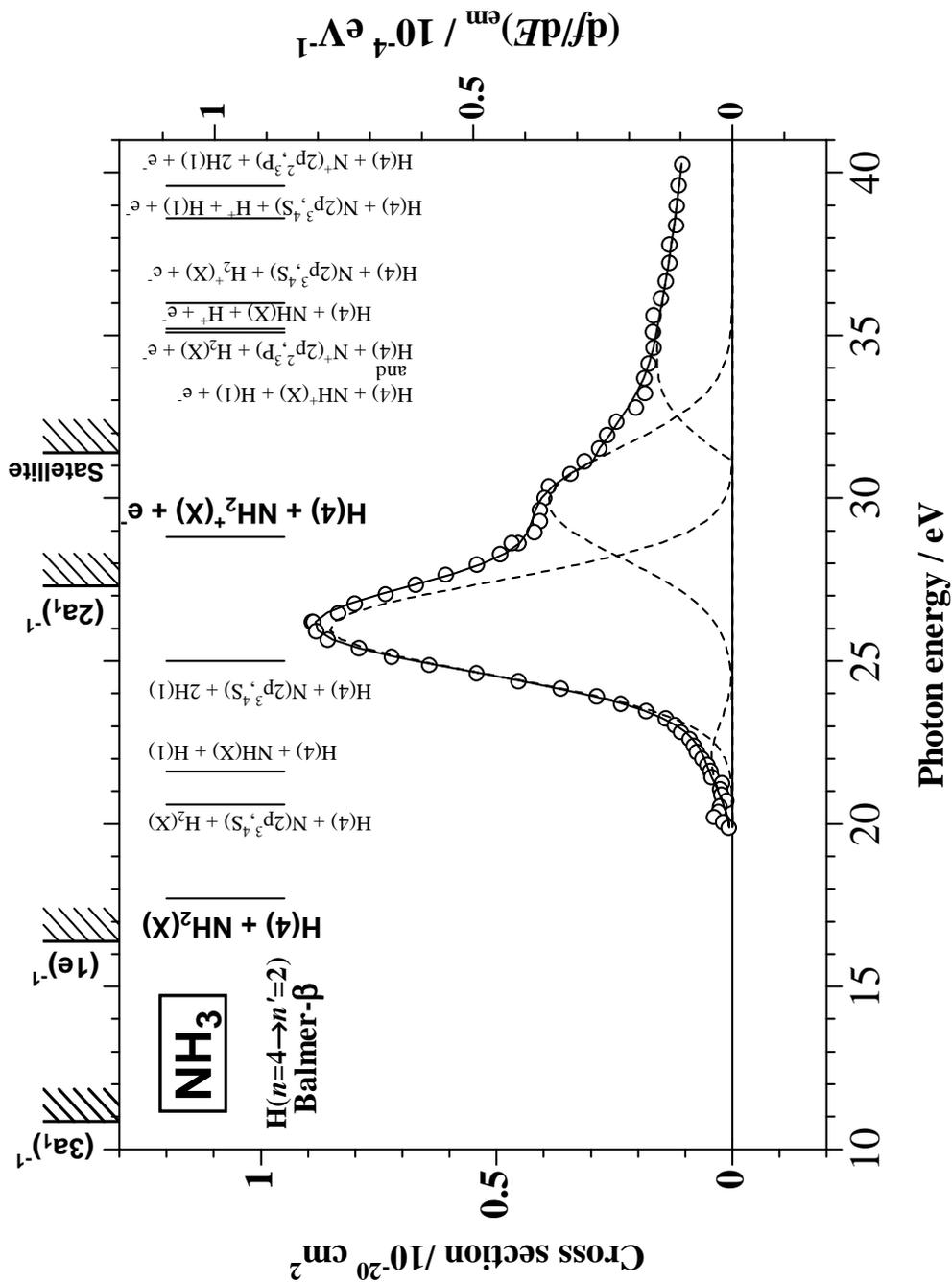


図 4.3:  $\text{NH}_3$  の光励起による Balmer- $\beta$ ( $\text{H}(n=4 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$ (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは  $0.5 \text{ nm}$ (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $252 \text{ meV}$  のエネルギーステップに対応) である。曲線はフィッティングの結果を表す (4.3 節参照)。図上部に各  $\text{NH}_3^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 4.1 参照)。また  $\text{H}(n=4)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 4.4 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

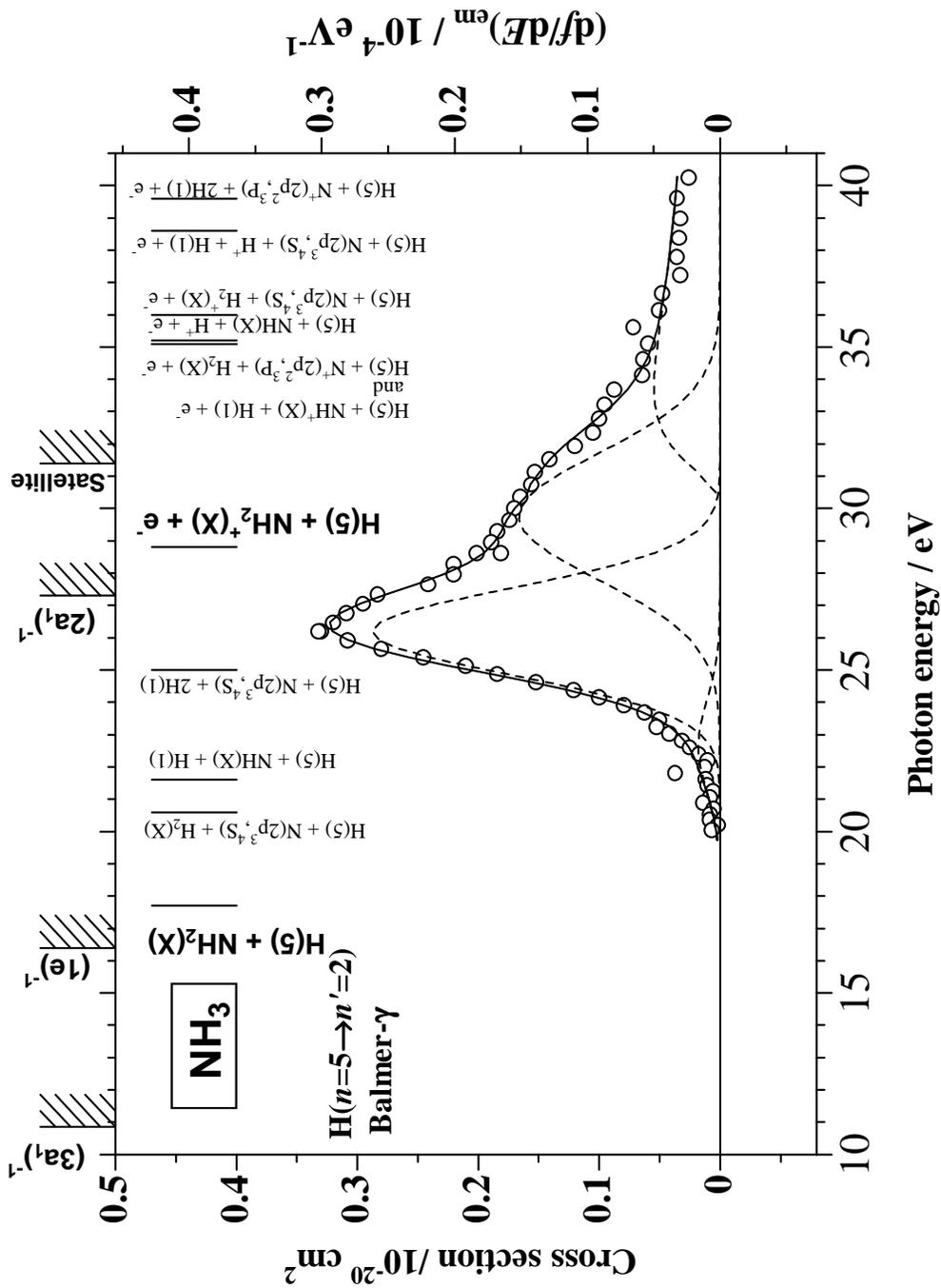


図 4.4:  $\text{NH}_3$  の光励起による Balmer- $\gamma$ ( $\text{H}(n=5 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$ (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは  $0.5 \text{ nm}$ (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $252 \text{ meV}$  のエネルギーステップに対応) である。曲線はフィッティングの結果を表す (4.3 節参照)。図上部に各  $\text{NH}_3^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 4.1 参照)。また  $\text{H}(n=5)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 4.4 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

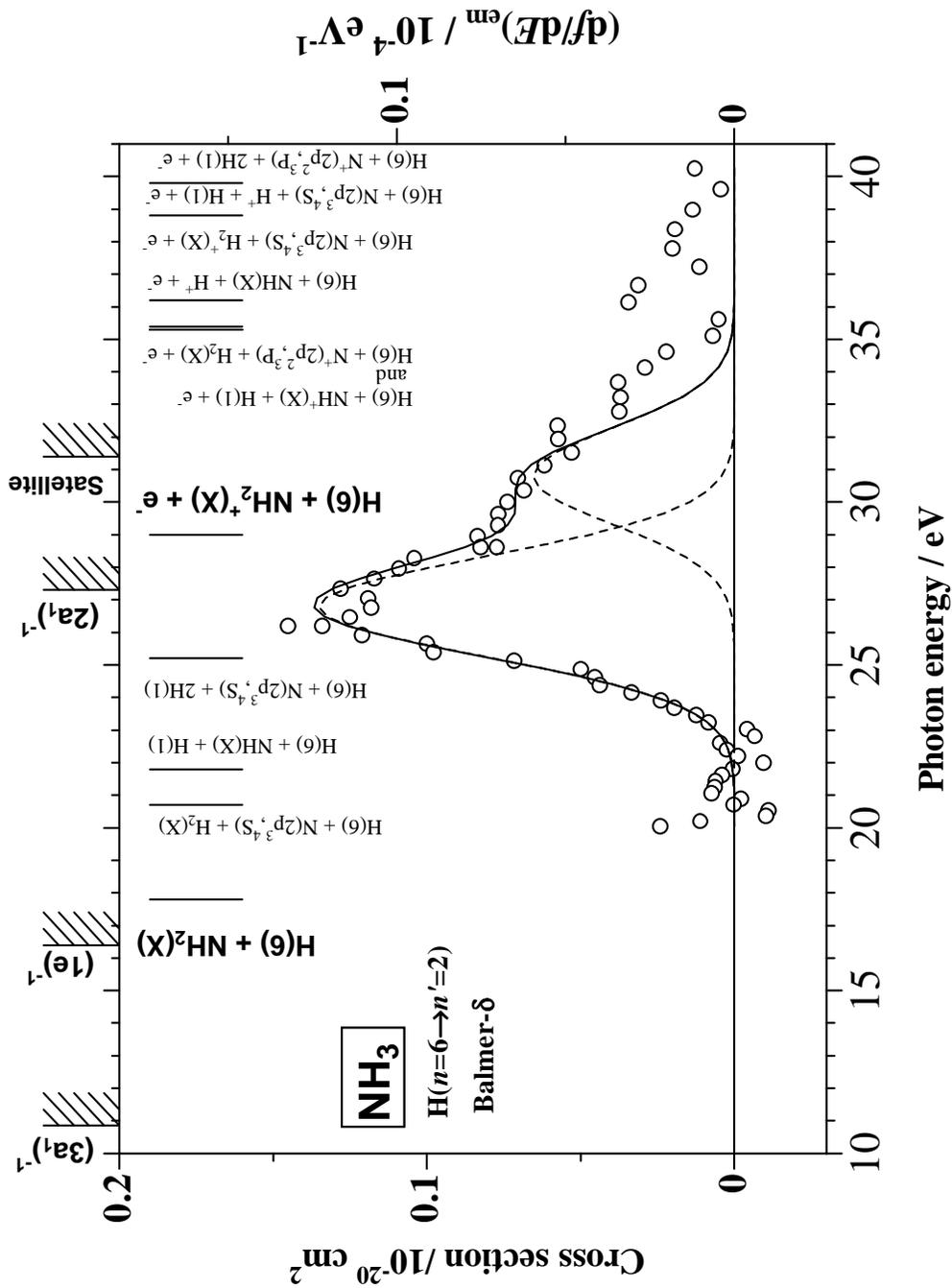


図 4.5:  $\text{NH}_3$  の光励起による  $\text{Balmer-}\delta$  ( $\text{H}(n=6 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは  $0.5 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $252 \text{ meV}$  のエネルギーステップに対応) である。曲線はフィッティングの結果を表す (4.3 節参照)。図上部に各  $\text{NH}_3^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 4.1 参照)。また  $\text{H}(n=6)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 4.4 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

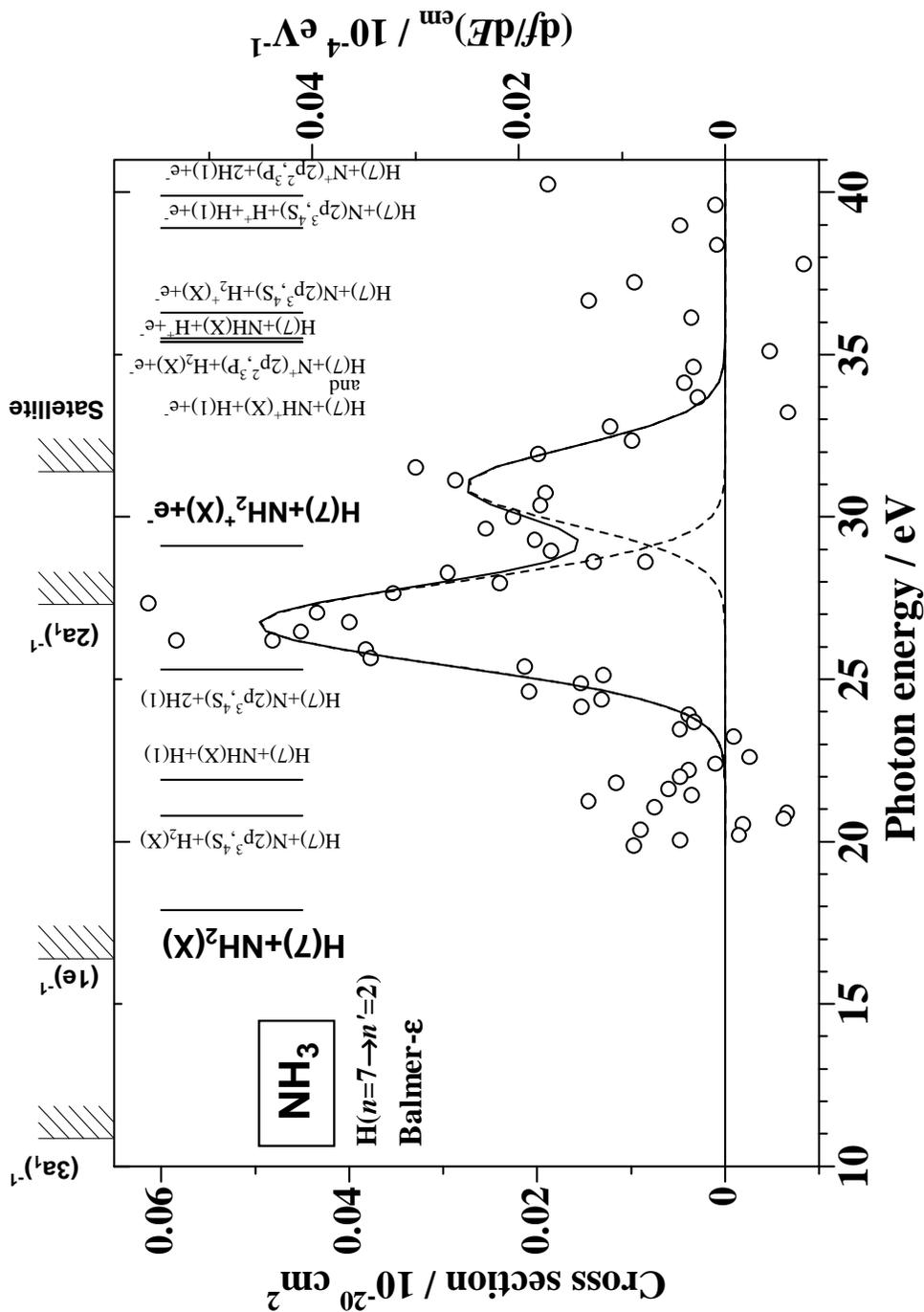


図 4.6:  $\text{NH}_3$  の光励起による Balmer- $\epsilon$ ( $\text{H}(n = 7 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光のバンドパスは 0.14 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 71 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.5 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 252 meV のエネルギーステップに対応) である。曲線はフィッティングの結果を表す (4.3 節参照)。図上部に各  $\text{NH}_3^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 4.1 参照)。また  $\text{H}(n = 7)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 4.4 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

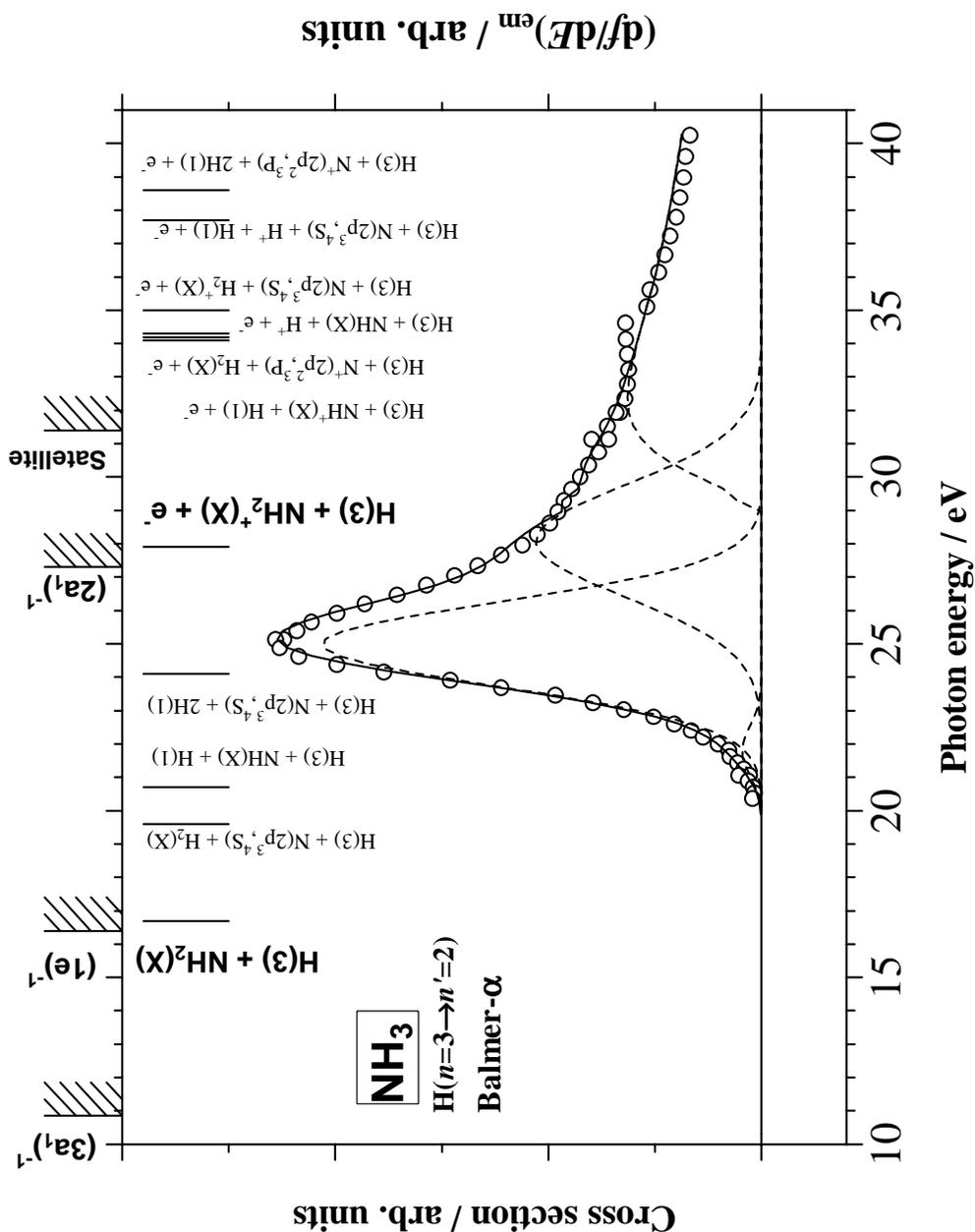


図 4.7:  $\text{NH}_3$  の光励起による Balmer- $\alpha$ ( $\text{H}(n=3 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$ (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは  $0.5 \text{ nm}$ (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $252 \text{ meV}$  のエネルギーステップに対応) である。曲線はフィッティングの結果を表す (4.3 節参照)。図上部に各  $\text{NH}_3^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 4.1 参照)。また  $\text{H}(n=3)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 4.4 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

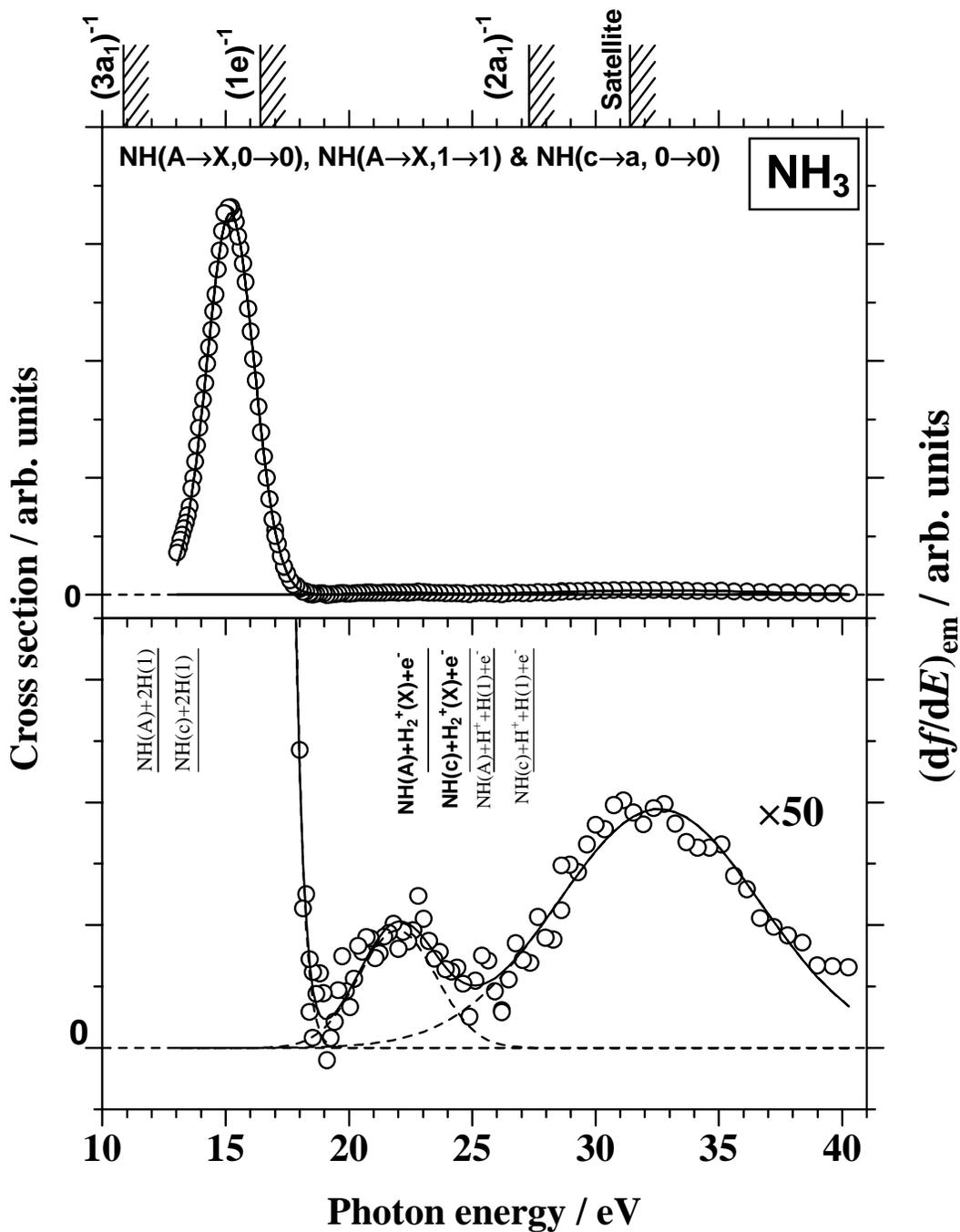


図 4.8:  $\text{NH}_3$  の光励起による  $\text{NH}(A \rightarrow X, 0 \rightarrow 0$  and  $1 \rightarrow 1)$  のけい光放出断面積と  $\text{NH}(c \rightarrow a, 0 \rightarrow 0)$  のけい光放出断面積の合計 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは  $0.5 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $252 \text{ meV}$  のエネルギーステップに対応) である。例えば、 $\text{NH}(A \rightarrow X, 0 \rightarrow 0)$  は、 $\text{NH}(A^3\Pi_i v' = 0 \rightarrow X^3\Sigma^- v'' = 0)$  けい光を表している。曲線はフィッティングの結果を表す (4.3 節参照)。図上部に各  $\text{NH}_3$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 4.1 参照)。また、 $\text{NH}(A^3\Pi_i)$ 、 $\text{NH}(c^1\Pi)$  を生成する解離極限を図中の縦棒で示した (表 4.4 参照)。下の図は上の図の縦軸を 50 倍に拡大して表現した図である。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

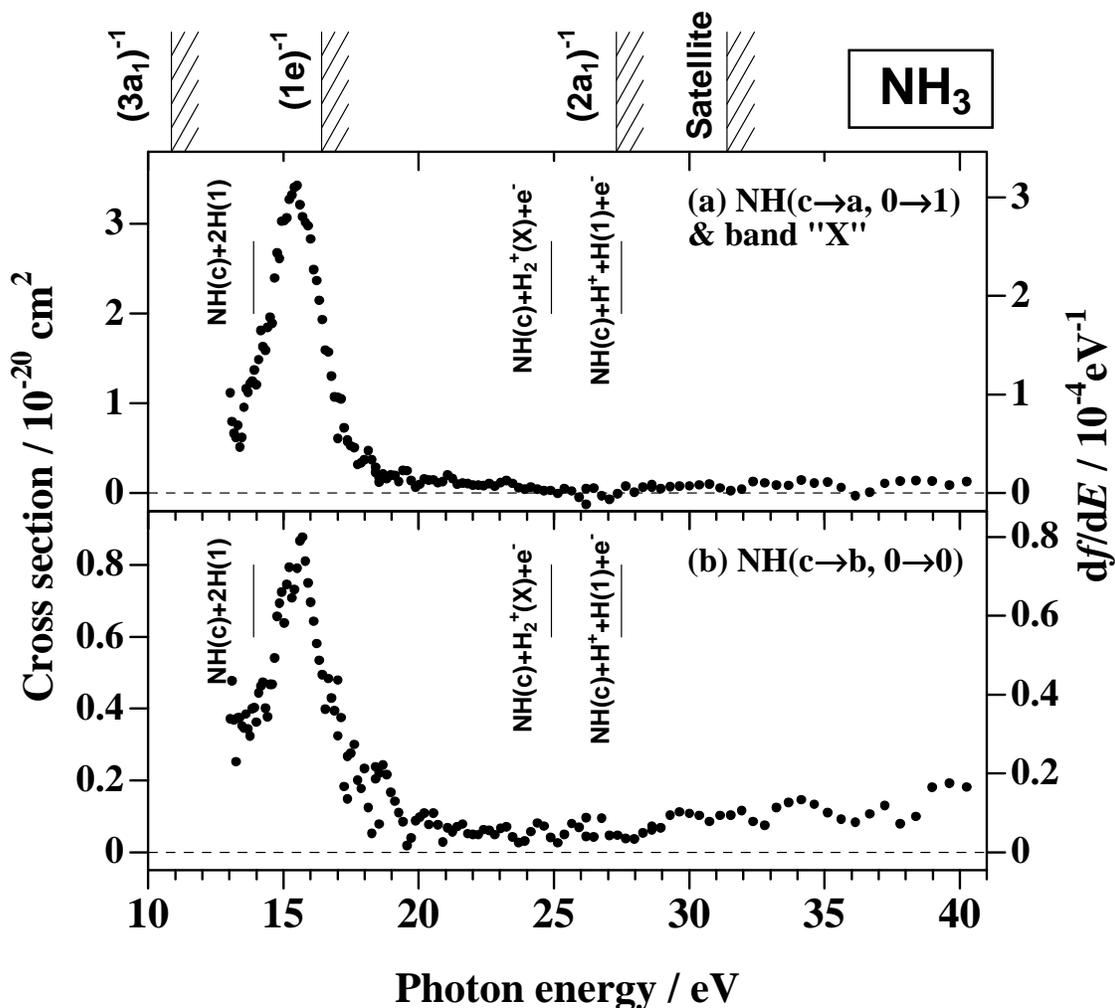


図 4.9:  $\text{NH}_3$  の光励起による  $\text{NH}(c \rightarrow a, 0 \rightarrow 1)$  のけい光放出断面積とバンド"X"のけい光放出断面積の合計 対 入射光子エネルギーのプロット (a)。  $\text{NH}(c \rightarrow b, 0 \rightarrow 0)$  のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット (b)。入射光子のバンドパスは 0.14 nm (入射光子エネルギー 25 eV において 71 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは 0.5 nm (入射光子エネルギー 25 eV において 252 meV のエネルギーステップに対応) である。例えば、 $\text{NH}(c \rightarrow a, 0 \rightarrow 1)$  は、 $\text{NH}(c^1\Pi v' = 0 \rightarrow a^1\Delta v'' = 1)$  けい光を表している。図上部に各  $\text{NH}_3^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 4.1 参照)。また  $\text{NH}(c^1\Pi)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 4.4 参照)。なお断面積とともに、対応する振動子強度分布を右軸に示した。

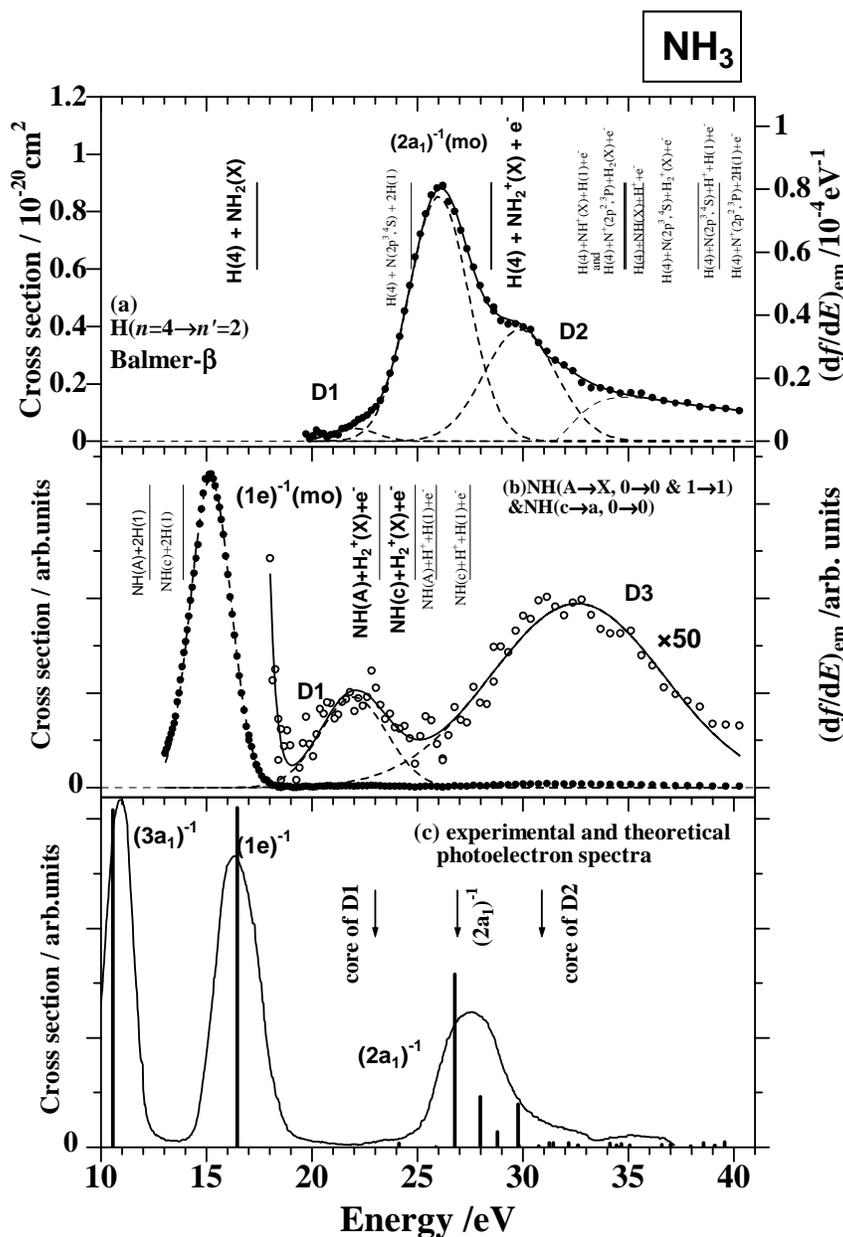


図 4.10: (a)  $\text{NH}_3$  の光励起による Balmer- $\beta$  ( $\text{H}(n=4 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット (図 4.3 と同じ)。 (b)  $\text{NH}_3$  の光励起による  $\text{NH}(\text{A} \rightarrow \text{X}, 0 \rightarrow 0 \text{ and } 1 \rightarrow 1)$  のけい光放出断面積と  $\text{NH}(\text{c} \rightarrow \text{a}, 0 \rightarrow 0)$  のけい光放出断面積の合計 対 入射光子エネルギーのプロット (図 4.8 と同じ)。 (a) と (b) の右軸には、対応するけい光放出の振動子強度分布を示す。 (c) 入射光子エネルギー 80 eV で測定された光電子スペクトル (曲線, [28]) および SAC-CI general- $R$  法によって計算された、対応するスペクトル (縦棒, [82])。光電子スペクトル (曲線) に現れる、35 eV 付近の構造は、2 重イオン化に起因している [28]。D1, D2, D3 は 2 電子励起状態を表す (4.3 節参照)。下向きの矢印は Rydberg 状態、D1、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  および D2 状態が収束するイオンコアのエネルギーを示す (4.5 節参照)。「mo」は分子軌道を表す。

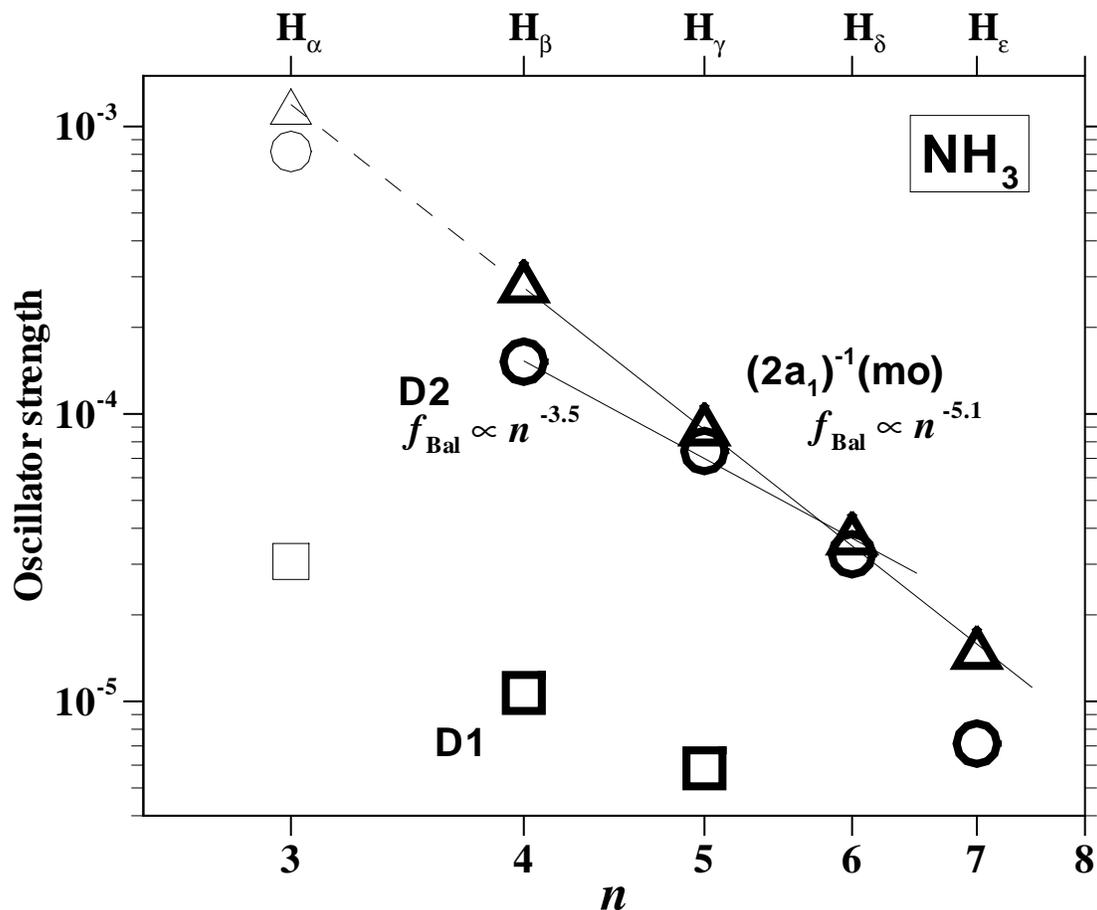


図 4.11:  $\text{NH}_3$  の 1 電子励起  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態と 2 電子励起状態 D1, D2 由来の Balmer けい光 ( $\text{H}(n = 3 - 7 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度 対 水素原子の上準位の主量子数  $n$  の両対数プロット。白抜き四角: D1、白抜き三角:  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、白抜き丸: D2。直線はフィッティングの結果を示す (式 (4.3)、(4.4) 参照)。Balmer- $\alpha$  けい光 ( $\text{H}(n = 3 \rightarrow n' = 2)$ ) に対しては、3 つの状態由来の振動子強度の比が求まる (図 4.7 参照)。そこでそれらを、細いシンボルで示す。その際、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  のデータ点が、 $n^{-5.1}$ (式 (4.3)) に従う直線上に乗っている (4.4 節参照)。

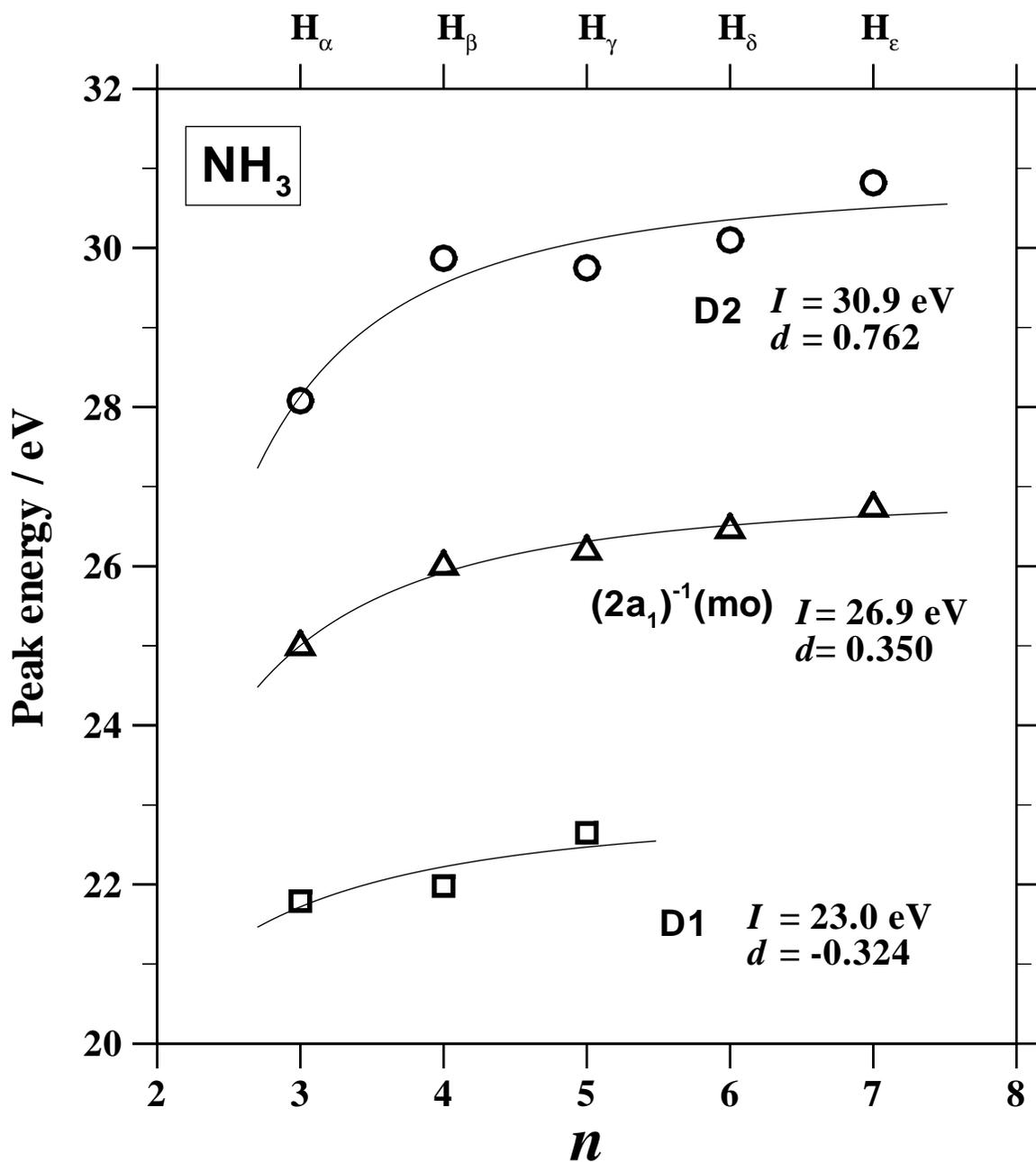


図 4.12:  $\text{NH}_3$  の光励起に起因する Balmer けい光 ( $H(n = 3-7 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出断面積曲線に現れる  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態と、2 電子励起 D1、D2 状態に起因するピークのピークエネルギー対水素原子の上準位の主量子数  $n$  のプロット。白抜き四角: D1、白抜き三角:  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、白抜き丸: D2、実線: Rydberg 類似式に基づくフィッティングの結果 (それを与える  $I$  と  $d$  の値も示した (4.4 節参照))。

## 第5章 H<sub>2</sub>O分子2電子励起状態

H<sub>2</sub>O分子はC<sub>2v</sub>群に属し、その基底電子状態の電子配置は、 $\tilde{X}^1A_1 (1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ である[48, 88]。ここで出てきた分子軌道のうち、(1a<sub>1</sub>)軌道は内殻軌道、(2a<sub>1</sub>)軌道はinner valence軌道、(1b<sub>2</sub>)、(3a<sub>1</sub>)、(1b<sub>1</sub>)軌道はouter valence軌道と呼ばれている。この章ではまず、H<sub>2</sub>O分子超励起状態およびH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>の電子状態が、どの程度解明されているかを述べておこう。

### 5.1 H<sub>2</sub>O分子超励起状態およびイオン状態に関するこれまでの研究

H<sub>2</sub>O分子超励起状態に関するこれまでの研究

まず電子衝撃実験による超励起状態の研究について述べる。Beenakkerらは、H<sub>2</sub>O分子について、電子衝撃により生じた励起解離フラグメントからのけい光断面積の測定を行った[89]。観測したけい光はOH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Π)けい光、Balmerけい光、O(3p<sup>5</sup>P → 3s<sup>5</sup>S<sup>0</sup>)けい光、O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S<sup>0</sup>)けい光である。彼らは、Balmer-βけい光の断面積曲線において18.6±0.5eVにしきい値を見出し、主量子数が4の水素原子が、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>の(1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>状態をイオンコアとする超励起状態を経由して生成していることを示した[89]。またO(3p<sup>5</sup>P → 3s<sup>5</sup>S<sup>0</sup>)けい光、O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S<sup>0</sup>)けい光の断面積曲線において、それぞれ17.3±1.5eVと24.5±2.0eV、17.6±0.5eVと23.1±0.5eVの、2つづつのしきい値を見出した。そして低いほうのしきい値(17.3±1.5eVと17.6±0.5eV)については(1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>状態をイオンコアとする超励起状態に起因していると結論した。またエネルギーの高いほうのしきい値(24.5±2.0eVと23.1±0.5eV)に関しては、2電子励起状態が寄与している可能性を示した。

Kouchiらは、3.1節で述べたように、CH<sub>4</sub>をはじめとする10電子系列分子について電子衝撃により生じるH(n=3)の放出するBalmer-α発光のドップラープロファイル測定を行ない、H(n=3)の運動エネルギーを求めた[19, 18]。そして、それに基づき解離前駆体である超励起状態を研究した。H<sub>2</sub>O分子については、18eV付近にH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>の(1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>状態をイオンコアとする超励起状態が存在することをしめした。また25-30eV付近に、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>の(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>状態をイオンコアとする超励起状態あるいは2電子励起状態が存在していることを指摘した。

また、Kurawakiらによっても、H<sub>2</sub>O分子の電子衝突によるBalmer-βけい光放出の断面積曲線、および電子衝撃により生じるH(n=3)の放出するBalmer-α発光のドップラー

ロファイル測定が行われており、18eV 付近における  $(1b_2)^{-1}$  状態をイオンコアとする超励起状態、および 25–30eV 付近における、 $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする超励起状態あるいは 2 電子励起状態の存在が指摘されている [90]。

次に、光励起の実験について述べる。Dutuit らは、放射光励起による、非分散けい光スペクトルを、入射光子エネルギーにて測定した [88]。かれらはまた、29eV 付近および 31eV 付近に、けい光を放出する超励起状態に起因する構造を見出し、その超励起状態が、 $(2a_1)^{-1}$  イオンに収束する Rydberg 状態のようであると述べた。

Wu らは Lyman- $\alpha$  および Balmer けい光放出断面積を、入射光子エネルギーの関数として測定したが [91]、Wu らも 18eV 付近に超励起状態に起因するピークを観測している。

このように  $H_2O$  分子超励起状態に関する報告はいくつかあるものの、2 電子励起状態については存在する可能性が指摘されているだけであり、その存在はあいまいである。

一方、 $CH_4$  や  $NH_3$  分子と同様、2 電子励起状態のイオンコアとなる double-hole one-electron 状態などのイオン状態は、光電子分光法によって、超励起状態、2 電子励起状態よりも詳しく研究されている。そこで、これらを次に概観してみよう。

## $H_2O^+$ の電子状態に関するこれまでの研究

$CH_4$ 、 $NH_3$  について述べたように (3.1、4.1 節参照)、超励起  $H_2O$  分子もまた、 $H_2O^+$  イオンコアに電子が一つ束縛されたものであるといえる。この観点から、 $H_2O^+$  の電子状態について述べよう。

Banna ら [29] によって測定された光電子スペクトルを図 5.1 に示す。図 5.1 に現れた束縛エネルギー 12.6、14.8、18.6、32.6eV のピークは、それぞれ  $H_2O^+$  の single-hole 状態  $(1b_1)^{-1}$ 、 $(3a_1)^{-1}$ 、 $(1b_2)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$  状態に起因している [29]。また、 $H_2O^+$  の single-hole 状態  $(1a_1)^{-1}$  のイオン化ポテンシャルは、539.7eV である [30]。以上、文献 [29, 30] で報告された  $H_2O^+$  の single-hole 状態のイオン化ポテンシャルを、表 5.1 にまとめた。

さて、再び図 5.1 に注目しよう。図 5.1 には、束縛エネルギー 27eV 付近にピーク構造が観測されていることがわかる。さらに  $(2a_1)$  状態に起因する 32.6eV のピークの高エネルギー側に、尾が生じているのが分かる。これら、27eV ピークおよび 32.6eV ピークの高エネルギー側の尾は、1 つの電子がイオン化し、もう 1 つの電子がある束縛状態に励起した状態 (double-hole one-electron states) に起因している [29]。これらの double-hole one-electron states は他の光電子分光実験や  $(e,2e)$  法による実験においても、その存在が報告されている [92, 93, 94, 95, 96, 29]。このような  $H_2O^+$  の double-hole one-electron 状態の存在はそれをイオンコアとする 2 電子励起の超励起状態が存在しうることを示している、ということを強調しておこう。

本研究では、 $H_2O$  を光励起させ、OH ラジカルや励起水素原子が放出するけい光を波長分散して検出し、絶対値として、それらのけい光放出断面積を測定した。入射光子エネルギー

| Ionic state   | vertical i.p. / eV |
|---------------|--------------------|
| $(1b_1)^{-1}$ | 12.6 [29]          |
| $(3a_1)^{-1}$ | 14.8 [29]          |
| $(1b_2)^{-1}$ | 18.6 [29]          |
| $(2a_1)^{-1}$ | 32.6 [29]          |
| $(1a_1)^{-1}$ | 539.7 [30]         |

表 5.1: H<sub>2</sub>O のイオン化ポテンシャル (IP)

ギーの範囲は 17 ~ 41eV である。そして inner valence 軌道、すなわち  $(2a_1)$  軌道のイオン化ポテンシャル付近のエネルギー領域に、2 つの 2 電子励起状態が存在することを明瞭に示した。

## 5.2 けい光スペクトル

生成する解離フラグメントおよび放出されるけい光

H<sub>2</sub>O 実験において、観測中心波長  $\lambda_c$  は 390, 650nm であるので、けい光の測定波長範囲は 250 ~ 790 nm である。そこで、H<sub>2</sub>O の光励起によって、250 ~ 790 nm の波長範囲にどのようなけい光が観測され得るかを調べた。表 5.2 にその結果を示す [48, 63, 64, 88]。ただし、イオン対生成は考慮に入れていないため、負イオンからのけい光は除いている。また本研究の入射光子エネルギーを考えて、O<sup>+</sup> イオンおよび多価イオンからのけい光も考慮していない。表 5.2 より、測定光波長範囲内 (250-790 nm) にあるけい光は以下の通りである。

表 5.2: 測定けい光波長範囲 (250 ~ 790 nm) にある H<sub>2</sub>O の光励起に起因する、考え得るけい光 (ただし多価イオンは除く)[48, 63, 64, 88]。

| 中性               | けい光の有無  | イオン                           | けい光の有無                                      |
|------------------|---|-------------------------------|---|
| H <sub>2</sub> O | 測定範囲外にけい光あり   | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ |
| OH               | $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$<br>$B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma^+$ | OH <sup>+</sup>               | $A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$          |
| O                | 250 ~ 790 nm に多数の<br>けい光あり  |                               |   |
| H <sub>2</sub>   | 250 ~ 790 nm に多数の<br>けい光あり  | H <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | 測定範囲外にけい光あり                                 |
| H                | Balmer 系列<br>( $n \rightarrow n' = 2, n \geq 3$ )                           |                               |   |

1. H 原子からの Balmer けい光 (H( $n \rightarrow n' = 2, n \geq 3$ ))
2. O 原子からのけい光
3. H<sub>2</sub> 分子からのけい光
4. ラジカルからのけい光  
OH( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ )、OH( $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma^+$ )
5. ラジカルイオンからのけい光  
OH<sup>+</sup>( $A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$ )
6. 親イオンからのけい光  
H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ )

### けい光スペクトル

図 5.2 と 5.3 に、H<sub>2</sub>O 分子から生成する励起フラグメントの放出するけい光スペクトルの例を示す。図 5.2 は (a)、(b) とともに観測中心波長が 390nm であり、入射光子のバンドパス

は0.14nmである。入射光子エネルギーは図5.2(a)で19.0eV、(b)で28.4eVである。また、図5.3は(a)、(b)ともに観測中心波長が650nmであり、入射光子のバンドパスは0.22nmである。入射光子エネルギーは図5.3(a)で28.9eV、(b)で31.0eVである。

図5.2と5.3においてははっきりと観測されたけい光は、以下の通りである。

1. Balmer- $\alpha$ (図5.3(a)、(b)参照)
2. Balmer- $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ (図5.2(a)、(b)参照)
3. OH( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ ,  $\Delta v = 0$ )、および OH<sup>+</sup>( $A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$ ,  $\Delta v = 0$ ) (図5.2(b)参照)
4. O( $3p\ ^5P \rightarrow 3s\ ^5S^0$ )(図5.3(a)、(b)参照)
5. H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ )(図5.2(b)、5.3(a)、(b)参照)

これらのけい光のうち、O( $3p\ ^5P \rightarrow 3s\ ^5S^0$ )けい光については、けい光強度が非常に弱かったために、けい光放出断面積を求めていない。また、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ )けい光は、けい光スペクトル上にある程度強い強度で現れているが、けい光波長が $\beta(\lambda; \lambda_f)$ の求まる波長範囲よりも、短波長側・長波長側共に広範囲にわたるため、断面積の絶対値を求めることはできない。さらに、 $\beta_{(Mn)}(\lambda_{em}; \lambda_c)$ が一定と見なせるような狭いバンドではないため(p.37参照)けい光放出断面積の相対値を求めることもできない。そのため、けい光放出断面積は求めなかった。

以上を踏まえ、本研究のH<sub>2</sub>O分子を標的とした測定で観測されたけい光を表5.3にまとめる。表5.3のけい光のうち、けい光放出断面積絶対値を入射光子エネルギーの関数として求めることができたのは、Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$ けい光であり、その相対値を入射光子エネルギーの関数として求めることができたのは、Balmer- $\alpha$ 、OH( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ ,  $\Delta v = 0$ )、OH<sup>+</sup>( $A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$ ,  $\Delta v = 0$ )けい光である。

表 5.3: 本研究で観測された H<sub>2</sub>O 分子の光励起に起因するけい光。入射光子エネルギーの関数として、けい光放出断面積の絶対値を求めることができたものには 印を、けい光放出断面積の相対値を求めることができたものには 印を付けた。H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) けい光は、けい光波長が  $\beta(\lambda; \lambda_f)$  の求まる波長範囲の外にも存在しており、また、 $\beta_{(\text{Mn})}(\lambda_{\text{em}}; \lambda_c)$  が一定と見なせるような狭いバンドではないため、けい光放出断面積は求めなかった。O(3p <sup>5</sup>P → 3s <sup>5</sup>S<sup>0</sup>) けい光は、けい光強度が弱いために、断面積を求めていない。

| けい光帯  | けい光波長 (nm)[63, 64] |
|---|--------------------|
| Balmer- $\alpha$ (H( $n = 3 \rightarrow n' = 2$ ))                            | 656.3              |
| - $\beta$ (H( $n = 4 \rightarrow n' = 2$ ))                                   | 486.1              |
| - $\gamma$ (H( $n = 5 \rightarrow n' = 2$ ))                                  | 434.0              |
| - $\delta$ (H( $n = 6 \rightarrow n' = 2$ ))                                  | 410.2              |
| - $\varepsilon$ (H( $n = 7 \rightarrow n' = 2$ ))                             | 397.0              |
| - $\zeta$ (H( $n = 8 \rightarrow n' = 2$ ))                                   | 388.9              |
| - $\eta$ (H( $n = 9 \rightarrow n = 2$ ))                                     | 383.5              |
| OH( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i, \Delta v = 0$ )                        | 301 ~ 327          |
| OH <sup>+</sup> ( $A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-, \Delta v = 0$ )          | 345 ~ 370          |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ( $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ ) | 350 ~ 750          |
| O(3p <sup>5</sup> P → 3s <sup>5</sup> S <sup>0</sup> )                        | 777.4              |

## 5.3 入射光子エネルギーの関数としてのけい光放出断面積

### けい光放出断面積 vs 入射光子エネルギー

図 5.4 ~ 5.12 に、本研究で得たけい光放出断面積を、入射光子エネルギーの関数として示した。表 5.1 に挙げた垂直イオン化ポテンシャルと、表 5.6 の解離極限もともに示している。入射光子エネルギーの範囲は、Balmer- $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\varepsilon$ 、 $\text{OH}^+(\text{A} \rightarrow \text{X}, \Delta v = 0)$  については 17 ~ 41 eV、Balmer- $\zeta$ 、 $\eta$  については 17 ~ 30 eV、 $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X}, \Delta v = 0)$  については 18eV ~ 35eV である。Balmer- $\beta$ - $\eta$  については 2002 年 2 月のビームタイムにおいて取得した結果を示す。後述するフィッティングの際にも 2002 年 2 月における結果のみを用いており、2002 年 5 月のビームタイムにおいて取得した結果は用いていない。2002 年 5 月の結果は、数個の入射光子エネルギーのみを含み、再現性の確認を目的としたものである。再現性は十分であった。

各けい光放出断面積測定時におけるけい光波長の分解能および入射放射光のバンドパス、対応するエネルギー幅を表 5.4 にまとめる。なお入射放射光のエネルギーステップは、Balmer- $\alpha$  以外のけい光放出断面積曲線については、入射光子エネルギーが 18eV 以下では約 50meV、18-18.5eV では約 27meV、18.5-21eV では約 60meV、21-26eV では約 1eV、26eV 以上では約 400meV である。また、Balmer- $\alpha$  のけい光放出断面積曲線については、入射光子エネルギー 21eV 以下では約 100meV、21eV 以上では約 300meV である (図 5.4 ~ 図 5.12 参照)。

表 5.4:  $\text{H}_2\text{O}$  実験におけるけい光スペクトルの波長分解能および入射放射光のバンドパス (エネルギー幅)。

| $\text{H}_2\text{O}$                                     |                |            |                                 |
|--|----------------|------------|---------------------------------|
| けい光/マシンタイム   | けい光波長の分解能 (nm) | 入射放射光      |                                 |
|  |                | バンドパス (nm) | 入射光子エネルギー 25eV におけるエネルギー幅 (meV) |
| Balmer- $\beta$ - $\eta$ /2002 年 2 月                     | 2.9            | 0.14       | 71                              |
| Balmer- $\alpha$ /2002 年 10 月                            | 2.9            | 0.22       | 111                             |
| $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ /2002 年 2 月   | 2.9            | 0.14       | 71                              |
| $\text{OH}^+(\text{A} \rightarrow \text{X})$ /2002 年 2 月 | 2.9            | 0.14       | 71                              |

Balmer- $\zeta$ 、 $\eta$ 、 $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X}, \Delta v = 0)$  けい光において、入射光子エネルギー範囲の上限が他よりも低い。その理由は、入射光子エネルギー 30eV 以上においては得られた断面積のばらつきが大きくなってしまったからである。 $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X}, \Delta v = 0)$  けい光については、

入射光子エネルギー 18eV 以下においては、けい光スペクトルに含まれるバックグラウンドノイズの差し引きを十分には行うことができなかった (2.2.2 節参照)。そこで 18eV 以下のエネルギー領域においては、そのけい光放出断面積を求めなかった [36]。表 5.3 における他のけい光が存在する波長領域においては、この問題は深刻ではない。

## 他の研究結果との比較

### 1) 電子衝撃実験との比較

Beenakker らは、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の電子衝撃により生成する励起解離フラグメントからのけい光放出断面積を電子衝突エネルギー  $E_{\text{el}}$  の関数として測定し、式 (3.8) に従い、Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  けい光放出の電気的雙極子行列要素の平方  $|M_{\text{em}}|^2$  を求めた [89]。

3.3 節で述べたように式 (3.7)、(3.10) に基づき、本研究で得られた  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer けい光放出断面積  $\sigma_{\text{em}}(E)$  から、その  $|M_{\text{em}}|^2$  を求めることができる。そこで、それらを Beenakker らが電子衝撃により求めた  $|M_{\text{em}}|^2$  と比較してみよう。式 (3.10) の積分を実行する場合、その積分の範囲は本来全空間でなくてはならないが、実際にはしきいエネルギーから 41 eV までの範囲に限られる (図 5.4 ~ 5.6 参照)。比較の結果を表 5.5 に示す。両者の不一致の程度は、 $\text{CH}_4$  の場合よりもやや大きい (表 3.6 参照)。不一致の理由は、

表 5.5:  $\text{H}_2\text{O}$  における、Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  けい光放出の電気的雙極子行列要素の平方  $|M_{\text{em}}|^2$ 。単位は原子単位である。

|   | 本研究 (光励起)            | Beenakker <i>et al.</i> (電子衝撃) [89] |
|---|----------------------|-------------------------------------|
| Balmer- $\beta$ $\text{H}(n = 4 \rightarrow n' = 2)$  | $7.9 \times 10^{-4}$ | $(2.84 \pm 0.10) \times 10^{-3}$    |
| Balmer- $\gamma$ $\text{H}(n = 5 \rightarrow n' = 2)$ | $2.7 \times 10^{-4}$ | $(1.36 \pm 0.06) \times 10^{-3}$    |
| Balmer- $\delta$ $\text{H}(n = 6 \rightarrow n' = 2)$ | $1.4 \times 10^{-4}$ | $(5.19 \pm 0.30) \times 10^{-4}$    |

$\text{CH}_4$  の場合と同じく、1) これら 2 つの実験が別々の実験手法と断面積絶対値化の手続きに基づいていること、2) 本研究においては式 (3.10) の積分範囲が全空間でないこと (上記参照)、の 2 つにあると思われる。もしも 2) が主たる理由であるならば、入射光子エネルギー 41eV 以上の領域に大きなけい光放出断面積があることになる。それはおそらく解離性イオン化に起因していることであろう。

さて、Beenakker らは、O 原子からのけい光 ( $\text{O}(3p \ ^5\text{P} \rightarrow 3s \ ^5\text{S}^0)$ : 波長 777.4nm) も検出し、そのけい光放出断面積を求めている。彼らの  $\text{O}(3p \ ^5\text{P} \rightarrow 3s \ ^5\text{S}^0)$  のけい光放出断面積 対電子衝突エネルギーのプロットには、17.6eV と 23.1eV の 2 つの onset が見出されており、2 つ目の onset は 2 電子励起状態に起因していると指摘している。このけい光波長は本研究では弱い強度でしか観測できていない (図 5.3 参照)。これは電子衝突と光励起の違いに起因していることであろう。

Building up principle のスピン多重度の点から考察してみよう。5重項の原子 ( $O(3p, ^5P)$ ) と、2つの2重項の原子 (任意の中性の H 原子) の組み合わせから導かれる分子状態のスピン多重度は、7重項が1つ、5重項が2つ、3重項が1つである。本研究では  $H_2O$  の基底状態 ( $^1A_1$ ) からの光励起過程を扱っている。したがってこれらの状態への遷移は禁制であり、それゆえに本実験では弱い強度でしか観測できなかったと考えられる。

## 2) 光励起実験との比較 1

Wu らはスパーク放電による原子の発光線 (波長範囲 60nm ~ 90nm: 光子エネルギー 13.8 ~ 20.7 eV) を光源とし、 $H_2O$  の光励起に伴うけい光を分光器により波長分散し、Lyman- $\alpha$ 、Balmer- $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$  けい光のけい光放出断面積を測定している [91]。ただし彼らは、光子検出器として、光電子増倍管を使用した。彼らは本研究と同じように、 $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  けい光をリファレンスとして断面積絶対値を求めている。Wu らの Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  のけい光放出断面積を本研究の結果と比較してみよう (図 5.13)。両者が良く一致しているのがわかる。

また Wu and Judge [53] は、 $H_2O$  の光励起に起因する Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積を入射光子エネルギー 15 ~ 40eV の領域で測定した。本研究の入射光子エネルギー範囲とほぼ同じでありながら、本研究の Balmer けい光放出断面積曲線において、はっきりと観測できた 30eV 付近のピークが、彼らの断面積曲線には見出されていない (図 5.4 ~ 5.7、5.10 参照)。主量子数  $n = 3 - 7$  の励起水素原子からの Balmer けい光が放出されるエネルギー領域で、主量子数  $n = 2$  の励起水素原子からの Lyman- $\alpha$  けい光のみが見出されないとは考えにくい。ここでもう一度電子衝突実験との比較を行ってみよう。Möhlmann らは、 $H_2O$  の電子衝突に起因する Lyman- $\alpha$  のけい光放出断面積も測定し、その  $|M_{em}|^2$  の値が 0.120 あるいは 0.151 (原子単位) であることを報告した [97]。そこで、Wu and Judge [53] の Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積曲線から、式 (3.7) と (3.10) に基づき、その  $|M_{em}|^2$  を導出し、比較することにした。導出された値は 0.024 原子単位であった。この不一致は、表 5.5 における本実験の不一致と同程度である。残念ながら、この比較からは両者の違いの原因は分からなかった。

## 3) 光励起実験との比較 2

Dutuit らは放射光を光源として、入射光子エネルギー 12 ~ 35 eV において  $H_2O$  の光励起に伴うけい光を光学フィルターにより分光し、けい光励起スペクトルを得た [88]。入射光子エネルギー 17 ~ 35eV における、波長範囲 330-600nm におけるけい光の励起スペクトルを図 5.14(a) の実線で示す。Dutuit らは、このけい光励起スペクトルに寄与するけい光は、 $H_2O^+(\tilde{A} \rightarrow \tilde{X})$ 、Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ ...、 $OH(B \rightarrow A)$  けい光であるとしている。また、図 5.14(a) には、 $H_2O^+(\tilde{A})$  生成の光イオン化断面積 [98] も示す (図 5.14(a) の黒三角)。Dutuit

らは図 5.14(a) に示すように、入射光子エネルギー 25.5 eV において、彼らの励起スペクトルを  $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}})$  生成の光イオン化断面積 [98] に規格化している。さらに Dutuit らは、図 5.14(a) のけい光励起スペクトルの 19eV 付近において  $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}})$  けい光の寄与を見積もっている (図 5.14(a) の白三角)。Dutuit らによれば、図 5.14(a) のけい光励起スペクトルにおける、入射光子エネルギー 19eV 付近のピークは、Balmer けい光に起因し、入射光子エネルギー 27~29eV および 30~32eV のピークは、OH(B → A) あるいは Balmer けい光に起因する。

以上を踏まえて、Dutuit らのけい光励起スペクトルから、 $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}})$  の寄与を差し引き、その結果を本研究における Balmer けい光放出断面積曲線と比較してみよう。まず、図 5.14(a) の黒三角および白三角に対して多項式フィッティングを行い、けい光励起スペクトルにおける  $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}})$  けい光の寄与を見積もる (図 5.14(a) の破線)。そして「(図 5.14(a) の実線)-(図 5.14(a) の破線)」の結果を、図 5.14(b) の実線で示す。ただし、その絶対値には、意味はないと考えられる。というのは、1)  $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}})$  けい光は、長い  $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}})$  のけい光寿命 ( $10\mu\text{s}$ ) のために、かなり消光されていることが、Dutuit らによりたしかめられ、2) さらに  $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}})$  けい光、Balmer けい光、OH(B→A) けい光の感度が互いに異なっているからである。ただし、断面積相対値としての意味は、有しているであろう。そこで図 5.14(b) における実線は相対値として示す。そして本研究で得られた Balmer けい光放出断面積曲線の形が、互いに良く似ていることから (図 5.4~図 5.10 参照)、代表として Balmer- $\beta$  けい光放出断面積曲線を同時に図 5.14 に示す (図 5.14 の黒丸)。両曲線は入射光子エネルギー 19eV 付近で規格化した。両曲線はよく一致することが分かる。このことから、Dutuit らのけい光励起スペクトルにおける 19eV 付近、27~29eV、30~32eV のピークは、すべて Balmer けい光に起因しており、彼らの主張する OH(B→A) けい光の寄与は無視し得る程度に過ぎないことが分かる。

#### 4) 光励起実験との比較 3

Mitsuke [99] は、本研究と同様に、 $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する解離フラグメントからのけい光を、分光器で分散して冷却型 CCD で検出し、観測されたけい光のけい光放出断面積 (絶対値および相対値) を入射光子エネルギーの関数として測定した。彼の実験におけるけい光波長の分解能は本研究におけるよりも高いが、入射光子エネルギーは本研究におけるほど多くない。ほぼ同様の実験を行っているにもかかわらず、Mitsuke のけい光放出断面積曲線と本研究の結果は、一致しない。そこで、これらの不一致について、一つずつ考えてみよう。

##### ・ Balmer けい光について

Mitsuke の結果と我々の結果は 19eV 付近のピークでは一致している。しかし、図 5.15 に示すように、30eV より大きなエネルギー領域においては、大きく異なっている。我々の断面積曲線はピーク構造をとるが、Mitsuke らの Balmer けい光の放出断面積は 30eV 以上

で単調に増加し続けている。ところが前述のように、本研究における Balmer けい光放出断面曲線の形は、Dutuit らそれとよく一致している。このように対照的な二つの結果が得られてしまった。ここでは、それぞれの実験において入射光量をどのように測定しているかに注目してみよう。Dutuit らは入射光量を光電子増倍管とサリチル酸ナトリウムの組み合わせで、けい光放出断面積の測定中に入射光量を同時に測定している。本研究では標的分子の吸収の影響を避けるためにガスセルに標的ガスの入っている状況下で、入射光量を測定するという方法はとっていないが、サリチル酸ナトリウムの入射光子エネルギーに対する特性  $\zeta\gamma$  (図 2.6 参照) に拠り所を求めているという点で、Dutuit の光量測定の手法は、本研究におけるそれとほぼ同じである (2.2.1 節と 2.2.2 節参照)。一方 Mitsuke は入射光量を金のプレートによって測定している。彼は金プレートの感度の入射光子エネルギー依存性については、何も記述しておらず、この点で大いに疑問が残る。例えば校正されたシリコンフォトダイオードなど他の入射光量測定手法に基づく断面積測定実験を行い、その結果と比較することは有用であろう。

・ OH(A→X) けい光について

Mitsuke は、入射光子エネルギー 30eV 以下では OH(A→X) けい光は見いだされないと述べている。図 5.11 に示したとおり、本研究においては超励起状態に起因するピークが見い出されており、両者の結果は大いに異なる。現時点ではなぜ違いが出来たのかはよくわからない。

### けい光放出断面積曲線の中に見出された超励起状態

Balmer けい光放出断面積曲線 (図 5.4 ~ 5.7, 5.10)、には、19eV 付近に明らかな共鳴ピークが現れるほかに、25eV 付近、29eV 付近、31eV 付近にも互いに重なり合っ共鳴ピークが現れているように見える。これらの共鳴ピークは、表 5.1 を考慮すると、明らかに超励起状態に起因していることが分かる。図 5.4 ~ 5.7 および 5.10 を見る限り、3.5 節で議論したように、25eV 付近、29eV 付近、31eV 付近の共鳴ピークは、ガウス関数で表せそうである。そこでピーク分離を目的に、図 5.4 ~ 5.7 および 5.10 における 22~34eV の構造に対し、3つのガウス関数の和をフィットさせた。その結果を図 5.4 ~ 5.7 および 5.10 に示すが、よいフィッティング結果が得られた (破線と実線)。破線は、各々のガウス関数を、実線はそれらの総和を示す。なお、Balmer- $\delta$  と Balmer- $\epsilon$  けい光放出断面積曲線においては、このフィッティングの結果、二つのガウス関数しか得られなかった (図 5.6 と 5.7 参照)。これは、25eV 付近の超励起状態の寄与が小さいために、それが断面積値のばらつきに埋もれてしまい、見かけ上 2つのガウス関数でよいフィットが得られたことによると思われる。

結果として Balmer けい光放出断面積曲線には 4つの超励起状態を見出すことが出来た。これら 4つの超励起状態が解離性自動イオン化によって励起水素原子を生成していることはなさそうである。なぜならば H( $n$ ) 生成に到る解離性イオン化の最低の解離極限は、31eV

ピークの立ち上がりよりも高いエネルギーにあるからである (図 5.4 ~ 5.7 および 5.10 の太字で示した  $H(n)+OH^+(X)+e^-$  の解離極限を参照)。

また  $OH(A \rightarrow X)$  のけい光放出断面積曲線には 19eV 付近に、 $OH^+(A \rightarrow X)$  のけい光放出断面積曲線には 29、31eV 付近にそれぞれ超励起状態に起因すると考えられる共鳴ピークが出現している (それぞれ図 5.11、5.12 の下向き矢印)。これらは Balmer けい光放出断面積曲線に見出された 19eV 付近、29eV 付近、31eV 付近の超励起状態と同じ超励起状態であろう。 $OH(A \rightarrow X)$  のけい光放出断面積曲線に見出された 19eV 付近の超励起状態は、 $OH(A)$  生成に到る解離性イオン化の最低の解離極限より下のエネルギーに存在しており (図 5.11 参照)、19eV 付近の超励起状態が中性解離によって、励起水素原子だけでなく  $OH(A)$  ラジカルも生成していることがわかる。 $OH^+(A \rightarrow X)$  のけい光放出断面積曲線に見出された 29、31eV 付近の超励起状態は、中性解離により励起水素原子を生成するだけでなく解離性自動イオン化によって  $OH^+(A)$  も生成していることがわかった。

結論として以下の 4 つの超励起状態を見出した。

1. 中性解離によって  $H(n = 3 - 9)$ 、および  $OH(A)$  を生成する 19eV 付近の超励起状態
2. 中性解離によって  $H(n = 3 - 5)$  を生成する 25eV 付近の超励起状態
3. 中性解離によって  $H(n = 3 - 7)$ 、解離性自動イオン化によって  $OH^+(A)$  を生成する 29eV 付近の超励起状態
4. 中性解離によって  $H(n = 3 - 7)$ 、解離性自動イオン化によって  $OH^+(A)$  を生成する 31eV 付近の超励起状態

### 超励起状態の同定

これら 4 つの超励起状態をさらに詳しく明らかにするために、図 5.16 に基づいて議論しよう。図 5.16 では、Balmer- $\beta$  けい光放出断面積を (a) に、入射光子エネルギー 60eV での光電子スペクトル [29] および SAC-CI general- $R$  法によって計算された、対応するスペクトル [100] を (b) に示した。文献 [29] の光電子スペクトルに現れる 12.6、14.8、18.6eV のピークは、それぞれ  $H_2O^+$  の single-hole 状態、 $(1b_1)^{-1}$ 、 $(3a_1)^{-1}$ 、 $(1b_2)^{-1}$  状態に起因し、他の配置は無視し得る [100] (表 5.1 参照)。32.6eV ピークは [29]  $H_2O^+$  の single-hole 状態、つまり  $(2a_1)^{-1}$  状態に起因しているが、double-hole one-electron 状態の寄与は 12.6、14.8、18.6eV のイオン状態に比べて大い [100]。32.6eV のピークに付随して、その高エネルギーと低エネルギーの両サイドに、サテライト構造が現れている (図 5.16(b) 参照)。高エネルギー側のサテライト構造は、他の研究グループによっても観測されている [92, 93, 94, 95, 96]。そして文献 [100] の計算結果は、このサテライト構造が  $H_2O^+$  の double-hole one-electron 状態に起因することを明瞭に示している。

19eV と 31eV 付近の超励起状態は、それぞれ  $(1b_2)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする。これらは 1 電子励起超励起状態であり、 $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ 、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態であろう。こ

ここで ' mo ' は分子軌道を表す。さて 25、29eV の超励起状態について考えよう。これらの超励起状態が  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアにしているかそうでないかが問題になるが、この問題を考えるにあたっては、NH<sub>3</sub> 分子における 22eV の超励起状態について行った議論がそのまま適用できる。つまり、一般に同じイオン状態をコアとする Rydberg 系列において、励起の振動子強度は、そのメンバーの主量子数を  $n$  とすると、 $n^{-3}$  に比例することが知られている [73] こと。そして、31eV 付近の超励起状態が  $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとしていることの二つを考慮すると、31eV の超励起状態に比べ、ずっと小さい Balmer けい光放出断面積しか示さない 25、29eV 付近の超励起状態が、 $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとしているとは考えにくい。結局、25、29eV 付近の超励起状態は、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の  $(2a_1)^{-1}$  状態の低エネルギー側にある double-hole one-electron 状態をイオンコアとする、2 電子励起状態であると結論できる。以上より 25、29eV 付近の超励起状態が、2 電子励起状態であることがわかった。そこでこれらをそれぞれ D1、D2 と名づけることにしよう。本研究により見出された H<sub>2</sub>O の 4 つの超励起状態を表 5.7 にまとめて示す。

Kouchi ら [19]、Kurawaki ら [90]、Beenakker ら [89] は、H<sub>2</sub>O の電子衝突実験によって励起水素原子を生成する H<sub>2</sub>O の 2 電子励起状態、あるいは  $(2a_1)^{-1}$  をイオンコアとする 1 電子励起超励起状態が、25eV 以上のエネルギー領域に存在することを指摘している。本研究において、この領域に 2 つの 2 電子励起状態 (D1, D2) と一つの 1 電子励起超励起状態  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  が存在することを、はっきりと示した。

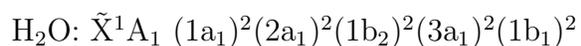
表 5.6: H<sub>2</sub>O から生成する起解離フラグメントとその解離過程、解離極限。解離極限は、文献 [63, 64, 48] のデータに基づいて求めた。

| Fragment  | Dissociation process   | Dissociation limit* / eV |
|---|--|--------------------------|
| H( <i>n</i> =3)   | H( <i>n</i> =3) + OH(X <sup>2</sup> Π <sub><i>i</i></sub> )                                | 17.2                     |
|   | H(3) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H( <i>n</i> =1)                                 | 21.6                     |
|   | H(3) + OH <sup>+</sup> (X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + e <sup>-</sup>                   | 30.1                     |
|   | H(3) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | 35.2                     |
|   | H(3) + O <sup>+</sup> (2p <sup>3</sup> <sup>4</sup> S) + H( <i>n</i> =1) + e <sup>-</sup>  | 35.2                     |
| H( <i>n</i> =4)   | H( <i>n</i> =4) + OH(X <sup>2</sup> Π <sub><i>i</i></sub> )                                | 17.9                     |
|   | H(4) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H( <i>n</i> =1)                                 | 22.3                     |
|   | H(4) + OH <sup>+</sup> (X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + e <sup>-</sup>                   | 30.8                     |
|   | H(4) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | 35.9                     |
|   | H(4) + O <sup>+</sup> (2p <sup>3</sup> <sup>4</sup> S) + H( <i>n</i> =1) + e <sup>-</sup>  | 35.9                     |
| H( <i>n</i> =5)   | H( <i>n</i> =5) + OH(X <sup>2</sup> Π <sub><i>i</i></sub> )                                | 18.2                     |
|   | H(5) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H( <i>n</i> =1)                                 | 22.6                     |
|   | H(5) + OH <sup>+</sup> (X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + e <sup>-</sup>                   | 31.1                     |
|   | H(5) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | 36.2                     |
|   | H(5) + O <sup>+</sup> (2p <sup>3</sup> <sup>4</sup> S) + H( <i>n</i> =1) + e <sup>-</sup>  | 36.2                     |
| H( <i>n</i> =6)   | H( <i>n</i> =6) + OH(X <sup>2</sup> Π <sub><i>i</i></sub> )                                | 18.3                     |
|   | H(6) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H( <i>n</i> =1)                                 | 22.7                     |
|   | H(6) + OH <sup>+</sup> (X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + e <sup>-</sup>                   | 31.2                     |
|   | H(6) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | 36.3                     |
|   | H(6) + O <sup>+</sup> (2p <sup>3</sup> <sup>4</sup> S) + H( <i>n</i> =1) + e <sup>-</sup>  | 36.3                     |
| H( <i>n</i> =7)   | H( <i>n</i> =7) + OH(X <sup>2</sup> Π <sub><i>i</i></sub> )                                | 18.4                     |
|   | H(7) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H( <i>n</i> =1)                                 | 22.8                     |
|   | H(7) + OH <sup>+</sup> (X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + e <sup>-</sup>                   | 31.3                     |
|   | H(7) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | 36.4                     |
|   | H(7) + O <sup>+</sup> (2p <sup>3</sup> <sup>4</sup> S) + H( <i>n</i> =1) + e <sup>-</sup>  | 36.4                     |
| H( <i>n</i> =8)   | H( <i>n</i> =8) + OH(X <sup>2</sup> Π <sub><i>i</i></sub> )                                | 18.5                     |
|   | H(8) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H( <i>n</i> =1)                                 | 22.9                     |
|   | H(8) + OH <sup>+</sup> (X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + e <sup>-</sup>                   | 31.4                     |
|   | H(8) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | 36.5                     |
|   | H(8) + O <sup>+</sup> (2p <sup>3</sup> <sup>4</sup> S) + H( <i>n</i> =1) + e <sup>-</sup>  | 36.5                     |
| H( <i>n</i> =9)   | H( <i>n</i> =9) + OH(X <sup>2</sup> Π <sub><i>i</i></sub> )                                | 18.5                     |
|   | H(9) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H( <i>n</i> =1)                                 | 22.9                     |
|   | H(9) + OH <sup>+</sup> (X <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> ) + e <sup>-</sup>                   | 31.4                     |
|   | H(9) + O(2p <sup>4</sup> <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                 | 36.5                     |
|   | H(9) + O <sup>+</sup> (2p <sup>3</sup> <sup>4</sup> S) + H( <i>n</i> =1) + e <sup>-</sup>  | 36.6                     |
| OH(A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> )                      | OH(A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> ) + H( <i>n</i> =1)                                       | 9.1                      |
|   | OH(A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> ) + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>                       | 22.7                     |
| OH <sup>+</sup> (A <sup>3</sup> Π <sub><i>i</i></sub> ) | OH <sup>+</sup> (A <sup>3</sup> Π <sub><i>i</i></sub> ) + H( <i>n</i> =1)                  | 21.5                     |
|   | OH <sup>+</sup> (A <sup>3</sup> Π <sub><i>i</i></sub> ) + H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> | 35.1                     |

表 5.7: 本研究で解明した H<sub>2</sub>O 分子の超励起状態。ND は中性解離過程 (neutral dissociation) を、DAI は解離性自動イオン化過程 (dissociative autoionization) を示す。



| エネルギー (eV) | 電子状態   | 励起解離フラグメント<br>/生成過程                      |
|------------|--|--|
| 19 eV      | (1b <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態 | •H(n=3-9)/ND<br>•OH(A)/ND                |
| 25eV       | 2 電子励起状態<br>(D1)   | •H(n=3-5)/ND                             |
| 29eV       | 2 電子励起状態<br>(D2)   | •H(n=3-7)/ND<br>•OH <sup>+</sup> (A)/DAI |
| 31eV       | (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態 | •H(n=3-7)/ND<br>•OH <sup>+</sup> (A)/DAI |



## 5.4 H<sub>2</sub>O 分子 2 電子励起状態

この節では、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> と同様に、2 電子励起状態 D1、D2 をその近傍にある 1 電子励起超励起状態 (2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo) と比較しながら、その振動子強度やピークエネルギーの観点から議論を行う。これらはいずれも Balmer けい光放出断面積曲線に見いだされる超励起状態である (表 5.7 参照)。

### 2 電子励起状態に由来するけい光放出の振動子強度

図 5.4 ~ 5.9 における (1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>(mo)、D1、D2、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo) 状態に起因する各ピークを、入射光子エネルギーについて積分することにより、各状態由来の Balmer けい光 (H( $n = 4 - 9 \rightarrow n' = 2$ )) 放出の振動子強度を得ることが出来る (式 (3.11) 参照)。4 つのピークのうち、(1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>(mo) ピークを除く 3 つのピークは、5.2 節で述べたように、ガウス関数で表現される (図 5.4 ~ 5.7 の実線と破線)。これらの振動子強度を水素原子の上準位の主量子数  $n$  について両対数プロットして、図 5.17 に示す。2 電子励起状態 D2 由来の Balmer けい光放出の振動子強度が、すぐ近傍の 1 電子励起超励起状態 (2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo) 由来のその約 1/2 程度にまで達していることに注目すべきである。CH<sub>4</sub> の 2 電子励起状態、NH<sub>3</sub> の 2 電子励起状態 (3.5、4.4 節参照) に引き続き、三度一電子平均場近似の下での常識「1 光子吸収による 2 電子励起は、1 電子励起に比べてずっと起こりにくい」(1.2.2 節参照) に反する実験結果が得られたことになる。CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O を通して、このような常識はずれの結果が、inner valence 電子のイオン化ポテンシャル近傍のエネルギー領域で起こっていることは、実に示唆に富んでいる。もちろん、このことは、このエネルギー領域に、CH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の double-hole one-electron 状態が存在することと、深く関係している (図 3.16、4.10、5.16 参照)。また NH<sub>3</sub> とは異なり、2 電子励起状態 D1 由来の Balmer けい光放出の振動子強度が、D2 由来のそれよりも、大幅に小さくなっている訳ではない。結局、 $n = 4 - 7$  において、以下の関係が得られた。

$$f_{\text{Bal}}((1b_2)^{-1}(\text{mo})) > f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) > f_{\text{Bal}}(\text{D2}) > f_{\text{Bal}}(\text{D1}), \quad (5.1)$$

ここで  $f_{\text{Bal}}$  は、それぞれの超励起状態に由来する Balmer けい光放出の振動子強度である。

さて、ここで図 5.16 を、図 3.16(CH<sub>4</sub>) および図 4.10(NH<sub>3</sub>) と比較してみよう。CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> の光電子スペクトル (図 3.16(c)、4.10(c) の曲線) には、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup> 主ピークの高エネルギー側に、double-hole one-electron 状態に起因するサテライト構造が出現している (3.1 節、4.1 節参照)。そして、Balmer けい光放出断面積曲線において、これらをイオンコアとする 2 電子励起状態 D2 に起因するピークが、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo) ピークの高エネルギー側に出現している (図 3.16(a)、4.10(a))。H<sub>2</sub>O の光電子スペクトル (図 5.16(b) の曲線) においても、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup> 主ピークの高エネルギー側に、double-hole one-electron 状態に起因するサテライト構造が出現している (5.1 節)。そこで Balmer けい光放出断面積曲線において、これらをイオンコア

とする 2 電子励起状態に起因するピークが、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  ピークの高エネルギー側に出現すると予想される。ところが図 5.16(a) に示すように、この予想は見事にはずれ、2 電子励起状態 D2 に起因するピークは、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  ピークの低エネルギー側に現れる。このように同じ 10 個の電子を持つ分子であっても、inner valence 電子のイオン化ポテンシャル付近に存在し、 $H(n)$  を生成する 2 電子励起状態の観点では、 $\text{H}_2\text{O}$  は、 $\text{CH}_4$  および  $\text{NH}_3$  とは、ずいぶんと異なっているように見える。例えば、 $\text{CH}_4$  や  $\text{NH}_3$  では、 $H(n \geq 3)$  生成において電子励起が重要であるのに対し、 $\text{H}_2\text{O}$  では、それだけではなく、生成した共鳴状態の崩壊も重要になるのかもしれない。

ここで一つ注意しておくべきことがある。それは D1、D2、 $\dots$  という 2 電子励起状態の名前における番号の意味である。D はもちろん、doubly excited states (molecules) の頭文字に由来しているが、それに続く番号は、単にエネルギーの低いものから順に 1、2、 $\dots$  と付けただけである。したがって、例えば  $\text{CH}_4$  の D2、 $\text{NH}_3$  の D2、 $\text{H}_2\text{O}$  の D2 状態が、1.3 節で述べた意味において、互いに相関しているのかどうかは、定かではない。

### Balmer けい光 ( $H(n \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度と主量子数 $n$ の関係

図 5.17 は Balmer けい光放出の振動子強度が、水素原子の上準位の主量子数  $n$  の増加にしたがってどのように減少するかを示している。フィッティングの結果、以下のことが明らかとなった (図 5.17 の直線)。

$$f_{\text{Bal}}((1b_2)^{-1}(\text{mo})) \propto n^{-4.4} \quad (n = 4 - 9) \quad (5.2)$$

$$f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) \propto n^{-5.3} \quad (n = 4 - 7) \quad (5.3)$$

$$f_{\text{Bal}}(\text{D2}) \propto n^{-5.0} \quad (n = 4 - 7) \quad (5.4)$$

ここで  $f_{\text{Bal}}$  は、それぞれの超励起状態に由来する Balmer けい光放出の振動子強度を表す。図 5.17 には、Balmer- $\alpha$  放出の振動子強度もプロットした。5.2 節で述べたように、本実験においては、Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積の絶対値は得られず、その相対値が求まった。ところで、5.3 節で述べたように Wu らは入射光子エネルギー 19eV 付近で Balmer けい光放出断面積の絶対値を測定しているが、本実験の結果と比較したところ、よい一致が得られた (5.13 参照)。そこで彼らの Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積を用いることにより、本実験における Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積曲線の縦軸を絶対値化した。その様子を図 5.18 に示す。このようにして求まった Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積の絶対値から、 $f_{\text{Bal}}((1b_2)^{-1}(\text{mo}))$ 、 $f_{\text{Bal}}(\text{D1})$ 、 $f_{\text{Bal}}(\text{D2})$ 、 $f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo}))$  が求まることになる。それらを細いシンボルで示した。 $n = 3$  を含めても、式 (5.2)–(5.4) はほぼ成り立つことが分かる。また  $n = 3$  を含めても式 (5.1) も成り立つ。

## 2 電子励起 D1、D2 状態のイオンコア

Balmer けい光 ( $H(n = 3 - 9 \rightarrow n' = 2)$ ) の放出断面積曲線における、 $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ 、D1、D2、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態に起因するピークのピークエネルギーが、水素原子の上準位の主量子数  $n$  の増加とともに、どのように変化するかを、図 5.19 に示した。D1、D2、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  ピークのピークエネルギーは、5.3 節で述べた Gauss 関数のフィッティングにおいて求まる。一方、 $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$  ピークは、例えば図 5.13 に示すように、Gauss 関数であらわされるわけでないが、ピークエネルギーを求めるために、狭いエネルギー範囲において Gauss 関数をフィットさせた。CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> と同様に Rydberg 類似式 (式 (3.26)) によるフィッティングを試みたところ、図 5.19 に示すような、よくフィットする曲線が、図にある  $I$  と  $d$  の値に対して、求まった。この興味深い結果は、 $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ 、D1、D2、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態が、各々 Rydberg 系列を構成し、そのイオンコアのエネルギーがそれぞれ 19.4eV、26.6eV、28.7eV、32.0eV であることを示している。このようにして求まった 4 つのイオンコアのエネルギーを図 5.16(b) に下向き矢印で示す。このようなイオンコアは、光電子スペクトル (図 5.16(b) の曲線) に、ピークとして現れるはずである。実際に、19.4eV-32.0eV 付近には、それぞれ  $(1b_2)^{-1}$  ピークと  $(2a_1)^{-1}$  ピークが現れているし、26.6eV と 28.7eV 付近には、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の double-hole one-electron 状態に起因する構造が、現れている (5.1 節、図 5.16(b) 参照)。このような考察は、表 5.7 に示す 19、25、29、31eV 付近の超励起状態が、それぞれ 1 電子励起  $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$  状態、2 電子励起 D1 状態、2 電子励起 D2 状態、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態であるとの、先ほどの結論を、強く支持している。光電子スペクトル (図 5.16(b) の曲線) において、 $(2a_1)^{-1}$  ピークの高エネルギー側に、その低エネルギー側よりも強く、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の double-hole one-electron 状態が現れている。しかしながらそれらをイオンコアとする 2 電子励起状態は、2 電子励起 D1、D2 状態とは異なり、Balmer けい光放出断面積曲線には現れないようであり、この対比は実に興味深い。この対比については、実は本節の初めの部分においても、議論している。繰り返しになるが、inner valence 電子のイオン化ポテンシャル付近での H<sub>2</sub>O の光励起に起因する  $H(n \geq 3)$  生成を理解するためには、関係する共鳴状態の生成と崩壊の双方を正しく考慮することが、大切なのであろう。

## 5.5 D<sub>2</sub>O 分子 2 電子励起状態

### 同位体効果を研究する意義

H<sub>2</sub>O と、D<sub>2</sub>O は同位体の関係にある。H-O、D-O、間の振動を考えてみよう。振動の周期は D<sub>2</sub>O の方が遅くなる。一方、H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O は、同じポテンシャルエネルギー曲面を持つ。この二つのことから、励起 D<sub>2</sub>O 分子は励起 H<sub>2</sub>O 分子よりも中性解離の速度が遅くなると言える。よって D<sub>2</sub>O の方が、2 電子励起状態をはじめとする超励起状態を經由して、中性解離フラグメントを生成する断面積が小さくなるだろうと考えられる。本研究では中性解離過程を経て、放出されるけい光をプローブとしている。そのため、けい光放出断面積に、どの程度の同位体効果が現れるかを調べることによって、前駆体となる 2 電子励起状態や超励起状態の特徴を知ることができると期待できる。

### Balmer- $\alpha$ けい光放出断面積曲線

同位体効果を論じるにあたって、本研究では Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積曲線を用いる。H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O の Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積を測定したのが同一のビームタイムであり、しかも後述するように、両測定の間で  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  に変化がないと考えられるのがその理由である。他のけい光放出断面積曲線は、H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O で異なるビームタイムで測定を行っており、H<sub>2</sub>O 分子と D<sub>2</sub>O 分子における結果の違いが、同位体効果に起因しているのか、 $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  の違いに起因しているのかが、必ずしもはっきりとしてないため、同位体効果を論じるのにはあまり適していない。

そこで、図 5.20 に D<sub>2</sub>O の光励起に起因する Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積を、入射光子エネルギーの関数として示した。垂直イオン化ポテンシャルと、表 5.8 に挙げた D( $n = 3$ ) 生成に到る解離極限も共に示している。

表 5.8: D<sub>2</sub>O からの、D( $n = 3$ ) 生成の解離過程とその解離極限。解離極限は、文献 [63, 64, 101] のデータに基づいて求めた。

| Fragment   | Dissociation Process  | Dissociation Limit / eV |
|------------|---|-------------------------|
| D( $n=3$ ) | D( $n=3$ ) + OD( $X^2\Pi_i$ )                                       | 17.3                    |
|            | D(3) + O( $2p^4\ ^3P$ ) + D( $n=1$ )                                | 21.7                    |
|            | D(3) + OD <sup>+</sup> ( $X^3\Sigma^-$ ) + e <sup>-</sup>           | 30.2                    |
|            | D(3) + O( $2p^4\ ^3P$ ) + D <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>           | 35.3                    |
|            | D(3) + O <sup>+</sup> ( $2p^3\ ^4S$ ) + D( $n=1$ ) + e <sup>-</sup> | 35.4                    |

図 5.20 に示す D<sub>2</sub>O の光励起に起因する Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積曲線には、19eV 付近の明らかな共鳴ピークに加え、25eV 付近、29eV 付近、31eV 付近にも互いに重なり合った共鳴ピークが現れており、H<sub>2</sub>O の Balmer けい光放出断面積曲線とよく似た形をしてい

る。そこで  $\text{H}_2\text{O}$  の Balmer- $\alpha$  けい光放出断面面積に対して行ったように、22-34eV の構造に対し、3つの Gauss 関数をフィットさせた。結果を図 5.20 に示すが、 $\text{D}_2\text{O}$  の場合にもよいフィッティング結果が得られた。

結局、 $\text{D}_2\text{O}$  の Balmer- $\alpha$  けい光放出断面面積曲線には4つの超励起状態を見出すことができた。 $\text{D}(n=4)$  生成に到る解離性イオン化の最低の解離極限が、31eV ピークの立ち上がりよりも高いエネルギーにあることを考えると、これら4つの超励起状態は、解離性自動イオン化によって  $\text{D}(n=4)$  を生成していることはなさそうだ。次にこれら4つの超励起状態がどのような状態であるかを明らかにしよう。超励起状態を明らかにする上で、 $\text{H}_2\text{O}$  のけい光放出断面面積に見い出された4つの超励起状態の同定に関して行った議論が参考になる (p.136 参照) まず、 $\text{H}_2\text{O}$  の光電子スペクトルの 18.6eV、32.6eV に、 $\text{H}_2\text{O}^+$  の single-hole 状態  $(1b_2)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$  状態に起因するピークが見い出されていることを考えると、19eV と 31eV 付近の超励起状態は、それぞれ  $(1b_2)^{-1}$ 、 $(2a_1)^{-1}$  状態をイオンコアとする1電子励起超励起状態であり、それぞれ  $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ 、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態であろう。また 25, 29eV 付近の超励起状態についても、p.137 における議論とまったく同じ議論のもとに、これら2つの超励起状態が2電子励起状態に起因していることが分かる。そこでこれらの超励起状態をそれぞれ D1、D2 と名づける。本研究により見い出された、 $\text{D}_2\text{O}$  の4つの超励起状態を、表 5.9 にまとめて示す。

### Balmer- $\alpha$ のけい光放出断面面積曲線の比較

$\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  の Balmer- $\alpha$  のけい光放出断面面積曲線を 19eV 付近と 22~34eV 付近について比較するための図を 5.21 に示す。 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  の Balmer- $\alpha$  のけい光放出断面面積曲線は相互に比較可能な相対値である。以下に、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  の Balmer- $\alpha$  けい光放出断面面積が相互に比較可能な相対値である理由を述べる。Balmer- $\alpha$  けい光のけい光放出断面面積 対 入射光子エネルギーは、 $\text{H}_2\text{O}$  については2002年10月27日に、 $\text{D}_2\text{O}$  については2002年10月26日および27日 (以下これらの日付を 10/26 および 10/27 で表す) に測定している。ここで、図 5.10 および図 5.20 の縦軸は 2.2.2 節で定義した規格化されたカウント  $S'(\lambda_f, E; \lambda_c)$  を Balmer- $\alpha$  けい光のピークで積算した値である。ここで、断面面積測定装置全体の感度  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  が24時間以内で変化しないこと (2.2.2 節参照)、Balmer- $\alpha$  けい光のピーク波長が H、D 原子においてほぼ等しい (それぞれ 656.3nm、656.1nm) ことから、10/27 の  $\text{H}_2\text{O}$  実験、10/26 の  $\text{D}_2\text{O}$  実験、10/27 の  $\text{D}_2\text{O}$  実験で得られた  $S'(\lambda_f, E; \lambda_c)$  を Balmer- $\alpha$  けい光のピークで積算した値は、それぞれ 2.2.2 節の (2.49) 式を基に、

$$\sum_{\lambda_f \in \text{H}_\alpha} S'_{(\text{H}_2\text{O}10/27)}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \sigma_{\text{H}_\alpha}(E) \times \beta_{(10/27)}(\lambda_{\text{Balmer-}\alpha}; \lambda_c) \quad (5.5)$$

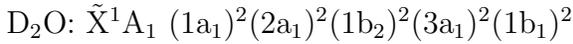
$$\sum_{\lambda_f \in \text{D}_\alpha} S'_{(\text{D}_2\text{O}10/26)}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \sigma_{\text{D}_\alpha}(E) \times \beta_{(10/26)}(\lambda_{\text{Balmer-}\alpha}; \lambda_c) \quad (5.6)$$

$$\sum_{\lambda_f \in \text{D}_\alpha} S'_{(\text{D}_2\text{O}10/27)}(\lambda_f, E; \lambda_c) = \sigma_{\text{D}_\alpha}(E) \times \beta_{(10/27)}(\lambda_{\text{Balmer-}\alpha}; \lambda_c) \quad (5.7)$$

表 5.9: 本研究で解明した D<sub>2</sub>O 分子の超励起状態。ND は中性解離過程 (neutral dissociation) を、DAI は解離性自動イオン化過程 (dissociative autoionization) を示す。



| エネルギー (eV) | 電子状態   | 励起解離フラグメント<br>/生成過程 |
|------------|--|---------------------|
| 19 eV      | (1b <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態 | •D(n=3)/ND          |
| 25eV       | 2 電子励起状態<br>(D1)   | •D(n=3)/ND          |
| 29eV       | 2 電子励起状態<br>(D2)   | •D(n=3)/ND          |
| 31eV       | (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> イオン状態をイオンコアとする<br>1 電子励起超励起状態 | •D(n=3)/ND          |



と表せる。ここで H<sub>α</sub>、D<sub>α</sub> は H、D 原子の Balmer-α けい光を、λ<sub>Balmer-α</sub> は Balmer-α けい光のピーク波長 (~ 656nm) を表す。λ<sub>Balmer-α</sub> は β(λ<sub>f</sub>; λ<sub>c</sub>) の絶対値が求まる波長範囲 (357 ~ 522nm(2.2.2 節参照)) 外であることから、β(λ<sub>Balmer-α</sub>; λ<sub>c</sub>) の絶対値はわからない。ここで、図 5.20 に示されるようにいくつかの入射光子エネルギー E<sub>i</sub> において、

$$\sum_{\lambda_f \in D_\alpha} S'_{(D_2O_{10/26})}(\lambda_f, E_i; \lambda_c) = \sum_{\lambda_f \in D_\alpha} S'_{(D_2O_{10/27})}(\lambda_f, E_i; \lambda_c) \quad (5.8)$$

が成り立っている。よって式 (5.6)、式 (5.7) および式 (5.8) より、

$$\beta_{(10/26)}(\lambda_{\text{Balmer-}\alpha}; \lambda_c) = \beta_{(10/27)}(\lambda_{\text{Balmer-}\alpha}; \lambda_c) \quad (5.9)$$

が成り立つ。したがって式 (5.5)、式 (5.6)、式 (5.7) および式 (5.9) より

$$\sum_{\lambda_f \in H_\alpha} S'_{(H_2O_{10/27})}(\lambda_f, E_i; \lambda_c) \text{ (図 5.10 の縦軸)}、\sum_{\lambda_f \in D_\alpha} S'_{(D_2O_{10/26})}(\lambda_f, E_i; \lambda_c) \text{ および}$$

$$\sum_{\lambda_f \in D_\alpha} S'_{(D_2O_{10/27})}(\lambda_f, E_i; \lambda_c) \text{ (図 5.20 の縦軸)} \text{ はそれぞれ } \sigma_{H_\alpha}(E)、\sigma_{D_\alpha}(E) \text{ に定数}$$

(β<sub>(10/26)</sub>(λ<sub>Balmer-α</sub>; λ<sub>c</sub>) = β<sub>(10/27)</sub>(λ<sub>Balmer-α</sub>; λ<sub>c</sub>)) をかけた値であり、両者は比較可能な相対値である。つまりこれらを引用した図 5.21 において、両者は比較可能である。

図 5.10、5.20 あるいは図 5.21 における (1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>(mo)、D1、D2、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo) 状態に由来する各ピークを、入射高エネルギーについて積分することによって、各超励起状態由来の

Balmer- $\alpha$  けい光放出の振動子強度を得ることができる。上述のように、図 5.10、5.20 あるいは図 5.21 の縦軸は、相互に比較可能な相対値であるから、積分によって得られる振動子強度も相互に比較可能な相対値である。H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O の Balmer- $\alpha$  のけい光放出断面積曲線に見出された 4 つの超励起状態についてその振動子強度の相対値をまとめたものを表 5.5 に示す。表 5.5 の各数値は、H<sub>2</sub>O の (1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>(mo) 状態に由来する Balmer- $\alpha$  けい光放出の振動子強度を 1 として表している。

(1b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>(mo) においては振動子強度は D<sub>2</sub>O の方が小さい値を示す。一方 22 ~ 34eV の領域、つまり D1、D2、(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo) については有意の差は見られなかった。

表 5.10: H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O における Balmer- $\alpha$  けい光放出の振動子強度の相対値

|                                   | (1b <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> (mo) | (2a <sub>1</sub> ) <sup>-1</sup> (mo) | D2    | D1     | inner valence の合計 |
|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|--------|-------------------|
| H <sub>2</sub> O                  | 1.00                                  | 0.205                                 | 0.182 | 0.0437 | 0.430             |
| D <sub>2</sub> O                  | 0.830                                 | 0.212                                 | 0.164 | 0.0505 | 0.426             |
| D <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O | 0.83                                  | 1.04                                  | 0.90  | 1.15   | 0.99              |

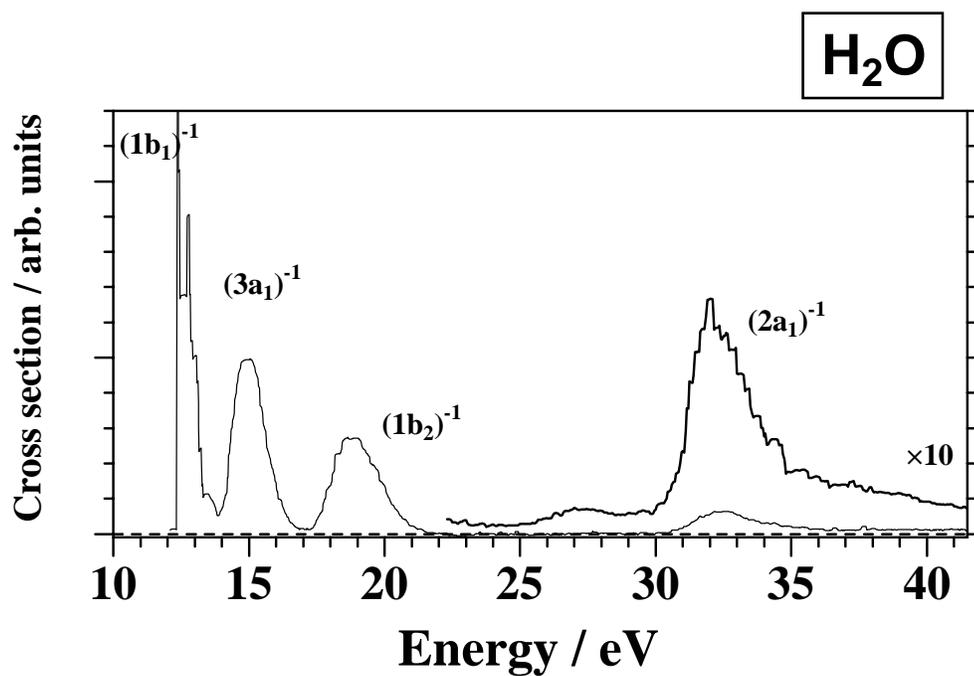


図 5.1: Banna らが測定した H<sub>2</sub>O の光電子スペクトル。入射光子エネルギー 100eV [29]。

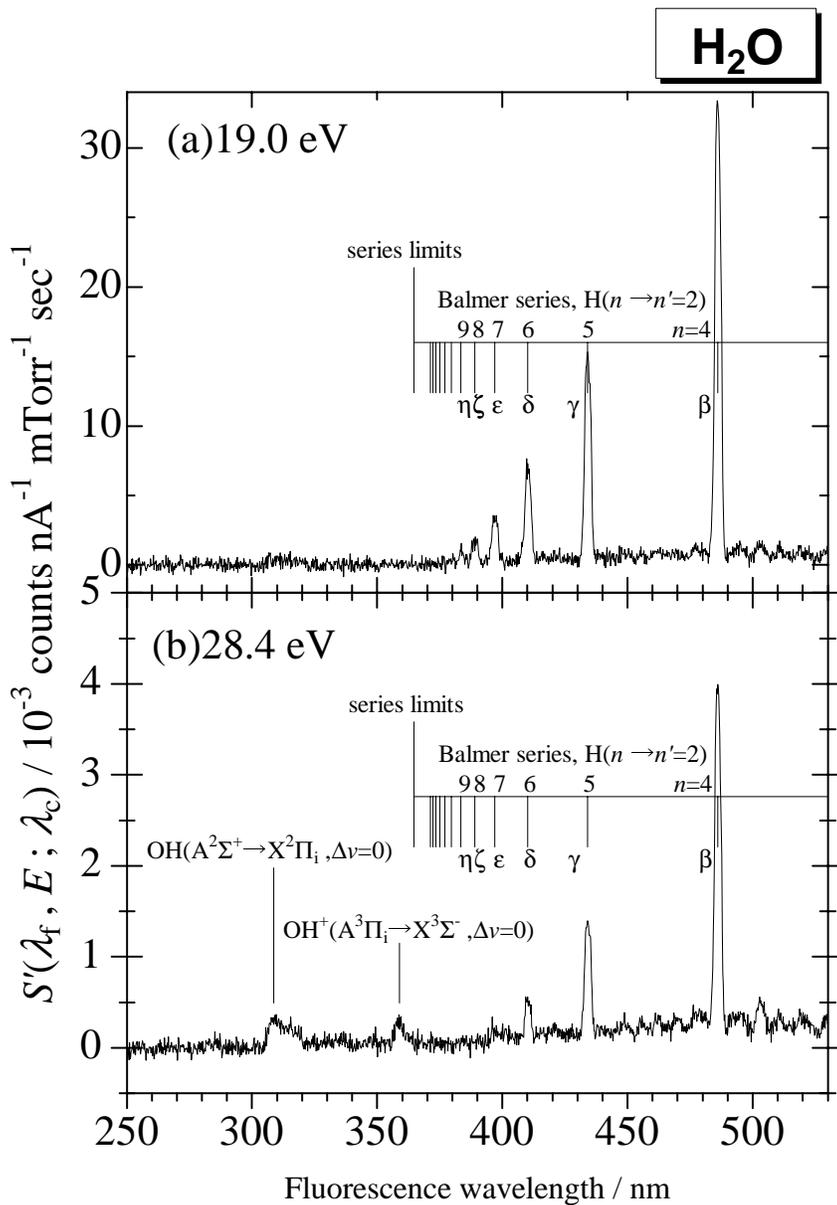


図 5.2:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因するけい光スペクトル。けい光波長分解能は 2.9 nm, 標的ガス圧は 12 mTorr, 観測中心波長は 390 nm である。入射光子エネルギーは、(a) 19.0eV, (b)28.4eV。入射光子のバンドパスは 0.14nm である。縦軸は 2.2.2 節における  $S'(\lambda_f, E; \lambda_c)$  であり、断面積測定装置全体の感度  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  による補正はしていない。

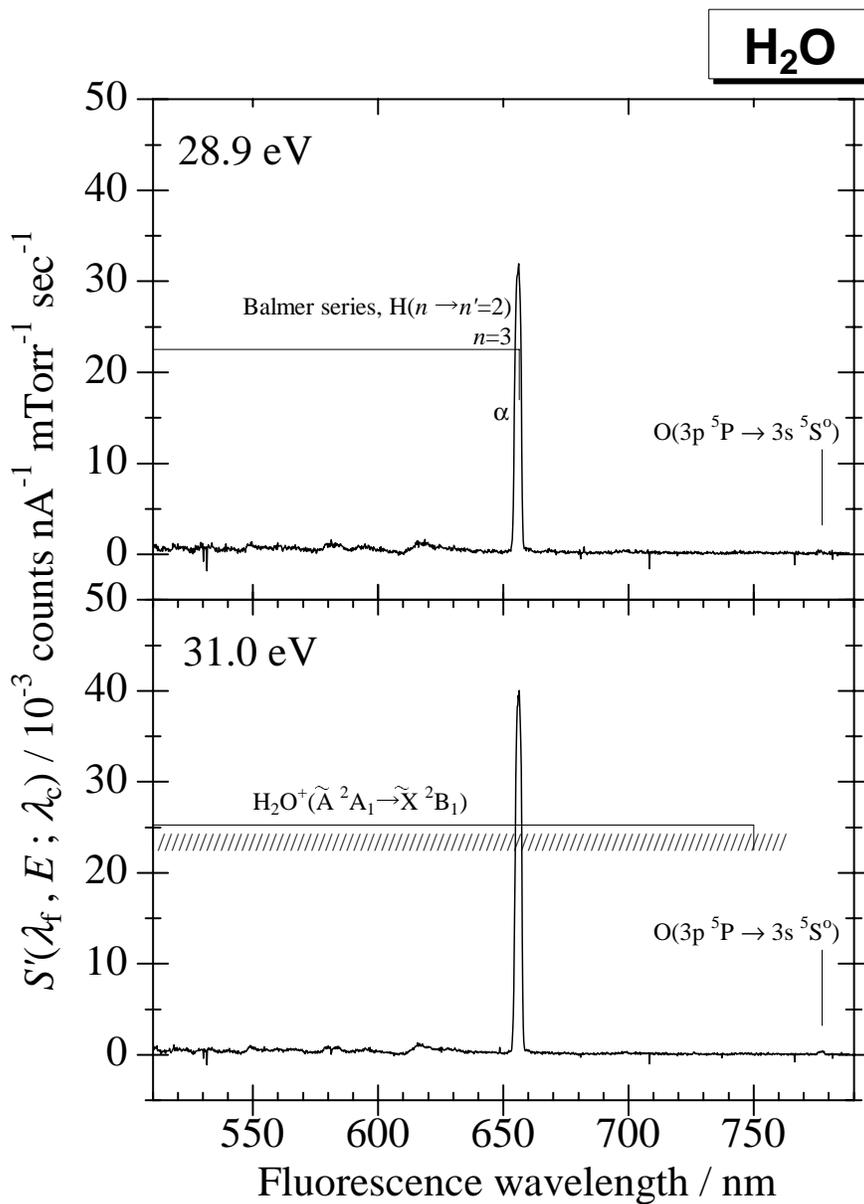


図 5.3:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因するけい光スペクトル。けい光波長分解能は2.9nm, 標的ガス圧は17mTorr, 観測中心波長は650nmである。入射光子エネルギーは、(a) 28.9eV, (b)31.0eV。入射光子のバンドパスは0.22nmである。縦軸は2.2.2節における  $S'(\lambda_f, E; \lambda_c)$  であり、断面積測定装置全体の感度  $\beta(\lambda_f; \lambda_c)$  による補正はしていない。

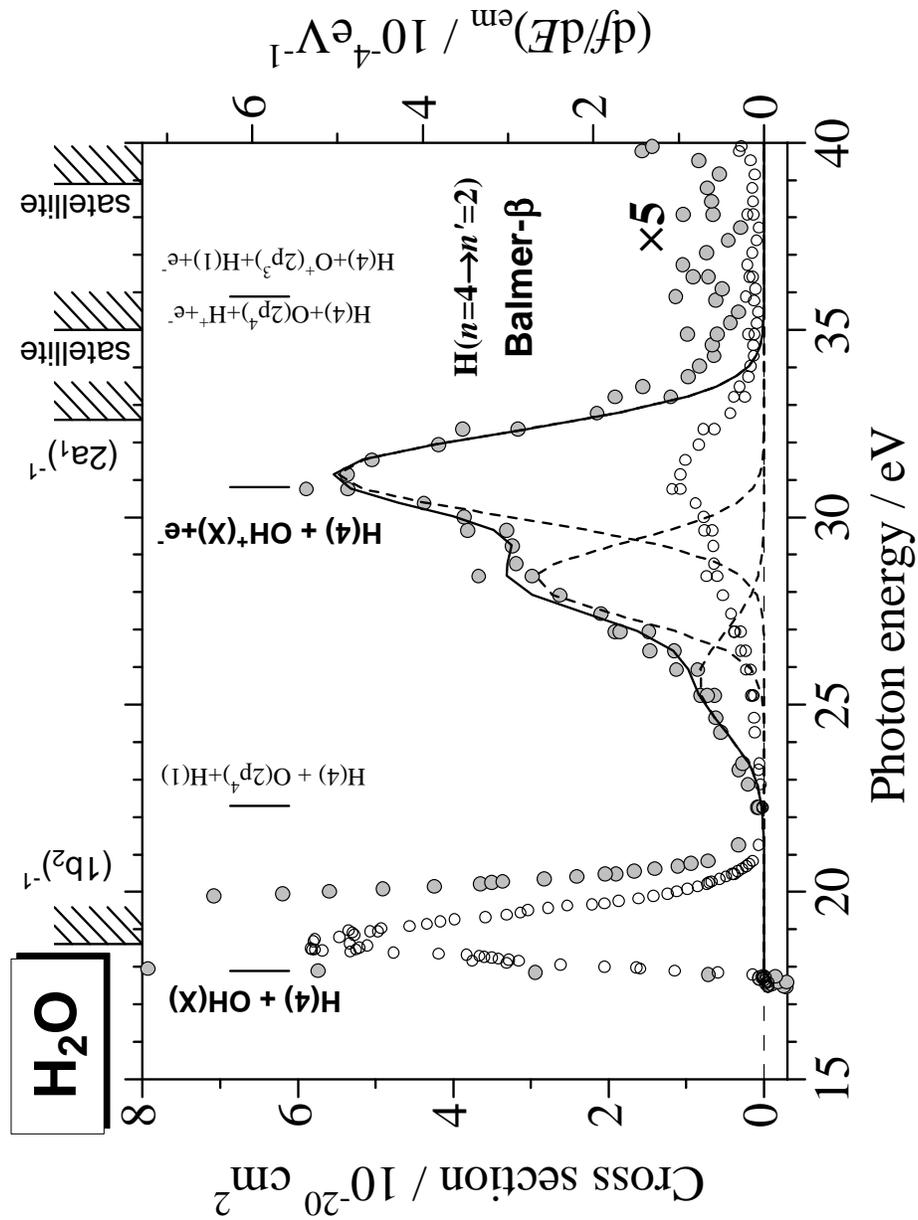


図 5.4:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\beta$ ( $\text{H}(n = 4 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$ (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。曲線はフィッティングの結果を表す (5.3 節参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また  $\text{H}(n = 4)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.6 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

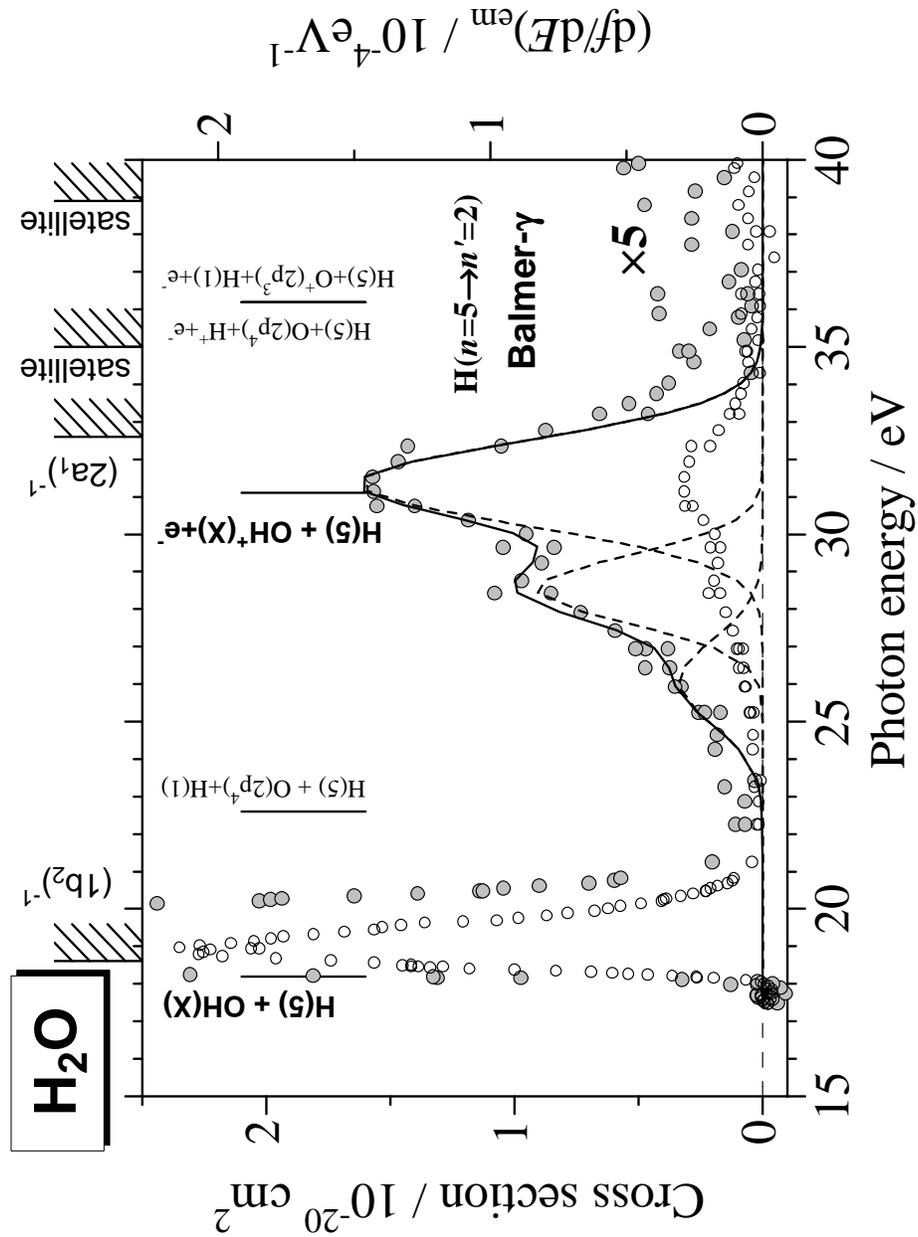


図 5.5:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\gamma$  ( $\text{H}(n = 5 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。曲線はフィッティングの結果を表す (5.3 節参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また  $\text{H}(n = 5)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.6 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

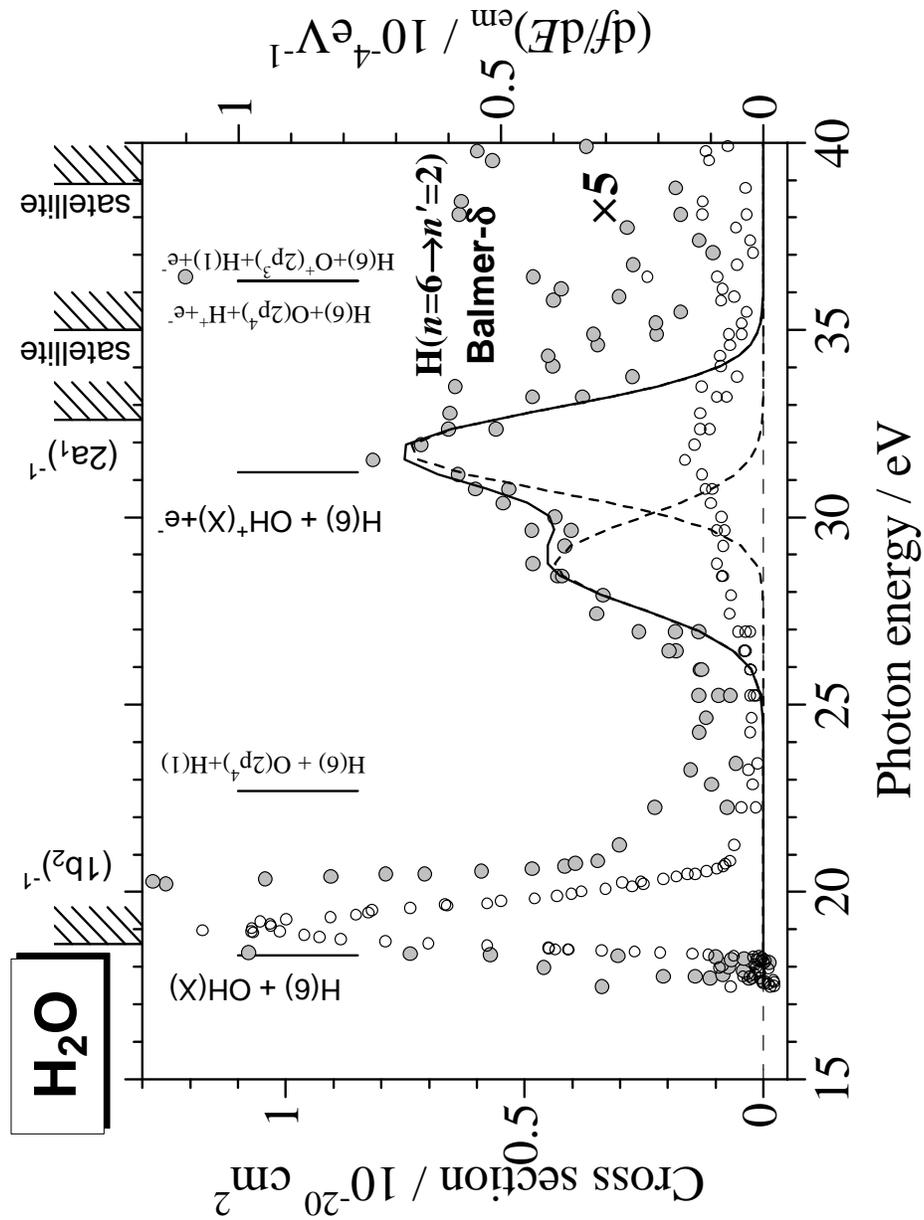


図 5.6:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\delta$  ( $\text{H}(n=6 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。曲線はフィッティングの結果を表す (5.3 節参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また  $\text{H}(n=6)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.6 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

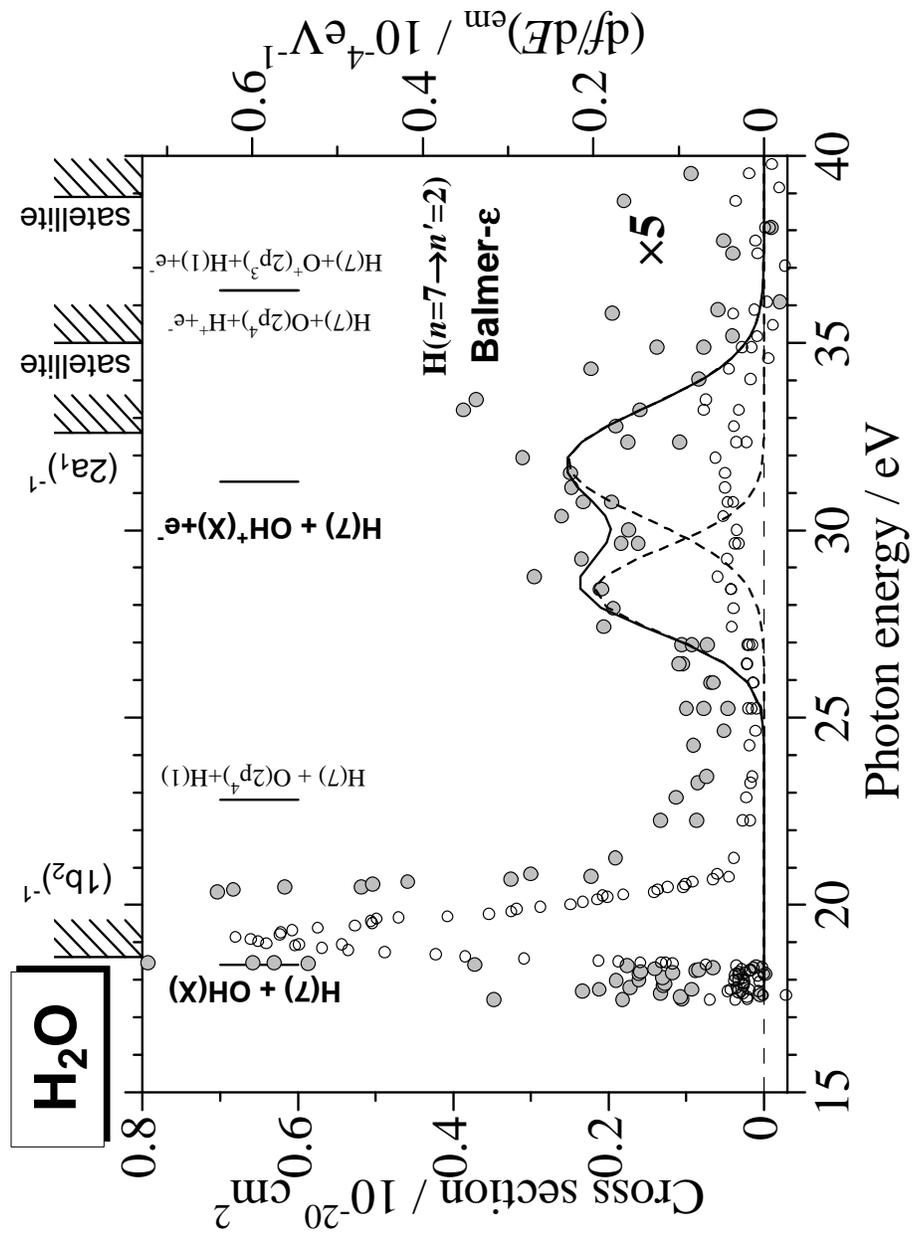


図 5.7:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\epsilon$  ( $\text{H}(n = 7 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。曲線はフィッティングの結果を表す (5.3 節参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また  $\text{H}(n = 7)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.6 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

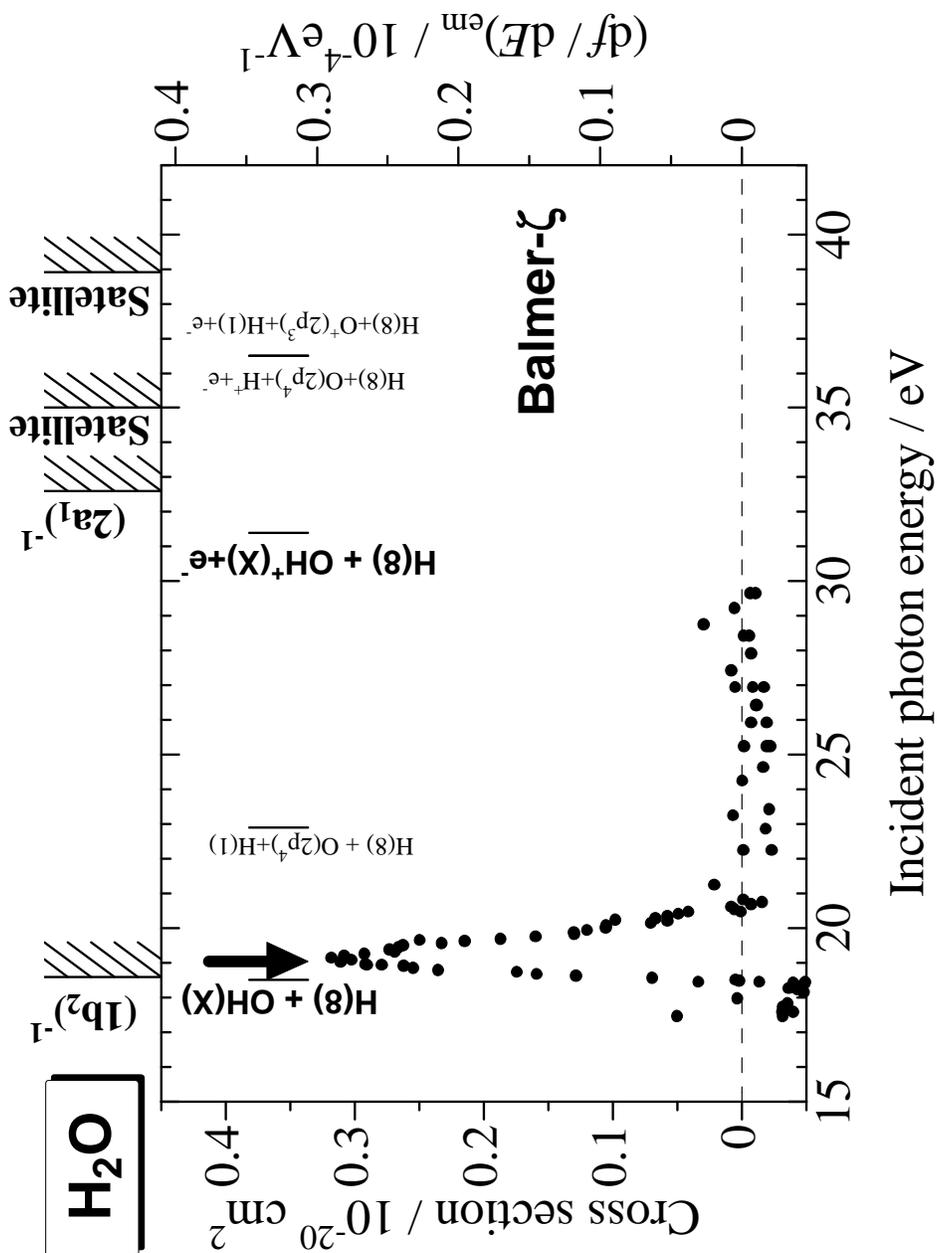


図 5.8:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\zeta$  ( $\text{H}(n=8 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また  $\text{H}(n=8)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.6 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

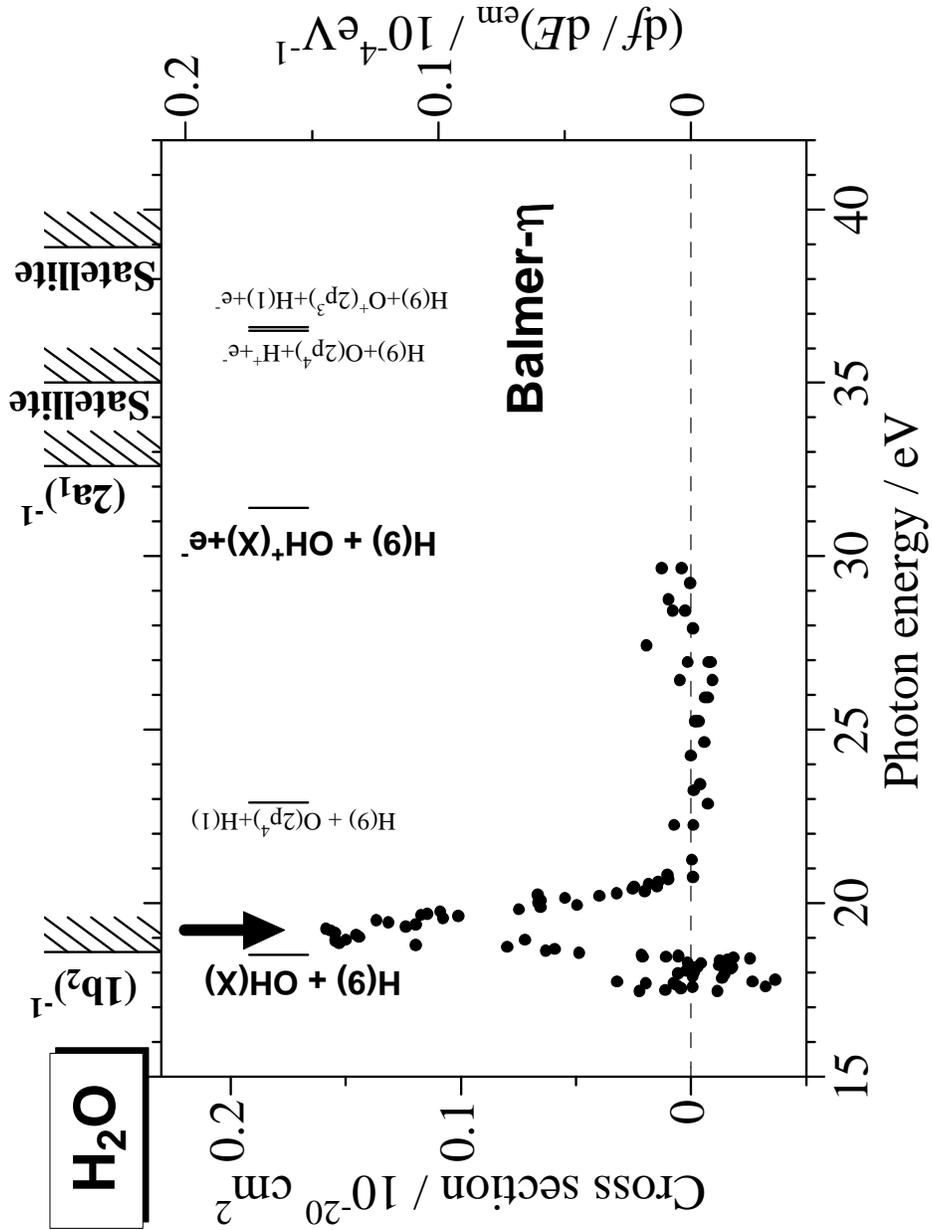


図 5.9:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\eta$  ( $\text{H}(n = 9 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また  $\text{H}(n = 9)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.6 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

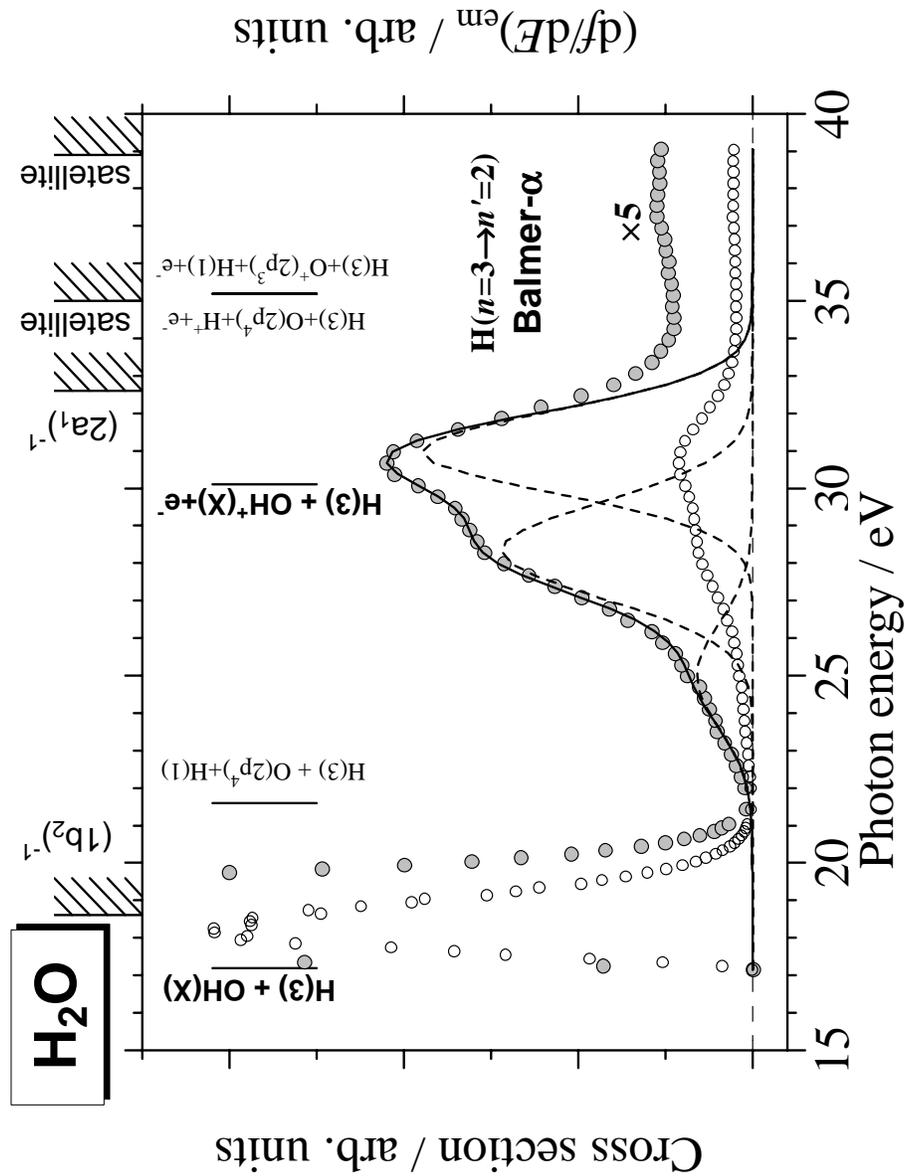


図 5.10:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\alpha$  ( $\text{H}(n = 3 \rightarrow n' = 2)$ ) のけい光放出断面積 対入射光子エネルギーのプロット。入射光子のバンドパスは  $0.22 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $111 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えている (p.131 参照)。曲線はフィッティングの結果を表す (5.3 節参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また  $\text{H}(n = 3)$  を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.6 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

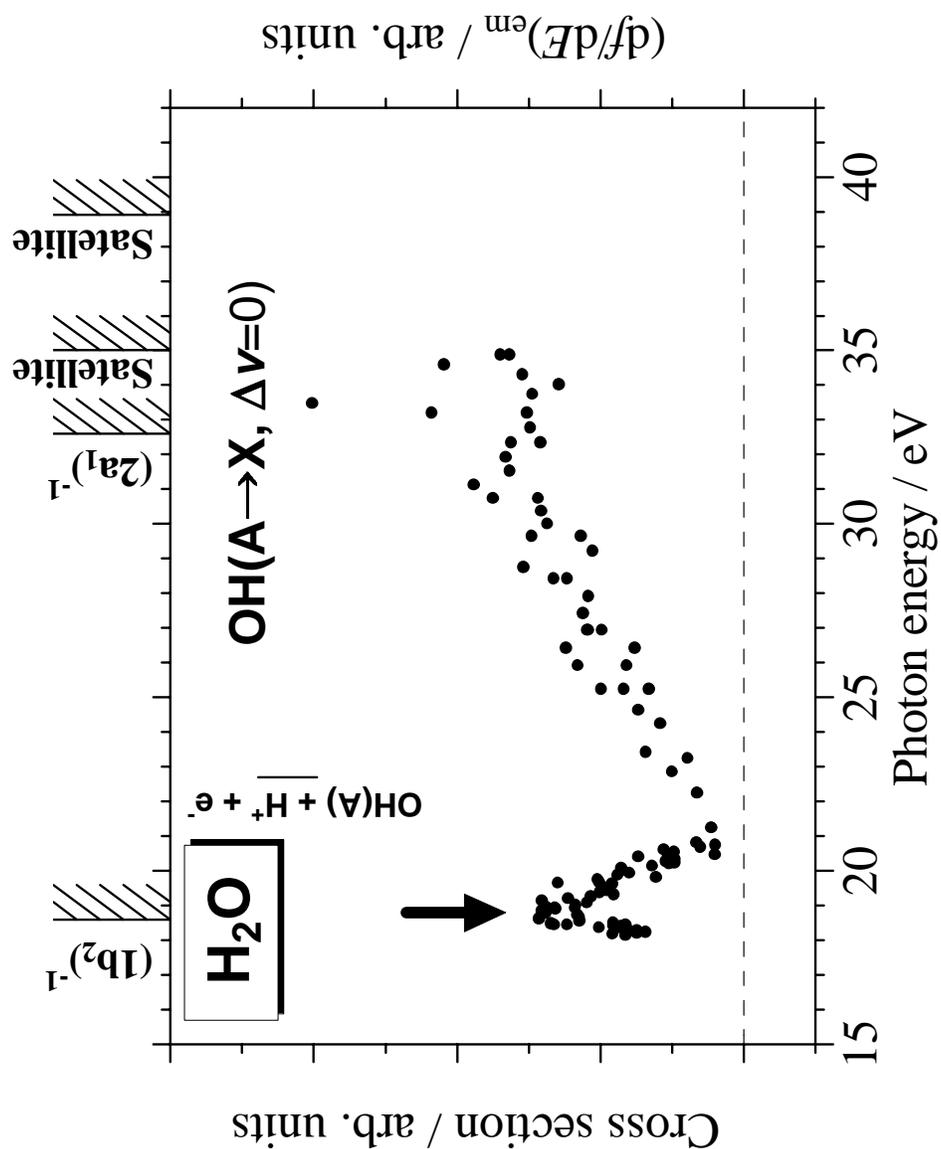


図 5.11:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi_i, \Delta v = 0)$  の相対光放出断面積 (相対値) 対 入射光子エネルギー。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。図中の縦棒は  $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$  を生成する過程の解離極限を示し (表 5.6 参照)、下向き矢印はその付近に  $\text{H}_2\text{O}$  の超励起状態が存在することを示す。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

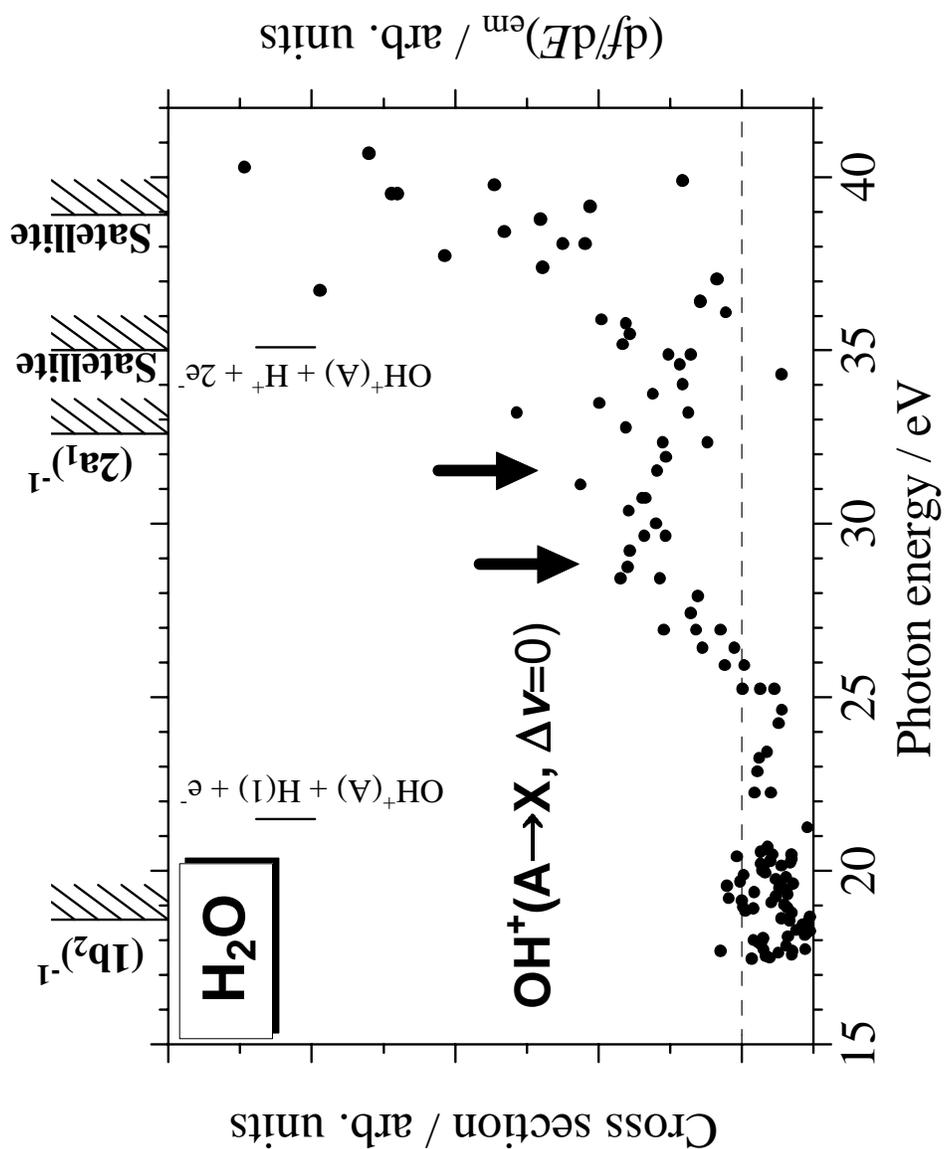


図 5.12:  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する  $\text{OH}^+(\text{A}^3\Pi_i \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-, \Delta v = 0)$  のけい光放出断面積 (相対値) 対 入射光子エネルギー。入射光子のバンドパスは  $0.14 \text{ nm}$  (入射光子エネルギー  $25 \text{ eV}$  において  $71 \text{ meV}$  のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは意図的に変えてある (p.131 参照)。図上部に各  $\text{H}_2\text{O}^+$  状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。図中の縦棒は  $\text{OH}^+(\text{A}^3\Pi_i)$  を生成する過程の解離極限を示し (表 5.6 参照)、下向き矢印はその付近に  $\text{H}_2\text{O}$  の超励起状態が存在することを示す。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

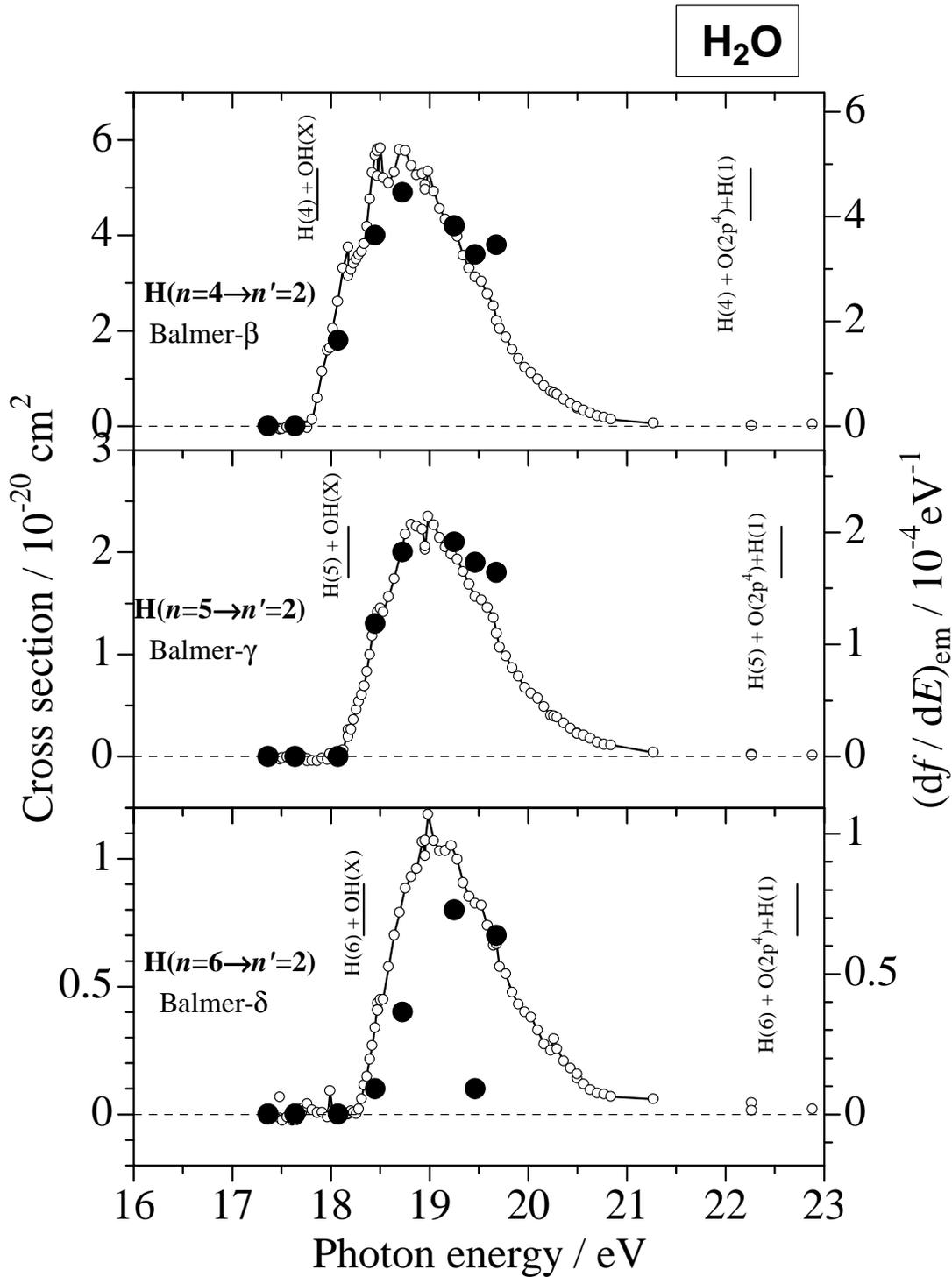


図 5.13: H<sub>2</sub>O の光励起に起因する Balmer-β、γ、δ けい光放出断面積の比較。 : 本研究。  
: Wu ら [91]。なお、断面積とともに対応する振動子強度分布も右軸に示した。

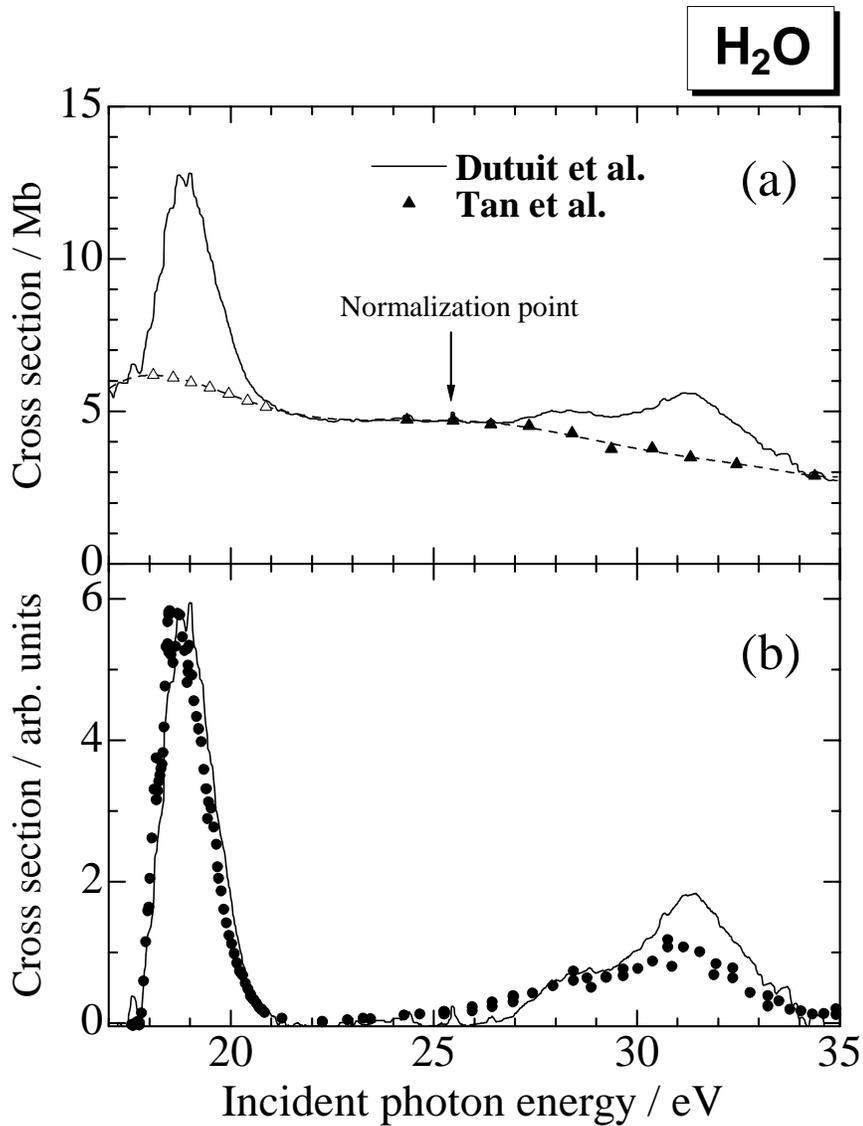


図 5.14: Dutuit ら [88] により測定された H<sub>2</sub>O の光励起に伴うけい光励起スペクトルとの比較。(a) 実線:波長範囲 330 ~ 600nm のけい光励起スペクトル [88]。Dutuit らによれば、このスペクトルに寄与するけい光は、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ )、Balmer- $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ ...、OH(B $\rightarrow$ A) けい光である。●:H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A}$ ) 生成の光イオン化断面積 [98]。Dutuit らは、実線を 19 eV に、入射光子エネルギー 25.5eV において規格化した。▲:Dutuit らにより見積もられた H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) けい光の寄与 [88]。破線: および ▲ に対する多項式フィッティングの結果。(b) 実線:(a) における「実線 - 破線 (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) けい光の寄与)」。●:本研究における Balmer- $\beta$  のけい光放出断面積曲線 (図 5.4 と同じ)。両者を入射光子エネルギー 19eV 付近で規格化した。

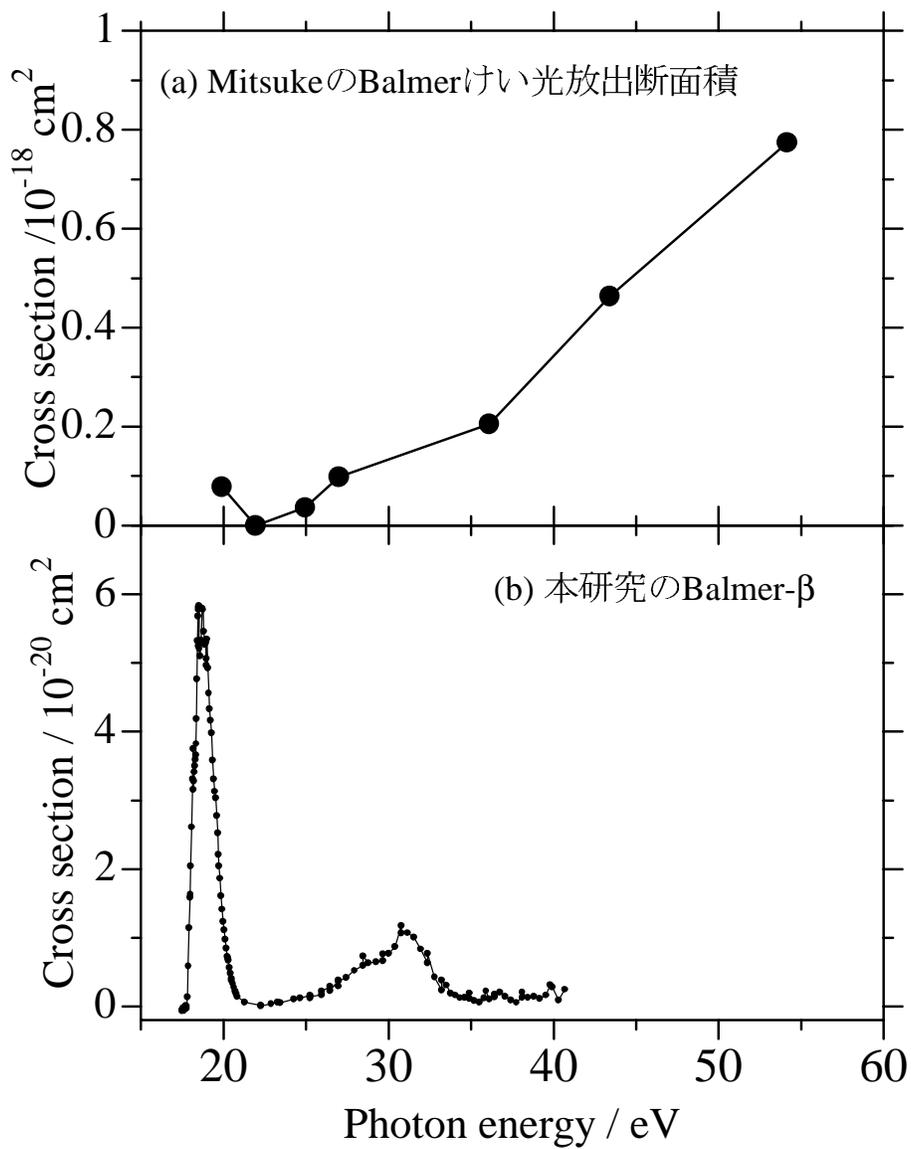


図 5.15: Mitsuke による  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に伴う Balmer けい光放出断面積との比較。(a) Mitsuke による  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に伴う Balmer けい光放出断面積。彼らによれば、Balmer- $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  の合計のけい光放出断面積が、入射光子エネルギーに対してプロットされている。(b) 本研究における Balmer- $\beta$  のけい光放出断面積曲線 (図 5.4 と同じ)。

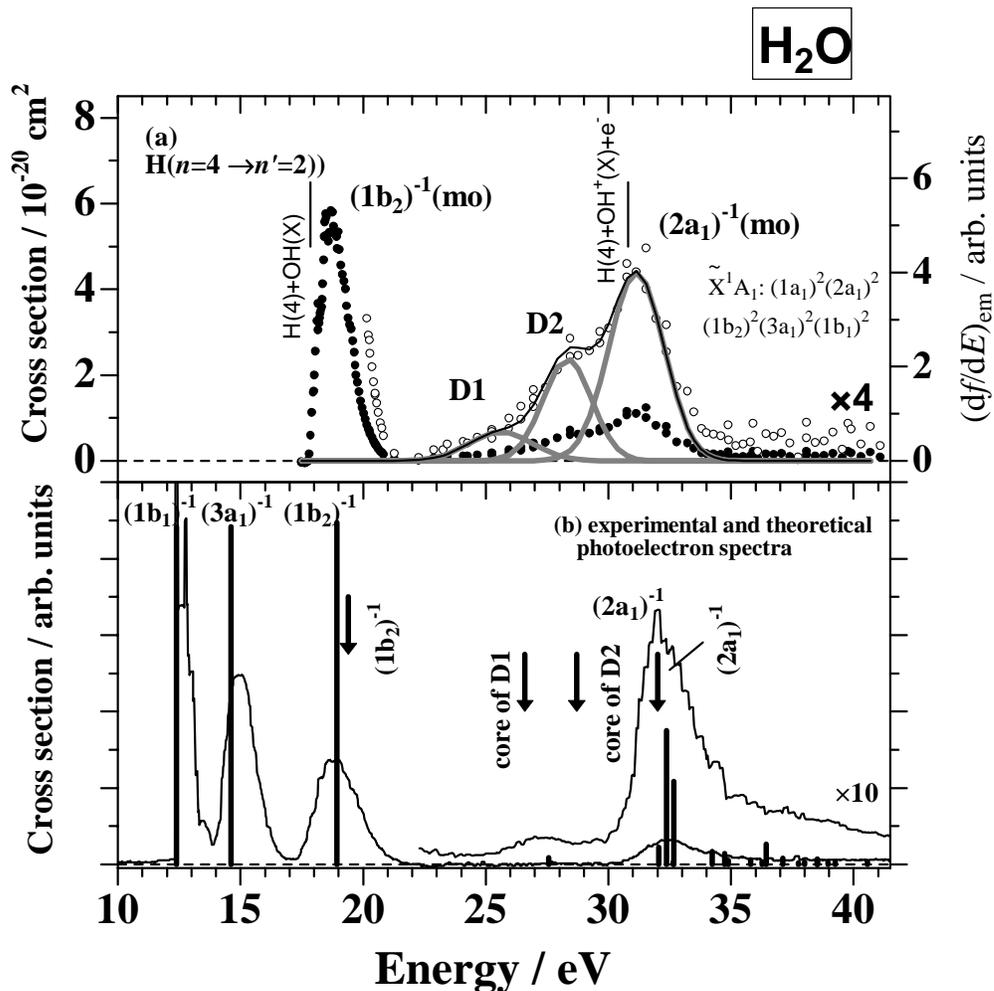


図 5.16: (a)  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起による Balmer- $\beta$  ( $H(n=4 \rightarrow n'=2)$ ) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット (図 5.4 と同じ)。 (b) 入射光子エネルギー 60eV で測定された光電子スペクトル (曲線、[29])、および SAC-CI general- $R$  法によって計算された、対応するスペクトル (縦棒、[100])。D1, D2 は、2 電子励起状態を表す (5.3 参照)。下向きの矢印は、Rydberg 状態、D1, D2,  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態が収束するイオンコアのエネルギーを示す。(5.4 参照)。「mo」は分子軌道を示す。

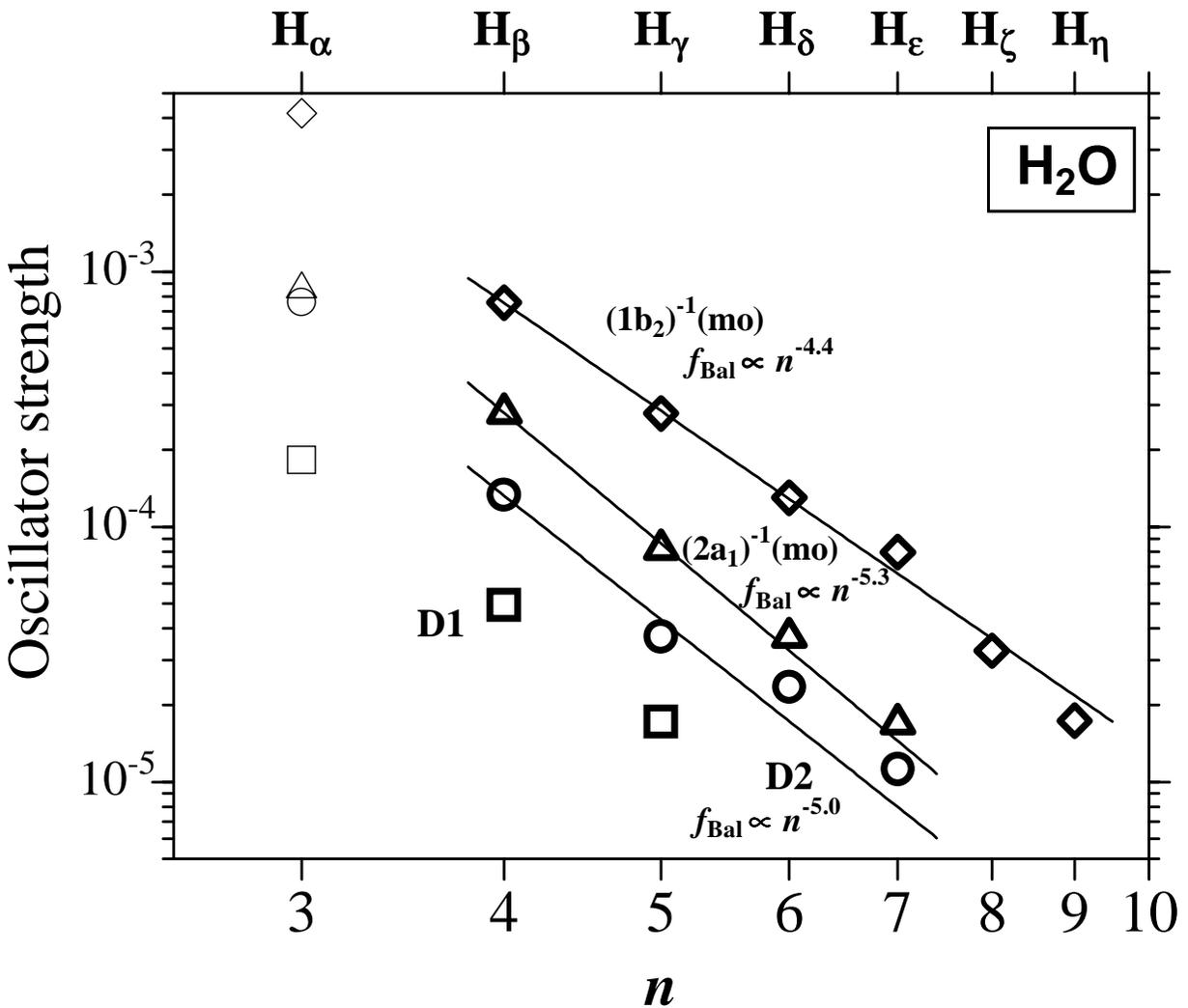


図 5.17: H<sub>2</sub>O の 1 電子励起  $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ ,  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態と 2 電子励起状態 D1, D2 に由来する Balmer けい光 ( $H(n = 3 - 9 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度 対 水素原子の上準位の主量子数  $n$  の両対数プロット。白抜きひし形: $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ , 白抜き四角:D1, 白抜き丸:D2, 白抜き三角: $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 。直線はフィッティングの結果を示す (式 (5.1) ~ (5.3) 参照)。Balmer- $\alpha$  けい光 ( $H(n = 3 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出断面積の求め方は、他とは少し異なることに注意してほしい (5.4 節参照)。そのために、Balmer- $\alpha$  放出の振動子強度は、細いシンボルで示す。

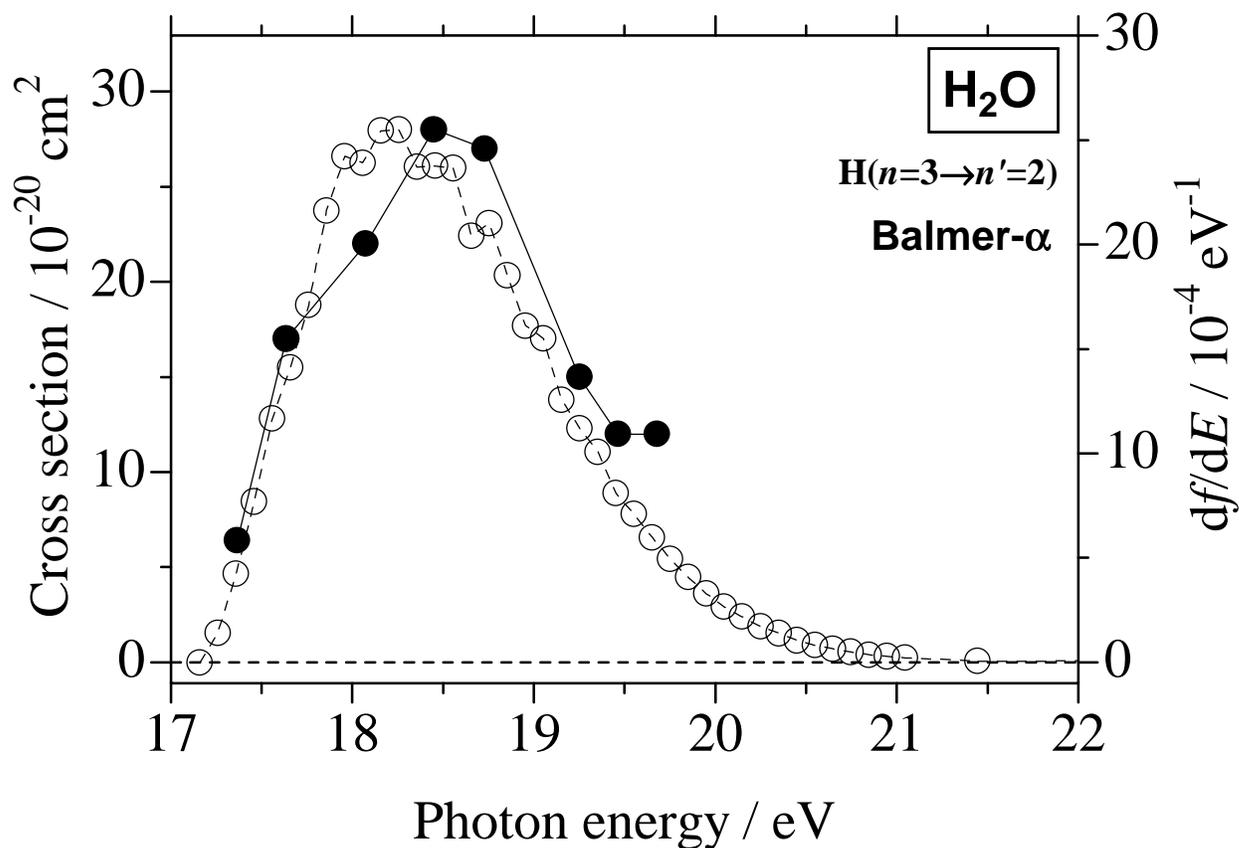


図 5.18: 本研究で得られた  $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\alpha$  けい光放出断面積の相対値を、Wu ら [91] により測定されたその絶対値を用いて、絶対値化する様子 (5.4 節参照)。○ : 本研究。● : Wu et al.[91]。なお、断面積とともに対応する振動子強度分布も右軸に示した。

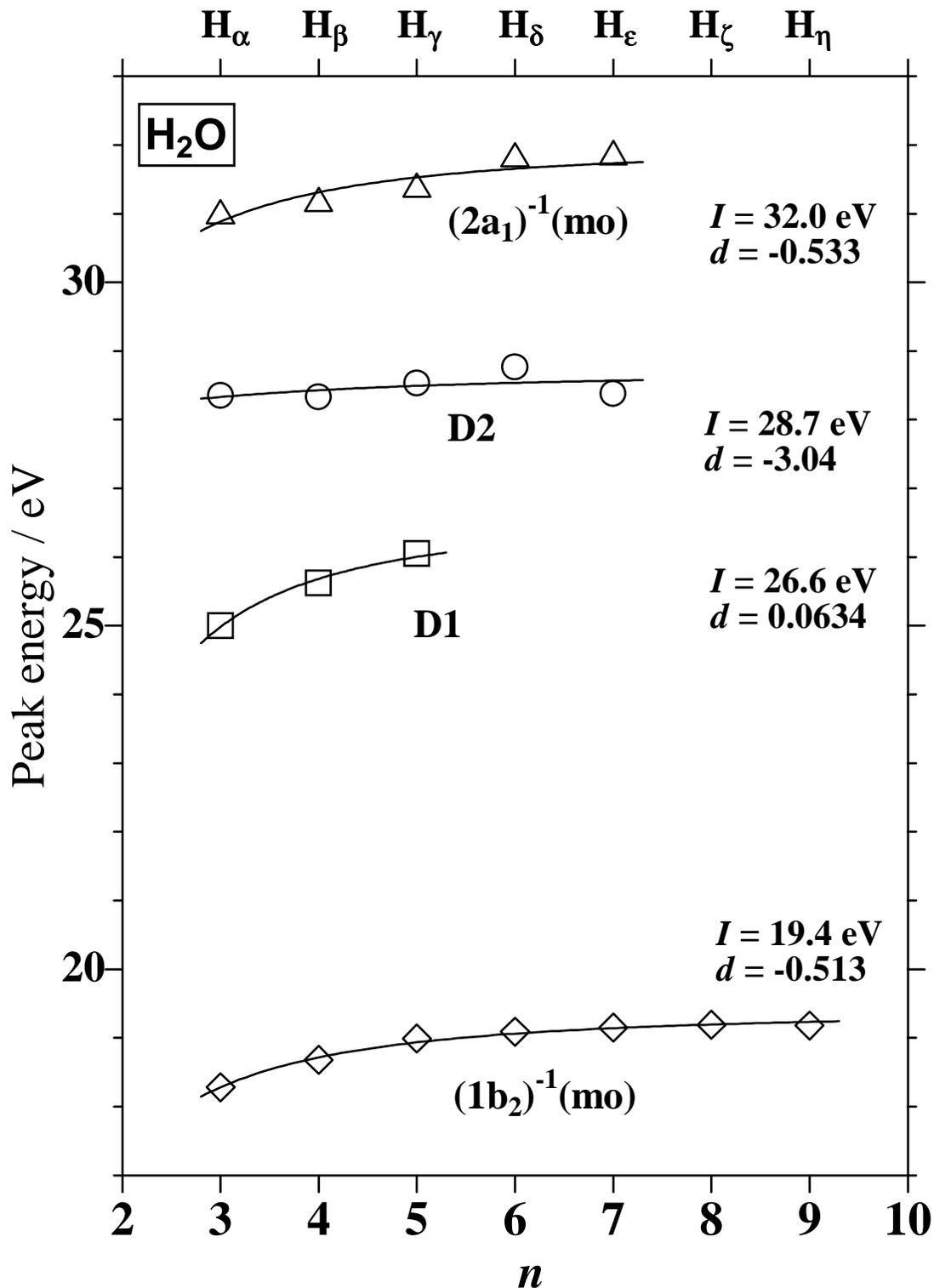


図 5.19: H<sub>2</sub>O の光励起に起因する Balmer けい光 ( $H(n = 3 - 9 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出断面積曲線に現れる  $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ ,  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態と、2 電子励起 D1, D2 状態に起因するピークのピークエネルギー 対 水素原子の上準位の主量子数  $n$  のプロット。白抜きひし形: $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ , 白抜き四角:D1, 白抜き丸:D2, 白抜き三角: $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、実線: Rydberg 類似式に基づくフィッティングの結果 (それを与える  $I$  と  $d$  の値も示した、5.4 節参照)。

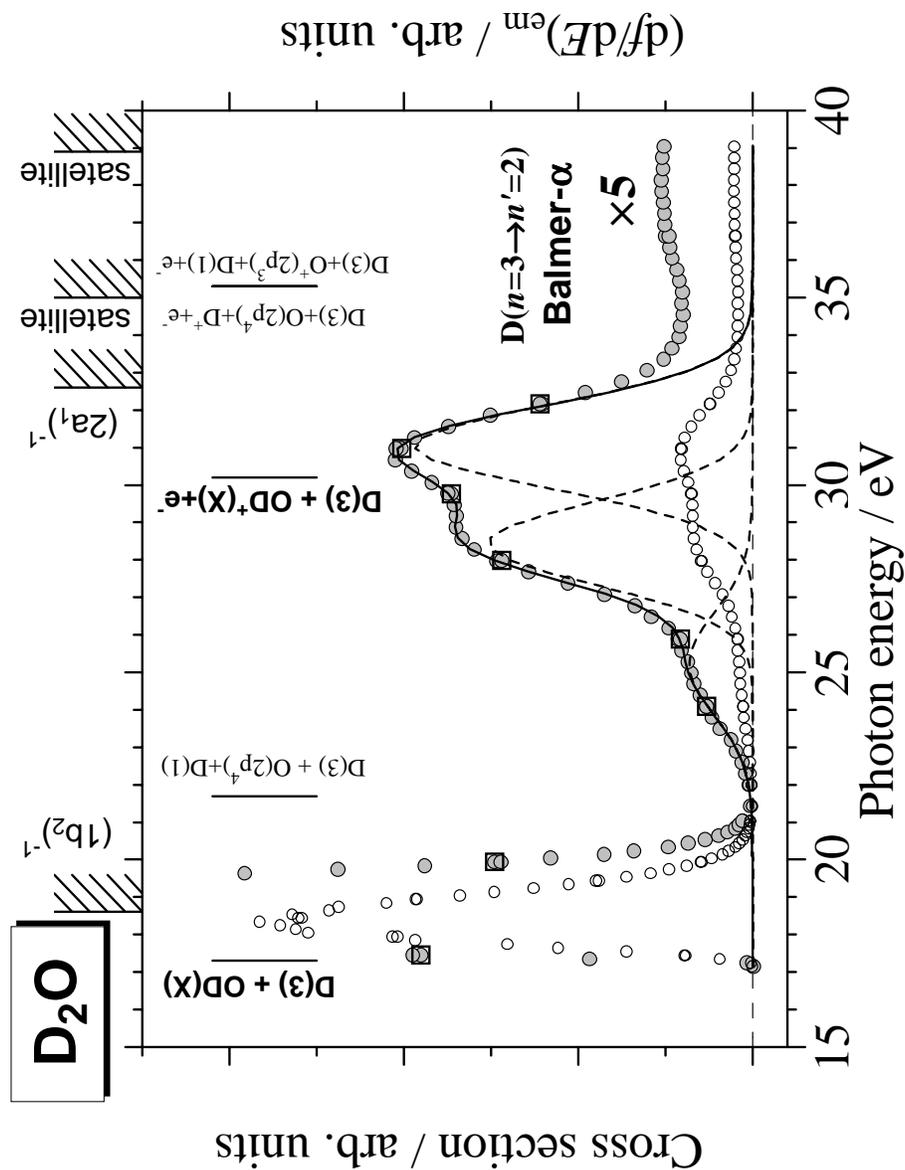


図 5.20: D<sub>2</sub>O の光励起に起因する Balmer-α(H(n = 3 → n' = 2) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット。白抜き丸: 2002 年 10 月 26 日に測定した結果、灰色の丸はその 5 倍して表示したものである。白抜き四角: 2002 年 10 月 27 日に測定した結果を 5 倍して表示したもの。入射光子のバンドパスは 0.22 nm(入射光子エネルギー 25 eV において 111 meV のエネルギー幅に対応) であり、スキャンステップは入射光子エネルギー 21eV 以下では約 100meV、21eV 以上では約 300meV である。曲線はフィッティングの結果を表す (5.5 節参照)。図上部に各 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す (表 5.1 および文献 [96] 参照)。また D(n = 3) を生成する過程の解離極限を図中の縦棒で示した (表 5.8 参照)。なお断面積とともに対応する振動子強度分布を右軸に示した。

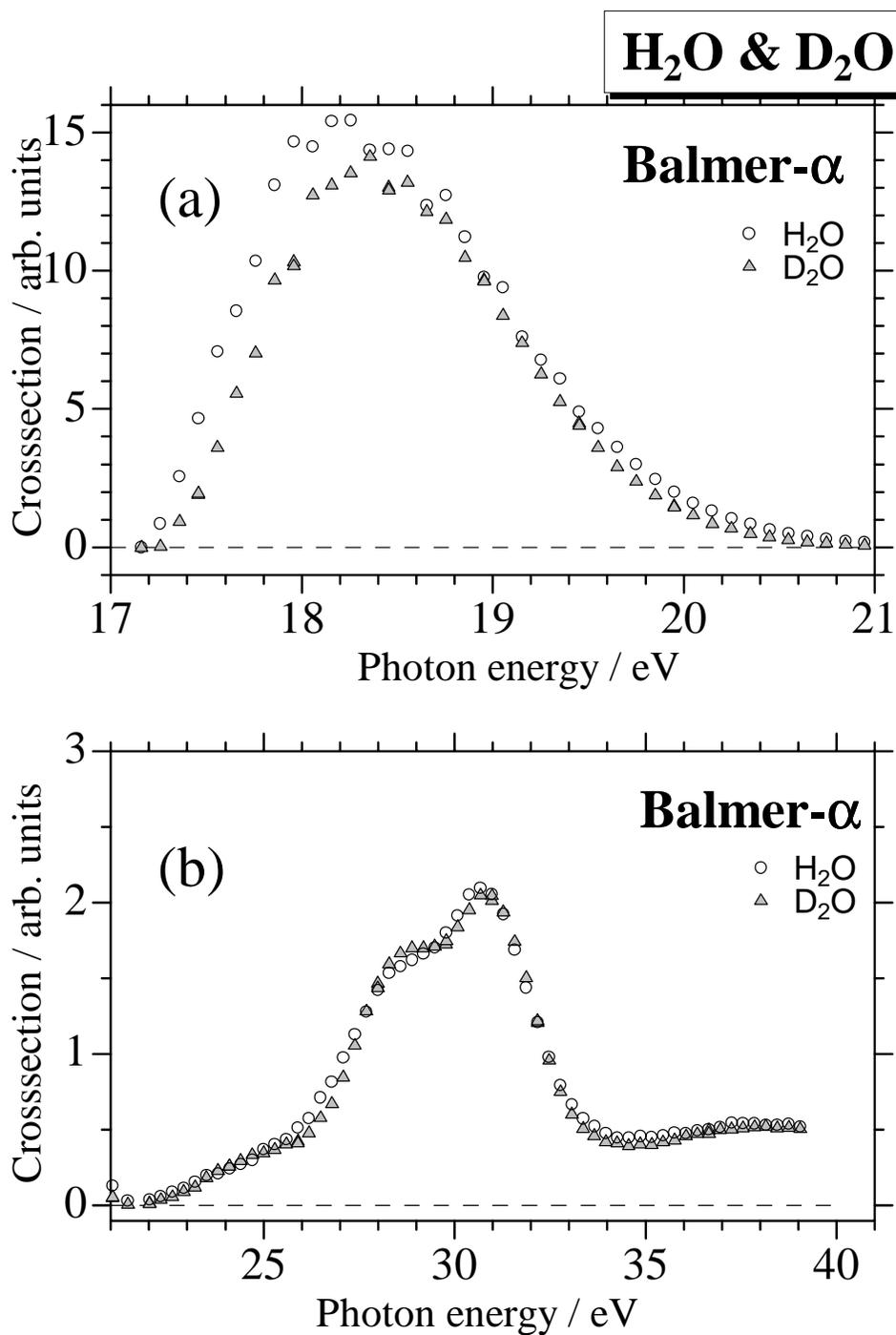


図 5.21: H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O の光励起に起因する Balmer- $\alpha$ (H, D( $n = 3 \rightarrow n' = 2$ )) のけい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット ((a)17~21 eV、(b)21~41 eV)。○:H<sub>2</sub>O(図 5.10 と同じ) △:D<sub>2</sub>O(図 5.20 と同じ)。入射光のバンドパスは、0.22nm(入射光子エネルギー 25eV において 11meV のエネルギー幅に対応)である。H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O の断面積は相対値であるが、互いに比較が可能である (5.5 節参照)。もちろん (a) と (b) の縦軸も、目盛りに基づき比較できる。

# 第6章 CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 分子の2電子励起状態

前章までで CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O の各分子について、本研究により初めてその2電子励起状態を見出し、その性質を解明したことを述べた。本章では各分子につき個別に議論されてきたこれらの2電子励起状態を、総括的に眺めてみよう。

## 6.1 Balmer-β けい光放出断面積曲線に出現する2電子励起状態

図 6.1 に CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O の光励起に起因する Balmer-β(H( $n = 4 \rightarrow n' = 2$ )) けい光放出断面積曲線を示した。他の Balmer けい光放出断面積曲線もほぼ類似した形を示す。H( $n = 4$ ) 生成過程の解離極限および各イオン状態の垂直イオン化ポテンシャルも共に示した。また、観測された各共鳴ピークが由来する超励起状態も明示した。

outer valence 電子が一つ励起した超励起状態は、H<sub>2</sub>O でのみ見出されている。CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O において、H( $n = 4$ ) 生成の最低の解離極限はあまり変わらないが、outer valence 電子のイオン化ポテンシャルは、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O の順に次第に高くなる。そして H<sub>2</sub>O において、はじめて H( $n = 4$ ) 生成の最低の解離極限を上回る。そのため、H<sub>2</sub>O でのみ、outer valence 電子が一つ励起した超励起状態が見い出されることになる。またこの状態、 $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$  状態に由来する Balmer-β けい光放出の振動子強度は、他に比べてかなり大きい(図 6.3)。

一方、inner valence 電子が一つ励起した超励起状態  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  は、いずれの分子においても現れている。そのエネルギーが、イオンコアである  $(2a_1)^{-1}$  状態のイオン化ポテンシャルが、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O の順に高くなるにつれ、それに合わせてしだいに高くなる様子が、図 6.1 に明瞭に現れている。それとは対照的なのが、2電子励起状態 D2 である。そのエネルギーは、いずれの分子においても、約 29eV であり、あまり変わっていない。すでに p.141 において指摘したことであるが、これらの2電子励起 D2 状態が 1.3 節で述べた意味において、互いに相関しているのかどうかは定かではない。上記のような包括的描像をより明瞭に得るために、図 6.2 を作った。横軸は各分子の中心原子の原子番号の2乗であり、縦軸はエネルギーである(同じく 10個の電子を持つ HF と Ne も含めた)。図 6.2 に、本研究により明らかとなったすべての超励起状態を表示した。ここでエネルギーとは、Gauss

関数フィッティングにより求まるピークエネルギー、あるいは目で見て定まるピークエネルギーである。また同時に各イオン状態の垂直イオン化ポテンシャルも示した。各イオン状態を結ぶ破線は、各分子の属する点群の既約表現間の相関に基づいて引かれた [48]。

1 電子励起超励起状態のエネルギーはそのイオンコアのエネルギー変化に追隨して変わっているのに対し、2 電子励起状態 D1, D2, D3 のエネルギーは、それほど変わっておらず、この対照が実に興味深い。

## 6.2 Balmer けい光 ( $H(n \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度と主量子数 $n$ の関係

前章までで、各分子ごとに Balmer けい光 ( $H(n \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度と水素原子の上準位の主量子数  $n$  の関係を明らかにした。それらをまとめて、図 6.3 に示す。Balmer けい光放出の振動子強度  $f_{\text{Bal}}$  と  $n$  の関係が、

$$f_{\text{Bal}} = an^{-b} \quad (6.1)$$

であることがわかる。H( $n$ ) 生成に到る超励起状態を特徴付ける指数  $b$  をまとめて表 6.1 に示す。もちろん  $b$  の値は、式 (6.1) を図 6.3 のデータ点にフィットして求まる ( $\text{CH}_4$  に対しては式 (3.23) と (3.24)、 $\text{NH}_3$  に対しては式 (4.3) と (4.4)、 $\text{H}_2\text{O}$  に対しては式 (5.2) と (5.3) と (5.4) を参照)。  $b$  を尺度として、1 電子励起超励起状態  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  とその近傍にある 2 電子励起状態 D2 の近しさを評価しよう。  $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  では、両者はよく似た性質を持っているようである。一方、 $\text{NH}_3$  では、両者の性質は、かなり異なっているように見える。このような類似性の程度は、両状態のエネルギー差とは無関係であるのが、興味深い (図 6.2 参照)。

それでは次に、 $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$  状態と、その近傍にある D2 状態に由来する Balmer けい光放出の振動子強度の大きさを大まかに比べてみよう。

$$\text{CH}_4 \text{ では } f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) : f_{\text{Bal}}(\text{D2}) \simeq 1 : 2 \quad (n = 3 - 7)$$

$$\text{NH}_3 \text{ では } f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) : f_{\text{Bal}}(\text{D2}) \simeq 1 : 1 \quad (n = 3 - 7)$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ では } f_{\text{Bal}}((2a_1)^{-1}(\text{mo})) : f_{\text{Bal}}(\text{D2}) \simeq 1 : \frac{1}{2} \quad (n = 3 - 7)$$

いずれの分子においても、一電子平均場の下での常識 1 光子吸収による 2 電子励起は、1 電子励起に比べてずっと起こりにくい (1.2.2 節参照) に反する結果が得られたことになる。このように inner valence 電子のイオン化ポテンシャル付近では、普遍的に 1 電子平均場近似が、大きく破綻しているようである。

表 6.1:  $H(n)$  生成に到る各超励起状態に対して求まった式 (6.1) の指数  $b$

|                      | $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$ | $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ | D2  |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----|
| $\text{CH}_4$        | –                        | 3.8                      | 3.9 |
| $\text{NH}_3$        | –                        | 5.1                      | 3.5 |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 4.4                      | 5.3                      | 5.0 |

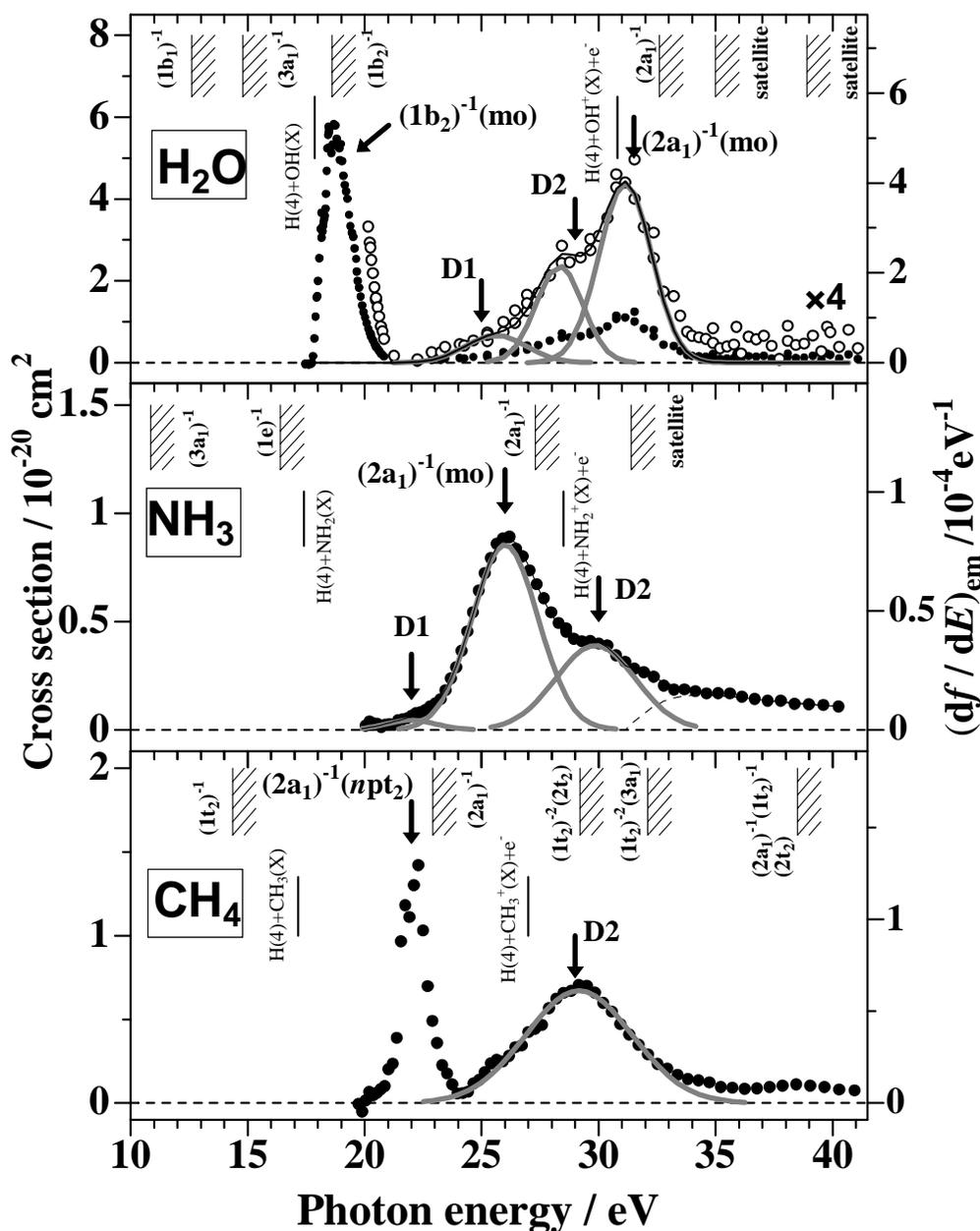


図 6.1:  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  の光励起に起因する Balmer- $\beta$ ( $\text{H}(n = 4 \rightarrow n' = 2)$ ) けい光放出断面積 対 入射光子エネルギーのプロット (それぞれ、図 3.4、4.3、5.4 と同じ)。右軸には、Balmer- $\beta$  放出の振動子強度分布も示した。入射光のバンドパスは、 $\text{CH}_4$  において 0.16nm(入射光子エネルギー 25eV で 81meV のエネルギー幅に対応)、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  において 0.14nm(25eV で 71meV) である。白丸は黒丸を 4 倍したものである。曲線はガウス関数によるフィッティングの結果を示す。各共鳴ピークが由来する超励起状態を明示した。D1、D2 は本研究において見出された 2 電子励起状態を示す。H( $n = 4$ ) 生成の解離極限を縦棒で示し、各分子の垂直イオン化ポテンシャルも示した (3.1、4.1、5.1 節参照)。各分子の基底状態の電子配置は以下の通り。 $\text{CH}_4$ :  $\tilde{X}^1\text{A}_1(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$ ,  $\text{NH}_3$ :  $\tilde{X}^1\text{A}_1(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\tilde{X}^1\text{A}_1(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ 。171

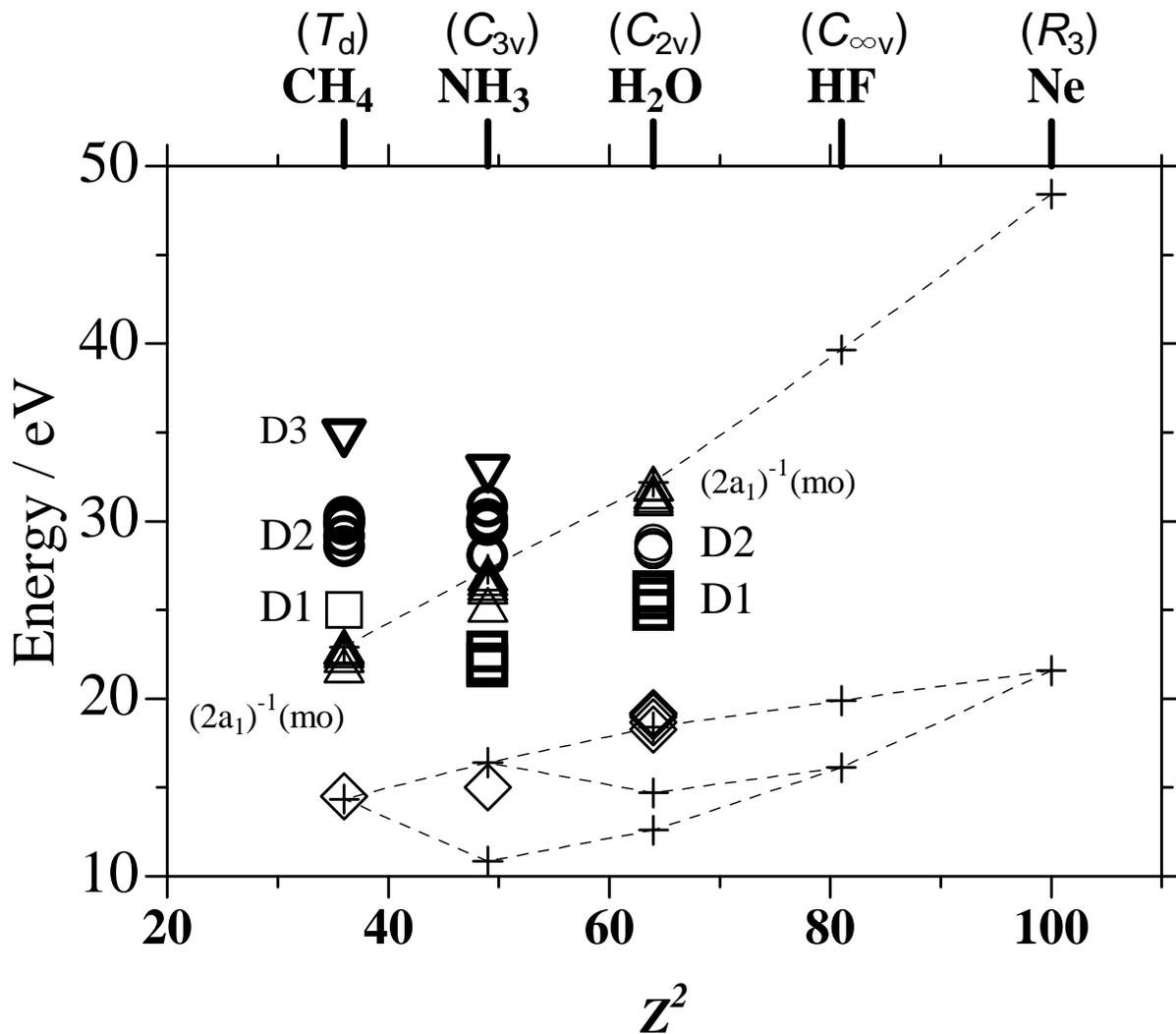


図 6.2: 本研究によって明らかとなった、全ての超励起状態を包括的に眺めるための図 (6.1 節参照)。 $Z$  は各分子の中心原子の原子番号である。  $\nabla$  :  $(1t_2)^{-1}(\text{mo})$  in  $\text{CH}_4$ 、 $\ominus$  :  $(1e)^{-1}(\text{mo})$  in  $\text{NH}_3$ 、 $\square$  :  $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$  in  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\triangle$  :  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、 $\circ$  : 2 電子励起状態 D1、 $\ominus$  : 2 電子励起状態 D2、 $\nabla$  : 2 電子励起状態 D3。+ は各イオン状態の垂直イオン化ポテンシャルを示す。各イオン状態を結ぶ破線は、各分子の属する点群 (上部に示す) の既約表現間の相関に基づいて引かれた。

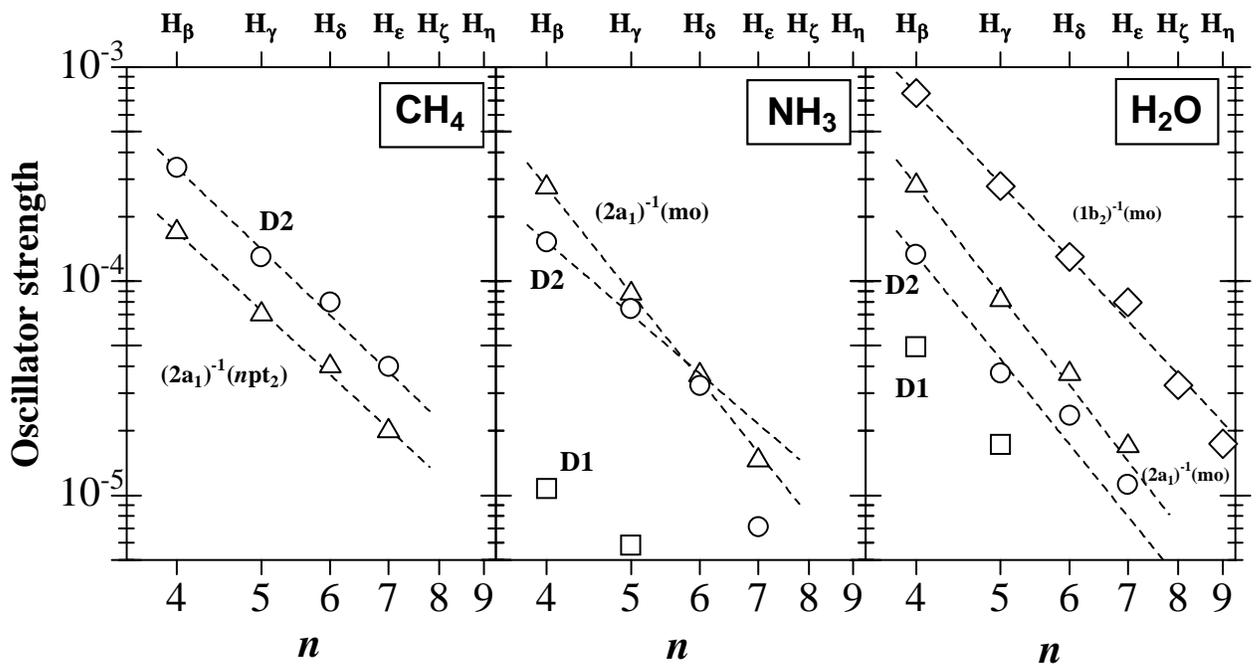


図 6.3:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の 1 電子励起  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、 $(1b_1)^{-1}(\text{mo})$  状態と、2 電子励起 D1、D2 状態に由来する Balmer けい光 ( $\text{H}(n = 4 - 7 \rightarrow n' = 2)$ ) 放出の振動子強度 対 水素原子の上準位の主量子数  $n$  の両対数プロット。実線は、振動子強度  $= an^{-b}$  をフィットした結果を示す。  $\circ$ :  $(1t_2)^{-1}(\text{mo})$  in  $\text{CH}_4$ 、 $(1e)^{-1}(\text{mo})$  in  $\text{NH}_3$ 、 $(1b_2)^{-1}(\text{mo})$  in  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\triangle$ :  $(2a_1)^{-1}(\text{mo})$ 、 $\square$ : 2 電子励起状態 D1、 $\diamond$ : 2 電子励起状態 D2、 $\circ$ : 2 電子励起状態 D3。  $\text{CH}_4$  分子については図 3.14、 $\text{NH}_3$  分子については図 4.11、 $\text{H}_2\text{O}$  分子については図 5.17 と同じである。

## 第7章 まとめ

2 電子励起分子の解明を目指し、可視・紫外波長分散けい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として測定するための装置およびその測定手順を確立した。その手法を  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、および  $\text{H}_2\text{O}$  に適用し、以下に示す顕著な成果を得た。これらの分子は、いずれも 10 個の電子を有している。

- (1)  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、および  $\text{H}_2\text{O}$  の 2 電子励起状態を初めて明瞭に見出すことができた。これらの 2 電子励起状態は、inner valence 電子のイオン化ポテンシャル付近に存在する。
- (2) これらの 2 電子励起状態に由来する Balmer けい光放出の振動子強度が、一電子平均場近似に基づく予想をはるかに超える大きな値を持つことを示した。このことは、inner valence 電子のイオン化ポテンシャル付近では一電子平均場近似が、普遍的に大きく破綻していることを示唆している。
- (3) 未知の 2 電子励起状態のイオンコアを決定するために、Rydberg 類似式を提案し、それが極めて有効であることを実証した。

## 参考文献

- [1] Y. Hatano, *Phys. Reports*, **313** 109 (1999).
- [2] 市村 禎次郎, 籾野 嘉彦, 井口 洋夫, 『シンクロトロン放射光』, 学術出版センター, (1991).
- [3] W. F. Chan, G. Cooper and C. E. Brion, *Chem. Phys.*, **178**, 387 (1993).
- [4] H. Nakamura, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **10**, 123 (1991).
- [5] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *it Physics of atoms and molecules*, (Longman, Edinburgh, 1983).
- [6] 高柳 和夫, 『原子分子物理学』, 朝倉書店, (2000).
- [7] E. P. Madden and K. Codling, *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 516 (1963).
- [8] E. P. Madden and K. Codling, *Astrophys. J.*, **141**, 364 (1965).
- [9] T. Odagiri, N. Uemura, K. Koyama, M. Ukai, N. Kouchi and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 1829 (1996).
- [10] T. Odagiri, K. Takahashi, K. Yoshikawa, N. Kouchi and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, 4889 (2001).
- [11] N. Kouchi, M. Ukai and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 2319 (1997).
- [12] N. Uemura, T. Odagiri, Y. Hirano, Y. Makino, N. Kouchi and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, 5183 (1998).
- [13] S. Arai, T. Yoshimi, M. Morita, K. Hironaka, T. Yoshida, H. Koizumi, K. Shinsaka, Y. Hatano, A. Yagushita and K. Ito, *Z. Phys. D*, **4**, 65 (1986).
- [14] M. Glass-Maujean, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4830 (1986).
- [15] M. Glass-Maujean, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2839 (1988).

- [16] 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, **45**, 87 (1990).
- [17] Y. Hatano, “Dissociation Dynamics of Superexcited Molecules” in: *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*, eds. L. J. Dubé, J. B. A. Mitchell, J. W. McConkey, C. E. Brion, (AIP Press, New York, 1995) p. 67.
- [18] N. Kouchi, M. Ohno, K. Ito, N. Oda and Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **67**, 287 (1982).
- [19] N. Kouchi, K. Ito, Y. Hatano, N. Oda and T. Tsuboi, *Chem. Phys.*, **36**, 239 (1979).
- [20] M. Ohno, N. Kouchi, K. Ito, N. Oda and Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **58**, 45 (1981).
- [21] M. Ukai, S. Machida, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano and K. Ito, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 239 (1995).
- [22] M. Ukai, N. Kouchi, K. Kameta, N. Terazawa, Y. Chikahiro, Y. Hatano and K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 292 (1992).
- [23] M. Ukai, K. Kameta, N. Kouchi, K. Nagano and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2835 (1992).
- [24] S. Machida, M. Ukai, M. Kitajima, K. Kameta, N. Kouchi, Y. Hatano, T. Hayashida and K. Ito, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 656 (1997).
- [25] M. Ukai, K. Kameta, R. Chiba, K. Nagano, N. Kouchi, K. Shinsaka and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **74** (1995) 239.
- [26] K. Kameta, T. Seta, M. Watanabe, N. Kouchi and Y. Hatano, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101–103**(1999) 65.
- [27] A. W. Potts and W. C. Price, *Proc. Royal Soc. Lond. A*, **326**, 165 (1972).
- [28] M. N. Piancastelli, C. Cauletti and M. -Y. Adam, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1982 (1987).
- [29] M. S. Banna, B. H. McQuaide, R. Malutzki and V. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4739 (1986).
- [30] M. S. Banna and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4759 (1975).
- [31] 町田 俊太郎, 東工大博士論文 (1997).
- [32] K. Ito, Y. Morioka, M. Ukai, N. Kouchi, Y. Hatano and T. Hayaishi, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2119 (1995).

- [33] 寺澤 昇久, 東工大博士論文 (1993).
- [34] 原田 義也, 『新実験化学講座 4, 基礎技術 3』 (1976) p. 160, 丸善.
- [35] J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, (Pied, Lincoln, 1967).
- [36] 兒玉 健作, 東工大修士論文 (2002).
- [37] D. L. Judge and G. L. Weissler, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4590 (1968).
- [38] L. A. Collins, D. C. Cartwright and W. R. Wadt, *J. Phys. B*, **13**, L613 (1980).
- [39] D. C. Jain and R. C. Sahni, *Int. J. Quantum Chem.*, **1**, 721 (1967).
- [40] D. C. Jain and R. C. Sahni, *Int. J. Quantum Chem.*, **2**, 325 (1968).
- [41] A. Lofthus and P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 113 (1977).
- [42] J. A. R. Samson, G. N. Haddad and J. L. Gardner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **10**, 1749 (1977).
- [43] P. R. Woodruff and G. V. Marr, *Proc. Royal Soc. Lond. A*, **358**, 87 (1977).
- [44] 加藤 昌弘, 東工大修士論文 (1999).
- [45] W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G. R. Burton and C. E. Brion, *Phys. Rev. A*, **46**, 149 (1992).
- [46] C. E. Moore, *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra*, (Circular of NBS 467) (1949).
- [47] K. D. Pang, J. M. Ajello, B. Franklin and D. E. Shemansky, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2750 (1987).
- [48] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand, Princeton, 1967).
- [49] J. F. M. Aarts, C. I. M. Beenakker and F. J. de Heer, *Physica*, **53**, 32 (1971).
- [50] C. I. M. Beenakker and F. J. de Heer, *Chem. Phys.*, **7**, 130 (1975).
- [51] A. R. Welch and D. L. Judge, *J. Chem. Phys.*, **57**, 286 (1972).
- [52] L. C. Lee, E. Phillips and D. L. Judge, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1237 (1977).

- [53] C. Y. R. Wu and D. L. Judge, *J. Chem. Phys.*, **75**, 172 (1981).
- [54] S. L. Sorensen, A. Karawajczk, C. Strömholm and M. Krim, *Chem. Phys Lett.*, **232**, 554 (1995).
- [55] K. Mitsuke, S. Suzuki, T. Imamura and I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6003 (1991).
- [56] K. Mitsuke, H. Hattori and H. Yoshida, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6642 (1993).
- [57] O. Dutuit, M. Aït-Kaci, J. Lemaire and M. Richard-Viard, *Physica Scripta*, **T31** 223 (1990).
- [58] K. Furuya, K. Kimura, Y. Sakai, T. Takayanagi and N. Yonekura, *J. Chem. Phys.*, **101** 2720 (1994).
- [59] M. Carlsson-Göthe, B. Wannberg, L. Karlsson, S. Svensson and P. Baltzer, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2536 (1991).
- [60] C. Backx, G. R. Wight, R. R. Tol and M. J. Van der Wiel, *J. Phys. B*, **8**, 3007 (1975).
- [61] M. J. Van der Wiel, W. Stoll, A. Hamnett and C. E. Brion, *J. Chem. Phys. Lett.*, **37**, 240 (1976).
- [62] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen, G. H. F. Diercksen and W. P. Kraemer, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1591 (1978).
- [63] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [64] A. R. Striganov and N. S. Sventitski, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, (IFI/Plenum, New York, 1968).
- [65] K. Motohashi and S. Tsurubuchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **68**, 64 (1999).
- [66] G. R. Möhlmann and F. J. de Heer, *Chem. Phys.*, **19**, 233 (1977).
- [67] K. Motohashi, H. Soshi, M. Ukai and S. Tsurubuchi, *Chem. Phys.*, **213**, 369 (1996).
- [68] F. J. de Heer, H. R. Moustafa Moussa and M. Inokuti, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 484 (1967).
- [69] K. Kameta, N. Kouchi, M. Ukai and Y. Hatano, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **123**, 225 (2002).

- [70] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, (Academic, Orlando, 1986).
- [71] 小田切 丈, 東工大博士論文 (1999).
- [72] 高柳 和夫, 『電子・原子・分子の衝突』, 培風館, (1972).
- [73] J. Berkowitz, *it Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, (Academic, New York, 1979).
- [74] U. Müller and G. Schulz, *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 401 (1990).
- [75] U. Müller and G. Schulz, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5924 (1992).
- [76] C. E. Brion, A. Hamnett, G. R. Wight and M. J. Van der Wiel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **12**, 323 (1977).
- [77] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker and C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, (Wiley, New York, 1970).
- [78] S. T. Hood, A. Hamnett and C. E. Brion, *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 252 (1976).
- [79] M. S. Banna, H. Kossmann and V. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **114**, 157 (1987).
- [80] A. O. Bawagan, R. Müller-Fiedler, C. E. Brion, E. R. Davidson and C. Boyle, *Chem. Phys.*, **120**, 335 (1988).
- [81] D. Edvardsson, P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, D. M. P. Holland, D. A. Shaw and E. E. Rennie, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 2583 (1999).
- [82] M. Ishida, M. Ehara and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **116**, 1934 (2002).
- [83] C. Y. R. Wu, *J. Chem. Phys.*, **86**, 5584 (1987).
- [84] S. J. Dunlavey, J. M. Dyke, N. Jonathan and A. Morris, *Mol. Phys.*, **39**, 1121 (1980).
- [85] S. T. Gibson, J. P. Greene and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4319 (1985).
- [86] T. E. Sharp, *Atomic Data*, **2**, 119 (1971).
- [87] G. R. Wight, M. J. Van der Wiel and C. E. Brion, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **10**, 1863 (1977).
- [88] O. Dutuit, A. Tabche-Fouhaile, I. Nenner, H. Frohlich and P. M. Guyon, *J. Chem. Phys.*, **83**, 584 (1985).

- [89] C. I. M. Beenakker, F. J. De Heer, H. B. Krop and G. R. Möhlmann, *Chem. Phys.*, **6**, 445 (1974).
- [90] J. Kurawaki, K. Ueki, M. Higo and T. Ogawa, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3071 (1983).
- [91] C. Y. Robert Wu, E. Phillips, L. C. Lee and D. L. Judge, *J. Chem. Phys.*, **70**, 601 (1979).
- [92] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [93] S. T. Hood, A. Hamnett and C. E. Brion, *J. Electron Spectr. Rel. Phenomena*, **11**, 205 (1977).
- [94] A. J. Dixon, S. Dey, I. E. McCarthy and E. Weigold, *Chem. Phys.*, **21**, 81 (1977).
- [95] R. Cambi, G. Ciullo, A. Sgamellotti, S. E. Brion, J. P. D. Cook, I. E. McCarthy and E. Weigold, *Chem. Phys.*, **91**, 373 (1984).
- [96] A. O. Bawagan, L. Y. Lee, K. T. Leung and C. E. Brion, *Chem. Phys.*, **99**, 367 (1985).
- [97] G. R. Möhlmann and F. J. de Heer, *Chem. Phys.*, **19**, 233 (1977).
- [98] K. H. Tan, C. E. Brion, Ph. E. Van Der Leeuw and M. J. Van Der Wiel, *Chem. Phys.*, **29**, 299 (1978).
- [99] K. Mitsuke, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8334 (2002).
- [100] M. Ehara, M. Ishida, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **114**, 8990 (2001).
- [101] A. H. Zangeneh, J. H. Fillion, J. Ruiz, M. Castillejo, J. L. Lemaire, N. Shafizadeh and F. Rostas *J. Chem. Phys.*, **112**, 5660 (2000).

# 謝辞

本研究の遂行において常に熱心にご指導を頂き、また本論文の執筆にあたり、丁寧なご助言をくださりました 河内 宣之 教授に心より感謝の意を申し上げます。

KEK PF における実験を丁寧に御指導くださり、また本研究の遂行にあたり指導をして頂いた 亀田 幸成 博士に心から感謝いたします。

KEK PF での実験で多くの助言を頂き、また本研究の結果について様々な議論をして頂いた 小田切 丈 博士に心より感謝いたします。

本研究室所属以来ご指導いただいた 篠野 嘉彦 教授に感謝いたします。

KEK PF における実験の便宜を図ってくださった 伊藤 健二 助教授に感謝いたします。

KEK PF での実験や、 $H_2O$  分子に関する研究にあたっての議論を、共に行っていた いた 兒玉 健作 氏に感謝いたします。

KEK PF での実験にあたり、多くのアドバイスを頂いた 武田 公樹 博士に感謝いたします。

KEK PF での実験に貢献して頂いた 大沢 信晴、村田 誠 両氏に感謝します。

本研究の遂行・考察に数多くの御協力を下さった 河内研究室の皆様、深く感謝いたします。

平成 16 年 1 月