

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	寿命測定による水素分子の状態間遷移の研究
Title(English)	Study on transitions between states in the molecular hydrogen using lifetime measurement
著者(和文)	清島達郎
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4044号, 授与年月日:2011年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:河内 宣之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4044号, Conferred date:2011/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

寿命測定による水素分子の 状態間遷移の研究

清 島 達 郎

目 次

第 1 章 序論	11
1-1 本研究の目的	11
1-2 分子の状態間遷移とは何か	11
1-2-1 本研究で扱う「状態」について	11
1-2-2 本研究で扱う状態間遷移	13
1-2-3 状態間遷移の形態	14
1-2-4 状態間遷移の原因となる相互作用	14
1-3 分子の励起状態の寿命と寿命測定	15
1-3-1 分子の励起状態の寿命とは何か	15
1-3-2 寿命測定方法	16
1-4 本研究の意義	18
1-4-1 背景	18
1-4-2 本研究の意義	19
1-4-3 寿命測定結果の他分野への応用	20
1-4-4 電子衝撃励起遅延同時計数法の困難性とその克服	21
1-5 水素分子における非断熱遷移と寿命に関連した表式	22
1-5-1 はじめに	22
1-5-2 波動方程式および波動関数	22
1-5-3 非断熱相互作用に対する行列要素	24
1-5-4 半経験的解析のための無摂動関数による展開	25
1-5-5 無摂動状態からの発光遷移確率と寿命	28
1-5-6 混合状態からの発光遷移確率	30
1-5-7 選択規則	30
1-5-8 離散状態から連続状態への無放射遷移に対する寿命	31
1-5-9 2つの離散状態の混合状態から連続状態への無放射遷移の寿命	32
1-5-10 本研究で扱うポテンシャル曲線	33
1-6 寿命測定結果の解析方法	33
1-6-1 はじめに	33
1-6-2 半経験的解析 (Semiempirical Analysis)	33
1-6-3 理論計算—ab initio 法	34
1-6-4 理論計算—量子欠損理論 (Stolyarov の方法)	35
1-6-5 本研究で行う「計算」	36
1-7 本研究の結論	36
第 2 章 寿命測定の方法, 装置, およびデータ採取	39
2-1 はじめに	39

2-2	DCEP 法の測定原理	39
2-3	実験装置	43
2-3-1	真空槽および真空装置	43
2-3-2	反応槽, 電子銃, ファラデー・カップおよびガス導入系	43
2-3-3	光学系, 光子検出およびタイミング・パルス発生装置	45
2-3-4	波長分布データ集録装置	46
2-3-5	時間スペクトル集録装置	48
2-4	寿命測定過程	49
2-4-1	測定準備	49
2-4-2	測定および測定例	50
2-5	寿命測定装置の性能	51
2-5-1	電子流のエネルギー的性能	51
2-5-2	波長分解能	53
2-5-3	時間的性能	53
2-6	試料ガスの圧力の影響	57
2-7	カスケードの影響	58
2-8	DCEP 法の特徴と今後の課題	59
第3章	時間スペクトルデータの解析	61
3-1	時間スペクトル	61
3-2	固定成分数有限分解能解析プログラム FIXFIN	62
3-2-1	全般的説明	62
3-2-2	装置関数パラメータ h の決定	65
3-3	多重指数関数展開解析プログラム DISCRETE	66
3-4	FIXFIN と DISCRETE の解析結果の比較	67
3-5	混入成分の強度の見積もり	69
3-6	カスケード効果	71
3-6-1	カスケード効果とは	71
3-6-2	カスケード遷移を含んだ励起-崩壊過程の考察	72
3-7	解析プログラムの性能	74
3-7-1	はじめに	74
3-7-2	人工データを使った検討—その 1 ; DISCRETE による成分数の判定	74
3-7-3	人工データを使った検討—その 2 ; 混入成分による FIXFIN の誤差	77
3-8	解析の方針	80
3-8-1	はじめに	80
3-8-2	解析プログラムの使用	80
3-8-3	混入成分および重複成分の影響評価	81
3-8-4	カスケード遷移の影響評価	82

第4章	H_2 および D_2 $d^3\Pi_u$ 状態の寿命と Perturbation	85
4-1	これまでの研究と本研究のねらい	85
4-1-1	H_2 および D_2 $d^3\Pi_u$ 状態からの発光線に見られる非断熱相互作用の影響	85
4-1-2	$d^3\Pi_u$ 状態の寿命	87
4-1-3	$e^3\Sigma_u^+$ についてのこれまでの研究	87
4-1-4	本研究の目的	87
4-1-5	本章で扱う状態のポテンシャル曲線	88
4-2	$d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 遷移の波長分布	89
4-3	H_2 および D_2 $d^3\Pi_u$ 状態の寿命測定結果	95
4-3-1	捕らえた発光線および測定した寿命値	95
4-3-2	重複線および混入線の影響— H_2 —	97
4-3-3	重複線および混入線の影響— D_2 —	98
4-3-4	試料気体との衝突の影響	99
4-3-5	$d^3\Pi_u$ の寿命に対するカスケードの影響	101
4-4	H_2 および D_2 $d^3\Pi_u$ 状態の寿命値の計算	101
4-4-1	はじめに	101
4-4-2	寿命を表す式	101
4-4-3	計算過程	102
4-5	寿命値の実験結果および計算結果	105
4-5-1	H_2 $d^3\Pi_u$ の寿命	105
4-5-2	H_2 , D_2 に対する $d^3\Pi_u$ の測定寿命の比較	107
4-6	2 準位混合状態の寿命の表式	108
4-6-1	2 準位が離散状態の場合	108
4-6-2	混合する 2 準位の一方に発光以外の崩壊過程がある場合	110
4-6-3	$d^3\Pi_u^+ - e^3\Sigma_u^+$ 間相互作用行列要素	111
4-7	Perturbation による H_2 , D_2 $d^3\Pi_u^+$ 状態の寿命の変化 (半経験的解析)	111
4-8	第4章まとめ	115
第5章	H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$ ($v=4, 5, 6$) および $e^3\Sigma_u^+$ ($v=0-5$) 状態における前期解離と 発光崩壊の競争過程	117
5-1	これまでの研究と本章の目的	117
5-2	$d^3\Pi_u^-$ ($v \geq 4$) の寿命測定	119
5-2-1	$d^3\Pi_u^-$ ($v \geq 4$) $\rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光線の波長分布	119
5-2-2	$d^3\Pi_u^-$ ($v \geq 4$) の崩壊曲線	123
5-2-3	混入線および重複線の影響	127
5-2-4	カスケードの影響	127

5-2-5	圧力の影響	128
5-2-6	測定結果	128
5-3	$e^3\Sigma_u^+$ 状態の寿命測定	129
5-3-1	$e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光線の波長分布	129
5-3-2	$e^3\Sigma_u^+$ 振動・回転状態の崩壊曲線	137
5-3-3	圧力の影響	146
5-3-4	重複線および混入線の影響	146
5-3-5	測定結果	147
5-3-6	カスケードの影響	148
5-3-7	ANDC 法による $e^3\Sigma_u^+ \nu=1, N=2$ 状態の計測寿命からのカスケード効果の除去	151
5-4	本研究結果と比較する $H_2, D_2 d^3\Pi_u^-$ および $e^3\Sigma_u^+$ 状態の寿命の計算	155
5-4-1	計算の基本式	155
5-4-2	計算過程	156
5-4-3	計算結果	157
5-5	寿命測定結果と前期解離を仮定した計算結果の比較検討	158
5-5-1	$H_2, D_2 d^3\Pi_u^-$ 状態の寿命と前期解離	158
5-5-2	$H_2, D_2 e^3\Sigma_u^+$ 状態の寿命と前期解離	160
5-6	$e^3\Sigma_u^+ \nu=4 (H_2)$ および $\nu=5 (D_2)$ の寿命に対する Perturbation の影響 (半経験的解析)	164
5-7	前期解離寿命の波動関数的考察	166
5-7-1	H_2 と D_2 の前期解離寿命の違いについて	166
5-7-2	前期解離確率の大小を決定する波動関数的要因	173
5-8	第5章まとめ	176
第6章	水素分子 $h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g, j^3\Delta_g$ 状態間遷移と寿命	179
6-1	問題点と本章のねらい	179
6-2	波長分布および寿命測定	181
6-2-1	$h^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布	182
6-2-2	$h^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線	185
6-2-3	$g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布	187
6-2-4	$g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線	190
6-2-5	$i^3\Pi_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布	192
6-2-6	$i^3\Pi_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線	195
6-2-7	$j^3\Delta_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布	197
6-2-8	$j^3\Delta_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線	199
6-3	種々の誤差	201
6-3-1	混入線による誤差	201

6-3-2	圧力による誤差	203
6-3-3	カスケードの影響	206
6-4	測定結果, および他の研究結果との比較	207
6-4-1	測定結果	207
6-4-2	本研究と [Eyl81] の結果の比較—放射捕獲の影響の検討—	208
6-4-3	本研究と [Ray96] の結果の比較	209
6-5	理論計算との比較	209
6-5-1	$n=3$ d, s 3 重項 Complex に関する理論研究の経緯	209
6-5-2	$i^3\Pi_g^-, j^3\Delta_g^-$ 間相互作用状態の寿命の計算	210
6-5-3	$h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+$ グループの寿命の計算	213
6-5-4	本研究結果と理論計算結果の比較検討	215
6-6	$i^3\Pi_g^+ (\nu=1, N=1)$ および $i^3\Pi_g^- (\nu=0, N=1)$ 寿命値に対する ANDC 解析の試み	216
6-7	第 6 章まとめ	217
第 7 章	H_2, D_2 $k^3\Pi_u^\pm$ 状態の非断熱相互作用と寿命	215
7-1	これまでの研究と本研究のねらい	215
7-1-1	$k^3\Pi_u$ 振動・回転状態の特徴	215
7-1-2	$k^3\Pi_u$ の前期解離と自動イオン化	220
7-1-3	$k^3\Pi_u$ の寿命	220
7-1-4	理論的問題点	220
7-1-5	本研究のねらい	221
7-2	$k^3\Pi_u^\pm \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光遷移と波長分布	221
7-3	寿命測定条件および結果	230
7-3-1	測定条件	230
7-3-2	測定結果(較正以前)	230
7-4	系統誤差の検討および圧力依存についての較正	232
7-4-1	人工データを使った解析 —DISCRETE で生ずる混入線による誤差の見積もり—	232
7-4-2	測定寿命に対する重複線および混入線の影響	233
7-4-3	寿命の圧力依存についての較正	236
7-4-4	カスケードの影響	237
7-4-5	測定結果	237
7-5	理論計算との比較	240
7-5-1	$k^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位に対する寿命の計算	240
7-5-2	実験値と計算結果の比較	244
7-6	前期解離確率および自動イオン化確率の波動関数的考察	246
7-7	第 7 章まとめ	248

第 8 章	水素分子 $EF^1\Sigma_g^+$ 状態の 2 つの振動準位における寿命の相関	251
8-1	問題点と本研究のねらい	251
8-1-1	背景	251
8-1-2	$v=6$, および $v=7$ 準位における Perturbation	254
8-1-3	本研究のねらい	254
8-2	測定対象線を同定するための波長分布の測定	257
8-2-1	$EF-B$ 遷移の波長分布	257
8-2-2	$D-EF$ および $B'-EF$ 線を含む波長分布	260
8-3	寿命測定	262
8-3-1	$D^1\Pi_u$ および $B'^1\Sigma_u^+$ 状態の寿命測定	262
8-3-2	$EF^1\Sigma_g^+$ $v=6, 7$ 振動・回転準位の寿命測定	263
8-3-3	混入線の影響	264
8-3-4	カスケードの影響	265
8-3-5	測定寿命の圧力依存性	265
8-3-6	寿命測定結果	266
8-4	寿命の相関と Perturbation (半経験的解析)	267
8-4-1	Perturbation の原因	267
8-4-2	2 準位間振動-回転相互作用の下での寿命を表わす式	268
8-4-3	測定寿命と Perturbation	270
8-5	第 8 章まとめ	272
第 9 章	まとめ	273
9-1	寿命測定	273
9-2	状態間遷移	274
9-3	電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数 (DCEP) 法の有用性と限界	278
9-4	今後の課題	279
付録		281
謝辞		283
発表論文リスト		284
参考文献		285

目 次

1-1	空間固定座標と分子固定座標	11
1-2	ポテンシャルの擬似交差の例	13
1-3	遅延同時計数法の原理	17
1-4	分子状態を表す角運動量	24
1-5	Perturbation に関するエネルギー・ダイアグラム	27
1-6	前期解離と自動イオン化	31
1-7	本研究で扱う H_2 および H_2^+ 全ポテンシャル曲線 (B0 近似)	33
2-1	DCEP 法のブロック図	40
2-2	励起パルスと崩壊曲線	41
2-3	発光のエネルギー・ダイアグラム	41
2-4	真空槽, 反応槽, ファラデーカップ, および各種電源の結線	44
2-5	ガス導入系	44
2-6	差動排気テスト	45
2-7	光子信号およびタイミングパルス	46
2-8	タイミングパルス(ディスクリミネータ出力)と励起パルス(グリッドにかける)	46
2-9	波長分布測定ブロック図	47
2-10	水素分子に対する波長分布の一例	48
2-11	時間スペクトル測定の一例	49
2-12	測定例: $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+ (\nu=0)$ の時間スペクトル	50
2-13	加速電圧と線強度	51-52
2-14	$H_2 \ d^3 \Pi_u^+ \rightarrow a^3 \Sigma_g^+ (1, 1) Q(1)$ 線に対する励起曲線と発光断面積の比較	52
2-15	波長分布の一部を拡大したもの	53
2-16	励起パルスと光子計数	54
2-17	時間一波高変換校正のブロック図	55
2-18	時間一波高変換の直線性テスト	55
2-19	崩壊関数 $f(t)$ と装置関数 $p(t)$	56
2-20	数え落としの例	56
2-21	発光と衝突消滅の競争過程	57
3-1	時間スペクトルおよび崩壊曲線	61
3-2	解析プログラム FIXFIN のフローチャート	64
3-3	誤差関数 $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$	68
3-4	波長分布測定における対象線, 混入線および観測されるピーク	69
3-5	ピークの計数率と [Cro72] の強度の相関	70
3-6	対象線のプロファイル(実線)と混入線のプロファイル(破線)	71
3-7	カスケード遷移についてのエネルギー図	72

3-8	人工データ (AD) と DISCRETE 結果	76
3-9	混入成分による主成分寿命 τ_1 の誤差	78-79
3-10	カスケード成分の振幅が負の場合の主成分寿命 τ_1 の誤差	80
4-1	H_2 および D_2 の $d^3\Pi_u$ および $e^3\Sigma_u^+$ の振動・回転準位	86
4-2	第4章, 第5章で扱う状態のポテンシャル曲線	89
4-3	H_2 波長分布	90-93
4-4	D_2 波長分布	93-94
4-5	$d-a(1,1)Q(1)$ 線に対する寿命の圧力依存性	100
4-6	$H_2 d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+(\nu, \nu')$ 線に対する遷移確率の計算値	104-105
4-7	$d-e$ 間の Perturbation に関するエネルギー・ダイアグラム	108
4-8	$(d-e)-a$ 間の遷移ダイアグラム	108
4-9	混合準位の一方が前期解離している場合のダイアグラム	110
4-10	干渉項の計算値	113
4-11	$N(N+1)/(\Delta E_0)^2$ の関数として表わした $1/\tau_d - 1/\tau_d^0$	114
5-1	第5章で研究対象となる状態の H_2 ポテンシャル曲線	119
5-2	H_2 波長分布	120-121
5-3	D_2 波長分布	121-122
5-4	$H_2 d-a(\nu, \nu)Q(1)$ 線をとらえた崩壊データ	124-125
5-5	$D_2 d-a(\nu, \nu)Q(2)$ 線をとらえた崩壊データ	125-126
5-6	H_2 波長分布	129-134
5-7	D_2 波長分布	134-136
5-8	$H_2 e-a(\nu, \nu')P, R$ 線をとらえた崩壊データ	137-142
5-9	$D_2 e-a(\nu, \nu')P, R$ 線をとらえた崩壊データ	143-145
5-10	カスケード遷移についてのエネルギー図	151
5-11	ANDC 法で解析する時間スペクトル	153
5-12	ANDC 解析におけるいくつかの a, b に対する $\tau_1 = a(t_f) - b(t_f)$ の直線群	154
5-13	$H_2 e^3\Sigma_u^+$ に対する計算結果	158
5-14	$d^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位の寿命	159
5-15	$e^3\Sigma_u^+$ 振動・回転準位の寿命	162-163
5-16	$N(N+1)/(\Delta E_0)^2$ の関数として表わした $1/\tau_e - 1/\tau_e^0$ および $1/\tau_d - 1/\tau_d^0$	165
5-17(a)	H_2 および $D_2 e^3\Sigma_u^+ (\nu=5, N=2), b^3\Sigma_u^+$ の振動波動関数	168
5-17(b)	H_2 および $D_2 d^3\Pi_u^- (\nu=5, N=2), c^3\Pi_u^-$ の振動波動関数	168
5-18(a)	H_2 および $D_2 e^3\Sigma_u^+ (\nu=5, N=2), b^3\Sigma_u^+$ の相互作用積分	169
5-18(b)	H_2 および $D_2 d^3\Pi_u^- (\nu=5, N=2), c^3\Pi_u^-$ の相互作用積分	169
5-19	Franck-Condon 積分 $FF(R) = \int_{R_0}^R F_{\nu\nu'}(R) F_{n'EN}(R) dR$	171
5-20	$H_2 e^3\Sigma_u^+$ および $b^3\Sigma_u^+$ のポテンシャル曲線と $e^3\Sigma_u^+ (\nu=5, N=2)$ の振動・回転エネルギー	172

5-21	左の転回点近くの H_2 , D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 束縛波動関数と $b^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数	172
5-22	H_2 , D_2 $e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=0$, $N=2$) 束縛波動関数と $b^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数 および Franck-Condon 積分	174
5-23	H_2 , D_2 $d^3\Pi_u^+$ ($\nu=5$, $N=1$) 束縛波動関数と $e^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数 および Franck-Condon 積分	175
6-1	第6章で扱う H_2 状態のポテンシャル曲線	180
6-2	[Eyl81] および [Ray96] の寿命測定原理	181
6-3	H_2 h-c 線を含む波長分布	182-184
6-4	H_2 h-c 線を捕らえた崩壊データ	185-187
6-5	H_2 g-c 線を含む波長分布	188-189
6-6	H_2 g-c 線を捕らえた崩壊データ	190-192
6-7	H_2 i-c 線を含む波長分布	193-194
6-8	H_2 i-c 線を捕らえた崩壊データ	195-197
6-9	H_2 j-c 線を含む波長分布	198
6-10	H_2 j-c 線を捕らえた崩壊データ	199-201
6-11	放射捕獲	203
6-12	k_0d に対する escape factor g の変化	206
7-1	実験的に確立している H_2 の主な 3 重項リドベルグ状態の準位エネルギー	219
7-2	H_2 波長分布	221-226
7-3	D_2 波長分布	227-230
7-4	AD の種々の振幅比および混入線分の寿命に対する主成分の寿命の誤差	233
7-5	H_2 k-a(2,2)Q(1) 線の寿命と圧力の関係	236
7-6	H_2 $k^3\Pi_u$ とそれに近い 3 重項 ungerade 状態の B0 ポテンシャル	239
7-7	自動イオン化の想像図	240
7-8 (a)	H_2 $k^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位の寿命	245
7-8 (b)	D_2 $k^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位の寿命	246
8-1	H_2 $EF^1\Sigma_g^+$ ポテンシャル曲線	252
8-2	H_2 $EF^1\Sigma_g^+$ 振動・回転エネルギーの実験値と計算値の差	253
8-3 (a)	エネルギー準位 (Dieke が示した Assignment)	254
8-3 (b)	エネルギー準位 (Wolniewicz et al. の計算値および変更した Assignment)	255
8-4	VR 分離近似 (deperturbed) および測定 (perturbed) による回転準位	256
8-5	H_2 波長分布	257-260
8-6	H_2 D-EF および B' -EF 線を含む波長分布	261-262
8-7	H_2 $EF^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$ (6,0)P(1) 線に対する崩壊データ	264
8-8	H_2 $EF^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$ (7,0)P(2) 線に対する寿命の圧力依存性	266
8-9	寿命測定値および最小自乗フィットにおける再現値	271

第1章 序論

【1-1】本研究の目的

本研究の目的は、水素分子のさまざまな励起状態の振動・回転準位の寿命を系統的に測定し、測定結果に対して半経験的解析および理論計算との比較を行うことにより、状態間遷移についての理解を深めると同時に、実験手段である「電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数法」の有用性を調べることである。

【1-2】分子の状態間遷移とは何か

【1-2-1】本研究で扱う「状態」について

本研究で「状態間遷移」という場合の「状態」は、孤立した分子の量子力学的励起状態のことであるが、本研究の対象となる「状態」は複雑な分子内の運動を理解するために必要とされる近似的な状態である。この近似的状態は、全ハミルトニアンの一部を無視することによって得られる。この近似によって、実際に起こる現象への理解の精度(定量的解釈)が少し犠牲になるわけであるが、一方で直感的理解への助けが得られる。われわれの立場は、この近似的「状態」間の遷移を考えることにより、より精度の高い理解を得ようというものである。分子科学の研究で広く採用され、本研究においても一般的に扱う状態は断熱(adiabatic)近似に基づく状態である。断熱近似とは通常、電子間相互作用を取り入れ、核の電子への作用は一切無視したボルン・オッペンハイマー(BO)近似の下で得られる電子エネルギーに、核と電子の相互作用の対角要素(断熱補正)を加えたものを、核の運動に対するポテンシャル・エネルギーとする近似である([Lef86])。

このように近似的状態をまず考えるということは、これまでの分子科学がたどってきた道と同じである。分子科学の発展は、分子運動を、電子運動、振動、および回転に分離して考

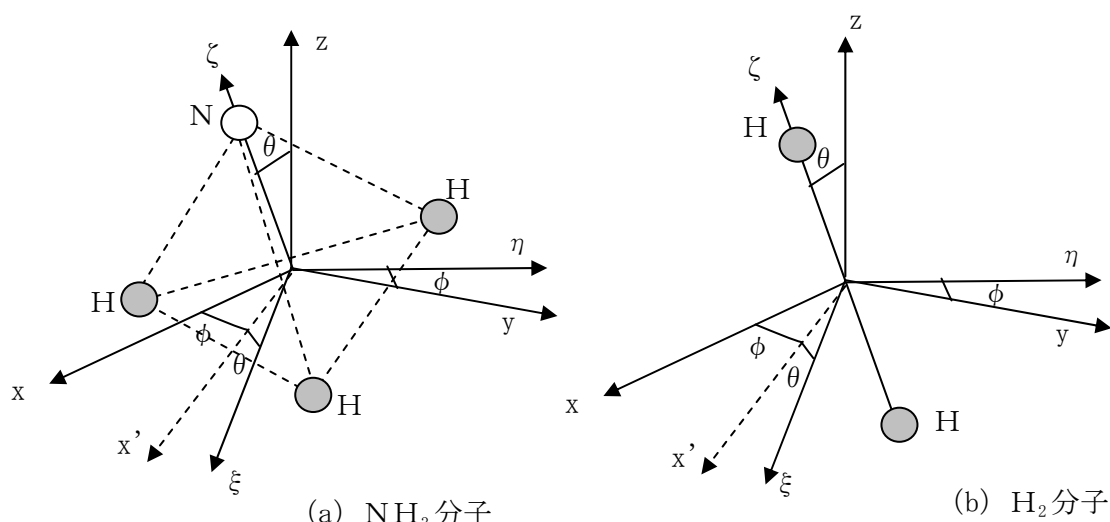


図 1-1 空間固定座標と分子固定座標

(x, y, z) が空間固定座標軸, (ξ, η, ζ) が分子固定座標軸,
丸印は原子核を表わす。

えることが出発点となっている。このように分離された分子運動を記述するには、空間固定座標と分子固定座標の関係を使うと便利である ([Kot66])。図 1-1 に、多原子分子と 2 原子分子についてこれらの座標系の関係を示した。振動を表わすには、例えば 4 原子分子の場合は 6 個の内部座標 (図 1-1(a) の点線で示した 6 個の核間距離) の変化で表わし、2 原子分子の場合は 1 個の核間距離の変化だけで表わす。一方回転は、オイラーの角 ϕ , θ , ψ で表わす (図は $\psi=0$ の場合を示している)。2 原子分子の回転は ϕ , θ のみで表わすことができる。なお 2 原子分子の振動を決めるポテンシャル・エネルギーは核間距離だけの関数なので、「ポテンシャル曲線」と呼ばれる。数式を使った記述は【1-5】節で提供する。本研究は水素分子が対象であるので、以下は 2 原子分子についての記述である。

分子運動を上記のように分離して考える立場から、分子エネルギーを次のように表わすことが多くの分光結果の解析に使われてきた。すなわち、分子の全エネルギーを波数単位 (cm^{-1}) で表わすと

$$\left. \begin{aligned} T &= T_e + G + F \\ G &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \cdots \cdots \\ F &= B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \cdots \cdots \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

で表わされる ([Her50])。ここに T_e は電子エネルギー、 G , F は急速に収束する級数で、それぞれ振動、回転エネルギーである。また v は振動量子数、 J は全角運動量量子数を示し、 ω_e 等および B_v 等はそれぞれ振動定数および回転定数である。(1-1) 式 G の第 1 項は、調和振動子ポテンシャルに対応するエネルギーで、第 2 項以下はそれからのずれである。 F の第 1 項は、2 つの核が棒でつながれた剛体モデルに対応するエネルギーで、第 2 項以下はそれからのずれである。分光研究が主流だった初期の分子科学の実験的研究では、(1-1) で表わされる項エネルギーの差を観測される遷移波数に当てはめることにより、エネルギー準位の帰属 (assignment) が決められた。

一方理論的側面では、B0 近似の下で電子エネルギーを求める努力がなされてきた。そこでは当初、実験値を理論に取り入れる経験的軌道法が採用されたが、次第に純粋に理論的方法である *ab initio* 法が採用されるようになった。*ab initio* 法による電子エネルギーや電気的雙極子モーメント (遷移雙極子モーメントとも言う) の計算は、水素分子のような簡単な分子においても、膨大な計算量を必要とし、現在でも発展過程にある。本研究は、この電子運動に関する理論計算の領域には立ち入らない。しかし本研究の測定結果とこれらの理論計算による結果を比較すること、およびこれらの理論計算結果を使って振動波動関数を計算し、寿命や相互作用行列を求めることは含んでいる。

再び「状態」の話に戻ると、本研究で扱う状態は「近似的」状態といったが、それらが「正確な」状態である場合もある。それは、対象とする近似的状態が、他の近似的状態との間にゼロかきわめて小さい相互作用しか持たない場合である。これはその状態と他の状態との間の対称性やエネルギー値の相対的關係によって起こりえる。この場合は状態間遷移を考えなくても、近似的状態によって実験結果を正確に説明し得る。むしろ、分光測定を例に取ると、(1-1) を使って正しく説明し得る分光測定結果のほうが多い。したがって断熱近似に対応した状態

がそのまま正確な状態としてよい場合のほうが多く、状態間遷移を考えることはあくまで補正的意味を持つといえる。次に近似的状態における電子の配置(水素分子の場合は、2つの電子がそれぞれどの軌道に入るかということ)について考える。BO 近似の下で電子エネルギーを計算すると、異なる電子配置に対応したポテンシャル曲線が交差する領域では、それを避けて異なる電子配置が混じった状態を1つの状態とするということが起こる。これは擬似交差、あるいは avoided crossing と呼ばれている。図1-2に水素分子の擬似交差の例を図式的に示した。実線は G. Staszewska と L. Wolniewicz が精密に計算した BO ポテンシャル ([Sta99]) である。破線は、1つの状態の中では電子間相互作用を無視した近似、すなわち透熱 (diabatic) 近似に基づくポテンシャルで、単一電子配置に対応している。透熱近似は、本研究結果と比較する理論計算の一部で採用されている。他のポテンシャル曲線と交差する心配がない場合は、断熱状態においても単一電子配置となる。

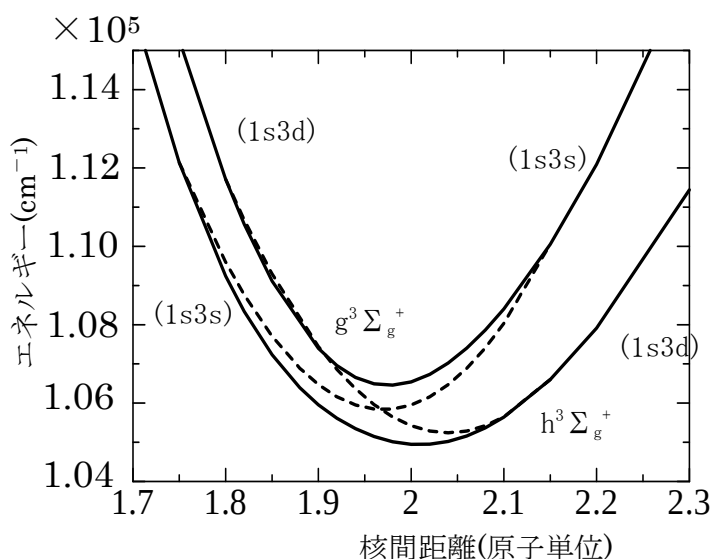


図1-2 ポテンシャルの擬似交差の例
 実線：BO ポテンシャル曲線 ([Sta99])
 破線：透熱ポテンシャル曲線
 曲線に付した文字は状態名、カッコ内は電子配置 (表示方法は [Hub79] による)。

【1-2-2】本研究で扱う状態間遷移

状態間遷移の中には、実際に分子に外部から何らかの作用を与えることにより起こる遷移がある。それは他の粒子との衝突、光の吸収、外部電磁場による遷移などである。本研究では、このような遷移は研究対象ではない。また発光など光学遷移は、一種の状態間遷移であり、本研究の重要事項であるが、本研究で呼ぶ「状態間遷移」ではない。本研究で「状態間遷移」と呼ぶプロセスは、分子内部で自然に進行する発光を伴わない遷移である。このプロセスは本質的には「近似を一步進める」ということと同じである。ただ、近似を一步進める、すなわちより精度のよい知見を得る過程を、「複数の近似的状態の混合」ととらえ、直感的に理解しやすい近似的状態の特質を併せ持つ状態を想像することにより、理解を深めようというねらいがある。

分子科学の中で重要な位置を占めており、本研究でも4, 5, 6, 7章で扱う状態間遷移として「非断熱遷移」がある。非断熱遷移は、核の運動と電子運動の相互作用に基づく状態間遷移である。断熱近似の破れという言い方もなされる。非断熱遷移は、分子科学の領域ばかりでなく、広い範囲において重要な過程であり、「非断熱遷移はこの世の有為転変の根源である」といっても過言ではない」とまで言われている ([Nak96])。また、工学分野への応用も考えら

れている (例えば [Kur05])。非断熱遷移についての数式を使った記述は【1-5】で提供する。

一方状態間遷移を意味する言葉として、Perturbation という用語が広く使われている。この用語は当初、観測される光学遷移のスペクトルが、(1-1)式が示す規則性からはずれる場合、その現象を表わす用語として使われたが、しだいにそのような現象を起こす理論的根拠 (たとえば断熱近似の破れ) も含めて使われるようになった ([Lef86])。Perturbation はもともと束縛状態間の両方向的遷移を意味する。この用語と関連して、” Unperturbed state” , および” Deperturbed state” という用語がある。Unperturbed state は、先に述べた他の状態との間の状態間遷移がほとんどゼロの状態、近似的であるが同時に正確な状態である。Deperturbed state は、Perturbation を受けている状態から、その影響を取り去った、仮想的状態である。つまり Deperturbation とは、Perturbation を受けている状態が、どんな近似的状態の混合であるかを見つけることである。例を挙げると、第 4 章で扱う水素分子の $d^3\Pi_u$ 状態の $1-2$ 重項成分のうち、 $d^3\Pi_u^-$ ($v=0-3$) 状態が Unperturbed state であり、 $d^3\Pi_u^+$ ($v=0-3$) 状態から $e^3\Sigma_u^+$ の影響を取り去った状態が Deperturbed state である。なお本論文では、Perturbation を受けている状態を「摂動状態」、Unperturbed state と Deperturbed state をまとめて「無摂動状態」ということがあることをお断りしておく。

【1-2-3】状態間遷移の形態

本研究の対象とする状態間遷移には次のような形態がある。

1. 束縛状態間遷移 (Perturbation)

状態間遷移の対象となる 2 つの無摂動状態がいずれも束縛状態である場合である。状態間遷移によって生起する状態は、これら 2 つの性質を併せ持つ。無摂動状態の 2 つの準位が接近しているほど相互作用は強い。本研究ではこの遷移を Perturbation と呼ぶ。

2. 前期解離 (Predissociation)

状態間遷移の対象となる 2 つの無摂動状態のうち、一方が束縛状態で、対象となる準位エネルギーが他方の解離極限より上である場合に起こる。この遷移は束縛状態から解離状態への一方向的遷移である。2 つのポテンシャル曲線が接近しているほど、前期解離確率は大きい。

3. 自動イオン化 (Autoionization)

状態間遷移の対象となる 2 つの無摂動状態のうち、一方が分子の束縛状態で、他方が分子イオンの束縛状態 (解離に対して) である。分子束縛状態の準位エネルギーがイオン化極限より上である場合に起こり、分子状態からイオン化状態への一方向的遷移である。対象となる分子束縛状態の準位エネルギーと分子イオンの準位エネルギーが接近している状態でイオン化確率は大きい。

【1-2-4】状態間遷移の原因となる相互作用

状態間遷移を扱う際の状態、つまり「無摂動状態」は、正確なハミルトニアンからどんな作用が除かれているかによって決まる。除かれている作用の一部が、状態間遷移を起こす相互作用である。本研究で扱う無摂動状態は、主に断熱近似に基づく状態である。これらの状態

を規定する最も基本的な量は、電子の全軌道角運動量の核軸方向成分を表わす量子数 l である。以下に、本研究で扱う状態間遷移の原因となる相互作用について説明する。1, 2 が非断熱遷移をもたらす相互作用である。今後これらをまとめて「非断熱相互作用」と呼ぶ。角運動量については【1-5】節で詳しく述べる。

1. 動径結合 (Radial-coupling) 相互作用

異なる断熱状態間の核の振動と電子運動の相互作用である。核の振動は、核の核軸方向の運動であるから、 l を変えるような作用はない。したがって同じ l の (電子軌道は異なる) 状態が混じり合う。

2. L -uncoupling 相互作用

異なる断熱状態間の核の回転と電子運動の相互作用である。核の回転は、核軸に垂直な軸の回りに起こり、これにより核軸に垂直方向の角運動量が加わる。これに伴い L -uncoupling, つまり核軸と強く結合していた電子角運動量 L (核軸成分 l) が、その結合を弱めるという作用が生ずる。その結果異なる l の状態が混じり合う。量子論によると、混じりあう l は ± 1 だけ異なる。相互作用の強さは、全角運動量量子数 J (スピンを除く全角運動量量子数 N がよい量子数の場合は N) が大きいほど大きい。またこの相互作用は Coriolis-coupling とも呼ばれる。

3. 振動 - 回転相互作用

この相互作用によって結びつく状態は同じ断熱状態の中の異なる振動状態である。Deperturbed state は振動と回転が分離した仮想的状態である。本論文第 8 章で扱うのは、1 電子励起状態と 2 電子励起状態が擬似交差した double-minimum 状態であり、対象となる 2 つの Deperturbed states は、2 つの谷のそれぞれに局在する振動状態である。この相互作用も J または N が大きいほど大きい。

【1-3】分子の励起状態の寿命と寿命測定

【1-3-1】分子の励起状態の寿命とは何か

原子や分子の励起状態は、安定な基底状態にある原子や分子が他の粒子や光と衝突することによって、あるいは大きな粒子が分裂して小さな粒子ができることによって生成される。励起状態は一般に不安定で、時間とともにエネルギーの低い状態に変わっていく。これを「励起状態の崩壊」と呼ぶ。励起状態の崩壊は、光 (電磁波) を放射したり、解離やイオン化を起こしたり、あるいは他の粒子と衝突することによって起こる。励起状態の崩壊はエネルギーの低い状態への遷移であり、余分のエネルギーは光、あるいは生成粒子の励起エネルギーや運動エネルギーとなる。光放射には自発的放射と誘導放射がある (本研究では「発光」と「放射」は同じ意味に使う)。自発的発光以外の過程は、イオン化や解離の可能性、他の分子の存在、他の光の存在など、分子が置かれている状況に依存するが、自発的発光の特性はその励起状態の特性である。「分子が励起状態にとどまる平均時間」が寿命である。

励起された分子は、励起時刻から一定の時間が経過すると急に崩壊するわけではなく、常にある確率で崩壊する。分子の数 N が時間 t とともに減少する関数であるとき

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} tNdt}{\int_0^{\infty} Ndt} \quad (1-2)$$

が式で定義した寿命である。次に分子のある励起状態の崩壊確率を B とする。 N 個の分子のうち単位時間に BN 個が崩壊するというのが崩壊確率の定義である。したがって N の変化に対する方程式として

$$\frac{dN}{dt} = -BN \quad (1-3)$$

が成り立つ。原子や分子の励起状態においては、崩壊の原因ごとに B は一定である。そうすると崩壊原因が 1 つの場合 (1-3) の解は

$$N = N_0 \exp[-Bt], \quad \tau = 1/B \quad (1-4)$$

となる。(1-4) の第 2 式は、(1-4) の第 1 式を (1-2) に代入することによって得られた。状態 i の発光に対する崩壊確率 B_{ri} は i から j への自発的発光遷移確率 (Einstein の A 係数) A_{ij} によって次のように表される。

$$B_{ri} = \sum_j A_{ij} \quad (1-5)$$

いろいろな崩壊の仕方 (発光, 解離, イオン化, 衝突など) 1, 2, 3……があるとする、それらに対する崩壊確率の和

$$B = 1/\tau = B_1 + B_2 + B_3 + \dots \quad (1-6)$$

が式 (1-3), (1-4) における崩壊確率となる。(1-6) から明らかなように、測定される励起状態の寿命は、すべての崩壊原因に対する崩壊確率から決まる。また (1-5) より、発光寿命は遷移の始状態の特性を反映し、終状態の特性は平均化されたものとなる。発光寿命を大きく分類すると、問題とする状態が光学的許容遷移 (電気的雙極子遷移) が可能であるか、それとも光学的禁止遷移 (より高次の遷移) しか可能でないかによって大きく分けられ、前者は 10–100 ns, 後者は μs から ms のオーダーである。寿命の長い後者は準安定状態と呼ばれることもある。本研究で対象とする寿命は前者、すなわち光学的許容遷移を起こす励起状態の寿命である。発光に対する崩壊確率 B_{ri} の数式的表現は【1-5】節で述べる。

【1-3-2】寿命測定方法

寿命測定方法について、本研究で採用した方法、および本研究の測定結果と比較する他の測定研究で採用された方法を中心に紹介する。本研究で採用した方法の詳細は第 2 章、データ解析は第 3 章、また他の方法との比較は第 2 章および第 4 章以降の各テーマ毎に述べる。また 1977 年以前の寿命測定方法のレビューとしては R. E. Imhof と F. H. Read の論文 [Imh77] がある。

1. 電子衝撃励起および光子計数を組み合わせた遅延同時計数法 (本研究で使用)

遅延同時計数法は、原子・分子の寿命測定としては最も古い方法で、もともとは放射性同位元素の半減期を測定するために開発された方法である ([New50])。すなわち、対象とする核種が生成されるときに出る放射線 γ_1 と、対象核種が出す放射線 γ_2 とを同時計数するわけ

だが、その際、 γ_2 の方を一定時間づつ遅らせて同時計数する方法である。この方法では、遅延時間 t に対する同時計数値 N が (1-4) の形をしていることを使って寿命 τ を求める。実際には同時計数値には統計的変動があること、および測定寿命が短い場合は装置に関わる分解能が問題になる。[New50] には、有限分解能を考慮した解析方法が示されている。励起および時間の始点に電子衝撃を使い、崩壊信号として波長弁別した発生光子を捕らえて、遅延同時計数法を原子・分子の寿命測定に初めて応用したのは S. Heron et al. である ([Her56])。本研究では、時間一波高変換器と波高分析器を使って、速い周期の励起-発光の時間差分布測定を行った。この方法は、例えば水素分子の3重項状態のような、励起に光を使うことが選択規則から不可能な状態も励起できるという利点があるが、一方でカスケード遷移の混入という欠点もある。

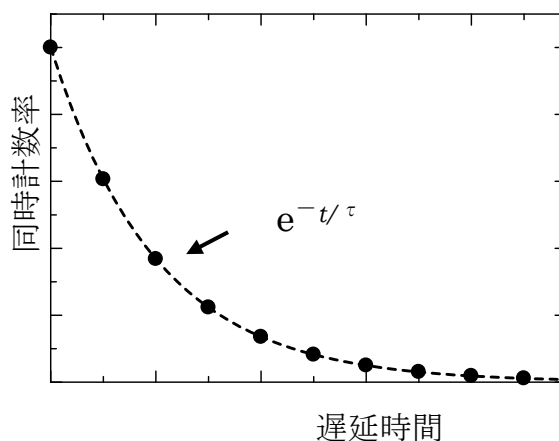


図 1-3 遅延同時計数法の原理

2. 遅延同時計数法に属する他の方法

以下に紹介するのは、いずれも時間の始点を電子衝撃時としない遅延同時計数法である。これらの方法はカスケード遷移による誤差の発生を回避するという利点を持っている。

(1) 光子-光子遅延同時計数法 ([Kin75])

対象準位に遷移するカスケード発光を時間の始点とする。

(2) 散乱電子-光子遅延同時計数法 ([Smi78])

励起には電子衝撃を使うが、遅延同時計数はエネルギー選別した散乱電子と波長弁別した発生光子との間で測るため、直接励起した事象のみを選択できる。

(3) 準安定状態からの励起光パルス-発生光子遅延同時計数法 ([Ey181])

この方法は、例えば水素分子の $c^3\Pi_u^-$ 状態といった準安定状態を電子衝撃や放電によって作り、それに対して選択励起が可能な単一波長の光パルスを打ち込んで対象準位を作る。この光パルス（レーザー）と対象準位から発する光子との間の遅延同時計数を測る方法である。

(4) 準安定状態からの励起光パルス-イオン化遅延同時計数法 ([Ray96])

(3) と同じように準安定状態を作り、それに対してある時間差で2つの光パルスを打ち込む。第1は対象準位を選択励起するパルスであり、第2は対象準位から決まったイオン化状態を選択励起するパルスである。2つのパルスの時間差に対してイオン収量の変化を測定することにより、対象準位の崩壊曲線を得る。きわめて精度がよいとされている。

3. パルスレーザーによる励起状態からの蛍光波形分析 ([Suz83])

この方法は、遅延同時計数法のように発生光子を計数するのではなく、蛍光波形をオシロスコープで見るように一気に捕らえ、分析する方法である。強力励起によって強い光を発生させ、短寿命測定に応用されている。ここでも、有限分解能を取り込んだ解析が必要となる。

4. 磁場による偏光度の変化を利用する方法

(1) Hanle 効果を使う方法 ([Mar72], [Byl83])

まず方向がそろった電子ビームの衝撃励起により、整列 (Alignment) した対象準位を作り、発生する光を波長弁別して検出する。この光は偏向しているが、その偏光度は静磁場 H をかけることにより小さくなり、 $H=0$ を中心としてローレンツ型のプロファイルを示す。その半値半幅 (HWHM) $H_{1/2}$ は対象準位の寿命 τ と

$$H_{1/2} = \hbar / (g \mu_B \tau) \quad (1-7)$$

という関係がある。ここに g は Lande の g 因子、 μ_B はボーア磁子、 $\hbar = h/2\pi$ で、 h はプランク定数である。 $H_{1/2}$ を測ることにより τ を求める。いくつかの圧力の下で τ を求め、圧力ゼロに外挿した値が正しい放射寿命である。

(2) MOMRIE (Microwave Optical Magnetic Resonance Induced by Electron) による方法 ([Fre73], [Mil73])

原理は Hanle 効果を使う方法とほぼ同じだが、マイクロ波をかけるところが違う。これにより超微細準位に対応したピークが現れ、その平均の $H_{1/2}$ から (1-7) 式を使って寿命を求める。

【1-4】本研究の意義

【1-4-1】背景

状態間遷移、特に水素分子において顕著な非断熱遷移に関する理論的研究は、ポテンシャルの交差の問題として L. Landau と C. Zener が先駆的に取り上げて以来 ([Lan32], [Zen32])、多くの研究者が関心を持ち、長い歴史を持っている。この問題についてはまず半古典的アプローチが成果を挙げたが、その後 H. Nakamura et al. によって、量子力学的に厳密で幅広い適用範囲を持つ解析解を得るといった大きな進展を見た ([Nak96] および引用文献)。このような解析解が追及される一方、いわゆるフェルミの黄金則 (Fermi Golden Rule, [Lef86]) を使った、前期解離確率や自動イオン化確率の数値計算 ([Ber70], [Jul71], [Dam94])、あるいは非断熱相互作用を取り入れた詳しいエネルギー準位 ([Sen88], [Sch91]) や寿命 ([Sch91]) の計算などが盛んに報告された。実験と比較可能な理論計算としては後者のほうに適した報告が多い。ただし正確な計算結果を得るには、正確なポテンシャル・データや相互作用行列要素などが断熱近似の下で用意されていなければならない。それには、W. Kołos と L. Wolniewicz が発展させた Explicitly Correlated Wavefunction 法による計算 ([Wo195], [Ko195]) や、Ch. Jungen と O. Atabek に始まる量子欠損 (Quantum Defect) 法の分子計算への応用 ([Jun77]) が大きく貢献した。

状態間遷移に関する実験的研究としては次のようなことがなされている。(1), (2), (3) は水素分子に関する研究で、特に (2), (3) は、 H_2 および D_2 の $d^3\Pi_u, e^3\Sigma_u^+$ 状態間の Perturbation に関する研究である。

- (1) 発光スペクトルや吸収スペクトルの測定から得られる、 $A-2$ 重項 (A -doubling) や振動・回転準位エネルギーの不規則性を Perturbation や前期解離に関連づける ([Ric34], [Nam64])。

- (2) 摂動論（無摂動状態のエネルギー差 ΔE_0 が大きい場合）や、縮退を解く手法（ ΔE_0 が小さい場合）を使って Perturbation によるエネルギー・シフトを ΔE_0 と相互作用行列要素を使って表わし、実験値と比べることにより相互作用のタイプを調べる（[Die35-1]，[Die35-2]）。
- (3) 大きな Λ 項分裂や不規則性を示している準位からの発光強度の J （あるいは M ）依存性を測定し、仮定した Perturbation モデルと合うかどうかを調べる（[Die41]，[Kov83]，[Ast91]）。
- (4) 解離生成物の状態を選別して、前期解離過程についての知見を得る（文献は第 5 章）。
- (5) 前期解離や Perturbation の発光過程への影響を調べる目的で、発光寿命、あるいは発光スペクトル・ピークの線幅を測定する（[Tsu88]，その他の文献は第 5 章）。

状態間遷移のプロセスについて理解を深めるには、発光強度や寿命を系統的に測定して、理論と量的比較を行うことが最も重要である。水素分子に関しては、これまで上記 (2)，(3) に示した $d^3\Pi_u$ ， $e^3\Sigma_u^+$ 状態間の Perturbation に関する詳しい研究があるが、その他の状態に関してはあまり詳しい実験的研究はなく、また実験で得られる物理量について精密な理論計算と直接比較した例は極めて少ない。

【1-4-2】本研究の意義

以上のような背景のもとで、本研究の意義は次のようなところにある。

1. 対象が水素分子であること

水素分子は最も軽い分子であるため、核の質量に依存する非断熱相互作用や振動-回転相互作用が顕著に起こり、その強度もバラエティーに富んでいる。また同位体分子である重水素分子の質量比は 2 : 1 と大きく、相互作用の質量依存性が顕著に現れる。また水素分子においては、非断熱遷移の種々のパラメータを計算するための、断熱近似の下での理論計算データが豊富である。このような理由から、水素分子は状態間遷移の研究に適している。

2. 研究手段が寿命測定であること

本論文では、第 4 章と第 5 章の一部で、 $d^3\Pi_u^+ - e^3\Sigma_u^+$ 間の Perturbation について論ずる。この問題は長い間多くの研究者によって調べられてきたが、それらはいずれもエネルギー準位のずれや、発光強度測定によるものであった。本研究ではこれらの結果を、寿命測定の観点から再検討する。また第 8 章の 1 つの断熱状態の中の 2 つの振動状態の混合の場合は、寿命測定によって初めて Perturbation のメカニズムが明らかになる。

さらに実験手段としての寿命測定には、電子衝撃励起による発光強度測定と比較して次のような利点がある。

- (1) 寿命測定結果は測定器の検出効率に依存しないため、装置に関する複雑な補正を必要としない。
- (2) 第 4 章で明らかにするが、混合状態からの発光寿命の表現式では $\Pi - \Sigma$ 混合の場合、発光強度に見られるいわゆる量子力学的干渉項がキャンセルするので、解析が容易で 2 つの状態の混合の有様がより鮮明になる。
- (3) 電子衝撃による発光スペクトルには、有限の波長分解能に基づく対象線以外の線の混

入の危険がある。強度測定の場合はこのような混入はそのまま誤差となるが、寿命測定においては崩壊曲線の分析によって誤差を小さくすることが可能である。

3. 半経験的解析により、摂動寿命への状態間遷移の影響を調べる

前項で述べた 2 準位間 Perturbation の解析では、摂動寿命の表式における混合係数を分光学的測定量から求めるという半経験的解析を行う。これにより難しい理論計算をせずに、摂動寿命への状態間遷移の影響が理解でき、また分光測定における Perturbation との整合性も調べることができる。

4. 最新の理論計算結果と比較する

一方本研究の多くの部分(本論文 5, 6, 7 章)では、モスクワ大学理学部の A. V. Stolyarov 博士のグループが提供した理論計算結果との比較を行った。これらの理論計算結果はいずれも最新の計算法を使った精度の高いものである。実験と理論計算の比較を精度のよいものにするために、本研究ではできるだけ広い振動・回転領域にわたって寿命測定を行った。

5. 本研究の対象とする状態間遷移が比較的弱い相互作用に基づくものであること

分子が発する光は、測定の容易さから見ても、情報の豊富さから見ても、分子内で進行する過程の状況を伝える上で非常に優れた信号である。だがこれまでの状態間遷移に関する研究では、発光を伴わない例(解離生成物を捕らえる、発光線の消失を確認するなど)が多い。これらはいずれも強い相互作用(ポテンシャル曲線が接近していることが原因)に基づく状態間遷移である。それに対し本研究で対象とするのは、強い発光を伴う、つまり相互作用が弱い状態間遷移である。これは、これまで研究成果が少なく、簡単には状態間遷移が見えにくい過程を対象とするという意味で意義があると考ええる。

【1-4-3】寿命測定結果の他分野への応用

本研究で得られた寿命測定結果は、状態間遷移の理解に役立つばかりでなく、他分野に必要なデータとして役立っている。一例を示すと、核融合装置中の振動励起した水素分子の存在が、プラズマを中性化するという問題がある。近年 S. Kado et. al は、低圧プラズマから発せられる Fulcher- α バンド ($d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光遷移) の多くの振動・回転線の強度を測定することにより、基底状態の振動・回転温度を導出する研究を発表した ([Kad04])。ここでは発光線の強度を次式で近似する。なお、 v および J はそれぞれ振動、および全角運動量量子数である。

$$I_{av''J''}^{dv'J'} \sim \text{const.} \cdot \frac{A_{av''J''}^{dv'J'}}{\sum_{v''J''} A_{av''J''}^{dv'J'}} \sum_{vJ} \left\{ C_{vJ} R_{XvJ}^{dv'J'} \exp \left[-\frac{F_X(Jv)}{kT_{rot}^X} - \frac{G_X(v)}{kT_{vib}^X} \right] \right\} \quad (1-8)$$

ここに $A_{av''J''}^{dv'J'}$ は $d^3\Pi_u(v', J') \rightarrow a^3\Sigma_g^+(v'', J'')$ 発光遷移確率、 $R_{XvJ}^{dv'J'}$ は $X^1\Sigma_g^+(v, J) \rightarrow d^3\Pi_u(v', J')$ 励起係数、 $F_X(Jv)$ および $G_X(v)$ はそれぞれ基底状態の回転および振動エネルギー、 T_{rot}^X および T_{vib}^X はそれぞれ基底状態の回転および振動温度、 k はボルツマン定数、 C_{vJ} は基底状態の定数をまとめたものである。 $F_X(Jv)$ および $G_X(v)$ としては (1-1) 式

に文献で求められる振動および回転定数を代入したもの、発光遷移確率としては断熱近似の下でのよく知られた式 ([Kad04] (5) 式) を代入し、 $R_{XvJ}^{dv'J'}$ としては Gryzinski の半古典近似式 ([Kad04] (11) 式) を使う。測定した線強度 $I_{av''J''}^{dv'J'}$ を (1-8) にフィットさせることにより、基底状態の回転および振動温度を導出するわけである。

この研究では、精度を上げるためできるだけ多くの振動・回転線を使う必要があるのだが、Q-Branch においては $v' \geq 4$ で前期解離が起こるので (第 5 章参照), $\sum_{v''J''} A_{av''J''}^{dv'J'}$ のところに

$1/\tau_{dv' \geq 4}$ ($\tau_{dv' \geq 4}$ は $v' \geq 4$ に対して測定された寿命) を代入しなければならない。このように、状態間遷移が起こっている準位に対しては、実測した寿命を使うことによりフィッティングがうまくいくということが報告されている。

また S. A. Astashkevich et al. は、 $d^3\Pi_u$ ばかりでなくその他いくつかの電子状態からの発光強度を測定して、基底状態の回転温度を導出する過程を述べ、そこでも多くの寿命データが必要であることを示した ([Ast96])。

【1-4-4】電子衝撃励起遅延同時計数法の困難性とその克服

電子衝撃を使った遅延同時計数法による寿命測定は、次のような長所を持っている。

- (1) レーザーやシンクロトロン放射光など、光による励起では不可能な、基底状態とは多重度が異なる状態の直接励起が可能である。
- (2) 比較的手軽に、統計精度のよいデータが得られる。

一方次のような欠点を持っている。

- (1) 波長分解能の範囲内に他のスペクトル線が混入する。
- (2) カスケード効果の影響を受ける。

本研究では、このような欠点が測定寿命にもたらす影響を評価すること、あるいは誤差を見積もることに挑戦した。(1) については、本研究で使用した波長弁別器の分解能は $0.65 \text{ \AA}$ (半値全幅) であり、水素分子のすべての隣り合う回転線を分離できるのだが、水素分子では振動定数や回転定数が大きいため、他のバンド成分が混じりこんでくる。本研究では文献を利用して、対象線の波長から $\pm 1 \text{ \AA}$ 以内にある混入線の同定、強度、可能な場合は寿命を調べることにより測定した対象寿命への影響を評価した。主要文献である [Cro72] には、ピークの存在および強度は指定してあるが同定されていない線が多く載っている。これらも含めて対象寿命への混入成分の影響を評価するため、さまざまな人工データの解析結果を利用する方法を示した。(2) については、カスケード成分の寿命が対象寿命に比べて長い場合、短い場合、同じぐらいの場合に崩壊曲線に現れる特徴を調べ、それらに対応した解析を行った。カスケード成分が簡単に分離できない場合は、混入成分の場合と同じく、人工データの解析結果を利用した。

これまでの電子衝撃を利用した遅延同時計数法による寿命測定においては、混入線による影響評価はほとんどやっておらず、カスケード効果については長寿命成分を分離する程度で

あった ([Day78], [San88])。それに対し本研究では、上記に示したようにさまざまなデータを利用して定量的評価を行った。

【1-5】水素分子における非断熱遷移と寿命に関連した表式

【1-5-1】はじめに

この節では、本研究の寿命測定値と比較する理論計算に共通の基本式、本論文で述べる半経験的解析に使う式、および本研究で行う計算に使う式について概説する。

【1-5-2】波動方程式および波動関数

まず一般的に分子運動に対する全ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\alpha} \frac{\bar{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_j \frac{\bar{p}_j^2}{2m} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_j \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha j}} + \sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (1-9)$$

で表わされる ([Kot66])。ここに $\bar{P}_{\alpha}$ は核の運動量オペレータ、 $\bar{p}_j$ は電子の運動量オペレータ、 Z_{α} 等は核電荷、 M_{α} および m はそれぞれ核および電子質量、 $R_{\alpha\beta}$, $r_{\alpha j}$ および r_{jk} はそれぞれ核間、核-電子間、および電子間距離を表わす。2 原子分子については、断熱近似を出発点とする理論的解析に便利なハミルトニアンの表現が、複数の著者によって与えられている ([Ko163], [Nak82])。ここでは KoŁos と Wolniewicz の式を採用して、2 核の幾何学的中心を原点とし、分子固定座標 ξ , η , ζ (ζ 軸が核軸に一致)、核間距離 R , および核軸方向を表わすオイラーの角 ϕ , θ によってハミルトニアンを記述する (図 1-1 参照)。すなわち分子の内部運動に対する全ハミルトニアン H は次のように表される。

$$H = H_{el} - \frac{1}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right] + H_r + H_c - \frac{1}{8\mu} (\sum_j \bar{\nabla}_j)^2 - \frac{1}{2\mu_{\alpha}} \bar{\nabla}_R \sum_j \bar{\nabla}_j, \quad (1-10)$$

ここに H_{el} は核を固定した座標系での電子の運動を表すハミルトニアン、 μ は核の換算質量、 $\bar{\nabla}_i$ および $\bar{\nabla}_R$ はそれぞれ電子および核座標による微分オペレータである。

$\frac{1}{\mu_{\alpha}} = \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}$ (M_1 および M_2 は 2 つの原子核の質量) は等核 2 原子分子に対してはゼロである。なお物理量はすべて原子単位で表わす。

$$H_r = -\frac{1}{2\mu R^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \phi} - i L_{\zeta} \cos \theta \right]^2 \right] \quad (1-11)$$

は核の回転に対するハミルトニアン、

$$H_c = -\frac{1}{2\mu R^2} (U_+ L_+ + U_- L_-) \quad (1-12)$$

は L -uncoupling 相互作用をもたらす項で、

$$L_{\pm} = L_{\xi} \pm i L_{\eta}, \quad (1-13)$$

$$U_{\pm} = \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + L_{\zeta} \cot \theta, \quad (1-14)$$

である。ここに $\vec{L}$ は電子軌道角運動量,

$$L_{\xi} = -i(\eta \frac{\partial}{\partial \zeta} - \zeta \frac{\partial}{\partial \eta}), L_{\eta} = -i(\zeta \frac{\partial}{\partial \xi} - \xi \frac{\partial}{\partial \zeta}), L_{\zeta} = -i(\eta \frac{\partial}{\partial \xi} - \xi \frac{\partial}{\partial \eta}) \quad (1-15)$$

は $\vec{L}$ の分子固定系における座標成分である。

B0 近似の下では分子状態を表す波動関数は次のように電子運動, 核回転および分子振動を表す波動関数の積であらわされる。

$$\Psi_{\text{BO}} = \Phi_e(\xi, \eta, \zeta) \cdot u_r(\theta, \phi) \cdot \frac{F(R)}{R}, \quad (1-16)$$

ここに Φ_e , $u_r(\theta, \phi)$ および $\frac{F(R)}{R}$ はそれぞれ電子運動, 核回転および分子振動に対する波動

関数である。なお波動関数 Φ_e は核間距離 R をパラメータとして含む。核回転関数 $u_r(\theta, \phi)$ のあらわな形は文献 [Lef86] に示されている。注意すべきこととして, 式 (1-11) – (1-14) において, 角変数による微分は u_r にのみ作用するが, R による微分は電子関数および分子振動関数の両方にかかる。さらに, Nakamura ([Nak82]) の表式においては, 方程式 (1-10) の第 5、第 6 項は現れない。その理由は, [Nak82] では空間変数の原点を 2 核の重心に取っているのに対して, 本論文および [Kol63] では, 原点を 2 核の幾何学的中心とし, 重心を電子を含めた全系の重心としているためである。

よく知られているように, B0 近似の下での電子波動関数と核回転関数は角運動量および各種パリティの固有関数であるので, これらをまとめて $|J, S, M, N, A, n, P\rangle$ と書くことにする。 J, S, M, N, A, n および P はそれぞれ次の量を表す量子数である。

J : 全角運動量

S : 全電子スピン角運動量

M : 全角運動量の空間固定 z 成分

N : スピンを除いた全角運動量

A : スピンを除いた全角運動量の分子軸 (ζ) 成分

n : BO 状態を区別する上記以外の量

P : 各種パリティ, 本論文では主に $A=2$ 重項を区別する $\pm$ (Kronig の $\pm$ と呼ばれることもある。[Kiy04] table2-1 参照) を表す。

例えば量子数 A に関連付けられる角運動量ベクトルを $\vec{A}$ と書くと, 上記角運動量ベクトルの間には図 1-4 に示すような関係がある。

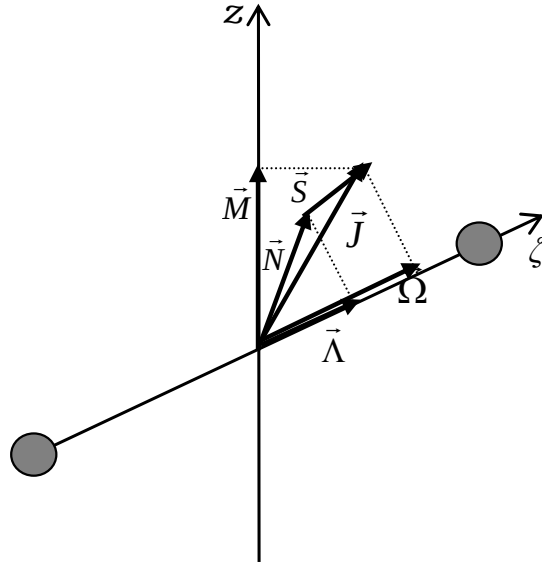


図 1-4 分子状態を表す角運動量

なお本研究では、角運動量の結合に関して、水素分子で一般的な Hund's Case b の場合を扱うので、全角運動量の核軸成分 Ω はよい量子数ではない。

電子 - 回転波動関数 $|J, S, M, N, \Lambda, n, P\rangle$ は次の波動方程式を満たす。

$$H_{el} |J, S, M, N, \Lambda, n, P\rangle = E_{n\Lambda}^e(R) |J, S, M, N, \Lambda, n, P\rangle \quad (1-17)$$

および

$$H_r |J, S, M, N, \Lambda, n, P\rangle = \frac{1}{2\mu R^2} N(N+1) |J, S, M, N, \Lambda, n, P\rangle, \quad (1-18)$$

ここに、 $E_{n\Lambda}^e(R)$ は B0 近似の下での電子エネルギー（計算の都合上、核回転エネルギー中の電子角運動量表示部分を含ませる）、 H_r は(1-11)式で与えられる回転ハミルトニアンである。(1-18)式の導出については、文献 [Kiy04] を参照されたい。

【1-5-3】非断熱相互作用に対する行列要素

B0 近似の下での分子波動関数 (1-16) は全ハミルトニアン(1-10)の固有関数とはなっていない。そこでいくつかの B0 関数を加え合わせた

$$\Psi = \sum_{\Lambda' n'} |J, S, M, N, \Lambda', n', P\rangle \cdot \frac{F^{n'\Lambda'}(R)}{R} \quad (1-19)$$

が全ハミルトニアン (1-10) の固有関数であることを要請する。すなわち

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-20)$$

が成り立つことを要請する。ここに E は全エネルギーである。なお(1-19)の和は、互いに相互作用可能な項である。本研究では、L-uncoupling および動径結合相互作用だけを扱うので、 J, S, M, P が共通な項だけを考慮する。また $|J, S, M, N, \Lambda, n, P\rangle$ は 1 に規格化された規格直交関数であるとする。すなわち

$\langle J, S, M, N, A, n, P | J, S', M', N', A', n', P \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{SS'} \delta_{MM'} \delta_{NN'} \delta_{AA'} \delta_{nn'} \delta_{PP'} \quad (1-21)$
 が成り立つ。ただし左辺は電子座標および角変数 θ, ϕ による積分を表し、 $\delta_{JJ'}$ などはクロネッカーのデルタである。

(1-19)を(1-20)に代入し、左から電子・回転波動関数 $\langle J, S, M, N, A, n, P |$ を乗じて、電子座標および角変数により積分すると(1-21)を使うことにより次式を得る。

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E_N^r(R) + A_{n\Lambda}(R) + E_{n\Lambda}^e(R) - E \right\} F^{h\Lambda}(R) \\ = \sum_{n'} B_{nn'\Lambda}(R) F^{h\Lambda}(R) + \sum_{n'} C_{nn'\Lambda\Lambda+1}(R) F^{h\Lambda+1}(R) + \sum_{n'} C_{nn'\Lambda\Lambda-1}(R) F^{h\Lambda-1}(R). \quad (1-22)$$

ここに、左辺は対角要素を表し、 $E_{n\Lambda}^e(R)$ は(1-17)の固有値であるBO電子エネルギー、

$$E_N^r = \frac{1}{2\mu R^2} N(N+1) \quad (1-23)$$

は方程式(1-18)の固有値である回転エネルギーである。また

$$A_{n\Lambda}(R) = -\frac{1}{2\mu} \langle J, S, M, N, A, n, P | \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{4} (\sum_j \vec{\nabla}_j)^2 | J, S, M, N, A, n, P \rangle \quad (1-24)$$

は断熱補正項 [Wo185] と呼ばれる。ただし、電子・回転関数の規格直交性(1-21)を使った。

(1-22)の右辺を無視する近似が「断熱近似」である。右辺は非断熱項を表し、

$$B_{nn'\Lambda}(R) = \frac{1}{\mu} \langle J, S, M, N, A, n, P | \frac{d}{dR} | J, S, M, N, A, n', P \rangle \frac{d}{dR} \\ + \frac{1}{2\mu} \langle J, S, M, N, A, n, P | \frac{d^2}{dR^2} | J, S, M, N, A, n', P \rangle \quad (1-25)$$

は動径結合項である。この項は同じ A の間で0でない。また $C_{nn'\Lambda\Lambda\pm 1}(R)$ はL-uncoupling項で、 A と $A\pm 1$ の項を結びつけるものである。この項は次のように表される。

$A > 1$ に対して:

$$\left. \begin{aligned} C_{nn'\Lambda\Lambda\pm 1}(R) &= \frac{1}{2\mu R^2} \sqrt{N(N+1) - \Lambda(\Lambda\pm 1)} \langle L_{\mp} \rangle_{nn'\Lambda\Lambda\pm 1}, \\ A=0,1 \text{ に対して} \\ C_{nn'0,1}(R) &= \frac{1}{2\mu R^2} \sqrt{2N(N+1)} \langle L_- \rangle_{nn'0,1}, \\ C_{nn'1,0}(R) &= \frac{1}{2\mu R^2} \sqrt{2N(N+1)} \langle L_+ \rangle_{nn'1,0}, \end{aligned} \right\} \quad (1-26)$$

ここに

$$\langle L_{\pm} \rangle_{nn'\Lambda\Lambda\pm 1} = \langle J, S, M, N, A, n, P | L_{\pm} | J, S, M, N, A\pm 1, n', P \rangle \quad (1-27)$$

で、 $L_{\pm}$ は(1-4)で与えられる。(1-22)は振動波動関数 $F_{n\Lambda}(R)$ を求めるための連立微分方程式である。これから振動波動関数を求める例は [Ada00] および [Paz02] に示されている。

【1-5-4】半経験的解析のための無摂動関数による展開

本研究の主要な側面は、状態間遷移のメカニズムを実験的に解明することである。例えば

$d^3\Pi_u$ 状態の研究では、 $\Pi^+ (P: +)$ 状態は非断熱相互作用を持つ一方、 $\Pi^- (P: -)$ 状態は持たないことに着目し、それに起因するさまざまな分光学的差異を解析に利用する。これは Dieke が採用した半経験的解析方法である ([Die35-1, Die35-2], 本論文第4章参照)。そこでここでは、簡単のため2準位間にのみ相互作用があると仮定して、Dieke に従って全波動関数を

$$\Psi = a | J, S, M, N, \Lambda, n, P \rangle \frac{F^0_{n\Lambda N\nu}(R)}{R} + a' | J, S, M, N, \Lambda', n', P \rangle \frac{F^0_{n'\Lambda' N\nu'}(R)}{R} \quad (1-28)$$

と展開する。ここに a, a' は展開係数、 $F^0_{n\Lambda N\nu}, F^0_{n'\Lambda' N\nu'}$ はそれぞれ無摂動波動方程式

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{n\Lambda}(R) + E_{N^r}(R) - E^0_{n\Lambda N\nu} \right\} F^0_{n\Lambda N\nu} = 0 \\ \left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{n'\Lambda'}(R) + E_{N'^r}(R) - E^0_{n'\Lambda' N\nu'} \right\} F^0_{n'\Lambda' N\nu'} = 0 \end{array} \right\} \quad (1-29)$$

を満たす振動関数、 $E^0_{n\Lambda N\nu}$ は無摂動エネルギー、 $E_{N^r}(R)$ は (1-23) で与えられる回転エネルギー、また

$$U_{n\Lambda}(R) = E_{n\Lambda}^e(R) + A_{n\Lambda}(R) \quad (1-30)$$

は断熱ポテンシャルエネルギーである。右辺の第1項は B0 電子エネルギー、第2項は (1-24) で与えられる断熱補正項である。(1-28) を波動方程式 (1-20) に代入し、左から

$$| J, S, M, N, \Lambda, n, P \rangle \frac{F^0_{n\Lambda N\nu}(R)}{R} \text{ を乗じた後、電子座標、 } \theta, \phi, \text{ および } R \text{ で積分する (} R \text{ については } R^2 dR \text{)。次に左から}$$

$$| J, S, M, N, \Lambda', n', P \rangle \frac{F^0_{n'\Lambda' N\nu'}(R)}{R} \text{ を乗じて同様の積分をすると次の2式を得る。}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a(E^0_{n\Lambda N\nu} - E) - a'H_I = 0 \\ a'H_I - a'(E^0_{n'\Lambda' N\nu'} - E) = 0 \end{array} \right\} \quad (1-31)$$

この式の導出過程で、(1-29) を使って微分オペレータを無摂動エネルギーに置き換え、 $| J, S, M, N, \Lambda, n, P \rangle$ の規格直交性 (1-21)、および振動波動関数の規格化条件

$$\int [F^0_{n\Lambda N\nu}]^2 dR = 1 \quad (1-32)$$

を使った。また

$$H_I = \int F^0_{n\Lambda N\nu}(R) H_{n\Lambda, n'\Lambda'}(R) F^0_{n'\Lambda' N\nu'}(R) dR \quad (1-33)$$

で、 $H_{n\Lambda, n'\Lambda'}(R)$ は式 (1-25) または (1-26) で表される相互作用エネルギーである。なお、 $H_{n\Lambda, n'\Lambda'}(R)$ はエルミート、振動関数は実数であると仮定した。

(1-31) は a, a' に関する斉次連立1次方程式となっている。0でない解を持つための secular 方程式は

$$-(E^0_{n\Lambda N\nu} - E)(E^0_{n'\Lambda' N\nu'} - E) + H_I^2 = 0 \quad (1-34)$$

これをに E について解くと

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} (E_{n\Lambda}^{0N\nu} + E_{n'\Lambda}^{0N\nu'}) \pm \sqrt{(\Delta E_0)^2 + H_I^2} \quad (1-35)$$

これが摂動を受けたエネルギーである。ここに無摂動エネルギーの間隔

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} (E_{n\Lambda}^{0N\nu} - E_{n'\Lambda}^{0N\nu'}) \quad (1-36)$$

を定義し, $E_{n\Lambda}^{0N\nu} > E_{n'\Lambda}^{0N\nu'}$ と仮定する。また式 (1-35) で大きいほうを E_1 , 小さいほうを E_2 とする。これより

$$\Delta \varepsilon = E_1 - E_{n\Lambda}^{0N\nu} = E_{n'\Lambda}^{0N\nu'} - E_2 = \sqrt{(\Delta E_0)^2 + H_I^2} - \Delta E_0 \quad (1-37)$$

を得る。これは **Perturbation** によるエネルギーシフトである。無摂動エネルギー, 摂動を受けたエネルギー, およびエネルギー・シフトの関係は, 図 1-5 のように表すことができる。注意すべきことは, **Perturbation** により, 高いほうのエネルギーはより高く, 低いほうのエネルギーはより低く, 同量だけシフトするということである。

次に展開係数 α , α' に規格化条件

$$\alpha^2 + \alpha'^2 = 1 \quad (1-38)$$

を課し, (1-31) を α , α' について

解くと

$E = E_1$ に対して

$$\alpha_1 = \frac{H_I}{\sqrt{2\Delta\varepsilon(\Delta\varepsilon + \Delta E_0)}},$$

$$\alpha_1' = -\sqrt{\frac{\Delta\varepsilon}{2(\Delta\varepsilon + \Delta E_0)}} \quad (1-39)$$

ただし α_1 の位相として,

H_I と同じ位相を選んだ。 $E = E_2$ に対して

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon}{2(\Delta\varepsilon + \Delta E_0)}}, \quad \alpha_2' = \frac{H_I}{\sqrt{2\Delta\varepsilon(\Delta\varepsilon + \Delta E_0)}} \quad (1-40)$$

ただしここでは α_2' の位相として, H_I と同じ位相を選んだ。なお (1-37) および

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 2\Delta E_0 + 2\Delta\varepsilon \quad (1-41)$$

より

$$\Delta E_0 = \Delta E / 2 - \Delta\varepsilon, \quad H_I = \pm \sqrt{\Delta\varepsilon(\Delta E - \Delta\varepsilon)} \quad (1-42)$$

を得る。これを使うと展開係数が全て観測可能な分光学的量を使って表される。

ところで本研究で扱う分子状態のポテンシャル・エネルギーは式 (1-30) で表される。核間距離 R に対する $U_{n\Lambda}(R)$ の値については, いくつかの精密な計算値が発表されている。そ

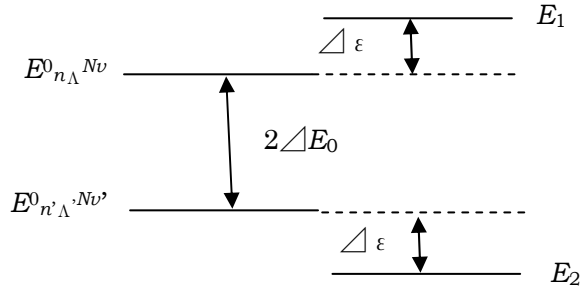


図 1-5 **Perturbation** に関するエネルギー・ダイアグラム

これらの文献と、ポテンシャル曲線図は、各章ごとに示す。

【1-5-5】無摂動状態からの発光遷移確率と寿命

分子のある決まった状態 $|J, S, M, N, \Lambda, n, P, v\rangle$ から下位状態

$|J'', S'', M'', N'', \Lambda'', n'', P'', v''\rangle$ への光学的遷移確率は、等方かつ偏光なしの仮定の下では

$$A_{J''S''M''N''\Lambda''n''P''v''}^{JSMN\Lambda nPv} = \frac{64\pi^4}{3h} (\nu_{J''S''M''N''\Lambda''n''P''v''}^{JSMN\Lambda nPv})^3 \times \frac{\sum_M \left| \langle J''S''M''N''\Lambda''n''P''v'' | \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_z^+ d_- + \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_z^- d_+ + \alpha_z^\zeta d_\zeta | JSMN\Lambda nPv \rangle \right|^2}{2J+1}. \quad (1-43)$$

で与えられる（例えば [Sch67], [Lef86]）。ここに $\nu_{J''S''M''N''\Lambda''n''P''v''}^{JSMN\Lambda nPv}$ は 2 状態間のエネルギー

差を波数で表したもの、また $\alpha_z^\pm$ および $d_\pm(R)$ は次のように定義される。

$$d_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_\xi \pm i d_\eta), \quad (1-44)$$

$$\alpha_z^\pm = \alpha_z^\xi \pm i \alpha_z^\eta. \quad (1-45)$$

d_ξ , d_η および d_ζ は電気的雙極子モーメントの分子座標軸成分、 $\alpha_z^\xi, \alpha_z^\eta$ および α_z^ζ は、空間固定 z 軸と分子軸間のいわゆる方向余弦オペレータである。(1-43) において、 $\alpha_z^+ d_-$, $\alpha_z^- d_+$, $\alpha_z^\zeta d_\zeta$ はそれぞれ、 $\Lambda \rightarrow \Lambda - 1$, $\Lambda \rightarrow \Lambda + 1$, $\Lambda \rightarrow \Lambda$ 遷移に対応する。したがって実際には和にはならない。

(1-43) 式右辺の方向余弦の行列要素は、角運動量量子数を使って簡単に表されることが知られている（[Lef86], [Hau70]）。だが文献に与えられているそれらの値は J, Q を使ったもの（Hund' s Case a）で、 N, Λ を使ったもの（Hund' s Case b）ではない。そこで、[Kiy04] に示すごとく、電子・回転波動関数 $|J, S, M, N, \Lambda, n, P\rangle$ を、Clebsch-Gordan 係数（[Lan74] p. 470）を使って、Hund' s Case a の波動関数で展開して行列要素を求めた。詳細は省略し（[Kiy04] 参照）、結果だけを示すと次のようになる。

$\Lambda'' = \Lambda \pm 1$ に対して

$N'' = N + 1$ のとき

$$\begin{aligned} \alpha(\mp)_{\Lambda \pm 1, N+1}^{\Lambda, N} &= \sum_{J''M} \langle J'', S, M, N+1, \Lambda \pm 1 | \alpha_z^\mp | J, S, M, N, \Lambda \rangle \\ &= \mp \sqrt{\frac{(N \pm \Lambda + 1)(N \pm \Lambda + 2)}{2(2N+1)(N+1)}} \end{aligned} \quad (1-46)$$

$N'' = N$ のとき

$$\alpha(\mp)_{\Lambda \pm 1, N}^{\Lambda, N} = \sum_{J''M} \langle J'', S, M, N, \Lambda \pm 1 | \alpha_z^\mp | J, S, M, N, \Lambda \rangle$$

$$= -\sqrt{\frac{(N \pm \Lambda + 1)(N \mp \Lambda)}{2N(N+1)}} \quad (1-47)$$

$N'=N-1$ のとき

$$\begin{aligned} \alpha(\mp)_{\Lambda \pm 1, N-1}^{\Lambda, N} &= \sum_{J''M} \langle J, S, M, N, \Lambda \mid \alpha_z^{\mp} \mid J'', S, M, N-1, \Lambda \pm 1 \rangle \\ &= \mp \sqrt{\frac{(N \mp \Lambda - 1)(N \mp \Lambda)}{2N(2N+1)}} \quad (1-48) \end{aligned}$$

$\Lambda''=\Lambda$ に対して

$N'=N+1$ のとき

$$\begin{aligned} \alpha(\zeta)_{\Lambda, N+1}^{\Lambda, N} &= \sum_{J''M} \langle J, S, M, N, \Lambda \mid \alpha_z^{\zeta} \mid J'', S, M, N+1, \Lambda \rangle \\ &= \sqrt{\frac{(N + \Lambda + 1)(N - \Lambda + 1)}{(2N+1)(N+1)}} \quad (1-49) \end{aligned}$$

$N'=N$ のとき

$$\begin{aligned} \alpha(\zeta)_{\Lambda, N}^{\Lambda, N} &= \sum_{J''M} \langle J, S, M, N, \Lambda \mid \alpha_z^{\zeta} \mid J'', S, M, N, \Lambda \rangle \\ &= \frac{\Lambda}{\sqrt{N(N+1)}} \quad (1-50) \end{aligned}$$

$N'=N-1$ のとき

$$\begin{aligned} \alpha(\zeta)_{\Lambda, N-1}^{\Lambda, N} &= \sum_{J''M} \langle J, S, M, N, \Lambda \mid \alpha_z^{\zeta} \mid J'', S, M, N-1, \Lambda \rangle \\ &= -\sqrt{\frac{(N + \Lambda)(N - \Lambda)}{(2N+1)N}} \quad (1-51) \end{aligned}$$

このように全ての方向余弦の行列要素が N と Λ のみで表された。これらの方向余弦の符号は相対的な意味しか持たないが、非常に重要である。 J' で和をとったのは、終状態の J' は任意であるからである。なお、ここで示した方向余弦の行列要素は次のような規格化条件を満たす。

$$\left\{ \alpha(-)_{\Lambda, N''}^{\Lambda-1, N} \right\}^2 + \left\{ \alpha(+)_{\Lambda, N''}^{\Lambda+1, N} \right\}^2 + \left\{ \alpha(\zeta)_{\Lambda, N''}^{\Lambda, N} \right\}^2 = 1 \quad (1-52)$$

および

$$\left\{ \alpha_{\Lambda'', N+1}^{\Lambda, N} \right\}^2 + \left\{ \alpha_{\Lambda'', N}^{\Lambda, N} \right\}^2 + \left\{ \alpha_{\Lambda'', N-1}^{\Lambda, N} \right\}^2 = 1 \quad (1-52)'$$

これらの方向余弦行列要素を使うと $(S, N, \Lambda, n, P, \nu) \rightarrow (S, N'', \Lambda'', n'', P'', \nu'')$ に対する光学的遷移確率は

$\Lambda''=\Lambda \pm 1$ に対して

$$\begin{aligned} A_{SN''\Lambda \pm 1 n'' P'' \nu''}^{SN\Lambda n P \nu} &= \sum_{J''} A_{J'' SN''\Lambda \pm 1 n'' P'' \nu''}^{J SN\Lambda n P \nu} \\ &= \frac{64\pi^4}{3h} \mid (v_{SN''\Lambda \pm 1 N'' P'' \nu''}^{SN\Lambda n P \nu})^{3/2} \alpha(\mp)_{\Lambda \pm 1, N''}^{\Lambda, N} d(\pm)_{n'' \Lambda \pm 1 \nu''}^{n \Lambda \nu} \mid^2 \quad (1-53) \end{aligned}$$

$A''=A$ に対して

$$A_{SN''\Lambda n''p''v''}^{SN\Lambda nPv} = \sum_{J''} A_{J''SN''\Lambda n''P''v''}^{JSN\Lambda nPv}$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h} | (v_{SN''\Lambda n''P''v''}^{SN\Lambda nPv})^{3/2} \alpha(\zeta)_{\Lambda, N''}^{\Lambda, N} d(\zeta)_{n''\Lambda v''}^{n\Lambda v} |^2 \quad (1-54)$$

となる。 $\alpha(\mp)_{\Lambda \pm 1, N''}^{\Lambda, N}$ および $\alpha(\zeta)_{\Lambda, N''}^{\Lambda, N}$ はそれぞれ (1-46) – (1-48) および (1-49) –

(1-51)で与えられる方向余弦の行列要素であり, $d(\pm)_{n''\Lambda \pm 1 v''}^{n\Lambda v}$, $d(\zeta)_{n''\Lambda v''}^{n\Lambda v}$ はそれぞれ次式で与えられる電気的雙極子モーメントの行列要素である。

$$d(\pm)_{n''\Lambda \pm 1 v''}^{n\Lambda v} = \int F_{n''N''\Lambda \pm 1 v''}(R) d_{\pm}(R) F_{nN\Lambda v}(R) dR \quad (1-55)$$

$$d(\zeta)_{n''\Lambda v''}^{n\Lambda v} = \int F_{n''N''\Lambda v''}(R) d_{\zeta}(R) F_{nN\Lambda v}(R) dR \quad (1-56)$$

次に (S, N, A, n, P, v) 状態の寿命を $\tau_{S, N, A, n, P, v}$ とすると, 寿命の逆数が遷移確率の下位状態について和をとったものとなる。すなわち

$$1 / \tau_{S, N, A, n, P, v} = \sum_{N''\Lambda n''v''} A_{SN''\Lambda n''p''v''}^{SN\Lambda nPv} \quad (1-57)$$

ここで与えた式を使つての寿命値の計算は, 文献 [Sta99] に与えられているポテンシャルエネルギー, および $d_{\pm}(R)$ および $d_{\zeta}(R)$ の値を使えば可能である。その例は第4章で示す。なお方向余弦の二乗は Hönl–London 因子とよばれている ([Her50])。また, 電気的雙極子モーメント関数 $d_{\pm}(R)$, $d_{\zeta}(R)$ は, 「遷移雙極子モーメント関数」と呼ばれることもある。

【1-5-6】混合状態からの発光遷移確率

Perturbation による混合状態を上位状態とする遷移確率は, (1-53), (1-54)の絶対値の中が複数項の和となる。簡単のため, 2つの無摂動状態の重畳 (A'' , $A'' \pm 1$) で表される状態から 1つの無摂動状態 (A'') への発光遷移確率を示すと,

$$A_{SN''\Lambda n''p''v''}^{SN\Lambda nPv, SN\Lambda n'Pv'} = \sum_{J''} A_{J''SN''\Lambda n''P''v''}^{JSN\Lambda nPv, JSN\Lambda n'Pv'}$$

$$= \frac{64\pi^4}{3h} | \alpha(v_{SN''\Lambda n''P''v''}^{SN\Lambda n'Pv'})^{3/2} \alpha(\zeta)_{\Lambda, N''}^{\Lambda, N} d(\zeta)_{n''\Lambda v''}^{n\Lambda v} +$$

$$\alpha(v_{SN''\Lambda n''P''v''}^{SN\Lambda n'Pv'})^{3/2} \alpha(\mp)_{\Lambda, N''}^{\Lambda, N} d(\pm)_{n''\Lambda v''}^{n'\Lambda v'} |^2 \quad (1-58)$$

となる。この式を使った解析は第4章, 5章で示す。

【1-5-7】選択規則

ここでは, 本研究において必要な, 光学遷移および非断熱遷移に対する選択規則を, 文献 [Lef86] から引用して示す。

1. 光学遷移：

- (1) $\Delta A = 0, \pm 1$,
- (2) $\Delta N = 0$ (Q-line) に対して $(+) \leftrightarrow (-)$,
 $\Delta N = \pm 1$ (P, R-line) に対して $(+) \leftrightarrow (+)$, $(-) \leftrightarrow (-)$,
- (3) $g \leftrightarrow u$.

2. 非断熱遷移

- (1) 動径結合に対して $\Delta A = 0$, L-uncoupling に対して $\Delta A = \pm 1$,
- (2) $\Delta N = 0$,
- (3) $(+) \leftrightarrow (+)$, $(-) \leftrightarrow (-)$,
- (4) $g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$.

ここに $(+)$ および $(-)$ は【1-5-2】で述べた P (Kronig の $\pm$), g , u は等核 2 原子分子特有の対称性である ([Her50])。

【1-5-8】離散状態から連続状態への無放射遷移に対する寿命

これまでは離散状態間の非断熱相互作用を考えてきたが，連続状態を含む非断熱相互作用も重要である。非断熱相互作用による離散状態から連続状態への遷移は，連続状態が解離状態である場合は“前期解離”と呼ばれ，連続状態がイオン化状態である場合は“自動イオン化”と呼ばれる。図 1-6 参照。



図 1-6 前期解離と自動イオン化

前期解離あるいは自動イオン化が可能な状態は一種の共鳴状態であり，寿命を考えることができる。これらは“無放射遷移(radiationless transition)”とも呼ばれ，発光遷移との競争過程となる。具体的な考察は第 5 章および第 7 章で行うことにして，本節ではこれら無放射遷移の寿命がどのように表されるかについて述べる。

ここでは，多くの研究の基になっている Fano の理論 [Fan61] に従って話を進めていく。まず全波動関数 Ψ が 1 つの離散状態 ϕ と無数の連続状態 $\phi_{E'}$ で展開されるとし，

$$\Psi = a\phi + \int dE' b_{E'} \psi_{E'} \quad (1-59)$$

と書く。これは，離散状態間の Perturbation における (1-28) の展開に対応している。本節では，電子と核の運動を分離して記述しない。これを全波動方程式 (1-20) に代入し，左から ϕ^* を乗じて全空間座標で積分し，次に左から $\phi_{E'}^*$ を乗じて全空間座標で積分すると

$$E_0 a + \int dE' V_{E'}^* b_{E'} = E a \quad (1-60a)$$

$$V_{E'} a + E' b_{E'} = E b_{E'} \quad (1-60b)$$

を得る。ここに，

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 \quad (1-61a)$$

$$\langle \phi_{E'} | H | \phi \rangle = V_{E'} \quad (1-61b)$$

$$\langle \phi_{E''} | H | \phi_{E'} \rangle = E' \delta(E'' - E'), \quad (1-61c)$$

H は全ハミルトニアン(1-10)である。(1-60)は離散状態間のPerturbationにおける(1-31)式に対応している。(1-61)の左辺は全空間座標による積分を意味し、 E_0 は ϕ の無摂動エネルギー、 $|V_{E'}|^2$ は非断熱相互作用エネルギーである。寿命因子は離散状態の振幅 a に現れる。(1-60)から a を求めるには、全波動関数 Ψ の規格直交条件

$$\langle \Psi_{\bar{E}} | \Psi_E \rangle = a^*(\bar{E})a(E) + \int dE' b_{E'}^*(\bar{E})b_{E'}(E) = \delta(\bar{E} - E) \quad (1-62)$$

を使う。 $\bar{E}$ は E に極めて近いエネルギーである。(1-60)、(1-62)から a , b_E を求めるのは、(1-31)から a , a' を求めたように簡単ではなく、その手続きは[Fan61]に述べられている。結果を示すと

$$|a(E)|^2 = \frac{|V_E|^2}{[E - E_0 - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4} \quad (1-63)$$

となる。ここに

$$F(E) = P \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'} \quad (1-64)$$

は、連続状態との相互作用による、離散状態のエネルギー・シフトを表す。ただし、 P は主値(Principal Value)を表す。(1-63)は、離散状態 ϕ の振幅の絶対値がローレンツ型のエネルギー分布関数となることを示している。ピーク(共鳴エネルギー)は

$$E_r = E_0 + F(E) \quad (1-65)$$

にあり、半値全幅(FWHM)は

$$\Gamma = 2\pi |V_E|^2 \quad (1-66)$$

である。この離散状態のエネルギー幅 Γ と連続状態へと遷移する寿命 τ_c との関係は

$$1/\tau_c = \Gamma \quad (1-67)$$

である[Lef86]。ただし原子単位(au)で表した場合である。

【1-5-9】2つの離散状態の混合状態から連続状態への無放射遷移の寿命

2つの離散状態の混合状態も1つの離散状態を形作るわけであるから、それから連続状態への遷移は前節とまったく同様に扱うことができ、(1-65)–(1-67)はそのまま成り立つ(ただし今度は、 E_0 は無摂動エネルギーではなく、混合状態のエネルギー(1-35)である)。ただ、混合状態のそれぞれの成分と連続状態との相互作用の強さは一般に異なるので、遷移の寿命の表現にはそのことが現れていなければならない。つまり、

$$V_E = \langle \phi_E | H | a\phi + a'\phi' \rangle = a\langle \phi_E | H | \phi \rangle + a'\langle \phi_E | H | \phi' \rangle \quad (1-68)$$

$$1/\tau_c = \Gamma = 2\pi |a\langle \phi_E | H | \phi \rangle + a'\langle \phi_E | H | \phi' \rangle|^2 \quad (1-69)$$

ということになる。

【1-5-10】本研究で扱うポテンシャル曲線

図1-7に、本研究で扱うすべての状態のポテンシャル曲線（BO近似で計算）を掲げる。

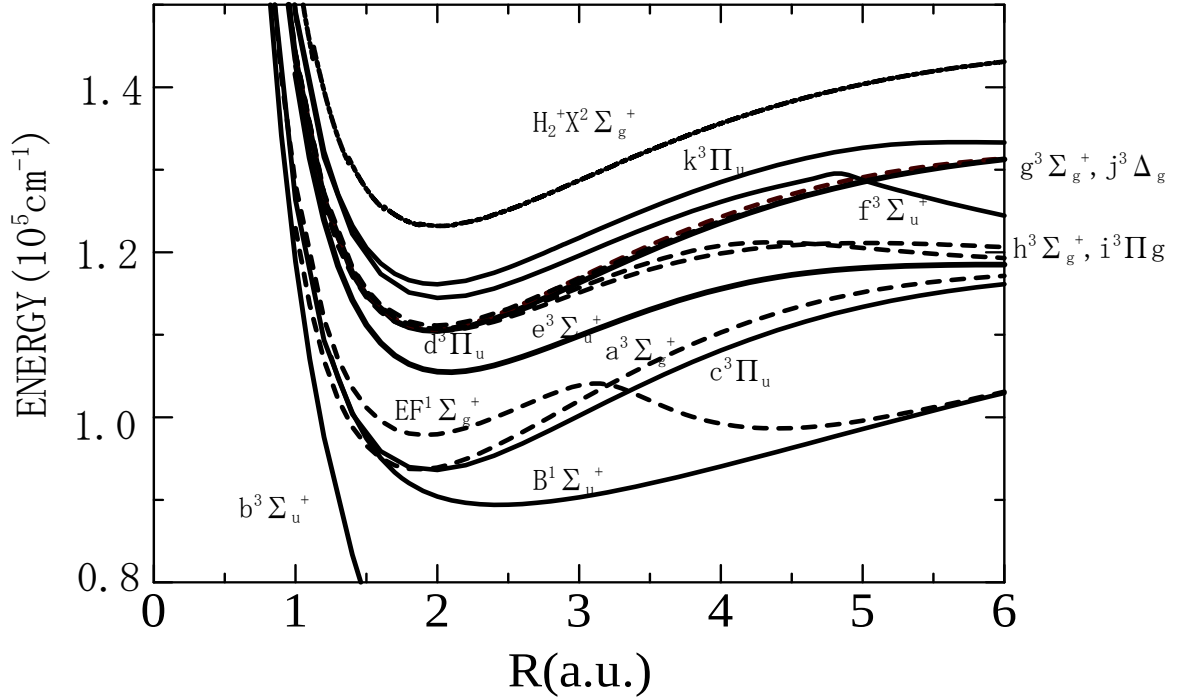


図1-7 本研究で扱う H_2 および H_2^+ 全ポテンシャル曲線（BO近似）

H_2 について実線は ungerade(u), 破線は gerade(g) 対称性を持つ。引用文献は, [Sha71] ($H_2^+ X^2 \Sigma_g^+$), [Wo195] ($j^3 \Delta_g$), [Or199] ($EF^1 \Sigma_g^+$), [Dre95] ($B^1 \Sigma_u^+$), および [Sta99] (その他すべて)。

【1-6】寿命測定結果の解析方法

【1-6-1】はじめに

前節では、本論文の主題である分子の励起状態の寿命測定の結果を解析するための様々な表式を検討した。これらの表式を使って本研究の実験結果を解析するには、具体的数値を必要とする物理量が多数ある。これらの物理量をいかにして求めるかについて、本論文にかかわるいくつかの方法の概略を述べる。

【1-6-2】半経験的解析 (Semiempirical Analysis)

半経験的解析とは、実験データの解析に必要な物理量として実験で求めた値を使う方法である。ここでは本研究、および Astashkevich と Lavrov の方法について説明する。

本研究では状態間遷移の影響下にある状態からの発光強度または寿命の表式中の種々の物理量として実験値を使った。本章ではこのような状態からの発光遷移確率を(1-58)式に

示した。この式に現れる遷移振動数 $\nu_{SN^{\Lambda \pm 1 N^{\prime} P^{\prime} v^{\prime}}}^{S N \Lambda n P v}$ は発光波長測定から求められ、混合係数 a ,

α' は(1-39)または(1-40)式および(1-42)式により分光学的測定データで表される。遷移双極子モーメント $d(\pm)_{n\Lambda\pm\nu}^{n\Lambda\nu}$ については、発光遷移確率の表式を寿命の表式に直し、状態間遷移の影響下でないサブレベルの寿命に置き換えた(本論文第4, 8章)。また第4, 8章では、摂動および無摂動サブレベルの項エネルギーが実験値または計算値として確立している状態を扱ったので、エネルギー・シフト ε に既知の値を代入できるが、第6章で扱う $n=3$ s,d complex のような、どのサブレベルも摂動を受けている場合は ε に既定値を代入できず、また無摂動寿命を測定できないので半経験的解析は適用できなかった。

Astashkevich と Lavrov は、本論文第6章と同じ $n=3$ d complex の Σ^+ , $\Pi^\pm$, $\Delta^\pm$ の5状態を統一的に扱い、混合係数をすべて測定される遷移振動数の差で表す方法を示した([Ast94])。彼らは、これらの混合係数を使ってこれらの準位からの発光遷移確率を表わす式を作り、この式を自ら測定した発光強度、および文献から得た測定寿命にフィットさせることにより、遷移双極子モーメント $\vec{d}(R)$ を求めた。そしてこの $\vec{d}(R)$ と文献から求めたポテンシャル関数を使って、寿命を計算した([Ast96])。

【1-6-3】理論計算—ab initio 法

B0 近似の下でのポテンシャル・エネルギー、断熱補正項、電気双極子モーメント、非断熱相互作用エネルギーといった基本的物理量を計算する方法である。以下に紹介する計算方法はいずれも変分法に属するのだが、変分を施す関数として、2電子間相互作用項 $1/r_{12}$ (r_{12} は2電子間距離) をあらわに取り入れるか否かで2種類に分けられる。

1. Explicitly Correlated Wavefunction (ECW) を使った計算

$1/r_{12}$ をあらわに取り入れ、楕円関数を使って計算する方法である。水素分子の計算に適し、しばしば”Highly accurate” という形容詞が付けられるほど、正確な計算法とされている。水素分子については KoLos と Wolniewicz によって発展させられ、[Sta99] には本研究で扱う多くの3重項状態について、断熱近似の下でのB0エネルギー、断熱補正項、および電気双極子モーメントの核間距離 R ごとの数値データが示されている。

2. ガウス型軌道関数(GTO)を使った配置間相互作用(CI)計算

$1/r_{12}$ をあらわに取り入れない、独立粒子模型に属する計算法である。考慮する電子配置の数を増すと正確さは増す。

ただこれまでの報告では、この方法は単一配置の状態に対しては正確な振動・回転エネルギーを導出するが、配置混合状態である $h^3\Sigma_g^+$ および $g^3\Sigma_g^+$ に対しては実験値と大きくかけ離れた値しか出していない([Ko190])。これは、断熱補正項が(ポテンシャルが擬似交差を起こす) R の狭い範囲で異常に大きくなるためである。また $k^3\Pi_u$ に対しても $A_{n\Lambda}$ が同じ性質を示すことがわかった([Kiy03])ので、ab initio だけでエネルギーを求めるのは無理である(第7章参照)。

【1-6-4】理論計算—量子欠損理論(Stolyarovの方法)

量子欠損理論(Quantum Defect Theory; QDT)とは、分子を、主役となる1個の電子、つ

まり Rydberg 電子と、核およびその他の電子からなるイオン・コアとに分けた、水素原子様のモデルを使って計算する方法である。この理論では、コアの電子・振動・回転状態、および Rydberg 電子の軌道角運動量 l を一組として「チャンネル」と呼ぶ。各チャンネル i に対する全電子エネルギー E_i は簡単に

$$E_i = E_i^+ - \frac{1}{2\nu_i^2}, \quad (1-70)$$

$$\nu_i = n - \mu_i \quad (1-71)$$

で表わされる。ここに E_i^+ はコアの全エネルギー、 n は主量子数、 μ_i は量子欠損と呼ばれて Rydberg 電子とコアの相互作用を反映し、 ν_i は実効主量子数と呼ばれ、完全水素モデルからのずれを表わす物理量である。ここでは、電子状態は1つの電子配置に対応している。B0 ポテンシャルが擬似交差を起こさず、電子状態を単一配置で表わすことができる場合は、 R の関数としての量子欠損 $\mu_{i\Lambda}(R)$ は、(1-70)、(1-71)を組み合わせた

$$E_{i\Lambda}^{B0}(R) = E_{i+}^{B0}(R) - \frac{1}{2(n - \mu_{i\Lambda}(R))^2} \quad (1-72)$$

から決めることができる。ab initio 法により $E_{i+}^{B0}(R)$ および n が小さい $E_{i\Lambda}^{B0}(R)$ を計算することは容易であり、この式から n によらない $\mu_{i\Lambda}(R)$ を計算することができる。

一方電子の配置混合が起きたり、多くの状態間相互作用を考慮する場合に対して、Jungen と Atabek は多チャンネル量子欠損理論(MQDT)を提唱した ([Jun77])。MQDT では、(1-72)に代わって

$$\det [\tan \pi \nu_\alpha + \tan \pi \mu_{ij}] = 0 \quad (1-73)$$

を使う ([Sto01])。この式は(1-72)と同じく、電子波動関数の境界条件から導出されたものであり、 α は B0 状態を表わす。ここでは量子欠損関数は行列要素であり、しかるべき方法で求める。振動・回転エネルギーは、(1-73)をさらにコアの振動・回転波動関数ではさんだものを R で積分した行列式と、(1-70)を組み合わせることにより求める ([Ros91]、ここでは E_i が振動・回転エネルギー)。QDT ではコア状態については全て解かれていることが前提となっている。この方法で得られるエネルギーには、状態間相互作用や、断熱補正が考慮されており、改めてこれらの量を計算する必要はない。

しかし、通常の MQDT によるエネルギー計算が正しいのは、振動振幅が Σ 状態では $R \leq 4.5 \text{ au}$ 、 Π 状態では $R \leq 6 \text{ au}$ に限られ、したがって高い振動状態に対しては不正確になる ([Sto97])。Stolyarov の方法は、MQDT と ab initio 法の間に橋渡しをするために開発されたもので、次のような特徴を持っている。

- (1) 断熱補正項や非断熱相互作用行列を、通常の MQDT のごとく、エネルギー計算結果に暗に (intrinsic form として) 含ませるのではなく、あらわに (explicit に) 計算する。
- (2) 断熱補正項や非断熱相互作用行列、および遷移双極子モーメントの計算に、QDT の手法を使う。すなわち、これらの量の計算を量子欠損関数 $\mu_{i\Lambda}(R)$ (または行列要素 μ_{ij}) およびその R による微分、および電子動径関数 (Whittaker 関数を使って表わす) だけを使って行う。

(3) QDT 計算を可能にするために次の Hellmann-Feynman の式 ([Sto01]) を使う。

$$\frac{\partial}{\partial R} E_{\alpha}^{BO} = \langle \Psi_{\alpha}^{BO} | \frac{\partial}{\partial R} H^{\text{e1}} | \Psi_{\alpha}^{BO} \rangle \quad (1-74)$$

$$\begin{aligned} B_{\alpha\beta} &= \langle \Psi_{\alpha}^{BO} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_{\beta}^{BO} \rangle \\ &= \langle \Psi_{\alpha}^{BO} | \frac{\partial}{\partial R} H^{\text{e1}} | \Psi_{\beta}^{BO} \rangle / (E_{\alpha}^{BO} - E_{\beta}^{BO}) \quad (1-75) \end{aligned}$$

ここに Ψ_{α}^{BO} および E_{α}^{BO} はそれぞれ B0 近似の下での電子波動方程式の固有関数および固有値である。

Stolyarov の方法は、基本的に単チャンネル QDT であり、単一配置である $a^3\Sigma_g^+$, $b^3\Sigma_u^+$, $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ 状態に対しては(1-72)から $\mu_{i\Lambda}(R)$ を導出する。しかし $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ および $k^3\Pi_u$ のように配置混合がある場合は(1-72)ではなく (1-73)式を使う。すなわち、(1-73)および v_{α} を求める式(1-70)から計算した $E_{\alpha}(R)$ に、ab initio 法で計算した B0 ポテンシャル $E_{i\Lambda}^{BO}(R)$ を最小二乗フィットさせることにより、量子欠損行列要素 μ_{ij} を求める。コアが共通で l だけ異なる 2 チャンネルの場合の具体的計算は、[Sto01] で述べられており、[Paz02], [Kiy03] および本論文 7 章でもそれを引用している。

【1-6-5】本研究で行う「計算」

本研究は実験研究をその内容とするものだが、一部数値計算も含む。本研究で行う計算は、前節までの計算方法で得られたポテンシャル、遷移双極子モーメント、および動径結合関数の数値を文献から引用して行う種々の計算であり、次のようなものである。いずれも、核間距離 R による積分ステップは 0.001a.u. である。

- (1) 振動波動関数を決める 2 階の微分方程式 (1-29) を数値的に解く。計算方法としては、「対数微分および Renormalized Numerov 法」([Joh77]) を使う。
- (2) 得られた振動関数は、電気双極子モーメント行列要素 (1-55), (1-56) の計算、さらにそれを使った (1-57) による寿命の計算、および非断熱相互作用行列要素の計算に使う。

今後、上記計算を内容とする計算を「Cal-K」と称する。

【1-7】本研究の結論

本研究は、水素分子の励起状態の中で、発光遷移とともに状態間遷移 (Perturbation, 前期解離, および自動イオン化) が進行する準位を対象とし、状態間遷移のメカニズムを調べたものである。研究方法としては、対象とする状態の振動・回転準位ごとの寿命を系統的に測定し、それらの結果に対して半経験的解析あるいは新しい理論計算との比較を行った。寿命測定は“電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数法”を用いた。

半経験的解析 ($d^3\Pi_u^+$ $v=1$, および $E^1\Sigma_g^+$ $v=6, 7$ に対する Perturbation) においては、対象とする準位を 2 準位間相互作用に起因する摂動状態とし、相互作用の種類を仮定して摂動状

態を 2 つの無摂動状態で展開し、摂動寿命を無摂動寿命を使って表わした。その際展開係数は既知の分光データ（状態間のエネルギー差や摂動によるエネルギーシフト）および相互作用行列要素によって表わした。このように表わした摂動寿命を、測定寿命に最小 2 乗フィットすることにより、未知の寿命値や相互作用行列要素を導出し、reasonable な結果を得た。

理論計算との比較 ($d^3\Pi_u^-$, $e^3\Sigma_u^+$, $k^3\Pi_u^-$ に対する前期解離, $k^3\Pi_u^-$ に対する自動イオン化, および $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ 間の Perturbation) においては、発表論文の共同執筆者である A. V. Stolyarov およびその共同研究者が行った計算結果と比べた。この理論計算では、入手し得る最新の ab initio 計算法、あるいは独自に開発した新しい量子欠損理論によって B0 エネルギー、透熱エネルギー、断熱補正項、および相互作用行列要素を求め、これらを使って無摂動振動関数 $f_i(R)$ を得るための Schrödinger 方程式を解いた。摂動寿命 τ は、同様に求めた電気的雙極子モーメントを使い、前期解離および自動イオン化の場合は $1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_p$ (τ_r , τ_p はそれぞれ放射、無放射寿命) から計算し、Perturbation の場合は $f_i(R)$ で展開した波動関数から計算した。比較の結果は、細部における不一致はあるものの、総体的には良好な一致を示し、Perturbation, 前期解離あるいは自動イオン化のメカニズムについての仮定が正しいことを示した。一方細部における不一致の原因の 1 つとして、測定結果へのカスケード効果が考えられることを示した。また前期解離および自動イオン化確率の同位体依存性について、振動波動関数の重なり度合いの観点から議論した。

これらの測定結果の検討を通して、測定方法である“電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数法”は、強い発光線を持つ状態に対する状態間遷移の研究手段として、大きな有用性を持つことが示された。

第2章 寿命測定の方法, 装置, およびデータ採取

【2-1】はじめに

本研究で採用した分子の励起状態の寿命測定法は「電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数法」である。基本的原理については【1-3-2】で述べてあるが、本章では、この測定方法の詳細な原理、測定過程、および装置の性能について述べる。なお本章で述べる実験装置はすべて、日本工業大学に設置されたものである。

【2-2】DCEP 法の測定原理

ここでは本研究で採用した Delayed Coincidence Method Combining Electron Impact Excitation and Photon Counting (略して DCEP 法と呼ぶ) の原理について述べる。DCEP 法の装置のブロック図を図 2-1 に示す。

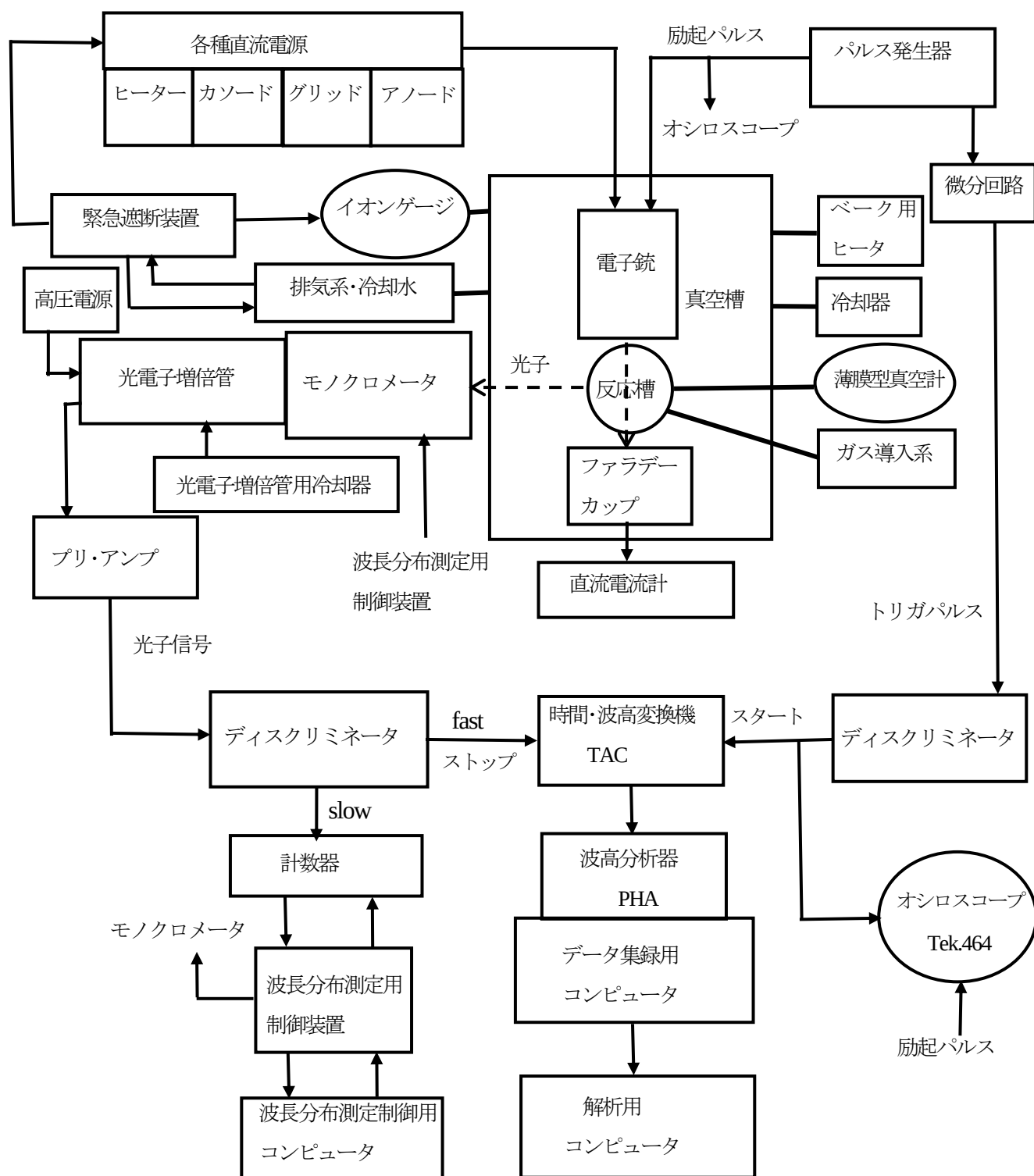


図2-1 DCEP法のブロック図

励起状態 i の寿命測定は、 i を始状態とする発光遷移 $i \rightarrow j$ に対応した孤立したスペクトル線に対して行われる。そのためにまず、一定気体圧力の下に一定強度の電子ビームを連続的に試料ガスに照射し波長分布を取る。本研究では、発光強度測定として光子計数法を採用した。目的とする遷移 $i \rightarrow j$ が十分

な強度を持ち、孤立した線スペクトルであることが確かめられたら、その波長にモノクロメータをセットする。次に電子ビームにパルス変動を与え、それに応じた発光強度の時間変化を測定することにより寿命を測定する。この際、終状態 j が異なっても寿命値は変わらない。従って、同じ寿命値を与える j が異なるいくつかのスペクトル線が存在する可能性がある。

発光強度の時間変化の測定は次のようにする。すなわち、電子ビームを発する電子銃の制御グリッドに負のバイアス電圧をかけてカットオフの状態にしておき、これに一定時間幅、正の一定電圧を持ったパルス電圧（これを励起パルスと呼ぶ）をかけて一時的に電子発射状態にした後鋭い電圧降下によって再びカットオフ状態にする。この1回のパルス励起過程において、励起パルスに同期した信号（図2-Iのスタート信号）および光子検出信号（図2-Iのストップ信号）間の時間差が時間-波高変換器（TAC）によって電圧パルス波高値に変換される。この過程を一定周期で繰り返し、波高分析器(PHA)によって波高分布を取ることににより、時間差分布が得られる。この時間差分布(時間スペクトル崩壊データと呼ぶ)は励起分子数 N と同じ時間依存性を示し、理論的には次のような励起分子の生成方程式を解くことにより求められる。なお、励起終了時刻を時間0とし、励起パルス幅（理想的には励起持続時間）を T とする。

i) $-T \leq t \leq 0$ において

生成方程式は

$$\frac{dN}{dt} = -BN + IN_0 \quad (2-1)$$

ここに B は崩壊確率((1-6)式), I は励起速度, N_0 は基底状態にある分子数である。

この解は

$$N = IN_0 \tau (1 - \exp[-(t+T)/\tau]) \quad (2-2)$$

となる。ただし、 $\tau = 1/B$, また $t = -T$ において $N=0$ とおいた。

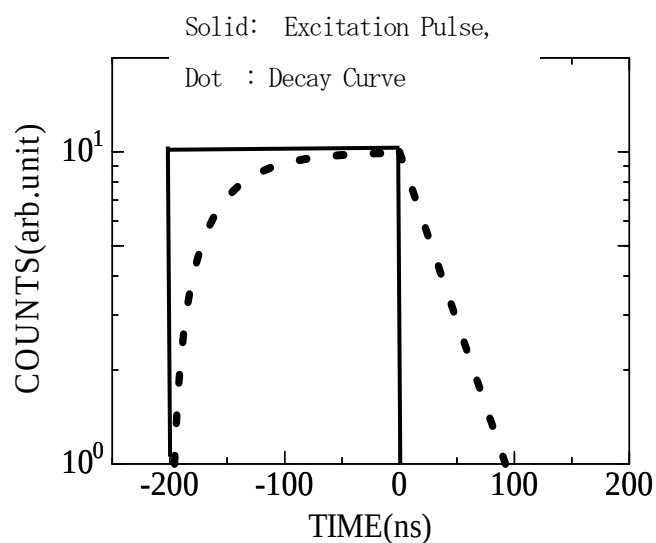


図2-2 励起パルスと崩壊曲線 ($\tau=40\text{ns}$ と仮定した)

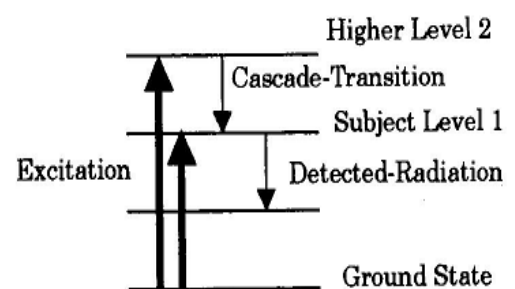


図2-3 発光のエネルギーダイアグラム

ii) $0 \leq t$ において

生成方程式は

$$\frac{dN}{dt} = -BN \quad (2-3)$$

$$N = IN_0 \tau (1 - \exp[-T/\tau]) \exp[-t/\tau] \quad (2-4)$$

となる。ただし、 $t=0$ で(2-2)につながるとした。矩形励起パルスに対する N の変化 (崩壊関数) の関係を図 2-2 に図式的に示す。 τ が問題とする準位の寿命である。なお本研究では、式で表される N の変化を「崩壊関数」と呼び、実験で得られる TAC-PHA データを「時間スペクトル」または「崩壊データ」、両方合わせて「崩壊曲線」と呼ぶ。

次に、問題とする励起状態が電子衝撃による直接励起ではなく、さらに上の状態からの遷移によって生成されるカスケード放射の場合を考える (図 2-3)。今、問題とする準位 1 にある分子数およびこの準位にカスケード遷移をする高い準位 2 の分子数をそれぞれ N_1, N_2 とし、準位 1, 2 への励起速度をそれぞれ I_1, I_2 , 準位 2 から準位 1 への分岐比を P とすると、 N_1, N_2 に対する生成方程式を解いた後

i) $-T \leq t \leq 0$ において

$$N_1 = \tau N_0 \left(I_1 + \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_1 - \tau_2} \right) \cdot (1 - \exp[-(t+T)/\tau_1]) - N_0 \frac{P I_2 \tau_1 \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} (1 - \exp[-(t+T)/\tau_2]) \quad (2-5)$$

ii) $0 \leq t$ において

$$N_1 = \tau_1 N_0 \left(I_1 + \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_1 - \tau_2} \right) (1 - \exp[-T/\tau_1]) \exp[-t/\tau_1] - N_0 \frac{P I_2 \tau_1 \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} (1 - \exp[-T/\tau_2]) \exp[-t/\tau_2] \quad (2-6)$$

を得る。ただし、 τ_1, τ_2 はそれぞれ準位 1, 2 の寿命であり、準位 2 は直接励起で生成されると仮定した。本研究では、実験で得られた時間スペクトルを崩壊関数(2-2)と(2-4)、あるいは(2-5)と(2-6)にフィットさせることにより寿命 τ を決定する。

これまで求めたものは、励起分子数 N_i が時間とともにどのように変化するかを示す表式であるが、実際に測定する物理量は、遷移 $i \rightarrow j$ に対応した波長に対する光子の計数率である。その量は(2-2)、(2-4)に対応してそれぞれ

$-T \leq t \leq 0$ において

$$C_i = A_{ij} \xi_{ij} IN_0 \tau (1 - \exp[-(t+T)/\tau]), \quad (2-7)$$

$0 \leq t$ において

$$C_i = A_{ij} \xi_{ij} IN_0 \tau (1 - \exp[-T/\tau]) \exp[-t/\tau] \quad (2-8)$$

となる。ここに A_{ij} は発光遷移確率、また ξ_{ij} は検出効率 (スペクトル線の広がり効果も含める) である。カスケード効果を考慮するときは、(2-5)、(2-6)の各項に $A_{ij} \xi_{ij}$ を乗じたものとなる。ここで、直流モードで測定した計数率を求めると、(2-7)で $t \rightarrow \infty$ として

$$D_i = A_{ij} \xi_{ij} IN_0 \tau \quad (2-9)$$

となる。もし、捕らえた線の中に、複数の遷移に対応する線が混じっている場合 (混入線が存在) は、(2-7) - (2-9) は複数の項の和となる。注意すべきことは、(2-7)、(2-8)における時間関数の係数(われわれはこれを“振幅”と呼ぶ)は直流モードでの計数率に一致する、ということである。

【2-3】実験装置

【2-3-1】真空槽および真空装置

電子分子衝突反応のための反応槽 (Collision Chamber) を収容する真空槽はつぎの各部分からなる。到達真空度は約 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ($3 \times 10^{-7} \text{Torr}$) である。

1. 真空槽：SUS316 円筒型，京和真空製
2. 主排気装置：1/4 インチ油拡散ポンプ 京和真空製
3. トラップ用冷却バッフル：冷蔵庫と同型冷凍器 (-15°C) により冷却する。
4. 主バルブ：圧力開閉型，アネルバ製
5. 真空槽測定用電離真空計：ULVAC 製
6. 反応槽測定用薄膜型 (バラトロン) 真空計：MKS 製

【2-3-2】反応槽，電子銃，ファラデー・カップおよびガス導入系

反応槽，電子銃，ファラデー・カップおよび種々の電源配置を図 2-4 に示す。

1. 反応槽：京和真空製，SUS316 製。中央で電子ビームがガスと衝突し，その結果発生した光は凹面鏡，石英窓を通して分光装置に導かれる。反応槽の壁の電位は 0V で，電子ビーム導入穴 (2.5 ϕ) と電流測定用の穴 (3.5 ϕ) がついているが，反応槽内は電界フリーと考える。ガス流はキャピラリバルを通して導入され，バラトロン真空計には 10 ϕ テフロンパイプを通して導かれた。結果として差動排気が行われ，反応槽と真空槽との圧力比は約 300 に保たれた。なお，凹面鏡はガラスにアルミニウムを蒸着したもので絶縁物であるため，電子ビームへの影響を減らす目的で，前面に SUS 製グリッド (50 メッシュ) を取り付けた。
2. ファラデー・カップ：
電子銃を直流作動しているとき出力電流測定用に設置した。SUS 製の円筒カップを接地されたケースに収めたもの。電子流流入孔は 3.5 ϕ である。本研究では，直流電流値が直接測定結果導出に使われることはないが，電子銃の作動チェックに使用した。
3. 電子銃および制御装置
 - (1) オキサイド・カソード：1 回の使用毎に，ヒーター (10W) を仕込んだ 5.0 $\phi \times 7.5 \text{mm}$ 円筒型 SUS 製基盤 (東京カソード製) にオキサイド・コート液 (東京カソード製) を塗る。
 - (2) 支持台つきカソードセット：大和電子製
 - (3) グリッド：SUS 製 50 メッシュ付き
 - (4) アノード：SUS 製 3.0 ϕ 穴付き
 - (5) 励起パルス発生器：Hewlett Packard 製，214B
 - (6) 励起パルス，時間信号モニタ，および時間校正用オシロスコープ：Tektronix 464
 - (7) 制御信号伝達用電子回路：図 2-4 に示すように，真空槽および反応槽の壁は常にアースであり，カソード電圧 V_k は常にアースに対して負，アノード電圧 V_a は正である。グリッド電圧 V_g は電子放出時は V_k よりやや正，カットオフ時は V_k より負である。励起パルスはきわめて速い立ち上がりと降下時間を持つので，50 Ω 抵抗によって BNC ケーブルとのマッチングを図った。また，

直流成分をカットオフするためいくつかのコンデンサーを配置した。これらの容量はパルス波形がきれいになるように調整した。(図2-8 参照)

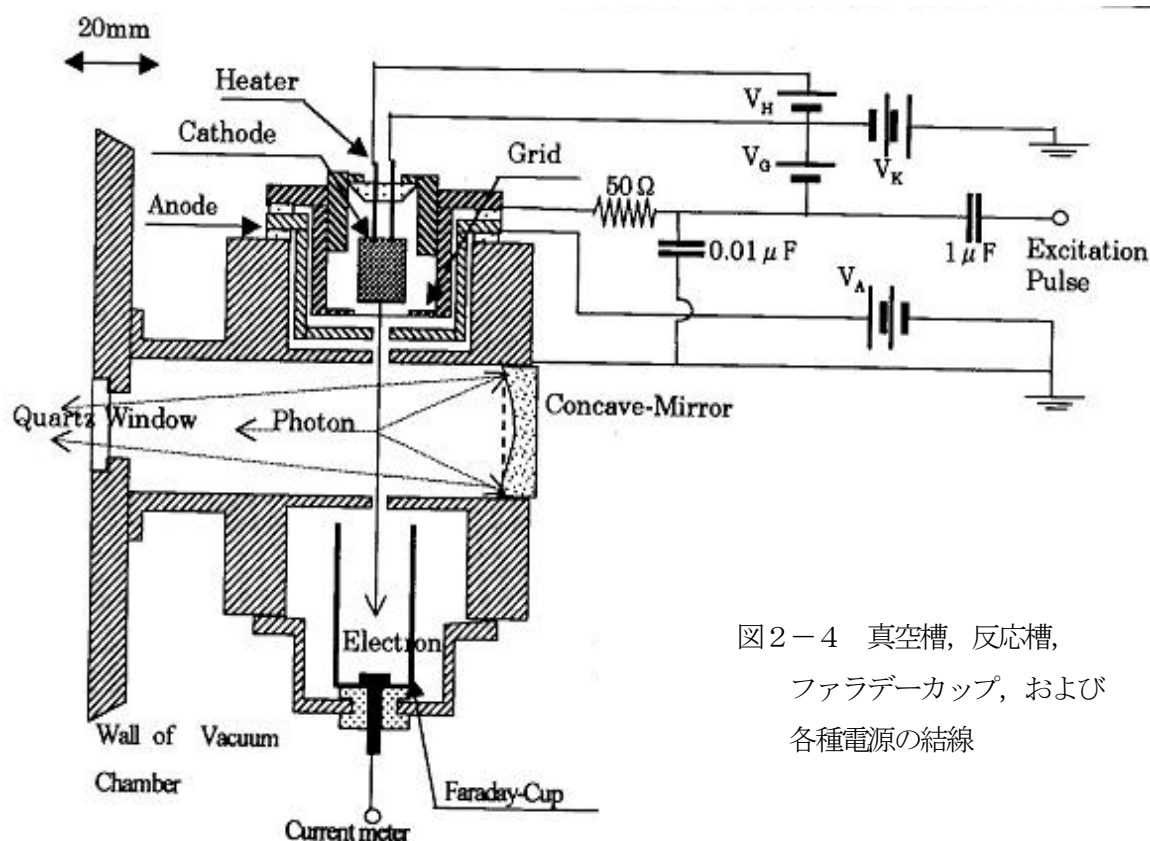


図2-4 真空槽, 反応槽,
ファラデーカップ, および
各種電源の結線

4. ガス導入系

試料ガスは高千穂製のリサーチ・グレードのガスを使用した。ガスボンベからのガスを二段式圧力調整器, ストップバルブおよびニードルバルブを通して真空槽に導入した。導入パイプには6φの銅チューブを使用した。さらに穴の直径0.2mm程度の注射針を12本束にしたキャピラリー・ノズルを通して反応槽に導いた。図2-5にガス導入の配置図を示す。

また差動排気テスト結果を図2-6に示す。本実験では, 各 RUN 毎に真空を破って装置を仕込みなおしたので, 差動排気の性能も多少異なる。TEST-1, TEST-2はその違いを示している。

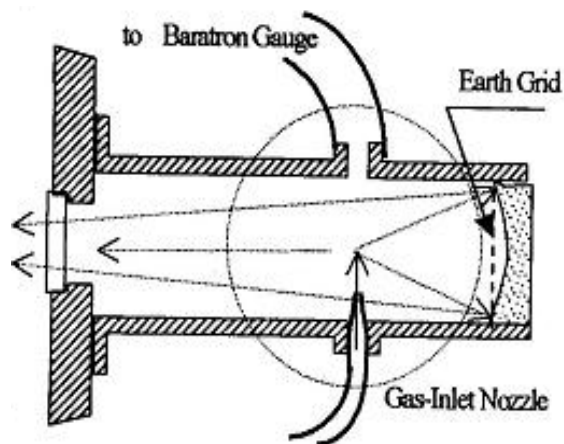


図2-5 ガス導入系 反応槽を
上から見た図

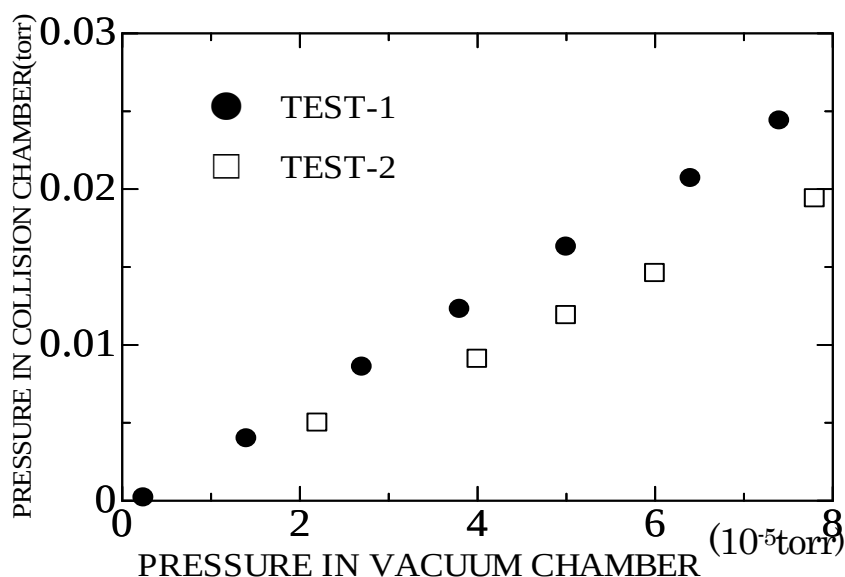


図2-6 差動排気テスト

【2-3-3】光学系、光子検出およびタイミング・パルス発生装置

1. 反射鏡、光取り出し窓、集束レンズ：

反射鏡は図2-4, 5に示すように反応槽内に取り付けた、アルミニウム蒸着、曲率半径 40mm, 直径 25mm の光収束用凹面鏡である。電子-分子反応により発生した光は凹面鏡で収束作用を受けた後、真空槽と外部を隔てる直径 25mm, 厚さ 2mm の石英窓を通して外部に導かれ、さらに石英集束レンズによりモノクロメータのスリット上に集束する。

2. モノクロメータ：Czerny-Turner 型，リソー応用光学製 MC100L 型

焦点距離；1000mm，回折格子の大きさ；128×154mm，分解能；0.035nm.

スリットの幅を変えることにより波長分解能が決まる。本装置の設置によって、検出光子の波長分解能および検出効率は大きく改善された。

3. 光子検出およびタイミング・パルス発生装置

光子検出用光電子増倍管 (photomultiplier, PM と略す) として、浜松ホトニクス製光子計数型 R649 (波長範囲 300-800nm) および R2257P (波長範囲 400-900nm) を使用した。また PM 冷却用に C659 型 (-15°C) を使用。その結果、暗計数 (dark count) は 2-3/sec (R649) および 30/sec (R2257p) となった。PM からの出力パルスはプリアンプ、高速ディスクリミネータ (DSC) によってタイミングパルスとなる。その様子を図2-7に示す。

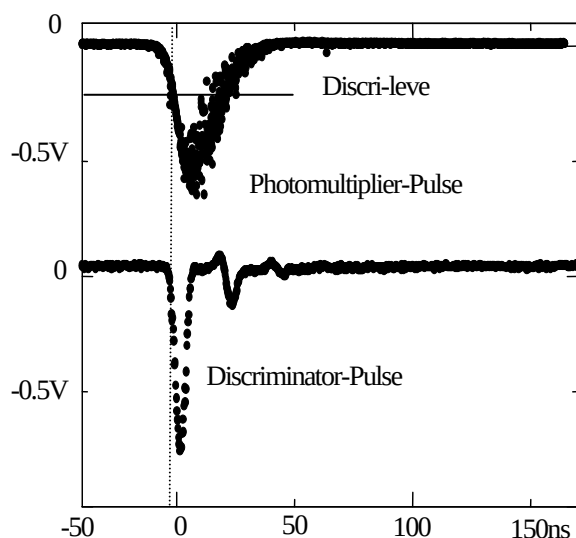


図 2-7 光子信号およびタイミングパルス

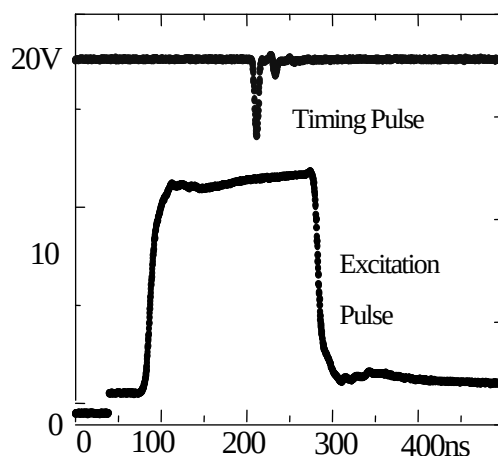


図 2-8 タイミングパルス(ディスクリミネータ出力)と励起パルス(グリッドにかける) 電圧目盛は励起パルス用

またタイミング・パルスと励起パルス(電圧値は、カットオフグリッド電圧からの相対値)の関係を図 2-8 に示す。図 2-7 および図 2-8 は、各電圧パルスをディジタル・オシロスコープによってコンピュータに取り込むことにより表示したものである。

【2-3-4】波長分布データ集録装置

寿命測定のための発光遷移に対応したスペクトル線を特定するための波長分布測定は、ディスクリミネータのスロー出力を計数し、集録することにより行われた。その原理は図 2-9 に示すごとく、モノクロメータの波長設定、光子計数率の測定とデータの取り込み、及び結果の表示をコンピュータ(CPU)を使って自動的に行うものである。その作業を行うために種々の CPU プログラムが作成された。なお現在は Apple からの出力データは他の CPU による解析には適さないので、パソコン間データ転移装置(ソフトを含む)を作製した。図 2-10 に測定した波長分布の一例を示す。ここで遷移の同定は文献 [Cro72] によった。

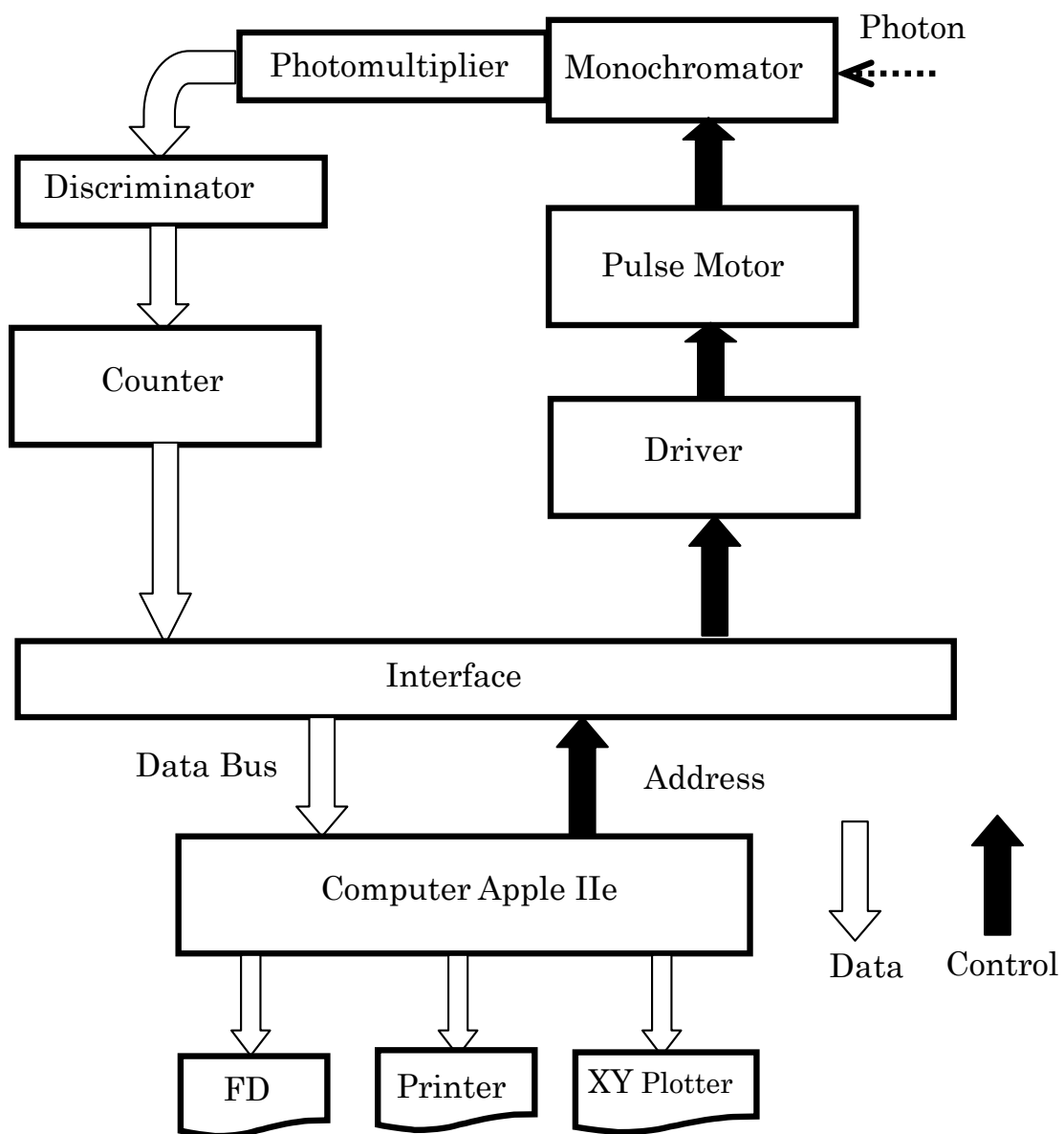


図2-9 波長分布測定ブロック図

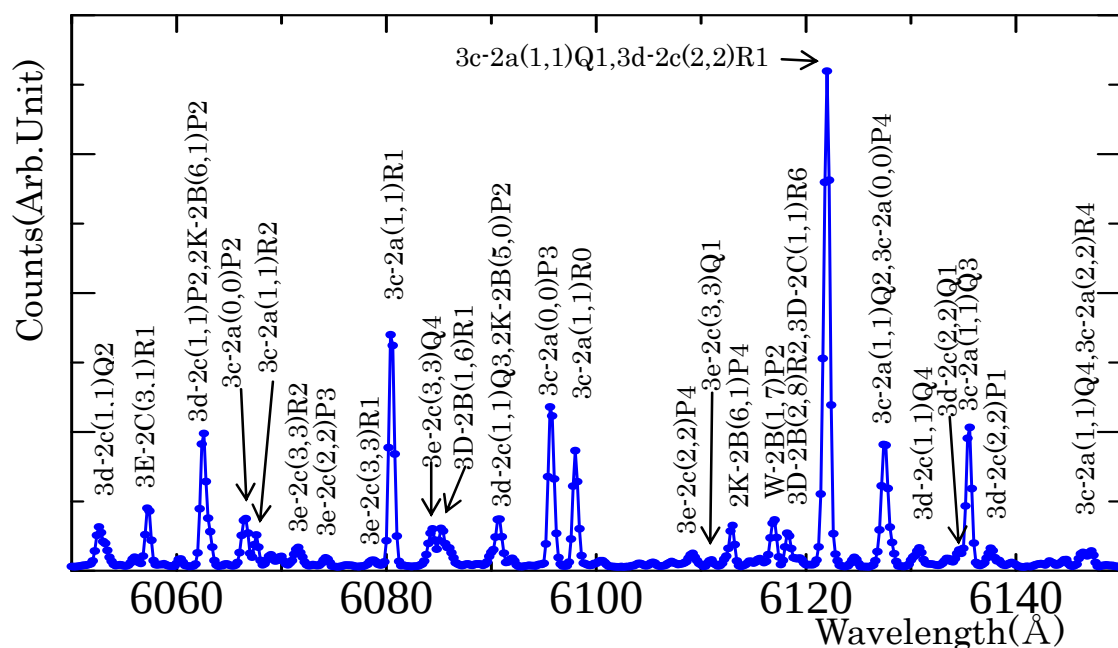


図 2-10 水素分子に対する波長分布の一例

遷移の表記については第 4 章参照。状態の表記はDieke に従った。

【2-3-5】時間スペクトル集録装置

分子の励起状態の寿命はその励起状態の時間スペクトルを測定することにより得られる。時間スペクトルとは、励起状態の励起時刻と発光光子検出時刻の間の時間差分布のことである。実際に測定するのは、励起パルスと同期して発生するタイミングパルス（図 2-1 のスタート信号）と PM 出力に対するタイミング・パルス（図 2-7 参照，図 2-1 のストップ信号）が TAC に入力する時間差の分布である。PHA としては MCA/PC98B マルチチャンネル・アナライザ（ラボラトリ・イクイップメント社製）を使用した。この装置も、測定時間をセットすることにより自動データ集録を行う。本研究では 512 チャンネルでデータを集録した。パルス発生器 HP214B からの励起パルス幅の設定は予想される測定寿命によって異なるが、本研究での最も典型的な例としてはパルス幅 200ns，繰り返し周波数 100kHz であった。崩壊時間分布の一例を図 2-11 に示す。この分布の形は図 2-2 の理論的予測図とかなり似ている。ということは、実際に衝突にかかわる電子ビームの時間的形が矩形波に近いことを示している。ただ、完全に矩形波ではないことが、図 2-8 の励起パルスの形からうかがえる。そこで本研究においては、原則として寿命測定に使うのは図の“A”の領域とし、観測される時間スペクトルがきれいで、統計精度を上げたい場合のみ“B”の領域の 0 に近い部分を使うことにした。

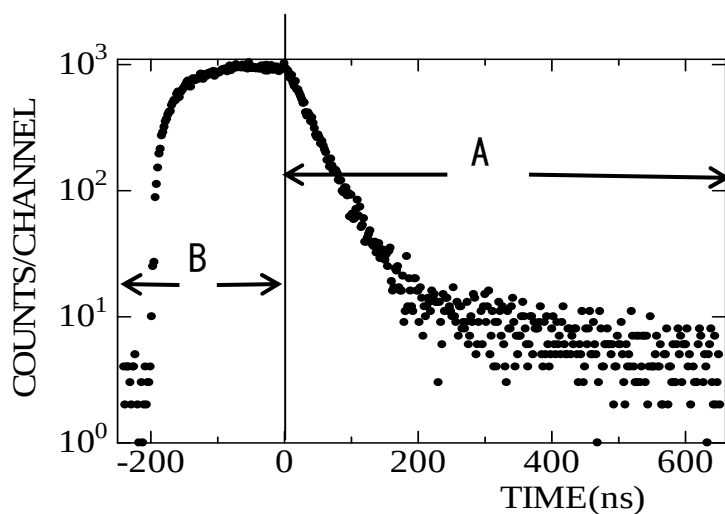


図2－11 時間スペクトル測定の一例

H_2 d-a(0,0)Q(1)線に対するデータ

【2－4】寿命測定過程

【2－4－1】測定準備

1. 酸化物カソード (OXC) の作成

OXC のコート液は、超音波を照射するなどして粒を細かくした後円筒型基盤に塗布する。

2. 反応槽，電子銃極板の洗浄

反応槽および種々の電子銃極板は洗浄液および超音波を使って洗浄してから真空槽に仕込む。

3. OXC の活性化

真空槽を 1.0×10^{-6} torr 以下に排気した後（通常 $100^\circ C$ ，3時間以上のベークの後冷凍バップルをオンにする），OXC のヒーター電圧 V_H を1V ずつ徐々に上げていく。その際真空槽の気圧 P_1 を注意深く監視する。 $V_H=7.0V$ ， $I_H=1.5A$ まで通常数時間を要する。ここまでの熱分解の過程である。次に $V_k=-58V$ ， $V_g=-50V$ ， $V_A=100V$ 程度にすると，OXC からの放出電流が10mA，ファラデーカップに達する電流 I （3.5φの穴を通した電流値）が10-50 μA 程度になるのでそのまま1時間ほど放置する。この過程が活性化である。次に $V_H=6.5V$ ， $I_H=1.4A$ ， $V_k=-48V$ ， $V_g=-40V$ 程度に戻すと， $I=5-30 \mu A$ 程度になる。本研究ではこの状態のもとで測定を行うのが一般的である。なお48時間以上OXCを使用すると性能の劣化が見られたので，一連の測定の後OXCの作成，排気，活性化を新たに行った。

4. 試料ガスの導入

試料ガスは，圧力調整器，ストップバルブを開けた後，反応槽内の圧力 P_2 を監視しながらニードルバルブを徐々に開けていく。本研究では， $P_2=0.4-2.0 Pa$ で測定を行った。試料ガスが H_2 の場合， $P_2>1.3 Pa$ にすると $V_k=-48V$ で $I>300 \mu A$ と大きくなることもあるがこれはイオン化による2次電子が大量に発生したためである。

【2-4-2】測定および測定例

1. 波長分布測定

寿命測定でとらえる発光線の波長を含む範囲で波長分布を取る。電子銃を直流モードにし、加速電圧を、大きな電子電流が発生する値に設置し、【2-3-4】で述べた波長分布データ収録装置を作動させる。

2. 励起曲線の測定

波長を寿命測定の対象波長に設定する。グリッド電圧 V_g とカソード電圧 V_k の差を、最も光子計数率 N が高くなる値に設定する。次に V_g を連動させながら V_k を変化させて、 N の変化を記録する。

3. 加速電圧、グリッド電圧および励起パルスの設定

V_k を励起曲線のピークの位置に設定する。次に V_g を下げて、 N が 0 になる値(電流カットオフ状態)を探す。 V_g はそれよりさらに 2V 下げた値に設定する。励起パルスの高さを、設定 V_g と N が最大となる V_g の差(通常 12V 程度)に設定する。励起パルス幅は、予想される測定寿命値に適した値に設定する。

4. データの収録

予想される測定寿命に合わせて TAC レンジを設定し、【2-3-5】で述べた時間スペクトル収録装置を作動させて、時間スペクトルを収録する。

5. 測定例

図 2-1 2 に、 $N_2^+ B_2 \Sigma_u^+ (\nu=0)$ の測定例を示す。測定結果である寿命値 $60.5 \pm 0.4 \text{ ns}$ (圧力 0.5 Pa, FIXFIN で 1 成分解析) は、ビーム・ダイレーザを使った測定値 $61.35 \pm 0.29 \text{ ns}$ ([Sch89], 圧力 10^{-4} Pa) に極めて近く、本測定方法の正しさを示している。

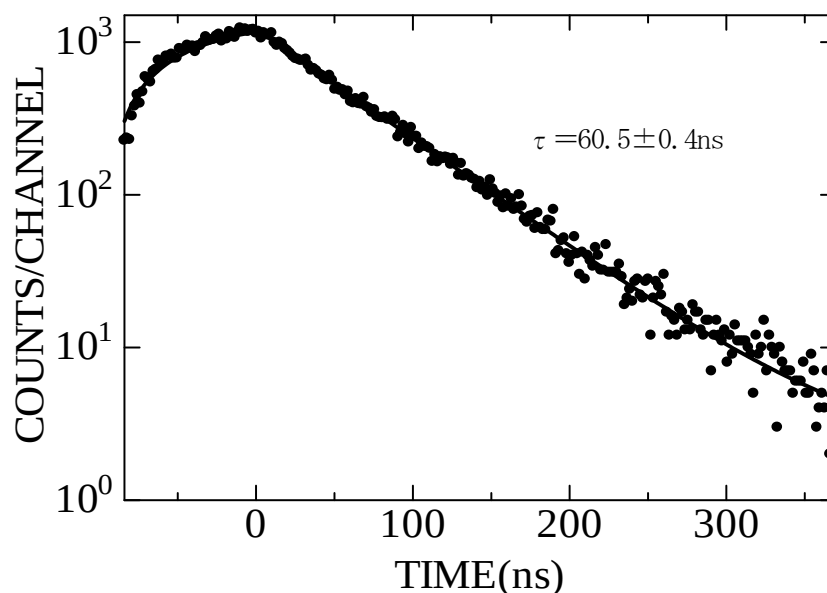


図 2-1 2 測定例： $N_2^+ B_2 \Sigma_u^+ (\nu=0)$ の時間スペクトル
とらえた発光線： $B^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+ (0,0)$ 線，電子加速電圧：39V。
点：TAC-MCA データ，曲線：FIXFIN フィット曲線(1 成分)

【2-5】寿命測定装置の性能

【2-5-1】電子流のエネルギー的性能

電子銃については【2-4】で述べたが、その構成は図2-4に示すごとく、カソード、グリッド、アノードおよび電子噴出孔からなる。これらの面の間隔はほぼ1mmで、電子流のエネルギー選別機能はない。そのエネルギーを較正し、エネルギー分解能を調べる目的で図2-13(a), (b)に示すような測定を行った。この測定は、衝突電子の加速電圧に対して H_2 d-a(1, 1)Q(1)およびk-a(2, 2)Q(1)線光子計数率、およびファラデー・カップで測った電子電流の変化を示したものである。測定は、アノード電圧 $V_A=150V$, カソード電圧 $V_K=-22\sim-15V$, グリッド電圧 $V_G=V_K+9V$, また反応槽での気圧1.9Paのもとで行った。このグラフは次のことを示している。

- (1) $d^3\Pi_u$ $\nu=1, N=1$ および $k^3\Pi_u$ $\nu=2, N=1$ 準位のエネルギー14.1 および 15.1eV (〔Cro72〕)の差に対応したしきい加速電圧(光子計数値が急激に上昇する電圧)の差が明瞭に現れる。
- (2) ①d-a(1, 1)Q(1)および②k-a(2, 2)Q(1)に対してそれぞれしきい加速電圧が2つある。このテストでは、①に対して16.0Vと20.0V, ②に対して17.0Vと21.0Vである。すなわち、2つのスペクトルに対するしきい加速電圧の差は高いほうも低いほうも、エネルギー準位の差に等しい。
- (3) しきい電圧の位置は、電流の急激な変化に対応しているわけではない。

以上の結果(1)から、電子ビームのエネルギー幅は0.2eV程度と推定される。次にしきい電圧が2つでできる原因は、イオン化によって生じた2次電子による励起ではないと考える。何故なら、高いほうのしきい電圧は、第1イオン化エネルギー(15.4eV) + 励起エネルギーよりはかなり低いからである。(1), (2)から予想できることは、分子に衝突する際の電子エネルギー分布は2つのピークからできており、1つは加速電圧より1.9eV低く(低いしきい電圧に対応)、1つは5.9eV低い(高いしきい電圧に対応)。このように電子エネルギーが加速電圧より低くなる原因は、イオン化によって生じた2次電子による空間電荷のためと考えられる。なお、この電子エネルギーと加速電圧の差は、実験のRUNごとに異なる値を示した。

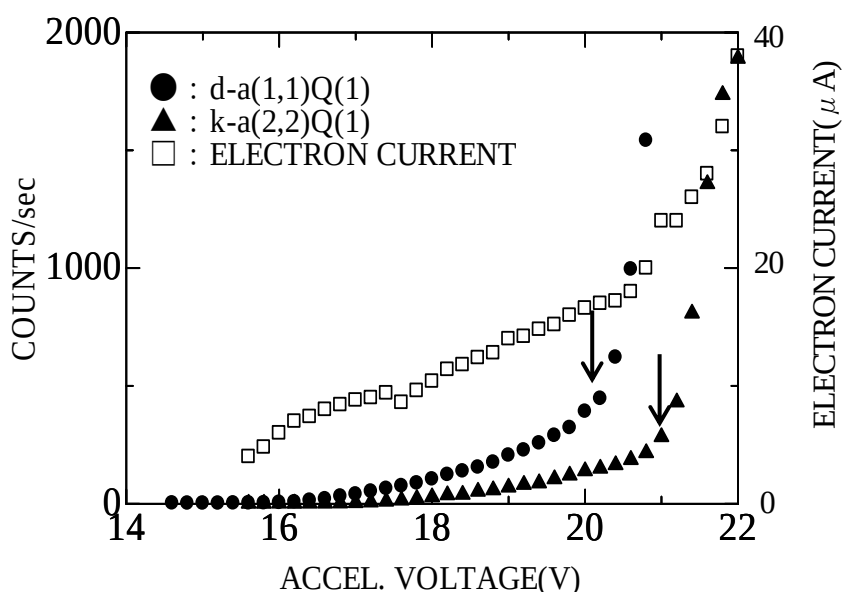


図2-13(a)

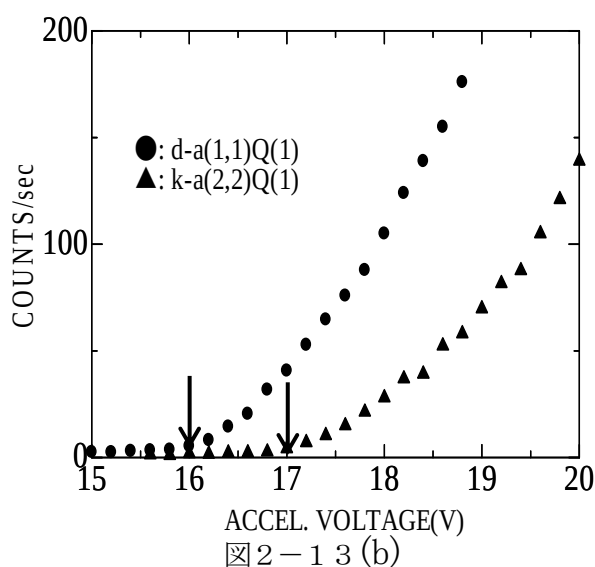


図 2-13 加速電圧と線強度

- (a) : 加速電圧($=|V_k|$)とスペクトル線強度, および電子電流の関係
矢印の位置(20.0V, 21.0V)は高い方のしきい電圧を示す。
- (b) : (a) と同じスペクトル線データを低電圧側に拡大したもの
矢印の位置(16.0V, 17.0V)は低い方のしきい電圧。本文参照。

次に図 2-14 に, 本研究で測定した $H_2 d^3\Pi_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+(1,1)Q(1)$ 線に対する励起曲線 NI (I は電子電流) と, 発光断面積 σ ([Moh76]) の比較を示す (NI のデータは図 2-13 のデータと同じではない)。本来, 両者のピークの位置は一致するはずであるが, 約 12V ほどずれている。これも空間電荷のためと考えられる。

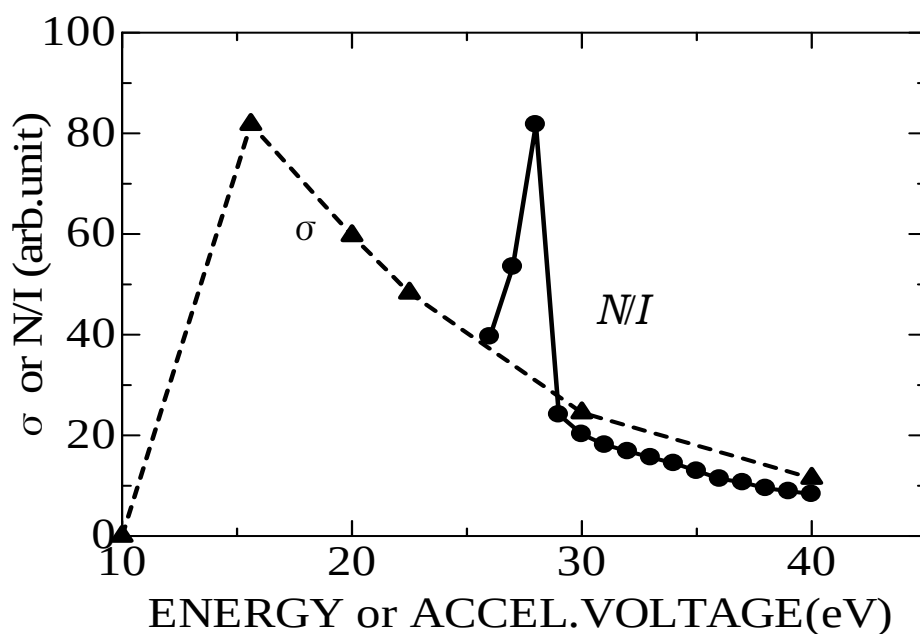


図 2-14 $H_2 d^3\Pi_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+(1,1)Q(1)$ 線に対する励起曲線と発光断面積の比較
励起曲線 NI は本研究での測定値 (I は電子電流), 発光断面積 σ は [Moh76] による測定値。横軸は, NI に対しては加速電圧, σ に対しては電子エネルギーである。ピーク高が等しくなるように較正した。

【2-5-2】波長分解能

本装置の波長分解能を知るために、図2-10に示した波長分布の一部を拡大したものを図2-15に示す。1つのピークはガウス型関数

$$N=A\exp[-6.5(\lambda-\lambda_p)^2]+B \quad (2-10)$$

にフィットできる。この分布の半値全幅 (HMF) は約 $0.65 \text{ \AA}$ となる。この値が本装置の波長分解能と考えられる。

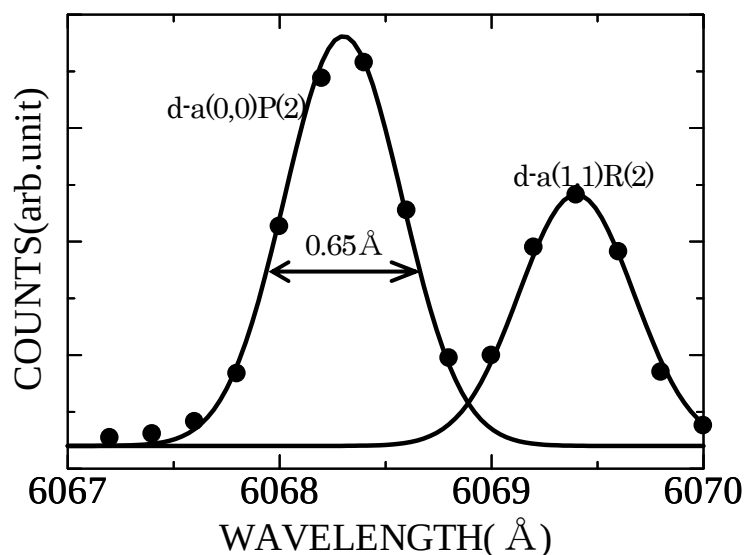


図2-15 波長分布の一部を拡大したもの
1つのピークは(2-10)式のようなガウス型関数にフィットできる。

【2-5-3】時間的性能

1. 時間分解能を決める因子

寿命測定のための時間分解能を決める因子には次のものがある。

(1) 励起パルスに対応した光子数の降下時間

グリッドにかけられた励起パルスが降下する際それに対応した光子数の降下時間を測るために図2-16に示すような測定を行った。すなわち、図の(a)は図2-8に示す励起パルスの降下部分の拡大図であり、各点は各時間でのグリッド電圧(カットオフからの相対値)を示す。一方(b)は、(a)の各点の電圧にグリッドを設定して直流モードで光子計数をした結果である。グラフの横軸は、励起パルスの各電圧における時間をとった。これにより間接的に、光子計数の時間経過を得たことになる。この測定結果によると、光子計数の降下は、励起パルスより速く、降下時間は 10 ns より小さいことがわかる。

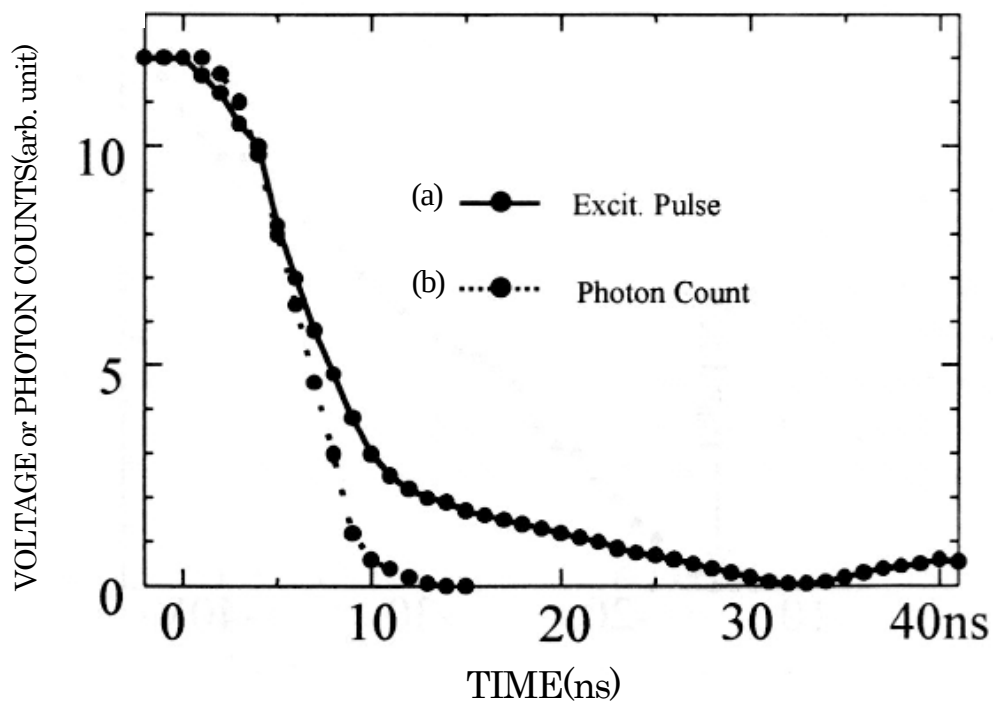


図 2-16 励起パルスと光子計数

データの意味と測定については本文参照。

(2) PM の電子走行時間のばらつき (transit time spread) : 10ns (R649) および 1.1ns (R2257p)

この時間的広がりとは、図 2-7 に示す PM 信号のパルス幅となって現れる。だが実際に時間分解能に関わるのは、ディスクリ・レベルまでの立ち上がり時間のばらつきである。これはパルス幅(約 20ns) よりはるかに小さいことが予想される。

(3) 時間信号が電子回路を伝わる時間のばらつき

これは、ディスクリミネーターTAC を時間信号が伝わる時間のばらつきであるが、次の時間一波高変換の直線性の中に含まれると考えられる。

(4) 時間一波高変換の直線性

時間一波高変換の較正および直線性のテストのためのブロック図を図 2-17 に、その結果を図 2-18 に示す。すなわち、パルス発生器からスタート信号 S1 (図 2-1 のスタート信号に相当) およびそれに同期したストップ信号 S2 (光子信号に似せてある) をディスクリミネータを通して TAC-PHA システムに送り波高分布を取る。S1, S2 の時間差は一定にしてあるから、分布はほぼ 1 つのチャンネルに集まる。このチャンネル番号と S1, S2 の時間差の直線性をここで問題にしているわけだが、その結果が図 2-18 である。S1, S2 の時間差はオシロスコープで測りながら一定値ずつ変えた。

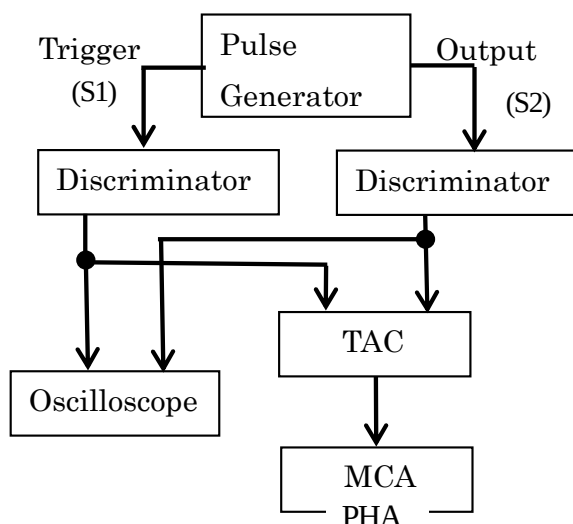


図 2-17 時間—波高変換校正のブロック図

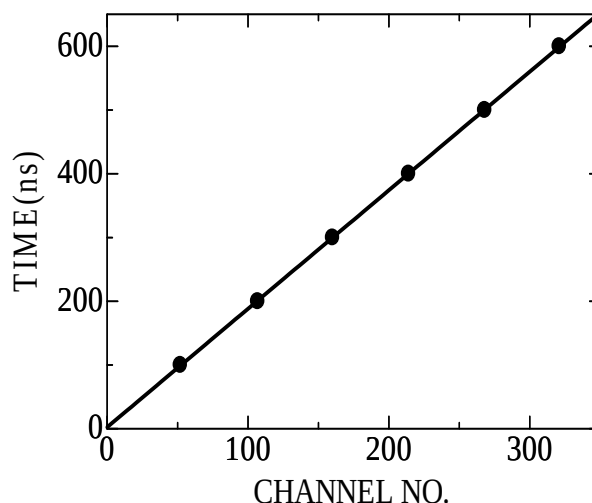


図 2-18 時間—波高変換の直線性テスト

図 2-18 のフィッティングから傾きとして

$$TI = 1.85939 \pm 0.00002 \text{ (ns/channel)} \quad (2-11)$$

を得た。つまり、直線性は約 $1/100000$ の精度である。ただしこの校正は 1 年に 1 度ほど行ったが、精度には測定毎に 10 倍程度のばらつきがあり、傾きの値にも 5 年間で $1.86 \sim 1.89 \text{ ns/ch}$ のばらつきがあった。

(5) 波高分析器の最小単位 (1 チャネル当たりの時間)

(4) で述べたとおり、TAC レンジが $1 \mu\text{s}$ の場合は $TI = 1.86 \sim 1.89 \text{ ns/ch}$ である。500ns の場合は $TI = 0.926 \sim 0.935 \text{ ns/ch}$ 、 $2 \mu\text{s}$ の場合は $TI = 3.75 \text{ ns/ch}$ 程度である。

以上、(1) から (5) で述べた時間分解能にかかわる因子の中で、最も重要な因子は (1) であると考えられるがこれらは総合されて、光子検出の一点一点の時間的広がりを表す因子となる。この時間的広がりを考慮することは、崩壊関数 (2-2) または (2-4) に時間の幅を示す関数を叩き込むこと (convolution) に相当する。すなわち、時間の幅を示す関数をガウス関数

$$p(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}h} \exp\left[-\frac{t^2}{h^2}\right] \quad (2-12)$$

で表し、崩壊関数を $f(t)$ とすると、測定された時間スペクトルにフィットさせるべき関数は

$$F(t) = \int f(t-t')p(t')dt' \quad (2-13)$$

である。式 (2-12) は“装置関数”と呼ばれ、 h が時間的広がりを表す因子で、“装置関数パラメータ”と呼ぶ。装置関数と崩壊関数の関係を図 2-19 に示した。 h は上記 (1) ~ (5) から見積もることは困難で、実際のフィッティング過程で決める。これについては第 3 章で述べる。注意すべきことは、ここで考えた時間分解能の有限性は、測定された寿命の誤差ではないということである。寿命の誤差の主要部分は、光子計数値のばらつき、すなわち統計誤差である。もちろん統計誤差の他、装置関数パラメータ h の見積

もり誤差, 解析過程での崩壊関数の決定誤差, 実験ごとの測定値のばらつき等も寿命の誤差を構成する。実際の誤差の見積もりは, 第4章以降の個々の報告において述べる。

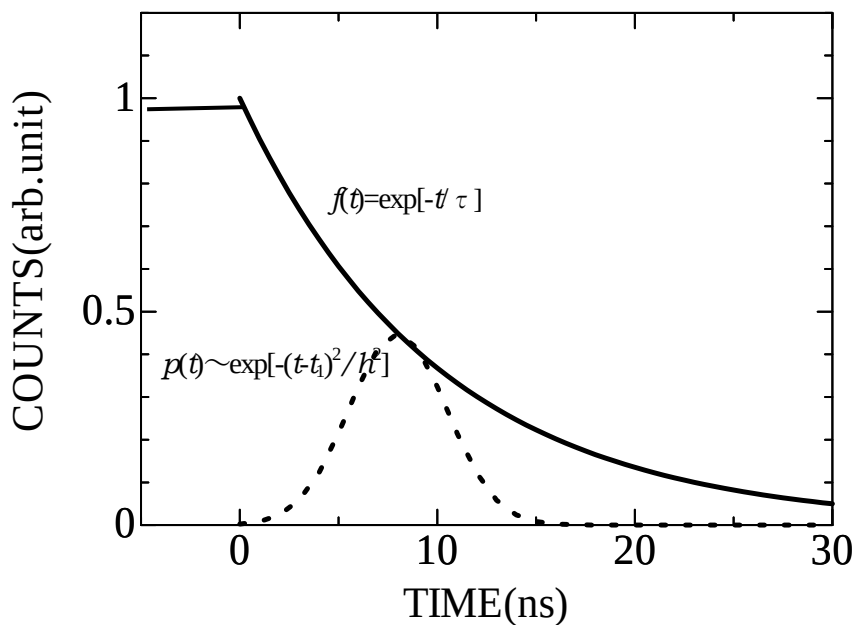


図2-19 崩壊関数 $f(t)$ と装置関数 $p(t)$

$\tau=10\text{ns}$, $h=3.5\text{ns}$, $t_f=8\text{ns}$ の場合を示した。

2. かぞえおとしの影響

本研究で採用した遅延同時計数法による寿命測定では、一回の励起中での光子放出の時間の分布を測るというものである。この方法では一回の励起中に2個以上の光子を検出したとしても、最初の光子の検出時間しか記録できない。このように、一回の励起中に2個以上の光子を検出するような頻度で光子が検出される場合は寿命値は小さく測定されることになる(図2-20参照)。

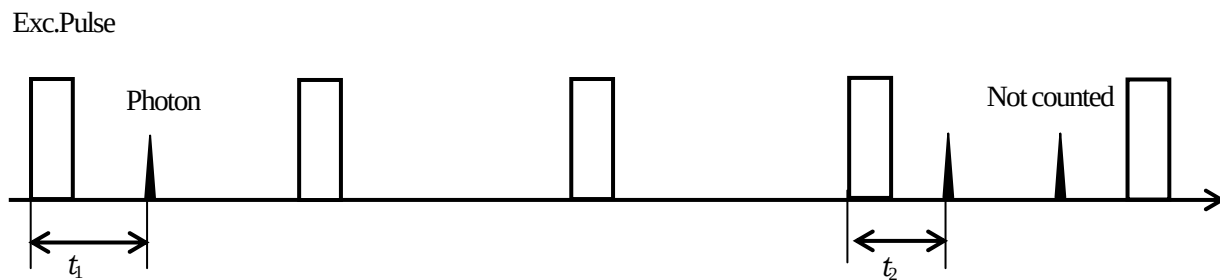


図2-20 数え落としの例

測定される時間は t_i と t_j , 4 番目の励起後の第 2 の光子は計数されない。

しかし本研究では、励起パルスは $10 \mu s$ の周期で加えられ、それに対して光子計数値は最大でも $1000/s$ (平均間隔 $1000 \mu s$) なので、一回の励起期間に 2 個以上の光子が検出される確率は $1/100$ 以下である。

3. イオン化による2次電子の影響

【2-4-1】4. で述べたように、本研究では電子衝突による2次電子が大量に発生している状態で寿命測定を行う。またその際の電子加速電圧は光子計数率が最も高いところに設定し、これは通常25V-50Vであった。【2-5-1】での考察から、実際の電子エネルギーは空間電荷の影響によりこれらの加速電圧より5eV-15eV低いと考えられる。それでも、基底状態にある分子を発光励起することが可能なエネルギーを持った2次電子が存在する可能性はある。2次電子が発生する原因は直接イオン化と自動イオン化であり、寿命測定に影響を与えるのは、発生までに時間がかかる自動イオン化による2次電子である。しかし、自動イオン化は、エネルギーがほぼ等しい状態間（分子の励起状態と分子イオンの励起状態）の遷移なので、発生する2次電子が他の分子を発光励起するほど高いエネルギーを持つことはありえない。一方、直接イオン化で発生する2次電子は、衝撃電子のエネルギーからイオン化エネルギーを引いたエネルギーを持つので、エネルギー的には他の分子の発光励起は可能であるが、直接イオン化の時間は、本研究で対象とする測定寿命(3ns以上)に影響を与えるほど長くはない。以上の考察から、イオン化の2次電子による本研究での寿命測定への影響は無視できると考える。

【2-6】試料ガスの圧力の影響

本研究で求める分子の励起状態の寿命は、圧力の効果を取り除いたものである。本研究において、寿命測定に影響を与える可能性のある圧力の効果として考えられるのは、励起分子と他の基底状態にある分子との衝突、および放射捕獲 (Radiation Trapping) である。ここでは他の分子との衝突の効果について概略を述べ、放射捕獲については第6章で詳しく考察する。

図2-21に示すように、励起状態にある分子は、発光等分子状態の内部的变化によって崩壊する(本来の崩壊)とともに、他の分子との衝突によっても崩壊する。この衝突の頻度が高い場合は、測定された寿命が本来の寿命と異なることになる。【2-1】節における考察によると、本来の崩壊による崩壊確率を B_i 、衝突による崩壊確率を B_c とすると、観測される崩壊確率 B は

$$B = B_i + B_c \quad (2-14)$$

で表される。観測される寿命を τ 、本来の寿命を τ_i とし、衝突による崩壊確率は気体分子の圧力に比例すると仮定すると、(2-14)は

$$1/\tau = 1/\tau_i + kp \quad (2-15)$$

となる。ここに p は試料気体の圧力で、 k は“衝突消滅速度係数”と呼ばれ、ある圧力範囲では一定と考えられている。この圧力効果の具体的な影響については、第4章以降の個々の例に関して考察する。

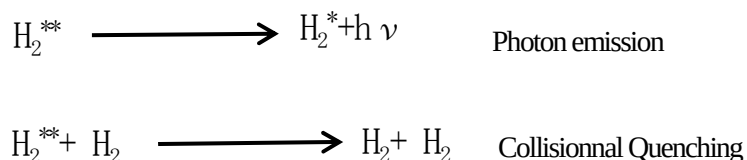


図2-21 発光と衝突消滅の競争過程

【2-7】カスケードの影響

【2-5-1】で考察したように、本研究で分子の励起に用いた電子流は、1eV のしきいエネルギーの差を明瞭に識別するほどのエネルギー分解能を持つが、空間電荷の影響でエネルギーの絶対値を決めることは困難であった。また寿命測定データの収録時には、加速電圧をしきい電圧よりかなり高い光子計数率が最大のところに設置した。これにより本研究で得た寿命測定データにはカスケード遷移の影響を蒙る危険がある。カスケード遷移とは図2-3に示すように、上の準位からの寿命測定対象準位へ遷移である。その影響とは、得られた崩壊曲線の中に、対象寿命成分の他に、カスケード準位の寿命を反映した成分が混じるということである。これは、場合によっては、対象準位の寿命を導出することを困難にする。しかし、次の理由から、本研究の寿命測定で得た崩壊曲線の中のカスケード成分は、測定対象成分より小さい、つまり副次的成分と考える。

(1) 電子衝撃による励起断面積は、励起状態の準位エネルギーが高いほど小さい

水素分子のいくつかの3重項状態について、文献から得た励起断面積データを表2-1に示す。いずれも実験値である。これによると、準位エネルギーが高いほど励起断面積は小さいことがわかる。残念ながら分子についてのデータは少ないが、 H_2 分子と構造が似ているHe原子のいくつかの3重項状態への励起断面積 σ を調べると、 n^3S については n が3から5の変化に対して σ は1/9、 n^3D については n が3から6の変化に対して σ は1/8 というように小さくなっている（[StJ64] 実験値）。

表2-1 H_2 3重項状態の励起断面積

E_e は衝撃電子のエネルギー、最低エネルギーは、 $b^3\Sigma_u^+$ については解離極限、他は $v=0$, $N=0$ 準位

状態 (最低エネルギー eV)	$E_e=30\text{eV}$ での励起断面積 単位 10^{-18}cm^2	文献
$b^3\Sigma_u^+$ (4.48)	20	[Taw90]
$c^3\Pi_u$ (11.77)	4.6	[Kha86]
$a^3\Sigma_g^+$ (11.79)	3.6	[Kha86]
$e^3\Sigma_u^+$ (13.33)	2.0	[Taw90]
$d^3\Pi_u$ (13.86)	1.3	[Moh76]

(2) 発光遷移確率の ν^3 のファクタにより、カスケード準位から対象準位への遷移分岐比は小さくなる
第1章(1-43)式で示すように、分子状態間の発光遷移確率は遷移波数 ν の3乗に比例する。したがって、もし対象準位*i*より下にカスケード準位*k*から遷移可能な準位*j*があるとする、 $k \rightarrow j$ 遷移は $k \rightarrow i$ 遷移に対して ν_{kj}^3/ν_{ki}^3 だけ遷移確率が相対的に大きくなる（遷移確率を決める要素は ν^3 だけではないが）。本研究の寿命測定対象準位： $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $k^3\Pi_u$ に対してはそれらの下に $c^3\Pi_u$, $b^3\Sigma_u^+$ があり、 $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ に対してはそれらの下に $a^3\Sigma_g^+$ がある。また $EF^1\Sigma_g^+$ に対してはその下に基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ がある。これらの下位準位は、カスケード準位からの発光遷移では対象準位より大きな分岐比を持つ可能性が高い。

以上(1), (2)に理由により、本研究寿命測定で得られる崩壊曲線の中で、カスケード成分は主成分にはなりえず、副次的成分に過ぎないといえることができる。そこでわれわれは、崩壊曲線の中の第1成分

を対象成分として解析を行う(大きな混入成分がある場合は別として)。副次的成分としてのカスケード成分の扱いは、第3章でその骨格を説明し、各章で具体的な評価方法について述べる。

【2-8】DCEP 法の特徴と今後の課題

本研究で採用した「電子衝撃励起および光子計数と組み合わせた遅延同時計数(DCEP)法」は、【1-3-2】で紹介した他の方法と比較して、次のような特徴がある。

1. 寿命の定義をそのまま使った方法なので、寿命の導出が直接的である。また崩壊曲線を視覚化できる。
2. 電子放出に、酸化物カソードを使った本研究では、あまり厳しい実験環境を必要としない。すなわち、真空度は 5×10^{-5} Pa 程度で、放出電流は最大 30 A/m^2 と比較的大きい。
3. 上記のように高い電子放出機能を持った電子銃と、集光能力が高く波長分解能がよい分光装置を組み合わせた結果、比較的統計精度のよいデータが得られ、それによって、回転準位ごとの系統的寿命測定が可能になった。

一方、それでも他の遷移の混入や、カスケード効果の影響がある。DCEP 法で得られた崩壊曲線においては、カスケード成分は副次的な成分であることは前節で述べた。本研究で行った DCEP 法による寿命測定の限界としては

1. 電子衝撃エネルギーをしきいエネルギーよりかなり高くしないと、十分な光子計数率が得られない。
2. 酸化物カソードの連続使用は48時間程度が限界で、長い測定時間を使えない。

というようなことがある。これらの欠点を克服するには

1. 電子電流をさらに高めるとともに、光子検出効率を高める。しかしこれは弱い線に対してであって、強い線に対してこれ以上光子計数率が高まると、【2-5-3】2. で述べた数え落しの問題が出てくる。

したがって

2. 長い時間安定して作動する電子-分子反応装置の開発が必要である。

第3章 時間スペクトルデータの解析

【3-1】時間スペクトル

第2章で述べた DCEP 法で採取した時間スペクトルおよびそれにフィットさせた崩壊曲線の例を図3-1 (a), (b)に示す。

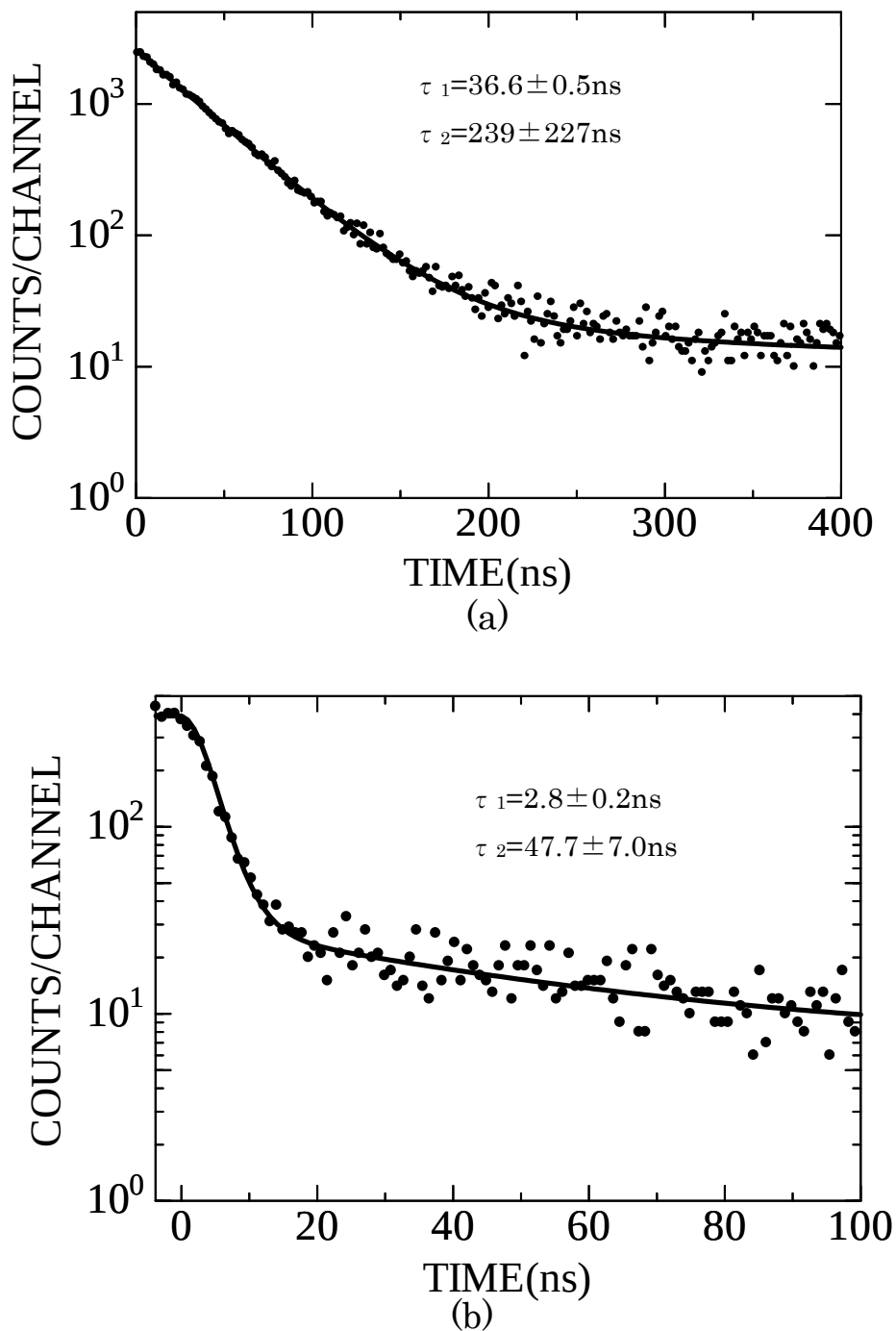


図3-1 時間スペクトルおよび崩壊関数

点：DCEP 法による採取データ，曲線：解析プログラム FIXFIN による2成分フィット関数，装置関数パラメータは $h=1/3.5\text{ns}^{-1}$ ，(a)： $\text{H}_2 \text{d}^3\Pi^- (\nu=1, N=1) \rightarrow \text{a}^3\Sigma_g^+ (\nu=1, N=1)$ 遷移に対するデータ，間隔 1.863ns ，(b)： $\text{H}_2 \text{D}^1\Pi^- (\nu=0, N=1) \rightarrow \text{EF}^1\Sigma_g^+ (\nu=0, N=1)$ 遷移に対するデータ，間隔 0.9363ns

時間スペクトルから、ねらった準位の寿命を導出するわけだが、それを実行するコンピュータプログラムとして、FIXFIN および DISCRETE の 2 つのプログラムを用いた。それらについて説明する。

【3-2】固定成分数有限分解能解析プログラム FIXFIN

【3-2-1】全般的説明

FIXFIN(Fixed Component Finite Resolution Analysis) は著者が開発した解析プログラムで、その基本は次のとおりである。

- (1) 仮定される寿命成分数は 1 か 2 で、解析実行前にどちらかに決める。
- (2) 時間スペクトルに装置関数をコンボリュートした関数をデータにフィットさせる。これを”フィット関数“と呼ぶ。
- (3) フィッティングは非線形最小二乗フィットであるが、0 次のフィットは CPU 画面上で行い、詳細フィットを線形最小二乗法で行った。

アルゴリズムを以下に示す。まず次の関数を定義する。

$$q(\tau, t) = \int_0^\infty f(t-t')p(t')dt' \quad (3-1)$$

ここに $f(t)$ は崩壊関数で、次のように近似する。

$$f(t) = \begin{cases} 0 & (t \leq -T) \\ 1 - \exp[-u(t+T)] & (-T \leq t \leq 0) \\ (1 - \exp[-uT])\exp(-ut) & (t \geq 0) \end{cases} \quad (3-2)$$

ただし $u=1/\tau$ 、 τ は寿命値、 T は励起時間(励起パルス幅)である。なお時間の原点は、励起パルスのカットオフ時とした。また

$$p(t) = \frac{2h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 t^2} \quad (3-3)$$

は装置関数で、時間差測定装置の時間分解能を表す。時間分解能を決める因子は第 2 章【2-5-3】節で述べた。装置関数パラメータ h は FIXFIN を使い、実験データからきめられる。

(3-2)、(3-3) を (3-1) に代入し、整理すると関数 $q(\tau, t)$ は次のようになる。

(1) $-T \leq t \leq 0$ では

$$q(\tau, t) = \operatorname{erf}\{h(t+T)\} - \exp[-u(t+T)+u^2/4h^2] \cdot [\operatorname{erf}\left\{h(t+T) - \frac{u}{2h}\right\} + \operatorname{erf}\left(\frac{u}{2h}\right)] \quad (3-4)$$

(2) $t \geq 0$ では

$$\begin{aligned} q(\tau, t) = & -\operatorname{erf}(ht) + \operatorname{erf}\{h(t+T)\} + \exp[-ut+u^2/4h^2] \cdot [\operatorname{erf}\left\{ht - \frac{u}{2h}\right\} + \operatorname{erf}\left(\frac{u}{2h}\right)] \\ & - \exp[-u(t+T)+u^2/4h^2] \cdot [\operatorname{erf}\left\{h(t+T) - \frac{u}{2h}\right\} + \operatorname{erf}\left(\frac{u}{2h}\right)] \end{aligned} \quad (3-5)$$

ここに

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad (3-6)$$

は誤差関数(error function)と呼ばれる関数である。

FIXFIN では、寿命成分数を 1 と仮定するときは、フィット関数（崩壊曲線）を

$$Q(A, \tau, z, t) = A q(\tau, t) + z \quad (3-7)$$

として最小二乗法により振幅 A 、寿命 τ 、バックグラウンド z を決定する。成分数を 2 と仮定するときはフィット関数を

$$Q(A_1, \tau_1, A_2, \tau_2, z, t) = A_1 q(\tau_1, t) + A_2 q(\tau_2, t) + z \quad (3-8)$$

として最小二乗法により A_1 、 τ_1 、 A_2 、 τ_2 、 z を決定する。ただし、実際に使う関数は、実験データの時間間隔を持つ、離散的数値である。解析の具体的手続きを図 3-2 のフローチャートを基に説明する。

(1) 誤差関数のインストール

あらかじめ計算し、テーブル化したものをインストールする。

(2) 1 成分解析か、2 成分解析かの決定

DCEP データを画面で見えて決定する。後述の DISCRETE を併用するようになってからは、DISCRETE の結果を参考にした。

(3) DCEP データの入力

実験で採取した、チャンネル番号対計数値の形のデータをそのまま入力する。

(4) データ間隔 Δt 、装置関数パラメータ h 、励起パルス幅 T の入力

Δt は第 2 章【2-5-3】節 1 - (4) の方法で決定した 1 チャンネル相当時間である。 h を決定する方法は後述する。 T は測定時にグリッドにかけた励起パルスの幅である (図 2-8 参照)。

(5) 時間ゼロ M_1 の入力

時間の原点は励起パルスのカットオフ時であるが、それが何番目のデータであるかを決定する。 M_1 はまた、フィット関数として式 (3-4) を使うか、(3-5) を使うかの境目でもある。 M_1 が適当かどうかは画面を見て決定する。また、ゼロ次のフィッティングを見て修正する場合もある。

(6) ゼロオーダー振幅 A 、寿命 τ 、バックグラウンド z の入力

フィット関数に使う第ゼロ値の入力である。これらのゼロ値を使ったフィット関数を DCEP データとともに画面上に出力し、目で見てぴたりと合うまで入力を繰り返す。なお 2 成分フィットの場合、 A 、 τ はそれぞれ 2 個ずつである。

(7) 解析範囲の入力

フィッティングを行い、寿命を決定する DCEP データの範囲である。本研究では、時間ゼロから寿命の 20~40 倍の、正の時間範囲が多いが、寿命が短い場合は $t < 0$ も含めた。統計精度の観点からは広いほうがよいが、解析目的によっては狭い範囲を使う場合もある。

(8) 最小二乗法によるフィッティング

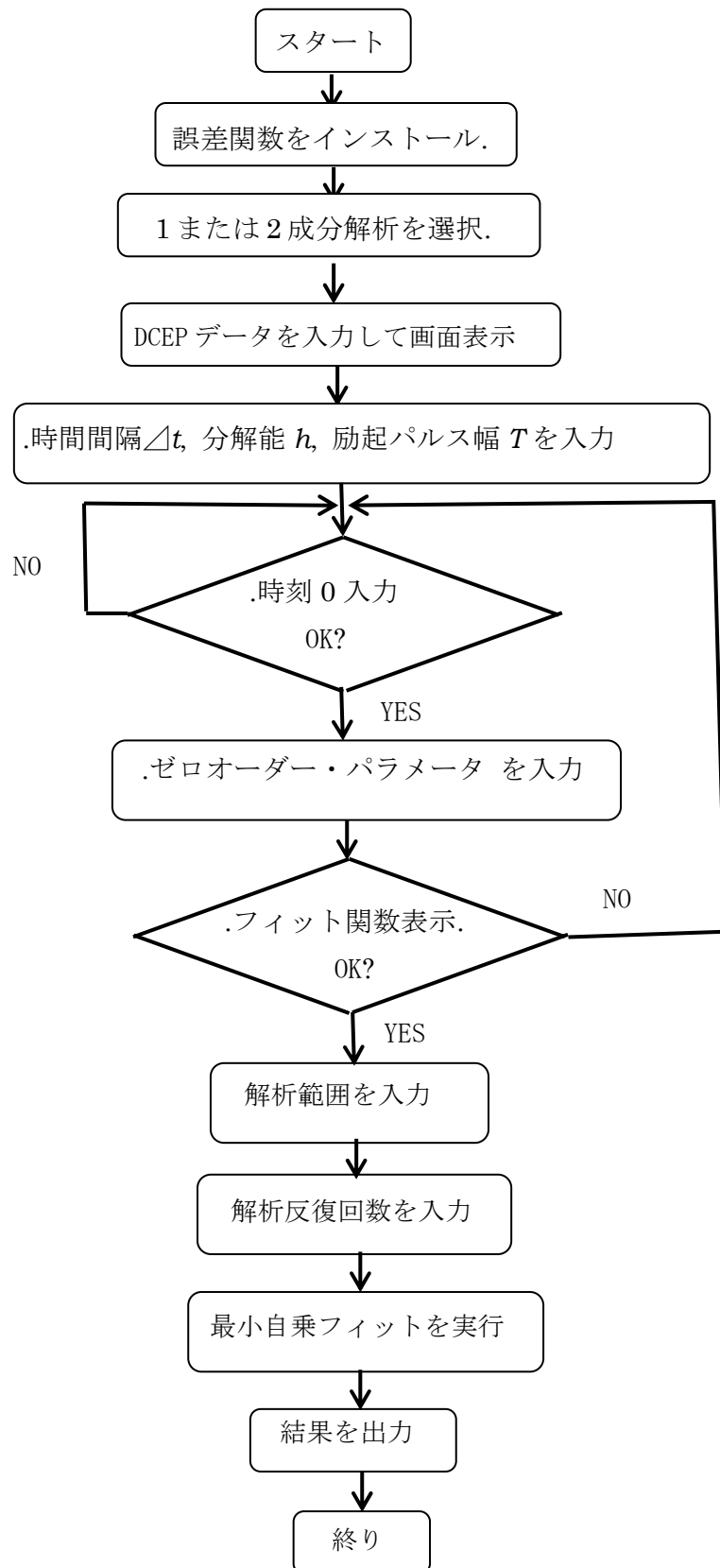


図 3-2 解析プログラム FIXFIN のフローチャート

フィット関数はすでにゼロ値については可能な限り DCEP データに近づいているわけであるが、残りの微小部分をフィットさせる過程である。すなわち、フィット関数をゼロ値の回りにテーラー展開し、微分量について、線形最小二乗法フィットを行った。1成分の場合は3個、2成分の場合は5個の未知量を決定し、誤差も導出した。この過程については、文献〔Asa59〕に学んだ。最終値が出た後、これらをゼロ値として再びフィットを行い、結果が収束するかどうかを確かめた。この回数が number of repeat であり、最低2回は行った。

【3-2-2】装置関数パラメータ h の決定

フィット関数のパラメータである h を未知数とみなすことにより決定した。すなわち、振幅 A 、寿命 τ およびバックグラウンド z を決定するプログラム FIXFIN において、 z を既知とし、 h を未知量とするように修正したプログラムを使った。その際使うデータとしては、

- ◆できるだけ正確なフィットをするため、1成分フィットが適当、
- ◆バックグラウンド z を容易に確定できること、また h による影響が大きいほうが良いという理由で、小さな寿命に対するデータであることが必要である。これらの条件を満たすデータとして、 $H_2 d-a(6,6)Q(1)$ 線に対する DCEP データを選んだ。第5章で述べるように、この線の上位準位 $d^3\Pi_u(v=6, N=1)$ は、前期解離のため寿命が約 10ns と小さい。また何回かのフィッティングの試みで、1成分フィットが適当であることがわかっていて、このデータに対して次のような解析を行った。

- (1) ゼロ次フィッティングから、 $h=1/3.8\text{ns}^{-1}$ として、通常の1成分FIXFIN解析を行う。
 $\rightarrow A=405.2\pm 7.1, \tau=10.3\pm 0.3\text{ns}, z=34.0\pm 0.4$
- (2) $z=34.0$ を固定し、FIXFIN を A, τ, h を決めるように修正して解析。
 $\rightarrow A=404.5\pm 8.0, \tau=10.3\pm 0.4\text{ns}, 1/h=3.5\pm 1.7\text{ns}$
- (3) $h=1/3.5\text{ns}^{-1}$ として再び通常のFIXFINを実行。
 $\rightarrow A=404.5\pm 7.9, \tau=10.3\pm 0.4\text{ns}, z=34.0\pm 0.4$

以上の結果から、 $h=1/3.5=0.286\text{ns}^{-1}$ とする。ただし、これは光電子増倍管として R649 を使った場合で、R2257P を使った場合は $h=1/2.2=0.455\text{ns}^{-1}$ とした。

次に、 h が変化すると解析結果の寿命がどれだけ変化するかを調べた。本章の最初にあげた例で調べると、R649 を使った $d-a(1,1)Q(1)$ 線については、 $1/h$ の 3.0 から 4.0 までの変化に対して寿命は 36.7 ± 0.5 から $36.5\pm 0.5\text{ns}$ まで変化し、 $D-EF(0,0)Q(1)$ 線については、 $1/h$ の 3.3 から 3.7 までの変化に対して寿命は 2.9 ± 0.2 から $2.7\pm 0.2\text{ns}$ まで変化した。ここに誤差は統計誤差である。 $1/h$ の決定誤差は 0.2ns 以下であるが、この誤差は寿命決定に対し $\pm 0.1\text{ns}$ 以下の誤差をもたらす。これは 37ns 程度の長い寿命に対しては問題にならない値だが、3ns 程度の短い寿命値に対しては統計誤差に匹敵する。なお、上述したように h の決定には $H_2 d-a(6,6)Q(1)$ 線を使ったが、後にこの時間スペクトルデータにはわずかに長寿命成分があることが判明した(第5章参照)。しかし、そのことはここで述べた h の決定結果には影響しないと考える。

【3-3】多重指数関数展開解析プログラム DISCRETE

これは Provencher ([Pro76]) によって開発されたプログラムで、その基本的機能は次のとおりである。

- (1) 崩壊関数の寿命成分数は解析の中で判定し、最大 5 成分。
- (2) 装置関数は考慮せず、フィット関数は指数関数による展開式。
- (3) スペクトルデータ中の連続した 5 個のデータを使ったスムーズ化をした後解析を行う。
- (4) 解析の基本はフーリエ解析。
- (5) 寿命成分数の決定は、統計学上の F 分布を使って行う。これについては少し詳述する。

x, x' が自由度 f, f' のカイ二乗分布に従うとき、

$$F = \frac{x'/f'}{x/f} \quad (3-9)$$

が従う分布が F 分布で、その分布則は

$$\phi(F)dF = \frac{\Gamma(\frac{f'+f}{2})}{\Gamma(f'/2)\Gamma(f/2)} f'^{f'/2} f^{f/2} \frac{F^{f'/2-1}}{(f'F+f)^{(f'+f)/2}} dF \quad (3-10)$$

で与えられる。[Asa59] ただし $\Gamma(t)$ はガンマ関数である。これを積分した

$$P(F|f, f') = \int_0^F \phi(F) dF \quad (3-11)$$

が F 分布と呼ばれる関数である ($P(\infty|f, f')=1$)。文献[Pro76]では、成分数 N_λ の解の他の成分数 N'_λ に対する信頼度を検定するのに、(3-9)において

$$x=v, x'=v'-v, f=n-2N_\lambda-1, f'=2(N_\lambda-N'_\lambda) \quad (3-12)$$

とおかれている。ただし n は全データ数、 v は残差で

$$v = \sum_{k=1}^n (y(t_k) - y_0(t_k))^2 w_k \quad (3-13)$$

で与えられる。ここに $y(t_k)$ は時間スペクトルデータ、 $y_0(t_k)$ はフィット関数で

$$y_0(t_k) = \sum_{j=0}^{N_\lambda} \alpha_j^y e^{-u_j^y t_k}, \quad (3-14)$$

w_k は最小二乗法での重みである。 α_j^y と u_j^y が求める解ということになる。文献[Pro76]では(3-11)で計算される F 分布関数は P_{NG} と書かれ、ある N_λ に対する解が他のすべての N'_λ に対して $P_{NG} \geq 0.5$ であるとき、それを best solution としている。そして $P_{NG} \geq 0.95$ であるとき、それを「信頼できる best solution」としている。なお本研究では DISCRETE のプログラムとして、理化学研究所神原正氏から提供していただいたものを使用した。

【3－4】FIXFIN と DISCRETE の解析結果の比較

自作の解析プログラム FIXFIN と、Provencher による解析プログラム DISCRETE による解析結果の比較を表 3－1 (a), (b)に示す。FIXFIN では成分数を 2 と固定し、DISCRETE の結果は best solution のみを示した。また【3－2－2】節で述べたごとく、時刻 0 とデータ番号の対応は FIXFIN において決定した。

表 3－1 FIXFIN と DISCRETE の解析結果の比較

カッコのついた番号は成分番号。(1)が対象準位に対する寿命成分と判断したもの。

(a) 対象準位： $\text{H}_2 \text{ d}^3\Pi^-_u(\nu=1, N=1)$ $\text{d}-a(1, 1)\text{Q}(1)$ 遷移に対応

NO.	Method	Lifetime(ns)	Range of Analysis(ns)	Note
1	FIXFIN	(1) 36.7 ± 0.5 (2) 239 ± 227	0.93－541.20	
2	FIXFIN	(1) 36.7 ± 0.6 (2) 232 ± 221	10.25－541.20	
3	FIXFIN	(1) 36.2 ± 0.8 (2) 176 ± 142	19.56－541.20	
4	DISCRETE	(1) 36.8 ± 0.4 (2) 269 ± 298	0.93－541.20	
5	DISCRETE	(1) 33.0 ± 9.8 (2) 89.5 ± 61.5 (3) 20.0 ± 25.4	10.25－541.20	Amplitude<0
6	DISCRETE	(1) 36.1 ± 0.7 (2) 161 ± 106	19.56－541.20	

(b) 対象準位： $\text{H}_2 \text{ D}^1\Pi^-_u(\nu=0, N=1)$ $\text{D}-\text{EF}(0,0)\text{Q}(1)$ 線に対応

NO.	Method	Lifetime(ns)	Range of Analysis(ns)	Note
1	FIXFIN	(1) 3.0 ± 0.2 (2) 49.0 ± 7.4	0－211.60	
2	FIXFIN	(1) 2.8 ± 0.2 (2) 47.7 ± 7.0	-3.75－211.60	
3	FIXFIN	(1) 3.1 ± 0.3 (2) 49.9 ± 8.0	3.75－211.60	
4	DISCRETE	(1) 4.2 ± 0.2 (2) 59.7 ± 8.9	0.94－211.60	
5	DISCRETE	(1) 3.2 ± 0.2 (2) 51.1 ± 6.1	3.75－211.60	
6	DISCRETE	(1) 3.0 ± 0.4 (2) 50.4 ± 6.2	7.49－211.60	

表 3－1 から次のことが言える。

- (1) (a)1, 2, 3, (b)1, 2, 3 より, FIXFIN で解析範囲を変えての解析結果は, 統計誤差範囲内ではほぼ一致する。
- (2) 対象準位ではない成分に対する寿命結果(2)は誤差が非常に大きい, これはこの成分の振幅が非常に小さいということである。この成分は, カスケード成分か, 他の線の混入と考えられる。
- (3) (a)5 の DISCRETE の解析結果はマイナス振幅の成分が出て異常である。これは, この解析プログラムでは, フィット関数が指数関数展開の形を取るの, 部分的に上に凸のところがあると, マイナス振幅とみなすからである。このように DISCRETE は, 解析範囲によっては失敗することがある。ただし, 短寿命のカスケード成分を発見する際は, このマイナス振幅成分を発見するという機能が重要な役割を果たす。
- (4) 比較的長い寿命を持つ $d^3\Pi^-_u(\nu=1, N=1)$ に対する解析では, 5 以外は対象準位に対する FIXFIN と DISCRETE の解析結果はほぼ一致する。
- (5) (b) より, 短い寿命を持つ $D^1\Pi^-_u(\nu=0, N=1)$ に対する解析では, 解析範囲がゼロに近いと, DISCRETE の結果のほうが長く出るが, 解析範囲がゼロから遠くなると, 両解析結果はほぼ等しくなる。これは, DISCRETE では装置関数の拡がりが無視されていることから理解できる。

解析範囲がゼロ点からどの程度離れたら, FIXFIN と DISCRETE の結果が一致すべきかを見るために, 式(3－6)で与えられる誤差関数 $\text{erf}(x)$ を図 3－3 に示した。DISCRETE におけるように, 装置関数の拡がりを見捨てるということは, $h \rightarrow \infty$ とするということである。一方 FIXFIN におけるフィット関数の基本形(3－5)において $h \rightarrow \infty$ とすると $\lim_{x \rightarrow \infty} \text{erf}(x) = 1$,

および $\text{erf}(0) = 0$ を使って

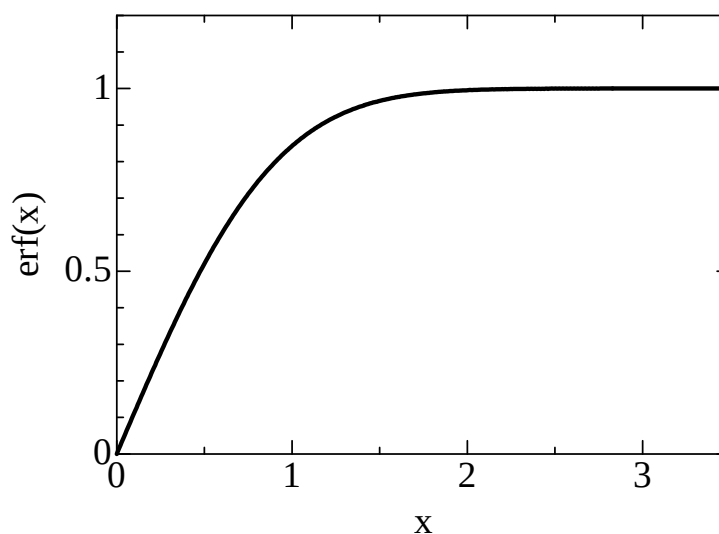


図 3－3 誤差関数 $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$

$\lim_{h \rightarrow \infty} q(\tau, t) = (1 - \exp[-T/\tau]) \exp(-t/\tau)$ となり、フィット関数は崩壊関数に一致する。しかし、

図 3-3 から、 $x \approx 1.5$ においてほぼ $\text{erf}(x) = 1$ であることがわかる。したがって、 $1/h = 3.5 \text{ ns}^{-1}$ 、 $\tau = 3.0 \text{ ns}$ 、 $T = 200 \text{ ns}$ の場合、 $ht - 1/2h\tau \geq 1.5$ 、すなわち $t \geq 7.3 \text{ ns}$ で、フィット関数の基本形 (3-5) 式は

$$q(\tau, t) \approx \{1 + \text{erf}(u/2h)\} \exp[-u(t - u/4h^2)] \approx 1.6 \exp[-(t - 1.0)/3.0]$$

のようにゼロ点がずれた指数関数となる。DISCRETE ではゼロ点のずれは解析結果に影響を及ぼさないで、この場合は $t \geq 7.3 \text{ ns}$ で FIXFIN と DISCRETE の解析結果は一致するといえる。だが表 3-1 (b) は、実際は $t \geq 3.75 \text{ ns}$ で一致することを示している。寿命が長い場合は、この時間の下限はさらにゼロに近くなるはずである。

【3-5】混入成分の強度の見積もり

寿命測定の対象となる準位からの発光線を選択する場合、その線に混入する他の遷移の発光線の強度を見積もることは、寿命測定の精度のうえから重要なことである。第 2 章【2-5-2】節で述べたように、本研究で発光線を同定した波長弁別装置の分解能をガウス関数で表すと半値全幅が約 $0.65 \text{ \AA}$ となる。そこで対象となる発光線と混入線との関係を図示すると図 3-4 のようになる。ここに挙げた例では、対象線と混入線の波長の差は $0.5 \text{ \AA}$ であるから、対象線の中心波長での混入線の強度は $N_x \exp[-6.5 \times 0.5^2] = 0.20 N_x$ となる。ただし N_x は混入線のピークの高さである。

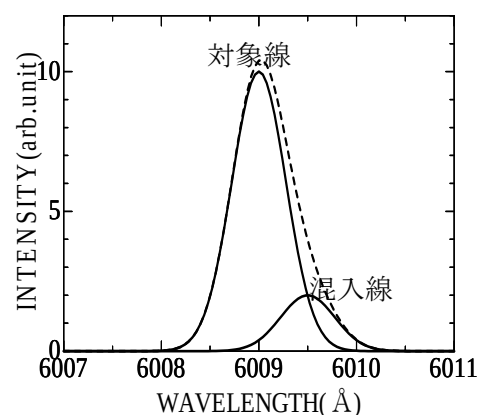


図 3-4 波長分布測定における対象線、混入線および観測されるピーク
実線：対象線 (6009.0 Å) と混入線 (6009.5 Å)、破線：観測されるピーク

しかし、実際に観測されるピークは破線のようになり、対象線と混入線は分離されない。そこで混合線の強度を見積もるには文献の値を用いる他はない。[Cro72] には、波長範囲 $2608\text{--}28668 \text{ \AA}$ にわたって、 H_2 の全ての (Assign されていないものも含めた) 発光線の位置が、本研究よりはるかによい分解能のもとに示されている。さらに [Cro72] には、各発光線の強度 I が示されている。ただし I の単位は定かではない。そこで本研究におけるある RUN (波長 $6200\text{--}6350 \text{ \AA}$ 、および $6000\text{--}6050 \text{ \AA}$) の波長測定データに対して、本研究でのピーク強度 N [counts/sec] と I との相関を調べた。[Cro72] には、4 種類の I が示されているが、その中で最も本研究の測定条件に近い低圧でのものを選んだ。 N と I の相関をプロットしたグラフの例を図 3-5 に示す。

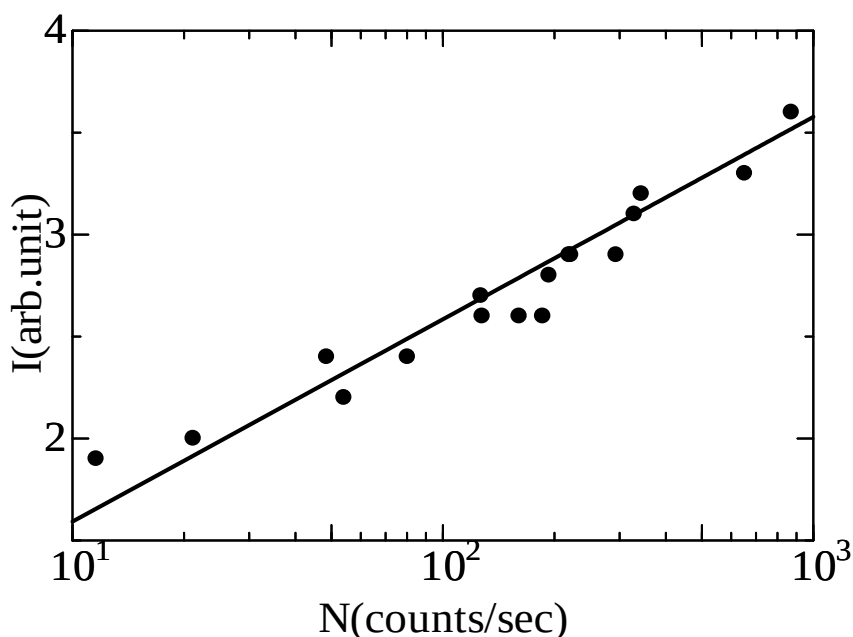


図 3-5 ピークの計数率と [Cro72] の強度の相関

波長範囲: 6202–6243 Å, N : 実測した計数率, I : [Cro72]
に載っている同一ピークの強度, 直線: データにフィット
した $I=0.431\ln(N)+0.6$ 。

図 3-5 の他に, $\lambda = 6004-6034 \text{ Å}$ のデータに対しても同様のプロットを取り, それらを平均して近似的に

$$N = a \exp[2.4I] \quad (3-15)$$

を得た。ただし a は RUN ごとに異なる定数である。この関係および先に述べたピークの広がりを使うと, 対象線の強度に対する混入線の強度比を見積もることができる。観測される対象線のピークと, (3-15)式で見積もられた強度を持つ混入線の実例を図 3-6 に示す。

(3-15)式と, 混入線の位置による減衰ファクタを組み合わせると, 対象線の位置での混入線の強度を見積もることができる。すなわち対象線の測定強度 N_m , 表示強度 ([Cro72] に掲載されている) I_m , 波長 λ_m , 混入線の表示強度 I_x , 波長 λ_x とすると, 混入線の強度 N_x は

$$N_x = N_m \exp[2.4(I_x - I_m) \exp[-6.5(\lambda_x - \lambda_m)^2]] \quad (3-16)$$

と見積もることができる。ただし当然のことながら, この方法は, 混入線の波長と対象線の波長が一致している場合 ([Cro72] においても弁別できない場合) は用いることはできない (これを “重複線” と呼ぶ)。また重水素に関してはすべての波長ごとに発光線を表示した表は入手できないので, この方法を使うことは困難である。

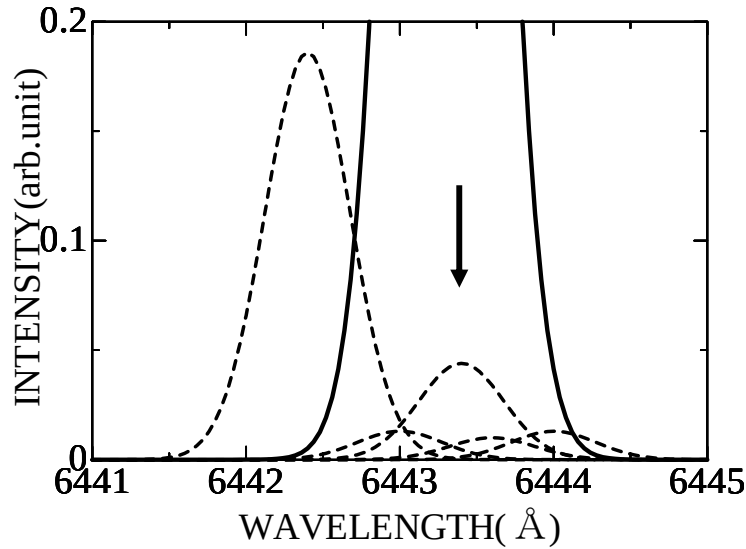


図 3-6 対象線のプロファイル(実線)と混入線のプロファイル(破線)
矢印は対象線を中心波長 (6443.3 Å), (3-16)式で計算した対象線
の中心での混入線の強度比の総和は約 0.05。

なお混入線や重複線の影響を評価する際、それらの線の発光準位の寿命がわかっていると便利である。このことについて、本研究では Glass-Maujean 等の計算結果 ([Gla84]) を大いに参考にした。[Gla84] によると、 $EF^1\Sigma_g^+ \nu=0-32$, $J=0, 1$ の寿命が 99–1144ns, $GK^1\Sigma_g^+ \nu=0-7$, $J=0, 1$ の寿命が 20.8–92.6ns, $HH^1\Sigma_g^+ \nu=0-2$, $J=0, 1$ の寿命が 28.6–111.0ns, $I^1\Pi_g \nu=0-3$, $J=1$ の寿命が 14.6–18.3ns である。本研究で対象とした発光線と重複したり、混入したりする線には、これらの準位からの発光線が多い。特に $EF^1\Sigma_g^+$ の寿命は非常に長いので、これらの準位からの発光線の混入の影響は崩壊曲線の解析過程で分離できる。

【3-6】 カスケード効果

【3-6-1】 カスケード効果とは

本研究で採用された DCEP 法は、第 2 章で述べたごとく、電子衝撃時刻(励起パルスの発生と同期)と対象とする準位の発光遷移時刻との間の時間差分布を測ることにより寿命を求める方法である。その測定原理は、電子衝撃時刻と対象とする準位の生成時刻との差が一定であることが前提となっている。しかし、図 3-7 で示したごとく対象とする準位 K_1 の生成が G (基底状態)→ K_2 (高い準位)→ K_1 の過程を経て行われる(K_2 → K_1 をカスケード遷移と呼ぶ)場合は、この前提が崩れる。何故なら K_2 → K_1 の遷移は確率過程であるからである。

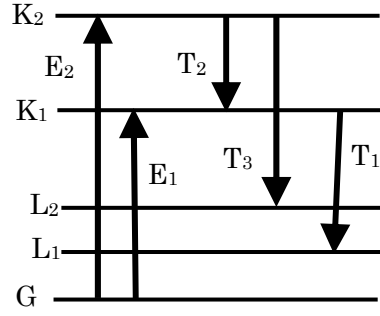


図 3-7 カスケード遷移についてのエネルギー図

G：基底状態；E₁, E₂：励起；L₁, L₂：低い励起状態；K₁：対象とする励起状態；K₂：高い励起状態；T₁：対象とする遷移；T₂：カスケード遷移

カスケード遷移が混入すると、K₁→L₁ 遷移を捕らえての時間差分布は正しく K₁ の崩壊過程を示さない。これがカスケード効果である。後で述べるようにカスケード遷移が存在する時間スペクトルにおいては、正しい寿命成分の他にカスケード効果による寿命成分が混じる。これをカスケード成分と呼ぶ。電子衝撃励起においては、K₁ より上位にある準位も励起されてしまうため、一般には常にカスケード成分が存在すると考えなければならない。しかし、本研究では【2-7】節で述べた理由により、崩壊曲線においてカスケード成分は主成分ではなく副次的成分とみなす。

【3-6-2】カスケード遷移を含んだ励起-崩壊過程の考察

前節の仮定に基づいて、対象とする準位 K₁ のほかに、K₁ へのカスケード準位 K₂ をただ 1 つ仮定する。K₂ への更なるカスケード遷移はさらに弱いと考えられるので無視する。対象準位の占有数を N₁、カスケード準位の占有数を N₂ とするとこれらの量の生成・崩壊の方程式は

−T ≤ t ≤ 0 では

$$\frac{dN_1}{dt} = I_1 - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{PN_2}{\tau_2} \quad (3-17)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = I_2 - \frac{N_2}{\tau_2} \quad (3-18)$$

ただし τ₁, τ₂ はそれぞれ K₁, K₂ の寿命値, T は励起時間(励起パルス幅), I₁, I₂ はそれぞれ K₁, K₂ への励起速度, また P は, K₁→K₂ の分岐比である。0 ≤ t では

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau_1} + \frac{PN_2}{\tau_2} \quad (3-19)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_2} \quad (3-20)$$

である。これらを解いて

−T ≤ t ≤ 0 では

$$N_1(t) = \tau_1 \left(I_1 + \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_1 - \tau_2} \right) \cdot (1 - \exp[-(t+T)/\tau_1]) - \frac{P I_2 \tau_1 \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} (1 - \exp[-(t+T)/\tau_2]), \quad (3-21)$$

を得る。ただし $t=-T$ で $N_1=0$ とした。 $0 \leq t$ では

$$N_1(t) = \tau_1 \left(I_1 + \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_1 - \tau_2} \right) (1 - \exp[-T/\tau_1]) \exp[-t/\tau_1] - \frac{P I_2 \tau_1 \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} (1 - \exp[-T/\tau_2]) \times \exp[-t/\tau_2] \quad (3-22)$$

を得る。ただし $t=0$ で (3-21), (3-22) がつながるとした。ここでもとめた (3-21), (3-22) が対象とする準位 K_1 の崩壊関数であり, 第 1 項が K_1 の寿命成分, 第 2 項がカスケード準位 K_2 の寿命成分である。

ここでカスケード効果の検討で重要な $0 \leq t$ の場合を考える。簡単のため式 (3-22) において $\exp[-T/\tau_1] \approx 0$, $\exp[-T/\tau_2] \approx 0$ とする (これは励起パルス幅が寿命に比べて大きい通常の場合に成り立つ) と

$$N_1(t) = \tau_1 \left(I_1 + \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_1 - \tau_2} \right) \exp[-t/\tau_1] - \frac{P I_2 \tau_1 \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \exp[-t/\tau_2] \quad (3-22)'$$

となる。 τ_1 , τ_2 の大小によって, 式 (3-22)' で表される対象準位の崩壊関数はさまざまな特徴を持つ。それらの特徴と, カスケード効果を除く方法について考える。

$$(1) \quad \tau_1 < \tau_2, \quad I_1 + \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_1 - \tau_2} > 0 \text{ のとき}$$

この場合は第 1, 2 項の係数とも正で, カスケード成分は長寿命成分となる。この場合は分離が容易 (τ_1 , τ_2 が近くない限り) であり, 短寿命成分が対象とする寿命成分となる。

$$(2) \quad \tau_1 > \tau_2, \text{ のとき}$$

この場合は第 1 項 > 0 , 第 2 項 < 0 で, カスケード成分は上に凸の “マイナス成分” となる。この場合は, 時刻 0 の近くにマイナス成分が現れるので, 解析範囲を時刻 0 から, カスケード成分の寿命に比べて大きく離すことによりカスケード効果を除去することが可能である。第 4 章ではこの方法によりカスケード効果の影響を除いた寿命測定の例を示す。注意すべきことは, このマイナス成分を発見するのは解析ソフト FIXFIN では不可能であり, DISCRETE を使う必要があるということである。

$$(3) \quad \tau_1 < \tau_2, \quad I_1 + \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_1 - \tau_2} < 0 \text{ のとき}$$

第 1 項 < 0 , 第 2 項 > 0 で, 目的とした寿命成分がマイナス成分となる。この場合は解析が極めて困難であるが, これは $I_1 < \frac{\tau_1 P I_2}{\tau_2 - \tau_1}$, つまり対象とする準位への励起速度が非常に

小さい場合であり, 【3-5-2】の仮定に反するので, 本研究の対象外となる。

なお, カスケード効果を除去する 1 つの方法として ANDC 法と呼ばれる方法がある。この方法が有効であるにはいくつかの条件が必要である。これについては第 5 章で述べる。

【3-7】解析プログラムの性能

【3-7-1】はじめに

本研究の寿命測定方法は、波長分布におけるひとつの発光線に波長を合わせ、DCEP 法を使って寿命を測定するという方法である。その際大きな困難は、波長分解能の限界から、対象とは異なる遷移をいっしょに捕らえてしまうということと、カスケード遷移に影響されるということである。ここで注目すべきことは、対象とは異なる線の混入やカスケード遷移の影響は、多くの場合、寿命測定結果としての崩壊曲線が多重成分を含むという形で現れるということである。したがって、多重成分を精度よく分離することができれば、この困難は乗り越えられる。本研究では、実験で得られた崩壊データに対し、FIXFIN と DISCRETE という2つの解析プログラムを使って解析を行った。これまで述べたように、FIXFIN は、装置関数を考慮したフィットを行うので、成分数が正しければ正しい解析ができるが、成分数を1または2とあらかじめ仮定して解析を行うという弱点がある。一方 DISCRETE は、成分数は自ら導出するが、装置関数を考慮しないので、フィッティングに限界がある。そこで本研究では、まず DISCRETE による解析を行って成分数を決定し、その成分数が1または2のものを選んで FIXFIN を実行するという方針で解析を行うことにした。この解析方針で解析を行うに当たり、2つの解析ソフトの性能を人工データを使って検討する。

【3-7-2】人工データを使った検討—その1；DISCRETE による成分数の判定

1. 人工データの成分数が2ですべての振幅が正の場合

装置関数による時間分解能の広がりを持った崩壊データに対し、指数関数による展開式をフィットさせる DISCRETE が、正しい成分数を出力するにはどのような条件が必要かを検討する。検討方法としては、人工的に作った崩壊データに対し、さまざまな条件下で DISCRETE の結果を見るという方法をとる。成分数を2として、人工的に作った崩壊データ (Artificial Data, AD と呼ぶ) は (3-8) を使った次の式で表す。

$$y_A(t_i) = A_1 q(\tau_1, t_i) + A_2 q(\tau_2, t_i) + z \quad (3-23)$$

ただし、 $q(\tau, t_i)$ は (3-4) または (3-5) 式で与えられる。これに対する DISCRETE の解析結果は (3-14) と同じ次の式で表される。

$$y_D(t_i) = \sum_{j=1}^{N_A} A'_j \exp[-t_i / \tau_j] \quad (3-24)$$

上の2式で、 i は崩壊時刻に対応した TAC-MCA システムのデータ番号である。ここでは、いくつかの A_1 , A_2 , τ_1 , τ_2 を仮定した2成分崩壊データ (3-23) 式に対し DISCRETE を実行し、正しく、2成分という結果を出す条件を求めた。いくつかの例を表3-2に示す。また、表で示した中で、入力番号(1-1)、解析範囲 1-490 (0-917.77ns) の例に対する AD と DISCRETE の結果を図3-8に示す。

表 3-2 AD に対する DISCRETE の結果

入力 τ_j , A_j は式(3-23)で示す AD の寿命と振幅。装置関数パラメータは $h=0.29\text{ns}^{-1}$ 。出力 τ_j' , A_j' は DISCRETE の結果で、各成分の寿命と振幅。解析範囲はデータ番号で示した。i=0 が時刻 0 に対応し、データ間隔は 1.873ns である。出力の数値の精度は有効数字で示した。

		$\tau_1(\text{ns})$	$\tau_2(\text{ns})$	A_2/A_1				
入力(1-1)		35	30	50%				
出力	範囲	$\tau_1'(\text{ns})$	$\tau_2'(\text{ns})$	$\tau_3'(\text{ns})$	$\tau_4'(\text{ns})$	A_2'/A_1'	A_3'/A_1'	A_4'/A_1'
	1-490	34.26	27	1.76		15%	-6.1%	
	2-490	35.02	30.04	1.214		51	-2.9	
	3-490	34.89	29.73	1.43		43	-0.6	
	4-490	31.2	35.8			90		
	5-490	35.024	30.05			50		
	6-490	35.002	30.004			49		
入力(1-2)		35	30	2.0				
出力	範囲	$\tau_1'(\text{ns})$	$\tau_2'(\text{ns})$	$\tau_3'(\text{ns})$	$\tau_4'(\text{ns})$	A_2'/A_1'	A_3'/A_1'	A_4'/A_1'
	1-490	34.903		1.71			-6.5%	
	2-490	34.94	26	1.215	300	0.4%	-1.9	0.001%
	3-490	34.964	27	1.8	3	0.8	-0.8	0.4
	4-490	34.899	60			0.04		
	5-490	34.957	26	4.5	100	0.6	-0.008	0.001
入力(2-1)		5	8	50%				
出力	範囲	$\tau_1'(\text{ns})$	$\tau_2'(\text{ns})$	$\tau_3'(\text{ns})$	$\tau_4'(\text{ns})$	A_2'/A_1'	A_3'/A_1'	A_4'/A_1'
	1-390	3.4	7.18	2.26		55%	-91%	
	2-390	4.72	7.75	1.898		62	-25	
	3-390	4.963	7.963	1.015		57	-6.7	
	4-390	5.26	8.39			43		
	5-390	5.001	8.001	0.9	2	73	-0.2	0.07%
入力(2-2)		5	8	2.0%				
出力	範囲	$\tau_1'(\text{ns})$	$\tau_2'(\text{ns})$	$\tau_3'(\text{ns})$	$\tau_4'(\text{ns})$	A_2'/A_1'	A_3'/A_1'	A_4'/A_1'
	1-390	5.016		1.63			-37%	
	2-390	5.181	2.4	1.75		38%	-46	
	3-390	4.956	7.15	1.024		4.7	-5.4	
	4-390	5.087	20			0.1		
	5-390	4.9991	7.979	0.9		3.0	-0.1	

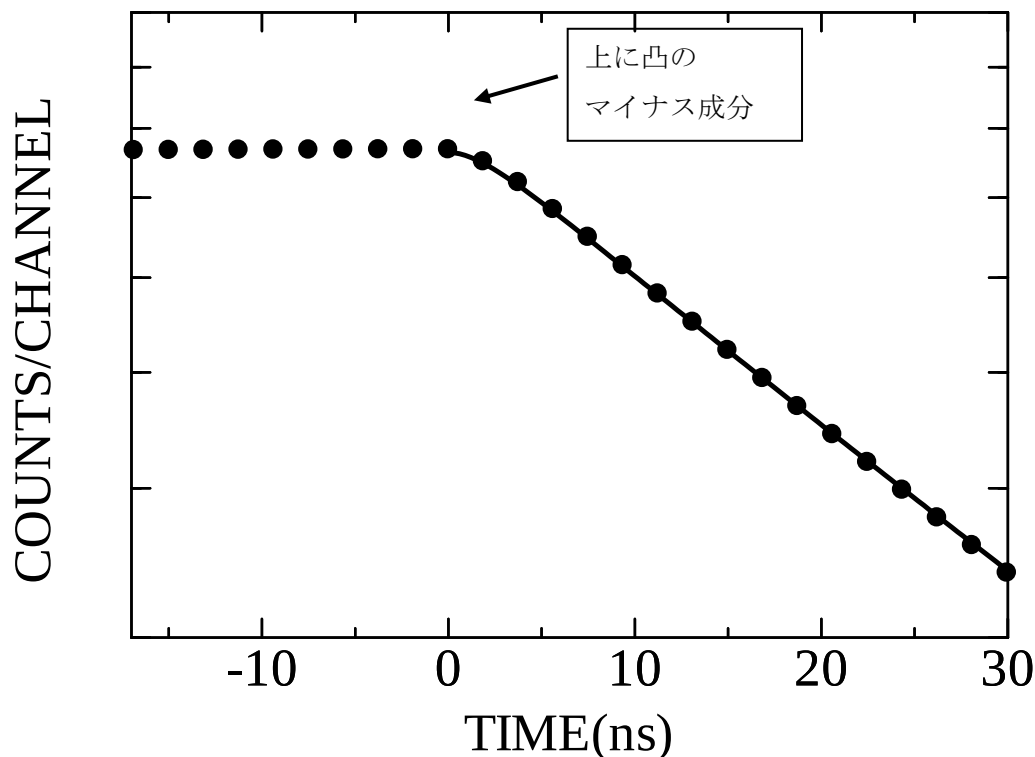


図 3-8 人工データ (AD) と DISCRETE 結果

丸印 ; AD : (3-23)式 $y_A(t_i) = 500q(35, t_i) + 250q(30, t_i) + 20$

曲線 ; DISCRETE 結果 : 解析範囲 0-490, (3-24)式

$y_D(t_i) = 684\exp[-t_i/34.26] + 105\exp[-t_i/27] - 41.2\exp[-t_i/1.76]$

装置関数に起因する上に凸の部分があるため、負成分が生ずる。

第 1 成分(主成分)に対する第 2 成分の振幅比 50%および 2%, およびいくつかの寿命値を持った 2 成分 AD に対して DISCRETE 解析を行った結果, 次のことがわかった。

(1) DISCRETE によって, 入力データ 2 成分の寿命, 振幅をほぼ正しく分離・再現できるためには

(i) 第 2 成分の第 1 成分に対する最小寿命差は, 入力データの振幅に関わらず, 入力寿命値 35ns に対して $\pm 5\text{ns}$, 15ns に対して $\pm 3\text{ns}$, 5ns に対して $\pm 2\text{ns}$ 程度である。

(ii) 解析開始番号は 4 以上 (7.5ns 以上) でなければならない。

(2) 解析開始時刻が 3 以下の解析に対しては, 2ns 以下の負成分が出る。これは, 装置関数に基づく広がりがある AD に対して多重指数関数フィットを行った結果である。また, 解析結果は, きわめて小振幅の不可解な成分を含むことがある。これらは解析結果に重要な影響を与えない。この成分を今後 TEA(Trivial error of analysis) とよぶ。

2. 人工データの 1 つの成分の振幅が負の場合

【3-6-3】で考察したごとく, 崩壊データがカスケード成分を含んでいて, カスケード

寿命が対象寿命より短い場合、崩壊曲線におけるカスケード成分の振幅は負となる。そこで

$$y_A(t_i) = A_1 q(\tau_1, t_i) + A_2 q(\tau_2, t_i) + A_3 q(\tau_3, t_i) + z \quad (A_3 < 0) \quad (3-25)$$

という AD を作り DISCRETE テストを行った。テストは、 $A_2/A_1=0.05$ 、 $\tau_2=100\text{ns}$ および $|A_3|/A_1=0.2$ は固定という条件の下で、 $(\tau_1, \tau_3)=(35, 15)$, $(15, 10)$, $(5, 3)$ (単位 ns) に対し、解析範囲を変えて行った。その結果、「合理的な解析範囲に対しては、主成分寿命 τ_1 は 1% 以内の誤差で再現される」という結論を得た。

【3-7-3】人工データを使った検討—その 2；混入成分による FIXFIN の誤差

1. すべての振幅が正の場合

すでに述べたように、FIXFIN による解析では成分数をあらかじめ 1 または 2 と限って解析する。本研究では、この成分数は DISCRETE によって決定するのであるが、混入成分(対象成分以外の成分)の寿命値が対象成分の寿命値に近い場合、あるいは混入成分の強度が小さい場合は DISCRETE において分離できない可能性がある。そこで、FIXFIN への入力データが、DISCRETE が判定した 2 成分のほかに第 3 成分を持つ場合、2 成分解析においてどの程度誤差が出るか人工データを使って調べた。

すなわち、2 成分データ (3-23) 式にもう 1 成分(混入成分)を加えた人工データ

$$y_A(t_i) = A_1 q(\tau_1, t_i) + A_2 q(\tau_2, t_i) + A_3 q(\tau_3, t_i) + z \quad (3-26)$$

に対し 2 成分 FIXFIN 解析を行い、主成分の寿命 τ_1 にどれだけ誤差が出るかを調べた。 τ_1 としては 35ns, 15ns および 5ns を仮定し、それらに近い寿命を持つ第 3 の混入成分がある場合について調べた。ここでは、混入成分の振幅を正と仮定する。それは、捕らえたスペクトル線に混入線がある場合と、カスケード成分の寿命が主成分より長い場合に相当する。その結果を図 3-9 に示す。なおすべての場合、第 2 成分は振幅比 $A_2/A_1=0.05$ 、寿命 $\tau_2=100\text{ns}$ とした。

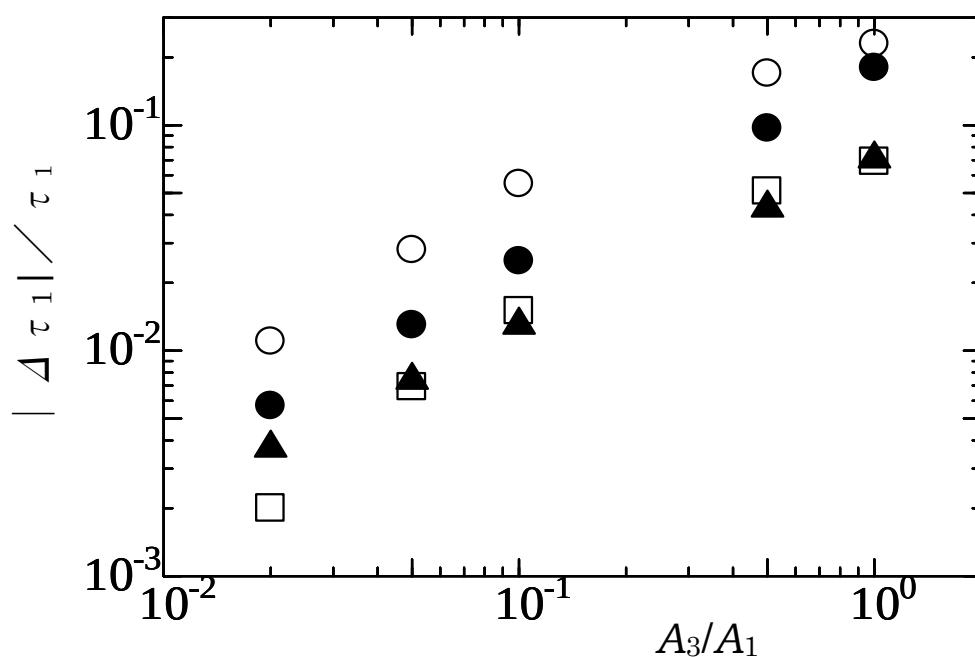


図 3-9(a) 混入成分による主成分寿命 τ_1 の誤差 ($\tau_1=35\text{ns}$)
 A_3/A_1 は主成分に対する混入成分の振幅比, ○: $\tau_3=20\text{ns}$, □: $\tau_3=30\text{ns}$,
 ▲: $\tau_3=40\text{ns}$, ●: $\tau_3=50\text{ns}$ 。 $\Delta\tau_1$ の正負は, $\tau_3-\tau_1$ の正負に一致。

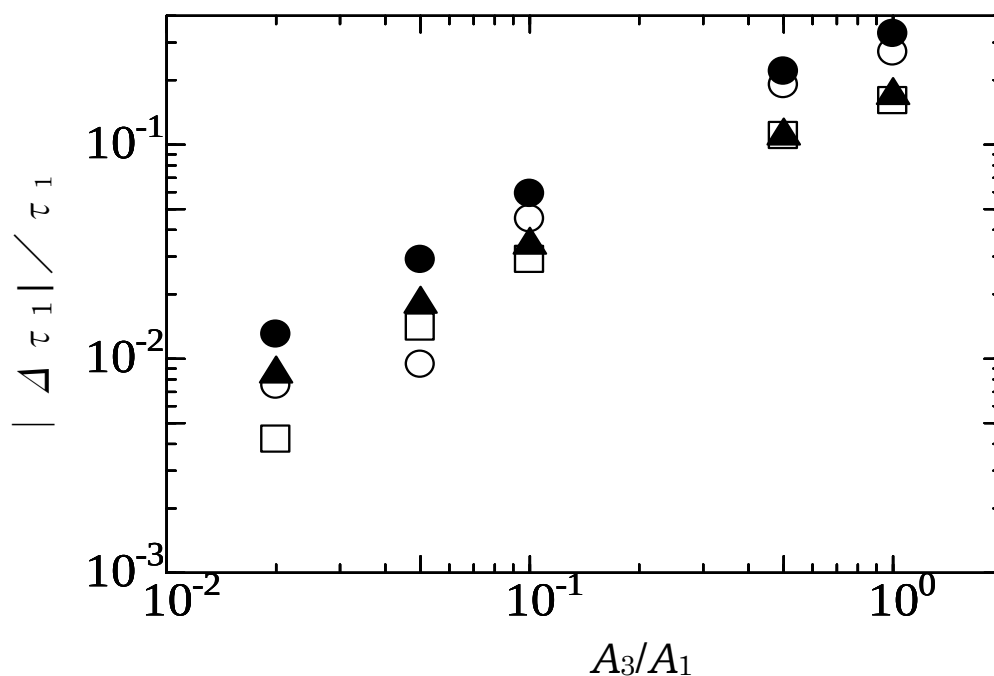


図 3-9(b) 混入成分による主成分寿命 τ_1 の誤差 ($\tau_1=15\text{ns}$)
 A_3/A_1 は主成分に対する混入成分の振幅比, ○: $\tau_3=5\text{ns}$, □: $\tau_3=10\text{ns}$,
 ▲: $\tau_3=20\text{ns}$, ●: $\tau_3=25\text{ns}$

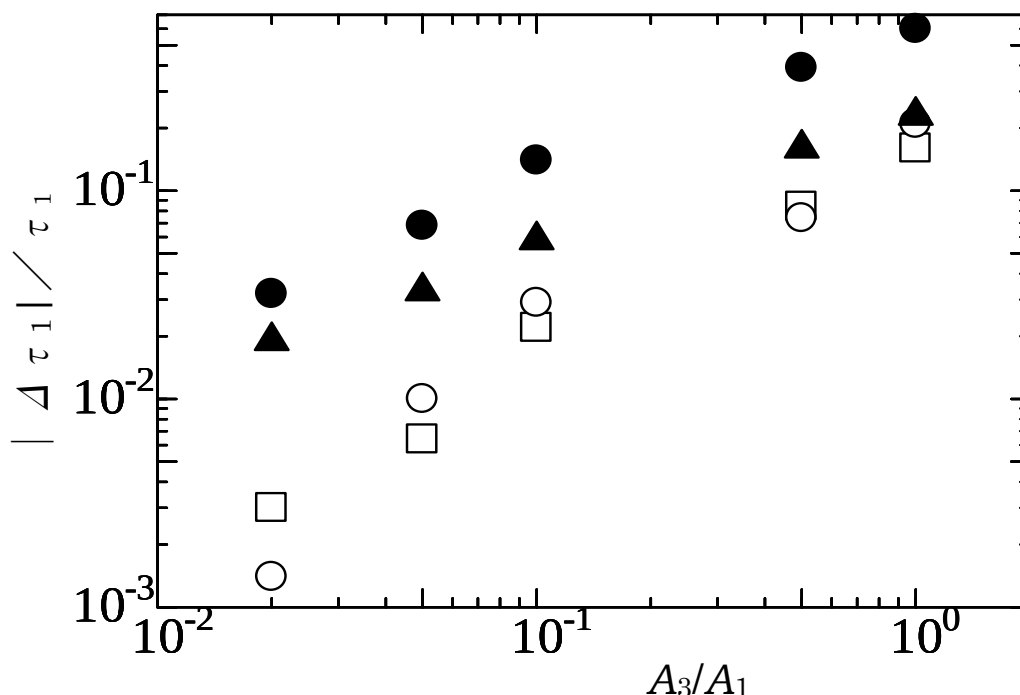


図 3-9(c) 混入成分による主成分寿命 τ_1 の誤差 ($\tau_1=5\text{ns}$)

A_3/A_1 は主成分に対する混入成分の振幅比, ○ : $\tau_3=1\text{ns}$,

□ : $\tau_3=3\text{ns}$, ▲ : $\tau_3=7\text{ns}$, ● : $\tau_3=10\text{ns}$

図 3-9 で示したグラフについて次のことが言える。

- (1) 主成分に生ずる誤差の正負は, 混入成分の寿命が主成分の寿命より大きい場合は正, 小さい場合は負である。
- (2) 混入成分の比率が主成分の 100%以下では, 主成分の寿命の誤差は, 混入成分の寿命と主成分の寿命の差より小さい。

これらのデータは, 混入線による誤差の見積もり, およびカスケードの影響評価による寿命値の解釈に使った。誤差の見積もりでは, 各マークごとに直線近似をして外挿あるいは内挿した。混入線の寿命が予測できない場合は, 最も大きな誤差をもたらすデータを使った。

2. 第 3 の混入成分の振幅が負の場合

【3-6-3】節でわかったように, カスケード寿命が対象寿命より短い場合は, カスケード成分の振幅は負となる。その影響を見積もるデータを得るために, 人工データとして(3-25)を仮定し, FIXFIN 解析を行った。解析は, $A_2/A_1=0.05$, $\tau_2=100\text{ns}$ は固定という条件の下で行い, $|A_3|/A_1$ に対する

$|\Delta\tau_1/\tau_1|$ の変化を調べた。結果は図 3-10 のようになった。なお, 混入成分の振幅が負の場合は, 誤差の正負について決まった傾向は見出されない。

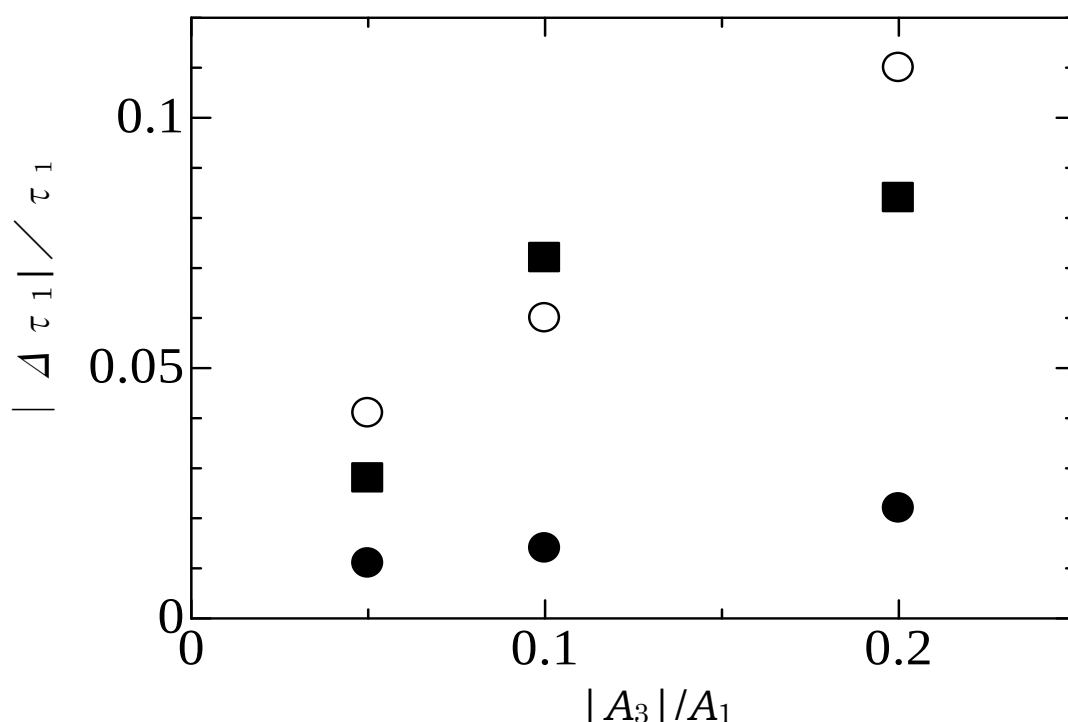


図 3－10 カスケード成分の振幅が負の場合の主成分寿命 τ_1 の誤差

A_3/A_1 は主成分に対するカスケード成分の振幅比,

○ : $\tau_1=35\text{ns}$, $\tau_3=5, 10, 15\text{ns}$ に対する最大値,

● : $\tau_1=15\text{ns}$, $\tau_3=5, 10\text{ns}$ に対する最大値,

■ : $\tau_1=5\text{ns}$, $\tau_3=1, 3\text{ns}$ に対する最大値。

【3－8】解析の方針

【3－8－1】はじめに

第2章で述べたように、精度のよい測定結果を得るという観点から、本研究で測定対象とした発光線は次の条件を満たすものを選んだ。

- (1) できるだけ発光強度が大きい。
- (2) 対象線と同じ波長に他の線が重なっていない（重複線について、影響が無視できるという十分な知見があるものは重なっていてもよい）。
- (3) 対象線から $\pm 1\text{\AA}$ 以内に対象線より大きな強度の線が存在しない（この場合も、影響が無視できるという十分な知見があれば存在してもよい）。

このような線に対して得られた時間スペクトルの解析は、本章のこれまでの検討を踏まえ、次の方針で行うのが妥当と考える。

【3－8－2】解析プログラムの使用

- (1) まず DISCRETE による解析を行う。収集カウントが多い（統計精度がよい）データに

対しては解析開始時刻をデータ番号 4 とし、収集カウントが小さいデータに対しては、試行錯誤で、できるだけ小さい解析開始時刻を探す。

- (2) DISCRETE の結果に対し、マイナス成分や、TEA を除いて 1 成分または 2 成分のデータだけを選ぶ。
- (3) (2) で選んだ時間スペクトルデータに対し、DISCRETE 結果と同じ成分数を仮定して FIXFIN を行う。
- (4) 原則として DISCRETE と FIXFIN の結果が統計誤差内で一致するものを最終結果とする。
- (5) 対象とする寿命が 25ns 以上とわかっている場合で、FIXFIN の 2 成分解析が失敗した(ありえない数値が出る)場合は、DISCRETE 結果を最終結果とする。
- (6) 対象寿命が 50ns 以上の場合は DISCRETE の結果を最終結果とする。この寿命領域では装置関数パラメータ h を無限大とする解析が可能だからである。

【3-8-3】混入成分および重複成分の影響評価

1. H_2 について

文献 [Cro72] の表において、対象線と波長が一致しない他の線を**混入線**と名づけ、対象線と波長が一致する他の線を**重複線**と名づける。混入線および重複線の中で、寿命が対象寿命に比べて非常に長いとわかっている線は解析で分離できるので影響なしとみなす。その他の線については、Assign されていないものも含め、対象線の波長 $\pm 1\text{\AA}$ 以内にある全ての線を拾い出して次の作業をする。なお、[Cro72] から得られる混入線や重複線の強度は直流モードにおける強度であるが、それらと対象線の強度比は、崩壊曲線における混入成分と対象成分の振幅比に等しいことは【2-2】で述べた。

- (1) 混入線については (3-16) 式を使って混入線の強度を見積もり、その和を混入線の強度とする。次に対象線の寿命に応じて、図 3-9(a), (b), (c) を使って対象線の寿命の誤差を見積もる。その際、混入線の寿命が推定できる場合は、その寿命値に最も近いデータを参照し、わからない場合は最も誤差が大きいデータ (図 3-9a の場合は○印) を参照する。
- (2) 重複線については、この線と同一バンドの線を [Cro72] の表から探し、その強度を I_x 、 $\lambda_x - \lambda_m = 0$ として (3-16) からこの線の強度を見積もる。その先は混入線の場合と同じ。

2. D_2 について

本研究における D_2 の寿命測定は、対象準位の寿命が非断熱相互作用を受けているか、それともその影響が無視できるかを調べるために行うため、 H_2 のような詳しい数値的解析は伴わない。したがって、混入線・重複線の調査は、捕らえた発光線のピークの中で、対象線が主要な成分となっているかどうかを調べるにとどめる。実際の作業は、文献 [Fre85] に載っているバンドごとの波長データから、対象線の波長 $\pm 1\text{\AA}$ 以内にある発光線を拾い出し、その線の強度を調べて対象線が主要な成分となり得ているかどうかを

調べる。また混入・重複線の寿命が知られていれば、それが長寿命成分として分離できるかどうかを調べる。

3. 補足

上記1.(1)で述べた図3-9(a), (b), (c)を使つての対象線の寿命の誤差の見積もりは、FIXFINによる解析を行う場合である。第7, 8章ではDISCRETEしか解析に使わないので、違う方法で混入線による誤差を見積もる。それについては各章で述べる。次節カスケード遷移の影響評価もこれに準ずる。

【3-8-4】カスケード遷移の影響評価

1. H_2 について

対象とする準位 K_1 ごとに、カスケード遷移の候補となる準位 K_2 を仮定し、その影響を評価する。まず次のことを踏まえる。

(1) 知られている K_2 の寿命 τ_2 が K_1 の測定寿命 τ_1 に比べて非常に短いか、非常に長い場合は、解析過程で分離できるので影響を評価する必要はない。

(2) 一方 τ_2 が τ_1 にきわめて近く、その差が τ_1 の統計誤差および混入線による誤差の合成値より小さければ、改めてカスケードの影響を評価する必要はない。その根拠は【3-7-3】節1で述べた「主成分の寿命の誤差は、混入成分の寿命と主成分の寿命の差より小さい」ということである。

カスケード寿命 τ_2 が上記(1), (2)に分類されない場合は、【3-7-3】で述べた人工データの解析結果を利用する。まずカスケードが存在する場合の崩壊曲線(3-22)'より、カスケード成分対対象成分の振幅比 η は

$$\eta = \frac{I_2 A_{21} \tau_2^2}{I_1 (\tau_2 - \tau_1) - I_2 A_{21} \tau_1 \tau_2} \quad (3-27)$$

となる。ここで、カスケード準位から対象準位への分岐比 P は

$$P = A_{21} \tau_2 \quad (3-28)$$

と表されることを使った。ここに A_{21} はカスケード準位から対象準位への発光遷移確率、 I_1, I_2 はそれぞれ基底状態から K_1, K_2 への励起速度の相対値である。(3-27)式中の各物理量は本研究における測定値や、文献から求める。求められない場合は適当な近似をする。 $\tau_2 > \tau_1$ の場合、 η は図3-9の横座標 A_3/A_1 に相当するものであるので、 η の値を見積もることができれば、図3-9を使って対象寿命の誤差の見積もりや測定値の解釈が可能である。 $\tau_2 < \tau_1$ の場合は、崩壊曲線におけるカスケード成分の振幅は負となるので、【3-7-3】節図3-10を利用する。それらに関して次のことを指摘しておきたい。

(3) (3-27)式より、一般に η の絶対値は、 $\tau_2 < \tau_1$ の場合のほうが $\tau_2 > \tau_1$ の場合より小さくなる。

(4) $\tau_2 > \tau_1$ の場合はカスケードの影響による寿命の誤差の符号は正なので、寿命値の修正が可能であるが、 $\tau_2 < \tau_1$ の場合は誤差の符号は確定しないので誤差の絶対値を見積もることしかできない。

また可能な場合は、ANDC 法によるカスケード成分の除去も試みる（第 5, 6 章参照）。

2. D_2 について

D_2 の寿命測定は、 H_2 のそれへの補完的な知見を得るのが目的であり、また定量的誤差評価に必要なデータを得るのは困難なので、カスケードの影響は解析過程で注意するにとどめる。

第4章 H₂ および D₂ d³Π_u 状態の寿命と Perturbation

【4—1】これまでの研究と本研究のねらい

【4—1—1】H₂ および D₂ d³Π_u 状態からの発光線に見られる非断熱相互作用の影響

H₂ および D₂ の d³Π_u 状態 (1s3pΠ) は、水素分子が発する最も強い可視発光帯 Fulcher-α Band, すなわち d³Π_u → a³Σ_g⁺ 発光帯の上位準位としてよく知られている。この発光帯の振動・回転構造および強度分布は、H₂ については Richardson ([Ric34]), D₂ については Dieke と Blue ([Blu35]) の測定結果が基本となっている。H₂ および D₂ の d³Π_u 状態の各準位への非断熱相互作用の影響については、Dieke のパイオニア的研究がある。彼は Fulcher-α Band についての測定データを調べ、Van Vleck の2原子分子における非断熱相互作用の理論 ([Van29]) に依拠して、次のことを指摘した ([Die35-1], [Die35-2])。

- (1) d³Π_u の2つのパリティ成分のうち、d³Π_u⁺ (今後Π⁺と略す) のみが e³Σ_u⁺ (1s3pΣ) との間に非断熱相互作用があり、その結果次の (2), (3) の現象が起こる。(Π⁺, Π⁻ の±は、Kronig の±と呼ばれる。[Kiy06] では A[±] と記し、定義式を与えた。)
- (2) Π⁺ と Π⁻ の間にエネルギーの分裂 (A-doubling) が起こり、これは、Fulcher-α Band の Q ブランチが規則的である (遷移波数が (1-1) 式に則している) 一方、P および R ブランチは規則性からずれるという現象を引き起こしている。
- (3) H₂ では ν ≥ 4, D₂ では ν ≥ 5 の準位は H(1s) + H(21) 解離極限より上にあり、e³Σ_u⁺ により前期解離を起こしている。その結果これらの準位から発する P および R ブランチ光は完全に消失しており、Π⁺ 準位は特定されていない (図 4-1 に点線で示す)。

図 4-1 に d³Π_u および e³Σ_u⁺ の各振動準位のエネルギー・ダイアグラムを示した。Dieke は、d³Π_u の各振動・回転準位に見られる A-doubling を d³Π_u, e³Σ_u⁺ 間の相互作用によるものとし、さらに (i) 規則的 A-doubling, つまり同じ振動量子数準位間の相互作用によるもの、および (ii) “真の Perturbation”, つまり最も近い2準位間の相互作用によるものとに分けて分析した。彼は真の Perturbation の例として H₂ d³Π_u⁺ ν=1 (最近接準位は e³Σ_u⁺ ν=4, 図 4-1 参照) および D₂ d³Π_u ν=1 (最近接準位は e³Σ_u⁺ ν=5) をとりあげ、Π⁺ 準位のエネルギー・シフトの回転量子数依存性が2準位間 L-uncoupling 相互作用によって説明できることを示した。

Dieke はまた、H₂, D₂ の Fulcher-α Band に属するいくつかの線強度を測り、同じ回転状態から発する R ブランチ対 P ブランチの強度比 I_R/I_P が、古典的な Hönl-London 因子 ([Her50]) から得られる値 $\frac{N+1}{N}$ からずれることを示した ([Die41])。彼はこのずれを d³Π_u, e³Σ_u⁺ 間の L-uncoupling 相互作用から説明しようと試み、定性的な説明には成功した。しかし、観測された Π⁺ 準位のエネルギー・シフトと量的にコンシステントな説明はできなかった。Kovacs 等が指摘するとおり ([Kov83]), この失敗は Dieke が2準位間相互作用の影響下にある発光強度 I_R, I_P における量子力学的干渉項をゼロとしたことに起因する。

Kovacs 等 ([Kov83]) は、H₂ における Fulcher-α band のいくつかの振動・回転線の強度を、放電と分光を組み合わせた装置で精密に測定し、強度比 I_R/I_P の異常性を d³Π_u, e³Σ_u⁺ 間の

L-uncoupling 相互作用によって説明することを試みた。彼らは、光学遷移や非断熱相互作用行列要素を全角運動量 J に代わって N で表現する手続きを示した後、Dieke に従って 2 準位間相互作用を仮定した強度を表す式を提示した。すなわち発光強度 I_R , I_P を d-a および e-a 間電気双極子モーメント積分 D_{da} , D_{ea} , 相互作用行列要素 M , 方向余弦 α , および d-e 間エネルギー差 ΔE_0 とエネルギーシフト $\Delta \epsilon$ (本論文(1-36), (1-37)で定義)で表した。しかしここでは干渉項を無視しない形を示した結果, 直接測定値では表されない D_{da} , D_{ea} , および M をいかに解析に取り込むかが問題であった(Dieke は干渉項をゼロとした結果, 測定値だけを使って議論できた)。彼らはパラメータ $\beta = \frac{MD_{da}}{D_{ea}}$ を式の中に取り込み, 強度比 I_R/I_P の測

定データと式とを比べることにより, β の N 依存性を示し, 振動量子数 $v=0, 2, 3$ に対する β の N 依存性の合理性から, I_R/I_P の異常性を $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$ 間の L-uncoupling 相互作用によって説明できたとしている。しかし Kovacs 等は, 準位が極めて接近している H_2 $d^3\Pi_u$ ($v=1$) と $e^3\Sigma_u^+$ ($v=4$) 間の Perturbation を避けて I_R/I_P 異常性の定量的解析をしている。それは, この準位間では摂動近似が使えないためである。しかしこの近接準位間以外では, 2 準位間相互作用の仮定が正しくないので, かなり大雑把な定量的解析しかできないといえる。

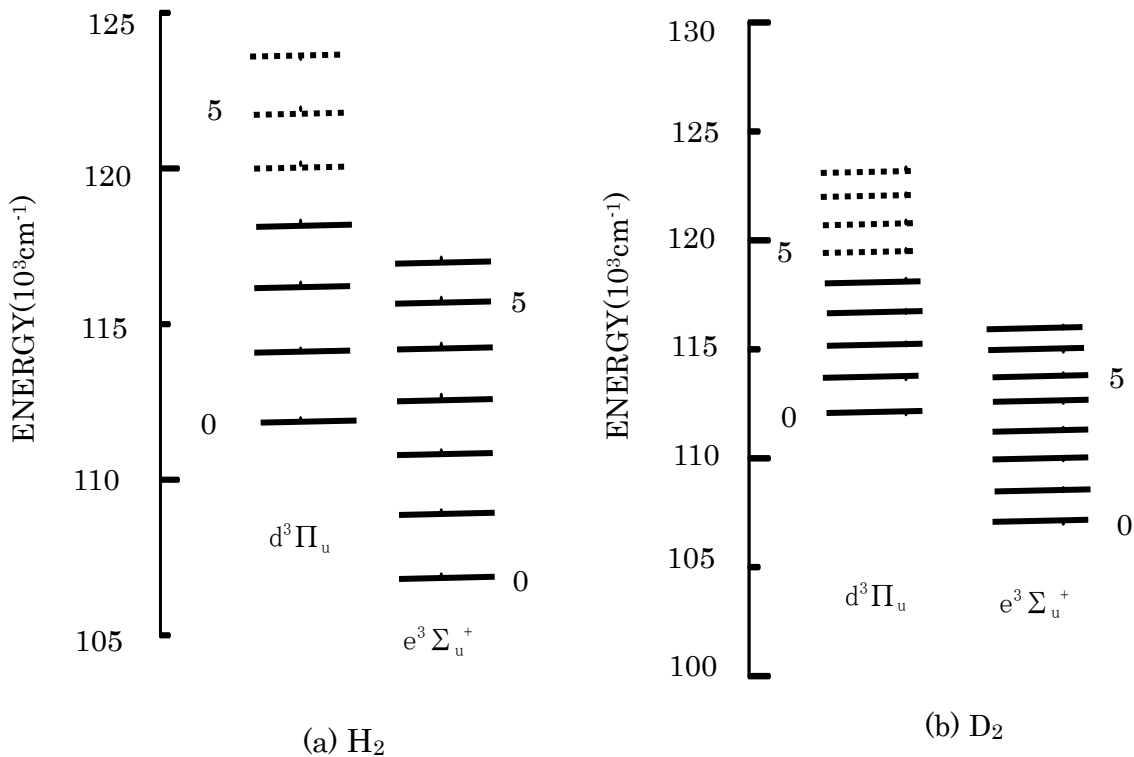


図 4-1 H_2 および D_2 の $d^3\Pi_u$ および $e^3\Sigma_u^+$ の振動・回転準位
数字は振動量子数, 回転量子数は全て $N=1$ 。 $d^3\Pi_u$ の A -doubling は示
していない。また $d^3\Pi_u$ の点線で示した準位は Π^- 成分のみが存在する。

$d^3\Pi_u$ および $e^3\Sigma_u^+$ を含めた H_2 , D_2 のあらゆる状態の振動・回転エネルギー準位, およびスペクトル線の波長と強度については, Dieke ([Die58]) および彼の後継者 Crosswhite ([Cro72]) が, 今日われわれが得られる最も詳しいデータを提供している。なおその後, 文献 [Die58] および [Cro72] で示されている全ての 3 重項状態のエネルギー準位は約 149.64cm^{-1} 高いことが明らかになった ([Mil74]) が, 本論文では 3 重項状態間のエネルギー差はこれらの文献のものを引用し, 絶対値が必要な場合のみ修正した値を使うことにする。

【4-1-2】 $d^3\Pi_u$ 状態の寿命

本章に関係する寿命測定としては, これまで Cahill (DCEP, [Car69]), Marechal et al. (Hanlle-effect, [Mar72]), Freund and Miller (Molecular optical magnetic resonance induced by electron, [Fre73]), Day et al. (DCEP, [Day78]), Bogdanova et al. (放電, [Bog81]), Sanchez and Campos (DCEP, [San88]), Burstein et al. (DCEP, [Bur90]) および Kiyoshima (DCEP, [Kiy87]) による報告がある。ここに () 内に測定方法および文献を示した。この中で, [Mar72] の測定のみがカスケードに影響されないとされている。[Kiy87] では, Π^+ の寿命の異常性が報告されている。Kiyoshima and Sato の報告 ([Kiy93]) については本章で述べる。 H_2 の同じ準位について, 異なった著者のデータの間に大きなばらつきがあるものもある。これらの測定結果の提示および議論は【4-5】節で行う。

【4-1-3】 $e^3\Sigma_u^+$ についてのこれまでの研究

$e^3\Sigma_u^+$ 状態は, H_2 の電子衝撃による $H(1S)+H(2I)$ への解離における重要な通り道あることが知られている。Misakian と Zorn は, 電子衝撃と準安定 $H(2S)$ 検出を結びつけた実験により ([Mis72]), Weingartshofer et al. は電子衝突と電子エネルギー損失測定 (EELS) を結びつけた実験により ([Wei75]), また Böse と Linder は, EELS と $H(2P)$ からの Lyman- α の同時計数測定によって, 多くの 3 重項状態から $e^3\Sigma_u^+$ 状態への前期解離を通してこの解離が起こることを確かめた ([Bös79])。さらに Odagiri et al. は, 精密な EELS-Lyman- α 同時計数法により, $d^3\Pi_u$, $k^3\Pi_u$, $n^3\Pi_u$ および $f^3\Sigma_u^+$ の前期解離はすべて $e^3\Sigma_u^+$ を通ること, および e-f 間非断熱相互作用により $H(2P)$ が生ずることを示した ([Oda99])。また Meierjohann と Volger は, $H_2^+-H_2$ 衝突によって生ずる H-H ペアのエネルギーを飛行時間測定法を使って測ることにより, $e^3\Sigma_u^+$ の束縛準位もまた前期解離を起こしていることを示した ([Mei78])。

一方 $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光スペクトルについては, Fulcher- α バンドと同じく, Dieke によって詳しいデータが与えられている ([Die58], [Cro72])。しかし, この発光線の強度は Fulcher- α バンドに比べるとかなり弱い (本研究の波長分布データでは, H_2 で $1/10 \sim 1/20$, D_2 で $1/3 \sim 1/5$) ので, $e^3\Sigma_u^+$ からの発光を測定して d-e 間相互作用を調べた例はない。

【4-1-4】本研究の目的

これまでの研究で, H_2 および D_2 の $d^3\Pi_u^+ - e^3\Sigma_u^+$ 間には強い L-uncoupling 相互作用があり, それが $\Pi^+ - \Pi^-$ 間のエネルギー分裂, すなわち A -doubling をもたらすこと, また H_2 においては $d^3\Pi_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光線強度に異常性をもたらしことがわかっている。この効果は, Π^+ ,

Π^- 状態の寿命においても、 ν , N への依存性の違いとして現れている ([Kiy87])。またこの効果は、 $d-e$ 間の最近接準位である $d(\nu=1)$ と $e(\nu=4)$ (H_2 の場合) においてきわめて強いことが予想される。これらの準位間の非断熱相互作用を調べることは、非断熱相互作用の影響下にある放射過程に価値ある知見を与えるであろう。しかしこれまでこの問題を扱った Dieke はエネルギー・シフトの N 依存性には合理的説明を示したが、発光強度の異常性についてはまったく不十分な説明しかできなかった。また前にも述べたように、Kovacs 等はこの最近接準位間の問題には触れていない。一方 $e^3\Sigma_u^+$ 側からのこの問題へのアプローチはまったくなされていない。

このような状況に対し、本研究で進めている寿命測定は、発光過程への非断熱相互作用の影響を、場合によっては強度やエネルギー・シフトの測定以上に敏感に示す。それは、本章で扱っている、 $d^3\Pi_u$ に対し寿命の短い $e^3\Sigma_u^+$ 状態が影響するような場合である。また寿命測定は強度測定と違って、他の線の混入があった場合、寿命の違いを使って解析過程でその影響を除去することができるという利点がある。そこで本章での研究の目的は、 H_2 および D_2 $d^3\Pi_u$ 状態のいくつかの振動・回転状態の寿命に対し、 $d^3\Pi_u^+(\nu=1) - e^3\Sigma_u^+(\nu=4 \text{ or } 5)$ 間非断熱相互作用がどのように影響するかを詳細に調べることである。その目的の達成のために次の過程を踏んでいく。

- (1) H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^+(\nu=1)$, を中心に、寿命を精度よく測定し、それらの N 依存性を調べる。また解析に必要な無摂動寿命値を得るために、 $d^3\Pi_u^-$ 準位の寿命も測定する。これらの寿命測定は、発光線の特定のための高い波長分解能、多重成分解析のための高い統計精度のもとで行う。
- (2) 発光線への他の線の混入やカスケード遷移の影響といった系統誤差の原因を解析過程で除去するため、実験で得られた崩壊曲線の解析にさまざまな工夫を凝らす。
- (3) 公開されている水素分子のポテンシャルに関するデータや電気的雙極子モーメントに関するデータ(いずれも計算値)を使って、ここで問題とする準位のエネルギー、発光遷移確率および寿命を計算するプログラムを作り、実験データを補完する形で解析に利用する。

なお本章では、文献 [Kiy93] より詳しい解析を行っているが、結論は [Kiy93] のそれと基本的に一致している。

【4-1-5】本章で扱う状態のポテンシャル曲線

最後に、本章で必要な水素分子のいくつかの状態のポテンシャル曲線を図 4-2 に示す。これらのポテンシャル曲線は、文献 [Sta99] のデータを基にして作った。

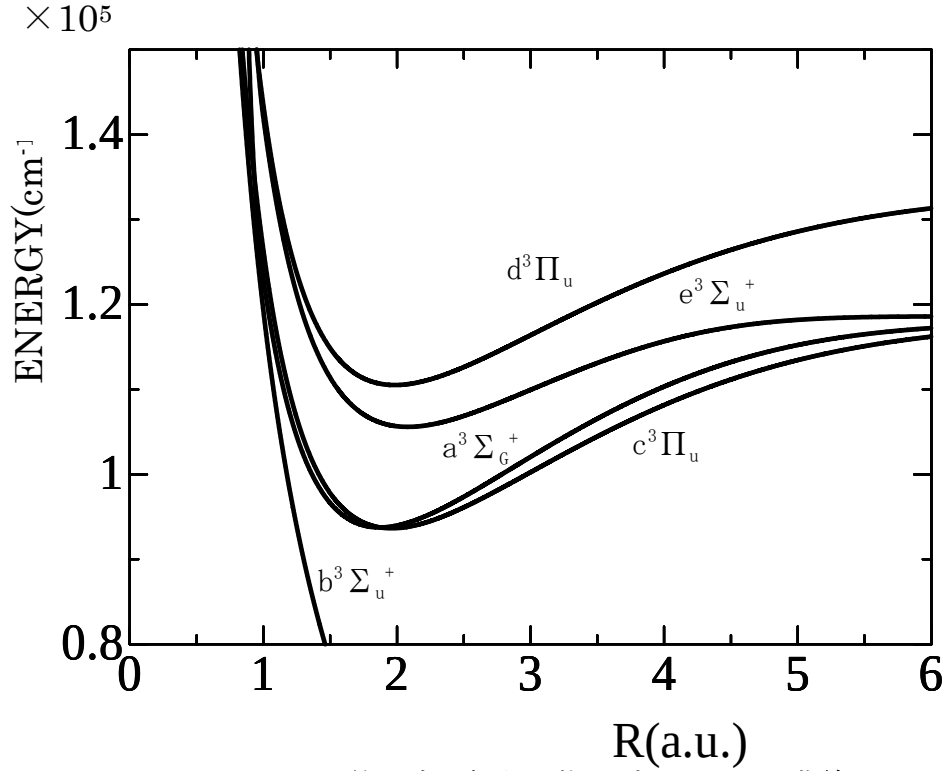


図 4-2 第 4 章で扱う状態のポテンシャル曲線
エネルギー値=BO エネルギー+断熱補正項,
すべて $N=0$

【4-2】 $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 遷移の波長分布

寿命測定は, Fulcher- α Band: $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ の発光線を捕らえることにより行った。捕らえる発光線を同定するために, 寿命測定の前に直流モードで波長分布測定を行った。測定した H_2 および D_2 の発光線の波長分布の例をそれぞれ図 4-3 および図 4-4 に示す。いずれも $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ バンドを中心としたもので, 0.2Å ステップある。本研究で寿命測定を行ったピークの名称のバックはグレーで塗りつぶした(他の章も同じ)。測定条件はそれぞれの図の脚注に示した。光子検出用光電子増倍管 (PM) として, 浜松ホトニクス製の R649 と R943-02 を使用したが, 後者は暗電流が大きく, バックグラウンド計数が $20\sim 30\text{s}^{-1}$ ぐらいある。前者はその約 $1/10$ である。スペクトルのピークは, H_2 については文献 [Cro72], D_2 については [Fre85] を使って同定した。電子状態の記法については基本的に Huber and Herzberg [Hub79] の記法を使い, 2 電子励起を含むダブルミニマム状態の記法については Glass-Maujean 等 [Gla84] の文献を参照した。ただし, 本論文では略号を用いた。以下に, それらの略号とカッコ内に正しい電子状態の記号を示す。

$d^\pm(d^3\Pi_u^\pm)$, $e(e^3\Sigma_u^+)$, $c^\pm(c^3\Pi_u^\pm)$, $a(a^3\Sigma_g^+)$, $i^\pm(i^3\Pi_g^\pm)$, $h(h^3\Sigma_g^+)$, $g(g^3\Sigma_g^+)$, $p(p^3\Sigma_g^+)$, $j^\pm(j^3\Delta_g^\pm)$, $B(B^1\Sigma_u^+)$, $C^\pm(C^1\Pi_u^\pm)$, $D^\pm(D^1\Pi_u^\pm)$, $P(P^1\Sigma_g^+)$, $I^\pm(I^1\Pi_g^\pm)$, $J^\pm(J^1\Delta_g^\pm)$, EF($EF^1\Sigma_g^+$), GK($GK^1\Sigma_g^+$), HH($HH^1\Sigma_g^+$). ただし $\pm$ は, 特に必要がない場合, あるいは遷移の選択則から明らかな場合は記さない。例えば $d-a(0,0)Q(1)$ は $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+(0,0)Q(1)$ を意味する。

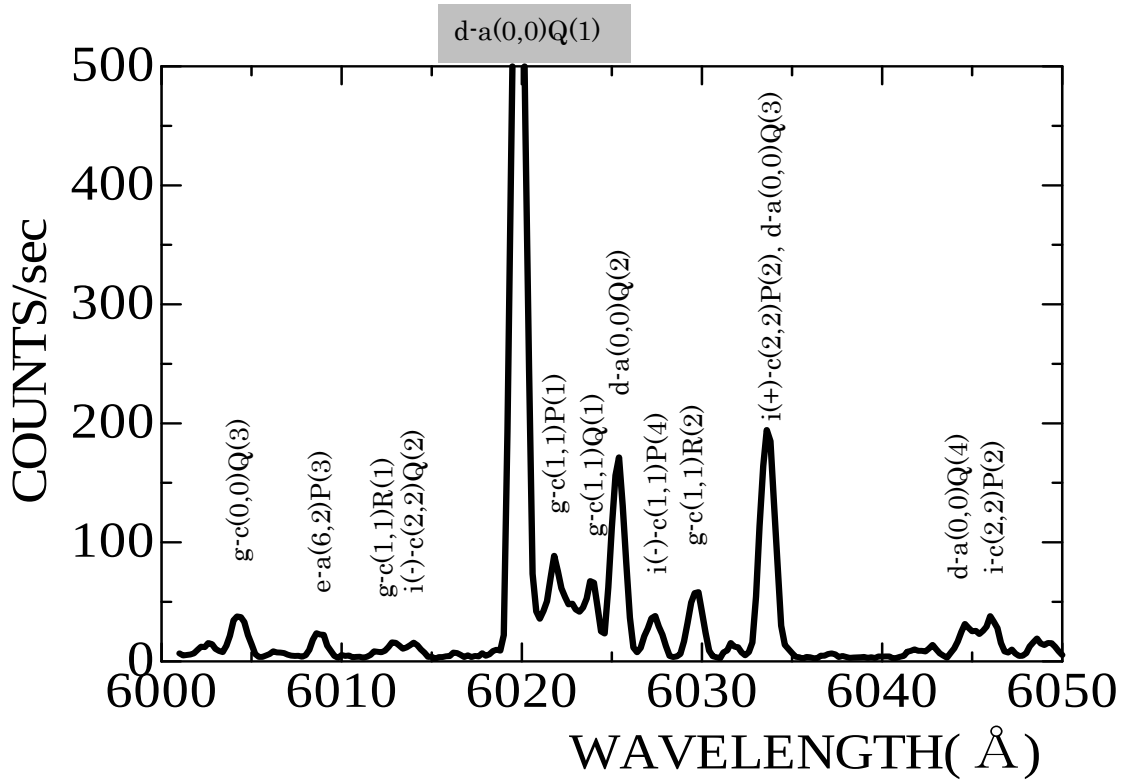


図4-3(a) H₂波長分布 PM: R649, 分光器スリット: 0.06mm,
圧力: 0.73Pa, 電子加速電圧: 46V, 電子電流: 14.0A/m²

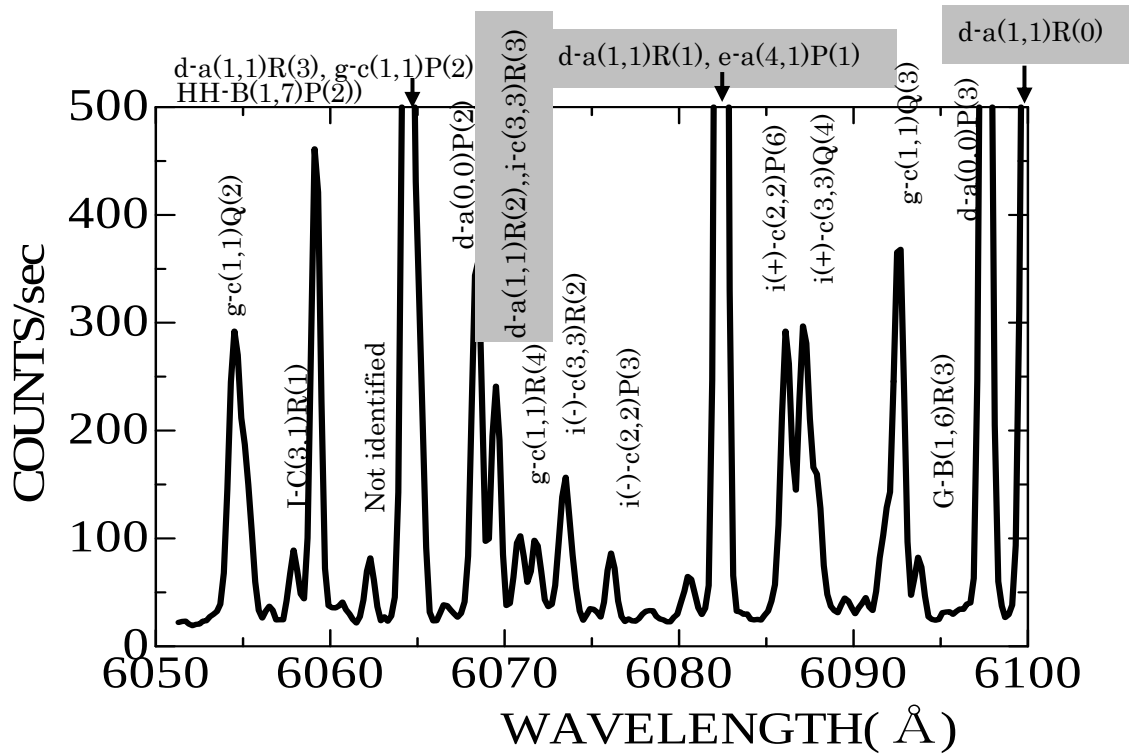


図4-3(b) H₂波長分布 PM: R943-02, 分光器スリット: 0.04mm,
圧力: 1.45Pa, 電子加速電圧: 105V, 電子電流: 1.2A/m²

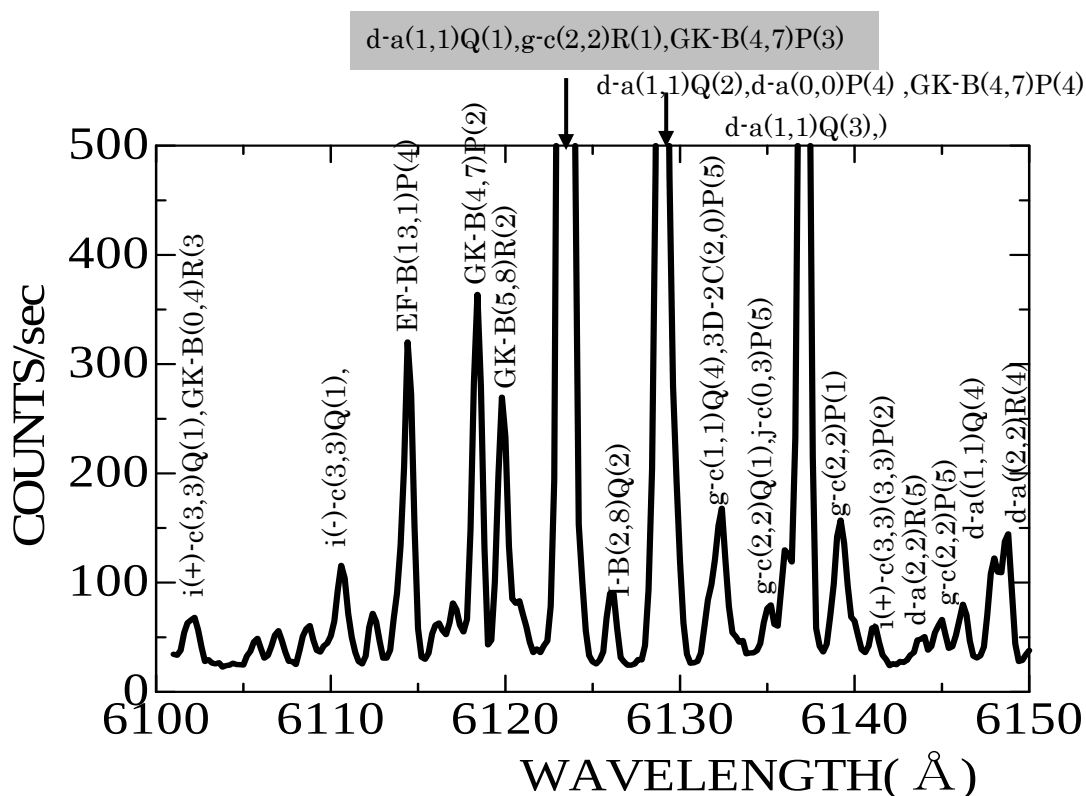


図4-3(c) H_2 波長分布 PM : R943-02, 分光器スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.45Pa, 電子加速電圧 : 105V, 電子電流 : 1.2 A/m²

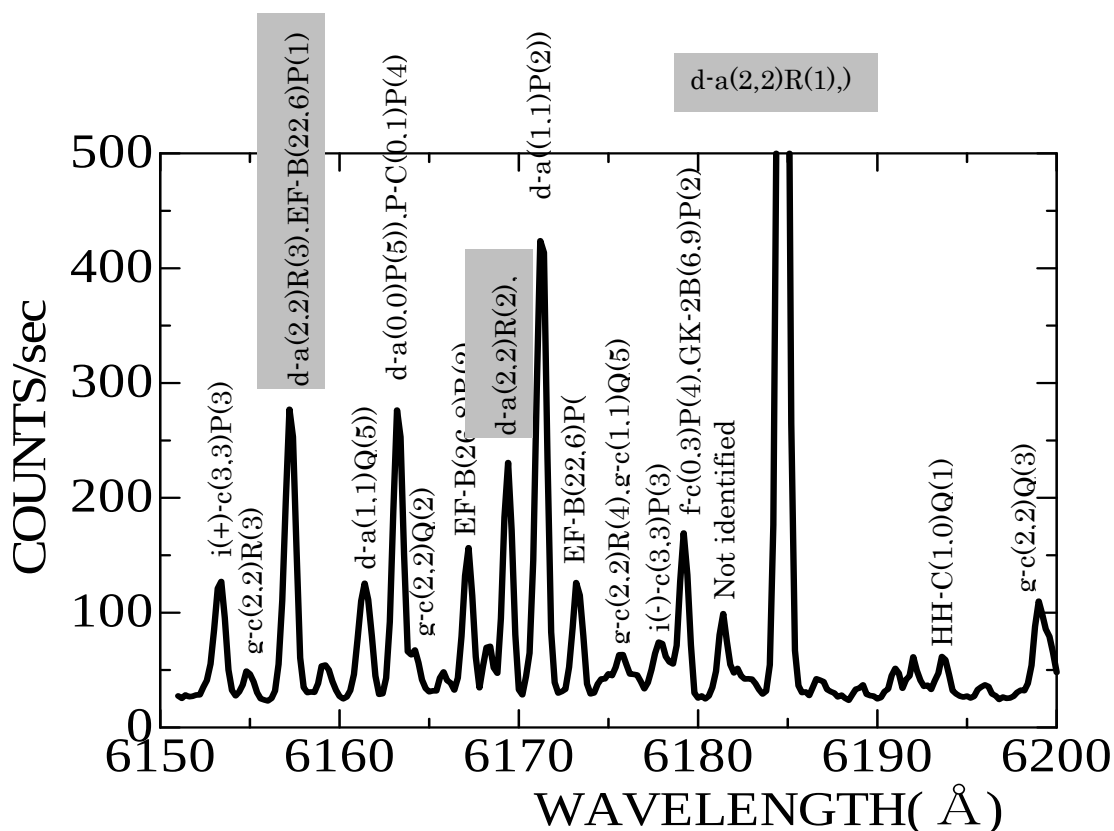


図4-3(d) H_2 波長分布 PM : R943-02, 分光器スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.45Pa, 電子加速電圧 : 105V, 電子電流 : 1.2 A/m²

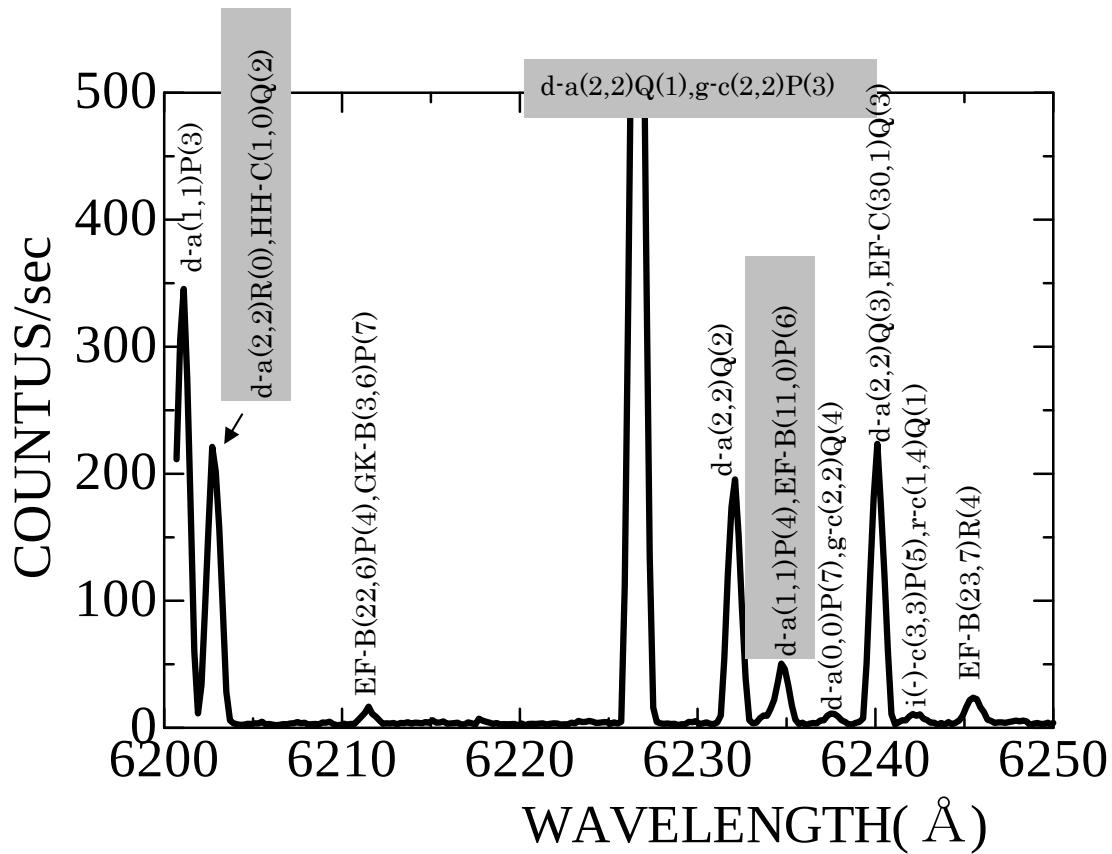


図4-3(e) H₂波長分布 PM : R649, 分光器スリット : 0.06mm,
圧力 : 0.73Pa, 電子加速電圧 : 46V, 電子電流 : 14.0 A/m²

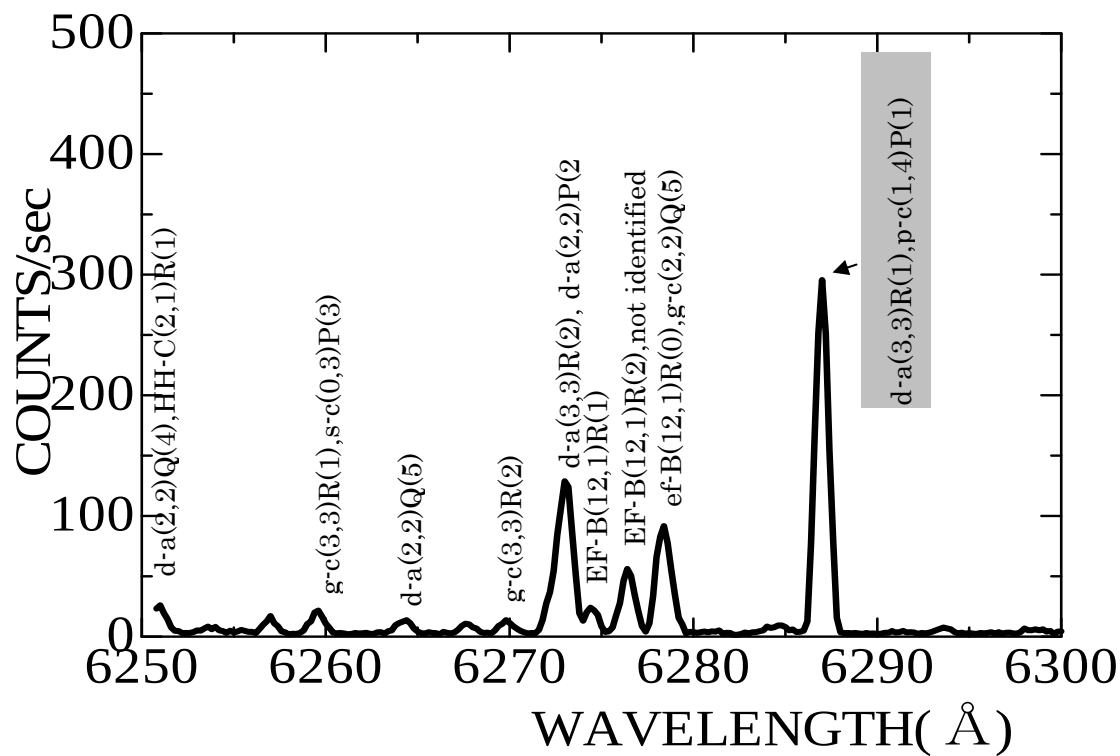


図4-3(f) H₂波長分布 PM : R649, 分光器スリット : 0.06mm,
圧力 : 0.73Pa, 電子加速電圧 : 46V, 電子電流 : 14.0 A/m²

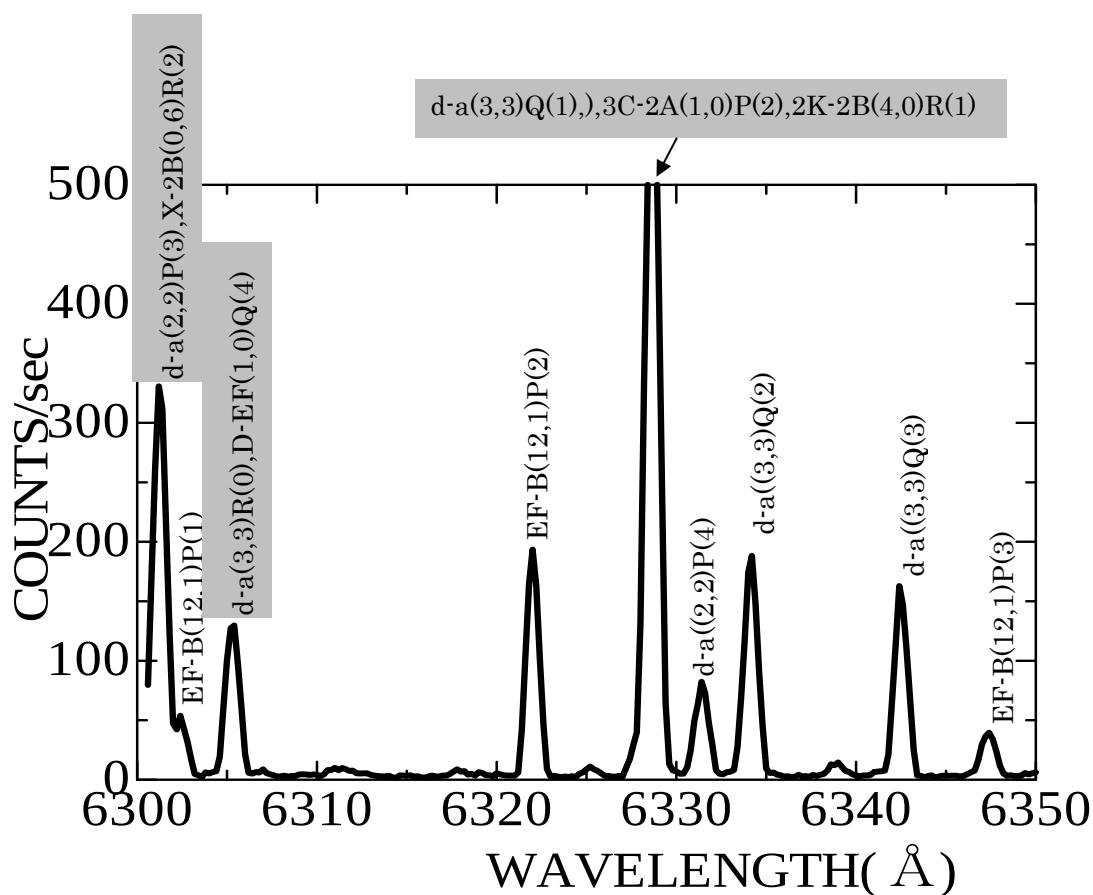


図4－3(g) H_2 波長分布 PM : R649, 分光器スリット : 0.06mm,
 圧力 : 0.73Pa, 電子加速電圧 : 46V, 電子電流 : 14.0 A/m²

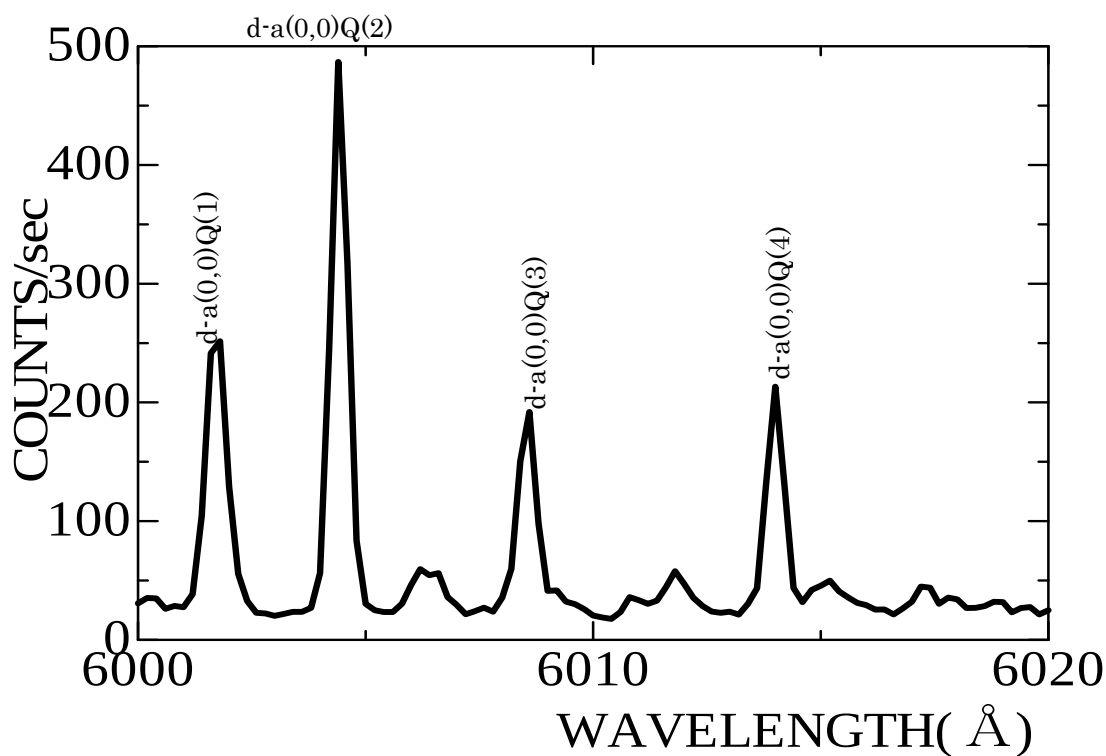


図4－4(a) D_2 波長分布 PM : R943-02, 分光器スリット : 0.02mm,
 圧力 : 1.78Pa, 電子加速電圧 : 100V, 電子電流 : 2.0 A/m²

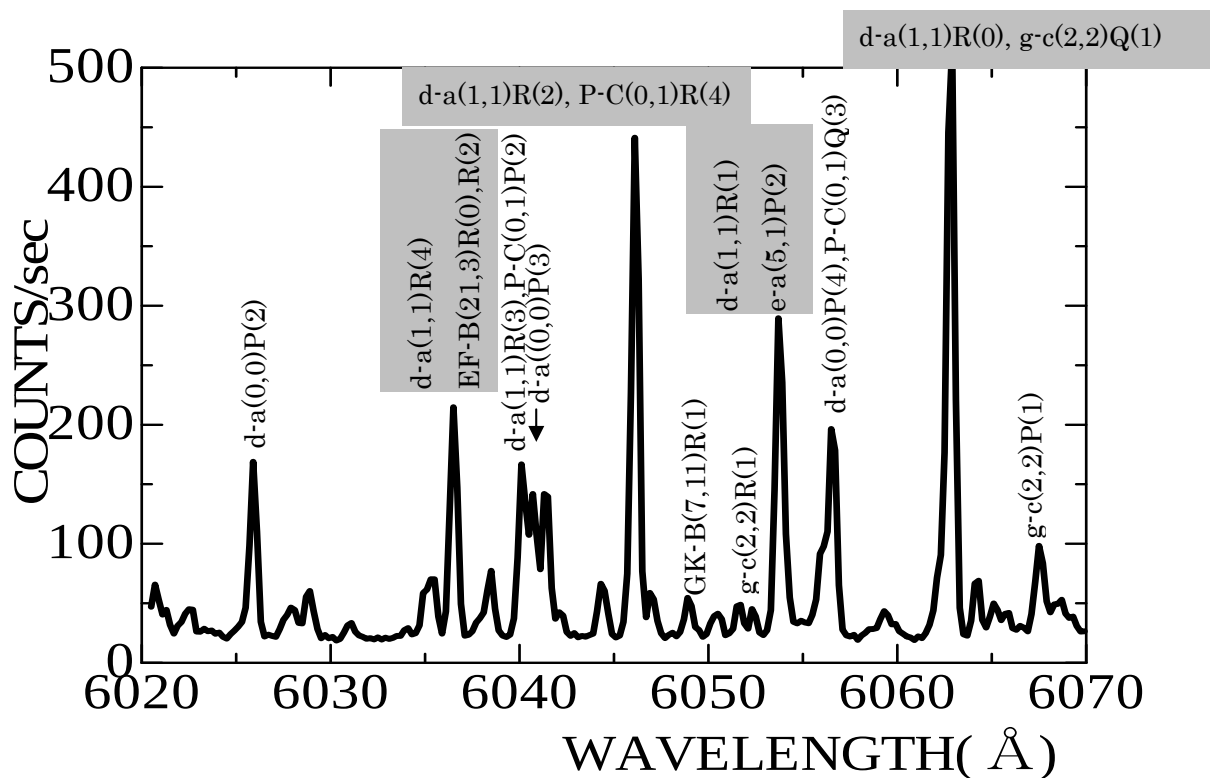


図4－4(b) D_2 波長分布 PM : R943-02, 分光器スリット : 0.02mm,
圧力 : 1.78Pa, 電子加速電圧 : 100V, 電子電流 : 2.0 A/m²

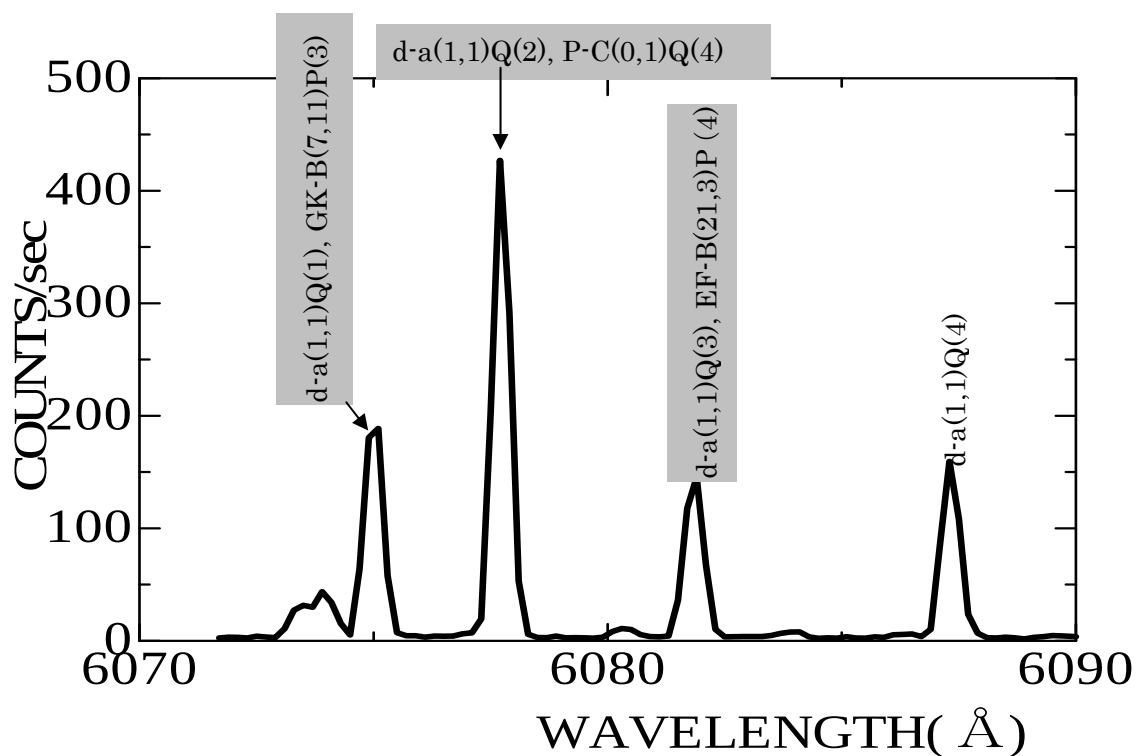


図4－4(c) D_2 波長分布 PM : R649, 分光器スリット : 0.06mm,
圧力 : 1.69Pa, 電子加速電圧 : 35V, 電子電流 : 1.9 A/m²

【4-3】H₂ および D₂ d³Π_u 状態の寿命測定結果

【4-3-1】捕らえた発光線および測定した寿命値

H₂ および D₂ d³Π_u 状態の寿命測定のために捉えた発光線および測定結果を表 4-1 および 4-2 に示す。本章の研究目的は、 $v=1$ 状態の寿命への Perturbation の影響を調べることにあ
るが、参考のため、他の準位の寿命も測定した。解析は【3-8】の解析の方針に従って行っ
た。表 4-1 で、” a ” と記したものの以外は [Kiy93] の報告結果の基になったデータを解析し
なおしたものである。解析しなおしの要点は次の点にある。

(1) 解析プログラム FIXFIN に加えて DISCRETE の使用。これにより新たにマイナー成分が
見つかる場合があった。

(2) H₂ については波長弁別における重複線あるいは混入線の影響をあらためて評価し、測

定寿命の誤差 Δ は $\Delta = \sqrt{\Delta_s^2 + \Delta_m^2}$ (Δ_s , Δ_m はそれぞれ統計誤差および混入線によ

る誤差) とした。D₂ については、捕らえたスペクトル線の中で対象とする線が主要部分
であるかどうかをチェックした。

(3) [Kiy93] では一律に加えていた 1ns のマイナー成分に基づく系統誤差をここでは加
えなかった。

重複・混入線に基づく誤差の見積もりは、【3-8-3】で述べた方法で行った。測定時の試
料圧力については、0.4Pa と 0 があるが、前者は [Kiy93] 発表データの測定圧力、後者はそ
の後再測定し、圧力補正を行ったものである。これについては後節【4-3-4】参照。表には
参考のため、[Kiy93] で発表した寿命値も表示した。

表 4-1 H_2 $d^3\Pi_u$ 状態の測定寿命測定結果

対称性	準位 ν, N	発光遷移	本研究 寿命 (ns)	成分数	圧力 (Pa)	[Kiy93] 寿命 (ns)
Π^-	0, 1	(0, 0)Q(1)	38.0 ± 1.1 a	2	0	39.1 ± 1.4 d
Π^-	1, 1	(1, 1)Q(1)	37.4 ± 0.4 a	2	0	37.7 ± 1.3 d
Π^-	2, 1	(2, 2)Q(1)	37.6 ± 0.2	1	0.4	37.8 ± 1.2
Π^-	3, 1	(3, 3)Q(1)	37.2 ± 0.3	2	0.4	38.3 ± 1.3 d
Π^+	0, 1	(0, 0)R(0)	38.6 ± 1.0	2	0.4	38.6 ± 2.0
Π^+	0, 2	(0, 0)R(1)	36.0 ± 1.5	2	0.4	36.0 ± 2.0
Π^+	0, 3	(0, 0)R(2)	35.5 b	2	0.4	34.0 ± 2.5
Π^+	1, 1	(1, 1)R(0)	35.2 ± 0.5	1	0.4	34.6 ± 1.9 e
Π^+	1, 2	(1, 1)R(1)	27.1 ± 0.4	2	0.4	27.7 ± 1.5
Π^+	1, 3	(1, 1)R(2)	16.7 ± 6.6 c	2	0.4	16.9 ± 2.0
Π^+	1, 3	(1, 1)P(4)	17.6 ± 0.8 a	2	0	
Π^+	2, 1	(2, 2)R(0)	37.7 ± 0.6	1	0.4	38.2 ± 1.6
Π^+	2, 2	(2, 2)R(1)	31.7 ± 0.5	1	0.4	31.7 ± 1.4
Π^+	2, 2	(2, 2)P(3)	31.8 ± 0.6 a	1	0	
Π^+	2, 3	(2, 2)R(2)	36.5 ± 0.6	1	0.4	36.4 ± 1.7
Π^+	2, 4	(2, 2)R(3)	35.1 ± 1.5	1	0.4	35.1 ± 1.6
Π^+	2, 4	(2, 2)P(5)	36.8 ± 1.2 a	1	0	
Π^+	3, 1	(3, 3)R(0)	37.3 ± 0.7	1	0.4	36.6 ± 1.8
Π^+	3, 2	(3, 3)R(1)	39.9 ± 0.5	1	0.4	39.5 ± 1.5

a : [Kiy93] 以降の新たな測定, b : 混入線が強すぎて誤差評価できず,
c : 混入線による誤差が大, d : 1 成分フィット, e : 2 成分フィット。

表 4-2 D_2 $d^3\Pi_u$ 状態の測定寿命 (圧力はすべて 0.4Pa)

対称性	準位 ν, N	発光遷移	本研究 寿命 (ns)	成分数	[Kiy93] 寿命 (ns)
Π^-	1, 1	(1, 1)Q(1)	37.7 ± 0.5	1	38.4 ± 1.5
Π^-	1, 2	(1, 1)Q(2)	37.2 ± 2.0	2	39.2 ± 1.4 b
Π^-	1, 3	(1, 1)Q(3)	39.7 ± 0.8	1	39.7 ± 1.8
Π^-	2, 2	(2, 2)Q(2)	40.1 ± 0.5	1	40.1 ± 1.5
Π^+	1, 1	(1, 1)R(0)	37.7 ± 0.6	2	38.2 ± 1.4 b
Π^+	1, 2	(1, 1)R(1)	34 ± 14 a	2	39.6 ± 1.5 b
Π^+	1, 3	(1, 1)R(2)	37.7 ± 2.4	2	39.0 ± 1.6 b
Π^+	1, 5	(1, 1)R(4)	38.9 ± 2.0	2	39.5 ± 1.6 b
Π^+	2, 1	(2, 2)R(0)	37.9 ± 2.1	2	41.1 ± 1.6 b

a : 2 成分フィットにした結果統計誤差が大きくなった, b : [Kiy93] では 1 成分フィット。

【4-3-2】重複線および混入線の影響—H₂—

H₂ d-a 各線への重複線および混入線の影響評価は【3-8-3】で述べた方法で行った。寿命測定のために捉えた各線についてコメントする。なお A_t は(3-16)式から得られる混入線と主要線の強度比 N_x / N_m を $\pm 1 \text{ \AA}$ 以内のすべての混入線について加え合わせた量である。 A_t から混入線による寿命の誤差を見積もるのは図 3-9 を使った (横軸が A_t)。

(1) (0, 0)Q(1)線 6020.0 Å

$A_t = 0.0032$ より誤差は 0.07ns で影響なし。

(2) (1, 1)Q(1)線 6123.5 Å

$A_t = 0.0046$ より誤差は 0.09ns で影響なし。

(3) (2, 2)Q(1)線 6226.5 Å

$A_t = 0.0031$ より誤差は 0.06ns で影響なし。

(4) (3, 3)Q(1)線 6328.8 Å

D-EF (1, 0)P(2)および EF-B(10, 0)R(1)の混入があるが、D 状態の寿命は 5ns 以下(本論文第 8 章)ときわめて短く、EF($\nu=10$)状態の寿命は 200ns 以上 ([Gla84]) ときわめて長いので解析過程で分離できる。その他の混入線については $A_t = 0.0042$ より誤差は 0.09ns で影響なし。

(5) (0, 0)R(0)線 5995.7 Å

$i^+ - c$ (3, 3)R(4)線が重複する。他の $i^+ - c$ (3, 3)線もすべて他線と重なっており、誤差の見積もりはできない。混入線については $A_t = 0.023$ より誤差は 0.5ns。

(6) (0, 0)R(1)線 5977.1 Å

$i^- - c$ (2, 2)R(1)線が重複するが、 $i^- - c$ (2, 2)R(1)線(5968.9 Å)の強度を当てはめると $A_t = 0.044$ 、これを混入線の強度比に加えて $A_t = 0.051$ 、これより誤差は 1.0ns。

(7) (0, 0)R(2)線 5961.5 Å

5961.3 Å に $g - c$ (0, 0)R(3)および I-B(0, 4)P(2)が重なっておりその強度は対象線の位置で対象線の強度の約 9 倍である。しかも後者の寿命は 15-22ns ([Gla84]) で、予想される対象寿命に近い。したがって大きな影響を受け、誤差の見積もりもできない。

(8) (1, 1)R(0)線 6099.9 Å

$A_t = 0.0122$ より誤差は 0.2ns。

(9) (1, 1)R(1)線 6082.5 Å

$e - a$ (4, 1)P(1)線が重複するが、 $e^3 \Sigma_u^+$ ($\nu=4, N=0$)の寿命は 5-6ns と短い(第 5 章)ので解析過程で分離できる。混入線に対する $A_t = 0.006$ より誤差は 0.09ns で影響なし。

(10) (1, 1)R(2)線 6069.4 Å

$i^- - c$ (3, 3)R(3)が重複する。同じバンドの $i^- - c$ (3, 3)R(2)線が孤立しているのでこの線の強度を当てはめると $A_t = 0.186$ 。これと混入線の強度とをあわせて $A_t = 0.204$ 。これより寿命の誤差は 1.9ns とやや大きい。

(11) (1, 1)P(4)線 6234.7 Å

EF-B(11, 0)P(6)線が重複するが、この線の寿命は約 230ns と長いので解析過程で分離できる。混入線についての $A_t = 0.0084$ より寿命の誤差は 0.1ns で影響なし。

(1 2) (2, 2)R(0)線 6202.9 Å

HH-C(1, 0)Q(2)線(42.5-51.4ns)が重複。HH-C(1, 0)Q(1)線(6193.5 Å)の強度を当てはめると $A_t=0.0032$ 。これに混入線の強度比を加えた $A_t=0.0176$ より寿命の誤差は 0.4ns。

(1 3) (2, 2)R(1)線 6184.7 Å

混入線の $A_t=0.0153$ より寿命の誤差は 0.3ns。

(1 4) (2, 2)P(3)線 6301.2 Å

GK-B(2, 6)R(2)が重複するが、この線の寿命は 64-96ns ([Gla84]) と長いので解析過程で分離できる。混入線に対する $A_t=0.0082$ より寿命の誤差は 0.1ns で影響なし。

(1 5) (2, 2)R(2)線 6169.4 Å

混入線の $A_t=0.0107$ より寿命の誤差は 0.2ns。

(1 6) (2, 2)R(3)線 6157.3 Å

EF-B(22, 6)P(1)線および GK-B(1, 4)P(6)線が重複する。前者の寿命は 113-452ns と長いので解析過程で分離できるが、後者の寿命は 18-21ns [Gla84] なので分離困難。これについては GK-B(1, 4)P(7)線(6156.2 Å)の強度を当てはめると $A_t=0.00401$ 。これに混入線の強度比を加えた $A_t=0.0716$ より寿命の誤差は 1.4ns とやや大きい

(1 7) (2, 2)P(5)線 6364.2 Å

混入線の $A_t=0.0251$ より寿命の誤差は 0.5ns。

(1 8) (3, 3)R(0)線 6305.2 Å

D-EF(1, 0)Q(4)線が重複するが D 状態の寿命は 3-5ns と短い(第 7 章)ので解析過程で分離できる。混入線の $A_t=0.0175$ より寿命の誤差は 0.4ns。

(1 9) (3, 3)R(1)線 6287.1 Å

p-c(1, 4)P(1)線が重複。p-c(1, 4)R(1)線(6306.8 Å)の強度を当てはめると $A_t=0.0019$ 。これと混入線の強度比をあわせた $A_t=0.0148$ より寿命の誤差は 0.3ns。

【4-3-3】重複線および混入線の影響—D₂—

寿命測定のために捉えた D₂ d-a 各線への重複および混入線は、文献 [Fre85] を使って調べた。ただしこの文献は、[Cro72] のようにスペクトル線が波長順に並んでいるわけではなく、また強度も校正されたものではないので、H₂ のように対象線に対する混入線の強度比を数値的に見積もることはできない。ここでは、対象線が、捉えたピークの中で主要な部分であるかどうかをチェックする。なお混入線の寿命を推定する際、D₂ の寿命を測っていないデータについては、H₂ と D₂ の寿命がほぼ等しいと仮定して、[Gla84] の断熱近似値または本論文で示したデータを使用した。引用寿命の出典をことわらないデータは [Gla84] のものである。

(1) (1, 1)Q(1)線 6075.0 Å

g-c(1, 1)Q(6) (6075.1 Å), GK-B(7, 11)P(3) (6075.3 Å) が混入。前者の寿命は 5-6ns (第 6 章)なので解析過程で分離できる。また後者の強度は、同一バンドの P(1), P(2)線が観測されていないことからきわめて弱いと考えられる。

(2) (1, 1)Q(2)線 6077.7 Å

P-C(0, 1)Q(4)重複し, EF-B(19, 2)P(1) (6077. 0 Å)が混入。前者の強度は, 同一バンドの Q(1), Q(2)線とも観測されていないのできわめて弱いと推定される。また後者の寿命は 385ns と長いので解析過程で分離できる。

(3) (1, 1)Q(3)線 6081. 8 Å

EF-B(21, 3)P(4) (6081. 9 Å)が混入するが, この線の上位準位の寿命は 426ns と長いので解析過程で分離できる。

(4) (2, 2)Q(2)線 6150. 9 Å

重複・混入線なし。

(5) (1, 1)R(0)線 6063. 0 Å

g-c(2, 2)Q(1) (6062. 8 Å)が混入するが, この線の上位準位の寿命は, 本論文第 6 章の結果より 10ns 以下と推定でき, 解析過程で分離できる。

(6) (1, 1)R(1)線 6053. 8 Å

(i) e-a(5, 1)P(2) (6054. 1 Å), (ii) g-c(1, 1)Q(5) (6054. 3 Å), (iii) i-c(3, 3)P(3) (6054. 1 Å)が混入する。(i) は本章第 節, (ii), (iii) は第 6 章を参照すると, (ii) の寿命が短い以外は予想される対象寿命に近い。よって大きな誤差が推定される。表 4-2 に示すごとく, 統計誤差も大きいものとなった。

(7) (1, 1)R(2)線 6046. 1 Å

(i) g-c(0, 0)R(12)が重複し, (ii) P-C(0, 1)R(4) (6046. 4 Å), (iii) g-c(2, 2)P(2) (6047. 0 Å), (iv) EF-B(21, 3)P(1) (6047. 0 Å)が混入する。本論文第 6 章より (i), (iii) の上位準位の寿命は 10ns 以下と推定でき, [Gla84] より (iv) の上位準位の寿命は 426ns なので解析過程で分離できる。また (ii) の強度は文献 [Fre85] に記されていないので弱い線と推定できる。したがってこのピークにおいては対象線を主要線と考えてよい。

(8) (1, 1)R(4)線 6036. 4 Å

g-c(0, 0)Q(7) (6037. 3 Å), g-c(1, 1)R(7) (6035. 5 Å), EF-B(21, 3)R(0) (6036. 6 Å)が混入するが, これらの線はいずれも (7) と同じ理由により非常に短いか、非常に長いと推定される。したがって解析過程で分離できる。

(9) (2, 2)R(0)線 (6136. 3 Å)

重複・混入線なし。

【4-3-4】試料気体との衝突の影響

分子の励起状態の発光または非断熱相互作用による消滅に対しては, 他の分子 (圧倒的に基底状態にある) との衝突過程が競争過程として存在する。すなわち, 励起状態と他の基底状態にある分子との衝突が顕著であれば, 寿命は短く観測され, 正しい寿命が測定できない。この効果を調べるために, 圧力を変えての寿命測定を行った。調べる対象としては, d-a(1, 1)Q(1)線を捕らえての, $d^3\Pi_u^-$ $v=1, N=1$ 状態を選んだ。結果を図 4-5 に示す。

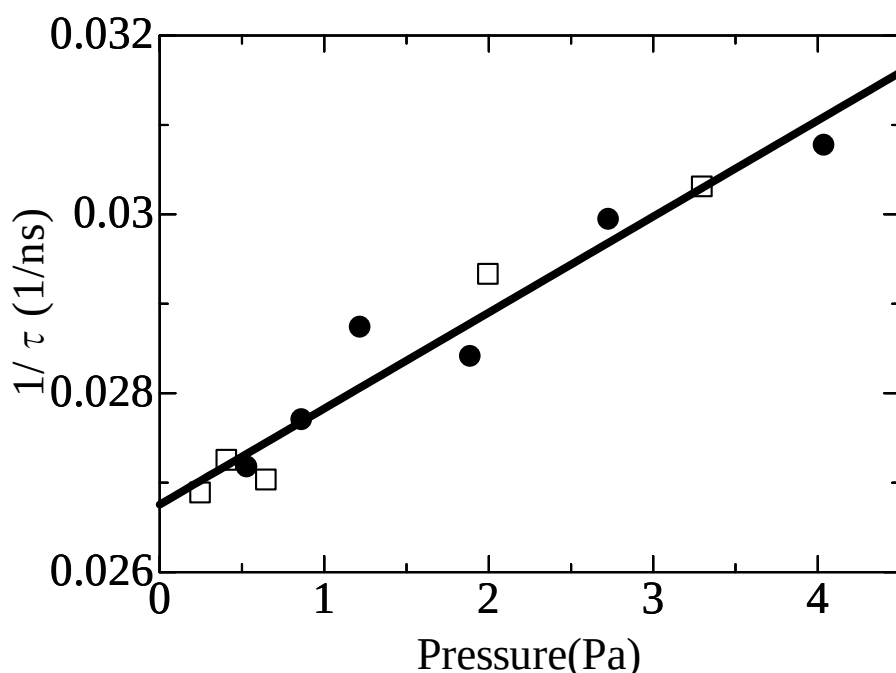


図 4-5 d-a(1, 1)Q(1)線に対する寿命の圧力依存性

□：文献 [Kiy93] 発表データを修正したもの（本文参照）；●：[Kiy93] 発表後の測定データ；直線：測定データへのフィット直線，これよりゼロ圧力寿命： $\tau_0 = 37.4 \pm 0.4 \text{ ns}$ を得る。

図 4-5 において，□印のデータは，文献 [Kiy93] に発表したデータを修正したものである。その修正は，【4-3-1】節で述べたごとく，FIXFIN の 1 成分フィットによる誤差の補正である。これらのデータの分布は，寿命の逆数 $1/\tau$ が圧力に対して直線的に変化することを示唆するので，圧力依存関数を

$$1/\tau = Kp + 1/\tau_0 \quad (4-2)$$

と仮定して最小二乗法フィットを行った。ここに τ_0 は圧力ゼロでの寿命， p は試料気体の圧力である。またデータの誤差は全て統計誤差だけを考慮した。最小二乗法フィットの結果は

$$K = (1.07 \pm 0.14) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \quad (4-3)$$

$$\tau_0 = 37.4 \pm 0.4 \text{ ns} \quad (4-4)$$

であった。ここで得た圧力補正定数 K は単位を変えると

$$K = (4.0 \pm 0.5) \times 10^{-9} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3} \quad (4-5)$$

となり，文献 [Bur90] の結果 $(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-9} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ とよく合っている。

だが文献 [Kiy93] で発表した寿命の測定条件 $p = 0.25\text{--}0.65 \text{ Pa}$ 近辺では，顕著な圧力依存性は見られず，(4-2) 式の補正が有効であるかどうかわからない。また，[Kiy93] の発表データの $p = 0.25\text{--}0.65 \text{ Pa}$ の平均値 $37.0 \pm 0.9 \text{ ns}$ は，圧力依存性から外挿した値 (4-4) とよく一致する。よってわれわれは，[Kiy93] で発表した寿命値には，圧力補正を行わず， $p \geq 1 \text{ Pa}$ の下で測定した全ての $d^3\Pi_u$ 状態の寿命に，(4-2) 式で示す圧力補正が適用できると仮定する。表 4-1 に示した圧力 0 の寿命値は，この仮定の下に (4-2) 式を使って補正したもの

である。表 4－2 の D_2 の寿命値には、 H_2 と同じ理由から圧力補正は行っていない。

【4－3－5】 $d^3\Pi_u$ の寿命に対するカスケードの影響

$d^3\Pi_u$ へのカスケード遷移する高い Gelade 状態としては、

- (1) $p^3\Sigma_g^+$, $r^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$, $s^3\Delta_g$
- (2) 大きな n の $1s-nl$ Rydberg 状態
- (3) $w^3\Pi_g$ 状態

が考えられる。(1) の各状態は、 $c^3\Pi_u$ への大きな遷移確率を持っている。比較的近い $d^3\Pi_u$ への遷移は、表式 (1-33) にある $(\nu_{J''SN''\Lambda''N''P''\nu''}^{JSN\Lambda nP\nu})^3$ が小さいため、遷移確率は小さいと考えられる。事実、[Paz02] では、 $j^3\Delta_g$ の寿命の計算において、下位状態として $d^3\Pi_u$ を考慮せずに良い結果を得たことが報告されている。(2) については、 H_2 の高い Rydberg 状態の放射寿命は $1.5n^3\mu s$ 程度であると報告されている ([Tar80])。一方、 H_2 については $n \geq 6$, D_2 については $n \geq 7$ の準位は強い自動イオン化により寿命が $1ns$ 以下であることが報告されている ([Ber70])。このことから、本研究で得た H_2 および D_2 のいくつかの崩壊曲線に現れた、主要成分の 1－7% の強度、60－250ns の寿命を持つ長寿命成分には、 $n=4-6$ の Rydberg 状態からのカスケード成分が含まれていると考えられる。それらはいずれも解析により分離された。(3) はあまり知られていない状態で、寿命は測定されていないが、[Sta99] への Supplement にはポテンシャルおよび電気双極子モーメントのデータが与えられている。そこで、【4-4】節で示す Cal-K による計算により寿命を計算した結果、 $\nu=0$, $N=2$ の準位の寿命は、 $w-d^{\pm}$ 遷移に対して 533.9ns, $w-c^{\pm}$ 遷移に対して 188.5ns, および $w-e$ 遷移に対して 3474ns となった。これによると $w^3\Pi_g$ 状態の寿命は非常に長いので、やはり長寿命成分に含まれる。したがってここに提出した $d^3\Pi_u$ の寿命値へのカスケードの影響は無視できると考える。

【4－4】 H_2 および D_2 $d^3\Pi_u$ 状態の寿命値の計算

【4－4－1】はじめに

本節では、測定した寿命値と比べるために、無摂動状態の寿命を表す式を提供し、それを使った寿命の計算値を示す。なお、この節で述べる計算は、著者が行ったもので、” Cal-K” (【1-6-5】参照) と呼ぶ。それに対して第 5, 6, 7 章で紹介する「本研究と比較する計算」は、著者の共同研究者である A. V. Stolyarov が行ったものであり、B0 近似下での ab initio 法や、量子欠損理論を使った計算を含むものである。

【4－4－2】寿命を表す式

寿命の計算は、第 1 章 (1-57) 式に放射遷移確率を表す (1-53), (1-54) を代入し、さらに方向余弦として (1-47)－(1-51), また双極子モーメントとして (1-55), (1-56) を代入した式を使って行う。本研究では、始状態 $d^3\Pi_u$ に対して終状態は $a^3\Sigma_g^+$ だけを仮定する。双極子放射に対する選択規則から、 $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ に対しては Q 線 ($N \rightarrow N$) だけが存在し、 $d^3\Pi_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ に対しては P 線 ($N \rightarrow N+1$) および R 線 ($N \rightarrow N-1$) が存在すること ([Kiy04])

を考慮すると次のような表式になる。

1. $d^3\Pi_u^- (\nu, N)$ 状態の寿命

ここでは Perturbation を受けない寿命（無摂動寿命） $\tau_{d^-}^0$ を計算するのであるから，方向余弦として(1-47)を使い

$$1/\tau_{d^-}^0 = \sum_{\nu''} A_{\Lambda=0, N, \nu''}^{\Lambda=1, N, \nu} = K \sum_{\nu''} (\nu_{aN\nu''}^{dN\nu})^3 \left| d(-)_{aN\nu''}^{dN\nu} \right|^2 \quad (4-6)$$

ただし $K = \frac{64\pi^4}{3h}$ である。この場合方向余弦はただ 1/2 をかけるという効果をもたらすだけ

である。

2. $d^3\Pi_u^+ (\nu, N)$ 状態の寿命

寿命値を $\tau_{d^+}^0$ とすると，方向余弦として(1-46)，(1-48)を使い

$$\begin{aligned} 1/\tau_{d^+}^0 &= \sum_{\nu''} (A_{\Lambda=0, N+1, \nu''}^{\Lambda=1, N, \nu} + A_{\Lambda=0, N-1, \nu''}^{\Lambda=1, N, \nu}) \\ &= \frac{K}{2} \sum_{\nu''} \left\{ (\nu_{aN+1\nu''}^{dN\nu})^3 \left| d(-)_{aN+1\nu''}^{dN\nu} \right|^2 \frac{N}{2N+1} + (\nu_{aN-1\nu''}^{dN\nu})^3 \left| d(-)_{aN-1\nu''}^{dN\nu} \right|^2 \frac{N+1}{2N+1} \right\} \quad (4-7) \end{aligned}$$

3. $e^3\Sigma_u^+ (\nu, N)$ 状態の寿命

寿命値を τ_e^0 とすると，方向余弦として(1-49)，(1-51)を使い

$$\begin{aligned} 1/\tau_e^0 &= \sum_{\nu''} (A_{\Lambda=0, N+1, \nu''}^{\Lambda=0, N, \nu} + A_{\Lambda=0, N-1, \nu''}^{\Lambda=0, N, \nu}) \\ &= K \sum_{\nu''} \left\{ (\nu_{aN+1\nu''}^{eN\nu})^3 \left| d(\zeta)_{aN+1\nu''}^{eN\nu} \right|^2 \frac{N+1}{2N+1} + (\nu_{aN-1\nu''}^{eN\nu})^3 \left| d(\zeta)_{aN-1\nu''}^{eN\nu} \right|^2 \frac{N}{2N+1} \right\} \quad (4-8) \end{aligned}$$

【4-4-3】計算過程

1. ポテンシャル曲線の作成

ポテンシャルデータとしては，[Sta99] への Supplement Table に提供されているデータを使う。これらのデータは，Explicitly Correlated Wavefunction 法（ECW 法，【1-6-3】節参照）を使って計算されたものであり，核間距離 R に対する，BO エネルギー E (a.u.単位) および断熱補正項 A (cm^{-1} 単位) である。計算用ポテンシャルは次のようにして作る。

- (1) R 0.1a.u.ごとに与えられている [Sta99] のデータを，3 点ごとに 2 次曲線で近似し，0.001a.u.ごとのデータとする。
- (2) BO エネルギーの単位を cm^{-1} に変換すると同時に，基準を基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ の最低準位とする。すなわち次の式を使う ([Sha71])。

$$U(\text{cm}^{-1}) = 219474.62\{0.9994557E(\text{a.u.})\} + D_0^0 + A \quad (4-9)$$

ただし D_0^0 は基底状態の解離極限で， H_2 に対しては 36117.4cm^{-1} ([Sha71])， D_2 に対しては 36750.0cm^{-1} ([Hub79]) である。また A は断熱補正項で，式(1-24)で定義されている。

- (3) R の短いほうのデータが不足している場合は，次の Lennard-Jones の式を使って外挿した ([Spi69])。

$$U(R)=D_L\{1+K_L[\left(\frac{R_e}{R}\right)^{12}-\left(\frac{R_e}{R}\right)^6]\} \quad (4-10)$$

ここに R_e はポテンシャル最低値での R (平衡核間距離), D_L , K_L , は接続点で数値および傾きが等しいという条件から決める。

2. 振動波動関数および固有エネルギーの計算

振動波動関数および固有エネルギーは, (1-29)式を解くことにより得られる。ここで式(1-29)および回転エネルギー(1-23)におけるファクタ $\frac{1}{2\mu R^2}$ において, R を a.u.で表し, この量を cm^{-1} で表すために, これを

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2\mu_H R^2} &= \frac{119.529}{R^2} \quad (\text{H}_2) \\ \frac{1}{2\mu_D R^2} &= \frac{59.7944}{R^2} \quad (\text{D}_2) \end{aligned} \right\} \quad (4-11)$$

とおいた。 H_2 および D_2 に対する核の換算質量 $\mu_H=918.076\text{a.u.}$ および $\mu_D=1835.24\text{a.u.}$ は文献 [Sen88] から引用した。振動方程式を解くにあたっては, Johnson の「対数微分および Renormalized Numerov 法」 ([Joh77]) を使って数値的に解いた。計算の精度を見るために, 計算した固有エネルギーを実験値と比べてみる。しかし文献 [Cro72] が与える 3 重項状態の振動・回転エネルギーは, ほぼ一定値ずれているので, ここでは $d^3\Pi_u-a^3\Sigma_g^+$ 間のいくつかの波数を比べることにする。ただし, ここで行った計算では, 無摂動状態のエネルギーしか計算できないので, 比べる波数は摂動を受けない $d^3\Pi_u^-$ からの $Q(N \rightarrow N)$ 線だけである。表 4-3 に, 文献 [Cro72] から得られる $(v, v) Q(N)$ 線の波数, および計算値がそれからどれだけずれたかを示す。この程度のずれは, 寿命の計算の精度にとって重要ではないと考える。

表 4-3 $(v, v) Q(N)$ 線の波数 [Cro72], および計算値のずれ (カッコ内)

v	$N=1$	$N=2$	$N=3$
0	16611.39 (-0.19)	16596.34 (-0.61)	16573.91 (-1.06)
1	16330.58 (-0.57)	16316.03 (-0.23)	16294.36 (-0.50)
2	16060.29 (-0.59)	16046.86 (-1.31)	16025.34 (-0.66)
3	15800.76 (-1.33)	15789.23 (-1.46)	15767.08 (-1.07)

3. 電気双極子モーメントデータの作成

ここでも [Sta99] への Supplement Table から引用した, 各 R に対する電気双極子モーメント $d_-(\Pi \rightarrow \Sigma)$ および $d_+(\Sigma \rightarrow \Sigma)$ を, 3 点ごとに 2 次曲線近似をして, $R=0.001\text{a.u.}$ などのデータを作成した。これらを $d_-(R)$, $d_+(R)$ とする。単位は a.u. である。

4. 放射遷移確率および寿命の計算

放射遷移確率は式 (4-6) - (4-8) の各項である。ここで定数 $K=\frac{64\pi^3}{3}$, 波数(エネルギー)

ギー差) $\nu_{n''\Lambda''v''N''}^{n,\Lambda,v,N}$ 電気双極子モーメントの積分値 $d_{n''\Lambda''v''N''}^{n,\Lambda,v,N}$ は a.u.単位であたえられ, また単位を a. u. から $(\text{ns})^{-1}$ に変換するファクタ $T_M=2.41888 \times 10^{-8}(\text{ns}) \cdot \text{a. u.}$ で割ることにより, 放射遷移確率を $(\text{ns})^{-1}$ で表した。寿命は遷移確率を下位準位について加え合わせた量の逆数であるが, ここでは下位電子状態は $a^3\Sigma_g^+$ に固定したので, $v'', N''=N, N\pm 1$ の和となる。 v'' については, 6~10 個の振動準位を考慮した。 $d_{n''\Lambda''v''N''}^{n,\Lambda,v,N}$ の積分(1-55), (1-56)は $R=0.001\text{a.u.}$ 刻みで行った。図 4-6 に, ある準位の寿命の計算における各下位準位に対する放射遷移確率の分布を示した。同じ振動量子数への遷移確率が圧倒的に大きいことがわかる。また, ここで示したのは同じ振動回転量子数の Π^- , Π^+ 準位についてであるが, (a),(b)を比べると, 遷移確率分布は大きく異なるにもかかわらず, 寿命はほぼ等しいことがわかる。 $\text{H}_2 d^3\Pi_u$ および $\text{D}_2 d^3\Pi_u$ の計算結果は表 4-5, および 4-6 に実験結果および他の文献の結果とともに示す。

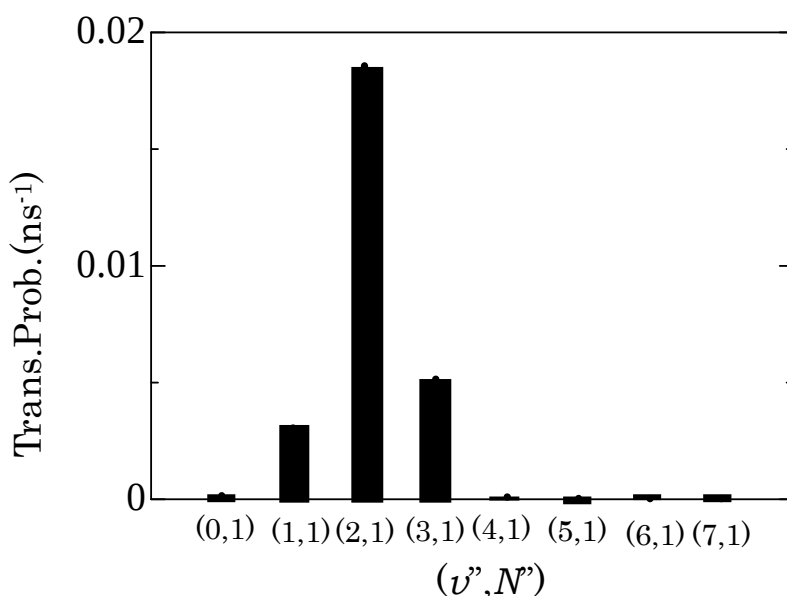


図 4-6 (a) $\text{H}_2 d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+(v', v'') Q(1)$ 線に対する遷移確率の計算値。 $v'=2$, 寿命=37.251ns

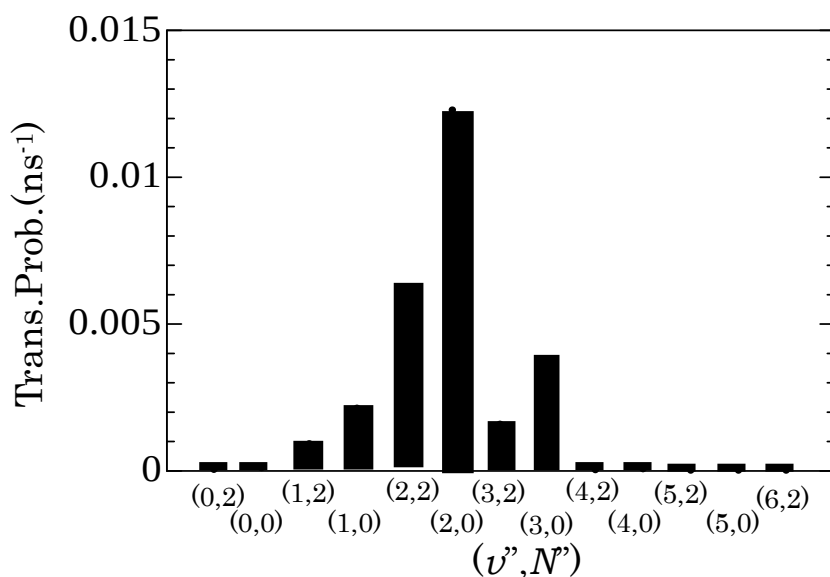


図 4-6 (b) $\text{H}_2 \text{d}^3\Pi_u^+ \rightarrow \text{a}^3\Sigma_g^+(\nu', \nu'') \text{P}(2), \text{R}(1)$ 線に対する遷移確率の計算値。 $\nu'=2$, 寿命 = 37.247 ns

【4-5】寿命値の実験結果および計算結果

【4-5-1】 $\text{H}_2 \text{d}^3\Pi_u$ の寿命

$\text{H}_2 \text{d}^3\Pi_u$ $\nu=0, 1, 2, 3$ 状態の寿命について、本研究の測定結果および計算結果と、これまで発表された他の測定結果を表 4-4 に示す。本研究測定結果は、表 4-1 で示したものと同じである。本章での半経験的解析の対象とするデータは四角で囲んである。注意すべきことは、 $\Pi^+ \nu=1, N=3$ のデータとして、[Kiy93] で採用した d-a(1, 1)R(2) に対して測定した寿命ではなく、d-a(1, 1)P(4) に対して測定した寿命を採用したということである。理由は、【4-3-2】で述べたごとく、前者は混入線による誤差が大きいためである。また混入線の影響で誤差の評価ができないデータは掲げていない。

表 4-4 H₂ d³Π_u の測定寿命, 計算値, および他の報告値(単位 ns)

Π [±]	N	ν=0	ν=1	ν=2	ν=3	方法	文献
Π ⁻	1	38.0±1.1*	37.4±0.4	37.6±0.2	37.2±0.2	DCE	本研究
	1	36.4	36.8	37.3	37.7	Cal-K	本研究
	3	36.5	36.8	37.3	37.7	Cal-K	本研究
	1	68±5	58±5	62±5		DCE	[Cah69]
	2		31.5±3 (ν=0, 1, 2, 3)			Hale-Effect	[Mar72]
	1		32±5 (ν=0, 1, 2, 3)			M. O. M. R. I. E ^a	[Fre73]
	1, 2, 3	42.2±2.6	39.0±2.3	39.0±2.3	39.6±2.6	DCE	[Day78]
	2, 3		35±5 (V=0, 1, 2, 3)			Discharge	[Bog81]
	1	40.8±2.0				DCE	[Kiy87]
	2	41.8±3.0	40.7±1.9	39.0±2.9	40.2±3.4	DCE	[Kiy87]
	1	30.0±2.0	26.8±1.9	22.3±1.6		DCE	[San88]
	1	39.5±1.2	38.2±0.8	42.2±0.8	40±3	DCE	[Bur90]
	1		35.2±0.5	37.7±0.6	37.3±0.7	DCE	本研究
	2	36.0±1.5	27.1±0.4	31.7±0.5	39.9±0.5	DCE	本研究
	3		17.6±0.8	36.5±0.6		DCE	本研究
Π ⁺	4			35.1±1.5		DCE	本研究
	1	36.4	36.8	37.2	37.7	Cal-K	本研究
	3	36.4	36.8	37.3	37.7	Cal-K	本研究
	1		31.0±3 (ν=0, 1, 2, 3)			Hale-Effect	[Mar72]
	1		29.4±3.2 (ν=0, 1, 2, 3)			M. O. M. R. I. E ^a	[Fre73]
	2	39.2±1.9	28.7±1.7	33.7±2.0	38.8±2.2	DCE	[Kiy87]

a: Molecular Optical Magnetic Resonance Induced by Electron

本研究の測定結果と, 計算値および他の測定結果を比較検討した結果, 次のことが言える。

1. Π⁻について

(1) 本研究, [Day78] および [Kiy87] の測定結果によると, 寿命値は ν が変わってもほぼ一定である。一方計算値は ν とともに漸増するが, 本研究結果の実験値との差は 1ns 以下である。

(2) 計算結果によると, 回転量子数 N による寿命値の差はない。

(3) [Mar72] および [San88] の測定寿命が短い理由: 前者においては, 圧力補正のための, 1/τ - p 測定を, 0-66.5Pa という大きな圧力変化にわたって行ったところにあると考える。1/τ と圧力 p の間の直線性は比較的狭い範囲でしか成り立たない。また後者においては, 0.67-13Pa における測定と報告されているが, 本研究での 1/τ - p 直線 (図 4-5) から推して, 圧力の影響により寿命値が短くなったと考えられる。

(4) [Day78], [Kiy87] および [Bur90] の測定寿命が本研究のそれらに比べてわずかに長

い理由：前2者については，崩壊曲線に対して単一成分解析を行ったためと考える。〔Kiy93〕の結果も単一成分解析を行った結果であるが，これらのデータについて改めて多重成分解析を行った本研究の測定寿命値よりも1%–2%長い。〔Bur90〕においては，多重成分解析および十分な圧力補正を行ったと報告されており，寿命値がわずかに長い理由は不明である。

（5）〔Car69〕の結果が本研究結果より約60%長い理由，および〔Fre73〕の結果が約12%短い理由は不明である。

2. Π^+ について

本研究の測定寿命は， Π^- と異なり ν に対しても N に対しても大きく変化している。特に $\nu=1$ においては，寿命値は N の増大に対して著しく減少する。一方計算値は Π^- との差はなく， N に対する依存性もない。これは， Π^+ のみがほかの状態と相互作用を持ち， Π^- は持たないことを示唆している。本研究および〔Kiy87〕以外に ν ， N に対する寿命の変化を測定した例はない。

【4–5–2】 H_2 ， D_2 に対する $d^3\Pi_u$ の測定寿命の比較

表4–5 D_2 $d^3\Pi_u$ の測定寿命および計算値(単位 ns)

$\Pi^\pm$	N	実験		Cal-.K	
		$\nu=1$	$\nu=2$	$\nu=1$	$\nu=2$
Π^-	1	37.7 ± 0.5		36.6	36.9
	2	37.2 ± 2.0	40.1 ± 0.5	36.6	36.9
	3	39.7 ± 0.8			
Π^+	1	37.7 ± 0.6	37.9 ± 2.1	36.6	36.9
	2	34 ± 14		36.6	36.9
	3	37.7 ± 2.4			
	5	38.9 ± 2.0			

本研究における D_2 の寿命測定値および計算値を表4–5に示す。測定寿命は表4–2に示したものと同一である。

表4–4に示した H_2 のデータと比較すると次のことが言える。

- （1） Π^- については，実験値も計算値も H_2 のデータと誤差範囲内で一致し， ν ， N の変化に対応した変化はほとんどない。
- （2） Π^+ については， H_2 とは大きく異なり， ν ， N によってほとんど変化せず， Π^- のデータと誤差範囲内で一致する。

以上のことは， D_2 においては他の状態との相互作用があったとしても寿命に与える影響は小さいことを示している。

【4-6】2準位混合状態の寿命の表式

【4-6-1】2準位が離散状態の場合

本章では、 $d^3\Pi_u^+(\Lambda'=1, v', N)$ および $e^3\Sigma_u^+(\Lambda=0, v, N)$ 間の2準位相互作用を問題にする。図4-7に、これらの状態に関するエネルギー・ダイアグラム

(図1-5に相当)を示し、図4-8に d, e 混合状態から $a^3\Sigma_g^+$ への遷移ダイアグラムを示した。振動量子数は $d^3\Pi_u^+$ に対しては $v'=1$ であるが、 $e^3\Sigma_u^+$ に対しては H_2 では $v=4$, D_2 では $v=5$ である。d, e の無摂動状態に対する寿命(無摂動寿命)をそれぞれ τ_d^0 , τ_e^0 , 摂動を受けた状態の寿命(摂動寿命)をそれぞれ τ_d , τ_e とする。 τ_d , τ_e を求めるには、混合状態の遷移確率を求めることから始めなければならない。すなわち

$$1/\tau_d = \sum_{v'', N'' J''} A_{a, v'', N''}^{d, v', N} \quad (4-12)$$

において、遷移確率の表式は(1-43)の代わりに

$$\sum_{J''} A_{a, v'', N''}^{d, v', N} = K(\nu_{a, v'', N''}^{d, v', N})^3$$

$$\times \frac{\sum_{J'' M} \left| a_2 < 0, N'', v'' | \alpha_z^\zeta d_\zeta | E_e^{0, N, v}, 0, N, v > + a_2' < 0, N'', v'' | \alpha_z^+ d_- | E_d^{0, N, v', 1, N, v' > \right|^2}{2J+1}$$

$$(4-13)$$

となる。ここで量子数やパリティを表す文字のうち J, S, M, n, P は省き、無摂動エネルギーを表す $E_{\Lambda}^{0, N, v}$ を挿入した。d 状態はエネルギーが低い方であるから、混合係数は a_2, a_2' で、(1-40)で与えられる。また

$$1/\tau_e = \sum_{v'', N'' J''} A_{a, v'', N''}^{e, v, N} \quad (4-14)$$

において遷移確率は

$$\sum_{J''} A_{a, v'', N''}^{e, v, N} = K(\nu_{a, v'', N''}^{e, v, N})^3$$

$$\times \frac{\sum_{J'' M} \left| a_1 < 0, N'', v'' | \alpha_z^\zeta d_\zeta | E_d^{0, N, v}, 0, N, v > + a_1' < 0, N'', v'' | \alpha_z^+ d_- | E_e^{0, N, v', 1, N, v' > \right|^2}{2J+1}$$

$$(4-15)$$

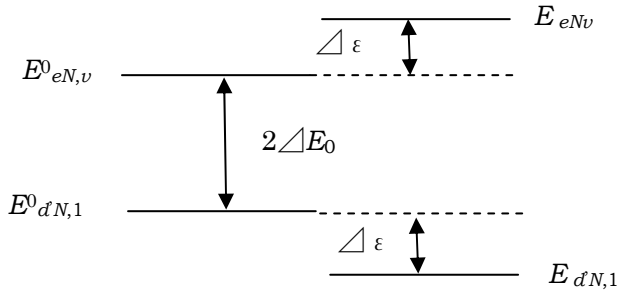


図4-7 d-e 間の Perturbation に関するエネルギー・ダイアグラム

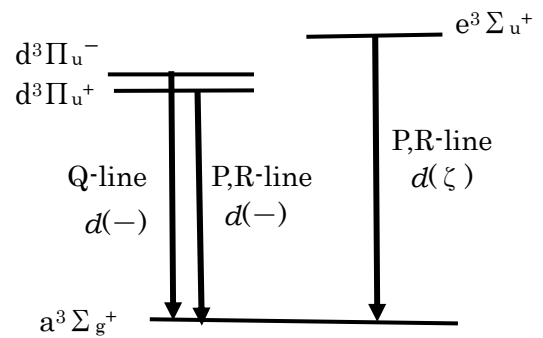


図4-8 (d-e)-a 間の遷移ダイアグラム

d には $\Lambda=2$ 重項があるが、e には無摂動準位はない。

ここでは混合係数は(1-39)である。

寿命を計算する (4-12), (4-14) において N'' は $N \pm 1$ について和をとるので, 方向余弦の行列要素として(1-46), (1-48)および(1-49), (1-51)を使う。その結果寿命を表す式は次のようになる。

$$\begin{aligned}
1/\tau_d &= K \left(\sum_{v''} (\nu_{av''N+1}^{dv'N})^3 \left| a_2 \alpha(\zeta)_{0,N+1}^{0,N} d(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,v,N} + a_2' \alpha(+)_{0,N+1}^{1,N} d(-)_{0,v'',N+1}^{1,v',N} \right|^2 \right. \\
&\quad + \left. K \sum_{v''} (\nu_{av''N-1}^{dv'N})^3 \left| a_2 \alpha(\zeta)_{0,N-1}^{0,N} d(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,v,N} + a_2' \alpha(+)_{0,N-1}^{1,N} d(-)_{0,v'',N-1}^{1,v',N} \right|^2 \right. \\
&= K a_2^2 \left\{ \sum_{v''} (\nu_{av''N+1}^{dv'N})^3 (d(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,v,N})^2 \frac{N+1}{2N+1} + \sum_{v''} (\nu_{av''N-1}^{dv'N})^3 (d(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,v,N})^2 \frac{N}{2N+1} \right\} \\
&\quad + K a_2'^2 \left\{ \sum_{v''} (\nu_{av''N+1}^{dv'N})^3 (d(-)_{0,v'',N+1}^{1,v',N})^2 \frac{N}{2N+1} + \sum_{v''} (\nu_{av''N-1}^{dv'N})^3 (d(-)_{0,v'',N-1}^{1,v',N})^2 \frac{N+1}{2N+1} \right\} \\
&\quad + 2K a_2 a_2' \frac{\sqrt{N(N+1)}}{2N+1} \\
&\quad \times \left\{ \sum_{v''} (\nu_{av''N+1}^{dv'N})^3 d(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,v,N} d(-)_{0,v'',N+1}^{1,v',N} - \sum_{v''} (\nu_{av''N-1}^{dv'N})^3 d(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,v,N} d(-)_{0,v'',N-1}^{1,v',N} \right\}
\end{aligned} \tag{4-16}$$

ここで d-e 間の近接準位 $v' = 1$, $v'' = 4$ に対して,

$$(\nu_{a,v'',N''}^{d,v',N})^3 \simeq (\nu_{a,v'',N''}^{e,v,N})^3 \tag{4-17}$$

の近似を仮定する。そこで第1項の $(\nu_{a,v'',N''}^{d,v',N})^3$ を $(\nu_{a,v'',N''}^{e,v,N})^3$ に置き換え, 第1項を(4-8), 第2項を(4-7)で置き換えることにより,

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{a_2^2}{\tau_e^0} + \frac{a_2'^2}{\tau_d^0} + I_2 \tag{4-18}$$

と書ける。ここに

$$\begin{aligned}
I_2 &= 2K a_2 a_2' \frac{\sqrt{N(N+1)}}{2N+1} \\
&\times \left\{ \sum_{v''} (\nu_{av''N+1}^{dv'N})^3 d(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,v,N} d(-)_{0,v'',N+1}^{1,v',N} - \sum_{v''} (\nu_{av''N-1}^{dv'N})^3 d(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,v,N} d(-)_{0,v'',N-1}^{1,v',N} \right\} \tag{4-19}
\end{aligned}$$

は(4-16)の第3項で, いわゆる量子力学的干渉項 ([Lef86] 5.3) である。同様にして

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{a_1^2}{\tau_e^0} + \frac{a_1'^2}{\tau_d^0} + I_1 \tag{4-20}$$

と書ける。ただしここでも (4-17)の近似を使った。ここに

$$I_1 = 2K a_1 a_1' \frac{\sqrt{N(N+1)}}{2N+1}$$

$$\times \left\{ \sum_{v''} (\nu_{av''N+1}^{ev'N})^3 d(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,v,N} d(-)_{0,v'',N+1}^{1,v',N} - \sum_{v''} (\nu_{av''N-1}^{ev'N})^3 d(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,v,N} d(-)_{0,v'',N-1}^{1,v',N} \right\} \quad (4-21)$$

も量子力学的干渉項である。なお【1-5-4】節の記述に従い、無摂動エネルギーの高いほうの準位（ここでは $e^3\Sigma_u^+$ $v=4$, または $v=5$ ）のサフィックスを“1”とした。

ここで注意すべきことは、 a_1 , a_1' および a_2 , a_2' の定義式 (1-39), (1-40) より

$$a_2 = -a_1', \quad a_2' = a_1 \quad (4-22)$$

が成り立つことである。したがって(4-17)の近似のもとでは

$$I_1 = -I_2 \quad (4-23)$$

が成り立つ。これはきわめて重要な関係である。

さらに

$$\left(\nu_{a,v'',N+1}^{d,v',N} \right)^3 \simeq \left(\nu_{a,v'',N-1}^{d,v',N} \right)^3, \quad \left(\nu_{a,v'',N+1}^{e,v',N} \right)^3 \simeq \left(\nu_{a,v'',N-1}^{e,v',N} \right)^3 \quad (4-24)$$

という近似を設けると、(4-19), (4-21) より干渉項はゼロになる(P, R 線の間の $d(\pm)$ や $d(\zeta)$ の差はさらに小さいと考えられるので)。実際にここで問題としている発光線について、(4-17)および(4-24)の近似がどの程度であるかを調べてみると、(4-17)については最大5%, (4-24)については最大10%程度の誤差が見込まれる。しかし(4-19), (4-21)の表式でわかるように、干渉項は下位準位の v'' について和をとる。これによりもし(4-24)が成り立たなくても、正、負の相殺が起こり得る。事実【4-7】において、計算により干渉項が無視できるほど小さくなることが示される。よって本章では干渉項を0として解析を進める。なお、(4-24)の近似の下で干渉項がゼロになるのは、方向余弦が特別の値になる場合であって、Perturbationによって混合する状態の A と A' の間に $A' = A \pm 1$ の関係があり、発光の下位状態の A'' が A か A' のいずれかに等しい場合に限られる。なおこのような観点から干渉項が0になる例は、Glass-Maujean et al. も示している ([Gla84])。

【4-6-2】混合する2準位の一方に発光以外の崩壊過程がある場合

これまでは状態の崩壊過程として発光過程のみを考えてきたが、 $d^3\Pi_u^+$ または $e^3\Sigma_u^+$ に他の崩壊過程、例えば前期解離がある場合、(4-18), (4-20)をどのように変更するべきかを示す。図4-9を参照して、d, e いずれか一方にのみ前期解離がある場合、前期解離に対する寿命は(1-69)より

$$1/\tau_c = \alpha^2/\tau_p$$

となる。ただし τ_p は前期解離している成分の前期解離寿命、 α は前期解離している成分の混合係数である。したがって発光寿命を τ_r , 全寿命を τ とすると、

$$1/\tau = 1/\tau_r + \alpha^2/\tau_p \quad (4-25)$$

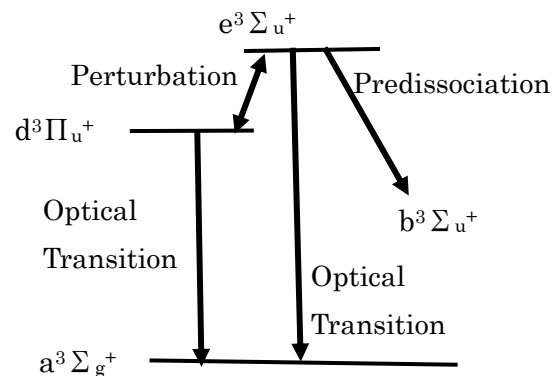


図 4-9 混合準位の一方が前期解離している場合のダイアグラム

が成り立つ。ただし混合状態の寿命については、上式の $1/\tau_r$ に (4-18) または (4-20) を代入するわけだが、その結果 (4-18), (4-20) において、 $1/\tau_d^0$ または $1/\tau_e^0$ を $1/\tau_r + 1/\tau_p$ で置き換えた式になることがわかる。本章で扱う状態においては、 $e^3\Sigma_u^+$ のみが $b^3\Sigma_u^+$ を通して前期解離していると考えられるので、 τ_e^0 は前期解離を含んだ寿命と考えればよい。

【4-6-3】 $d^3\Pi_u^+ - e^3\Sigma_u^+$ 間相互作用行列要素

Dieke が指摘し [Die35-1, Die35-2], 本研究における $d^3\Pi_u^+ (\nu=1)$ 測定寿命値が N に著しく依存することから、 $d^3\Pi_u^+ - e^3\Sigma_u^+$ 間相互作用は L-uncoupling のタイプと考えられる。よってその相互作用行列要素は (1-26) 第3式および (1-33) 式より

$$H_I = \sqrt{\frac{N(N+1)}{2}} M_{1,4}$$

となる。ここに

$$M_{1,4} = \frac{1}{\mu} \int F_{d,1,N}^0(R) \langle L_+(R) \rangle_{1,0} \frac{1}{R^2} F_{e,4,N}^0(R) dR$$

である。ここで” pure-precession の仮定” が成り立っているとする、

$$\langle L_+(R) \rangle_{1,0} = \sqrt{l(l+1)} \quad (4-26)$$

となる (この仮定は、[Ada00] において $R \leq 3a.u.$ で成り立つことが確認されているので、よい近似である)。d-e 間では $l=1$ なので結局

$$H_I = \sqrt{N(N+1)} M_{1,4}^p \quad (4-27)$$

となる。ここに

$$M_{1,4}^p = \frac{1}{\mu} \int F_{d,1,N}^0(R) \frac{1}{R^2} F_{e,4,N}^0(R) dR \quad (4-28)$$

であり、 $F_{d,1,N}^0(R)$, および $F_{e,4,N}^0(R)$ はそれぞれ $d^3\Pi_u^+ (\nu=1)$ および $e^3\Sigma_u^+ (\nu=4)$ に対する無摂動振動関数である。(4-28) は、符合を除いて [Kiy93] (4) 式と一致する。

【4-7】Perturbation による H_2 , D_2 $d^3\Pi_u^+$ 状態の寿命の変化 (半経験的解析)

まず表 4-6 に、文献から得られる H_2 および D_2 $d^3\Pi_u$ $\nu=1$ の各回転準位におけるエネルギーシフト;

$$\Delta \epsilon = E_d^N(\Pi^+) - E_d^N(\Pi^-), \quad (4-29)$$

および $d^3\Pi_u - e^3\Sigma_u^+$ 間無摂動エネルギー差の $1/2$;

$$\Delta E_0 = |E_e^N - \Delta \epsilon - E_d^N(\Pi^-)|/2 \quad (4-30)$$

を示す。これらの基になった振動・回転エネルギーの実験値は文献 [Cro72] および [Fre85] から引用した。 $\Delta \epsilon$ および ΔE_0 の図式的表示は、図 4-9 に示した。ただし本節では、 $\Delta \epsilon$ は (4-29) の定義に従い、符号を持つものとする。表 4-6 のデータを 【1-5-4】節で述べた Perturbation におけるエネルギー・シフトの向き: 「高いほうはより高く、低いほうはより低く」の原則 (図 4-7 参照) に照らすと、 H_2 のほうはこの原則に合っているが D_2 のほうは合

っていない。これは、このエネルギー・シフトをもたらす相互作用が 2 準位間のみではないことを示している。しかし、 $\Delta \varepsilon$ を ΔE_0 および相互作用エネルギー H_1 で表した式(1-27)によると、 $\Delta \varepsilon$ は ΔE_0 が小さいほど、また H_1 が大きいほど大きく、その依存度は 2 乗で効いてくるとがわかる。 H_2 と D_2 とで $|H_1|^2$ を比べると、(4-28)からわかるように質量の比により前者のほうが一般に 4 倍大きい。したがって、 H_2 のほうが「近接 2 準位間相互作用」の程度が大きいと考えられる。そこでわれわれは H_2 について、分光学的に得られたエネルギー・シフトが、近接 2 準位間の相互作用によりもたらされたものとして解析を進めることにする。

表 4-6 $d^3\Pi_u(v=1)$ およびその近接準位に関するエネルギーシフト $\Delta \varepsilon$ (4-29 式) およびエネルギー間隔 ΔE_0 (4-30 式)。
[Cro72] (H_2) および [Cro85] (D_2) から引用した実験データ。

Isotope	$\Delta \varepsilon, \Delta E_0$	$N=1$	$N=2$	$N=3$
H_2	$\Delta \varepsilon \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	-0.36	-1.65	-6.53
	$\Delta E_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	75.95	61.18	39.16
D_2	$\Delta \varepsilon \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	0.11	0.18	0.22
	$\Delta E_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	60.76	53.71	43.22

また【4-6】節において、 $A, A \pm 1$ 間の Perturbation に対しては、(4-17) および (4-24) の近似の下で干渉項をゼロとしてよいことを指摘した。それを確かめるために、Cal-K の範囲で (4-19) または (4-21) から干渉項を計算すると $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ ns}^{-1}$ ときわめて小さいことがわかった。このように小さくなる理由を示す例を図 4-10 に示す。

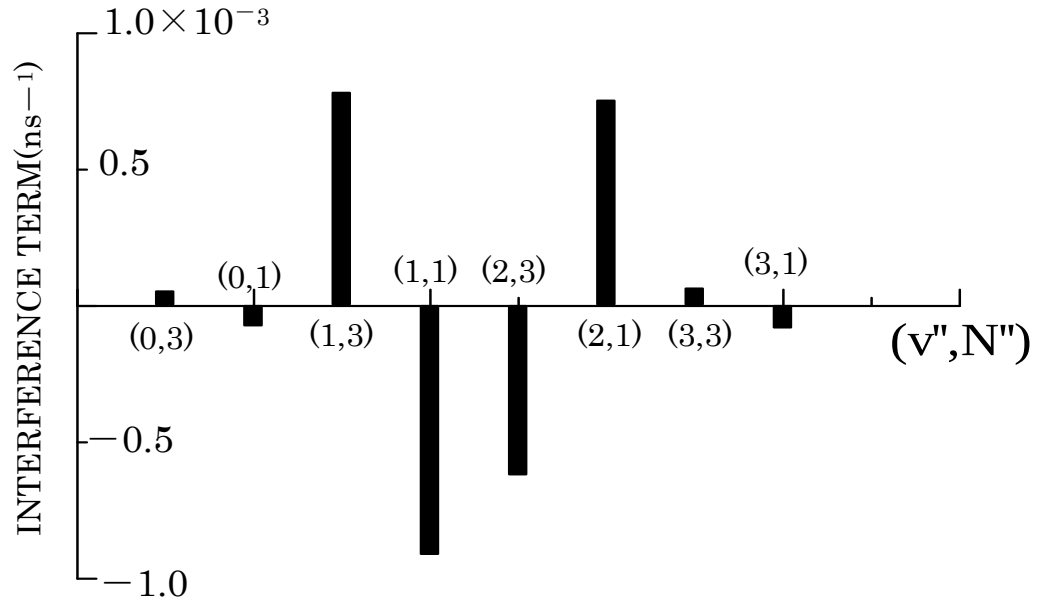


図 4-10 干渉項の計算値

$d^3\Pi_u(\nu=1, N=2) - e^3\Sigma_u^+(\nu=4, N=2)$ 混合状態から $a^3\Sigma_g^+(\nu'', N'=N\pm 1)$ に遷移する際の干渉項を Cal-K により計算したもの。各 ν'' に対して、P ブランチと R ブランチの干渉項の符号は必ず逆だが、正、負は ν'' によって異なるので、加え合わせると 0 に近くなる。

そこで本節では、 $H_2 d^3\Pi_u^+(\nu=1, N=1, 2, 3)$, $e^3\Sigma_u^+(\nu=4, N=1, 2, 3)$ 間の Perturbation および寿命の関係について、干渉項を 0 として解析を行う。摂動寿命を求める式として (4-18), (4-20) を使い、混合係数は (1-39), (1-40) から求める。
(4-18) で $I_2=0$ とすると

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{a_2'^2}{\tau_d^0} + \frac{a_2^2}{\tau_e^0} \quad (4-31)$$

を得る。混合係数 a_2 , a_2' に (1-40) を代入し、(1-37) を使って $\Delta \varepsilon$ を ΔE_0 , H_I で置き換えると、

$$a_2'^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E_0}{\sqrt{(\Delta E_0)^2 + (H_I)^2}} \right), \quad a_2^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta E_0}{\sqrt{(\Delta E_0)^2 + (H_I)^2}} \right), \quad (4-32)$$

さらに H_I を (4-27) で置き換え、(4-31) に代入して整理すると

$$\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_d^0} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\Delta E_0}{\sqrt{(\Delta E_0)^2 + N(N+1)(M_{1,4}^p)^2}} \right] \left(\frac{1}{\tau_e^0} - \frac{1}{\tau_d^0} \right) \quad (4-33)$$

を得る。この式で τ_e^0 および $M_{1,4}^p$ を一定とし、 $N=1, 2, 3$ に対する $\tau_d(\Pi^+)$ の測定寿命), ΔE_0 ([Cro72] からの引用値), および $\tau_d^0(\Pi^-\nu=1, N=1)$ の測定寿命) を代入した 3 つの式を使って最小自乗フィットを行った。その結果、

$$\tau_e^0 = 5.0 \pm 0.6 \text{ ns}, \quad M_{1,4}^p = 13 \pm 5 \text{ cm}^{-1} \quad (4-34)$$

を得た。入力するデータ，および(4-32)で計算した展開係数を表4-7に示す。

表4-7 (4-33)式を使った最小自乗法フィットに代入するデータと展開係数

この他に $\tau_d^0 = 37.4 \text{ ns}$ を代入した。寿命値は表4-4， ΔE_0 は表4-6からとった。展開係数は(4-34)を式(4-32)に代入して計算した。

N	τ	ΔE_0	a_2'	a_2
1	35.2	75.95	0.99459	0.11838
2	27.1	61.18	0.97148	0.23737
3	17.6	39.16	0.90987	0.41450

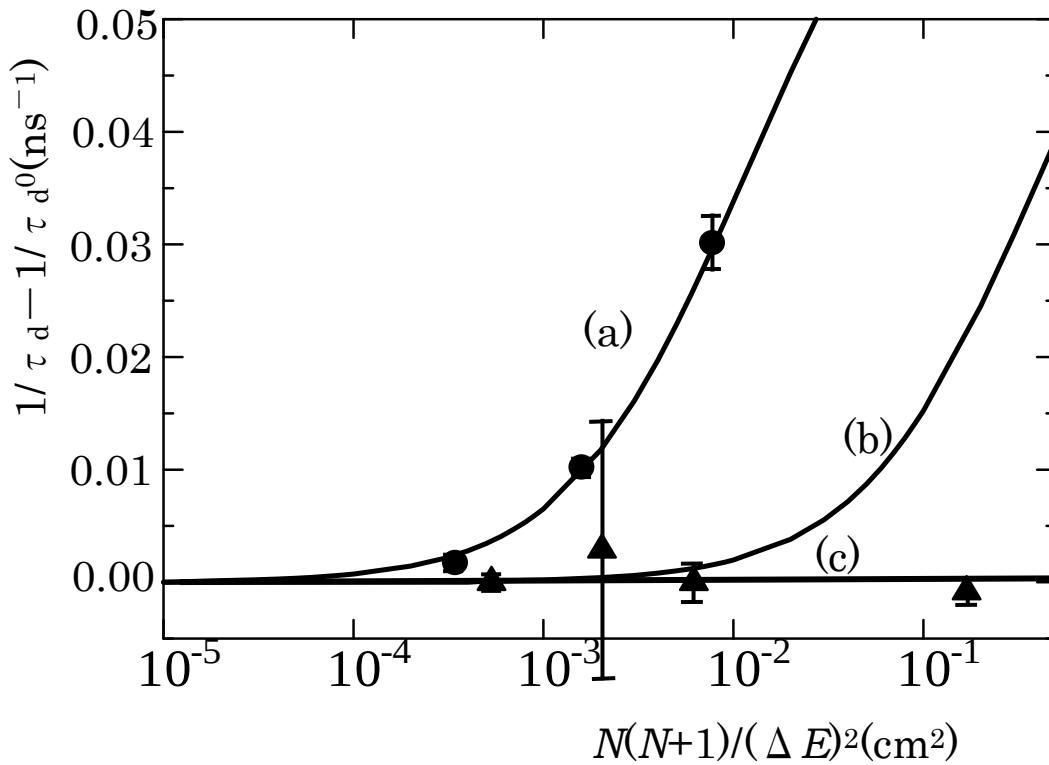


図4-11 $N(N+1)/(\Delta E_0)^2$ の関数として表わした $1/\tau_d - 1/\tau_d^0$ プロット ● : $\text{H}_2 \text{ d}^3\Pi_u^+$ に対する測定値，▲ : $\text{D}_2 \text{ d}^3\Pi_u^+$ に対する測定値，
曲線(a) : $\tau_e^0 = 5.0 \text{ ns}$, $M_{1,4}^p = 13 \text{ cm}^{-1}$ を(4-32)の右辺に代入，(b) : $\tau_e^0 = 5.0 \text{ ns}$, $M_{1,4}^p = 2.17 \text{ cm}^{-1}$ を(4-32)の右辺に代入，(c) : $\tau_e^0 = 37.7 \text{ ns}$, $M_{1,4}^p = 2.17 \text{ cm}^{-1}$ を(4-32)の右辺に代入。

一方，CaI-Kにより，(4-28)で表わされる非断熱相互作用行列要素を計算すると， H_2 については $N=1, 2, 3$ に対して $M_{1,4}^p = 8.7-8.8 \text{ cm}^{-1}$ ， D_2 については $N=1-6$ に対して $M_{1,5}^p = 2.12-2.19 \text{ cm}^{-1}$ であった。計算値における H_2 と D_2 の違いは，ほぼ換算質量 μ の比で説明できる。また H_2 に対する $M_{1,4}^p$ の計算値は，測定値へのフィットから導出した値(4-34)と実験誤差

範囲内で一致する。

図 4-11 は、 H_2 および D_2 について、 $d^3\Pi_u^+ \nu=1$ の各回転準位 N に対する寿命を τ_d としたとき、 $1/\tau_d - 1/\tau_d^0$ を $N(N+1)/(\Delta E_0)^2$ の関数として表わしたものである。 H_2 , D_2 に対する無摂動寿命 τ_d^0 としては、それぞれ 37.4ns, 37.7ns を仮定した。図 4-11 では実験値のプロットとともに、(a) H_2 について最小自乗フィットで導出した τ_e^0 , $M_{1,4}^p$ を (4-33) に代入した再現曲線、(b) τ_e^0 として H_2 と同じ 5.0ns, $M_{1,4}^p$ として D_2 に対する計算値 2.17cm^{-1} を (4-33) の右辺に代入した曲線、および(c) τ_e^0 として D_2 の無摂動寿命 37.7ns, $M_{1,4}^p$ として D_2 に対する計算値 2.17cm^{-1} を (4-33) の右辺に代入した曲線を示した。最小自乗フィットの結果および図 4-11 から次のことが言える。

- (1) H_2 について、(4-33) を測定値に最小自乗フィットして得られた $M_{1,4}^p$ の値が reasonable であるということは、 $d^3\Pi_u^+ \nu=1$ の $N=1, 2, 3$ 回転準位に対する寿命の変化が、主に 2 準位間 L-uncoupling 相互作用に起因することを示すものである。
- (2) H_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の寿命値は約 5ns と推定される。これは $d^3\Pi_u$ の寿命よりかなり短い。
- (3) D_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=5$ の寿命を H_2 と同じく 5ns と仮定した (4-33) 曲線(b)が寿命測定値を使ったプロットと合わず、37.7ns とした曲線(c)がプロットによく合うということは、 D_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=5$ の寿命は $d^3\Pi_u$ の無摂動寿命ほどに長いことを示している。
- (4) (2), (3) より、 H_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ 状態では、何らかの質量に依存する動的過程、例えば前期解離が起きており、 D_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=5$ では起きていないことが示唆される。

【4-8】第4章まとめ

1. H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^\pm$ 状態の多くの振動・回転準位に対して寿命測定を行なった。崩壊曲線の解析には、自作のプログラム FIXFIN (有限時間分解能叩き込み法) と Provencher の DISCRETE (多重指数関数展開法) を併用した。また、状態を無摂動状態と仮定して寿命の計算を行なった。
2. 測定値に対しては、圧力依存性を測定し、ゼロ圧力の値を求めた。また、混入線の影響評価、およびカスケードの影響評価を行なった。
3. 無摂動状態 ($d^3\Pi_u^-$) に対しては、異なる振動・回転状態間の寿命には、測定誤差以上の違いはなかった。また、測定値—計算値間にも、測定誤差以上の差異はなかった。
4. 摂動状態 ($d^3\Pi_u^+$) に対しては、 H_2 の測定寿命は振動・回転準位によって大きく変化した。また、 D_2 については、測定寿命の変化はほとんどなく、また測定値—計算値間の差異もなかった。
5. H_2 $d^3\Pi_u^+ \nu=1$ 状態の測定寿命の N 依存性について、 $d^3\Pi_u^+ \nu=1$, $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ 間の L-uncoupling 相互作用を仮定して定量的説明を試みた。すなわち、摂動状態を無摂動状態で展開し、摂動寿命を無摂動寿命で表わした式を、 $d^3\Pi_u^+ \nu=1$ の各 N に対する測定寿命にフィットさせて、 $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の無摂動寿命と相互作用行列要素を導出した。その結果は reasonable なものであった。ここで展開係数には分光測定から得られている準位エネルギー間隔が入っているが、この定量的説明の成功は寿命測定と分光測定との整合性をも示すものである。またこの結果は、過去の解析に使われた発光強度を表わす

式とは違って、摂動寿命を表わす式では、近似的に量子力学的干渉項がキャンセルされることによるものである。

6. H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^+ v=1$ 状態の測定寿命の N 依存性の比較から、それぞれの近接状態である H_2 $e^3\Sigma_u^+ v=4$ および D_2 $v=5$ 状態について、前者は前期解離を起こしているが、後者は起こしていないと予想される。この予想は、 H_2 および D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 状態の寿命の直接測定によって確かめられるべきである。

第5章 H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$ ($v=4, 5, 6$) および $e^3\Sigma_u^+$ ($v=0-5$) 状態にお

ける前期解離と発光崩壊の競争過程

【5—1】これまでの研究と本章の目的

第4章で、すでに先人の研究により、水素分子 $d^3\Pi_u$ の $v \geq 4$ 準位は $\text{H}(1s) + \text{H}(2l)$ 解離極限よりも高く、 Π^+ のほうは、 $e^3\Sigma_u^+$ を通しての前期解離により発光線は消失し、 Π^- のほうだけに発光崩壊が検出されることを知った。さらに第4章では、 H_2 Π^- $v=0-3$ の寿命はほぼ 40ns 前後で一定であるが、 H_2 $d^3\Pi_u^+$ $v=0-3$ の寿命は v , N に依存して著しく変化するという測定結果を示した。また特に $v=1$ の寿命の N 依存性から、これと非断熱相互作用を持つ $e^3\Sigma_u^+$ $v=4$ は前期解離により寿命が短くなっているという予想を示した。一方他の文献から、 Π^- $v \geq 4$ 準位の寿命は $v=0-3$ に比べて著しく短いことが報告されている ([Bur90])。

前期解離 (Predissociation) は、分子の研究が始まって以来、多くの研究者が関心を持ってきた古典的テーマである。この過程は、ある電子状態の振動・回転準位と、それより低い解離極限を持つ電子状態との間の非断熱相互作用により起こる。これまでの前期解離に関する研究は次のように大別することができる。

- (1) 分子分光研究の中で、発光または吸収スペクトル線の広がり、線のずれあるいは線の消失を観測して、前期解離現象を確認する ([Bro32], [Nam64], [Car89])。
- (2) 分子の解離過程への前期解離の寄与を実験的に調べる。光子による選択的励起と、解離生成物の検出を組み合わせた実験 ([Guy79], [Mor86])、飛行時間法による解離生成物のエネルギー測定 ([Mei78])、および解離生成物からの発光 (波長弁別) と散乱電子 (エネルギー弁別) の同時計測研究 ([Bös79], [Oda99]) を含む。
- (3) 吸収スペクトルのピークの線幅を測定し、前期解離の寿命を求める ([Fre79], [Deh80], [Han82])。
- (4) 前期解離状態からの発光の崩壊曲線を測定し、発光 + 前期解離の崩壊確率を求める ([Kit85], [Duf88], [Bur90])。
- (5) ポテンシャル曲線を作成あるいは仮定して、前期解離への遷移確率あるいはスペクトル線のずれを数値計算により求める ([Ber70], [Jul71], [Gra83])。
- (6) ポテンシャル曲線を作成あるいは仮定して、前期解離への遷移確率あるいはスペクトル線のずれを解析的に求める ([Ric33], [Ban70], [Lan74] § 90, [Ban76], [Nak83])。

水素分子に関しては、 $B' \ ^1\Sigma_u^+$ を通しての $D^1\Pi_u^+$ ($v \geq 3$) の前期解離 ([Nam64], [Jul71], [Guy79], [Deh80])、 $e^3\Sigma_u^+$ を通しての $d^3\Pi_u^+$, $k^3\Pi_u^+$, $n^3\Pi_u^+$, $f^3\Sigma_u^+$ 状態の前期解離に関して実験、計算両面からの研究があり ([Mei78], [Bös79], [Oda99])、また多くの Rydberg 状態 ($1snl$, $n \geq 4$) の前期解離確率の計算がなされている ([Ber70])。 $D^1\Pi_u^+$ の前期解離および $e^3\Sigma_u^+$ を通しての前期解離においては、非断熱相互作用が強く、[Deh80] の計算では $D^1\Pi_u^+$ ($v=7, 8, 9$) の寿命が $2.7-3.6 \times 10^{-12}$ ns と非常に短い。また、 $e^3\Sigma_u^+$ を通して前期解離する準位からの発光は観測されていないので、これらの準位の前期解離寿命は発光寿

命に比べてはるかに短いと考えられる。これらの例では、相互作用をする 2 つのポテンシャル曲線は擬似交差 (avoided crossing) するかあるいはきわめて接近していると考えられている。また解析的に遷移確率を求める (6) に属する研究では、擬似交差するかあるいはトンネル効果を起こす bump を持ったポテンシャルを仮定している。[Ber70] では、解離状態として $H(1s) + H(nl, n \geq 3)$ を仮定して、動径結合 ([1-5-3] 節参照) による前期解離確率を計算し、寿命として $10^{-13}(\Delta n=1) - 10^{-7} \text{sec}(\Delta n=4)$ を得ている。

本章で述べる前期解離の研究動機は、第 4 章の研究で、 $e^3\Sigma_u^+$ の Perturbation を受けていると考えられる $d^3\Pi_u^+$ の寿命の ν , N およびアイソトープ依存性から、 H_2 $e^3\Sigma_u^+$ の各準位が前期解離していると考えられること、また Burshtein によって、 $d^3\Pi_u^-(\nu=4, 5, 6)$ の寿命が、 $\nu=0-3$ の寿命に比べて小さいことが報告されている ([Bur90]) ことである。 H_2 および D_2 の解離極限は付録 2 に掲げている。これによると、 $e^3\Sigma_u^+$ の前期解離相手は解離極限 $1s+1l$ を持つ状態、すなわち $b^3\Sigma_u^+$ しかなく、また H_2 $d^3\Pi_u^-$ の振動準位では $\nu=4$ で ([Cro72]), D_2 $d^3\Pi_u^-$ の振動準位では $\nu=5$ で ([Fre85]) 解離極限 $1s+2l$ を越える。このことと相互作用の選択規則 ([1-5-7]) から、 H_2 , D_2 $d^3\Pi_u^-$ の前期解離相手は $c^3\Pi_u^-$ しか考えられない。

本研究で対象とする $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, およびそれらと相互作用して解離を起こすと考えられる $c^3\Pi_u$, $b^3\Sigma_u^+$ 状態のポテンシャル曲線を図 5-1 に示す。これによると、 $e^3\Sigma_u^+ - b^3\Sigma_u^+$ 間、および $d^3\Pi_u - c^3\Pi_u$ 間はかなり離れており、本研究で対象とする前期解離の相互作用は比較的弱いと考えられ、遷移確率は発光確率と競合する領域にあることが期待される。これまで、 $e^3\Sigma_u^+$ の振動・回転状態の寿命測定や発光・前期解離の確率計算は報告されていない。また $d^3\Pi_u^-(\nu \geq 4)$ 状態の寿命測定は [Bur90] の報告があるのみで、前期解離確率の計算例はない。

本章の研究目的は次のとおりである。

(1) H_2 , D_2 $e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=0-5$) および $d^3\Pi_u^-(\nu \geq 4)$ 状態の寿命を系統的に測定するとともに、それらを発光と前期解離の競争を仮定した計算結果と比べ、これらの状態の前期解離への理解を深める。

(2) H_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$, D_2 $\nu=5$ に対する寿命を測定してそれらの N 依存性を調べ、第 4 章で予測した H_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ 状態の前期解離寿命を確かめると同時に、第 4 章で 2 準位間 Perturbation を仮定した $d^3\Pi_u^+ \nu=1$ の寿命の N 依存性との整合性を確かめる。

H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$ ($\nu=4, 5, 6$) および $e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=0-5$) 状態の寿命測定で捉える発光線としては、 $d^3\Pi_u^-$, $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ バンドの中で強度が大きく、混入する強い線がないものを選んだ。崩壊データの解析に当たっては、第 3 章 [3-6-3] 節で述べた方針を基本とし、まず解析プログラム DISCRETE (多重指数関数展開法, [Pro76]) による解析を行って成分数 1 または 2 のデータを選び、それに対して自作の解析プログラム FIXFIN (有限時間分解能叩き込み法) による解析を行った。

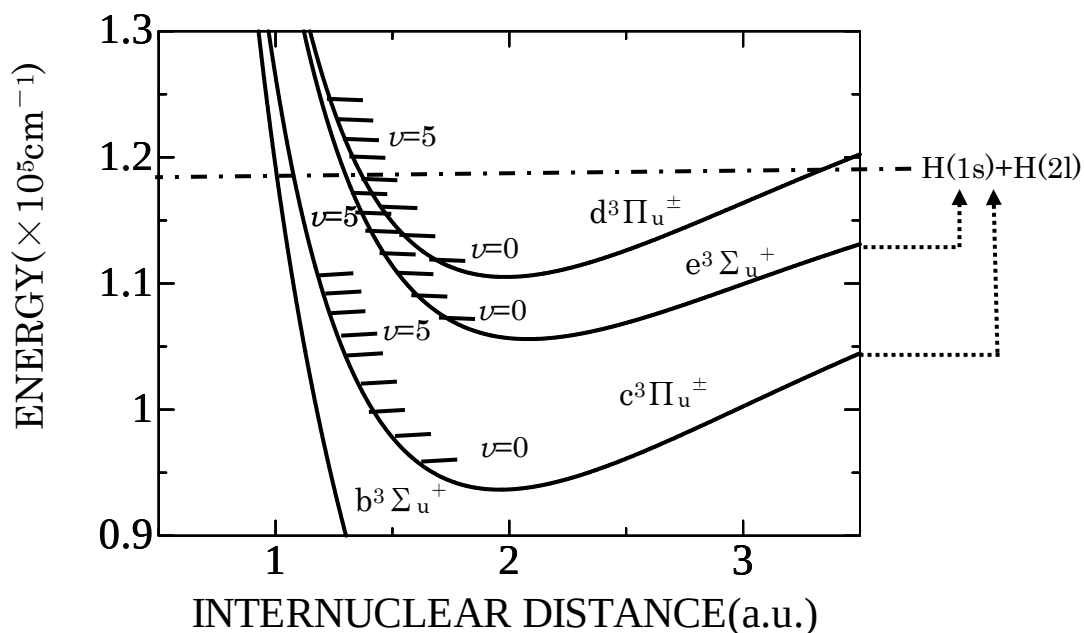


図 5-1 第 5 章で研究対象となる状態の H_2 ポテンシャル曲線
 ν は振動量子数を表す。 $\text{H}(1s)+\text{H}(2l)$ は $e^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u^\pm$ の解離
 極限。 $d^3\Pi_u^\pm$, $b^3\Sigma_u^+$ の解離極限はそれぞれ $\text{H}(1s)+\text{H}(3l)$,
 $\text{H}(1s)+\text{H}(1l)$ 。ポテンシャル・データは [Sta99] より, 振動エ
 ネルギー ($N=0$) は [Cro72] より引用。

【5-2】 $d^3\Pi_u^-(\nu \geq 4)$ の寿命測定

【5-2-1】 $d^3\Pi_u^-(\nu \geq 4) \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光線の波長分布

本章で述べる寿命測定の対象となる H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$ ($\nu \geq 4$) 状態からの発光線は Q 線である。そこで, $d-a(4, 4)Q(N)$, $(5, 5)Q(N)$ および $(6, 6)Q(N)$ 線を含む波長分布を図 5-2 (a), (b), (c) および図 5-3 (a), (b), (c) に示す。

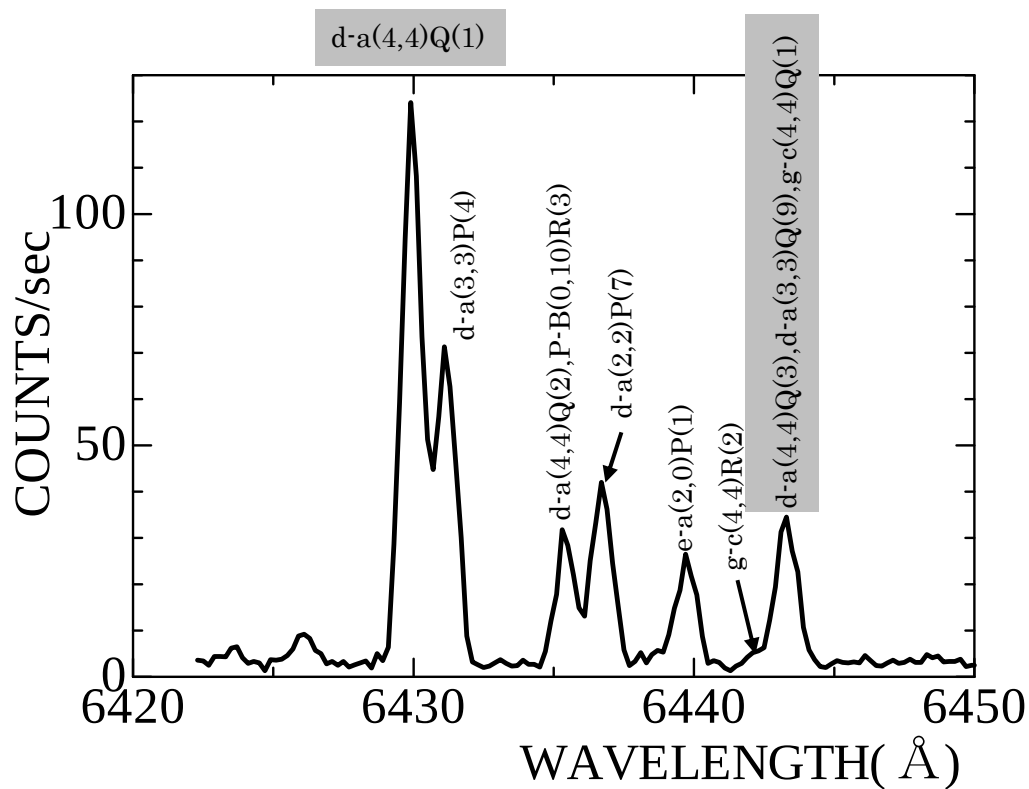


図5－2(a) H_2 波長分布 PM : R649, 分光器スリット : 0.06mm,
圧力 : 0.74Pa, 電子加速電圧 : 44V, 電子電流 : 2.5A/m²

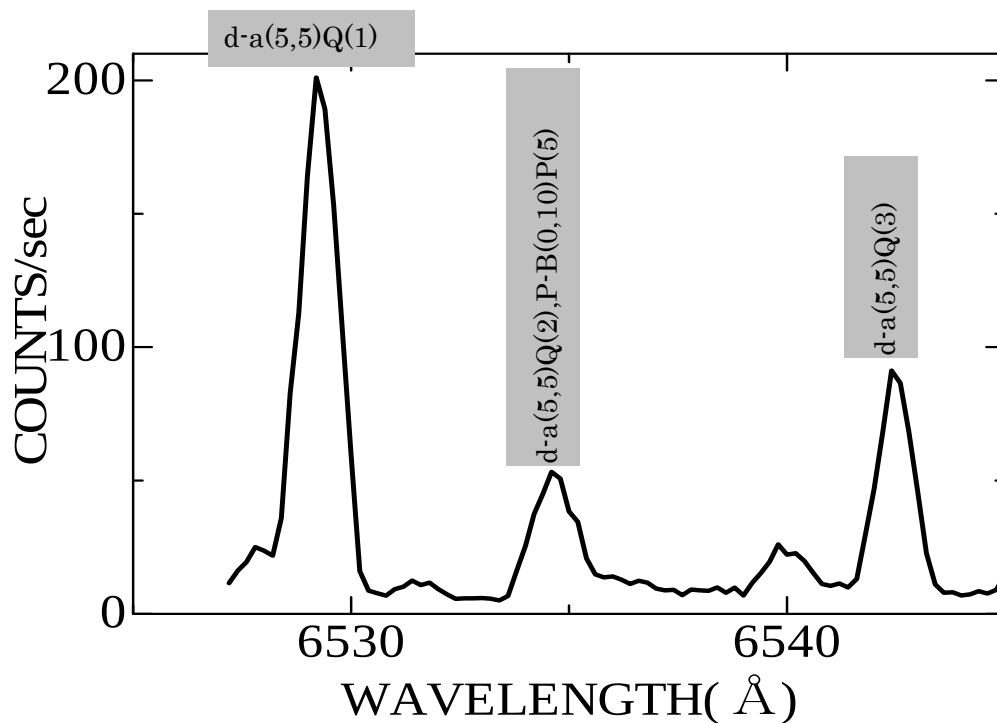


図5－2(b) H_2 波長分布 PM : R649, 分光器スリット : 0.07mm,
圧力 : 1.2Pa, 電子加速電圧 : 49V, 電子電流 : 4.2A/m²

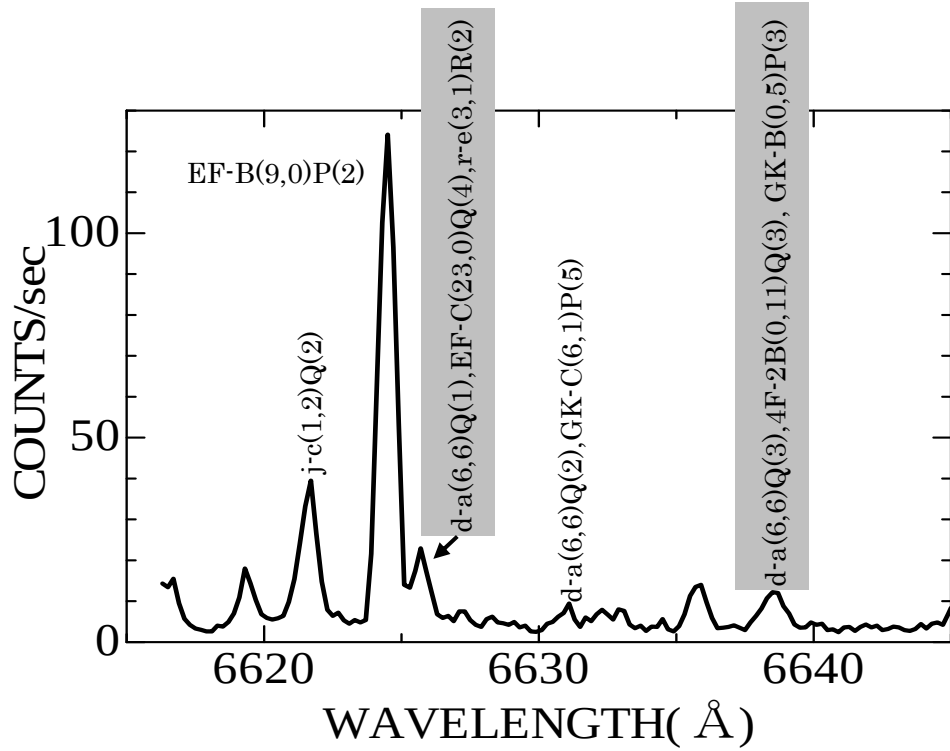


図5-2(c) H_2 波長分布 PM: R649, 分光器スリット: 0.05mm,
圧力: 1.4Pa, 電子加速電圧: 35V, 電子電流: 1.7A/m²

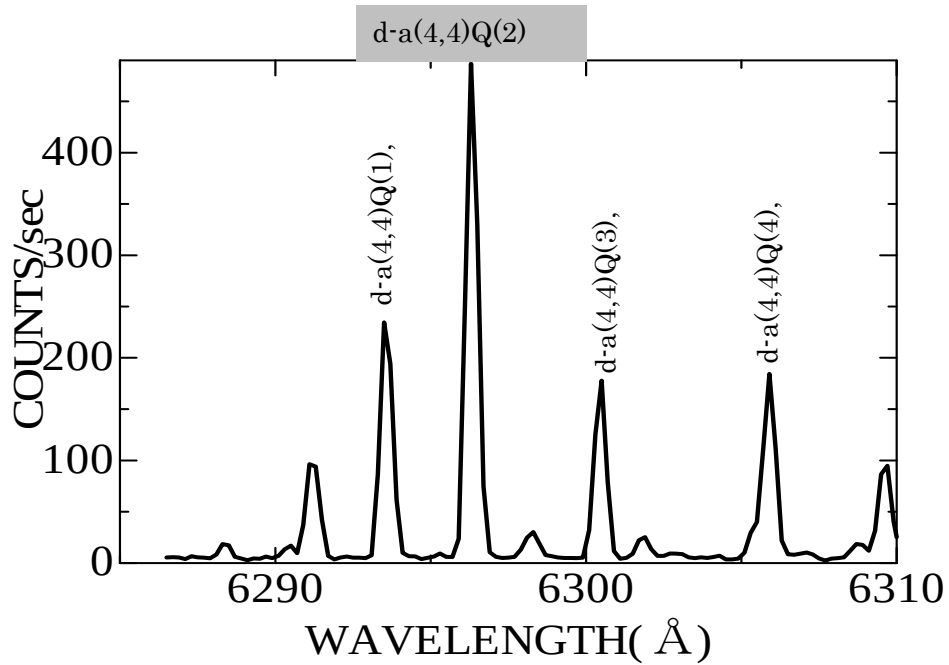


図5-3(a) D_2 波長分布 PM: R649, 分光器スリット: 0.06mm,
圧力: 1.4Pa, 電子加速電圧: 35V, 電子電流: 5.0A/m²

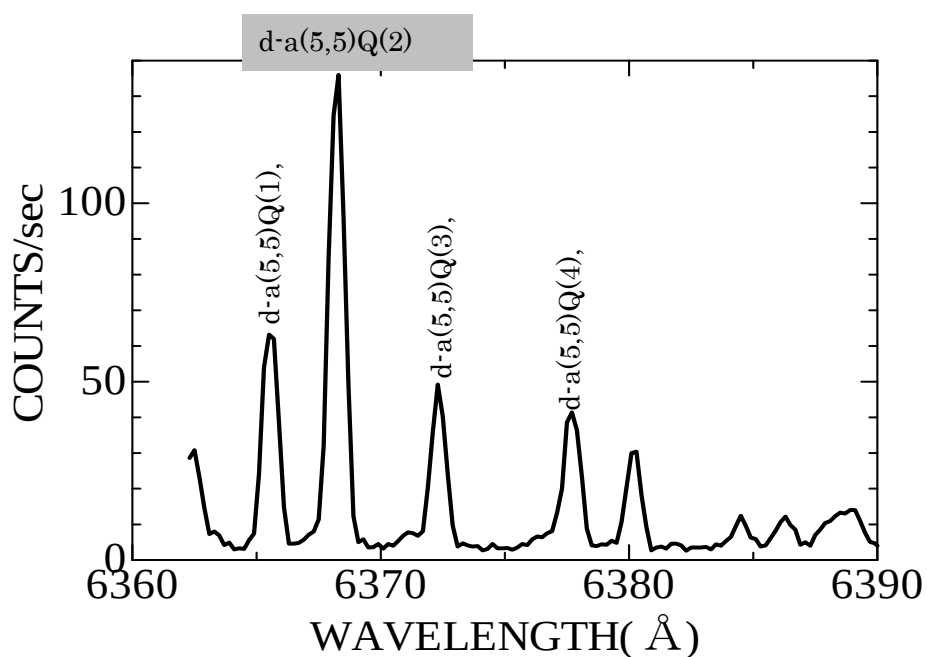


図 5－3(b) D₂波長分布 PM：R649, 分光器スリット：0.05mm,
圧力：1.6Pa, 電子加速電圧：35V, 電子電流：1.9A/m²

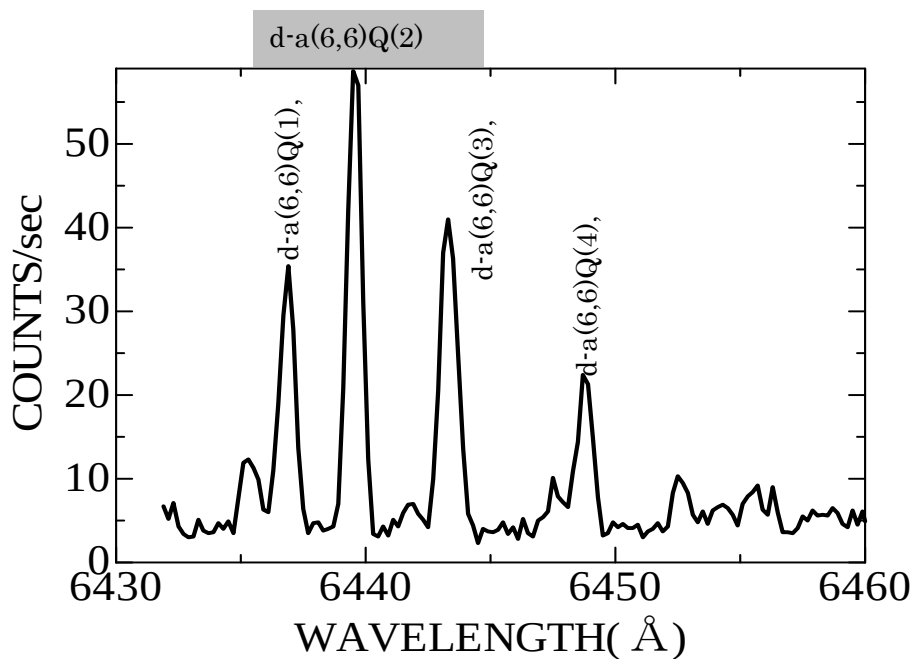


図 5－3(c) D₂波長分布 PM：R649, 分光器スリット：0.05mm,
圧力：1.6Pa, 電子加速電圧：35V, 電子電流：1.9A/m²

【5-2-2】 $d^3\Pi_u^-(v\geq 4)$ の崩壊曲線

発光崩壊に対して測定した時間スペクトルおよびそれにフィットする崩壊曲線の例を、図 5-4 および図 5-5 に示す。点が時間スペクトルであり、曲線が解析過程でフィットさせた崩壊曲線、すなわち (3-4) および (3-5) 式で表される曲線である。図中、 τ_1 が対象とする準位の寿命であり、その他は時間スペクトルへの混入成分である。また矢印は解析範囲の始点を示す。なお図に示した寿命値は、混入線の影響評価および圧力補正をする前のデータである。

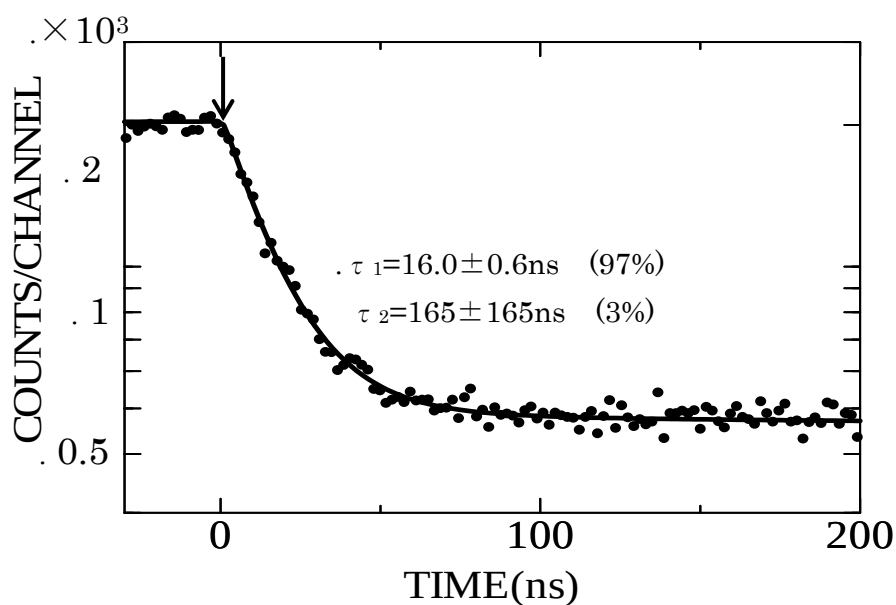


図 5 - 4 (a) H_2 d-a(4,4)Q(1)線($6429.9 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧 : 41V, パルス幅 : 196ns, パルス波高 : 10V
 時間間隔 : 1.89ns/ch, 圧力 : 1.4Pa

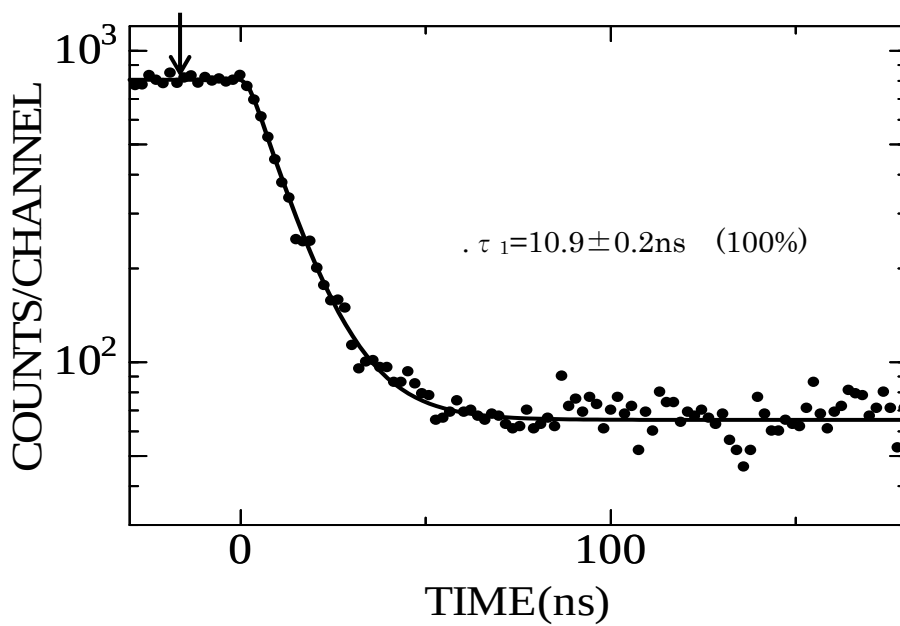


図 5 - 4 (b) H_2 d-a(5,5)Q(1)線($6529.2 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧 : 38V, パルス幅 : 200ns, パルス波高 : 10V
 時間間隔 : 1.89ns/ch, 圧力 : 1.4Pa

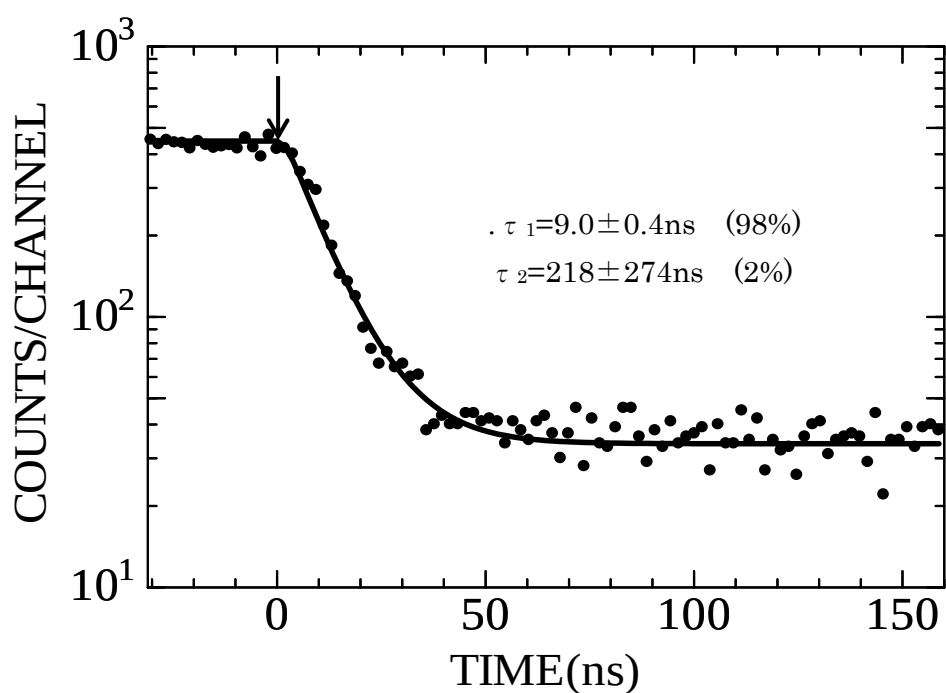


図5－4(c) H_2 d-a(6,6)Q(1)線(6625.7Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：34V，パルス幅：200ns，パルス波高：8 V
 時間間隔：1.89ns/ch，圧力：1.4Pa

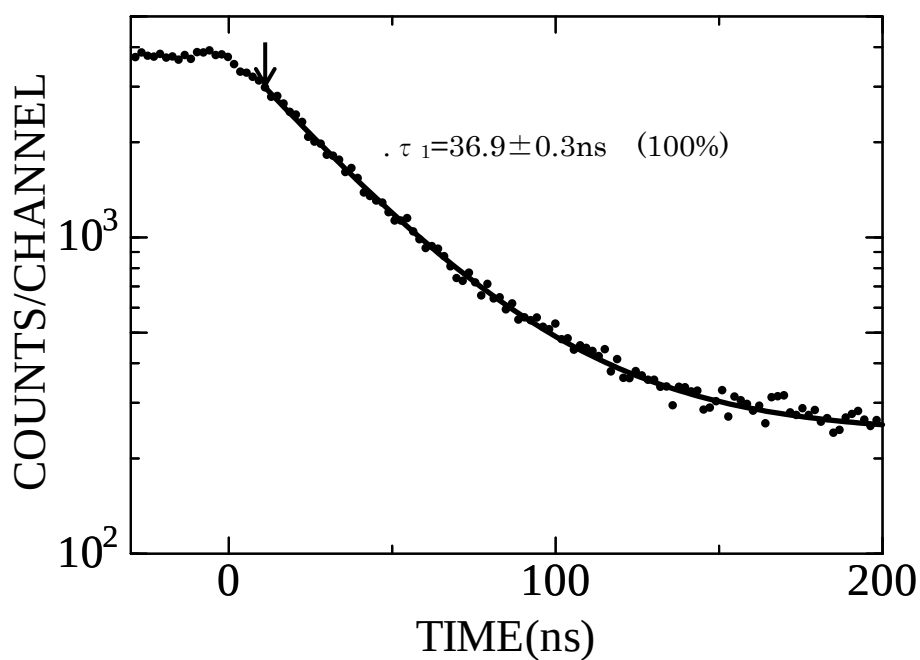


図5－5(a) D_2 d-a(4,4)Q(2)線(6296.3Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：30V，パルス幅：200ns，パルス波高：10 V
 時間間隔：1.87ns/ch，圧力：1.4Pa

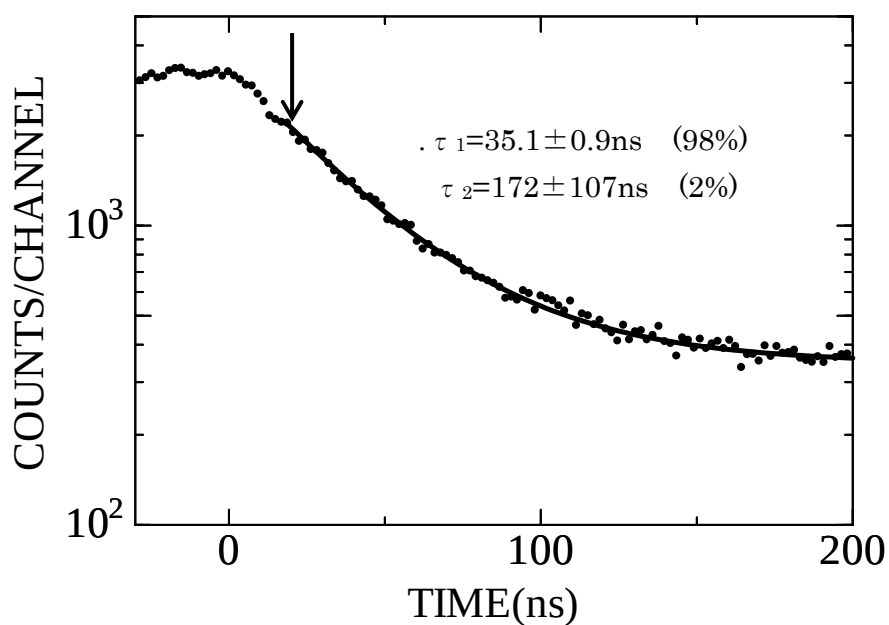


図5－5(b) D₂ d-a(5,5)Q(2)線(6368.3 Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：46V, パルス幅：200ns, パルス波高：10 V
 時間間隔：1.87ns/ch, 圧力：1.6Pa

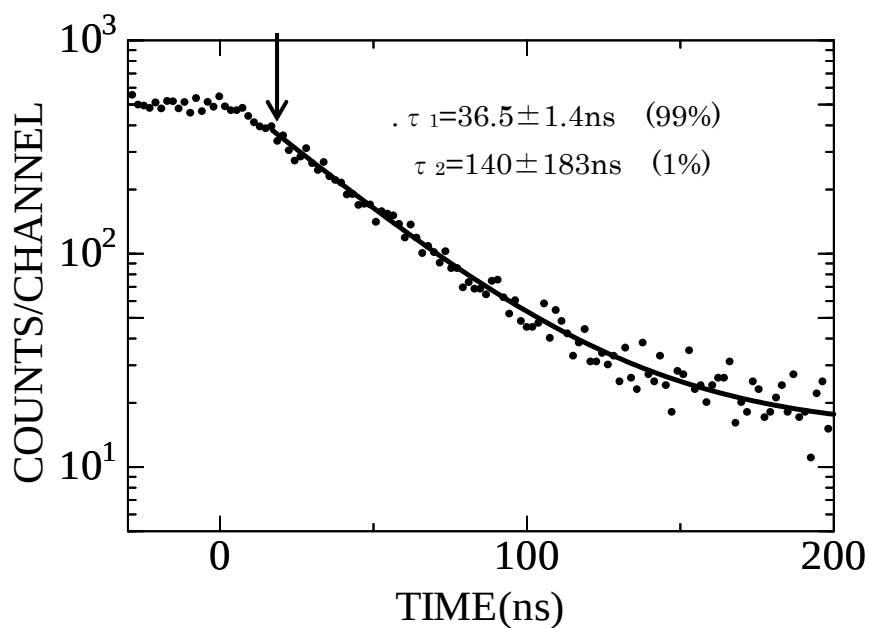


図5－5(c) D₂ d-a(6,6)Q(2)線(6439.5 Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：34V, パルス幅：200ns, パルス波高：10 V
 時間間隔：1.87ns/ch, 圧力：1.6Pa

【5-2-3】混入線および重複線の影響

1. H_2 に対して

〔Cro72〕のデータを使い, 【3-8-3】で述べた方法により混入線(波長が対象線と異なる)および重複線(波長が対象線と一致している)による寿命の誤差を見積もった。混入あるいは重複する線の寿命が長寿命の場合は解析過程で分離できるので, また混入または重複線の総強度が対象線の強度の1%以下の場合は, それに伴う寿命の誤差は統計誤差に比べて小さいので, 影響なしとみなす。 $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$ 各発光線についてコメントする。

(1) (4,4)Q(1)線 6429.9 Å

影響なし。

(2) (4,4)Q(2)線 6435.3 Å

P-B(0,10)R(3)線が重複しているが, P-B(0,10)R(0)およびP-B(0,10)P(1)線の強度が0なので影響なし。その他の混入線の強度より寿命の誤差は2%。

(3) (4,4)Q(3)線 6443.3 Å

$g-c(4,4)Q(1)$ が重複。 $g-c(4,4)R(2)$ の強度から対象線の19%の強度と推定。これと混入線の強度より寿命の誤差は13%。

(4) (5,5)Q(1)線 6529.2 Å

混入線の強度から寿命の誤差は1%

(5) (5,5)Q(2)線 6534.4 Å

P-B(0,10)P(5)線が重複。P-B(0,10)P(4)線の強度から対象線の2%の強度と推定。これと混入線の強度より寿命の誤差は4%。

(6) (5,5)Q(3)線 6542.3 Å

混入線の強度より寿命の誤差は5%。

(7) (6,6)Q(1)線 6625.7 Å

EF-C(23,0)Q(4)の混入があるが, 〔Gla84〕より寿命が200ns以上なので影響なし。その他の混入線より寿命の誤差は1%。

(8) (6,6)Q(3)線 6638.5 Å

GK-B(0,5)P(3)線の混入は, 寿命約300ns〔Gla84〕なので影響なし。しかし同定されていない混入線の強度が大きく, 寿命の誤差は28%。

2. D_2 に対して

測定した $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$ (4,4)Q(2), (5,5)Q(2)および(6,6)Q(2)線の波長6296.2, 6368.3 および6439.5 Åからそれぞれ ± 1 Å以内にある発光線を文献〔Fre85〕によって調べたが発見できなかった。よって重複・混入線の影響はないとみなす。

【5-2-4】カスケードの影響

H_2 , D_2 $d^3\Pi_u$ ($v=0-3$) へのカスケード影響評価と同様, 【4-3-4】で述べた理由によって, 本節で示した寿命値へのカスケード効果は無視できる。

【5-2-5】圧力の影響

第4章【4-3-3】で求めた圧力補正係数を用いて圧力ゼロでの寿命を導出した。
すなわち

$$1/\tau_0 = 1/\tau - Kp$$

を使う。ここに τ は測定寿命、 $K=(1.07 \pm 0.14) \times 10^{-3} \text{ns}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ は圧力補正係数、 $p(\text{Pa})$ は気体圧力、 τ_0 は圧力ゼロでの寿命である。この補正により、 H_2 の寿命値には統計誤差以下の変化しかもたらさないが、 D_2 のデータには最大6.6%の変化をもたらす。

【5-2-6】測定結果

以上のさまざまな影響を考慮した、 H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^- \nu=4, 5, 6$ の寿命測定結果を表5-1(a), (b)に示す。捕らえた発光遷移はいずれも $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ バンドに属する振動・回転線である。ここで示す寿命値は、備考欄でことわったもの以外は、[Kiy99]で示した実験結果の基になった測定データを解析し直し、かつ混入線の影響を考慮すると同時に圧力補正を施したものである。「[Kiy99] 計算値」は【5-4】節で述べる計算方法で、Stolyarov et al.によって計算された寿命である。表より、明らかに H_2 の寿命は D_2 に比べて短く、 D_2 の寿命は第4章で示した H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^- \nu=0-3$ の寿命にほぼ等しいことがわかる。

表5-1(a) H_2 $d^3\Pi_u^- \nu=4, 5, 6$ の寿命

TAC レンジ 1000ns/512CH, 誤差は、統計誤差, 混入線の誤差,
および圧力補正の誤差を含む。

準位 ν, N	発光遷移	本研究 測定値 (ns)	成分数	[Kiy99] 計算値 (ns)	[Kiy99] 測定値 (ns)
4, 1	(4, 4)Q(1)	16.4 ± 0.6	2	9.9 ± 0.5	16.0 ± 0.6
4, 3	(4, 4)Q(3)	17.0 ± 2.4	1	10.5 ± 0.5	16.6 ± 0.7
5, 1	(5, 5)Q(1)	11.1 ± 0.2	1	7.3 ± 0.3	11.5 ± 0.6
5, 2	(5, 5)Q(2)	11.6 ± 0.8	2	7.5 ± 0.3	12.3 ± 0.9
5, 3	(5, 5)Q(3)	11.1 ± 1.1	2	7.8 ± 0.3	10.9 ± 0.9
6, 1	(6, 6)Q(1)	9.1 ± 0.4	2	5.6 ± 0.3	10.2 ± 0.4 a
6, 3	(6, 6)Q(3)	11.5 ± 6.0	2	5.9 ± 0.3	11.3 ± 5.3

a : 1 成分フィット

表 5-1(b) D_2 $d^3\Pi_u^-$ $v=4, 5, 6$ の寿命

TAC レンジ 1000ns/512CH, 誤差は統計誤差および圧力補正の誤差から成る。

準位 v, N	発光遷移	本研究 測定値 (ns)	成分数	[Kiy99] 測定値 (ns)
4, 2	(4, 4)Q(2)	40.4 ± 0.4	1	37.9 ± 0.2
5, 2	(5, 5)Q(2)	37.3 ± 1.1	2	35.1 ± 0.9
6, 2	(6, 6)Q(2)	38.8 ± 2.4	2	36.4 ± 2.1

【5-3】 $e^3\Sigma_u^+$ 状態の寿命測定

【5-3-1】 $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光線の波長分布

寿命測定に使った発光線を含む H_2 および D_2 の波長分布を図 5-6 および図 5-7 に示す。

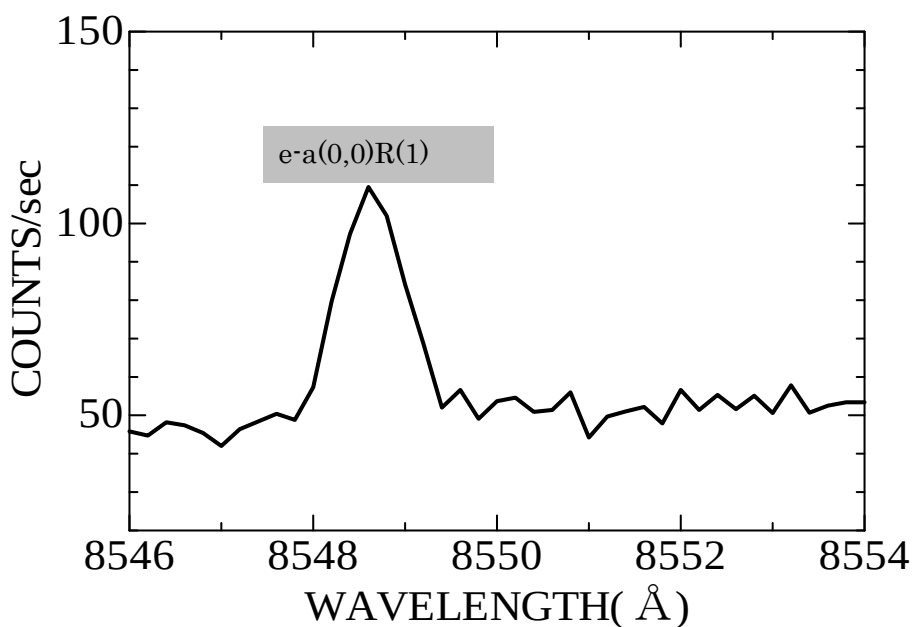


図 5-6(a) H_2 波長分布 PM: R2257P,

圧力: 1.4Pa, 電子加速電圧: 4.9V, 電子電流: 3.0A/m²

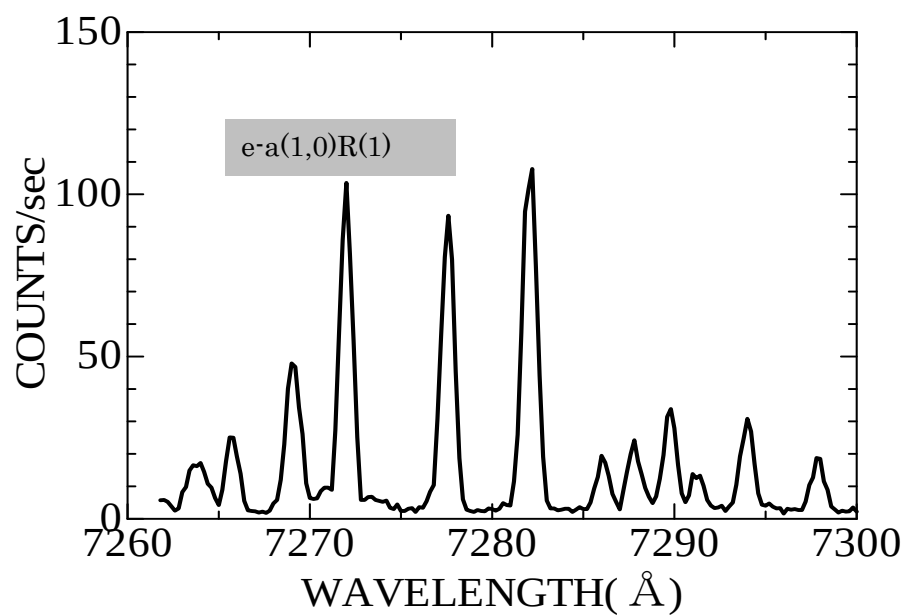


図 5－6 (b) H₂ 波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm
 圧力 : 0.89Pa, 電子加速電圧 : 4.7 V, 電子電流 : 2.1A/m²

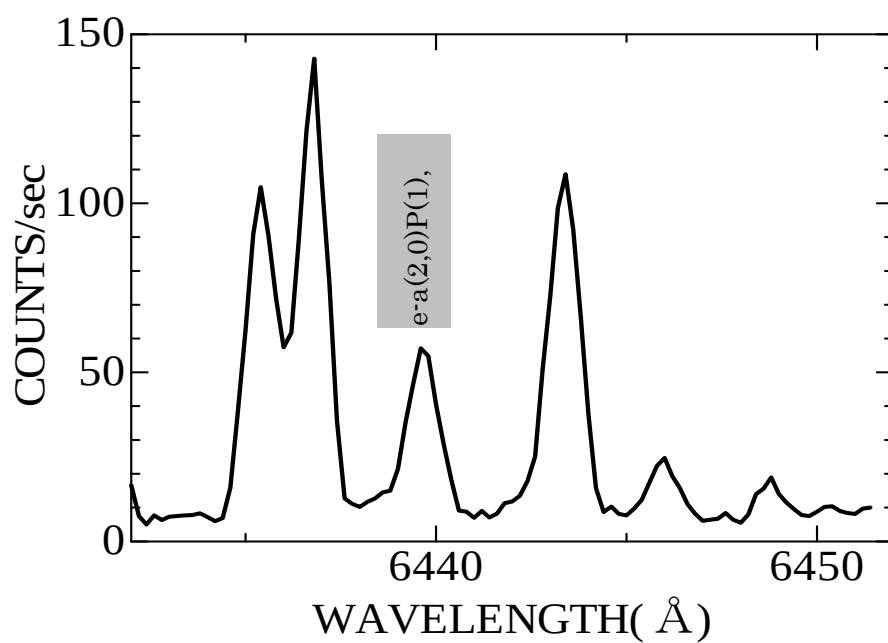


図 5－6 (c) H₂ 波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm
 圧力 : 1.5Pa, 電子加速電圧 : 4.5 V, 電子電流 : 5.8A/m²

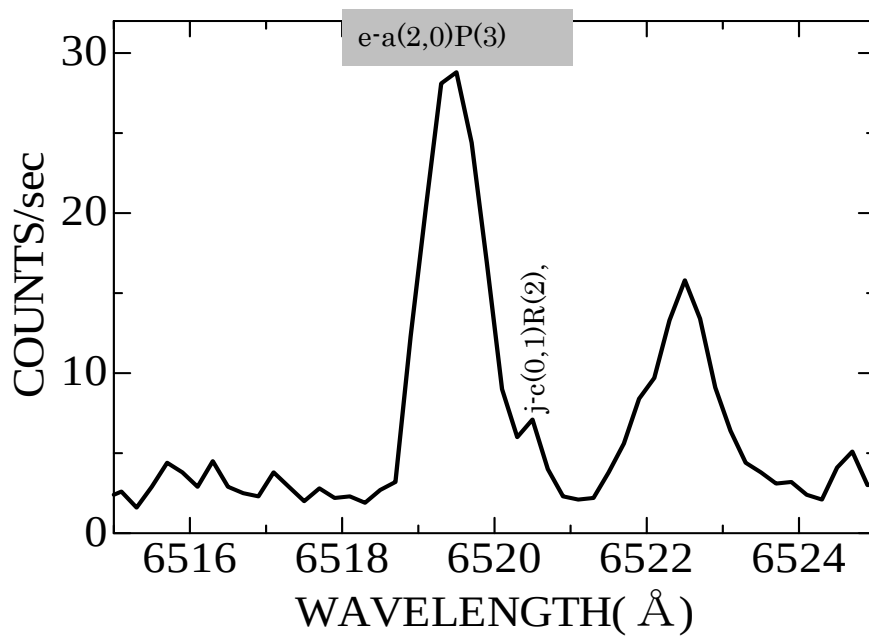


図 5-6 (d) H_2 波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm
 圧力 : 0.74Pa, 電子加速電圧 : 4.9 V, 電子電流 : 2.7A/m^2

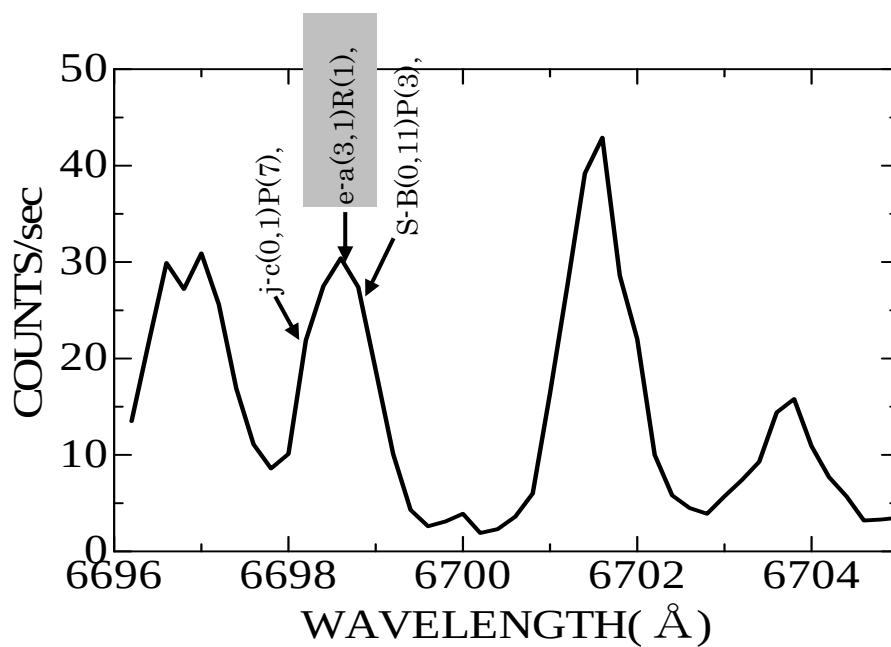


図 5-6 (e) H_2 波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm
 圧力 : 0.93Pa, 電子加速電圧 : 4.2 V, 電子電流 : 3.3A/m^2

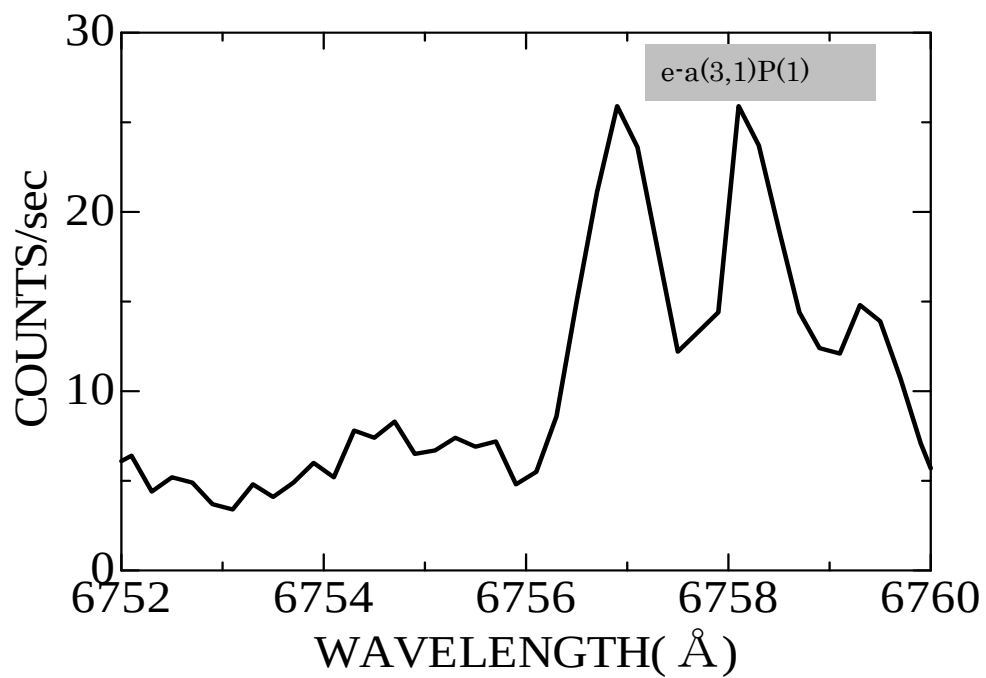


図 5-6 (f) H₂ 波長分布 PM: R649, スリット: 0.06mm
 圧力: 1.5Pa, 電子加速電圧: 4.9V, 電子電流: 1.4A/m²

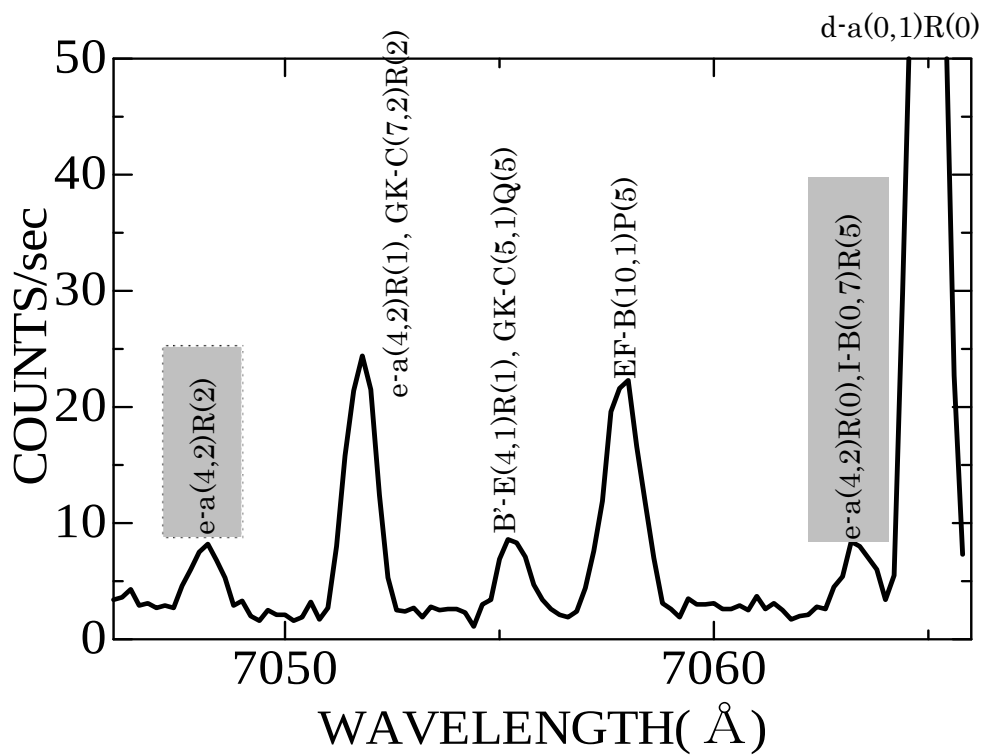


図 5-6 (g) H₂ 波長分布 PM: R649, 分光器スリット: 0.06mm
 圧力: 0.80Pa, 電子加速電圧: 45V, 電子電流: 6.8A/m²

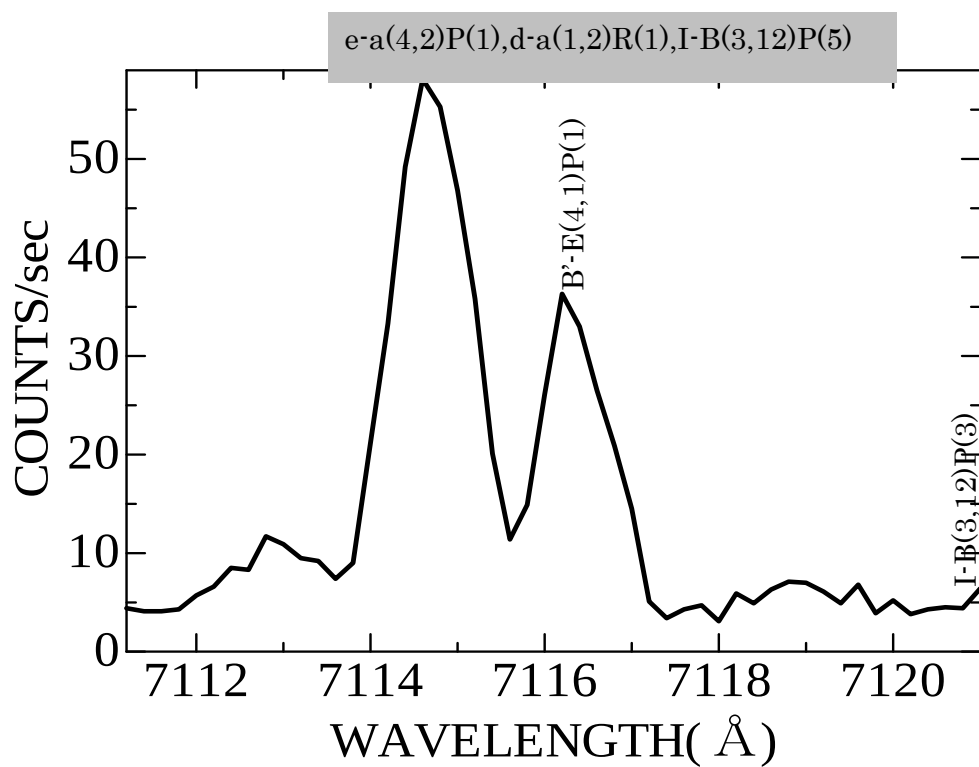


図 5－6 (h) H₂波長分布 PM:R649, 分光器スリット:0.07mm
 圧力:1.2Pa, 電子加速電圧:47V, 電子電流:15.6 A/m²

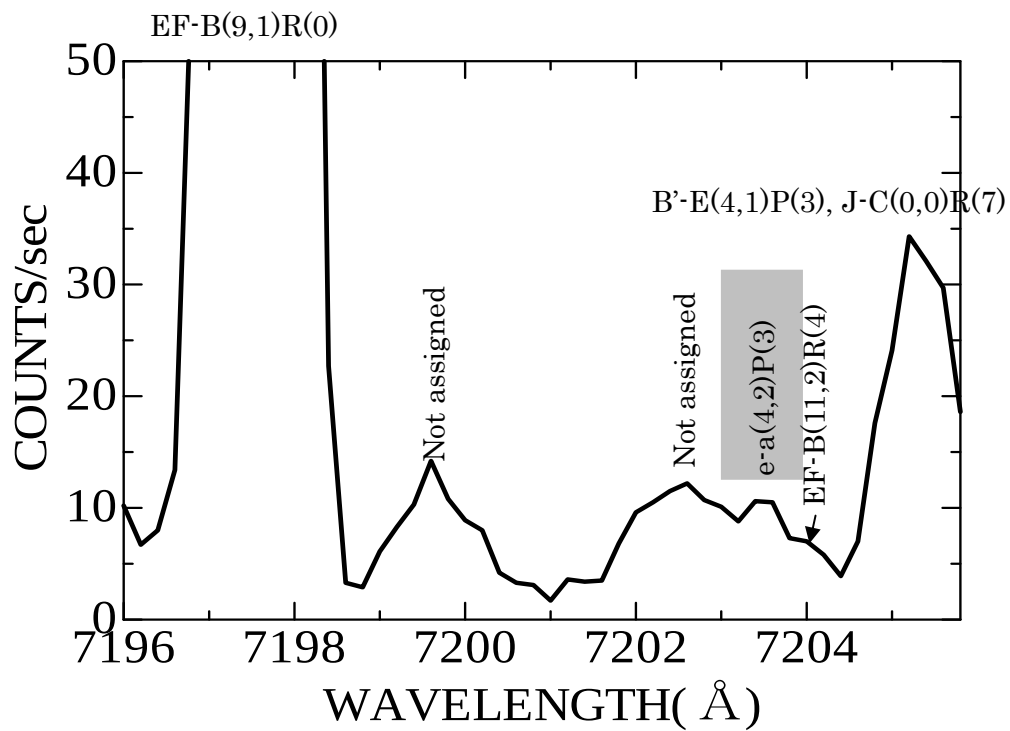


図 5－6 (i) H₂波長分布 PM:R649, 分光器スリット:0.07mm
 圧力:1.5Pa, 電子加速電圧:57V, 電子電流:13.0 A/m²

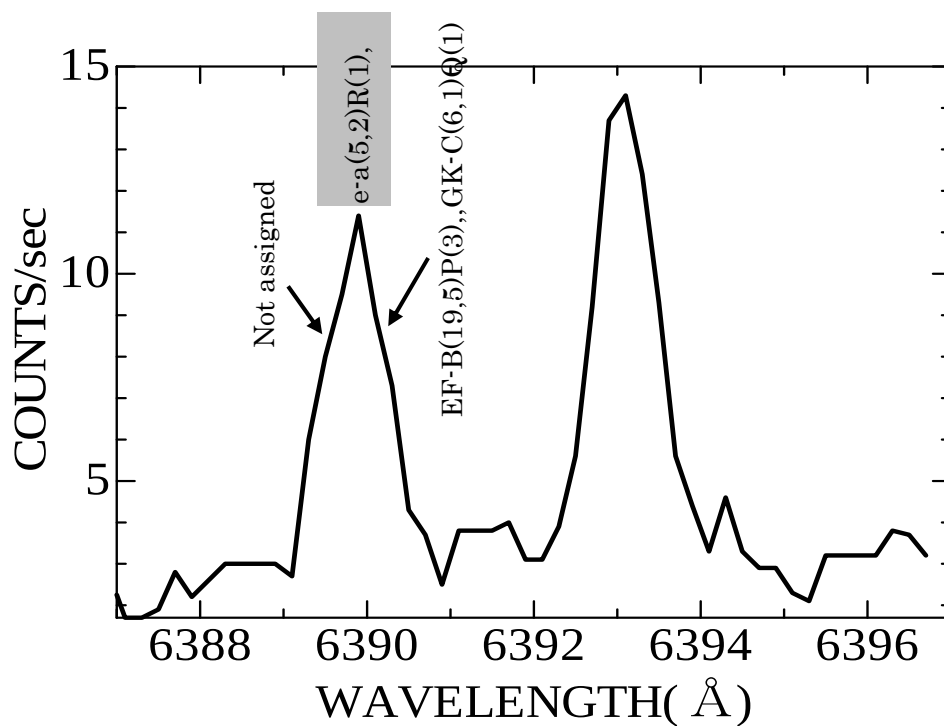


図 5 - 6 (j) H_2 波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm

圧力 : 1.3Pa, 電子加速電圧 : 4.5 V, 電子電流 : 1.7A/m²

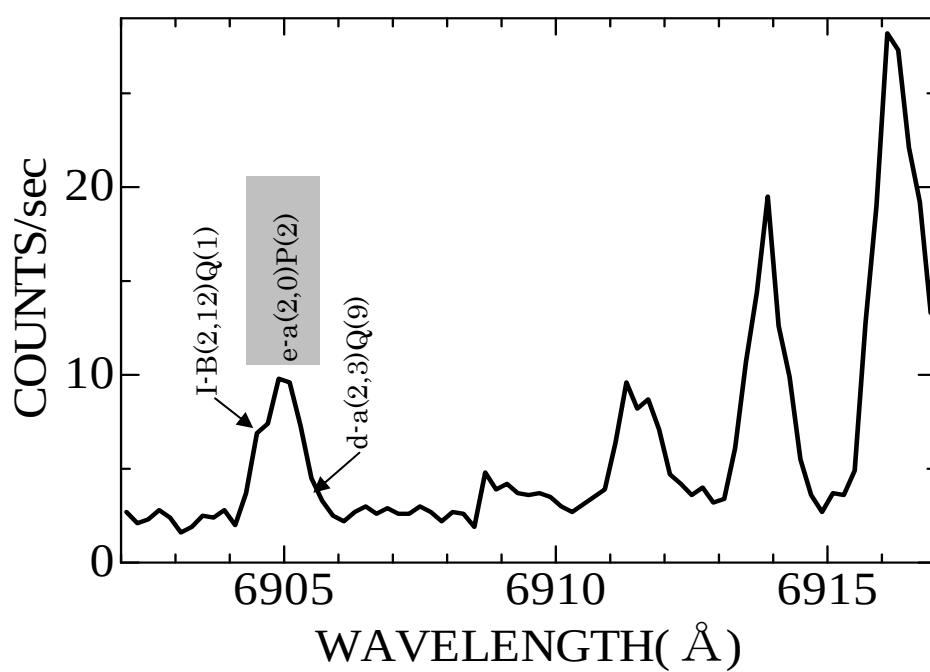


図 5 - 7 (a) D_2 波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm

圧力 : 1.7Pa, 電子加速電圧 : 5.3 V, 電子電流 : 7.5A/m²

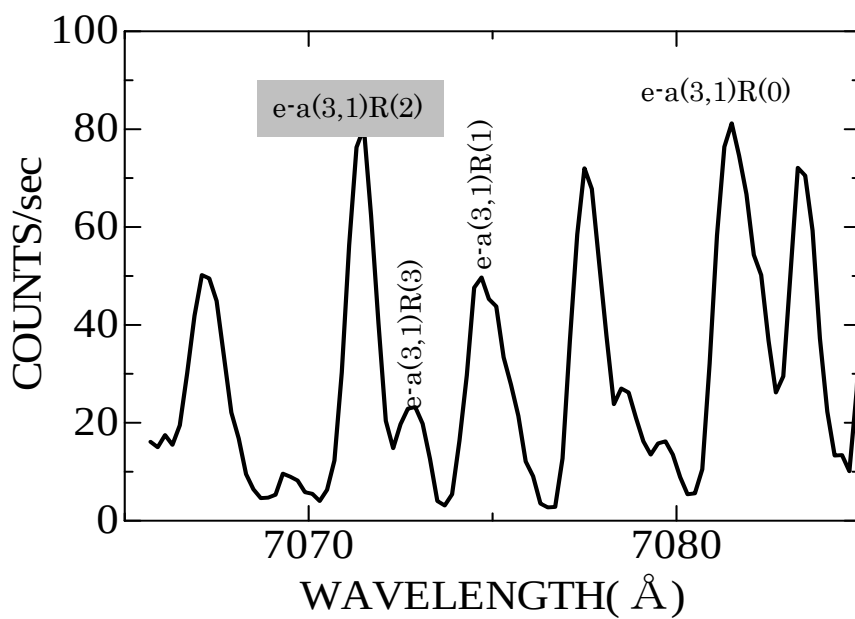


図 5－7 (b) D₂波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm
 圧力 : 1.4Pa, 電子加速電圧 : 5.3 V, 電子電流 : 1.3 A/m²

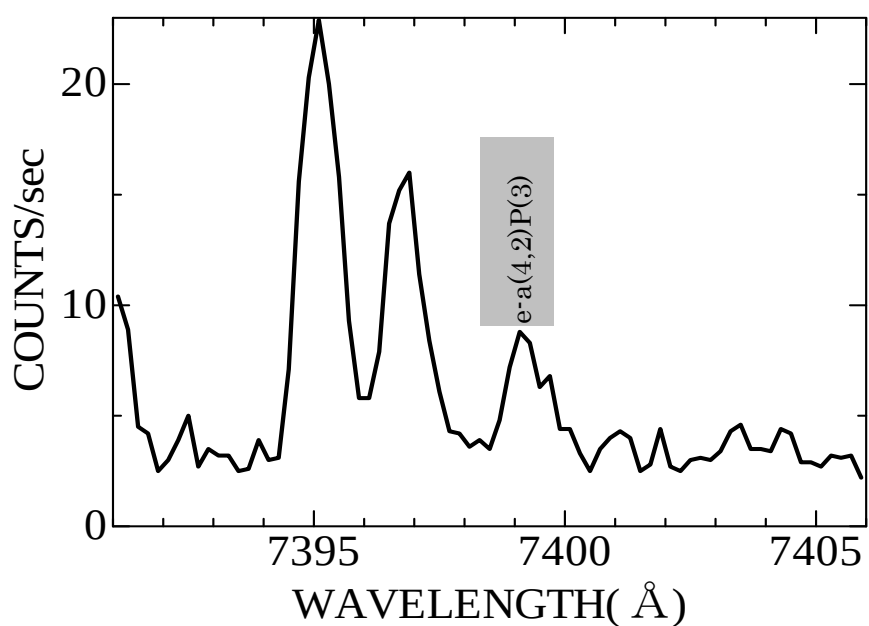


図 5－7 (c) D₂波長分布 PM : R649, スリット : 0.06mm
 圧力 : 1.7Pa, 電子加速電圧 : 5.3 V, 電子電流 : 7.5 A/m²

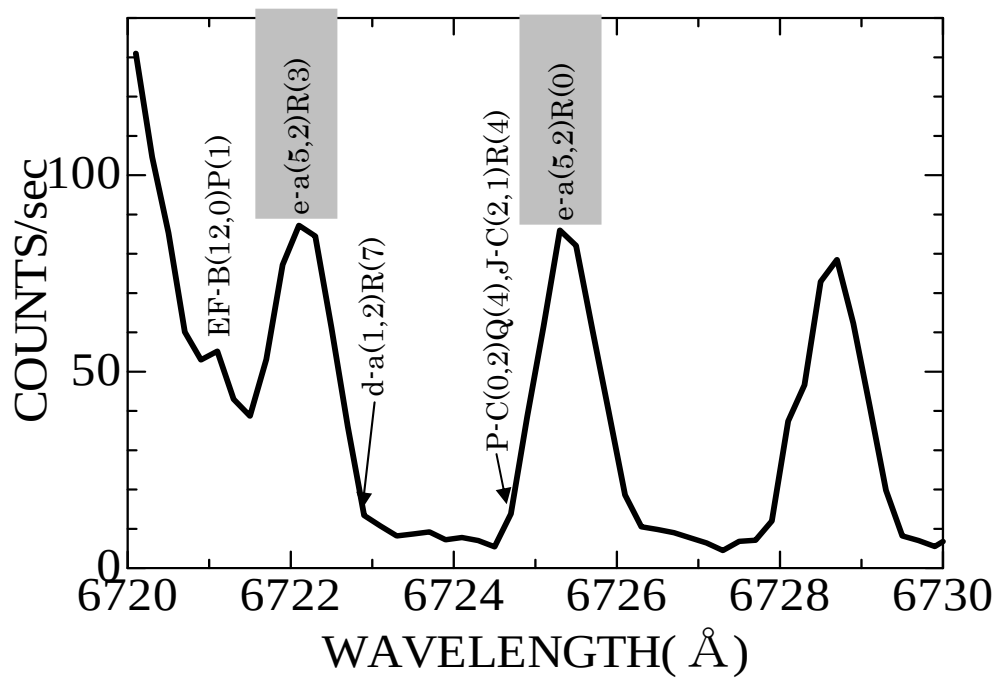


図5-7(d) D₂波長分布 PM:R649, 分光器スリット:0.06mm
 圧力:1.6Pa, 電子加速電圧:57V, 電子電流:5.2 A/m²

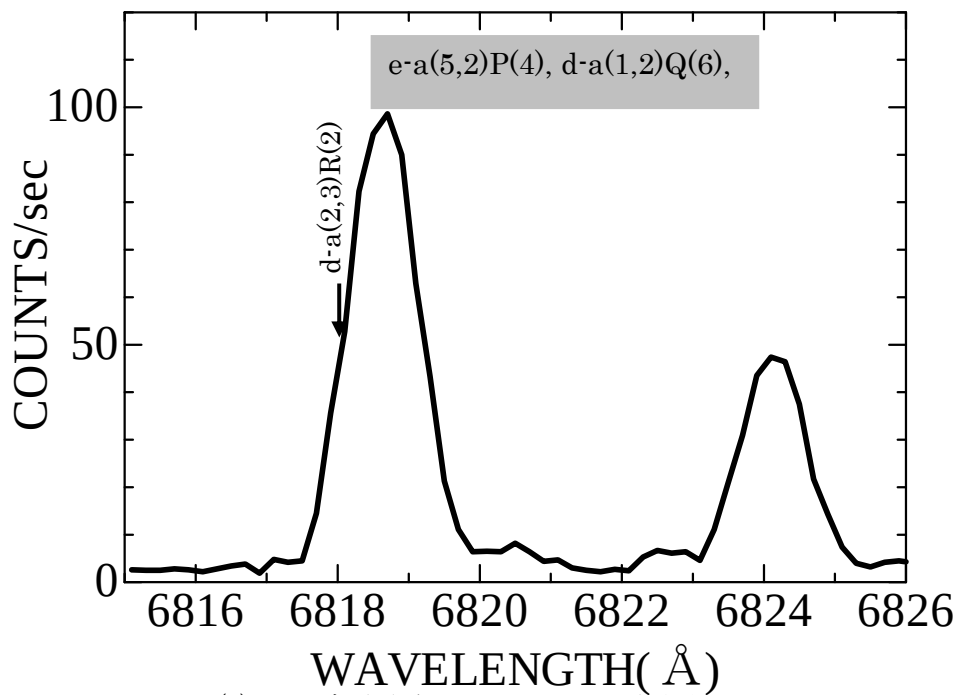


図5-7(e) D₂波長分布 PM:R649, 分光器スリット:0.06mm
 圧力:1.6Pa, 電子加速電圧:57V, 電子電流:5.2 A/m²

【5-3-2】 $e^3\Sigma_u^+$ 振動・回転状態の崩壊曲線

図5-8, 5-9に, DCEP法で採取した H_2 , D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 振動・回転状態の時間スペクトルおよびそれらにフィットする崩壊曲線を示す。図中, τ_1 が対象とする準位の寿命であり, その他は時間スペクトルへの混入成分である。また矢印は解析範囲の始点を示す。なお図に示した寿命の誤差は, 混入線の影響評価をする前の値である。

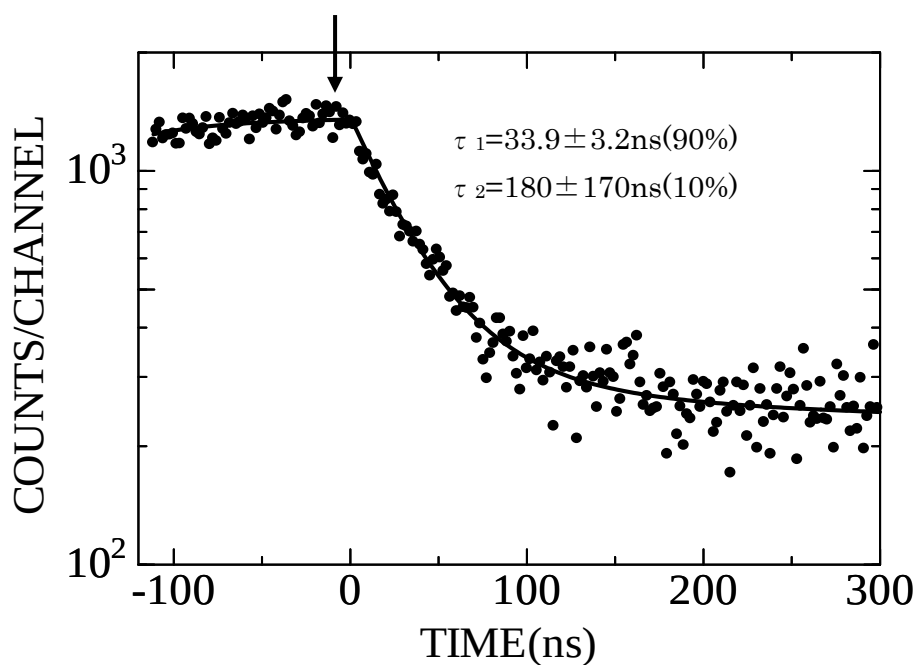


図5-8(a) H_2 $e-a(0,0)R(1)$ 線(8548.6 Å)を捕らえた崩壊データ
電子加速電圧: 37V, パルス幅: 200ns, パルス波高: 12V
時間間隔: 1.89ns/ch, 圧力: 1.5Pa

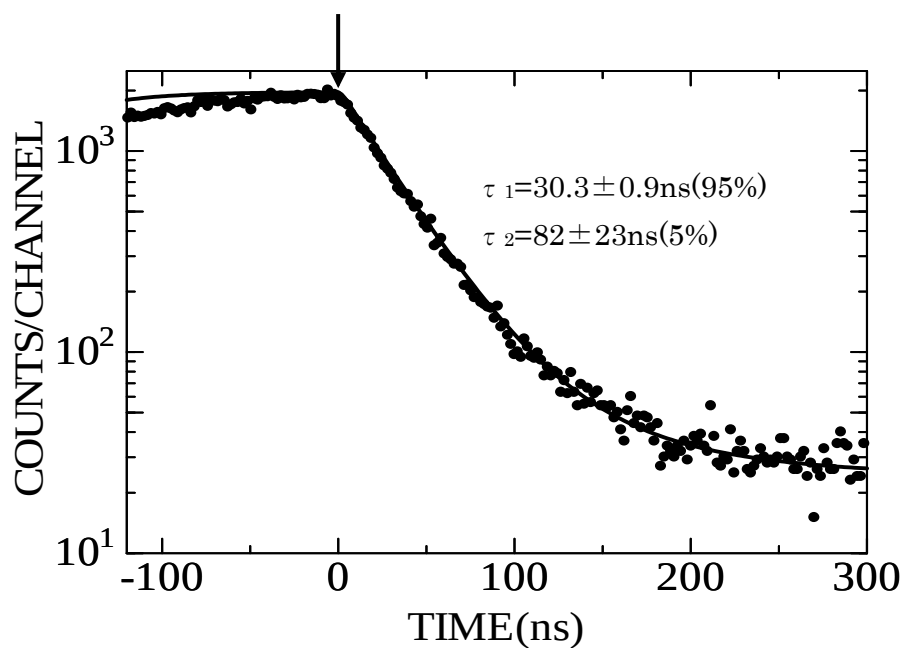


図 5－8 (b) H_2 e-a(1,0)R(1)線(7272.0 Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧: 47V, パルス幅: 200ns, パルス波高: 12V, 時間間隔: 1.89ns/ch,
 圧力: 1.3Pa, 寿命値はカスケード解析により修正される (本文参照)。

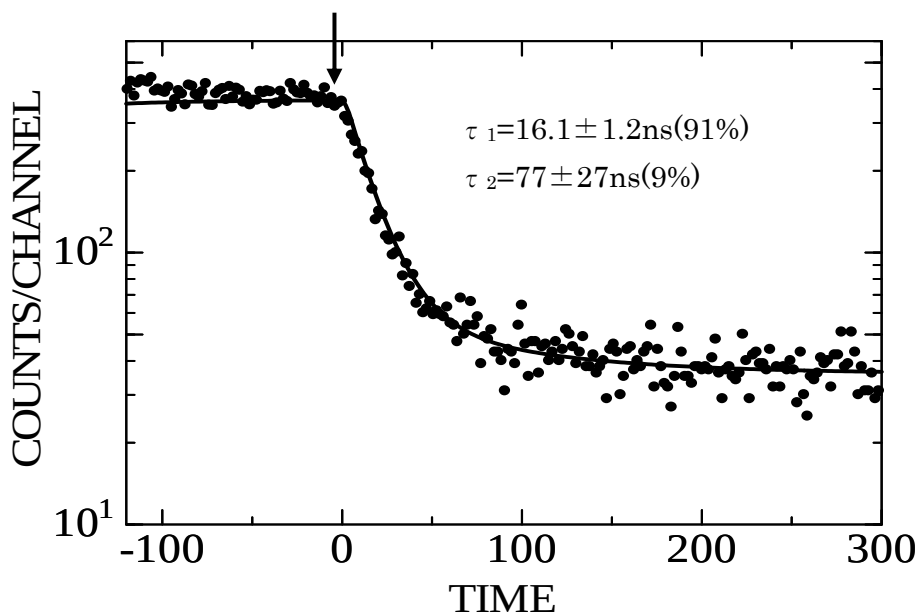


図 5－8 (c) H_2 e-a(2,0)P(1)線(6439.1 Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧: 45V, パルス幅: 200ns, パルス波高: 12V
 時間間隔: 1.89ns/ch, 圧力: 1.5Pa

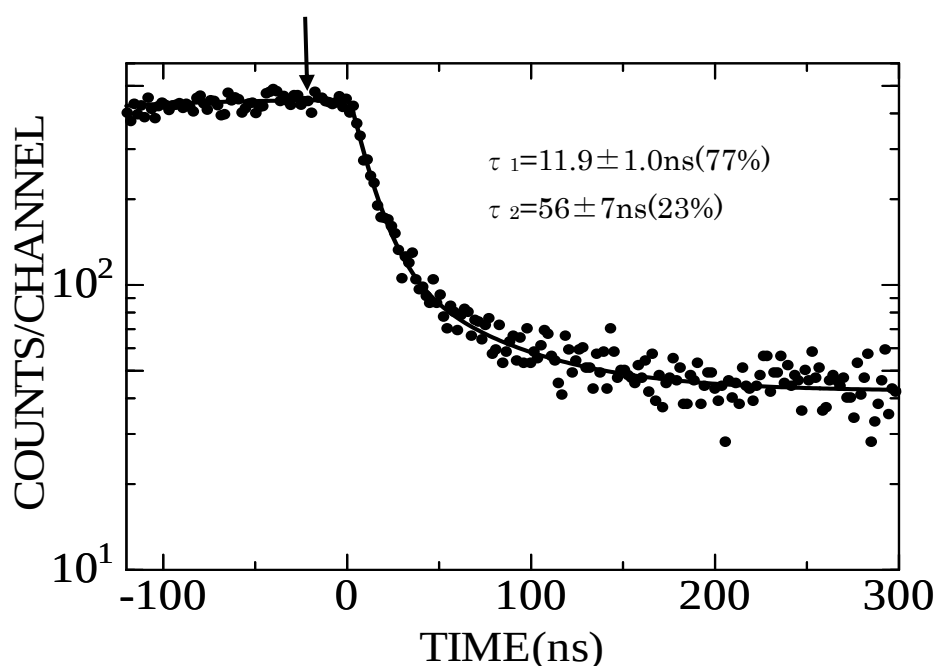


図 5 - 8 (d) H_2 e-a(2,0)P(3)線(6519.5 Å)を捕らえた崩壊データ

電子加速電圧：60V, パルス幅：200ns, パルス波高：12V

時間間隔：1.89ns/ch, 圧力：1.6Pa

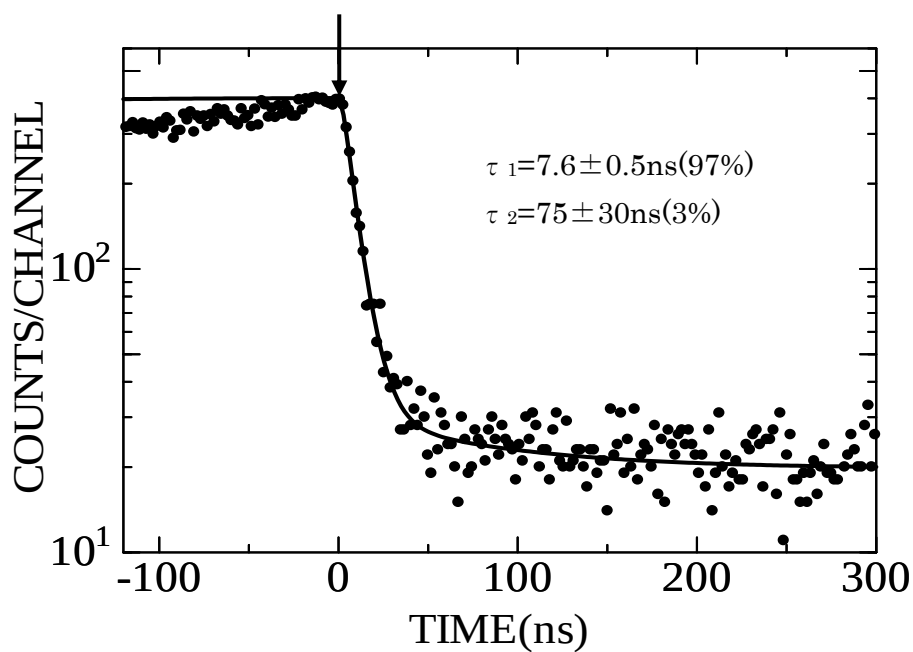


図 5 - 8 (e) H_2 e-a(3,1)P(1)線(6758.1 Å)を捕らえた崩壊データ

電子加速電圧：49V, パルス幅：200ns, パルス波高：12V

時間間隔：1.89ns/ch, 圧力：1.5Pa

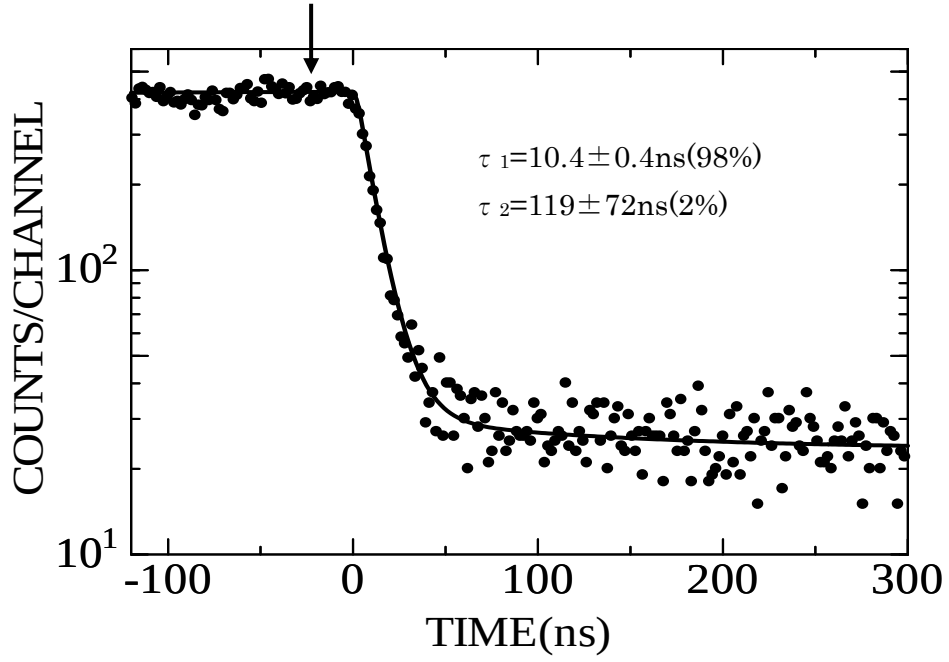


図 5－8 (f) H_2 e-a(3,1)R(1)線($6098.6 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：50V，パルス幅：200ns，パルス波高：12V
 時間間隔：1.89ns/ch，圧力：1.5Pa

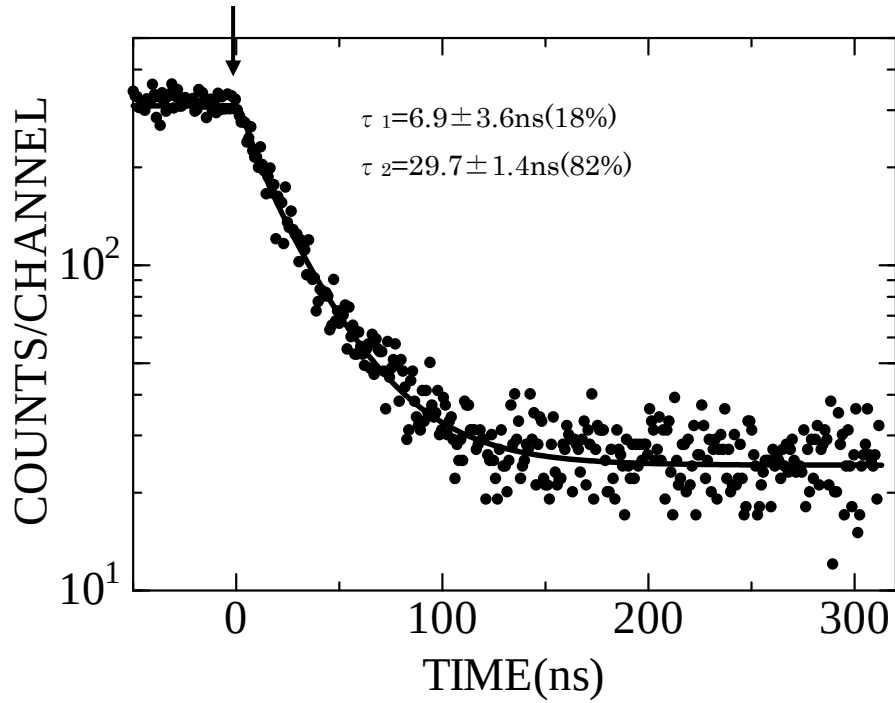


図 5－8 (g) H_2 e-a(4,2)P(1)線に対する崩壊曲線。点：TAC データ，
 実線：フィット曲線。 τ_2 は，混入している d-a(1,2)R(1)線の寿命と考えられる。

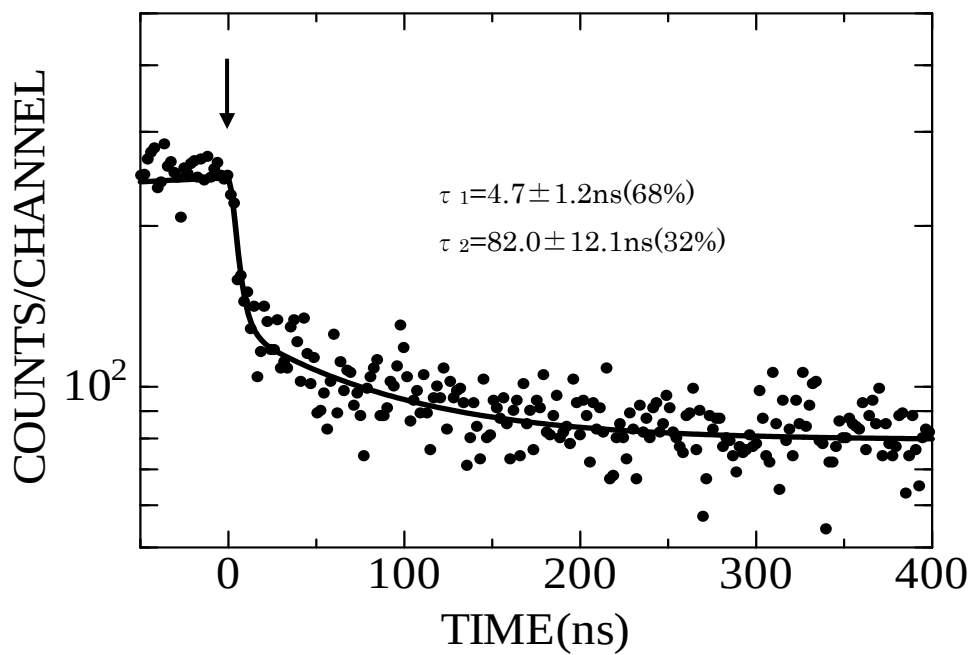


図 5－8 (h) $\text{H}_2 \text{ e-a}(4,2)\text{R}(0)$ 線に対する崩壊曲線。点：TAC データ，
実線：フィット曲線。

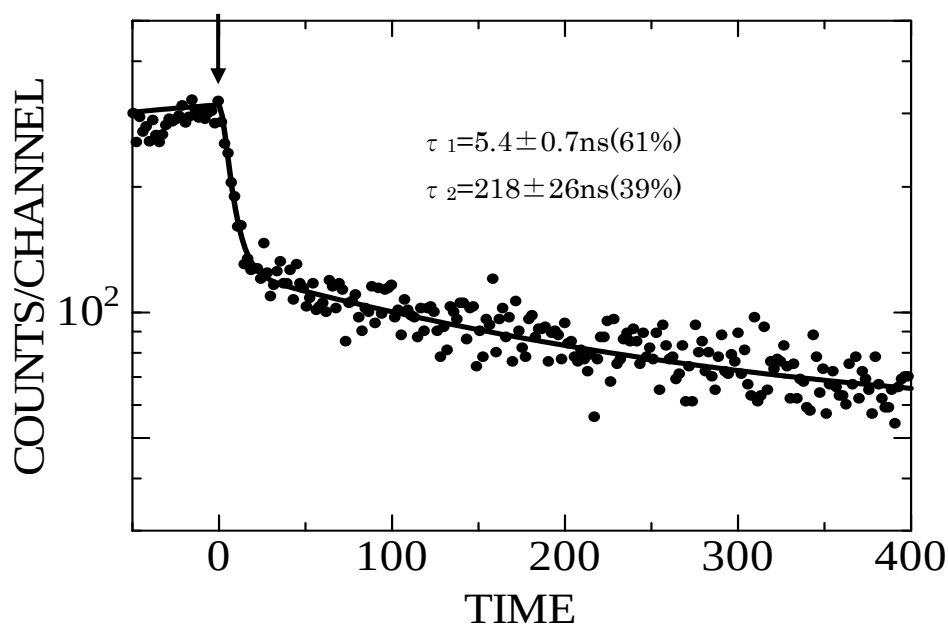


図 5－8 (i) $\text{H}_2 \text{ e-a}(4,2)\text{P}(3)$ 線に対する崩壊曲線。点：TAC データ，
実線：フィット曲線。

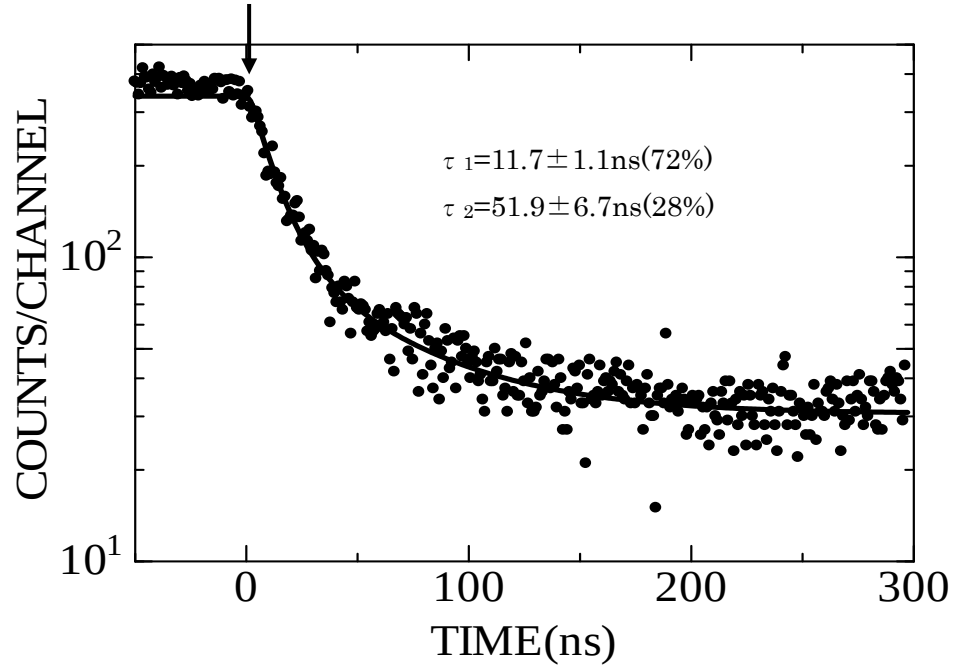


図 5－8(j) H_2 e-a(4,2)R(2)線に対する崩壊曲線。点：TAC データ，
実線：フィット曲線。

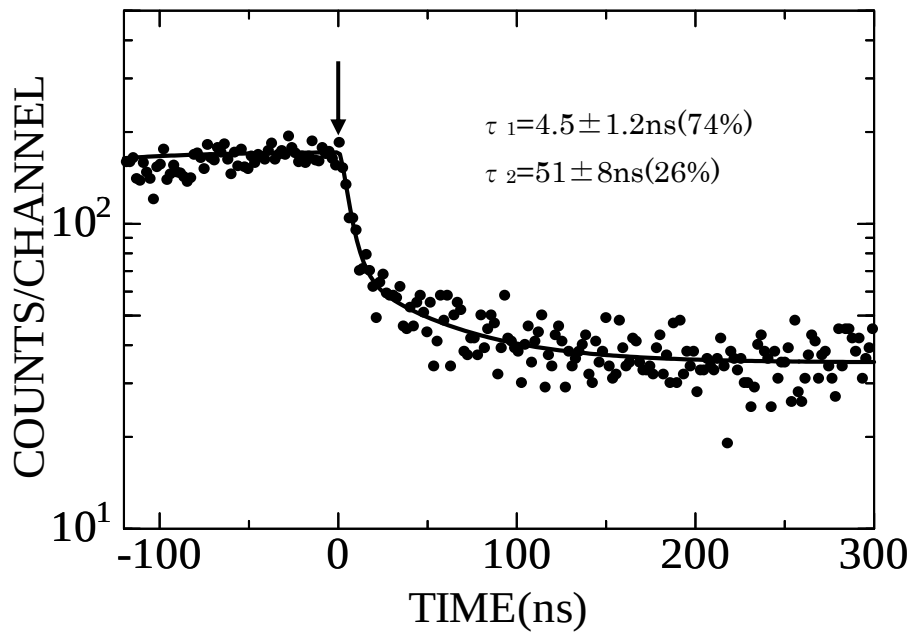


図 5－8(k) H_2 e-a(5,2)R(1)線(6389.7 Å)を捕らえた崩壊データ
電子加速電圧：55V，パルス幅：200ns，パルス波高：10V
時間間隔：1.89ns/ch，圧力：1.8Pa

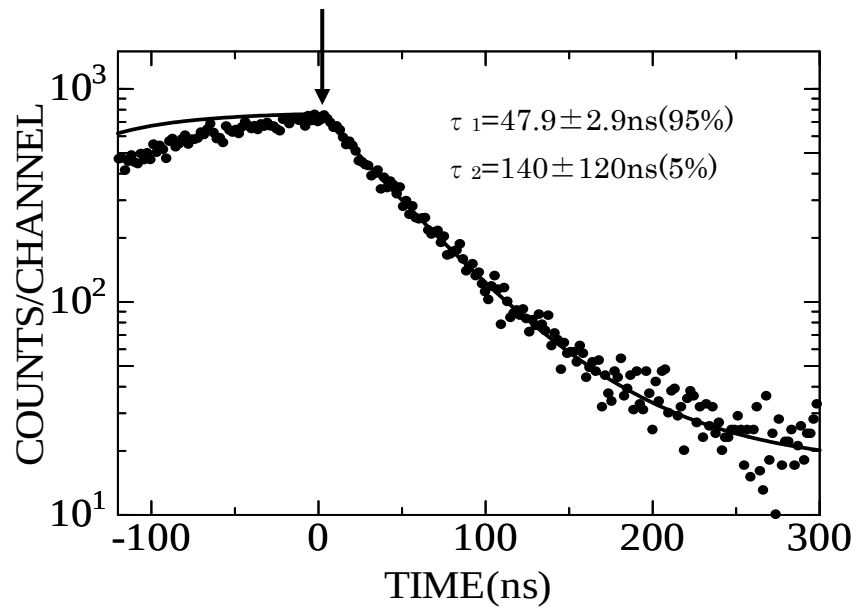


図5－9(a) D_2 e-a(2,0)P(2)線(6905.0Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：54V, パルス幅：200ns, パルス波高：12V
 時間間隔：1.89ns/ch, 圧力：1.7Pa

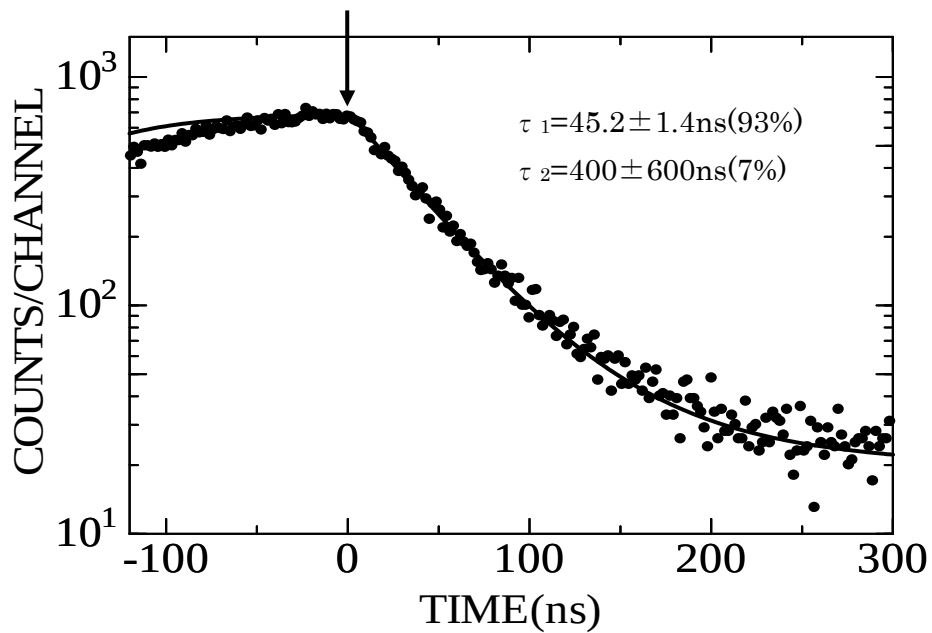


図5－9(b) D_2 e-a(3,1)R(2)線(7071.5Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：53V, パルス幅：200ns, パルス波高：10V
 時間間隔：1.89ns/ch, 圧力：1.4Pa

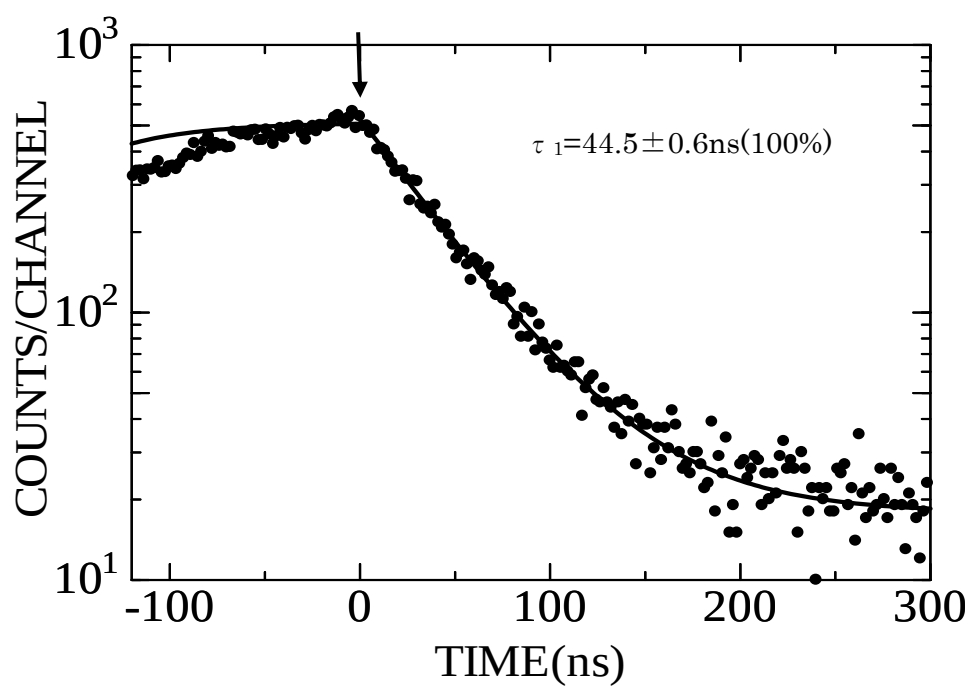


図5－9(c) D_2 e-a(4,2)P(3)線(7399.1Å)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：54V，パルス幅：200ns，パルス波高：12V
 時間間隔：1.89ns/ch，圧力：1.7Pa

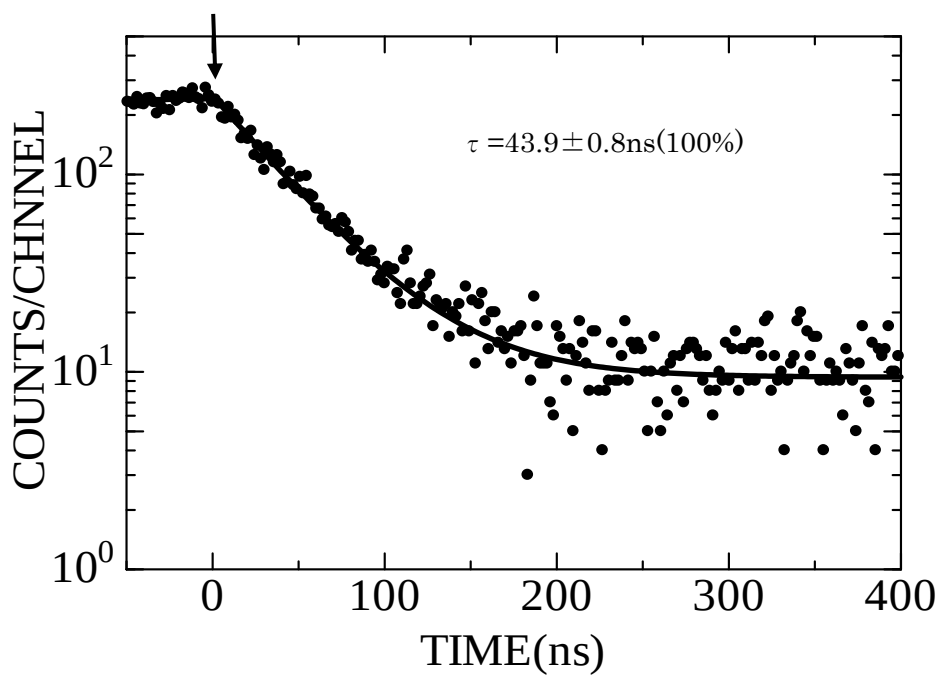


図5－9(d) D_2 e-a(5,2)R(0)線に対する崩壊曲線。点：TAC データ，
 実線：フィット曲線。

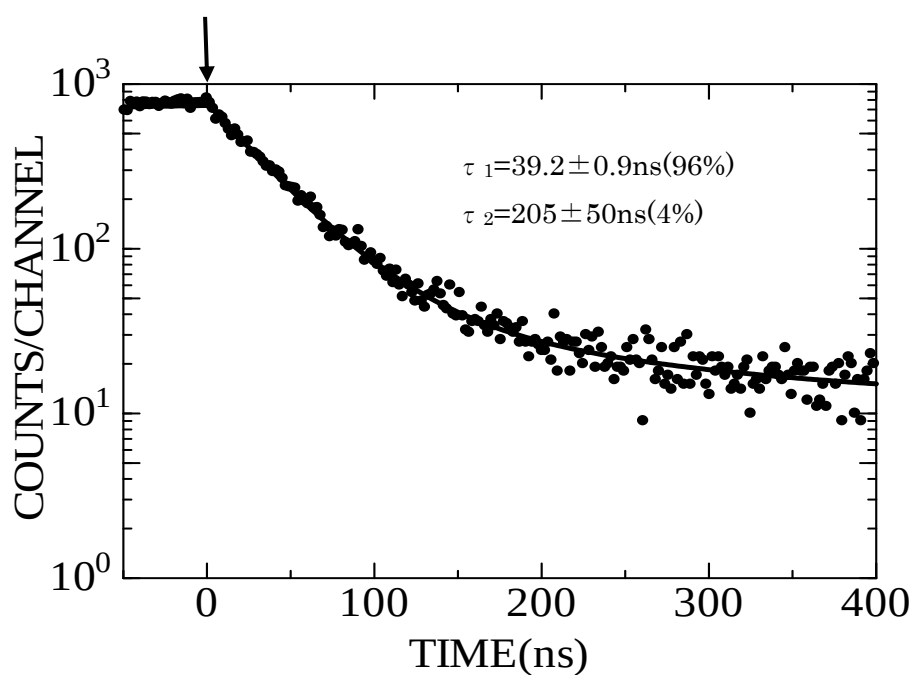


図 5－9 (e) D_2 e-a(5,2)P(4)線に対する崩壊曲線。点：TAC データ，
実線：フィット曲線。d-a(1,2)Q(6)線の混入あり。

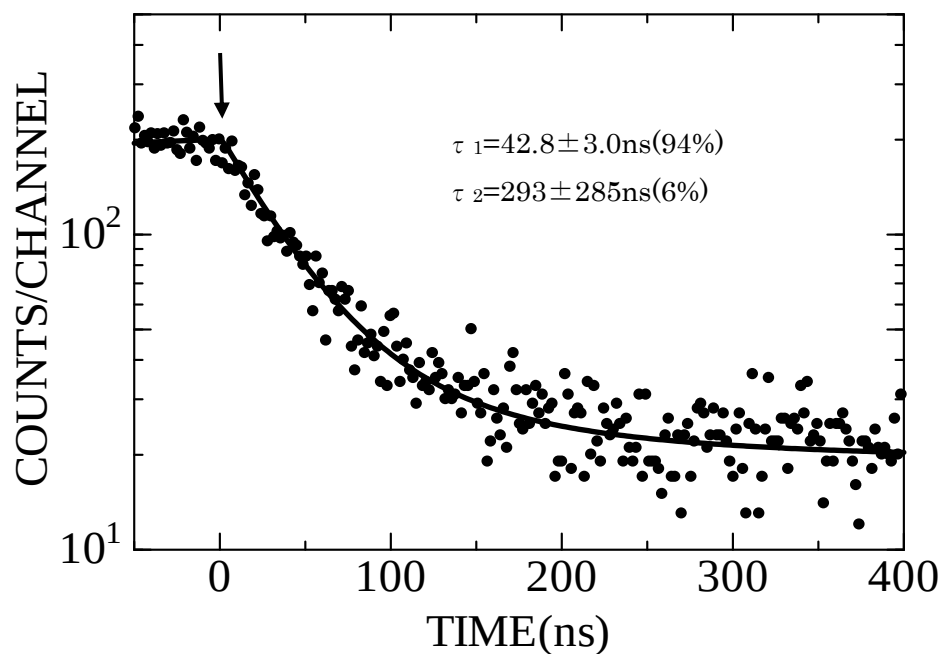


図 5－9 (f) D_2 e-a(5,2)R(3)線に対する崩壊曲線。点：TAC データ，
実線：フィット曲線。

【5－3－3】圧力の影響

本研究では、 $e^3\Sigma_u^+$ 状態の計測寿命値に対する圧力依存性は測定しなかったが、他の状態に対する圧力校正係数を使って、圧力補正を見積もってみる。付録1に本研究で測定したいくつかの状態に対する圧力校正係数 K を掲げてある。その中で $e^3\Sigma_u^+$ 状態に電子配置が近いと考えられる $f^3\Sigma_u^+$ 状態の $K=1.1\times 10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ を使い、ゼロ圧力での寿命値を求めてみると、

(1) $D_2\ e-a(4,2)P(3)$ 線 $\tau_1=44.5\pm 0.6\text{ns}$, $p=1.7\text{Pa}$ に対して

$$\tau_0=48.5\text{ns}$$

(2) $H_2\ e-a(2,0)P(1)$ 線 $\tau_1=16.1\pm 1.2\text{ns}$, $p=1.5\text{Pa}$ に対して

$$\tau_0=16.5\text{ns}$$

(3) $H_2\ e-a(5,2)R(1)$ 線 $\tau_1=4.5\pm 1.2\text{ns}$, $p=1.8\text{Pa}$ に対して

$$\tau_0=4.5\text{ns}$$

となる。すなわち、40ns 以上の寿命値でないと、統計誤差以上の補正は生じない。本研究では短い寿命測定に重きを置いているので、圧力補正は行わなかった。

【5－3－4】重複線および混入線の影響

1. H_2 に対して

【3－8－3】で述べた方法により混入線および重複線による寿命の誤差を見積もった。混入あるいは重複する線の寿命が長寿命と判断できる場合、また混入または重複線の総強度が対象線の強度の1%以下の場合には影響なしとみなす。 $e-a$ 各発光線についてコメントする。

(1) $(0,0)R(1)$ 線 8548.6 Å

影響なし。

(2) $(1,0)R(1)$ 線 7272.0 Å

影響なし。

(3) $(2,0)P(1)$ 線 6439.6 Å

混入線強度より寿命の誤差は3%。

(4) $(2,0)P(3)$ 線 6519.5 Å

混入選強度より寿命の誤差は2%。

(5) $(3,1)P(1)$ 線 6758.1 Å

混入線強度より寿命の誤差は4%

(6) $(3,1)R(1)$ 線 6698.6 Å

影響なし

(7) $(4,2)P(1)$ 線 7114.6 Å

重複している $d-a(1,2)R(1)$, $GK-B(7,12)P(5)$ 線の寿命はそれぞれ 40ns (第4章), 38–76ns [Gla84] なので分離可能。しかし、このピークにおける対象線の強度比は15%と小さいので、混入線による寿命の誤差は70%。

(8) $(4,2)P(3)$ 線 7203.4 Å

混入している EF-B(11, 2)R(4) 線の寿命は約 230ns ([Gla84]) なので分離可能。その他の混入線より寿命の誤差は 2.1%。

(9) (4, 2)R(0) 線 7063.2 Å

混入している GK-B(3, 8)P(2) 線の寿命は 30–48ns ([Gla84]) なので分離可能。その他の混入線より寿命の誤差は 11%。

(10) (4, 2)R(2) 線 7048.0 Å

混入線より寿命の誤差は 7.0%。

(11) (5, 2)R(1) 線 6389.7 Å

混入している d-a(0, 0)Q(17) 線, EF-B(19, 5)P(3) の寿命はそれぞれ 40ns (第 4 章), 144ns 以上 ([Gla84]) なので分離可能。その他の混入線より寿命の誤差は 17%。

2. D₂ についてのコメントを以下に示す。

(1) (2, 0)P(2) 線 6904.9 Å

I-B(2, 12)Q(2) (6904.3 Å), d-a(2, 3)Q(9) (6905.5 Å) 線が混入するが、波長分布ピークの中央値が 6904.9 Å なので (図 5-7(a)), (2, 0)P(2) 線が主要線である。

(2) (3, 1)R(2) 線 7071.5 Å

重複線, 混入線ともになし。

(3) (4, 2)P(3) 線 7399.1 Å

D-EF(0, 0)P(6) 線 (7398.8 Å) が混入するが、ピークの中央値は 7399.1 Å なので (図 5-7(c)), (4, 2)P(3) 線が主要線である。

(4) (5, 2)R(0) 線 6725.4 Å

重複線, 混入線ともになし。

(5) (5, 2)P(4) 線 6818.6 Å

d-a(2, 3)R(2) (6818.1 Å) および d-a(1, 2)Q(6) (6818.7 Å) の混入がある。波長分布ピークの形から見て, (5, 2)P(4) 線が主要線とはいえない。

(6) (5, 2)R(3) 線 6722.1 Å

重複線, 混入線ともになし。

【5-3-5】測定結果

以上のさまざまな影響を考慮した, H₂ および D₂ e³Σ_u⁺ の寿命測定結果を表 5-2(a), (b) に示す。捕らえた発光遷移はいずれも e³Σ_u⁺ ← a³Σ_g⁺ バンドに属する振動・回転線である。ここで示す寿命値は, 備考欄でことわったもの以外は, [Kiy99] で示した実験結果の基になった測定データを解析し直し, かつ混入線の影響を考慮したものである。表より, H₂ については $v=0-5$ では寿命は v とともに短くなる。D₂ については, 全体に 40ns 以上と長いことがわかる。

表 5-2(a) $\text{H}_2 \text{e}^3\Sigma_u^+$ の寿命

TAC レンジ：準位(4,0)は 500ns/512CH, 他は 1000ns/512CH, 誤差は統計誤差および混入線の誤差から成る。

ν, N	遷移	寿命 (ns)	成分	圧力 (Pa)	備 考
0, 2	(0, 0)R(1)	33.9 ± 3.2	2	1.5	
1, 2	(1, 0)R(1)	30.3 ± 0.9	2	1.3	4.4 ± 2.5ns の負成分あり
2, 0	(2, 0)P(1)	16.1 ± 1.3	2	1.5	
2, 2	(2, 0)P(3)	11.9 ± 1.3	2	1.6	
3, 0	(3, 1)P(1)	7.6 ± 0.6	2	1.5	
3, 2	(3, 1)R(1)	10.4 ± 0.4	2	1.5	3.1 ± 1.7ns の負成分あり
4, 0	(4, 2)P(1)	6.9 ± 6.0	2	1.2	[Kiy99] にはなし
4, 1	(4, 2)R(0)	4.7 ± 1.3	2	1.8	
4, 2	(4, 2)P(3)	5.4 ± 0.6	2	2.4	
4, 3	(4, 2)R(2)	11.5 ± 1.0	1	1.3	
5, 2	(5, 2)R(1)	4.5 ± 1.4	2	1.8	

表 5-2(b) $\text{D}_2 \text{e}^3\Sigma_u^+$ の寿命

TAC レンジ：1000ns/512CH, 誤差は統計誤差および混入線の誤差から成る。

準位 ν, N	発光遷移	寿命 (ns)	成分数	圧力 (Pa)	備 考
2, 1	(2, 0)P(2)	47.9 ± 2.9	2	1.7	
3, 3	(3, 1)R(2)	45.2 ± 1.4	2	1.4	
4, 2	(4, 2)P(3)	44.5 ± 0.6	1	1.7	
5, 1	(5, 2)R(0)	43.5 ± 1.0	1	1.6	
5, 3	(5, 2)P(4)	37.8 ± 1.0	2	1.6	混入線の影響大
5, 4	(5, 2)R(3)	40.6 ± 5.3	2	1.5	

【5-3-6】カスケードの影響

$\text{H}_2 \text{e}^3\Sigma_u^+$ 状態へのカスケード遷移を示す証拠としては次のような事実がある。

(a) $\text{h}^3\Sigma_g^+$, $\text{g}^3\Sigma_g^+$, $\text{i}^3\Pi_g^+$ 状態の寿命の計算において, 下位状態として $\text{e}^3\Sigma_u^+$ を考慮したほうが小さくなり, 実験と合う結果が得られる ([Ada00], [Paz02])。

(b) 本研究の ANDC 解析により, $\text{H}_2 \text{e}^3\Sigma_u^+$ $\nu=1, N=2$ 状態へのカスケード効果が除去され, 寿命値が 15% 小さくなった (【5-3-7】節)。

また表 5-2(a) に示したように, $\nu=3, N=2$ 状態にもカスケード遷移をうかがわせる負成分がある。これらのことから, 本研究で測定した $\text{H}_2, \text{D}_2 \text{e}^3\Sigma_u^+$ 準位の寿命にはある程度のカスケードによる誤差が見込まれる。 $\text{H}_2 \text{e}^3\Sigma_u^+$ 状態にカスケード遷移する候補としては,

(1) 大きな n の $1s-nl$ Rydberg 状態

$$(2) \quad h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g, j^3\Delta_g,$$

$$(3) \quad p^3\Sigma_g^+, r^3\Pi_g, s^3\Delta_g$$

が考えられる。(1)によるカスケード成分は、 $d^3\Pi_u$ の場合と同様、解析過程で分離可能な長寿命成分として現れると考えられる。(2), (3)に関しては、これらの状態からの発光遷移の下位準位としては $c^3\Pi_u$ および $b^3\Sigma_u^+$ が主要であるが、 $e^3\Sigma_u^+$ 状態は $d^3\Pi_u$ より下であり、これへの発光遷移は無視できない。事実、[Ada00], [Paz02] では、(2) 状態の寿命を計算するのに、下位状態として、c, b ばかりでなく e も考慮することにより、計算された寿命値が改良されることが報告されている。

そこでまず(2)の影響について調べる。そのためにカスケードの影響評価について述べた第3章【3-8-4】1. (1) - (4)の指摘および第6章で示す h, g, i, j の寿命値を利用する。また $j^3\Delta_g$ は非断熱相互作用によって混合する $i^3\Pi_g$ を通して $e^3\Sigma_u^+$ へ遷移するので非常に確率は小さいと考えられる。事実、[Ada00] で計算されている $j^- \rightarrow e$ の遷移確率は 0.001ns^{-1} 以下である。よって $e^3\Sigma_u^+$ への $j^3\Delta_g$ のカスケードの影響は無視する。また、 $\nu=4, N=0$ 状態については、誤差が大きすぎるため、カスケードの影響を調べるのは意味がないと考える。よって本章で扱う寿命測定へのカスケードの影響を考慮すべき $\text{H}_2 \quad e^3\Sigma_u^+$ 状態は次の (i) - (x) である。なおカッコ内の数値は測定寿命で、単位は ns である。

$$(i) \quad \nu=0, N=2 (33.9 \pm 3.2) ; h(15.7 \pm 2.4), g(6.3 \pm 0.6), i^+(11.5 \pm 1.9), i^-(11.6 \pm 1.8)$$

$$(ii) \quad \nu=1, N=2 (30.3 \pm 0.9) ; h(15.7 \pm 2.4), g(6.3 \pm 0.6), i^+(11.5 \pm 1.9), i^-(11.6 \pm 1.8)$$

$$(iii) \quad \nu=2, N=0 (16.1 \pm 1.3) ; h(35.1 \pm 1.8), g(6.3 \pm 0.6)$$

$$(iv) \quad \nu=2, N=2 (11.9 \pm 1.3) ; h(15.7 \pm 2.4), g(6.3 \pm 0.6)$$

$$(v) \quad \nu=3, N=0 (7.6 \pm 0.6) ; h(15.7 \pm 2.4), i^+(11.5 \pm 1.9), i^-(11.6 \pm 1.8)$$

$$(vi) \quad \nu=3, N=2 (10.4 \pm 0.4) ; h(15.7 \pm 2.4), g(6.3 \pm 0.6)$$

$$(vii) \quad \nu=4, N=1 (4.7 \pm 1.3) ; i^+(11.5 \pm 1.9), i^-(11.6 \pm 1.8)$$

$$(viii) \quad \nu=4, N=2 (5.4 \pm 0.6) ; i^+(11.5 \pm 1.9), i^-(11.6 \pm 1.8)$$

$$(ix) \quad \nu=4, N=3 (11.5 \pm 1.0) ; h(15.7 \pm 2.4), i^+(11.5 \pm 1.9), i^-(11.6 \pm 1.8)$$

$$(x) \quad \nu=5, N=2 (4.5 \pm 1.2) ; g(6.3 \pm 0.6), i^+(11.5 \pm 1.9), i^-(11.6 \pm 1.8)$$

ここにカッコ内の寿命値は、第6章から引用した値である。上記準位へのカスケードの定量的影響評価は、第3章(3-27)式を使う。すなわち、カスケード準位 k を仮定したときの、カスケード成分対対象成分の振幅比 η_k は

$$\eta_k = \frac{A_{k1}\tau_k^2}{\tau_k - \tau_1 - A_{k1}\tau_1\tau_k} \quad (5-1)$$

となる。ここに τ_1 および τ_k は対象準位およびカスケード準位の寿命、 A_{k1} は $k \rightarrow 1$ の発光遷移確率である。また(3-27)で、 $I_1 \approx I_2$ の近似をした。そこで、(i) - (x) について(5-1)式を参照して誤差を見積もる。ここで A_{k1} の推定値として、 $A_{k1} = 1/\tau_k - 1/\tau_{kbc}$ を用いた。ここに τ_k は下位状態として b, c, e を取り入れた寿命 ([Paz02]), τ_{kbc} は下位状態として b, c のみを取り入れた寿命 ([Sch91]) である。

(i) について $\tau_1 = 33.9\text{ns}$ と仮定。すべてのカスケード寿命が対象寿命より短いので、誤差の符号は±である。h に対しては $A_{21} = 0.0105 (\text{ns}^{-1})$ で $\eta_2 = -0.109$ 。g に対しては A_{31}

$=0.0066(\text{ns}^{-1})$ で $\eta_3 = -0.0090$ 。 i^+ に対しては $A_{41} = 0.0063(\text{ns}^{-1})$ で $\eta_4 = -0.034$ 。 i^- に対しては $A_{51} = 0.0048 \text{ ns}^{-1}$ で $\eta_5 = -0.026$ 。 これらを加えて $\eta = -0.178$ 。 これを図 3-10 ($\tau_1 = 35\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると

$|\Delta\tau_1|/\tau_1 = 0.094$ 。 よってカスケードによる誤差は $\Delta\tau_1 = \pm 3.2\text{ns}$ 。

(ii) について $\tau_1 = 30.3\text{ns}$ と仮定。 すべてのカスケード寿命が対象寿命より短いので、誤差の符号は±である。 h に対しては $A_{21} = 0.0105 (\text{ns}^{-1})$ で $\eta_2 = -0.132$ 。 g に対しては $A_{31} = 0.0066(\text{ns}^{-1})$ で $\eta_3 = -0.0106$ 。 i^+ に対しては $A_{41} = 0.0063(\text{ns}^{-1})$ で $\eta_4 = -0.040$ 。 i^- に対しては $A_{51} = 0.0048 \text{ ns}^{-1}$ で $\eta_5 = -0.032$ 。 これらを加えて $\eta = 0.215$ 。 これを図 3-10 ($\tau_1 = 35\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $|\Delta\tau_1|/\tau_1 = 0.11$ 。 よってカスケードによる誤差は $\Delta\tau_1 = \pm 3.3\text{ns}$ 。

(iii) について $\tau_1 = 12.3\text{ns}$ と仮定。 h による誤差は+、 g による誤差は±である。

h に対しては $A_{21} = 1/33.9 - 1/58.8 = 0.0125 (\text{ns}^{-1})$ で $\eta_2 = 0.89$ 。 これを図 3-9(b) ($\tau_3 = 25\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $\Delta\tau_1/\tau_1 = +0.31$ 、 よって $\Delta\tau_1 = +3.8\text{ns}$ 。 g に対しては $A_{31} = 0.0066(\text{ns}^{-1})$ で $|\eta_3| = 0.040$ 。 これを図 3-10 ($\tau_1 = 15\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $|\Delta\tau_1'|/\tau_1 = 0.011$ 。 よってカスケードによる誤差は $\Delta\tau_1' = \pm 0.1\text{ns}$ 。

(iv) について $\tau_1 = 10.5\text{ns}$ と仮定。 h による誤差は+、 g による誤差は±である。

h に対しては $A_{21} = 1/13.7 - 1/16 = 0.0105 (\text{ns}^{-1})$ で $\eta_2 = 0.75$ 。 これを図 3-9(b) ($\tau_3 = 20\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $\Delta\tau_1/\tau_1 = +0.14$ 、 よって $\Delta\tau_1 = +1.5\text{ns}$ 。 g に対しては $A_{31} = 0.0066(\text{ns}^{-1})$ で $|\eta_3| = 0.056$ 。 これを図 3-10 ($\tau_1 = 15\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $|\Delta\tau_1'|/\tau_1 = 0.012$ 。 よってカスケードによる誤差は $\Delta\tau_1' = \pm 0.1\text{ns}$ 。

(v) について $\tau_1 = 5.4\text{ns}$ と仮定。 : すべてのカスケード寿命が対象寿命より長いので、誤差の符号は+である。 h に対しては $A_{21} = 0.0105 (\text{ns}^{-1})$ で $\eta_2 = 0.28$ 。 i^+ に対しては $A_{31} = 0.0063(\text{ns}^{-1})$ で $\eta_3 = 0.15$ 。 i^- に対しては $A_{41} = 0.0048 \text{ ns}^{-1}$ で $\eta_5 = 0.11$ 。 これらを加えて $\eta = 0.54$ 。 これを図 3-9(c) ($\tau_3 = 10\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $\Delta\tau_1/\tau_1 = +0.41$ 。 よってカスケードによる誤差は $\Delta\tau_1 = +2.2 \text{ ns}$ 。

(vi) について $\tau_1 = 7.3\text{ns}$ と仮定。 h による誤差は+、 g による誤差は±である。

h に対しては $A_{21} = 0.0105 (\text{ns}^{-1})$ で $\eta_2 = 0.36$ 。 これを図 3-9(c) ($\tau_3 = 10\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $\Delta\tau_1/\tau_1 = +0.42$ 、 よって $\Delta\tau_1 = +3.1\text{ns}$ 。 g に対しては $A_{31} = 0.0066(\text{ns}^{-1})$ で $|\eta_3| = 0.20$ 。 これを図 3-10 ($\tau_1 = 15\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $|\Delta\tau_1'|/\tau_1 = 0.022$ 。 よってカスケードによる誤差は $\Delta\tau_1' = \pm 0.1\text{ns}$ 。

(vii) について $\tau_1 = 3.9\text{ns}$ と仮定。 i^+ に対しては $\tau_2 = 11.5\text{ns}$ 、 $A_{21} = 1/\tau_k - 1/\tau_{bc} = 1/9.5 - 1/10.1 = 0.0063(\text{ns}^{-1})$ 。 これらを使うと $\eta_2 = 0.11$ 。 i^- に対しては $\tau_3 = 11.6\text{ns}$ 、 $A_{31} = 0.0048 \text{ ns}^{-1}$ 。 ただし A_{31} は [Ada00] で計算されている $i^- \rightarrow e$ に対する発光遷移確率の平均値である。 これらを使うと $\eta_3 = 0.086$ となる。 i^+ 、 i^- による振幅比の和は $\eta = \eta_2 + \eta_3 = 0.20$ である。 この η を第 3 章図 3-9 (c) の横座標とし、誤差を読み取る ($\tau_3 = 10\text{ns}$ を使う) と $\Delta\tau_1/\tau_1 = +0.22$ 、 すなわち $\Delta\tau_1 = +0.9\text{ns}$ となる。

(viii) について $\tau_1 = 4.4\text{ns}$ と仮定。その他の数値は (vii) と同じなので、 i^+ に対しては $\eta_2 = 0.12$ 、 i^- に対しては $\eta_3 = 0.092$ である。よって振幅比の和は $\eta = 0.21$ となる。図 3-9 (c) から誤差を読み取ると $\Delta \tau_1 / \tau_1 = +0.23$ 、すなわち $\Delta \tau_1 = +1.0\text{ns}$ となる。

(ix) について $\tau_1 = 7.5\text{ns}$ と仮定。h に対しては $\tau_2 = 15.7\text{ns}$ 、[Paz02] より $A_{21} = 1/\tau_k - 1/\tau_{bc} = 1/13.7 - 1/16.0 = 0.0105 \text{ (ns}^{-1}\text{)}$ で $\eta_2 = 0.37$ 。 i^+ に対しては $\tau_3 = 11.5\text{ns}$ 、[Paz02] より $A_{31} = 1/\tau_k - 1/\tau_{bc} = 1/9.5 - 1/10.1 = 0.0063 \text{ (ns}^{-1}\text{)}$ で $\eta_3 = 0.24$ 。 i^- に対しては $\tau_4 = 11.6\text{ns}$ 、[Ada00] より $A_{41} = 0.0048 \text{ ns}^{-1}$ で $\eta_4 = 0.18$ 。 $\eta_2 \sim \eta_4$ の振幅比の和は $\eta = 0.79$ 。図 3-9 (c) から誤差を読み取ると $\Delta \tau_1 / \tau_1 = +0.52$ 、すなわち $\Delta \tau_1 = +3.9\text{ns}$ となる。

(x) について $\tau_1 = 3.5\text{ns}$ と仮定。すべてのカスケード寿命が対象寿命より長いので、誤差の符号は+である。g に対しては $A_{21} = 1/5.8 - 1/6.2 = 0.0111 \text{ (ns}^{-1}\text{)}$ で $\eta_2 = 0.17$ 。 i^+ に対しては $A_{31} = 0.0063 \text{ (ns}^{-1}\text{)}$ で $\eta_3 = 0.11$ 。 i^- に対しては $A_{41} = 0.0048 \text{ ns}^{-1}$ で $\eta_5 = 0.082$ 。これらを加えて $\eta = 0.36$ 。これを図 3-9(c) ($\tau_3 = 10\text{ns}$) の横座標として縦座標を読み取ると $\Delta \tau_1 / \tau_1 = +0.32$ 。よってカスケードによる誤差は $\Delta \tau_1 = +1.1\text{ns}$ 。

以上の考察から、カスケード寿命が対象寿命より長い場合、仮定した対象寿命にカスケードによる誤差を加えると測定寿命を再現することがわかる。

次に(3)については、[Cro72] によると、これらの準位から $c^3\Pi_u$ への発光強度は強いものでも $(2) \rightarrow c^3\Pi_u$ の強い線の 1/10 程度なので、無視してよいと考える。

【5-3-7】ANDC法による $e^3\Sigma_u^+ \nu=1, N=2$ 状態の計測寿命からのカスケード効果の除去

ANDC(Arbitrarily Normalized Decay Curve)法は、Curtis らが開発したカスケード効果の除去法 [Cur71] で、これまでビームフォイル分光を使った寿命測定研究でたびたび使われた (例えば [Kin97])。ここでは本研究で寿命測定を行った $e^3\Sigma_u^+ \nu=1, N=2$ 状態のデータに対して ANDC 解析を試みる。下に、図 3-7 と同じ図を図 5-10 として掲げる。

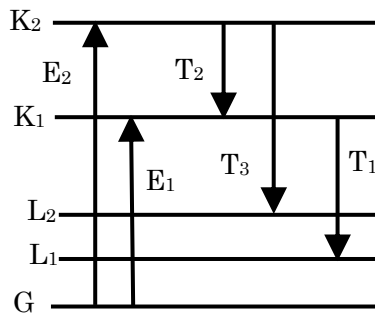


図 5-10 カスケード遷移についてのエネルギー図

G : 基底状態, E₁, E₂ : 励起, L₁, L₂ : 低い励起状態, K₁ : 対象とする励起状態
K₂ : 高い励起状態, T₁ : 対象とする遷移, T₂ : カスケード遷移

ANDC 法の出発点は、対象準位の生成・崩壊式 (3-19) である。すなわち (3-17) 式で K_2

→K₁の発光遷移確率 P/τ_2 を A_{21} と書くと (3-19) は

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau_1} + A_{21}N_2 \quad (5-2)$$

となる。準位 K_i から K_j への発光遷移に対する崩壊関数 $K_{ij}(t)$ は

$$K_{ij}(t) = E_{ij}N_i(t) A_{ij} \quad (5-3)$$

で表される。ここに E_{ij} は K_i→K_j に対する光検出効率, A_{ij} は K_i→K_j に対する発光遷移確率である。(5-2) をこの崩壊関数を使って表すと

$$\tau_1 \frac{dK_{1m}(t)}{dt} = \xi K_{2n}(t) - K_{1m}(t) \quad (5-4)$$

ここに

$$\xi = \tau_1 A_{1m} A_{21} E_{1m} / A_{2n} E_{2n} \quad (5-5)$$

は2つの崩壊関数を結びつける規格化定数である。(5-4) を時間範囲 t_I から t_F の間で積分すると

$$\tau_1 = a(t_I, t_F) - b(t_I, t_F) \xi \quad (5-6)$$

を得る。ここに

$$a(t_I, t_F) = \int_{t_I}^{t_F} dt K_{1m}(t) / [K_{1m}(t_I) - K_{1m}(t_F)] \quad (5-7)$$

$$b(t_I, t_F) = \int_{t_I}^{t_F} dt K_{2n}(t) / [K_{1m}(t_I) - K_{1m}(t_F)] \quad (5-8)$$

である。 τ_1 と ξ は固定されてはいるが未知の数値であり, a および b は測定された崩壊曲線に対してそれぞれの t_I, t_F について計算されたものである。さまざまな a, b に対して方程式 (5-5) の (ξ, τ_1) をプロットすると, a, b に対応した直線群が得られる。もし上の仮定が正しければそれらの直線は 1 点で交わり, その交点の座標が正しい ξ, τ_1 を与える。

もし複数のカスケード準位が関与していれば (5-4) は

$$\tau_1 \frac{dK_{1m}(t)}{dt} = \sum_i \xi_i K_{in}(t) - K_{1m}(t) \quad (5-4)'$$

となり, (5-5) は

$$\tau_1 = a(t_I, t_F) - \sum_i b_i(t_I, t_F) \xi_i \quad (5-6)'$$

となる。ANDC 法が便利なところは, 対象とする準位からの遷移とカスケード準位からの遷移は互いに無関係でよい, つまり同じ測定条件で測定されていなくてもよいということである。測定条件の違いはすべてパラメータ ξ に含まれ, それは ANDC 自身の中で決められるのである。ただ重要なことは, 全てのカスケード準位を考慮しなければこの解析は成り立たないということである。しかし, ある準位が圧倒的に重要である場合や, いくつかの準位が関与しても, それらの崩壊曲線が同じ形をしていれば, 1 つあるいは少数の準位だけを考慮することも可能である。使用する崩壊関数 $K_{ij}(t)$ は, 生のデータよりも生データにフィットさせた理論的関数の方が精度のよい結果が得られる。本研究では, FIXFIN で装置

関数をコンボリユートする前の指数関数，あるいは DISCRETE の結果を使った。

ANDC 解析の対象として $H_2 e^3 \Sigma_u^+ \nu=1, N=2$ 状態をとりあげた理由は，この状態の寿命の実験値 $30.3 \pm 0.9 \text{ ns}$ (表 5-2) と理論値 $24.6 \pm 1.0 \text{ ns}$ [Kiy99] の違いがかなり大きいことと，DISCRETE の結果がマイナス振幅成分を含み (表 5-2)，カスケード成分の混入を示唆していることである (【3-6-2】(2)参照)。 $e^3 \Sigma_u^+ (\nu=1, N=2)$ 準位にカスケード遷移をする候補としては一群の 3 重項 Σ , Π gerade 状態がある。その中から 1 つあるいは複数の準位を選んで ANDC 解析を試みたが，成功したのは $g^3 \Sigma_g^+ \rightarrow c^3 \Pi_u^-(1, 1) Q(1)$ をカスケード遷移として選んだ場合だけであった。2 つの発光遷移： $e^3 \Sigma_u^+ \rightarrow a^3 \Sigma_g^+(1, 0) R(1)$ および $g^3 \Sigma_g^+ \rightarrow c^3 \Pi_u^-(1, 1) Q(1)$ に対して，測定対象である前者を”プライマリ遷移”と呼び，後者を”カスケード遷移”と呼ぶ。これらの遷移に対して測定された時間スペクトルを図 5-11 に示す。これらの時間スペクトルにフィットするべき崩壊関数を次のように仮定する。

$$K_{ij}(t) = \sum_{\nu} \alpha_{ij}^{\nu} \exp[-t/\tau_i^{\nu}] \quad (5-9)$$

ここに $i \rightarrow j$ は発光遷移を表し， α_{ij}^{ν} ， τ_i^{ν} はそれぞれ ν 番目の成分の振幅および寿命である。DISCRETE で求めたこれらの数値を表 5-3 に示す。

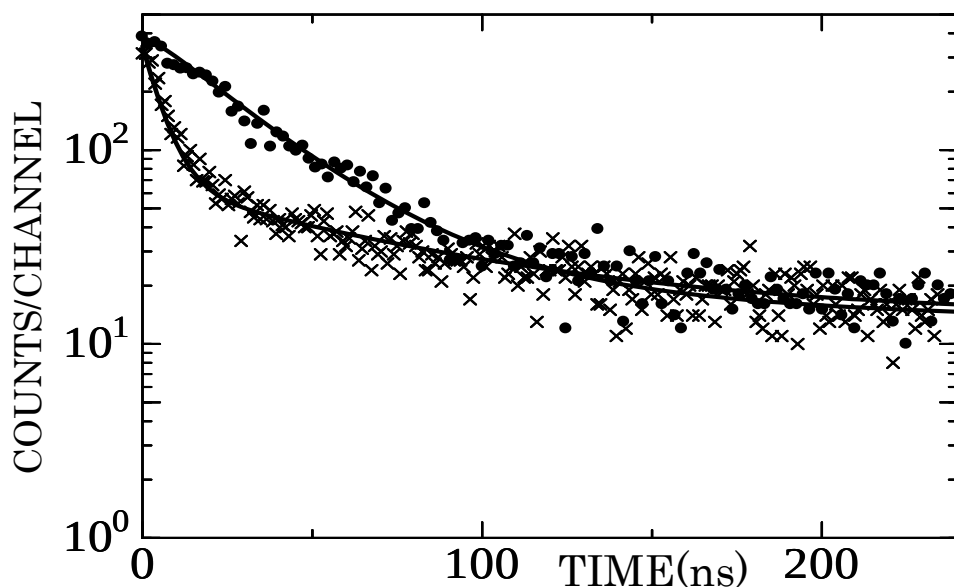


図 5-11 ANDC 法で解析する時間スペクトル

- : プライマリ ; $H_2 e^3 \Sigma_u^+ \rightarrow a^3 \Sigma_g^+(1, 0) P(1)$ 線,
- × : カスケード ; $H_2 g^3 \Sigma_g^+ \rightarrow c^3 \Pi_u^-(1, 1) Q(1)$ 線, 実線は表 5-3 にあげたパラメータを使ってフィットした崩壊曲線

表 5-3 ANDC 解析に対する入力パラメータ

遷移	成分番号 (ν)	振幅 (α^ν)	寿命 (τ^ν (ns))
プライマリ			
$e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+(1,0)R(1)$	1	396.8	28.9
	2	15.3	134.0
	3	-43.1	4.9
カスケード			
$g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-(1,1)Q(1)$	1	276.3	5.7
	2	52.3	73.5

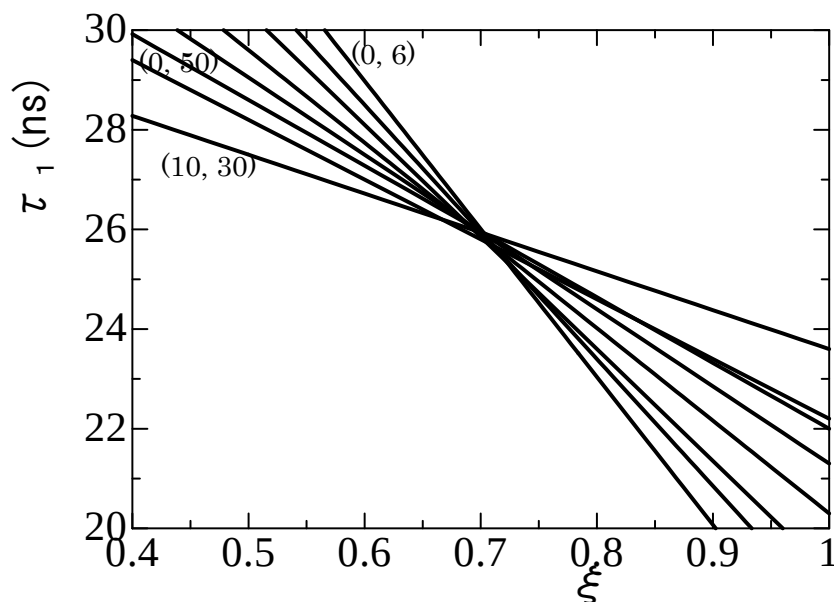


図 5-12. ANDC 解析におけるいくつかの a , b に対する

$\tau_1 = a(t_i, t_f) - b(t_i, t_f) \xi$ の直線群

プライマリ : $e^3\Sigma_u^+ - a^3\Sigma_g^+(1,0)P(1)$, カスケード :

$g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-(1,1)Q(1)$ 線。カッコによる数値 (t_i, t_f) は,

(5-6), (5-7) 式の積分範囲 (単位 ns) を示す。

表 5-3 に示した数値を代入した (5-2) を使い, いくつかの t_i, t_f に対して $a(t_i, t_f)$ および $b(t_i, t_f)$ を計算し, (5-6) で表される直線群を図 5-12 に示す。これらの直線群はほぼ 1 点で交わり, $\xi = 0.7, \tau_1 = 25.8 \text{ ns}$ が得られる。(5-6) を

$$a(t_i, t_f) = \tau_1 + b(t_i, t_f) \xi \quad (5-10)$$

と書き換え, 最小二乗法で τ_1, ξ を求めると, $\xi = 0.706 \pm 0.007, \tau_1 = 25.79 \pm 0.09 \text{ ns}$ を得, 直線群の交点から求めたものと一致するので解析は成功したと言える。得られたプ

ライマリ準位： $H_2 \ e^3 \Sigma_u^+ \nu=1, N=2$ の寿命値 25.8ns は理論値に大幅に近づいた。

なお、カスケード遷移として仮定した $g^3 \Sigma_g^+ \rightarrow c^3 \Pi_u^-(1,1) Q(1)$ 線のデータは、複数の RUN のものについて成功した。しかし、カスケード遷移として $h^3 \Sigma_g^+ \rightarrow c^3 \Pi_u^-$ 線を仮定した解析は成功しなかった ([Kiy06])。本研究では、時間的制約から他の準位についての ANDC 解析はなしえなかったが、一般に ANDC 解析が成功するのは

- (1) TAC-MCA データ (時間スペクトル) の統計精度がよい,
 - (2) プライマリ崩壊関数にマイナス成分が現れる,
 - (3) カスケード遷移に実質的に関わる準位が少数である
- 場合と考えられる。

【5—4】本研究結果と比較する $H_2, D_2 \ d^3 \Pi_u^-$ および $e^3 \Sigma_u^+$ 状態の寿命の計算

【5—4—1】計算の基本式

本研究の測定寿命と比較する表題の計算は、本論文著者の共同研究者であるモスクワ大学理学部 Andrey V. Stolyarov 博士等によってなされたもので、その詳細は文献 [Kiy99] に述べられており、ここではその概要を述べる。

分子のある励起状態に、発光による崩壊と前期解離による崩壊を仮定し、その寿命を τ とすると

$$1/\tau = 1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{pred}} \quad (5-11)$$

が成り立つ。ここに τ_{rad} は発光寿命で

$$1/\tau_{\text{rad}} = \frac{64\pi^4}{3h} \sum_{\nu'N'} (\nu_{nn'}^{\nu'N'} \nu^{\nu'N'})^3 | \langle F_{n'\nu'N'}(R) | d_{nn''}(R) | F_{n\nu N}(R) \rangle |^2 \frac{S_{N'N''}}{2N'+1} \quad (5-12)$$

である。ここに $d_{nn''}(R)$ は n および n'' 電子状態間の電気双極子モーメント、 $\nu_{nn''}$ は n, n''

間の波数、 $S_{N'N''}$ は Hönl-London 因子、 $F_{\nu N}(R)$ 、 $F_{\nu' N'}(R)$ はそれぞれ上位、下位の振動波動関数である。 $\langle \rangle$ は R に関する積分を意味する。(5-12)式は本論文の(1-53) — (1-57) 式に相当する。また τ_{pred} は前期解離に対する寿命で、(1-66)、(1-67)より

$$1/\tau_{\text{pred}} = 2\pi |V_E|^2 \quad (5-13)$$

である。ここに V_E は前期解離を引き起こす非断熱相互作用エネルギーであるが、本章では、 $d^3 \Pi_u^- - c^3 \Pi_u^-$ 間、および $e^3 \Sigma_u^+ - b^3 \Sigma_u^+$ 間、すなわち同じ A 間の相互作用を仮定しているので、 V_E は (1-25) のタイプであり、これを振動波動関数ではさみ、 R で積分することによって得られる。まず (1-25) で

$$B_{nn'}(R) = \langle J, S, M, N, A, n, P | \frac{d}{dR} | J, S, M, N, A, n', P \rangle \quad (5-14)$$

とおく。 $B_{nn'}(R)$ は通常“動径結合行列要素”と呼ばれている(通常は電子波動関数ではさむが、(5-14)のように電子・回転波動関数ではさんでも同じである)。また断熱近似の下で

$$\langle J, S, M, N, A, n, P | \frac{d^2}{dR^2} | J, S, M, N, A, n', P \rangle = \frac{d}{dR} B_{nn'}(R)$$

と近似できることが示されているので ([Lef86] p. 80), 結局

$$1/\tau_{\text{pred}} = 2\pi \left| \frac{1}{2\mu} \langle F_{nvN}(R) | 2B_{nn'} \frac{d}{dR} + \frac{dB_{nn'}}{dR} | F_{n'E'N}(R) \rangle \right|^2 \quad (5-15)$$

となる。ここに $F_{nvN}(R)$ は断熱近似の下での束縛準位に対する振動波動関数 (R による積分により 1 に規格化), $F_{n'E'N}(R)$ は同じく連続状態に対する振動波動関数 (R による積分によりエネルギーのデルタ関数に規格化) である。(5-15) では, $\langle \rangle$ は R による積分を意味する。なお, (5-12), (5-15) における振動波動関数は, 断熱近似の下での波動方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{n\Lambda}(R) + E_N^*(R) - E_n^N \right\} F_{nN} = 0 \quad (5-16)$$

の解である。ここに E_n^N は断熱近似の下でのエネルギー, $E_N^*(R)$ は (1-23) で与えられる回転エネルギー,

$$U_{n\Lambda}(R) = E_{n\Lambda}^e(R) + A_{n\Lambda}(R) \quad (5-17)$$

は断熱ポテンシャルエネルギーである。右辺の第 1 項は B0 電子エネルギー, 第 2 項は (1-24) で与えられる断熱補正項である。

なお本節において, $e^3\Sigma_u^+$ の崩壊過程として発光遷移の他に $b^3\Sigma_u^+$ を通しての前期解離のみを仮定したことについては注意が必要である。図 5-1 を見てもわかるとおり, $e^3\Sigma_u^+$ のポテンシャルには $b^3\Sigma_u^+$ よりも近くに, $c^3\Pi_u$ のポテンシャルがあるからである。この状態については, $c^3\Pi_u^-$ は長い寿命を持つ準安定状態であるが ([Fre70]), $c^3\Pi_u^+$ のほうは $b^3\Sigma_u^+$ を通して前期解離を起こし, その寿命は $\nu \geq 4$ で 1ns 以下ときわめて短いことが知られている ([Com85], [Mar88])。 $e^3\Sigma_u^+$ の寿命が $c^3\Pi_u^+$ との間の相互作用によって影響を受けることはないであろうか? そこで我々は [Sta99] のポテンシャル・データに基づき, Cal-K ([1-6-5] 参照) の範囲で, $c^3\Pi_u$ のエネルギー準位を計算した。また各振動準位間に 2 準位間相互作用を仮定し, (4-27), (4-28) を使って相互作用行列要素 H_1 を計算し, さらに (4-32) を使って展開係数 a_e ($e^3\Sigma_u^+$ の係数) および a_c ($c^3\Pi_u$ の係数) を計算した。その結果, $e^3\Sigma_u^+ \nu=0-5$, $c^3\Pi_u \nu=0-13$ に対して, a_e は 0.0114 以下であった。このことから, $c^3\Pi_u$ の混合の割合はきわめて小さく (表 4-7 の a_2 と比較せよ), $e^3\Sigma_u^+$ の寿命への影響は無視してよいことがわかる。

【5-4-2】計算過程

1. 遷移双極子モーメント $d_{nn'}(R)$ および動径結合行列要素 $B_{nn'}(R)$ の計算

これらの量は, B0 近似の下での, ab initio 計算 (GTO 基底セットによる全配置間相互作用法) および量子欠損法により計算した。ab initio $B_{nn'}(R)$ の計算では, Finite-Difference Technique (FDT, [Gal77]) および Sidis の式 ([Sid71]) を用いた。

2. ポテンシャル曲線および振動波動関数の計算

振動波動関数 F_{nN} は Schrödinger 波動方程式 (5-16) を解いて得られる。ポテンシャル曲線 $U_{n\Lambda}(R)$ (B0 ポテンシャルおよび断熱補正項) は次のようにして求めた。

- (1) $d^3\Pi_u$ 状態については逆摂動近似 (Inverted Perturbation Approach, IPA, [Kos75]) により求めた。
- (2) $e^3\Sigma_u^+$, $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$ については, [Ko195] および [Ko190] から引用した正確な ECW 法による計算結果を用いた。
- (3) $c^3\Pi_u^-$ については, B0 曲線は [Ko177] (ECW 法) から引用し, 断熱補正項は QDT 近似 ([Sto97]) を用いて見積もった。

波動方程式(5-14)は, Iterative Renormalized Numerov アルゴリズム ([Joh77]) を用いて数値的に解いた。上記ポテンシャル曲線の下で求めた束縛エネルギーの実験値に対する平均自乗誤差は, $d^3\Pi_u$ に対して 0.11cm^{-1} (H_2) および 0.15cm^{-1} (D_2), $c^3\Pi_u^-$ に対して 0.5cm^{-1} (H_2 , D_2) であった。連続波動関数は, 大きな R で準古典関数につながるように規格化した。

【5-4-3】計算結果

計算の数値的結果は【5-5】節で実験結果とともに示すが, 計算結果として次のことが言える。

1. 発光寿命は, $d^3\Pi_u^-$ に対しても $e^3\Sigma_u^+$ に対しても, H_2 , D_2 とも, 振動量子数 ν ともわずかに増加する。回転量子数 N への依存性は無視できる。
2. 発光寿命の H_2 , D_2 に対する差異は, $d^3\Pi_u^-$ も $e^3\Sigma_u^+$ も無視できるほど小さい。
3. 前期解離確率 $1/\tau_p$ は, H_2 においては ν とともに大きく ($e^3\Sigma_u^+$ に対しては急激に) なるが, D_2 ($\nu=0-5$) においては発光確率 $1/\tau_r$ に比べて無視できるほど小さい。
4. H_2 の $1/\tau_p$ の D_2 に対する比は, 表面的に現れる質量の比(約 4, (5-15) 式参照)よりはるかに大きく, 積分(5-15)への振動波動関数の違いの影響と考えられる。
5. $1/\tau_p$ の N への依存性は小さい。

図 5-13 に, H_2 $e^3\Sigma_u^+$ に対する τ_p および τ_r のエネルギー依存性を示す。なおこの図に示した寿命値は Cal-K の範囲で計算したものである。 τ_r については【4-4-3】節で示した方法により, τ_p については (5-15) を使い, $B_{\text{m}}(R)$ は [Sto09] から引用した値を使った。

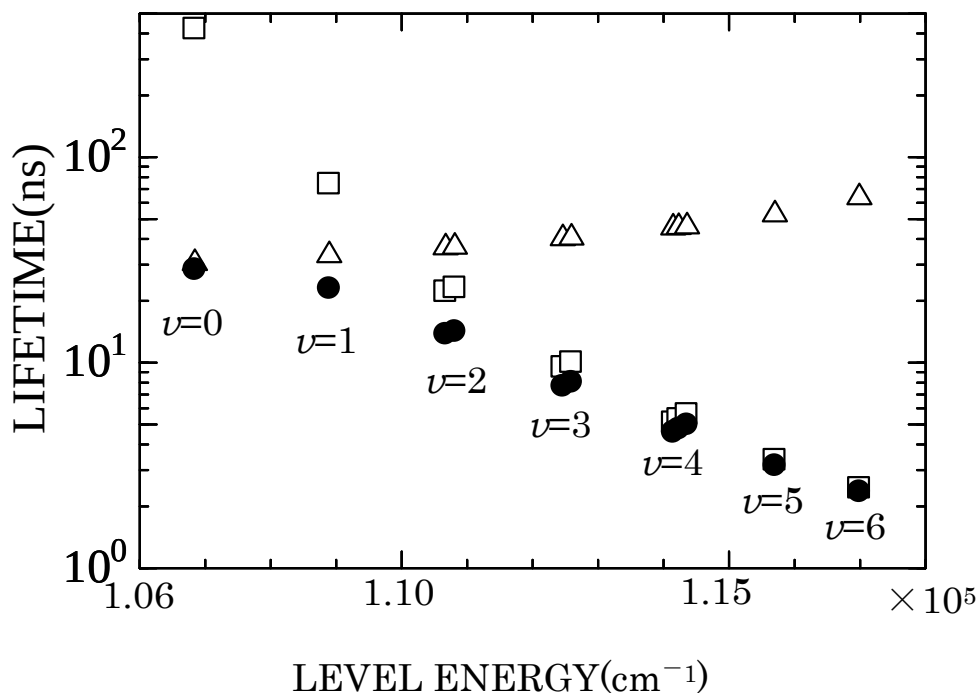


図 5-13 $\text{H}_2 \text{e}^3\Sigma_u^+$ に対する計算結果

□ : 前期解離寿命 τ_p , $\triangle$: 発光寿命 τ_r , $\bullet$: 合成寿命 τ
 $1/\tau = 1/\tau_p + 1/\tau_r$. 重なっているのは, 異なる N に対するデータ. 動径結合行列要素および双極子モーメントは *ab initio* 法により計算した。

【5—5】寿命測定結果と前期解離を仮定した計算結果の比較検討

【5—5—1】 H_2 , D_2 $\text{d}^3\Pi_u^-$ 状態の寿命と前期解離

図 5-14(a), (b) に, H_2 , D_2 $\text{d}^3\Pi_u^-$ 状態の寿命の測定値および計算値を示す。 H_2 $\nu \leq 3$, D_2 $\nu \leq 4$ については表 4-1 および 4-2 からとった。本研究以外で唯一, H_2 $\nu=4, 5, 6$ の寿命を測定した [Bur90] のデータも示した。これらの結果から次のことが言える。

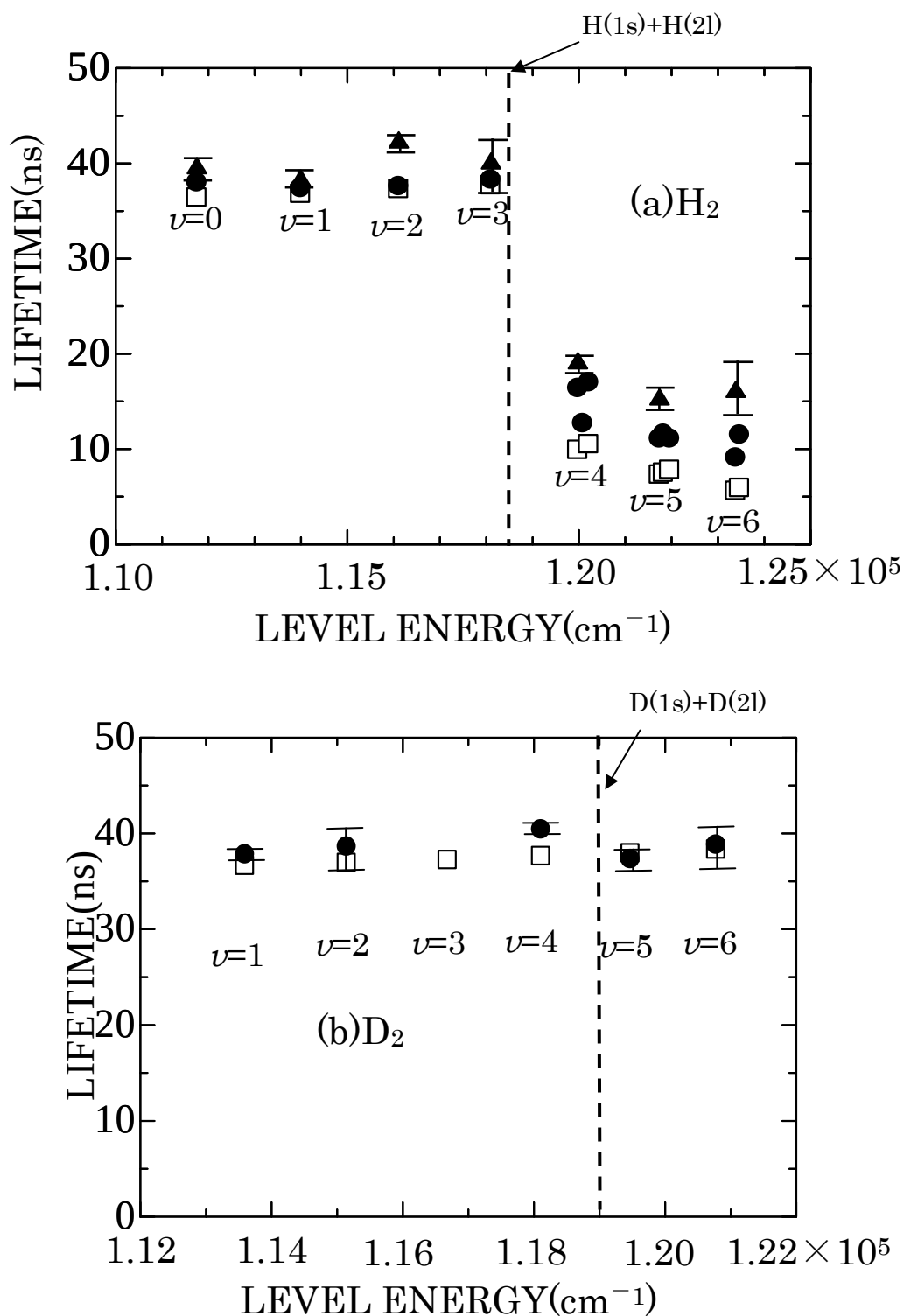


図 5-14 $\text{d}^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位の寿命 (a) H_2 , (b) D_2
 ● : 本研究での測定値, □ : Stolyarov et al. による計算値 ([Kiy99], H_2 については *ab initio*, D_2 については QDT)。▲ : [Bur90] の測定値。
 H_2 の本研究測定値のエラーバーは省略した (表 5-1(a)参照)。縦の破線は解離極限を示す。

1. 大局的には

- (1) H_2 では、 $H(1s)+H(2l)$ への解離極限より上の準位 ($v \geq 4$) から急に測定寿命が小さくなる。このことは、 $d^3\Pi_u^-$ 状態が $H(1s)+H(2l)$ に解離極限を持つ状態を通して前期解離を起こしているという仮定を支持する。無放射遷移の選択規則 ($\Delta S=0$, $+\leftrightarrow +$, $-\leftrightarrow -$, $g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$) から、この状態は $c^3\Pi_u^-$ 状態以外にありえない。
- (2) [Bur90] の実験値は本研究の測定値と同じ傾向を示す。
- (3) H_2 において、 $v \leq 3$ では $a^3\Sigma_g^+$ への発光遷移のみ、 $v \geq 4$ では $c^3\Pi_u^-$ を通しての前期解離と発光遷移の競争過程を仮定した計算値は、本研究の結果と同じ傾向を示す。
- (4) D_2 では、測定値は解離極限を過ぎても、寿命値は解離極限以下とほぼ等しく一定で、発光遷移のみを仮定した計算値ともほぼ一致する。

2. 細部について

- (1) H_2 において、 $v \geq 4$ では本研究測定値のほうが計算値より 40%–50%大きい。しかし $v \leq 3$ ではその差は 4%以下である。このことから、 $v \geq 4$ で測定値のほうが大きい原因が、カスケードなど測定誤差にあるより、計算のほうにある可能性が高い。
- (2) [Bur90] の結果は、本研究測定値よりさらに 16–75%大きい。
- (3) H_2 の測定値において、 $v=4$ で N による違いが最大 25%あるのは、何らかの測定誤差のためと考えられる。

【5-5-2】 H_2 , D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 状態の寿命と前期解離

表 5-4 に、 H_2 $e^3\Sigma_u^+$ 状態 ($v=0-5$) の、検討した誤差をすべて含んだ測定寿命および寿命の計算値を示す。また図 5-15(a), (b)に、 H_2 , D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 状態 ($v=0-5$) の寿命の測定値および計算値を示す。注意すべきことはカスケードによる誤差についてである。【5-3-6】において、カスケード準位の寿命が対象寿命より短い場合は±、長い場合は+の誤差が生ずると述べた。では、カスケード寿命が長い場合は、測定寿命を短いほうへ修正すべきかという、そうではないと考える。この誤差の見積もりは、様々な仮定を設けた上での可能性としての見積もりであるから、あくまでも誤差である。よって、カスケード寿命が長い場合は、測定寿命に対してマイナスの誤差の見積もりということになる。表 5-4 には比較のために、[Kiy99] で発表した寿命値、および ANDC 法による修正値も示した。本研究の寿命値は、[Kiy99] のデータに、混入線、およびカスケードの誤差を加えたものである。

表 5-4 測定寿命と計算値の比較

$\nu=4, N=0$ 以外の測定値の誤差 ; $\pm \Delta - \Delta_{c1}$ において, $\Delta = \sqrt{\Delta_s^2 + \Delta_m^2 + \Delta_{c2}^2}$ 。ここに Δ_{c1} は長寿命カスケードによる誤差, Δ_s は統計誤差, Δ_m は混入線による誤差, Δ_{c2} は短寿命カスケードによる誤差である。計算値は *ab initio* 法による ([Kiy99])。

ν ,	N	本研究 測定寿命 (ns)	ANDC による修正	計算値 (ns)	[Kiy99] 測定寿命 (ns)
0,	2	33.9 $\pm$ 4.5		30.7 $\pm$ 0.5	33.9 $\pm$ 3.8
1,	2	30.3 $\pm$ 3.4	25.8 $\pm$ 0.1	24.6 $\pm$ 1.0	30.3 $\pm$ 1.1
2,	0	16.1 $\pm$ 1.3-3.8		13.7 $\pm$ 0.5	16.1 $\pm$ 1.6
2,	2	11.9 $\pm$ 1.3-1.5		14.4 $\pm$ 0.5	11.9 $\pm$ 1.4
3,	0	7.6 $\pm$ 0.6-2.2		7.4 $\pm$ 0.5	7.6 $\pm$ 0.5
3,	2	10.4 $\pm$ 0.4-3.1		7.8 $\pm$ 0.5	10.4 $\pm$ 0.7
4,	0	6.9 $\pm$ 6.0			
4,	1	4.7 $\pm$ 1.3-0.9		4.7 $\pm$ 0.5	4.7 $\pm$ 1.2
4,	2	5.4 $\pm$ 0.6-1.0		4.9 $\pm$ 0.4	5.4 $\pm$ 0.7
4,	3	11.5 $\pm$ 1.0-3.9		5.1 $\pm$ 0.4	11.5 $\pm$ 0.6
5,	2	4.5 $\pm$ 1.4-1.1		3.3 $\pm$ 0.4	4.5 $\pm$ 1.5

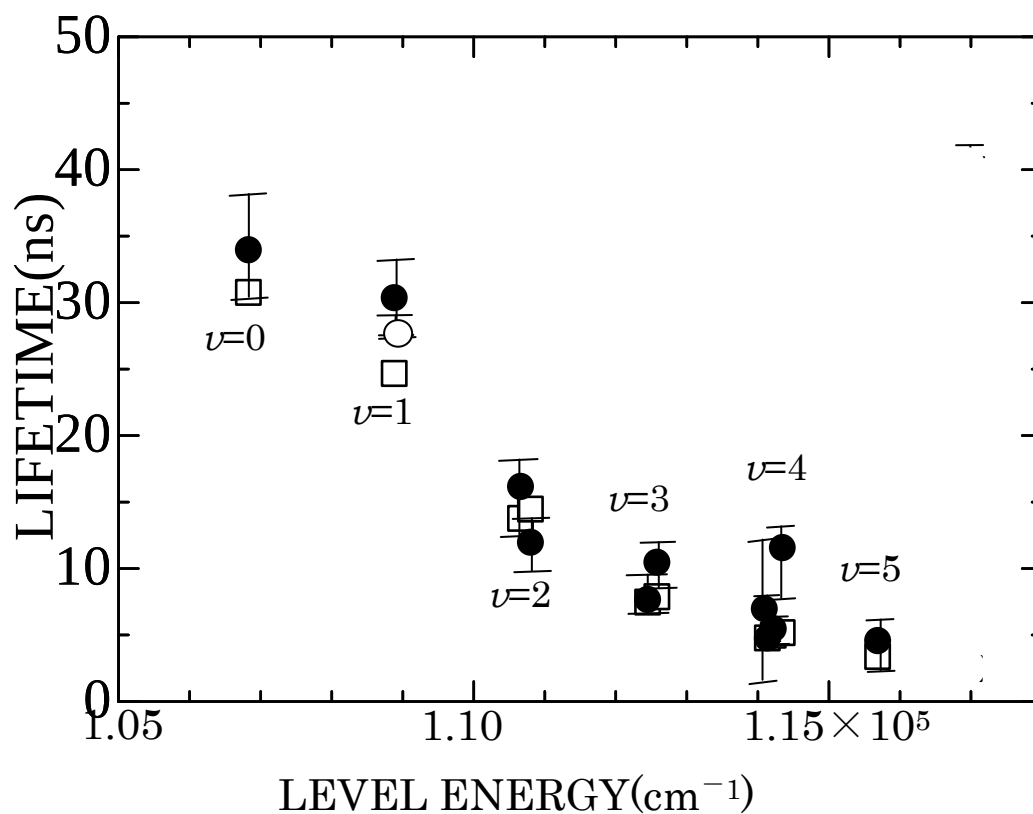


図 5-15(a) H₂ e³Σ_u⁺ 振動・回転準位の寿命

● : 本研究での測定値, □ : *ab initio* 法による計算値 ([Kiy99])

○ : 本研究測定値を ANDC 法により修正。測定値のエラー・バーは表 5-4 による。

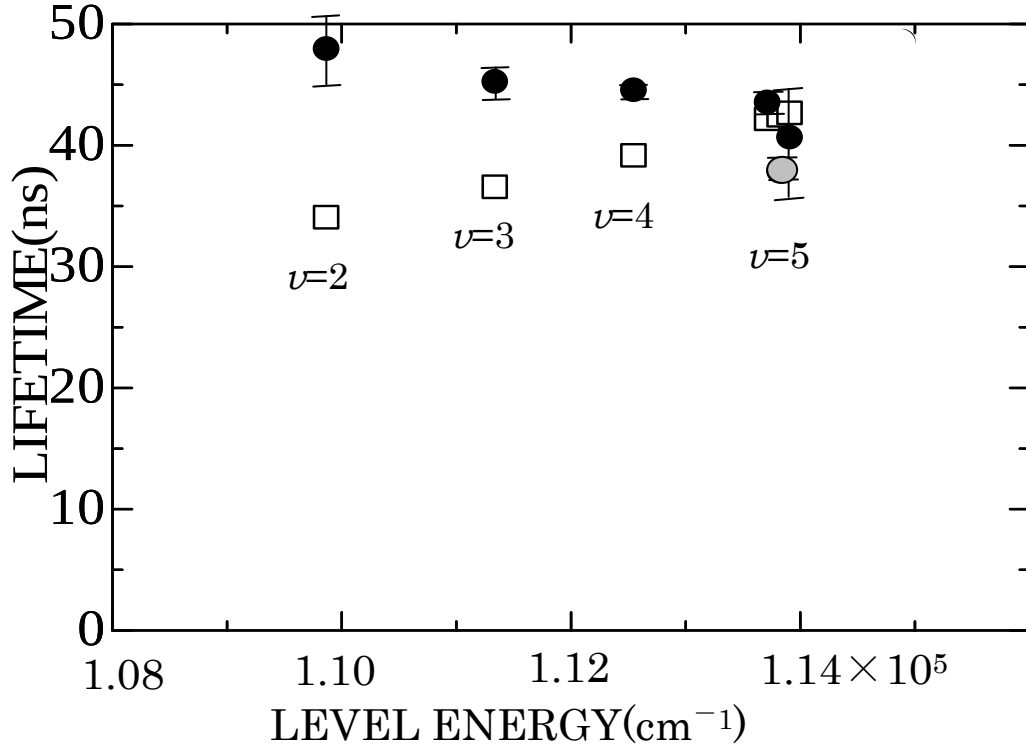


図 5－1 5(b) $D_2 e^3\Sigma_u^+$ 振動・回転準位の寿命

- : 本研究での測定値, □ : *ab initio* 法による計算値 ([Kiy99])
- : 混入線の影響が大きい.

測定および計算対象となった準位のエネルギーはすべて $1s+11$ 解離極限 (H_2 : 36117.4cm^{-1} , D_2 : 36750.0cm^{-1} [Sha71]) より高い。これらの結果から次のことが言える。ただし、 $\nu=4$ のデータの N 依存性については【5－6】節で議論するのでここでは触れない。

1. 大局的には

- (1) H_2 の寿命値は、本研究測定値も計算値も ν とともに小さくなり、測定結果は、 $b^3\Sigma_u^+$ を通しての前期解離と $a^3\Sigma_g^+$ への光学遷移の競争過程を支持している。
- (2) D_2 については、 H_2 に見られる寿命変化の傾向は見られず、測定値はほぼ一定、計算値は ν とともに緩やかに上昇する。

2. 細部について

- (1) $^3\Sigma_g^+$ および $^3\Pi_g$ 状態からの長寿命カスケードによる誤差を考慮することにより、計算値と大きく違っていた $(\nu, N)=(2, 0)$, $(3, 2)$ の測定値は計算値にほぼ一致し、 $(4, 3)$, $(5, 2)$ の測定値と計算値の一致も改良されたが、 $(2, 2)$, $(3, 0)$, $(4, 1)$, $(4, 2)$ の測定値と計算値の一致は逆に悪化した。この悪化した場合は、カスケー

ドの影響はないと考えるべきだと思う。また $\nu=4$ については、 $d^3\Pi_u^+$ との相互作用を考慮しなければならない(【5-6】節)。

(2) ANDC 法によりカスケードの影響の除去に成功した $H_2 \nu=1, N=2$ の修正値は計算値に極めて近い。

(3) D_2 では、 ν が小さいところで測定値と計算値の差が大きい。これは、発光寿命の計算値が一般に ν とともに大きくなる (ν が小さいところで小さい) ことに起因する。

【5-6】 $e^3\Sigma_u^+ \nu=4(H_2)$ および $\nu=5(D_2)$ の寿命に対する Perturbation の影響

第4章では、 $H_2 d^3\Pi_u^+ \nu=1$ 状態の寿命が N の増加に伴って単調に減少するという測定結果を示し、これを Dieke の指摘にしたがった $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ との間の Perturbation によって説明することに成功した。またその過程で

$$\tau_e^0 = 5.0 \pm 0.6 \text{ ns}, \quad M_{1,4}^p = 13 \pm 5 \text{ cm}^{-1} \quad (5-18)$$

を導出した。ここに τ_e^0 は一定と仮定した $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の寿命、 $M_{1,4}^p$ は L-uncoupling 相互作用行列要素から角運動量部分を除いたもの(これも一定と仮定)である。また $D_2 d^3\Pi_u^+ \nu=1$ 状態の寿命変化との比較から、 $H_2 e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ 状態は前期解離状態であることを予測した。本節では、これらの結果との整合性を求めるために、 $e^3\Sigma_u^+$ の側における、 $d^3\Pi_u^+$ からの Perturbation の影響を半経験的解析により調べる。

まず本章での測定結果と第4章の予測とを照らし合わせると次のことが言える。

(1) 第4章で $H_2 d^3\Pi_u^+ \nu=1$ の寿命の N 依存性から予測した $e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の寿命値 $\tau_e^0 = 5.0 \pm 0.6 \text{ ns}$ は、本章で示した測定値のうち、 $N=0$ ($d^3\Pi_u^+$ との間では無摂動状態)の寿命にあたるが、残念ながらこの状態の寿命値は誤差が大きすぎて比較する意味がない。一方本章で示した計算値とはよく合っている。また、計算値の N による違いは小さく、第4章で $\tau_e^0 = \text{一定}$ とした仮定は間違っていない(計算では、 $d^3\Pi_u^+$ との間の Perturbation は考慮していない)。

(2) 第4章では $H_2 e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ 状態は前期解離しており、 $D_2 e^3\Sigma_u^+ \nu=5$ 状態は前期解離していないと予測したが、本章で示した D_2 の寿命測定の結果は、図 5-15(b) に示すごとく、 ν, N によらず寿命はほぼ 40ns 前後で、それを裏付けている。

次に、本章で示した $H_2 e^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の寿命の N 依存性に対する定量的分析に入る。まず(4-32)に相当する式は

$$\frac{1}{\tau_e} - \frac{1}{\tau_e^0} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\Delta E_0}{\sqrt{(\Delta E_0)^2 + N(N+1)(M_{4,1}^p)^2}} \right] \left(\frac{1}{\tau_d^0} - \frac{1}{\tau_e^0} \right) \quad (5-19)$$

である。これは、 $I_1=0$ とした(4-20)に a_1, a_1' として(1-39)を代入した式から導出されるもので、右辺は(4-32)と符号が逆になっているだけである。これに τ_e^0 および $M_{4,1}^p = M_{1,4}^p$ として(5-18)、 τ_d^0 として第4章で求めた 37.4ns、および ΔE_0 として表 4-7 で示した値(文献から引用した測定値)を代入すると図 5-16(a)のような曲線を得る。図 5-16 には、本研究での測定値 τ_e を(5-19)の左辺に代入したプロットとともに、

$\text{H}_2 \text{ d}^3\Pi_u^+ \nu=1$ のデータ (図 4-11) も比較のために示した。ただし $\text{e}^3\Sigma_u^+$ のプロットでは, τ_e^0 として計算値を使い, カスケードによる誤差は $N=3$ に対してのみ考慮し, $N=1, 2$ に対しては考慮しなかった。

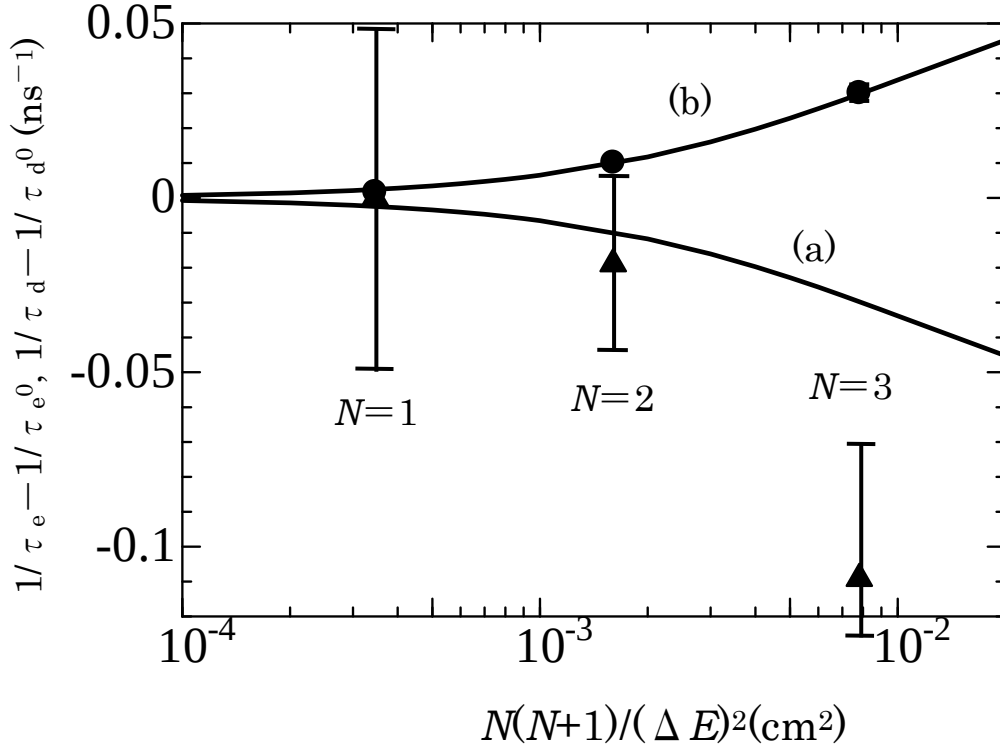


図 5-16 $N(N+1)/(\Delta E_0)^2$ の関数として表わした $1/\tau_e - 1/\tau_e^0$ および $1/\tau_d - 1/\tau_d^0$
 曲線(a) : $\tau_e^0=5.0\text{ns}$, $\tau_d^0=37.4\text{ns}$, $M_{l,4}^p=13\text{cm}^{-1}$, ΔE_0 として表 4-7 の値を (5-19)
 の右辺に代入,

曲線(b) : $\tau_e^0=5.0\text{ns}$, $\tau_d^0=37.4\text{ns}$, $M_{l,4}^p=13\text{cm}^{-1}$, ΔE_0 として表 4-7 の値を (4-32)
 の右辺に代入,

▲ : $\text{H}_2 \text{ e}^3\Sigma_u^+ \nu=4$ 各 N の測定値を τ_e , 計算値を τ_e^0 として (5-19) の左辺に代入,

● : $\text{H}_2 \text{ d}^3\Pi_u^+ \nu=1$ 各 N の測定値を τ_d , $\tau_d^0=37.4\text{ns}$ として (4-32) の左辺に代入。

図 5-16 から次のことがわかる。

- (1) $\text{e}^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の寿命測定結果は, $\text{d}^3\Pi_u^+ \nu=1$ に比べて誤差がかなり大きい。
- (2) $\text{H}_2 \text{ e}^3\Sigma_u^+ \nu=4$, $N=1, 2$ の測定結果は, 測定誤差が大きいものの, $\text{d}^3\Pi_u^+ \nu=1$ の寿命変化と定量的整合性があり, 2 準位間 Perturbation の仮定を満たしている。
- (3) $\text{e}^3\Sigma_u^+ \nu=4$, $N=3$ の測定結果は, カスケードの影響を考慮してもなお, $\text{d}^3\Pi_u^+ \nu=1$ の寿命変化と定量的整合性はない。しかし, 寿命変化の傾向としては整合性がある。

$\text{e}^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の寿命測定の誤差が大きいのは, 分解能に比べて測定寿命が小さいことと, 発光強度が小さいことに起因する。だが第 4 章で示した $\text{d}^3\Pi_u^+$ に対する 2 準位間 L-uncoupling 相互作用に基づく解釈と定量的にあわないのは $N=3$ の測定結果だけであり, 総じて $\text{e}^3\Sigma_u^+ \nu=4$ の寿命測定結果には, $\text{d}^3\Pi_u^+$ からの Perturbation の影響が現れていると

いうことができる。

【5—7】前期解離寿命の波動関数的考察

【5—7—1】 H_2 と D_2 の前期解離寿命の違いについて

本章で研究対象とした $d^3\Pi_u^-(v\geq 4)$ および $e^3\Sigma_u^+(v=0-5)$ に対して、 H_2 と D_2 の寿命の大きな違いが明らかになった。その原因は [Kiy99] で指摘されているように、 D_2 に対する前期解離確率 β_p が H_2 に対するその約 1/100 以下になるためである。何故これほど違うのであろうか？あらわに現れる質量依存性は (5-15) 式の $1/\mu^2$ (μ は換算質量) であり、これだけ考えれば2つの同位体に対する β_p の比は4対1程度でなければならない。

そこで我々はこれらの疑問を追求するために、Cal-K (【1-6-5】) の範囲で、 H_2 , D_2 に対する $d^3\Pi_u^-(v\geq 4)$ および $e^3\Sigma_u^+(v=0-5)$ の代表的な準位の発光寿命および前期解離寿命を計算し、同位体によって差が出るメカニズムを考えることにした。この考察は次のようにして行った。なお準位エネルギーは、 H_2 については [Cro72] のデータを下方に 149.64cm^{-1} ([Mil74]), D_2 については [Fre85] のデータを下方に 59.0 cm^{-1} (本研究で導出) 修正したものである。

1. 対象準位： $e^3\Sigma_u^+ v=3, N=2$ (H_2 ; 112592.58cm^{-1} , D_2 ; 111271.69cm^{-1}),
 $v=5, N=2$ (H_2 ; 115699.50cm^{-1} , D_2 ; 113762.30cm^{-1})
 $d^3\Pi_u^- v=5, N=2$ (H_2 ; 121827.72cm^{-1} , D_2 ; 119547.83cm^{-1})
 $v=6, N=2$ (H_2 ; 123469.54cm^{-1} , D_2 ; 120850.70cm^{-1})

いずれも $e^3\Sigma_u^+$ については第1解離極限、 $d^3\Pi_u^-$ については第2解離極限より高い準位である。

2. 発光遷移の下位状態： $a^3\Sigma_g^+$ ($e^3\Sigma_u^+$ に対しては $v=0-8$, $d^3\Pi_u^-$ に対しては $v=0-10$)
3. 前期解離の相手としての解離状態 (解離極限は付録参照) :

$e^3\Sigma_u^+$ に対しては $b^3\Sigma_u^+$ (解離極限 H_2 ; 36117.4cm^{-1} , D_2 ; 36750.0 cm^{-1})
 $d^3\Pi_u^-$ に対しては $c^3\Pi_u^-$ (解離極限 H_2 ; 118377.2cm^{-1} , D_2 ; 119029.8cm^{-1})

4. ポテンシャルエネルギー：関与する5つの状態の断熱ポテンシャルエネルギーはいずれも、[Sta99] から引用した核間距離 R の関数としての B0 エネルギーおよび断熱補正項を、 $\Delta R=0.001\text{a.u.}$ きざみで2次関数内挿フィットして作成した。なお D_2 に対する断熱補正項に対しては質量補正を行った。

5. 発光寿命 τ_r および前期解離寿命 τ_p の計算：基本的には【5-4-1】節で述べた方法を使った。振動波動関数は、束縛状態に対しては1に規格化し、連続状態に対してはエネルギーの δ 関数に規格化した。具体的には束縛関数は2乗の積分値で割り、連続関数は $R\rightarrow\infty$ で1に規格化したものに $\sqrt{\frac{2}{\pi v}}$ (v は核の速度) を乗じた。また積分計算は $\Delta R=0.001\text{a.u.}$ きざみで行った。

6. 動径結合関数：前期解離を誘起する動径結合関数 $B_{m,m'}(R)$ ((5-14) 式) の数値データとしては、 $e^3\Sigma_u^+-b^3\Sigma_u^+$ については [Sto09] から入手した $\Delta R=0.02\text{a.u.}$ きざみのデータを2次関数内挿フィットし後 0.001a.u. きざみのデータとしたもので信頼でき

るが、 $d^3\Pi_u^- - c^3\Pi_u^-$ については[Kiy99]Fig. 3(b)に示された計算データ(平均 0.4a. u. きざみ)を読み取り、それらを直線近似でつなげたもので、あまり正確ではない。

以上の方法で計算した発光および前期解離寿命、および合成寿命 τ ($1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_p$) を表 5-5 に示す。この表によると、 $e^3\Sigma_u^+$ については τ_K と τ_S ([Kiy99], Stolyarov et al. が計算した合成寿命)の間に差はほとんどなく、Cal-K の計算はほぼ正しいことを示している。 $H_2 d^3\Pi_u^-$ に対して τ_K と τ_S の差がやや大きいのは、Cal-K での $B_{nn'}(R)$ があまり正確ではないためである。いずれにしても、 τ_p^D/τ_p^H の数値は、 D_2 に対する合成寿命の計算において τ_p は無視できるほど長いことを示している。

表 5-5 Cal-K で計算した発光寿命、前期解離寿命および合成寿命

τ_r , τ_p および $\tau_K = 1/\tau_r + 1/\tau_p$ はそれぞれ発光寿命、前期解離寿命および合成寿命、単位はいずれも sec で、カッコ内の数字は 10 のべきを示す。 τ_S は (5-11) により Stolyarov et al. が計算した合成寿命、 τ_p^D/τ_p^H は D_2 , H_2 に対する前期解離寿命の比。

* は $N=3$ のデータ。

H_2	ν	N	τ_r	τ_p	τ_K	τ_S	
$e^3\Sigma_u^+$	3	2	4.06(-8)	10.0(-9)	8.1(-9)	7.8(-9)	
	5	2	5.27(-8)	3.36(-9)	3.2(-9)	3.3(-9)	
$d^3\Pi_u^-$	5	2	3.88(-8)	6.30(-9)	5.4(-9)	7.5(-9)	
	6	2	3.94(-8)	6.22(-9)	5.4(-9)	5.9(-9)*	
D_2	ν	N	τ_r	τ_p	τ_K	τ_S	τ_p^D/τ_p^H
$e^3\Sigma_u^+$	3	2	3.64(-8)	4.52(-4)	3.64(-8)	3.7(-8)	4.52(4)
	5	2	4.23(-8)	2.21(-4)	4.23(-8)	4.0(-8)	6.58(4)
$d^3\Pi_u^-$	5	2	3.79(-8)	1.52(-6)	3.7(-8)	3.9(-8)	2.4(2)
	6	2	3.83(-8)	4.32(-7)	3.5(-8)	4.0(-8)	6.9(1)

次に何故このような大きな比 τ_p^D/τ_p^H が出てくるのかを、計算過程をもう少し詳しく見るにより調べてみる。まず(a) H_2 および D_2 $e^3\Sigma_u^+$, $b^3\Sigma_u^+$ の振動波動関数 $F_e^H(R)$, $F_b^H(R)$ および $F_e^D(R)$, $F_b^D(R)$, (b) H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$, $c^3\Pi_u^-$ の振動波動関数 $F_d^H(R)$, $F_c^H(R)$ および $F_d^D(R)$, $F_c^D(R)$ をそれぞれ図 5-17(a), (b) に示す。

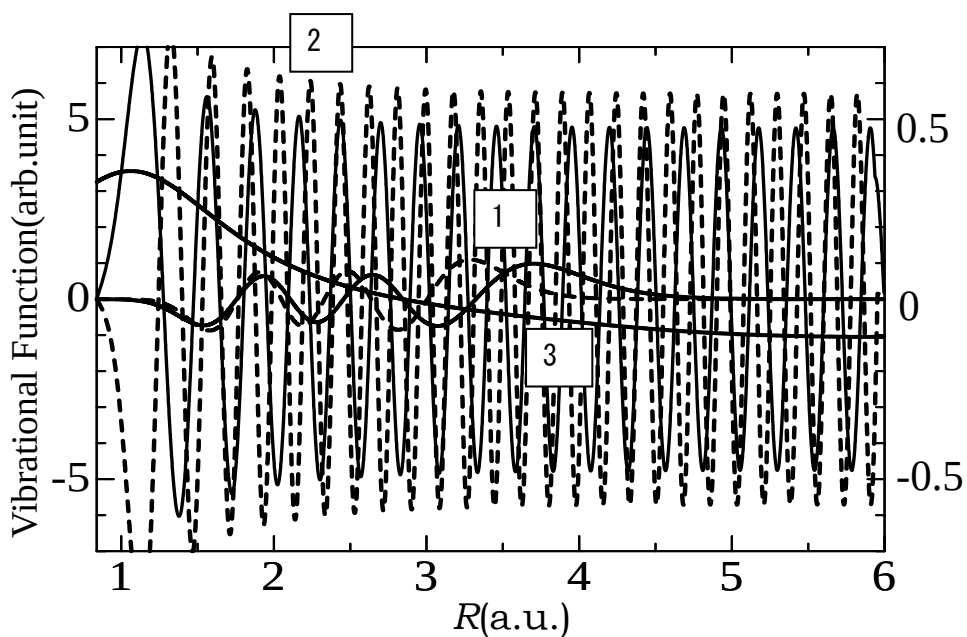


図5-17(a) H_2 および D_2 $e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=5$, $N=2$), $b^3\Sigma_u^+$ の振動波動関数
 1 — : $F_e^H(R)$, 1 - - - : $F_e^D(R)$, 2 — : $F_b^H(R)$, 2 - - - : $F_b^D(R)$,
 3 : 動径結合関数 $B_{nn'}(R)$ 。1, 2は左目盛, 3は右目盛を適用。
 エネルギー : H_2 ; 115699.50 cm^{-1} , D_2 ; 113762.30 cm^{-1}

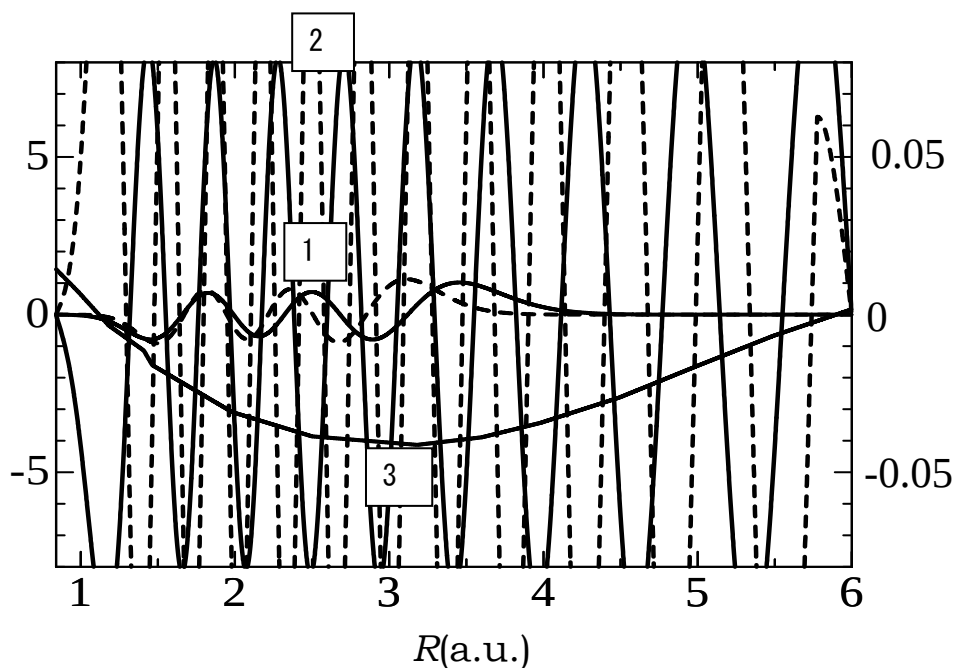


図5-17(b) H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$ ($\nu=5$, $N=2$), $c^3\Pi_u^-$ の振動波動関数
 1 — : $F_d^H(R)$, 1 - - - : $F_d^D(R)$, 2 — : $F_c^H(R)$, 2 - - - : $F_c^D(R)$,
 3 : 動径結合関数 $B_{nn'}(R)$ 。1, 2は左目盛, 3は右目盛を適用。
 エネルギー : H_2 ; 121827.72 cm^{-1} , D_2 ; 119547.83 cm^{-1}

これらのグラフから、 D_2 の方が R についての振動の周期が短いこと、および D_2 の方が束縛関数がゼロでない範囲が狭いことがわかる。次に (5-15) 式の一部である非断熱相互作用積分：

$$H_{nn}(R) = \int_{R_0}^R F_{nvN}(R) \left[2B_{nn'}(R) \frac{d}{dR} + \frac{dB_{nn'}(R)}{dR} \right] F_{n'EN}(R) dR \quad (5-20)$$

をグラフ化したのが図 5-18(a), (b)である (R_0 は束縛波動関数がゼロになる R)。なお (5-20) より、 $H_{nn}(\infty) = -H_{n'n}(\infty)$ であるが、それは数値計算でも確かめられている。

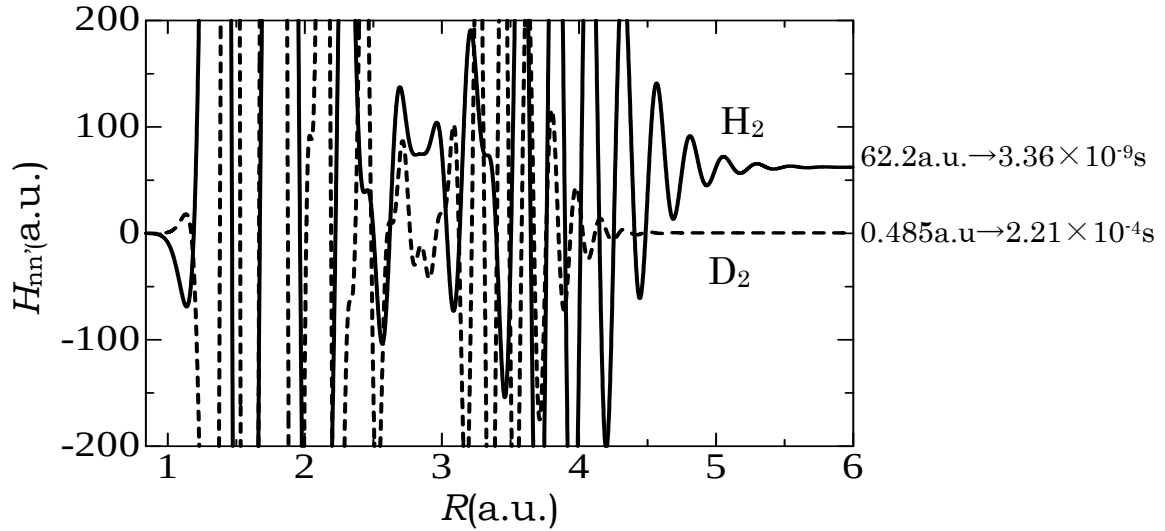


図 5-18 (a) H_2 および D_2 $e^3 \Sigma_u^+$ ($\nu=5$, $N=2$), $b^3 \Sigma_u^+$ の相互作用積分

— : H_2 - - - : D_2

エネルギー : $H_2; 115699.50 \text{ cm}^{-1}$, $D_2; 113762.30 \text{ cm}^{-1}$

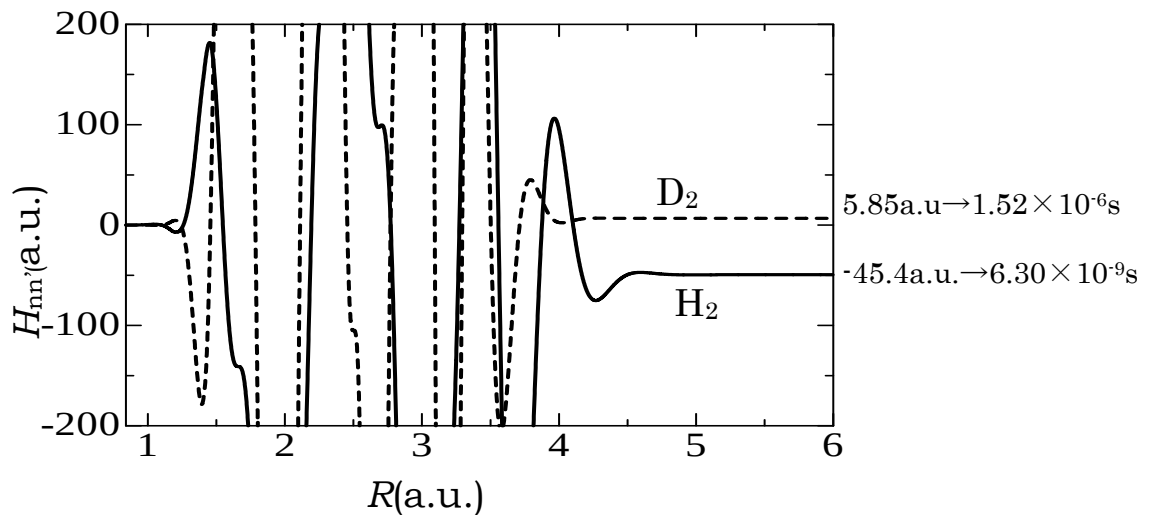


図 5-18 (b) H_2 および D_2 $d^3 \Pi_u^-$ ($\nu=5$, $N=2$), $c^3 \Pi_u^-$ の相互作用積分

— : H_2 - - - : D_2

エネルギー : $H_2; 121827.72 \text{ cm}^{-1}$, $D_2; 119547.83 \text{ cm}^{-1}$

前期解離確率 β_p は H_{nn} ($\lim_{R \rightarrow \infty} H_{nn'}(R)$) を使って

$$\beta_p = 1/\tau_p = C \frac{\pi}{2\mu^2} H_{nn}^2 \quad (5-21)$$

で計算される。ただし $C = 4.134138 \times 10^{16}$ は a.u. $\rightarrow$ sec⁻¹ の変換係数、 μ は核の換算質量 (H_2 : 918.0763117 a.u., D_2 : 1835.2416 a.u.) で、 H_{nn} は a.u. 単位で計算される。図 5-18 は、 μ をあらわに含まない非断熱相互作用行列要素 H_{nn} の H_2 , D_2 に対する比が、すでに大きいものあることを示している。相互作用関数 $H_{nn}(R)$ の振れは、 $H_{eb}(R)$ に対して ± 2000 , $H_{dc}(R)$ に対して ± 1500 とかなり大きく、それに対して $R \rightarrow \infty$ での値 (最終値とよぶ) H_{nn} の絶対値は非常に小さいのだが、図 5-18 で見るように、 H_2 , D_2 に対する比は大きくなるのである。このような結果は、 $H_{eb} \nu=0-5$, および $H_{dc} \nu=5, 6$ に対してすべて同様である。

この大きな比は何からもたらされるのであろうか? そこで次に、波動関数の結合の効果だけを調べるために、動径結合関数 $B_{nn'}(R)$ をはずした Franck-Condon (FC) 積分:

$$FF(R) = \int_{R_0}^R F_{nvN}(R) F_{n'EN}(R) dR \quad (5-22)$$

および微分 FC 積分

$$FDF(R) = \int_{R_0}^R F_{n'EN}(R) \frac{d}{dR} F_{nvN}(R) dR \quad (5-23)$$

を計算した。その結果、これらの関数も大きな振れを示したが、最終値は H_{nn} 同様、すべての例に対して H_2 対 D_2 の比の絶対値は大きな値を示した。それを表 5-6 に示す。なお (5-23) 式に示すように、微分を連続関数に対してではなく、束縛関数に対して行ったのは、このほうが関数の形が見て分かりやすいためである。

表 5-6 種々の結合積分値と H_2 , D_2 に対する比

$H_{nn'}$, $FF_{nn'}$, $FDF_{nn'}$ はそれぞれ (5-20), (5-22), (5-23) で定義される関数に対する $R \rightarrow \infty$ の極限值。e, b は $e^3 \Sigma_u^+ - b^3 \Sigma_u^+$ 間, d, c は $d^3 \Pi_u^- - c^3 \Pi_u^-$ 間を示す。 ν は束縛状態の振動量子数。ratio は H_2 , D_2 に対する値の比。

Coupling	$n, n' \rightarrow$	e, b $\nu=3$	ratio	e, b $\nu=5$	ratio	d, c $\nu=5$	ratio	d, c $\nu=6$	ratio
$H_{nn'}$	H_2	-35.95		62.175		-45.4		-45.7	
	D_2	0.3389	-106	0.4847	128.3	5.846	-7.8	-11	4.17
$FF_{nn'}$	H_2	0.3093		-0.512		0.373		0.408	
	D_2	-0.008	-37	0.0215	-23.8	0.087	4.28	0.124	3.29
$FDF_{nn'}$	H_2	0.0509		-0.088		0.324		0.364	
	D_2	0.0028	18.3	0.0063	-13.9	0.062	5.27	0.06	6.09

表 5-6 に示した結果を見ると、 D_2 に対して H_2 の前期解離確率が大きいのは、動径結合関数に原因があるのではなく、波動関数の構造に原因があると考えられる。そこで (5-22) をグラフで示したのが図 5-19(a), (b) である。この図および他の同様の例から分か

ることは次の点である。

- (1) $FF(R)$ 関数の変化に比べて、最終値 $FF(\infty)$ は極めて小さいが、絶対値は常に H_2 のほうが大きい。
- (2) 最終値の絶対値の大小は最初の山の大小（実線および点線の矢印で示す）に一致する。

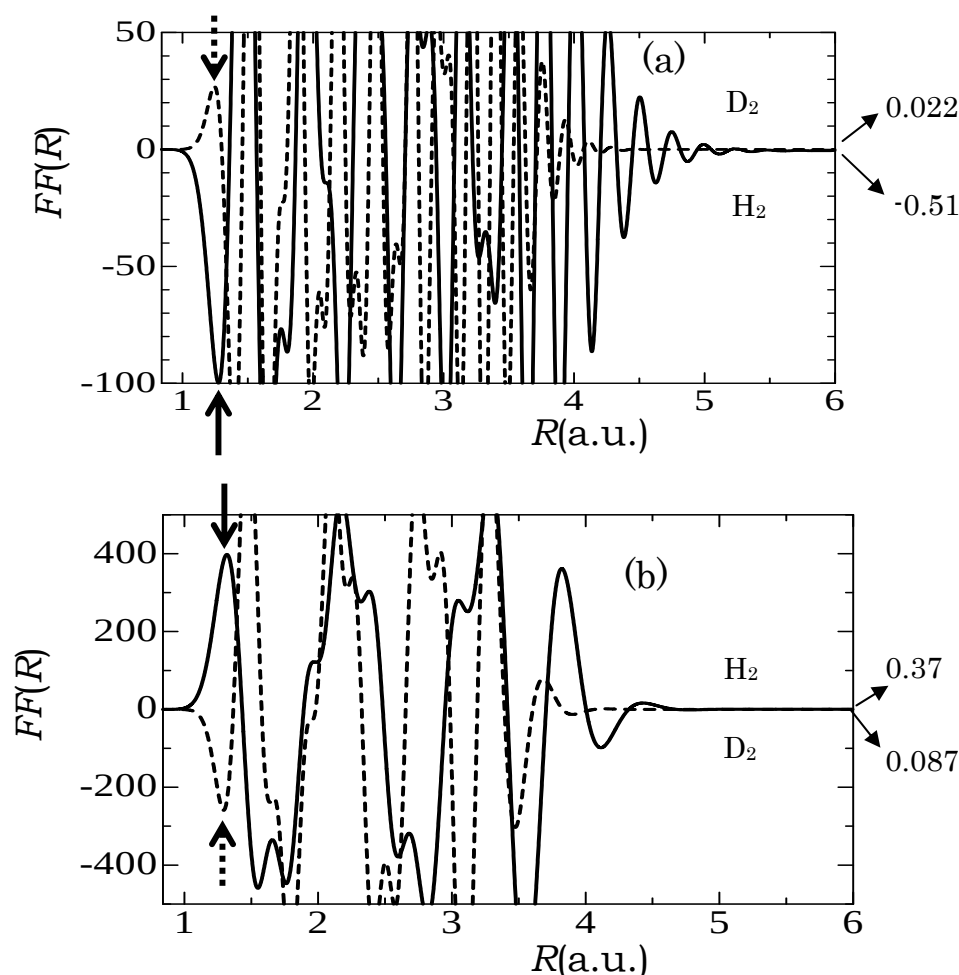


図 5 - 1 9 Franck-Condon 積分 $FF(R)=\int_{R_0}^R F_{nvN}(R)F_{n'EN}(R)dR$

(a) : $e^3\Sigma_u^+ (\nu=5, N=2) - b^3\Sigma_u^+$, (b) : $d^3\Pi_u^- (\nu=5, N=2) - c^3\Pi_u^-$

実線 : H_2 , 破線 : D_2 。実線矢印と点線矢印で示した最初の重なり積分の大小が最終的な大小と一致する

以上見てきたように、 $FF(\infty)$ の値は連続関数の第1の山と束縛関数の重なり度合いによって決定される。またその値の H_2, D_2 に対する差はわずかだが、その比は寿命の比を説明するのに十分である ($FF(\infty)$ の比を2乗して4倍すると寿命の比に近いものになる)。これは微分FC関数に対しても、全く同様である。では次に考えることは、何故第1の山に H_2, D_2 に対する差が現れるかということである。そこで、 $e^3\Sigma_u^+ (\nu=5, N=2) - b^3\Sigma_u^+$ に対するエネルギーとポテンシャル曲線、および左の転回点近くの波動関数を図示したのが図 5-20

および 5-21 (a), (b) である。

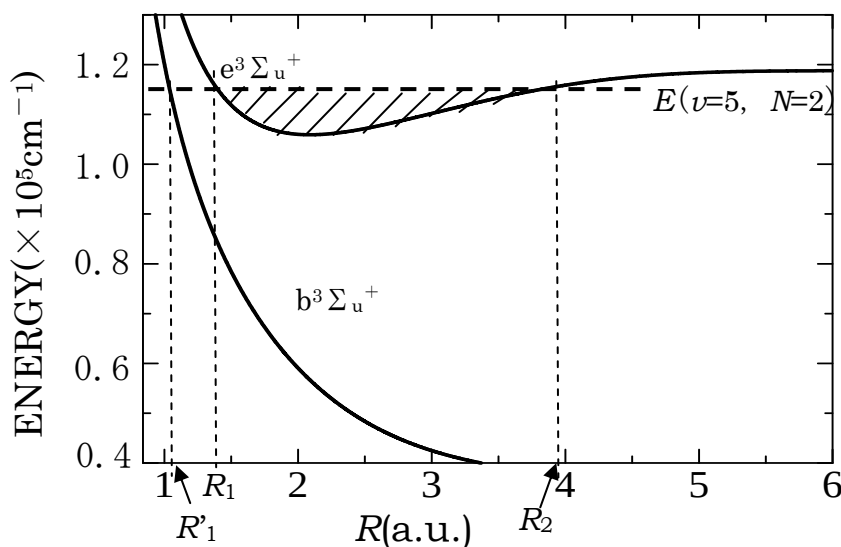


図 5-20 H_2 $e^3\Sigma_u^+$ および $b^3\Sigma_u^+$ のポテンシャル曲線と
 $e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=5$, $N=2$) の振動・回転エネルギー

R_1 , R_2 : $e^3\Sigma_u^+$ に対する古典的転回点, R_1' : $b^3\Sigma_u^+$ に対する古典的転回点。
斜線の部分は Bohr-Sommerfeld 量子化規則の積分領域 (本文参照)。

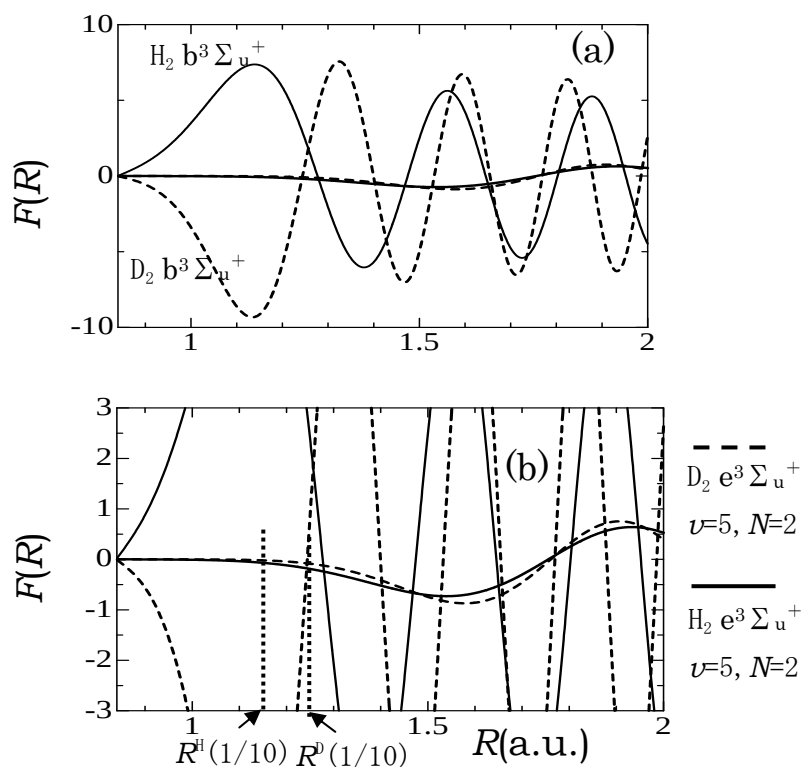


図 5-21 左の転回点近くの H_2 , D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 束縛波動関数と $b^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数
(b) は (a) を縦方向に拡大したもの。 $R^H(1/10)$, $R^D(1/10)$ はそれぞれ H_2 , D_2
 $e^3\Sigma_u^+$ の高さがピークの $1/10$ になる核間距離。

さて振動・回転エネルギーとポテンシャル曲線は次の Bohr-Sommerfeld の量子化規則を満たす ([Lan74] § 48)。

$$\int_{R_1}^{R_2} \sqrt{2\mu(E_{nvN} - V_{nN}^B(R))} dR = \pi(v + \frac{1}{2}) \quad (5-24)$$

ここに、 R_1 , R_2 はそれぞれ左右の古典的転回点、 E_{nvN} , V_{nN}^B はそれぞれ振動・回転エネルギー、束縛状態のポテンシャルである。(5-24) 式を見ると、左辺には $\sqrt{\mu}$ がかかっているが、右辺は H_2 , D_2 に対して共通である。ということは、左辺の E_{nvN} と V_{nN}^B で囲まれた面積 (図 5-20 の斜線の部分の面積) を表す積分は H_2 のほうが大きく、その比は $\sqrt{\mu} \sim 1.4$ 程度ということになる。これに基づき次元的に考えると、この領域の幅 $R_2 - R_1$ の比は $(\mu)^{1/4} \sim 1.2$ 程度と考えられる。事実、 $e^3 \Sigma_u^+$ ($v=5$, $N=2$) における $R_2 - R_1$ は、 H_2 に対して $3.961-1.373=2.588$ (a. u.), D_2 に対して $3.504-1.441=2.063$ (a. u.) で、その比は 1.25 と予想とほぼ一致する。この $R_2 - R_1$ の差、言い換えれば R_1 の位置の差が FC 積分に対して重要な意味をもつことが図 5-21 から分かる。ここでは、転回点の代わりに、束縛波動関数の高さがピークの 1/10 になる位置 $R^l(1/10)$, $R^p(1/10)$ (R_l より小さい) を示した。重なり積分には古典的不可能領域も大きく寄与するからである。これらの位置も当然転回点と連動するわけで、 H_2 のほうが D_2 より左によっている。一方、連続関数 ($b^3 \Sigma_u^+$) のほうは、最も左にある第 1 の波の位置は H_2 , D_2 に対してほぼ一致している。その結果、連続関数と重なる束縛関数の面積は、 H_2 のほうが D_2 よりかなり大きくなること、図から明瞭にわかる。すなわち、第 1 の連続関数は、 H_2 については $R^l(1/10)$ より右で束縛関数と多くの部分が重なるが、 D_2 については $R^p(1/10)$ より左、つまり束縛関数がゼロに近い領域に多くの部分が存在する。このことが図 5-19 の矢印で示した重なり積分の大小を結果し、ひいては寿命の同位体間の大きな差をもたらすのである。

【5-7-2】前期解離確率の大小を決定する波動関数的要因

これまで前期解離寿命 (確率) の H_2 , D_2 間の違いを波動関数的に考えてきたが、一般的に前期解離確率の大小は何によって決まるのかを波動関数的に考えてみる。まず、表 5-1(a), 5-2(a) に示すように、 $e^3 \Sigma_u^+$, $d^3 \Pi_u^-$ の前期解離確率は何故 v と共に大きくなるのかを考えてみる。例として、図 5-21 (a), 5-19 (a) に対応した $e^3 \Sigma_u^+$ $v=0$ の図を図 5-22(a), (b) に示す。束縛関数の範囲は、 $v=0$ では $v=5$ の範囲に比べて格段に狭くなるので、連続関数と重なる束縛関数の境界をピークの 1/10 ではなく、1/100 とした。この $R^{l,p}(1/100)$ を目安とすると、FC 関数 $FF(R)$ の最終値 $FF(\infty)$ は $v=0$ のほうが $v=5$ よりはるかに小さいことが、図から予想される。実際、その比は図 5-22(b) と 5-19 (a) に示した数値からわかるように 0.060 : 0.51 で、1/10 に近い。この違いは、矢印で示した重なり積分の違いから来ていることはかなり確かなことである。この波動関数的解析を $e^3 \Sigma_u^+$ の他の v , および $d^3 \Pi_u^-$ に対して行っても同じ結論が得られる。すなわち、前期解離確率が v と共に大きくなるのは、連続波動関数の第 1 の波と重なる束縛波動関数の部分が v と共に大きくな

るためである。このような傾向は、連続状態および束縛状態を生み出すそれぞれのポテンシャルの位置関係に起因する。すなわち、2つのポテンシャルが比較的離れているとき、このようなことが起こると考えられる。そこで次に、束縛状態と連続状態のポテンシャル曲線があまり離れていない $d^3\Pi_u^+ \rightarrow e^3\Sigma_u^+$ の前期解離を考えてみる。5-22(a), (b)に対応した図を 5-23(a), (b)に示す。

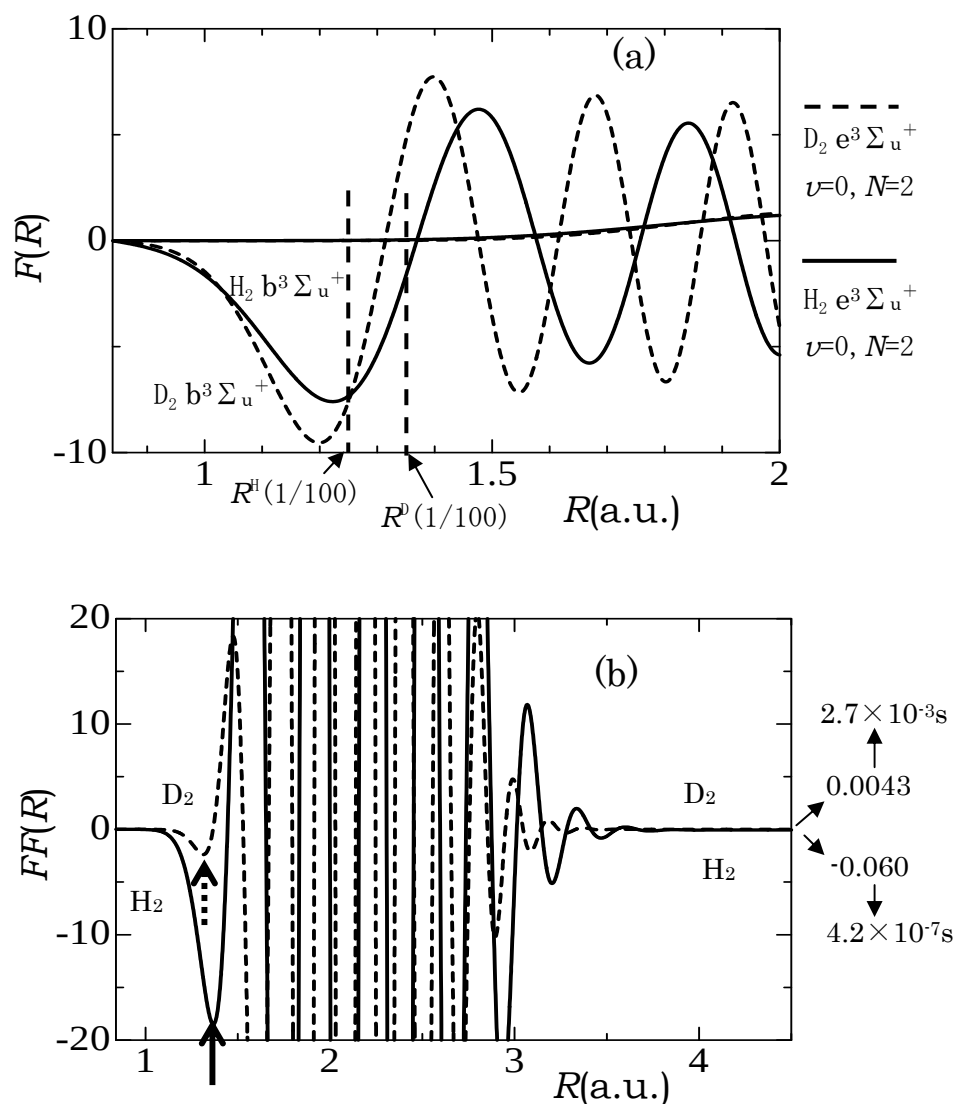


図 5-22 H_2 , $D_2 e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=0$, $N=2$) 束縛波動関数と $b^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数
および Franck-Condon 積分

(a) 左の転回点近くの H_2 , $D_2 e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=0$, $N=2$) 束縛波動関数と $b^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数

(b) $e^3\Sigma_u^+$ ($\nu=0$, $N=2$) と $b^3\Sigma_u^+$ に対する Franck-Condon 積分

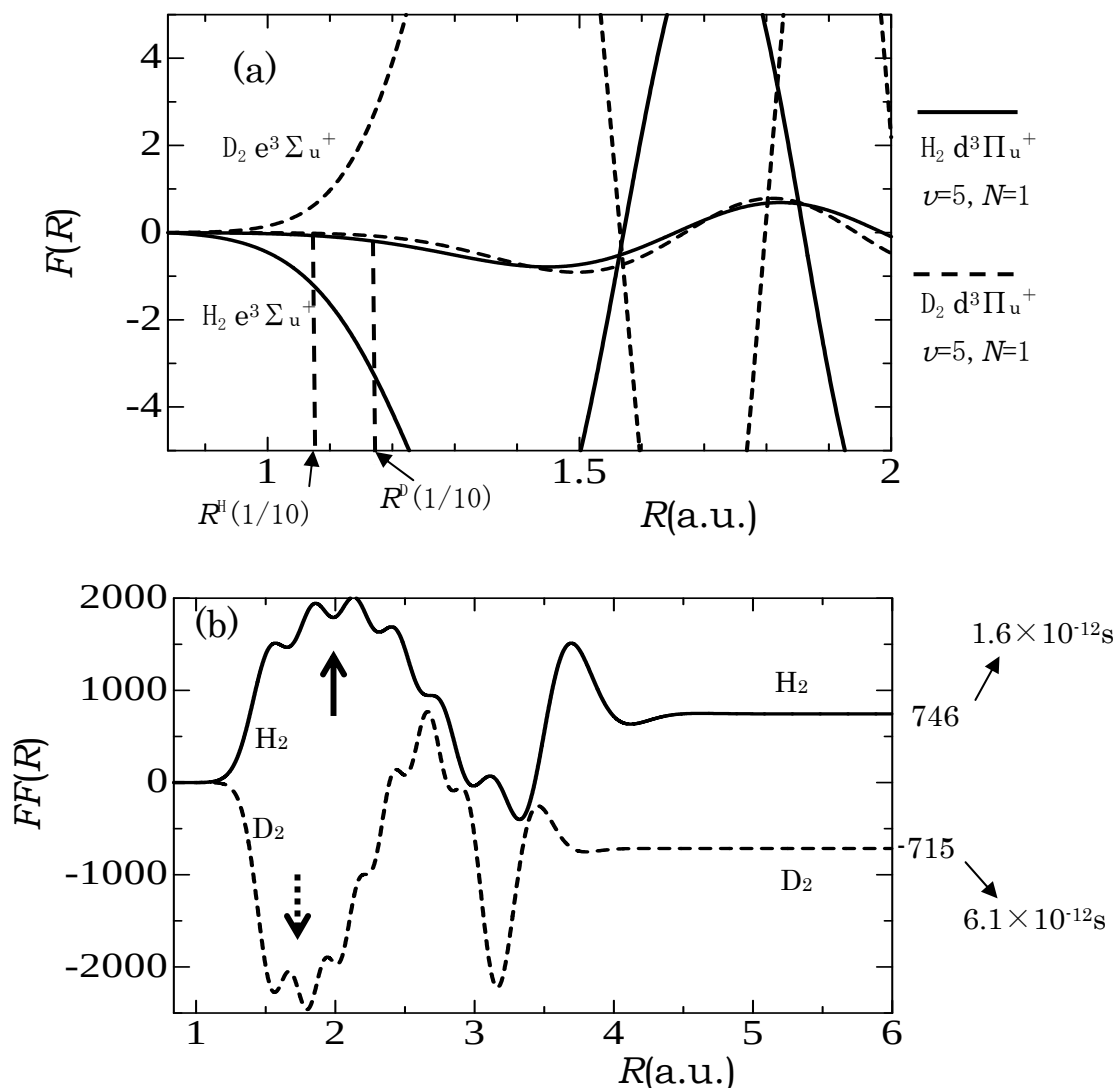


図 5-23 H_2 , $D_2 d^3\Pi_u^+(\nu=5, N=1)$ 束縛波動関数と $e^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数
および Franck-Condon 積分

(a) 左の転回点近くの H_2 , $D_2 d^3\Pi_u^+(\nu=5, N=1)$ 束縛波動関数と $e^3\Sigma_u^+$ 連続波動関数

(b) $d^3\Pi_u^+(\nu=5, N=1)$ と $e^3\Sigma_u^+$ に対する Franck-Condon 積分

図 5-1 に示すように、 $d^3\Pi_u^+$ と $e^3\Sigma_u^+$ のポテンシャル曲線は e と b, d と c ほどには離れていない。また【5-1】の冒頭で述べたように、 $d^3\Pi_u^+$ からの発光線は $e^3\Sigma_u^+$ を通しての前期解離により消失していることが知られている。これは $d^3\Pi_u^+ \rightarrow e^3\Sigma_u^+$ の前期解離寿命が極めて短いことを意味する。実際本節での計算結果は図 5-23(b) に示すように $1.6 \times 10^{-12}s$ (H_2), $6.1 \times 10^{-12}s$ (D_2) と極めて短い。このことは図 5-23(a) に示した連続関数の第 1 の波と束縛関数との重なり具合から容易にわかる。すなわち、連続関数の第 1 の波の大部分は $R^{H,D}(1/10)$ の右に存在し、束縛関数との重なりが大きくなる。その結果図 5-23(b) に示すように、FC 関数は短い間隔で正負に大きく振れることはなく、大きな、しかも H_2 , D_2

に対してあまり変わらないFCの最終値をもたらすのである。これは $e-b$, d^-c^- 前期解離の場合と異なり、連続関数の波長が束縛関数の波長にかなり近いためである。これはどういうことかを考えてみるために、振動波動関数を準古典近似の下での式で表すと

$$F(R) \sim \sin\left(\int_{R_1}^R k(R) dR + \frac{\pi}{4}\right) / \sqrt{k(R)} \quad (5-25)$$

となる ([Lan74] §48)。ただし R_1 は左の古典的転回点,

$$k(R) = \sqrt{2\mu(E_{nvN} - V_{nN}(R))} \quad (5-26)$$

は運動量関数を表す。ここに E_{nvN} は振動・回転エネルギー、 $V_{nN}(R)$ はポテンシャル関数を表す。(5-25) 式によると、波動関数の波長を決める因子は $\int_{R_1}^R k(R) dR$ の R に対する変化すなわち $k(R)$ であり、(5-26) 式から、ポテンシャルが低い位置にあるほどこの因子は大きい (波長は短い)。「ポテンシャルが低い位置にある」のは、 $e^3\Sigma_u^+$ および $d^3\Pi_u^-$ に対する連続関数 $b^3\Sigma_u^+$ および $c^3\Pi_u^-$ がこれに当たり、 $d^3\Pi_u^-$ に対する連続関数 $e^3\Sigma_u^+$ はこれに当たらない。これによって、前期解離 $d^3\Pi_u^- \rightarrow e^3\Sigma_u^+$ においては連続波動関数の波長が長く、束縛関数との重なり部分が大きくなるので、前期解離確率が大きくなるということの説明が得られるのである。また、 $d^3\Pi_u^-$ と $e^3\Sigma_u^+$ はポテンシャルの位置が接近しており、転回点近くの波動関数が近い位置にあることも、前期解離確率を大きくする原因となる。さらに、転回点近くでは $k(R)$ が小さくなるわけだが、これによって、波動関数の振幅も波長も大きくなることが (5-25) 式からわかり (図 5-17 も見よ)、この近辺での重なり具合が前期解離確率を決定づけることを説明する。

【5—8】第5章まとめ

1. H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-(v \geq 4)$ および $e^3\Sigma_u^+ (v=0-5)$ 振動・回転準位の寿命を、電子衝撃遅延同時計数法により測定した。解析には DISCRETE (多重指数関数展開法, [Pro76]) と自作の解析プログラム FIXFIN (有限時間分解能叩き込み法) を併用した。
2. 寿命測定結果に対して、混入線の影響評価、およびカスケードの影響評価を行った。 H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-(v \geq 4)$ に対しては、 $v=0-3$ に対して行ったのと同じ較正定数を使って圧力較正を行った。また H_2 $e^3\Sigma_u^+ v=1$, $N=2$ 状態に対しては、ANDC 法によるカスケード成分の除去を試み、成功した。
3. H_2 $d^3\Pi_u^- v=4, 5, 6$ に対する寿命は $v=0-3$ に対する寿命の 25-40% と短く、前期解離を起こしていることがわかった。この結果を $c^3\Pi_u^-$ 状態を通しての前期解離、および $a^3\Sigma_g^+$ への電気双極子放射を仮定した理論計算結果と比べた。理論計算は、前期解離確率の計算にフェルミの黄金則を使い、遷移双極子モーメントおよび動径結合相互作用行列要素は GTO 基底セットによる全配置間相互作用法で計算し、ポテンシャルは逆摂動計算 ($d^3\Pi_u^-$), ECW 法 ($a^3\Sigma_g^+$), および ECW と量子欠損法の併用 ($c^3\Pi_u^-$) で計算したものである。比較の結果本研究結果は理論

計算より 40–50%長かった。しかし [Bur90] の測定結果より 16–75%短い。一方 D_2 $d^3\Pi_u^- v=4, 5, 6$ に対する寿命は $v=0-3$ に対する寿命とほぼ同じで、前期解離を起こしていないことがわかる。これは理論計算とも一致する。

4. H_2 $e^3\Sigma_u^+ v=0-5$ に対する測定寿命は、 v とともに短くなり、前期解離の予想を裏付けた。これを $b^3\Sigma_u^+$ を通しての前期解離および $a^3\Sigma_g^+$ への電気双極子放射を仮定した理論計算と比較した。理論計算は、 $e^3\Sigma_u^+$ 、 $b^3\Sigma_u^+$ のポテンシャルを ECW 法で計算した他は 3. と同じである、総体的に本測定結果は理論計算とよい一致を示した。 $v=1$ に対しては、ANDC を使った修正により、理論との差が 20% から 5% に縮まった。
5. 第 4 章で、 $e^3\Sigma_u^+$ 状態との中の L-uncoupling 相互作用によって説明に成功した、 H_2 $d^3\Pi_u^+ v=1$ 状態の測定寿命の N 依存性に対する、 $e^3\Sigma_u^+ v=4$ の測定寿命の N 依存性の整合性を調べた。その結果、総体的には整合性が検証できたが、細部では整合性が得られない部分もあった。これは、 $e^3\Sigma_u^+$ の寿命測定の誤差が大きいことが一因である。だが、第 4 章での解析から予測した $e^3\Sigma_u^+ v=4$ の無摂動寿命 ($d^3\Pi_u^+ v=1$ との相互作用を除いた寿命) は、計算結果とよく一致した。
6. D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 状態に対する寿命測定結果は、 $v=2-5$ に対してほぼ 40ns 前後で変化はない。これは、第 4 章での “ D_2 $e^3\Sigma_u^+$ 状態は前期解離していない” という予測を裏付けている。一方理論計算との比較では、 v が小さいほど理論値が短くなり、 $v=2$ では約 1.5 倍の開きがある。
7. 前期解離寿命が H_2 と D_2 とで大きく違うこと、およびエネルギーが高くなる (v が大きくなる) とともに短くなることを、波動関数的に検討した。この検討には Cal-K の範囲での計算を用いた。その結果、古典的転回点に最も近い連続関数の波 (第 1 の波) と重なる束縛関数の面積の違いにその原因があることがわかった。

第6章 水素分子 $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ 状態間遷移と寿命

【6-1】問題点と本章のねらい

われわれはこれまで、水素あるいは重水素分子 $a^3\Sigma_g^+$ 状態に発光遷移する 3 重項 ungerade ($d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$) 状態の状態間遷移を調べてきたが、前者と同じエネルギー帯域にある 2s, 2p ungerade ($b^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u$ 等) 状態に発光遷移する 3s, 3d gerade 状態 ($h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$) も、互いにエネルギー的に接近しており、相互の状態間遷移を考慮することが必要という点で興味深い。これらの状態から発する発光線スペクトルの多くは古くから報告されており ([Ric34]), これらの状態の振動・回転エネルギー準位は Dieke の表 (H_2 ; [Cro72], D_2 ; [Fre85]) に載っている。本節では、これまでなされてきたこれらの状態に関する研究の中から、本研究につながる問題点を指摘する。

まず本章で扱う発光にかかわる上位, 下位状態のポテンシャル曲線を図 6-1 に示す。ここで, $h^3\Sigma_g^+$ および $g^3\Sigma_g^+$ については注意が必要である。Dieke の時代 (1980 年代以前) では, $1s\sigma 3s\sigma$ 配置を $h^3\Sigma_g^+$, $1s\sigma 3d\sigma$ 配置を $g^3\Sigma_g^+$ と呼んでいた。その後 1990 年代, W. Kołos et al. が, 正確な ab initio 計算法である "explicitly correlated wavefunction (ECW)" を使って adiabatic エネルギー (本論文では (1-30) 式に相当) を計算した結果, $1s\sigma 3s\sigma$ 配置と $1s\sigma 3d\sigma$ 配置は核間距離 $R_c \sim 2.0a.u.$ 付近で擬似交差 (【1-2-1】) をし, 入れ替わる。すなわち, $R < R_c$ では $1s\sigma 3s\sigma$ ($1s\sigma 3d\sigma$) で, $R > R_c$ では $1s\sigma 3d\sigma$ ($1s\sigma 3s\sigma$) の配置を $h^3\Sigma_g^+$ ($g^3\Sigma_g^+$) と呼ぶようになった ([Ko190])。しかし他の例ではきわめて正確な項エネルギーを導出したこの計算法は, h , g については不満足な結果しかもたらさなかった。これについては【6-5-1】で示す。

その後多くの研究者によって, (1) h , g については adiabatic ではなく diabatic なポテンシャル曲線を導入する, および (2) 近接する gerade 3 重項状態間の非断熱相互作用を考慮する, ということが試みられ, 実験データとかなり近い振動回転エネルギーが計算されるにいたった。これについても【6-5-1】節で示す。図 6-1 に示した h および g のポテンシャル曲線は, G. Staszewska et al. の adiabatic ポテンシャル・データ ([Sta99]) を基にし, diabatic なものに似せて作ったものであり, 正確なポテンシャルではない。 $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ のポテンシャルは, それぞれ [Sta99], [Wo195] に報告された adiabatic ポテンシャルである。非断熱相互作用という観点から, 上位状態は 2 つのグループに分けることができる。すなわちグループ 1 : $\{i^3\Pi_g^-, j^3\Delta_g^-\}$ およびグループ 2 : $\{h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+\}$ である。非断熱相互作用は, 同じグループのメンバー間にのみ存在し, 異なるグループ間には存在しない。これについては【6-5-2】節で述べる。

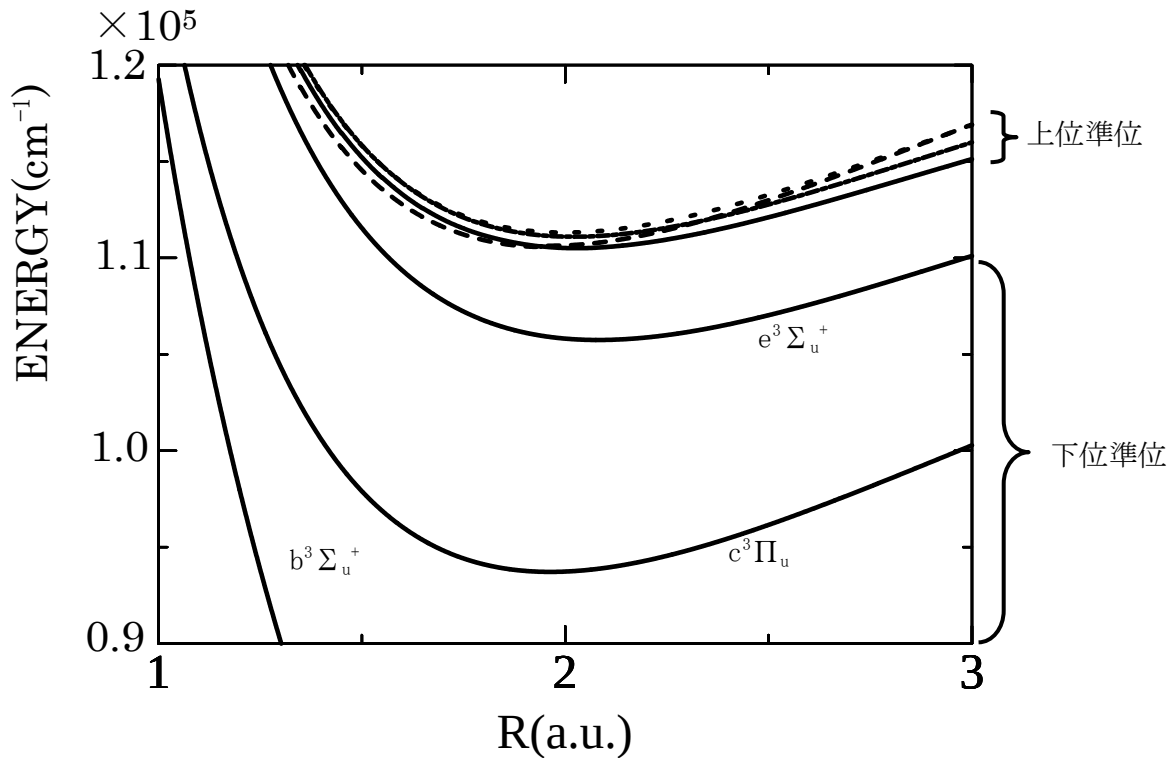


図 6-1 第 6 章で扱う H_2 状態のポテンシャル曲線

上位準位 ; $---$: $h^3\Sigma_g^+$, $—$: $g^3\Sigma_g^+$, $-.-.-$: $i^3\Pi_g$, $.....$: $j^3\Delta_g$,
 i, e, c, b 曲線は [Sta99] より, j は [Wol95] より引用した adiabatic ポ
 テンシャル。 h, g 曲線は, [Sta99] h, g の adiabatic データを基に diabatic
 様に作ったもの。

第 2 の問題点は, これまで測定あるいは計算された表題の状態の寿命値の間に統計誤差以上の食い違いがあるということである。まず実験については, Eyler et. al ([Ey181]) および Ray et al. ([Ray96]) の報告がある。[Ey181] においては, 基底状態にある水素分子に対する電子衝撃によって $c^3\Pi_u^-$ 準安定状態 (寿命約 $100\mu s$) をつくり, さらに cw ダイ・レーザーを使った選択的励起により $n=3$ gerade 状態を生成させ, $b^3\Sigma_u^+$ への発光崩壊を捉えた。寿命は, レーザー照射-発光検出の時間差と発光強度の相関から決定する。この方法は, 基底状態から 3 重項状態を直接励起できない光学的励起の欠点を, 途中で準安定状態を作るという方法で克服した点に特徴がある。ただし発光測定においては広帯域の波長を捕らえている。[Ray96] においては, $c^3\Pi_u^-$ 準安定状態を作り, それを第一のレーザーで励起して対象とする状態を作るところまでは [Ey181] に似ているが, その後第二のレーザーでイオン化を起こし, イオン収量を測定する。寿命は第一, 第二レーザーの照射時間差とイオン収量の関係から求める。図 6-2 にこれら 2 つの方法を図式的に示した。[Ray96] の測定精度は極めてよく, 2%としている。

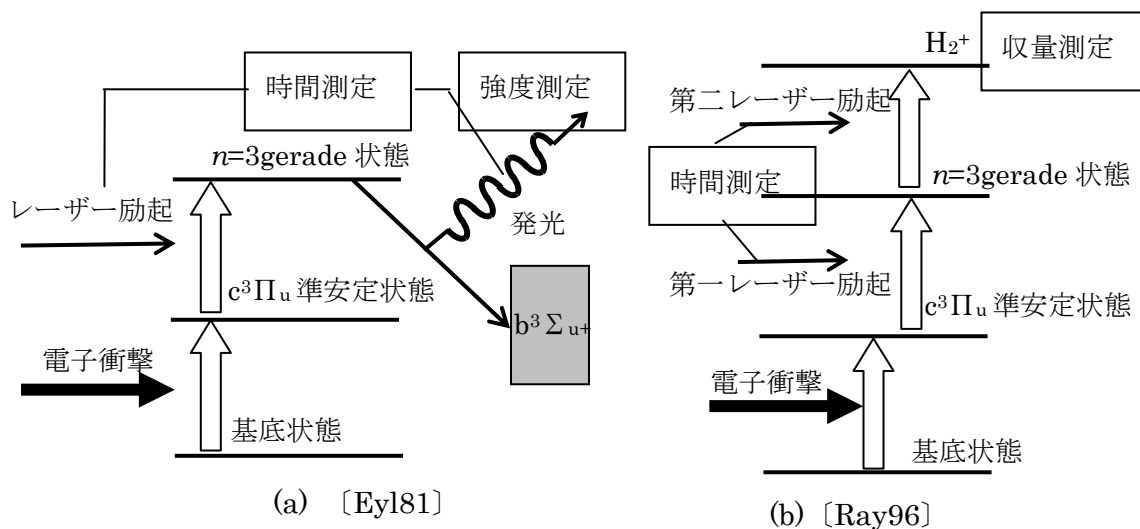


図 6-2 [Ey181] および [Ray96] の寿命測定原理

理論については、diabatic 電子波動関数を基にして、非断熱相互作用を取り入れた Shins et al. の計算結果 [Sch91] がある。これらの測定および計算結果から次のことが言える。

- (1) [Ray96] のデータがある $g^3\Sigma_g^+$ ($\nu=1, N=2$)、および $i^3\Pi_g^-$ ($\nu=0, N=1$) については、[Ey181] の測定寿命は [Ray96] のそれらより 2 倍近く長く、[Shi91] の計算値は [Ray96] の測定値より 2-5% 長いだけだが、 $j^3\Delta_g^-$ ($\nu=1, N=3$) については、[Ray96] と [Ey181] はほぼ等しく、[Sch91] の計算値はそれらより 50% ほど長い。
- (2) 多くのデータがある [Ey181] と [Sch91] を比べると、 $g^3\Sigma_g^+$ ($\nu=0, 1; N=2$) については [Ey181] のほうが 2 倍近く長い。が、 $h^3\Sigma_g^+$ 、 $i^3\Pi_g^\pm$ 、 $\nu=1, N=3$ 以外の $j^3\Delta_g^\pm$ についてはそれほど大きな差はない。

Ray et al. は、[Ey181] の $g^3\Sigma_g^+$ ($\nu=1, N=2$) および $i^3\Pi_g^-$ ($\nu=0, N=1$) の寿命が大きいことについて、捕らえた発光の波長範囲の中に、長寿命の波長成分が混入している可能性を指摘している。また [Sch91] の g, i についての計算結果が [Ray96] の測定結果より多少大きいことについて、計算が下位状態として $b^3\Sigma_u^+$ 、 $c^3\Pi_u$ のみを仮定して、 $e^3\Sigma_u^+$ を考慮していないことを指摘している。以上の過去の研究結果を踏まえ、本研究のねらいは、上記 3s, 3d 3 重項 gerade 状態の寿命を系統的に測定し、新しい計算方法による計算結果と比較することにある。

【6-2】波長分布および寿命測定

寿命測定は、 $h^3\Sigma_g^+$ 、 $g^3\Sigma_g^+$ 、 $i^3\Pi_g$ 、 $j^3\Delta_g$ から $c^3\Pi_u$ に遷移する発光線を捕らえることにより行った。ここで報告するデータは、重複線がない強い発光線を選んで測定を行い、得られた時間スペクトルに対してまず DISCRETE による解析で 2 成分以下のものを選び、次に FIXFIN 解析結果が DISCRETE 結果と合理的に一致したものである。ここにそれらの波長分布および崩壊曲線を示す。

【6-2-1】 $h^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布

$h^3\Sigma_g^+$ 状態に関しては, $h^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-(0,0)Q(1)$, $h^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^+(0,0)P(3)$, $(1,1)P(2)$, $(1,1)P(3)$ 線を捕らえた。これ等の線を含む波長分布を図 6-3 に示す。なお, $h-c^-(0,0)Q(1)$ の波長は Dieke の値 [Cro72] と Alikacem et al. の値 [Ali90] とで食い違っており, ここでは後者を使って同定した。

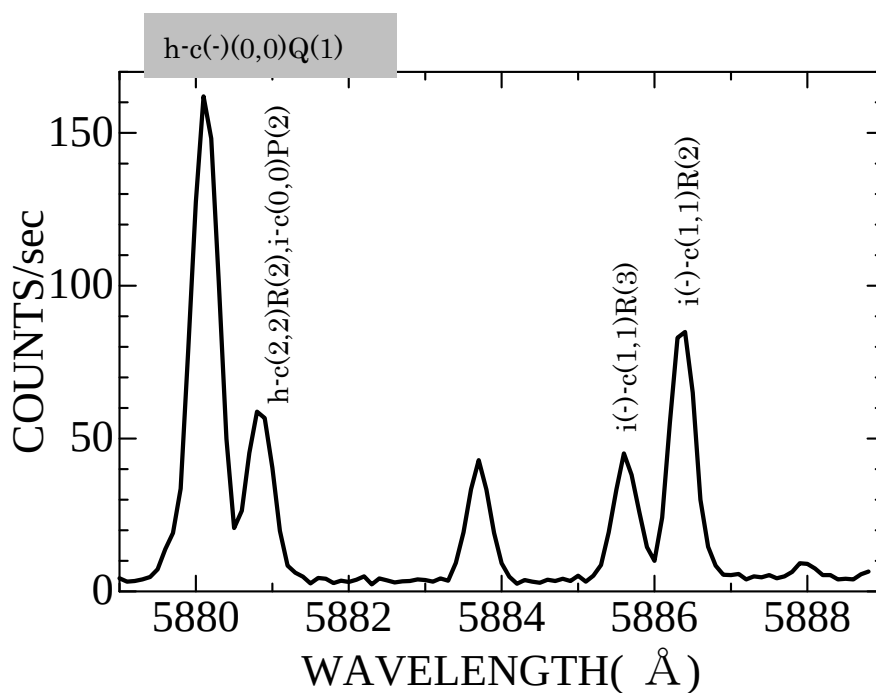


図 6-3(a) H_2 h-c 線を含む波長分布 0.1Å きざみ, PM : R649, スリット : 0.025mm, 圧力 : 0.89Pa, 電子加速電圧 : 29V, 電子電流 : 11.3A/m²

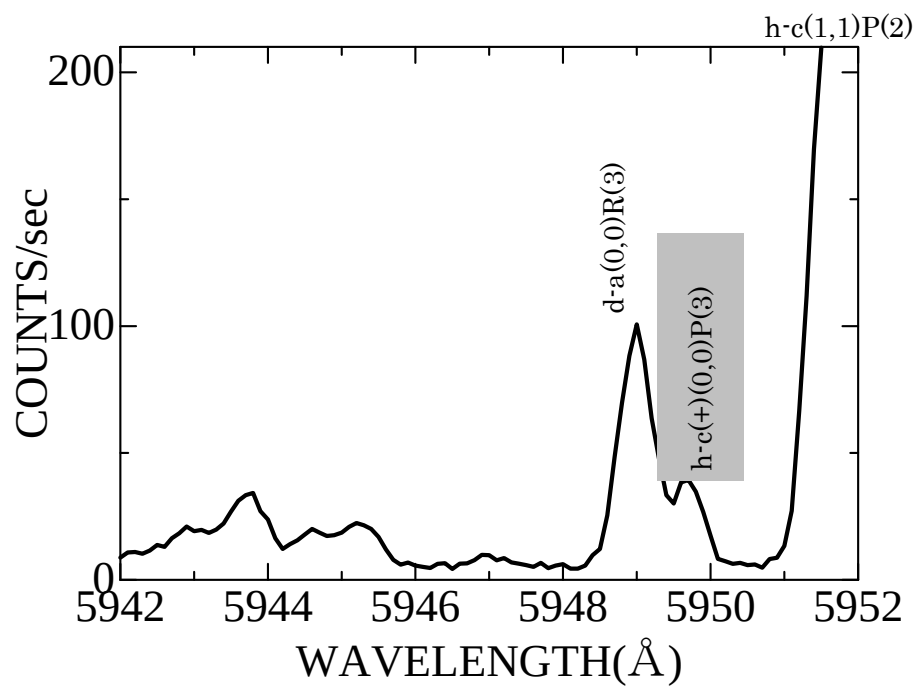


図 6-3 (b) H_2 h-c 線を含む波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm, 圧力 : 1.5Pa, 電子加速電圧 : 43V, 電子電流 : 20.1A/m²

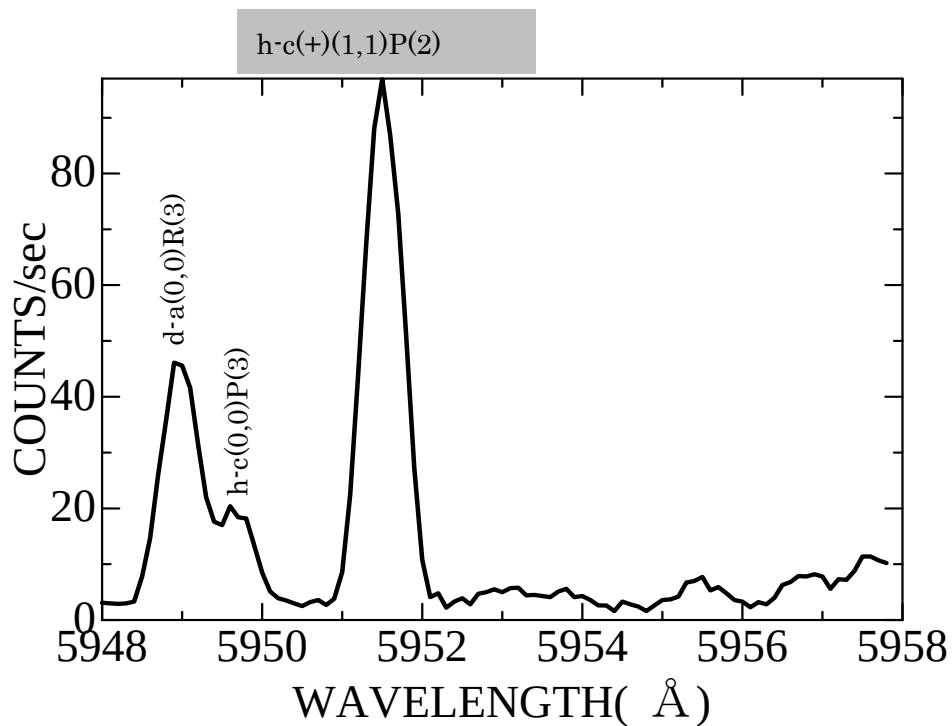


図 6-3 (c) H_2 h-c 線を含む波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm, 圧力 : 1.5Pa, 電子加速電圧 : 43V, 電子電流 : 15.8A/m²

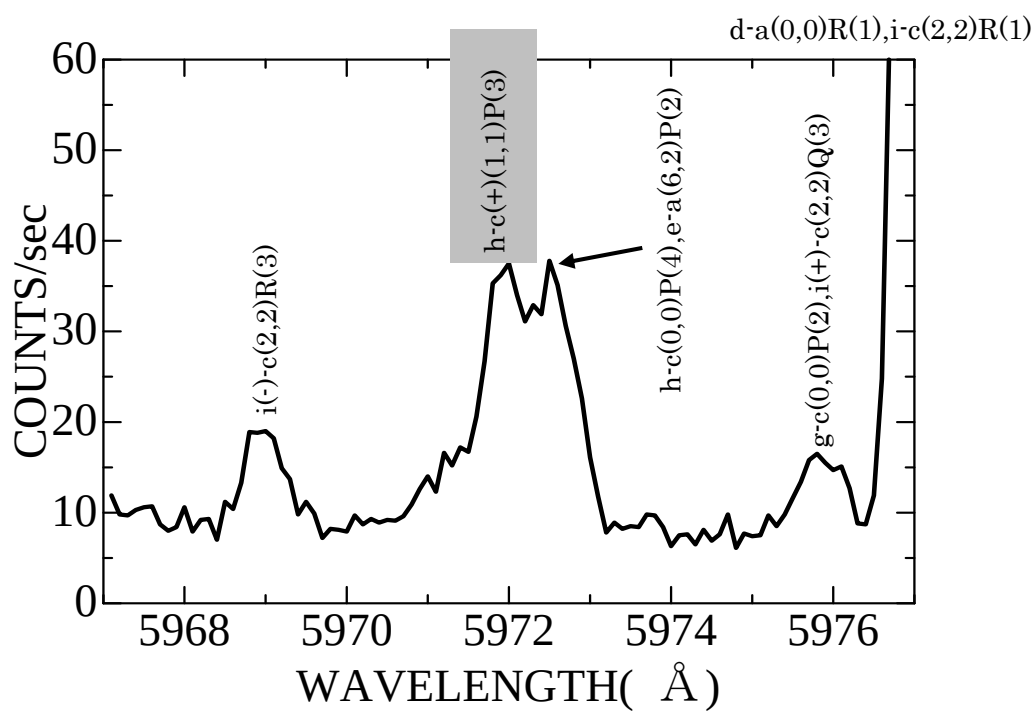


図6-3(d) H_2 h-c 線を含む波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm, 圧力 : 1.8Pa, 電子加速電圧 : 45V, 電子電流 : 29.5A/m²

【6-2-2】 $h^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線

$h-c^-(0,0)Q(1)$, $h-c^+(0,0)P(3)$, $(1,1)P(2)$, $(1,1)P(3)$ 線を捕らえての崩壊曲線を図 6-4 に示す。いずれも、点は時間スペクトル、実線はFIXFINによるフィット曲線である、矢印は解析範囲の始点を示す。また寿命の誤差は統計誤差のみを示す。

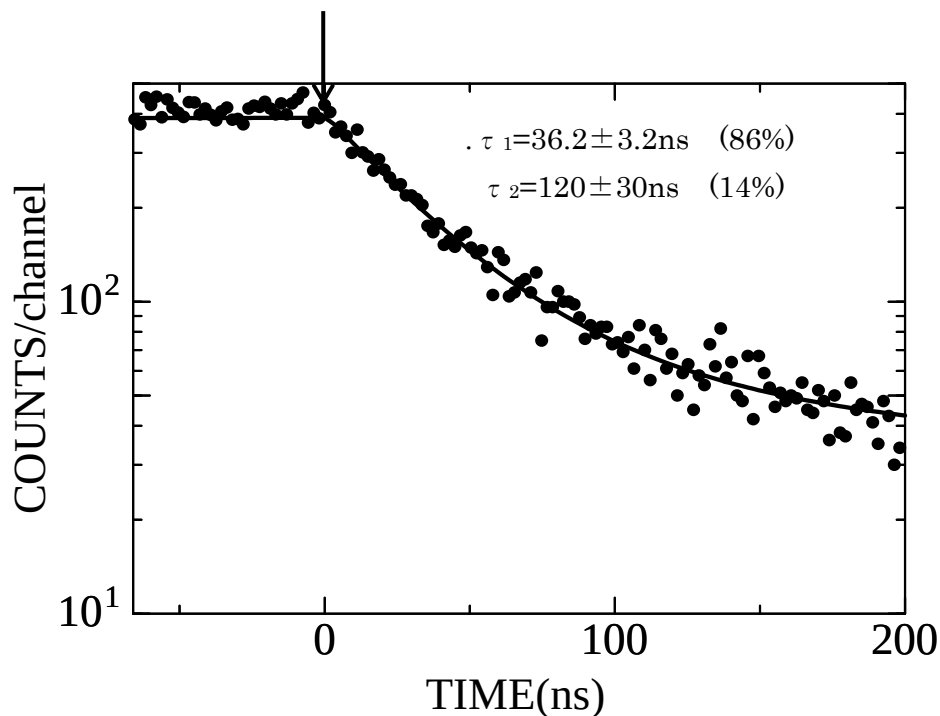


図 6-4(a) H_2 $h-c^-(0,0)Q(1)$ 線(5880.1 Å)を捕らえた崩壊データ

電子加速電圧：26V, パルス幅：500ns, パルス波高：12V

時間間隔：1.87ns/ch, 圧力：0.89Pa

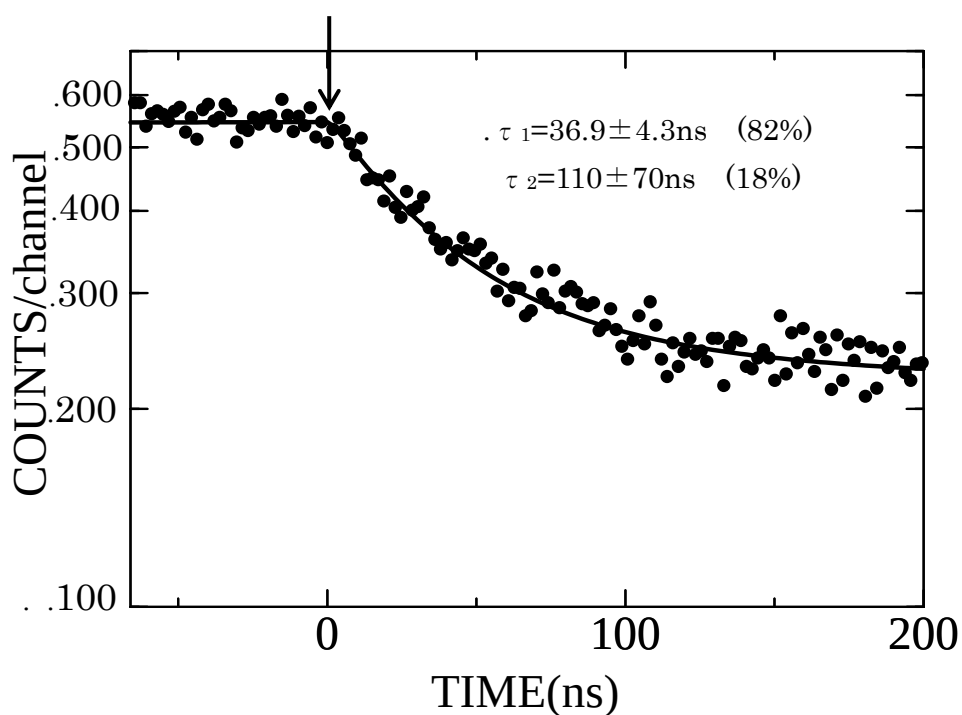


図 6 - 4 (b) $\text{H}_2 \text{ h-c}^+(0,0)\text{P}(3)$ 線(5949.7 Å)を捕らえた崩壊データ

電子加速電圧：45V, パルス幅：500ns, パルス波高：12V

時間間隔：1.90ns/ch, 圧力：1.2Pa

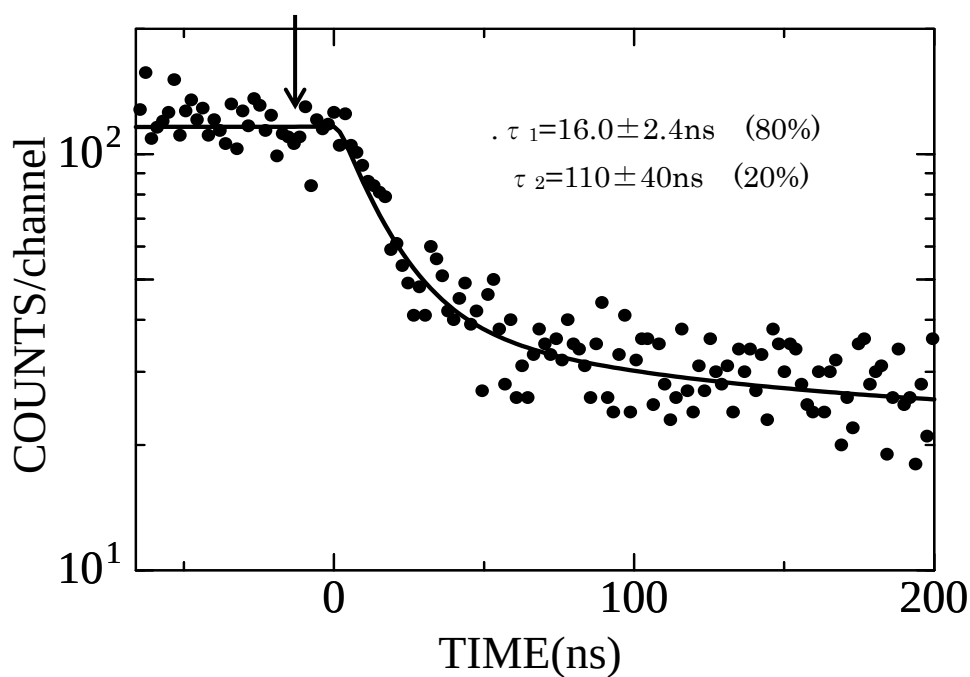


図 6 - 4 (c) $\text{H}_2 \text{ h-c}^+(1,1)\text{P}(2)$ 線(5951.5 Å)を捕らえた崩壊データ

電子加速電圧：43V, パルス幅：500ns, パルス波高：12V

時間間隔：1.90ns/ch, 圧力：1.0Pa

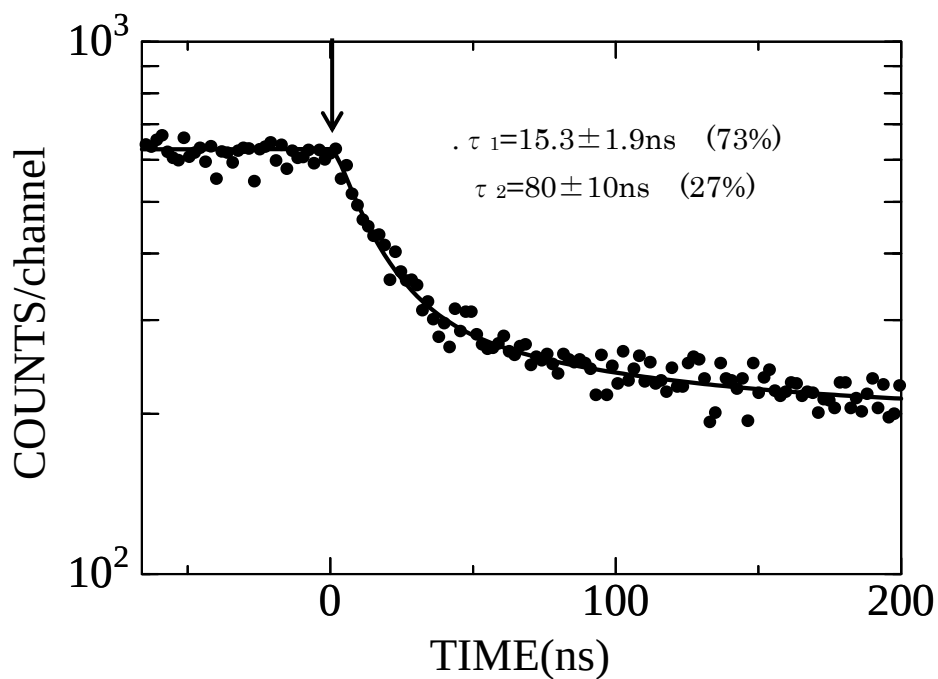


図 6－4 (d) $\text{H}_2 \text{h-c}^+(1,1)\text{P}(3)$ 線($5972.0 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧：45V, パルス幅：500ns, パルス波高：12V
 時間間隔：1.90ns/ch, 圧力：1.4Pa

【6－2－3】 $g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布

$g^3\Sigma_g^+$ 状態に関しては、 $g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-(0,0)\text{Q}(1)$, $(1,1)\text{Q}(1)$, $(1,1)\text{Q}(2)$, $g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^+(1,1)\text{R}(1)$ 線を捕らえた。これ等の線を含む波長分布を図 6－5 に示す。

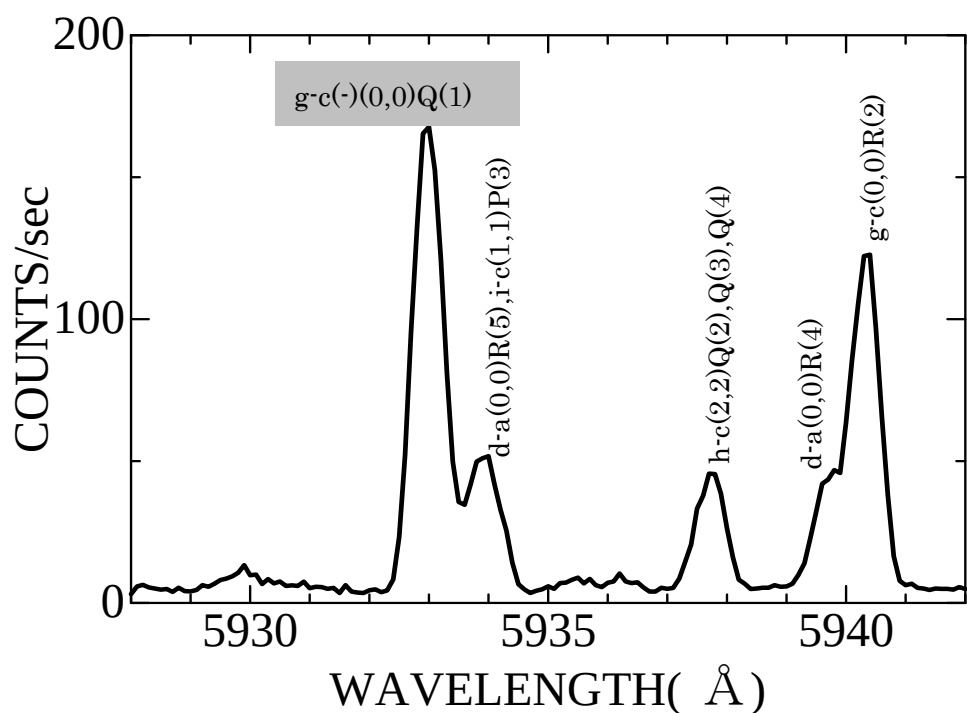


図6-5(a) H_2 g-c 線を含む波長分布 0.1Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.04mm, 圧力: 1.1Pa, 電子加速電圧: 22V, 電子電流: 7.5A/m²

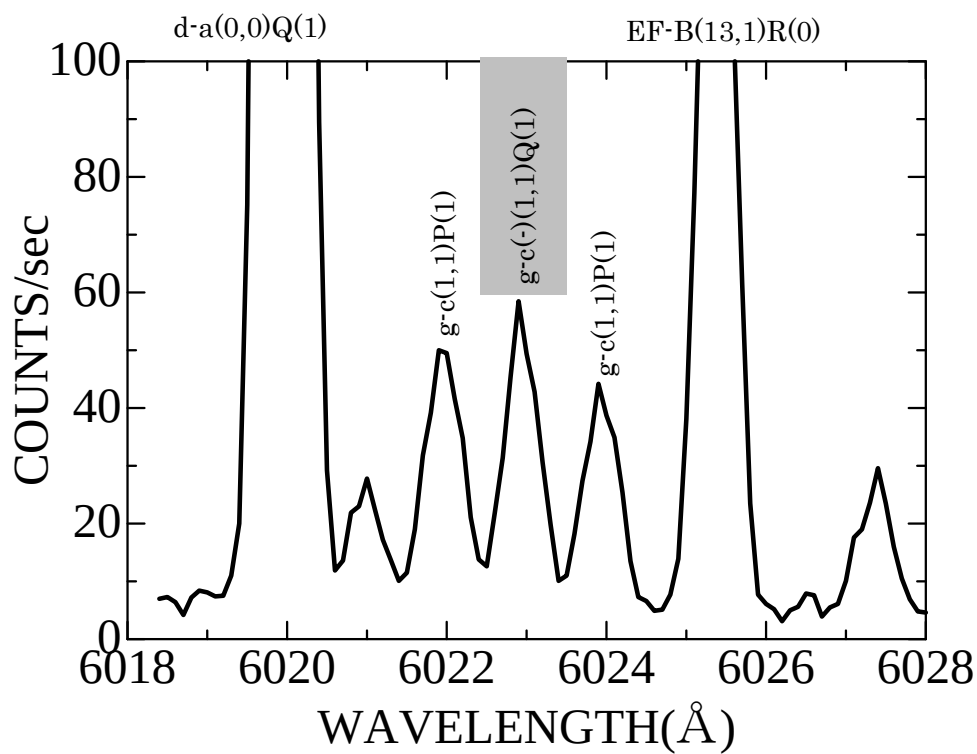


図6-5(b) H_2 g-c 線を含む波長分布 0.1Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.04mm, 圧力: 1.5Pa, 電子加速電圧: 32V, 電子電流: 23A/m²

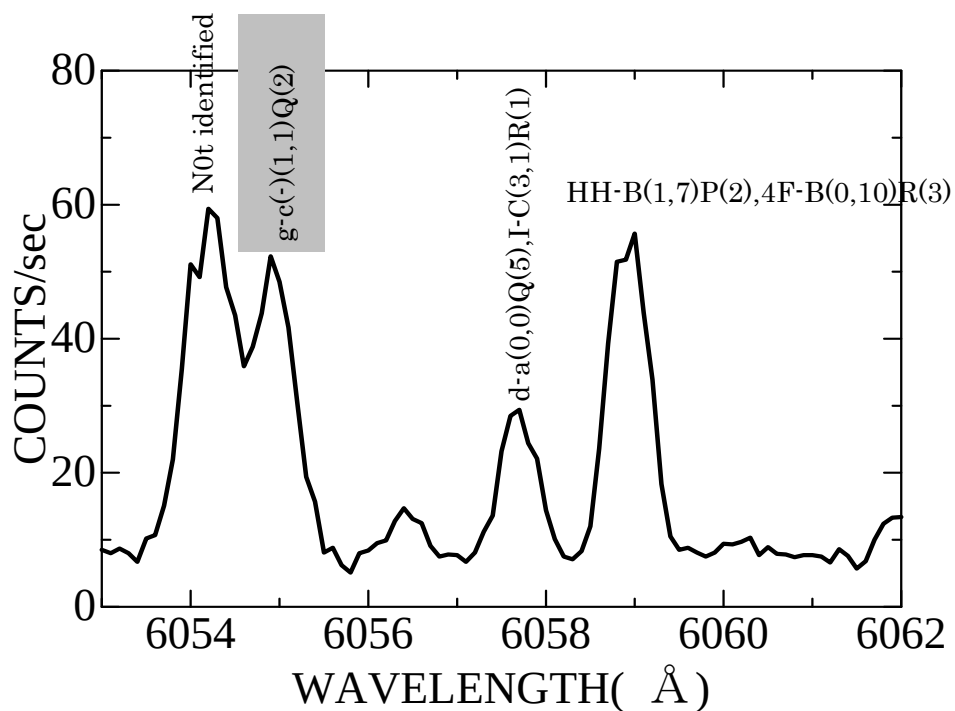


図 6-5(c) H_2 g-c 線を含む波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm, 圧力 : 1.4Pa, 電子加速電圧 : 25V, 電子電流 : 11A/m²

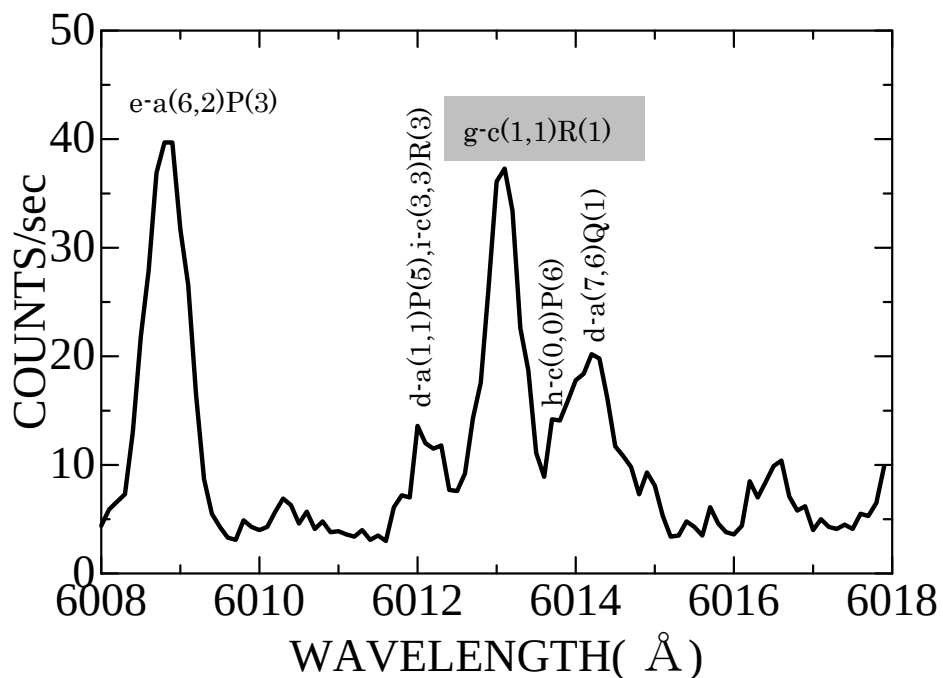


図 6-5(d) H_2 g-c 線を含む波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm, 圧力 : 1.5Pa, 電子加速電圧 : 26V, 電子電流 : 3.5A/m²

【6-2-4】 $g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線

$g-c^-(0,0)Q(1)$, $(1,1)Q(1)$, $(1,1)Q(2)$, $g-c^+(1,1)R(1)$ 線を捕らえての崩壊曲線を図 6-6 に示す。いずれも、点は時間スペクトル、実線は FIXFIN によるフィット曲線、矢印は解析範囲の始点を示す。また寿命の誤差は統計誤差のみを示す。

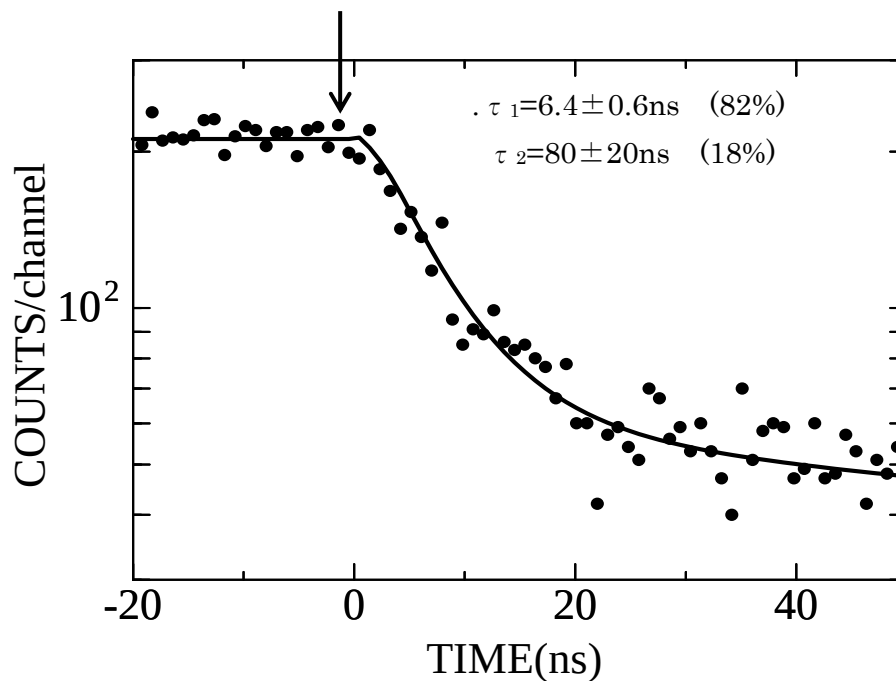


図 6-6 (a) H_2 $g-c^-(0,0)Q(1)$ 線($5933.0\text{\AA}$)を捕らえた崩壊データ
電子加速電圧：22V, パルス幅：500ns, パルス波高：12V
時間間隔：0.936ns/ch, 圧力：1.2Pa

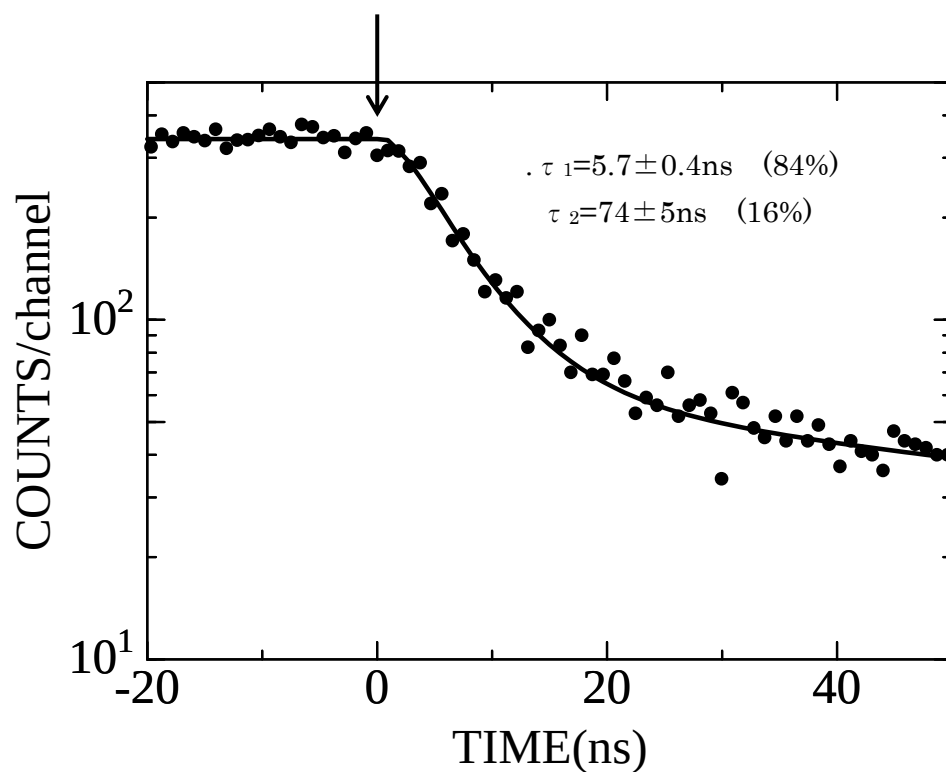


図 6 - 6 (b) $\text{H}_2 \text{ g-c-}(1,1)\text{Q}(1)$ 線($6022.9 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧 : 32V, パルス幅 : 500ns, パルス波高 : 12V
 時間間隔 : 0.936ns/ch, 圧力 : 1.1 Pa

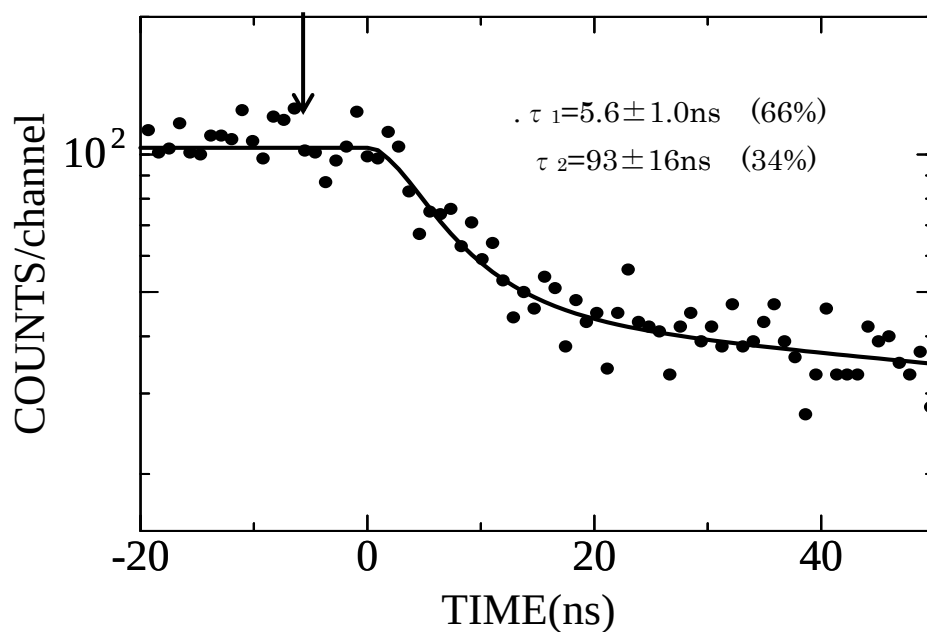


図 6 - 6 (c) $\text{H}_2 \text{ g-c-}(1,1)\text{Q}(2)$ 線($6054.9 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ
 電子加速電圧 : 18V, パルス幅 : 500ns, パルス波高 : 12V
 時間間隔 : 0.920ns/ch, 圧力 : 1.3 Pa

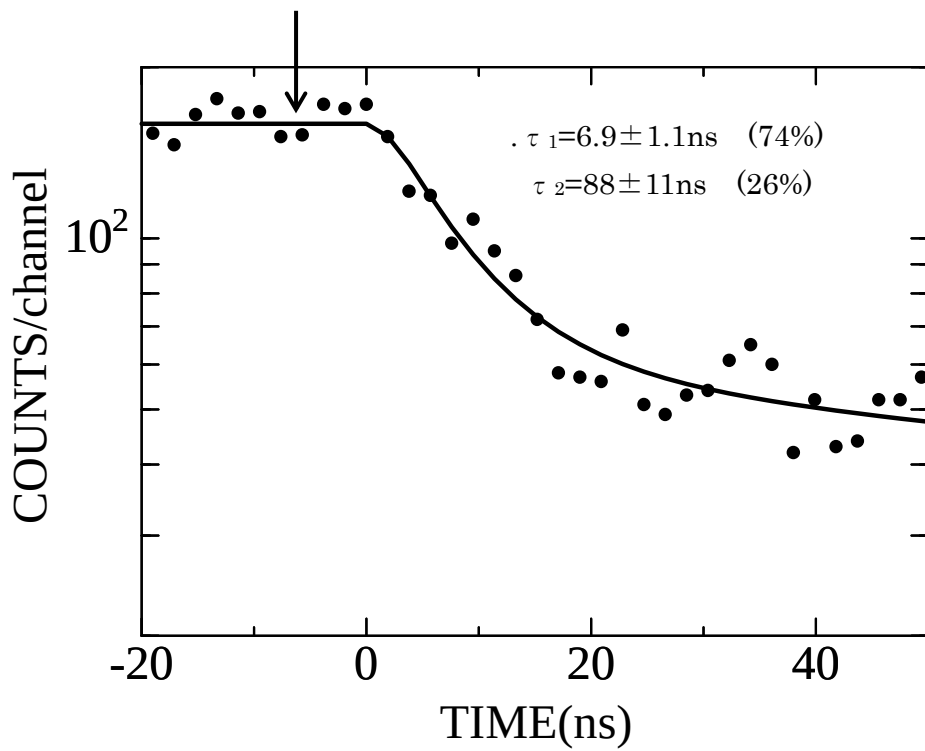


図 6 - 6 (d) $\text{H}_2 \text{g}-\text{c}^+(1,1)\text{R}(1)$ 線($6013.1 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ

電子加速電圧：26V，パルス幅：500ns，パルス波高：12V

時間間隔：1.90ns/ch，圧力：1.7 Pa

【6 - 2 - 5】 $i^3\Pi_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布

$i^3\Pi_g$ 状態の寿命測定は， $i^3\Pi_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^+(0,0)\text{P}(2)$ ， $(1,1)\text{P}(2)$ ， $i^3\Pi_g^- \rightarrow c^3\Pi_u^+(0,0)\text{Q}(1)$ $i^3\Pi_g^- \rightarrow c^3\Pi_u^-(0,0)\text{P}(3)$ を捉えて行った。これらの線を含む波長分布を図 6-7 に示す。

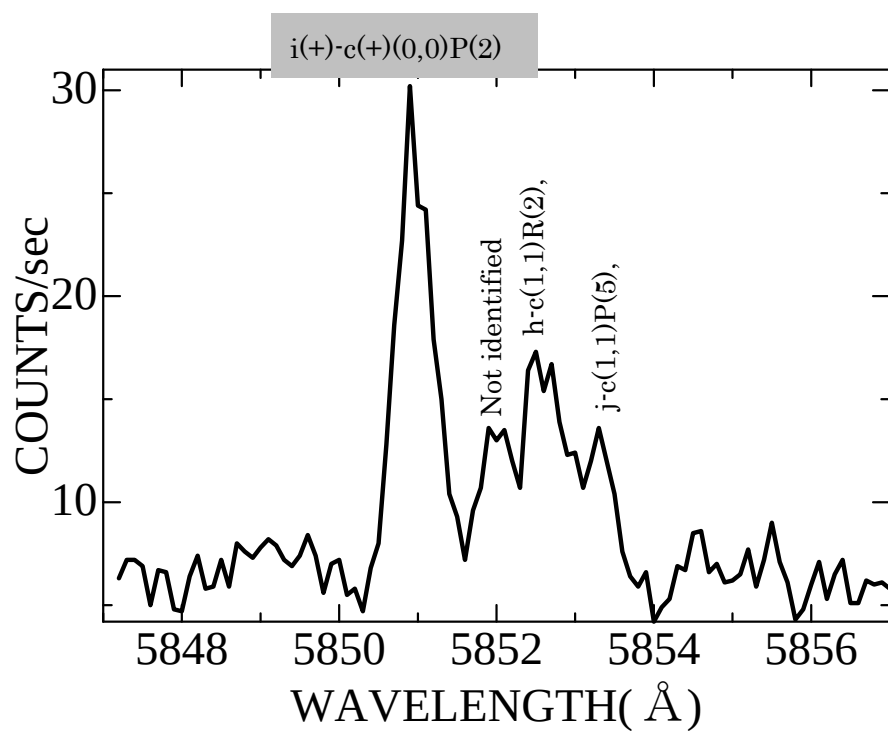


図 6－7 (a) H₂ 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.1Pa, 電子加速電圧 : 23V, 電子電流 : 5.7A/m²

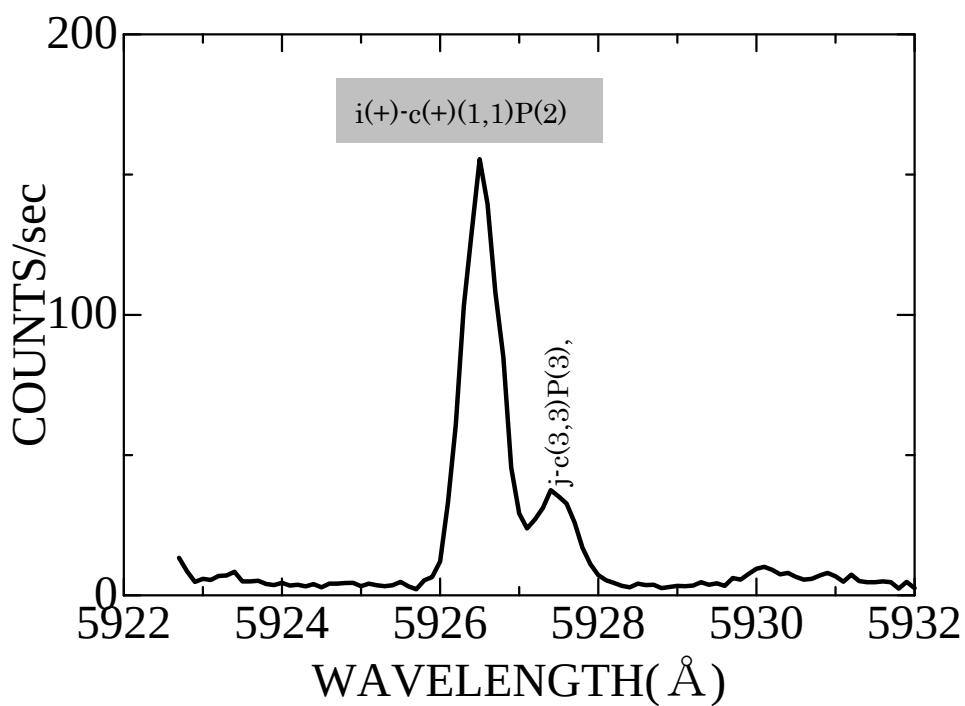


図 6－7 (b) H₂ 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.1Pa, 電子加速電圧 : 29V, 電子電流 : 5.8A/m²

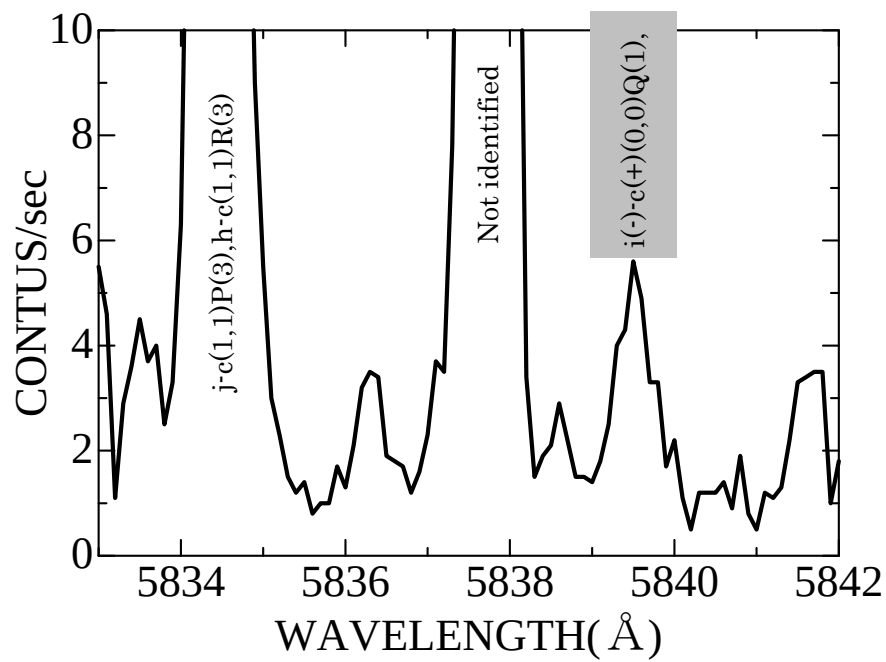


図 6-7(c) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.025mm, 圧力: 1.2Pa, 電子加速電圧: 46V, 電子電流: 17A/m²。寿命測定時は、スリット 0.04mm, i-c(0,0)Q(1)の計数率は 20/sec に上昇。

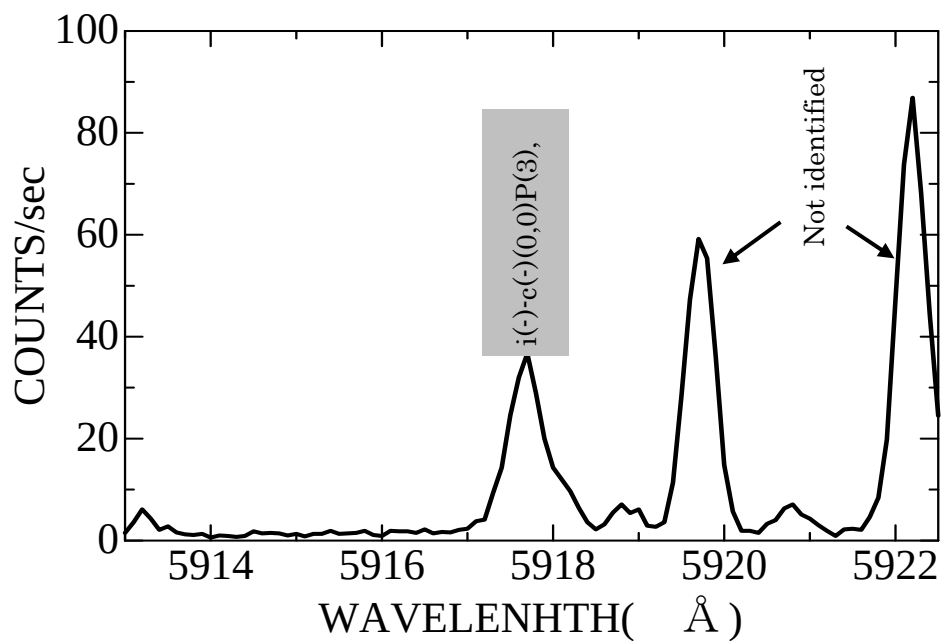


図 6-7(d) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.04mm, 圧力: 1.2Pa, 電子加速電圧: 39V, 電子電流: 30A/m²。

【6-2-6】 $i^3\Pi_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線

$i^3\Pi_g$ 状態の寿命測定は、 $i^3\Pi_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^+(0,0)P(2)$, $(1,1)P(2)$, $i^3\Pi_g^- \rightarrow c^3\Pi_u^+(0,0)Q(1)$ $i^3\Pi_g^- \rightarrow c^3\Pi_u^-(0,0)P(3)$ を捉えて行った。これらの線に対する崩壊曲線を図 6-8 に示す。いずれも、点は時間スペクトル、実線は FIXFIN によるフィット曲線、矢印は解析範囲の始点を示す。また寿命の誤差は統計誤差のみを示す。

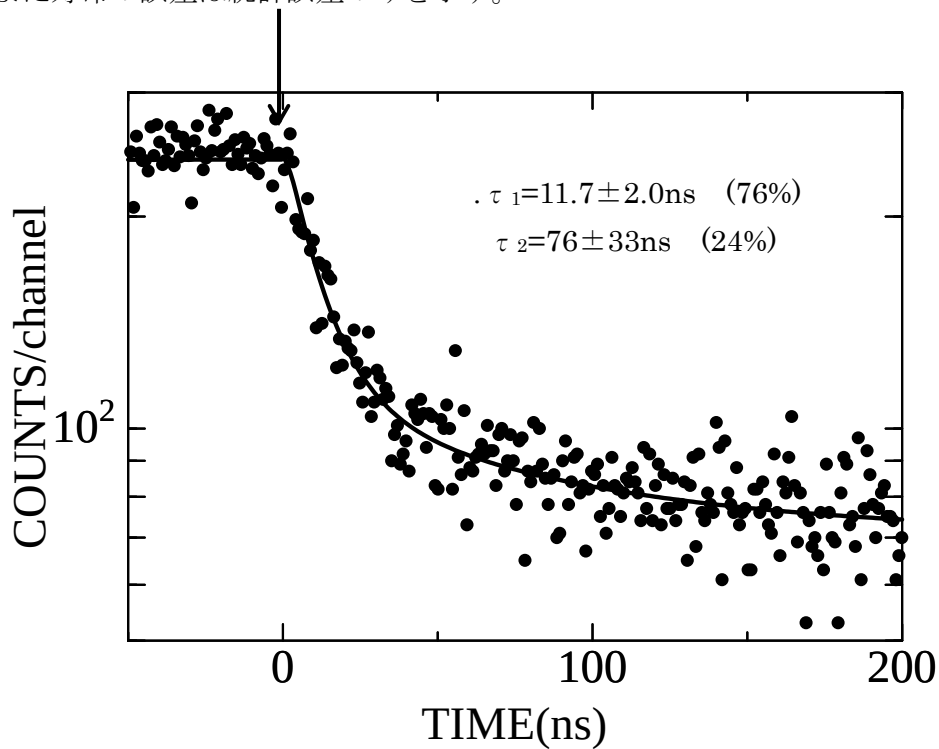


図 6-8 (a) $H_2 i^+ - c^+(0,0)P(2)$ 線(5850.9 Å)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧 : 23V, パルス幅 : 500ns, パルス波高 : 10V,
時間間隔 : 0.9363 ns/ch, 圧力 : 0.85 Pa

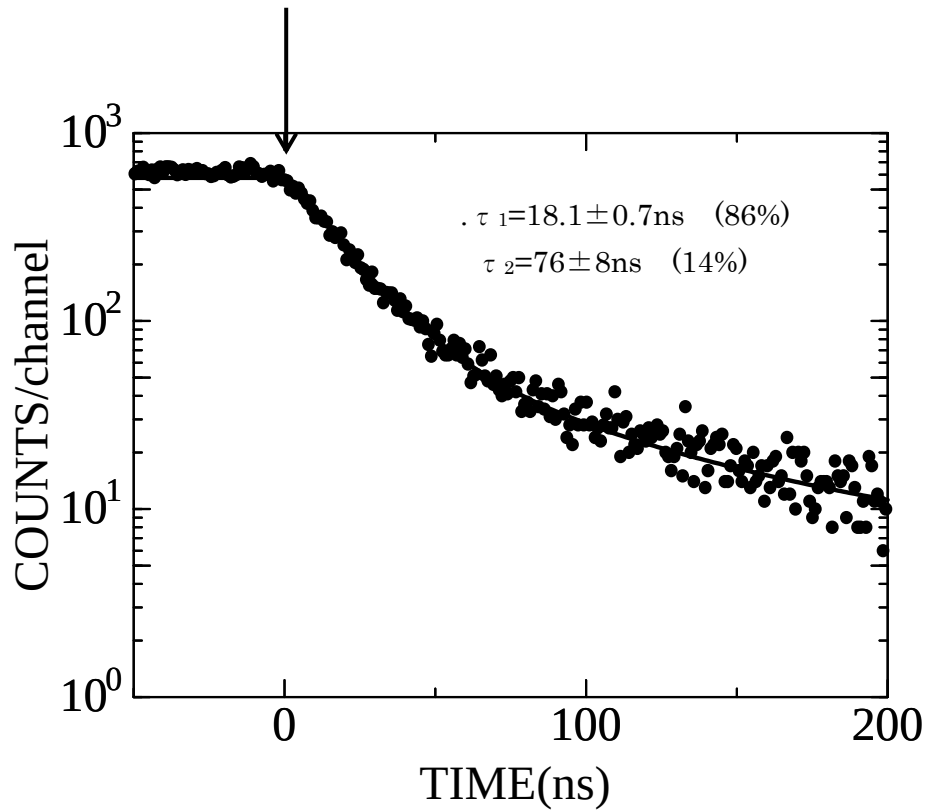


図 6 - 8 (b) $\text{H}_2 \text{ i}^+ - \text{c}^+(1,1)\text{P}(2)$ 線(5926.5 Å)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧 : 29V, パルス幅 : 500ns, パルス波高 : 12V,
時間間隔 : 0.9363 ns/ch, 圧力 : 0.85 Pa

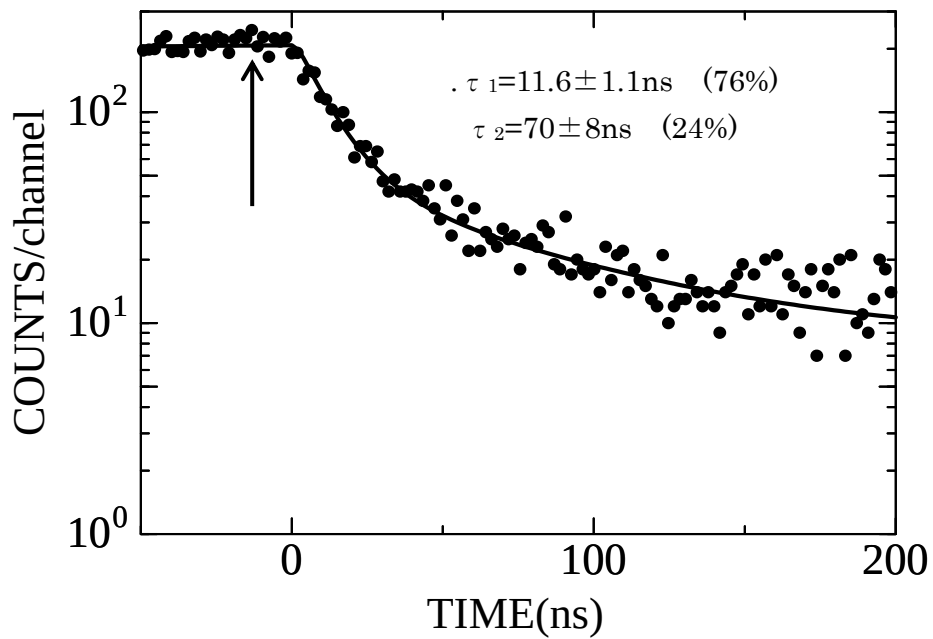


図 6 - 8 (c) $\text{H}_2 \text{ i}^- - \text{c}^+(0,0)\text{Q}(1)$ 線(5839.4 Å)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧 : 44V, パルス幅 : 200ns, パルス波高 : 12V,
時間間隔 : 1.89 ns/ch, 圧力 : 1.1 Pa

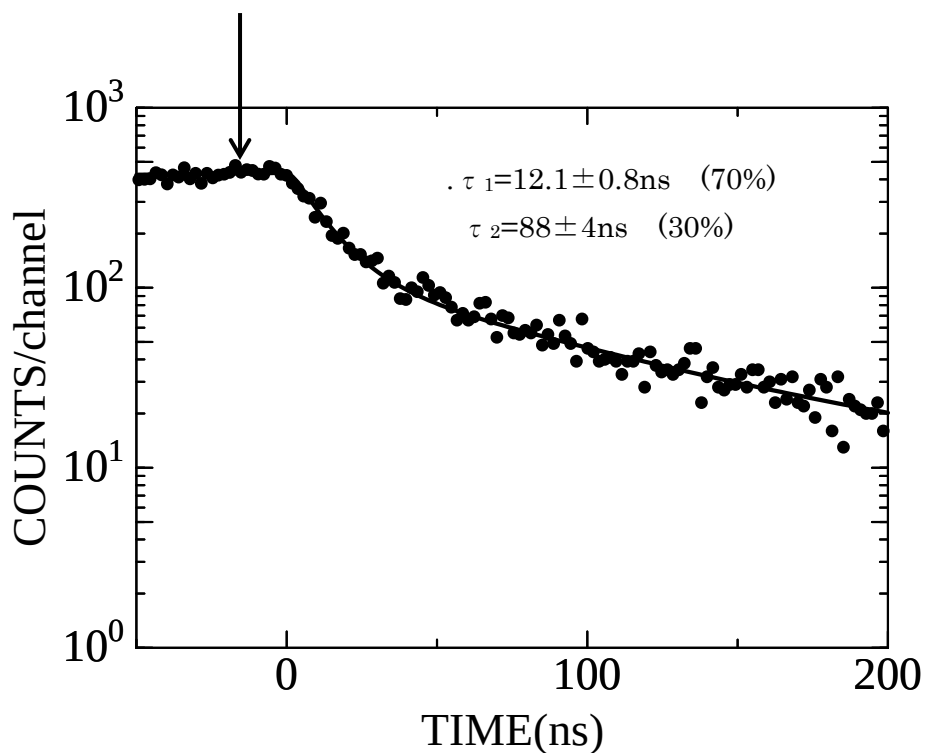


図 6-8 (d) $\text{H}_2 \text{i}^- - \text{c}^-(0,0)\text{P}(3)$ 線(5917.7 Å)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧 : 39V, パルス幅 : 200ns, パルス波高 : 12V,
時間間隔 : 1.89 ns/ch, 圧力 : 1.1 Pa

【6-2-7】 $j^3\Delta_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の波長分布

$j^3\Pi_g$ 状態の寿命測定は, $j^3\Delta_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-(0,0)\text{Q}(2)$, $j^3\Delta_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^+(1,1)\text{R}(2)$, $j^3\Delta_g^- \rightarrow c^3\Pi_u^+(0,0)\text{Q}(2)$, $(0,0)\text{Q}(4)$ を捉えて行った。これらの線を含む波長分布を図 6-9 に示す。

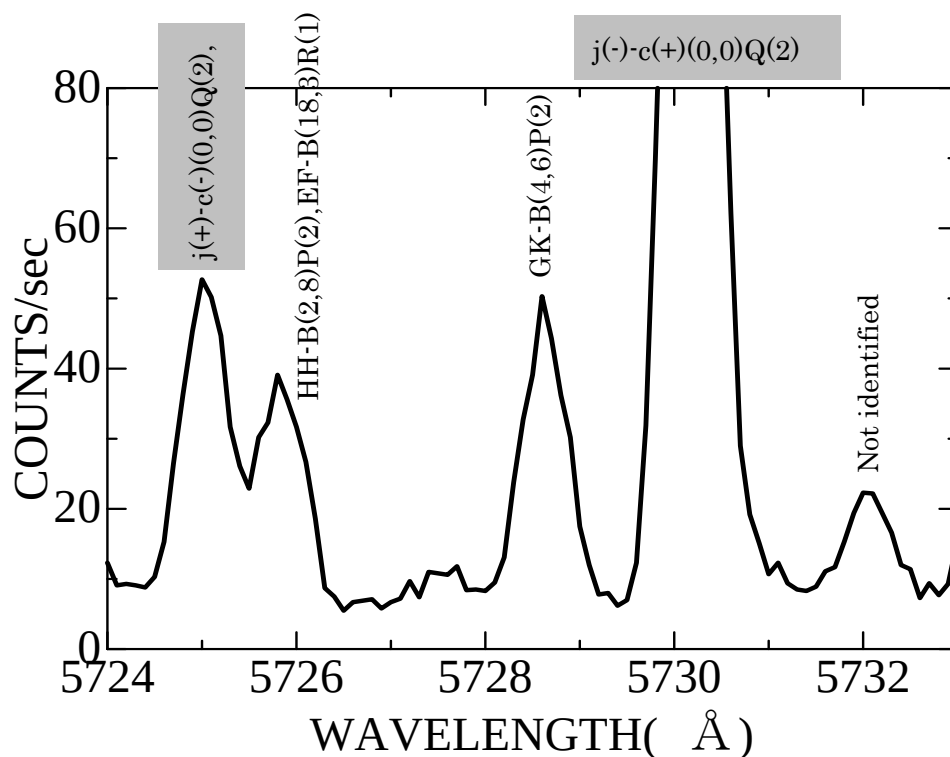


図 6－9 (a) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.4Pa, 電子加速電圧 : 23V, 電子電流 : 1.0A/m²。

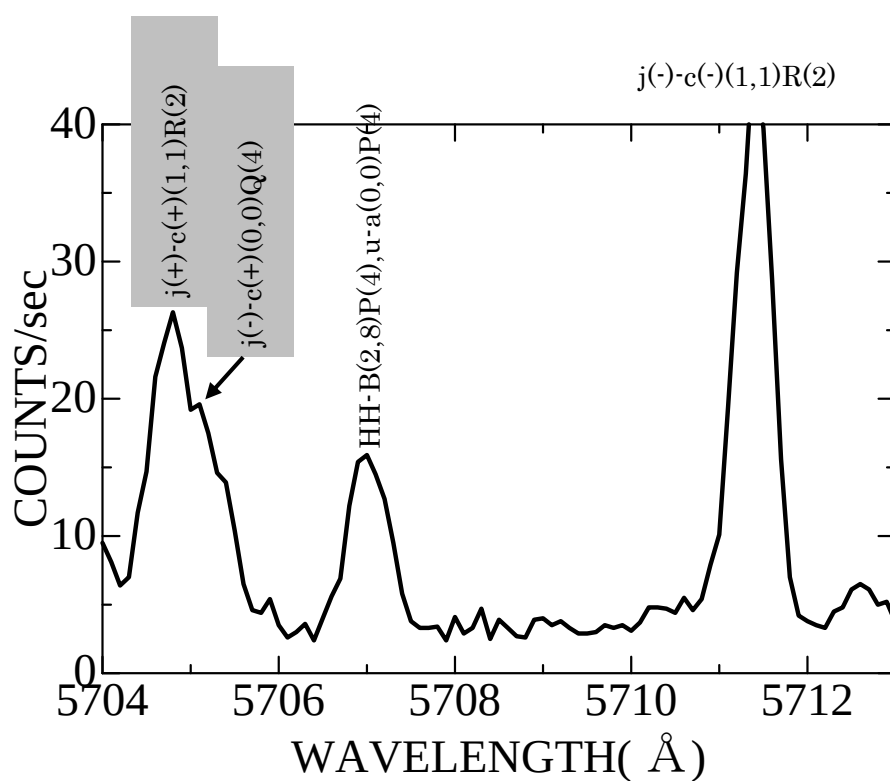


図 6－9 (b) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.6Pa, 電子加速電圧 : 34V, 電子電流 : 1.9A/m²。

【6-2-8】 $j^3\Delta_g \rightarrow c^3\Pi_u$ の崩壊曲線

$j^3\Pi_g$ 状態の寿命測定は, $j^3\Delta_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^-(0,0)Q(2)$, $j^3\Delta_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u^+(1,1)R(2)$, $j^3\Delta_g^- \rightarrow c^3\Pi_u^+(0,0)Q(2)$, $(0,0)Q(4)$ を捉えて行った。これらの線に対する崩壊曲線を図6-10に示す。いずれも, 点は時間スペクトル, 実線はFIXFINによるフィット曲線, 矢印は解析範囲の始点を示す。また寿命の誤差は統計誤差のみを示す。

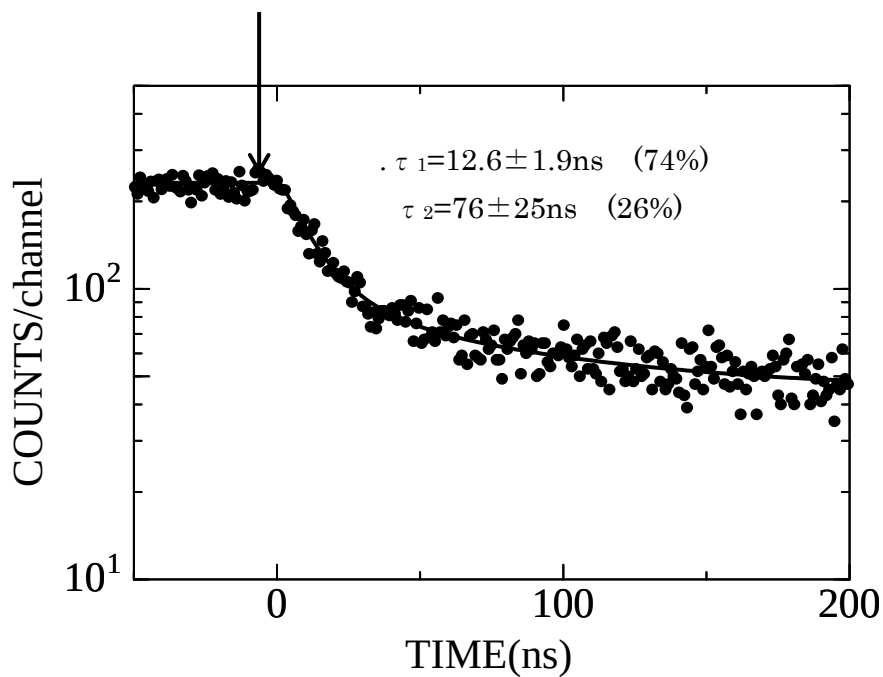


図6-10(a) $H_2 j^+-c^-(0,0)Q(2)$ 線(5725.1 Å)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧: 23V, パルス幅: 500ns, パルス波高: 10V,
時間間隔: 0.9363 ns/ch, 圧力: 1.4 Pa

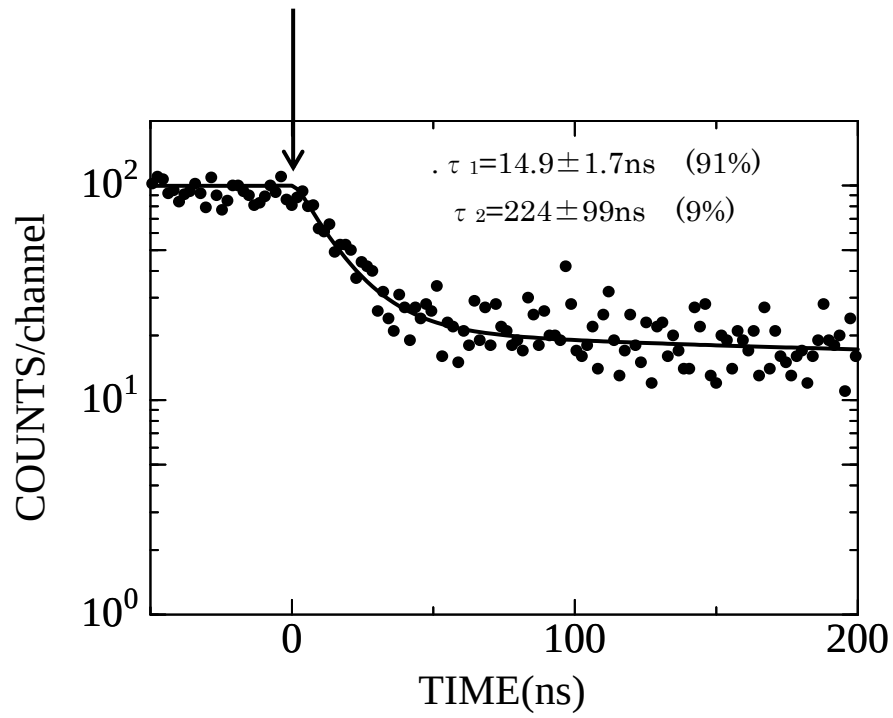


図6-10(b) $\text{H}_2 \text{j}^+ - \text{c}^+(1,1)\text{R}(2)$ 線($5704.8 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧: 34V, パルス幅: 500ns, パルス波高: 12V,
時間間隔: 1.898 ns/ch, 圧力: 1.4 Pa

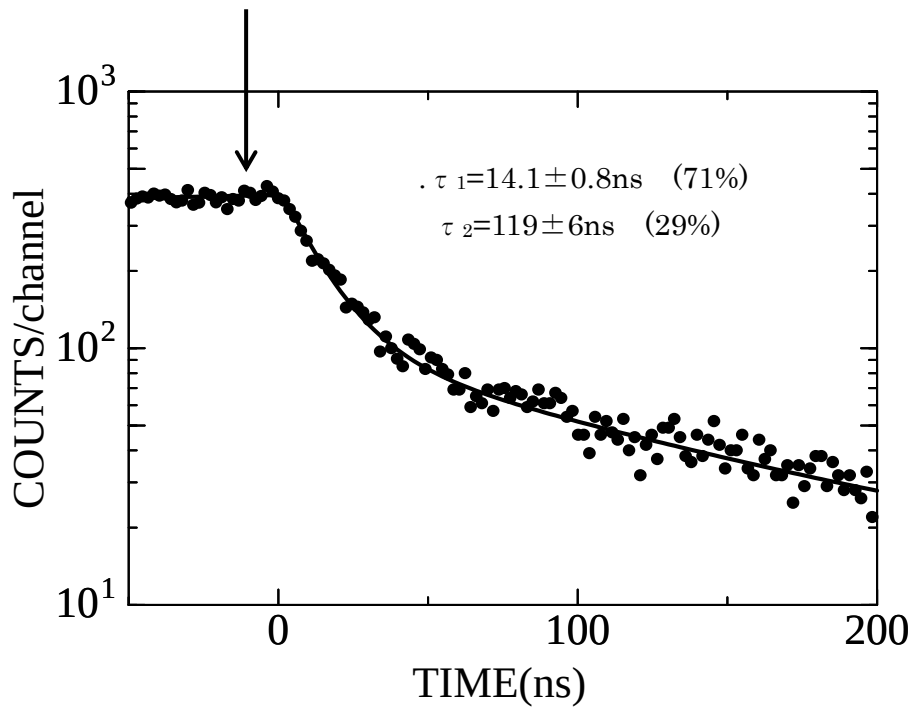


図6-10(c) $\text{H}_2 \text{j}^- - \text{c}^+(0,0)\text{Q}(2)$ 線($5730.1 \text{ \AA}$)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧: 39V, パルス幅: 200ns, パルス波高: 12V,
時間間隔: 1.89 ns/ch, 圧力: 1.1 Pa

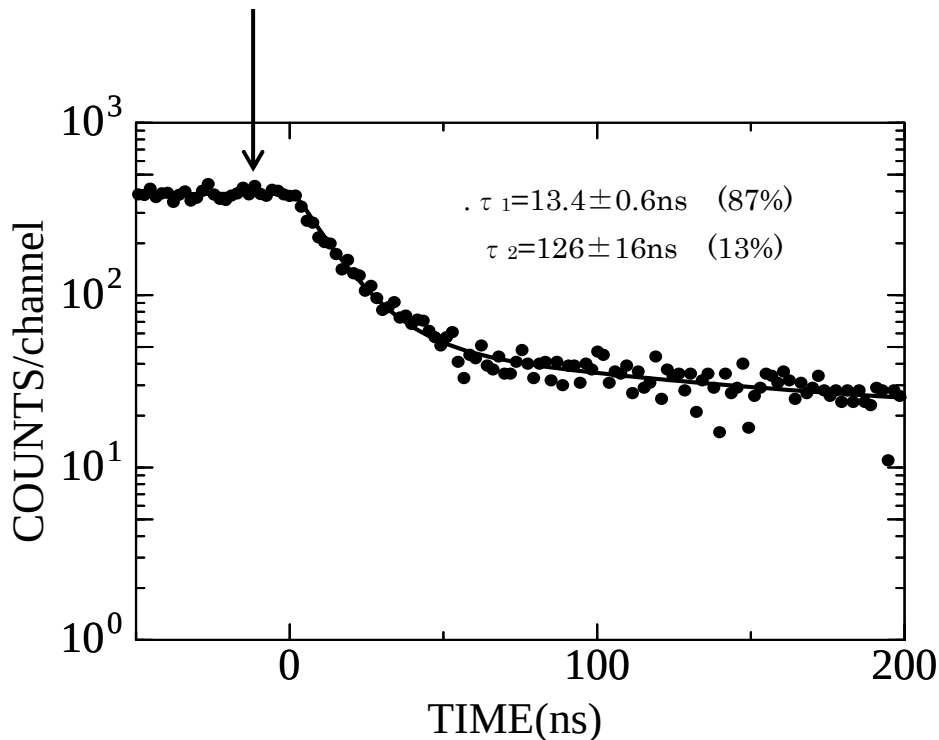


図 6-10(d) $\text{H}_2\text{j}^- - \text{c}^+(0,0)\text{Q}(4)$ 線(5705.3 Å)を捕らえた崩壊データ,
電子加速電圧 : 39V, パルス幅 : 200ns, パルス波高 : 12V,
時間間隔 : 1.89 ns/ch, 圧力 : 1.1 Pa

【6-3】種々の誤差

【6-3-1】混入線による誤差

測定した h-c , g-c , i-c , j-c の各振動・回転線について, [Cro72] のデータを使い, 【3-8-3】で述べた方法により混入線による寿命の誤差を見積もった。混入線の寿命が長寿命の場合は解析過程で分離できるので, また混入線の総強度が対象線の強度の 1% 以下の場合, それに伴う寿命の誤差は統計誤差に比べて小さいので, 影響なしとみなす。なお, 本章で対象とする振動・回転線には重複する線は存在しない。各線についてコメントする。波長の単位はすべて Å である。

(1) $\text{h-c}^-(0,0)\text{Q}(1)$ 線 波長 5880.1

5879.7 および 5880.9 にそれぞれ $\text{j-c}(2,2)\text{P}(3)$ および $\text{j-c}(0,0)\text{P}(2)$, $\text{h-c}(0,0)\text{R}(2)$ 線が混入している。これらを含め, 混入線による寿命の誤差は 3.3%。

(2) $\text{h-c}^+(0,0)\text{P}(3)$ 線 波長 5949.7

5949.0 に $\text{d}^+ - \text{a}(0,0)\text{R}(3)$ 線が混入しているが, $\text{d}^3\Pi_u^+ \nu=0$ 準位の寿命は, 第 4 章で報告したごとく, 約 35ns である (表 4-1)。一方 $\text{h}^3\Sigma_g^+ \nu=0$ の寿命もこれに近い $36.9 \pm 4.3\text{ns}$ なので (図 6-4b), この混入は誤差をもたらさない。そのほかの混入線による誤差は 2.0%。

(3) $\text{h-c}^+(1,1)\text{P}(2)$ 線 波長 5951.5

$\pm 1\text{Å}$ 以内に混入しているのは同定されていない線だけである。これらの線強度から見積も

られる寿命の誤差は 0.5%なので、影響なし。

(4) $h-c^+(1,1)P(3)$ 線 波長 5972.0

5971.3, 5971.6, 5971.8 にそれぞれ $i-c(2,2)R(2)$, $i-c(2,2)Q(4)$, $i-c(2,2)R(5)$ 線, 5972.6 に $h-c(0,0)P(4)$, $e-a(6,2)P(2)$ 線の混入がある。これらを含め、混入線による寿命の誤差は 3.9%。

(5) $g-c^-(0,0)Q(1)$ 線 波長 5933.0

5932.3 に $j-c(0,0)P(1)$, $d-a(0,0)R(7)$, 5933.7, 5934.0 にそれぞれ $d-a(0,0)R(5)$, $e-a(1,1)P(3)$ 線の混入があるが、 $j-c$ 以外はいずれも寿命が 20ns 以上と考えられる (第 5 章) ので分離可能。 $j-c$ およびそのほかの混入線による寿命の誤差は 1.5%。

(6) $g-c^-(1,1)Q(1)$ 線 波長 6022.9

6022.0 に $g-c(1,1)P(1)$ 線の混入がある。これを含め混入線による寿命の誤差は 4.6%。

(7) $g-c^-(1,1)Q(2)$ 線 波長 6054.9

6054.2, 6054.5 にそれぞれ $GK-B(4,7)R(2)$, $HH-B(1,7)P(1)$ 線の混入があるが、これらの寿命はそれぞれ 50ns 以上, 42ns 以上 [Gla84] なので分離可能。そのほかの混入線による寿命の誤差は 3.2%。

(7) $g-c^+(1,1)R(1)$ 線 波長 6013.1

6012.1 に $h-c(1,1)P(5)$, $i-c(3,3)R(3)$, 6013.4, 6013.8 にそれぞれ $i-c(3,3)R(3)$, $h-c(0,0)P(6)$ 線の混入があるが、 $h-c$ 線の寿命は 30ns 以上なので分離可能。その他の混入線による寿命の誤差は 6.4%。

(8) $i^+-c^+(0,0)P(2)$ 線 波長 5850.9

5851.4 に $I-B(1,6)Q(8)$ 線 (寿命 14.7~18.3ns [Gla84]) の混入がある。これを含め、混入線による誤差は 1.2%。

(9) $i^+-c^+(1,1)P(2)$ 線 波長 5926.5

5927.1 に $EF-B(30,9)R(0)$, $EF-B(25,7)R(0)$ の混入があるが、これらの寿命はいずれも 140ns 以上 [Gla84] なので分離可能。その他の混入線による寿命の誤差は 0.8%。

(10) $i^--c^+(0,0)Q(1)$ 線 波長 5839.4

5838.4, 588.7, 5840.2 にそれぞれ $j-c(1,1)P(6)$, $j-c(1,1)P(5)$, $i-c(0,0)R(8)$ 線の混入がある。また 5839.0 に強い未同定線があり、これらを含めた混入線による寿命の誤差は 12.5%。

(11) $i^--c^-(0,0)P(3)$ 線 波長 5917.7

5917.2 に $i-c(1,1)Q(1)$, $j-c(2,2)P(6)$, 5918.0, 5918.1 にそれぞれ $i-c(0,0)Q(5)$, $i-c(2,2)R(2)$ 線の混入がある。これらを含め、混入線による寿命の誤差は 6.8%。

(12) $j^+-c^-(0,0)Q(2)$ 線 波長 5725.1

5725.9 に $HH-B(2,8)P(2)$ 線の混入がある。これを含め、混入線による寿命の誤差は 2.4%。

(13) $j^+-c^+(1,1)R(2)$ 線 波長 5725.1

5704.6 に $GK-C(6,0)P(4)$, 5705.4 に $j-c(0,0)Q(4)$ 線の混入がある。前者の寿命は 47~77ns [Gla84] なので分離可能。後者と未同定混入線による寿命の誤差は 5.0%。

(14) $j^--c^+(0,0)Q(2)$ 線 波長 5730.1

5729.8, 5730.3 にそれぞれ $GK-B(6,8)R(4)$, $EF-B(22,5)R(2)$ 線の混入があるが、これらの線の寿命はそれぞれ 47ns 以上, 100ns 以上 [Gla84] なので分離可能。また 5730.8 に $e-a(3,0)R(1)$,

j-c(0,2)P(7)線の混入がある。これらと未同定線の混入による寿命の誤差は 1.0%。

(15) j⁻-c⁺(0,0)Q(4)線 波長 5705.4

5704.6 における GK-C(6,0)P(4)の混入は寿命が 47ns 以上 [Gla84] なので分離可能。5704, 8 における j-c(1,1)R(2)および未同定線の混入による寿命の誤差は 7.5%。

【6-3-2】圧力による誤差

本章で扱う寿命測定においては、圧力の影響として (1) 衝突の影響, および (2) 放射捕獲の影響について考える。後者について考えるのは、本章で扱う分子状態からの発光遷移の下位準位に、準安定状態である $c^3\Pi_u^-$ 状態があるからである。

1. 衝突の影響

本章での寿命測定においては、試料圧力と寿命の相関は調べなかった。衝突の影響を推定するため、付録に示した他の準位に対する圧力校正係数のうち最も大きな $k^3\Pi_u^-$ に対する校正係数: $K=(1.61\pm0.27)\times10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ を当てはめてみる。【4-3-4】(4-2) 式より圧力 p での寿命を τ とすると、圧力ゼロでの寿命 τ_0 との差 $\Delta\tau$ の比率は

$$\Delta\tau/\tau_0=\tau Kp \quad (6-1)$$

である。例えば h-c⁺(0,0)P(3)線 (圧力 $p=1.2\text{Pa}$, $\tau=36.9\text{ns}$) に対して $\Delta\tau=2.6\text{ns}$ を与える。これは測定誤差 4.3ns より小さい。本章で報告する $h^3\Sigma_g^+$ 以外の寿命測定例 (18.1ns 以下) においては、(6-1) の比率は 3.2% 以下であり、また最もよい統計誤差が約 4% であることを考えれば、衝突の影響は考慮しなくてもよいと考えられる。

2. 放射捕獲 (Radiative Trapping) の影響

放射捕獲とは、共鳴放射の幽閉 (Imprisonment of Resonance Radiation) ともよばれ、図 6-11 に示すように、いったんある分子から放射された光子が、別の分子に再び吸収される現象である。分子の励起状態の寿命とは、

励起状態にある分子の数が減少していく割合であるから、放射捕獲が起こると、測定される寿命は長くなる。放射捕獲の影響が大きくなる要因としては、反応領域中の下位状態にある分子の数が最も重要である。具体的には、気体圧力、下位状態の生成速度、下位状態の寿命、反応領域の幾何学的大きさなどが関係する。

第4, 5章で放射捕獲を問題にしなかったのは、これ等の章で対象とした遷移の下位状態はいずれも $a^3\Sigma_g^+$ 状態であり、その寿命は 10.5ns [Hub79] と非常に短いためである。

それに対して本章で対象とする遷移の下位状態のうち、 $c^3\Pi_u^+$ (約 30ns 以下, [Mar88]),

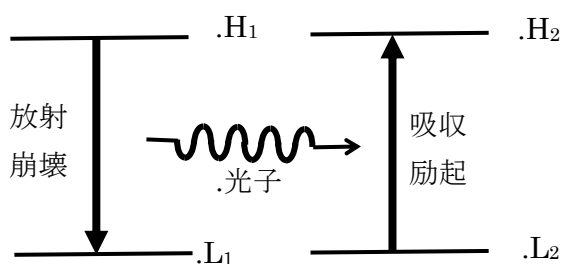


図 6-11 放射捕獲

分子1でおきた放射崩壊で発せられた光子が、分子2で吸収励起を起こす。上位状態 H_1, H_2 および下位状態 L_1, L_2 はそれぞれ同じ準位である。

$b^3\Sigma_u^+$ (束縛状態なし), $e^3\Sigma_u^+$ (約 30ns 以下, 本論文第 5 章)の寿命は短い, $c^3\Pi_u^-$ は準安定状態であり, 寿命は $100-1000\mu s$ ([Fre70], [Chi79]) と長い。本節では, $c^3\Pi_u^-$ を下位状態とする発光において, 放射捕獲による測定寿命への影響がどの程度かを調べる。

放射捕獲に関しては, T. Holstein の基礎的理論 ([Hol47], [Hol51]), M. I. D'Yakonov と V. I. Perel の偏光緩和への応用 [Dya65], および G. H. Nussbaum と F. M. Pipkin の原子寿命への影響に関する研究 ([Nus67]) が報告されている。これらの研究において, 放射捕獲の影響を表す因子として "escape factor" g を次のように定義している。

$$\text{崩壊関数} \sim \exp[-g t / \tau] \quad (6-2)$$

ここに τ は励起状態の寿命であり, $\exp[-t / \tau]$ が (1-4) 式で与える本来の崩壊関数である。 $1/g$ は「励起状態が測定領域から逃れる前に発光・吸収をする回数」という意味を持つ ([Hol51])。 g は $0 < g \leq 1$ の値を持ち, $g=1$ が放射捕獲の影響がないということである。本節では, 上記文献に示されている式を使って g の程度を見積もってみる。

g の値を示す式を導出する際基本となるのは, 放射および吸収されるスペクトルは, 遷移波長を中心として幅を持っているということである。幅の原因として重要なのは, ドップラー効果, および衝突であるが, 本研究の測定条件では圧力が小さいので, ドップラー効果を幅ができる原因と考える。この "Doppler-broadened absorption" の条件の下で, Holstein は放射した光の透過確率を表す式として

$$T(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \exp[-k_0 \rho e^{-x^2}] dx \quad (6-3)$$

を示した。ここに ρ は光が通過する距離であり, k_0 は吸収係数の規格化から決まる定数で

$$k_0 = \frac{\lambda_0^3 N}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\sqrt{\pi} v_0 \tau} \quad (6-4)$$

で与えられる。ここに λ_0 は遷移波長, N は下位状態にある分子の密度, g_1, g_2 はそれぞれ下位, 上位状態の統計的重率, v_0 は分子の平均速度, および τ は上位状態の寿命である。Holstein は, 異なる 2 点で発光, 吸収を起こす確率関数を組み込んだ Boltzmann 型積分-微分方程式と, 放射光の透過確率 (6-3) とを関連付け, いくつかの幾何学的形状を仮定した測定領域に対して g を表す式を導出した。だがそれらはどれも複雑な形をしている。だが一方で Holstein は, オーダーとしては

$$g \sim T(d) \quad (6-5)$$

が成り立つと述べている ([Hol51])。ここに d は反応・測定領域の大きさを表す長さである。

[Dya65] および [Nus67] においても, $T(d)$ を g としているので, 本研究においても, (6-3) - (6-5) を使って g の値を見積もることにする。

まず本研究での実験条件から, (6-4) で与えられる k_0 の値を見積もってみる。遷移波長は $5700-6100\text{\AA}$ なので, $\lambda_0 \sim 6.0 \times 10^{-5}\text{cm}$ とする。統計的重率は全角運動量を J として $2J+1$ なので, 許容遷移に対しては g_2/g_1 は 1 のオーダーである。分子の平均速度は $v_0 = \sqrt{2RT/M}$ で計算する。 $R=8.314 \times 10^7 \text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ は 気体定数, $T=500\text{K}$ は気体温度, $M=2.0\text{g/mol}$ は水素分子の質量である。これらの数値を代入すると $v_0 \sim 2.0 \times 10^5 \text{cm/s}$ となる。 τ は最も小さい場

合を考えて $\tau = 5.0 \times 10^{-9} \text{ s}$ とする。次に下位 $c^3\Pi_u^-$ 状態にある分子密度 N は、第 2 章 (2-9) 式を参照して

$$N(t) = P N_0 \tau_m (1 - \exp[-t/\tau_m]) \quad (6-6)$$

により求める。ここに P は $c^3\Pi_u^-$ 状態の励起確率、 N_0 は基底状態にある分子の密度、 $\tau_m = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}$ ([Fre70]) は $c^3\Pi_u^-$ 状態の寿命である。また t は励起開始時刻から測った時間である。さらに P , N_0 は

$$P = \frac{j\sigma}{e}, \quad (6-7)$$

$$N_0 = \frac{N_A p}{L_0 p_0} \quad (6-8)$$

で与えられる。ここに j は衝突励起に用いられた電子ビームの電流密度、 $\sigma = 2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ([Taw90]) は $c^3\Pi_u^-$ 状態の電子衝突励起断面積、 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ は電子素量、 $N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ はアボガドロ数、 $L_0 = 2.24 \times 10^4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ は標準状態、1 モルあたりの気体体積、 p [Pa] は気体圧力、 $p_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ は標準状態の気体圧力である。なお (6-8) では温度による気体密度の変化は無視した。また (6-6) 式の時間 t は、[Ey181]、および [Ray96] においては直流励起をしたので $t \rightarrow \infty$ とする。一方本研究においては、パルス幅最大 500 ns、繰返し周期 $10 \mu \text{ s}$ でパルス励起を行った。そうすると無限回のパルス励起の後の励起分子密度は、簡単な級数計算から

$$N = P N_0 \tau_m \frac{1 - \exp[-T_e/\tau_m]}{1 - \exp[-T_f/\tau_m]} \sim P N_0 \tau_m \frac{T_e}{T_f} \quad (6-9)$$

となる。ここに $T_e = 5.0 \times 10^{-7} \text{ s}$ は励起時間、 $T_f = 1.0 \times 10^{-5} \text{ s}$ は励起パルスの繰返し周期である。上記数値を (6-7)、(6-8)、(6-9) に代入し、さらに (6-4) に代入する。また測定領域の大きさを表す長さ d としては電子ビームの直径、すなわちアノード孔の直径 0.3 cm を採用する。そうすると本実験では

$$k_0 d \sim 3.0 j p \quad (6-10)$$

となる。本研究において、 $j p$ が最大になるのは $j p = 0.0036 \text{ A cm}^{-2} \cdot \text{Pa}$ であるからこれを (6-10) に代入すると $k_0 d \sim 0.011$ を得る。これを (6-5) に代入し積分すると $g \sim 0.99$ を得る。すなわち、放射捕獲の影響は、統計誤差よりはるかに小さいと考えられる。図 6-12 に、 $k_0 d$ に対する g の変化の様子を示した。本実験条件の近辺では、この変化は●マークによって示される。 $k_0 d$ が 5 倍ぐらいになっても、 g は 0.96 程度である。 $k_0 d$ が大きい曲線の部分は、他の実験結果への放射捕獲の影響を調べるのに使う。

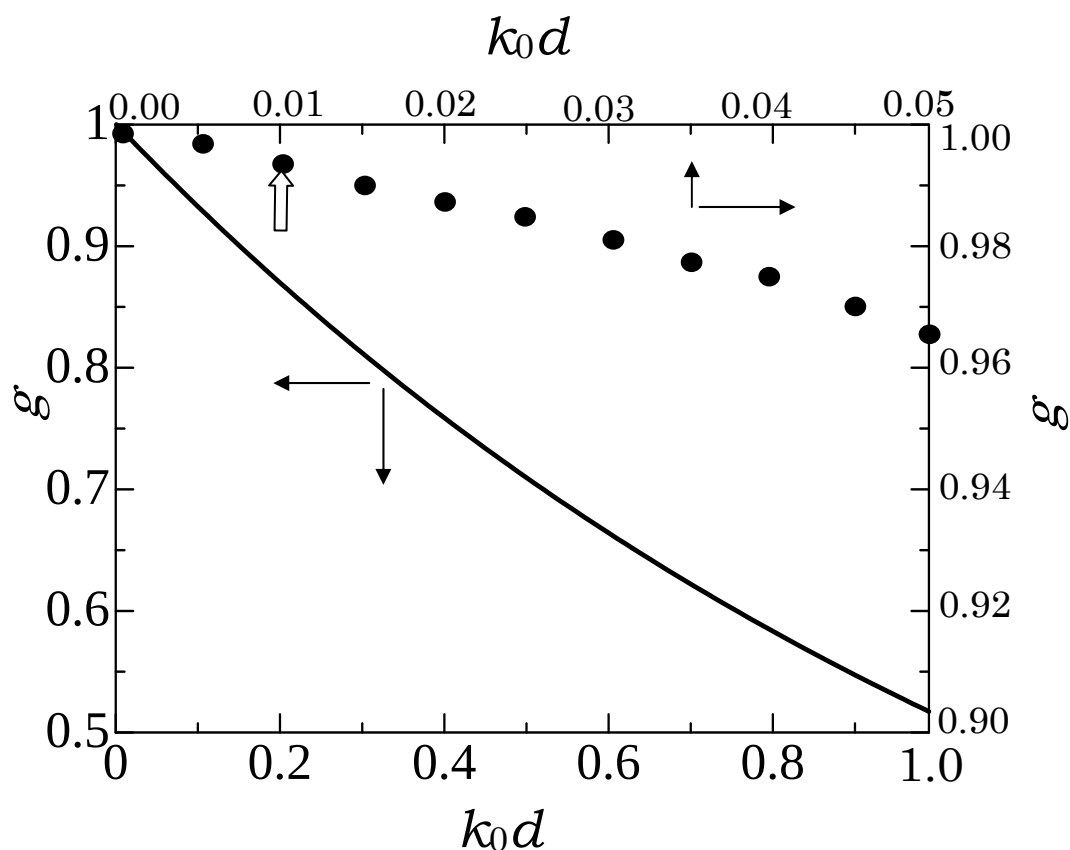


図 6-12 $k_0 d$ に対する escape factor g の変化

曲線には左と下の座標が対応。●は $k_0 d$ が小さい部分を拡大したもので、右と上の座標が対応。本研究の実験条件での値は白い矢印で示す。

【6-3-3】カスケードの影響

本章で扱っている $3s$, $3d$ gerade 状態の寿命に、カスケード遷移による影響を与える可能性がある状態として、次の状態が考えられる。エネルギー値は〔Cro72〕から引用した。

- (1) 大きな n の $1s-nl$ Rydberg 状態
- (2) $k^3\Pi_u^\pm$ 状態 (エネルギー 117405cm^{-1} 以上)
- (3) $f^3\Sigma_u^+$ 状態 (エネルギー 115602cm^{-1} 以上)
- (4) $n^3\Pi_u^\pm$ 状態 (エネルギー 119982cm^{-1} 以上)

なお $d^3\Pi_u^\pm$ 状態 ($\nu=0, 1$) のエネルギーは $(1.12\sim 1.14) \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ で、本研究で扱う準位のエネルギーとほぼ重なるので、カスケードの影響はない。

(1) については、第 4 章【4-4-4】で述べたのと同じ理由によって、解析過程で分離できると考える。

(2) について：本研究で測定した準位の寿命は次のとおりである；

$k^3\Pi_u^-$ $\nu=0-4$: $60\sim 66\text{ns}$, $\nu=5, 6$: $30\sim 34\text{ns}$, $k^3\Pi_u^+$ $\nu=0$: $50\sim 66\text{ns}$ (本論文第 7 章参

照, なお $k^3\Pi_u^+ \nu \geq 1$ の準位は前期解離のため発光遷移はしない)。上記のうち, $k^3\Pi_u^- \nu=5, 6$ 以外の寿命は本章で扱う状態の寿命: $4 \sim 30\text{ns}$ に比べて長いので解析過程で分離できる。 $k^3\Pi_u^- \nu=5, 6$ については, これら高振動準位から本章で扱う $\nu=0, 1$ 準位への遷移確率は小さいと考えられる。

(3) について: 本研究の著者が測定した $f^3\Sigma_u^+ (\nu, N)$ 準位の寿命(未発表)は次のとおりである:

$$(\nu, N) = (0, 0) : 8.0 \pm 0.9\text{ns}, (0, 1) : 16.8 \pm 1.3\text{ns}, (0, 4) : 72.5 \pm 2.7\text{ns}, \\ (1, 0) : 70.4 \pm 2.1\text{ns}, (1, 2) : 42.4 \pm 2.3\text{ns}$$

これらのうち, $(\nu, N) = (0, 4), (1, 0), (1, 2)$ の寿命は長いので解析過程で分離できる。以上の考察から, 本研究で扱う $h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^\pm$ 状態へのカスケードの影響として重要な状態は, $f^3\Sigma_u^+ (\nu, N) = (0, 0), (0, 1)$ と考えられる。

(4) についての寿命データはないが, 発光遷移確率の式に現れる ν^3 因子 ((1-43) 式) から, 本章で扱う準位への確率より $a^3\Sigma_g^+$ への発光確率のほうがはるかに高いと考えられる。

【6-4】測定結果, および他の研究結果との比較

【6-4-1】測定結果

表 6-1 に本研究での測定結果を, 他の著者による測定結果および計算結果とともに示す。本研究結果の $h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+$ に対する値は [Paz02] で発表したものであるが, 誤差には新たに混入線による誤差を考慮した。混入線による誤差を考慮しても誤差はほとんど変わらないことがわかる。なお【1-6-2】で述べたように, Astashkevich et al. は半経験的解析を使って, $i^3\Pi_g^-(\nu=0-3, N=1-6)$ および $j^3\Delta_g^-(\nu=0-3, N=2-6)$ に対する寿命を報告している [Ast96] が, この解析には [Ey181] に報告されている測定寿命を使っているのので, 解析結果の寿命は当然 [Ey181] の値に近い。よって本研究結果と比較するデータとしてはここに掲げないことにする。

表 6-1 $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$ 状態の寿命測定結果(ns) と他の研究結果の比較

本研究結果の中で、*印は、 $g-c(1,1)Q(2)$ と $g-c(1,1)R(1)$ に対する結果の平均値、**印は未発表データ、その他は [Paz02] に発表した実験値。ただし誤差は、統計誤差、実験ごとのばらつきおよび混入線による誤差を考慮。([Paz02] では混入線による誤差は考慮していない)。[Paz02] の計算結果は、双極子モーメントの計算に関して、ab initio および量子欠損法 (カッコ内) の 2 通りの結果を示した (【6-5-3】 節参照)。

状 態	実験			理論		
	Present	[Ey181]	[Ray96]	[Paz02]	[Ada00]	[Sch91]
$h(0,1)$	35.1 ± 2.1			38.0 (38.9)		
$h(0,2)$	34.2 ± 4.7	48.8 ± 3.1		33.9 (51.7)		58.8
$h(1,1)$	15.7 ± 2.4			11.2 (13.8)		
$h(1,2)$		17.0 ± 1.6		13.7 (19.7)		16.0
$g(0,1)$	6.3 ± 0.6			6.3 (6.9)		
$g(0,2)$		11.1 ± 0.5		6.6 (6.7)		6.9
$g(1,1)$	5.6 ± 0.7			5.5 (5.8)		
$g(1,2)$	$6.3 \pm 0.8^*$	11.5 ± 0.4	6.05 ± 0.11	5.8 (6.0)		6.2
$i^+(0,1)$	11.5 ± 1.9			8.8 (8.3)		
$i^+(0,2)$		13.5 ± 0.4		9.5 (8.8)		10.1
$i^+(1,1)$	18.1 ± 0.7			15.1 (13.8)		
$i^+(1,2)$		15.2 ± 1.3		11.5 (10.4)		13.1
$j^+(0,2)$	12.4 ± 1.9	15.4 ± 0.8		12.3 (11.7)		16.4
$j^+(1,2)$		15.6 ± 0.9		13.1 (12.7)		19.2
$j^+(1,3)$	14.9 ± 1.9			12.1 (11.9)		
$i^-(0,1)$	$11.6 \pm 1.8^{**}$	13.5 ± 1.0	8.66 ± 0.16		8.6	9.1
$i^-(0,2)$	$12.1 \pm 1.1^{**}$				9.0	
$i^-(0,3)$		12.2 ± 0.6^a			9.2	10.2
$i^-(1,1)$		13.1 ± 1.1			7.9	8.2
$i^-(1,3)$		12.0 ± 0.7			8.2	8.9
$j^-(0,2)$	14.1 ± 0.8				13.2	
$j^-(0,3)$		14.8 ± 0.8			12.8	17.4
$j^-(0,4)$	13.4 ± 1.2				12.3	
$j^-(1,3)$		12.7 ± 2.0	12.77 ± 0.30		13.0	18.5

a: [Ey181] では $J=3$ と $J=4$ に分けているが、ここではその平均を示した。

【6-4-2】本研究と [Ey181] の結果の比較—放射捕獲の影響の検討—

[Ey181] で報告されている寿命値がやや大きいことについて Ray と Lafyatis は、[Ey181] では測定対象準位から $b^3\Sigma_u^+$ に落ちる連続スペクトルを捉えており、その中に寿命の長い成分が混じっていることが原因と指摘している ([Ray96]) が、ここでは放射捕獲の影響について

考えてみる。

$h(0, 2)$, $g(1, 2)$ と $j^+(0, 2)$, $j^-(0, 1)$ の測定値について本研究と [Ey181] を比べると、後者のほうがそれぞれ 1.43, 1.83, 1.24, 1.16 倍である。この比が放射捕獲によるものとする、[Ey181] の測定における Escape Factor g はそれぞれ 0.70, 0.55, 0.81, 0.86 となる。このような g を与える $k_0 d$ は、図 6-12 よりそれぞれ 0.52, 0.89, 0.32, 0.22 である。残念ながら [Ey181] では、 $c^3\Pi_u^-$ の励起に使った電子電流が 10mA であるという以外の実験条件の記述はない。そこで【6-3-2】節で本研究の実験条件から $k_0 d$ を見積もるのに使った数値を参照して、上記 $k_0 d$ を与える [Ey181] の実験条件を推定してみる。まず、測定温度 T および測定領域の幾何学的大きさ d は本研究のそれらと同じとする。一方 [Ey181] では直流励起なので(6-9)式の $\frac{T_e}{T_f}$ は 1 となって、 k_0 は本研究の場合 20 倍となる。また(6-4)式の τ は、

$h(0, 2)$, $g(1, 2)$, $j^+(0, 2)$, $j^-(0, 1)$ に対してそれぞれ本研究の測定値 34.2, 6.3, 12.4, 11.6ns とすべきである。これらを考慮すると

$$\left. \begin{array}{l} h(0, 2) \text{ に対しては } k_0 d \sim 8jp, \\ g(1, 2) \text{ に対しては } k_0 d \sim 48jp, \\ j^+(0, 2) \text{ に対しては } k_0 d \sim 24jp, \\ j^-(0, 1) \text{ に対しては } k_0 d \sim 26jp \end{array} \right\} \quad (6-11)$$

となる。上記 $k_0 d$ の数値を(6-11)に代入すると積 jp は $h(0, 2)$, $g(1, 2)$, $j^+(0, 2)$, $j^-(0, 1)$ に対してそれぞれ 0.060, 0.019, 0.013, 0.0085 $A \cdot cm^{-2} \cdot Pa$ となる。本研究においては jp は最大 0.0036 $A \cdot cm^{-2} \cdot Pa$ であったが、[Ey181] における推定値はこの 2.4~17 倍ということである。励起電子電流が 10mA (本研究の 30 倍以上) であることから推定して、これはありそうなことであり、本研究と [Ey181] の結果の差異が、後者への放射捕獲の影響によるものと解釈できる可能性はかなり高い。

【6-4-3】本研究と [Ray96] の結果の比較

本研究と [Ray96] の両方で寿命測定結果を発表しているのは、(1) $g^3\Sigma_g^+(\nu=1, N=2)$ および (2) $i^3\Pi_g^-(\nu=0, N=1)$ である。【6-1】で紹介したように、[Ray96] の測定方法はカスケード・フリーであるのに対し、【6-3】で示したように本研究の測定結果にはカスケードの影響の可能性がある。表 6-1 より、(1)については両者はよく一致している一方、(2)については本研究のほうが 25% 長い。これについては、後節の理論結果との比較を含めた検討の中で取り上げる。なお [Ray96] の測定結果に対する衝突による相対誤差は 10^{-8} 、放射捕獲による相対誤差は 10^{-5} であると著者が記している。

【6-5】理論計算との比較

【6-5-1】 $n=3$ d, s 3 重項 Complex に関する理論研究の経緯

本章で扱う $n=3$ d, s 3 重項 gerade complex に対する理論的研究は、項エネルギー (term energy) の計算された値と実験値との比較を通じて、断熱近似がどれだけ有効か、また非断熱相互作用をどのように取り入れるか、という点に大きな努力が傾けられてきた。その経緯は

次のように4段階に分けることができる。

1. Explicitly Correlated Wavefunction (ECW)法による断熱エネルギーの計算

ECW法は、水素分子の多くの adiabatic potential を計算するのに、主として W. Kołos と L. Wolniewicz のグループによって発展させられた。始めから電子間相互作用 $1/r_{ij}$ を取り入れた、最も正確とされている ab initio 計算法である。しかし、 $n=3$ d, s 3 重項 Σ 状態 (h, g) に対する [Kol90], [Sta99] のポテンシャル、および [Kol90] の項エネルギーの計算結果はかなり不満足なもので、実験値 [Cro72] との間に、 $h^3\Sigma_g^+$ ($v=0-4$, $J=0-3$) で最大約 1400cm^{-1} , $g^3\Sigma_g^+$ ($v=0-3$, $J=0$) で最大約 1760cm^{-1} の食い違いがある。その原因は、 $1s\sigma 3s\sigma$ 配置と $1s\sigma 3d\sigma$ 配置が核間距離 $R_c \sim 2.0\text{a.u.}$ 付近で擬似交差し、その結果、断熱補正項が局所的な突起となって現れることと、 $g^3\Sigma_g^+$ 状態への $A=1$ 状態からの非断熱相互作用の効果を取り入れていないためである。一方 $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$ についてはそれぞれ [Sta99], [Wo195] により合理的なポテンシャル曲線が計算されている。

2. Effective Hamiltonian を使った計算 ([Gin66], [Key87], [Ali90])

この方法は、 $n=3$ d, s 3 重項 Complex を構成する6個の電子状態； $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$ 間の相互作用を表すパラメータ(対角, 非対角行列要素)を使って項エネルギーを表し、それらを実験値にフィットさせることにより種々のパラメータを決定するという方法である。ここではポテンシャル曲線を求めるという方法をとらず、h, g, i, j の電子配置はそれぞれ $1s\sigma 3s\sigma$, $1s\sigma 3d\sigma$, $1s\sigma 3d\pi$, $1s\sigma 3d\delta$ という単一配置を仮定する。相互作用という観点では、3つのグループに分けられ、2状態 $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$ 間では L-uncoupling 相互作用, 3状態 $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$ 間では L-uncoupling 相互作用, 2状態 $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ 間では静電相互作用(2電子間のクーロン相互作用)を perturbation として仮定する。すなわち diabatic な立場である。Alikacem と Larzillière は自ら行った分光実験結果とこの方法とを組み合わせ、水素分子の上記状態の $v=0-3$, $N=0-5$ の項エネルギーを、実験との差 0.07cm^{-1} 以内の精度で導出した ([Ali90])。また Dieke の実験値 [Cro72] と比べられる項エネルギーは、1部 Dieke の misassignment と思われるもの (h $v=0$, $N=0, 1$; g $v=0$, $N=0$) を除いて、 0.1cm^{-1} 以内の差に収まっている。

3. Diabatic ポテンシャルを使った計算 ([Sch91])

この研究では、これまでの $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ に対する計算において diabatic な立場のほうが正しい傾向にあることに鑑み、ECW法で計算された adiabatic なポテンシャル曲線および電気双極子モーメントを変換行列によって変換し、diabatic なポテンシャルおよび電気双極子モーメントを作って項エネルギーおよび寿命を計算した。また $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$ に対しては、ECW法の計算結果を利用した。その結果、項エネルギーは $h^3\Sigma_g^+$ $v=2, 3$ を除いたほとんどの準位について、実験値 [Ali90] との差が 1cm^{-1} 以内となり、寿命値は表 6-1 第7コラムに掲げたものとなった。

4. 量子欠損理論(QDT)を使った計算

第一章【1-6-4】で述べたように、QDTはイオン・コアの状態+リドベルグ電子の軌道角運動量(以上がチャネルを規定)+リドベルグ電子動径部分によって状態を規定する。これは、リドベルグ電子の軌道角運動量量子数を保持する diabatic な考え方を暗に含んでおり、

本章で扱う $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ を記述するのに適している。A. V. Stolyarov は, $h^3\Sigma_g^+$ および $g^3\Sigma_g^+$ に対する寿命計算に適した, 通常の高チャンネル QDT と *ab initio* 法の中間の性質を持つ QDT を提供した (【1-6-4】節参照)。

【6-5-2】 $i^3\Pi_g^-, j^3\Delta_g^-$ 間相互作用状態の寿命の計算

本章で扱う $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$ 状態の中には, 選択規則により互いに非断熱相互作用をするものやしないものがあり, グループ 1 : $\{i^3\Pi_g^-, j^3\Delta_g^-\}$, およびグループ 2 : $\{h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+\}$ に分けられる。本節の対象はグループ 1 である。ここでは, 文献 [Ada00] にしたがって 2 つの電子状態間相互作用の下にある状態の寿命を表す式を示す。

まず $i^3\Pi_g^-, j^3\Delta_g^-$ の混合状態を表す全波動関数は

$$\Psi^{\text{tot}} = \frac{1}{R} [\Phi_{\Pi} f_{\Pi}^{N'} + \Phi_{\Delta} f_{\Delta}^{N'}] \quad (6-12)$$

である。ここに Φ_{Π} , Φ_{Δ} はそれぞれ Π , Δ 状態に対する断熱近似電子・角度波動関数, $f_{\Pi}^{N'}$, $f_{\Delta}^{N'}$ は無摂動動径波動関数であり, 混合係数を含む。この式は第 1 章 (1-19) 式に相当する。動径波動関数 $f_{\Pi}^{N'}$, $f_{\Delta}^{N'}$ は次の結合型微分方程式の解である。

$$\left. \begin{aligned} \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{d^2}{dR^2} - A_{\Pi}^{\text{ad}} - \frac{N'(N'+1)}{R^2} \right) + U_{\Pi}^{\text{BO}} - E^{N'} \right] f_{\Pi}^{N'} &= H_{\Pi\Delta} f_{\Delta}^{N'} \\ \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{d^2}{dR^2} - A_{\Delta}^{\text{ad}} - \frac{N'(N'+1)}{R^2} \right) + U_{\Delta}^{\text{BO}} - E^{N'} \right] f_{\Delta}^{N'} &= H_{\Delta\Pi} f_{\Pi}^{N'} \end{aligned} \right\} \quad (6-13)$$

ここに m は水素分子核の換算質量, $E^{N'}$ は非断熱状態 ($i^3\Pi_g^- - j^3\Delta_g^-$) の固有値, また $U_{\text{BO}}(R)$ および $A_{\text{ad}}(R)$ はそれぞれ B0 ポテンシャルおよび断熱補正項である。この結合型微分方程式は第 1 章 (1-22) 式の 2 準位版である。電子・角度関数間の非対角要素 $H_{\Pi\Delta} = H_{\Delta\Pi}$ は

$$H_{\Pi\Delta} = -\frac{\sqrt{N'(N'+1)-2}}{2mR^2} L_{\Pi\Delta}(R) \quad (6-14)$$

与えられる (第 1 章 (1-26))。ここに $L_{\Pi\Delta}(R) = \langle \Psi_{\Pi}^{\text{BO}} | L^- | \Psi_{\Delta}^{\text{BO}} \rangle$ は L -uncoupling 電子行列要素で, Ψ^{BO} は B0 電子波動関数である。動径波動関数は $\langle f_{\Pi}^{N'} | f_{\Pi}^{N'} \rangle + \langle f_{\Delta}^{N'} | f_{\Delta}^{N'} \rangle = 1$ のように規格化されている。方程式 (6-13) は Lawley の方法 ([Law87]) により, 数値的に解かれた。

非断熱状態の寿命を $\tau^{N'}$ とすると

$$(\tau^{N'})^{-1} = \sum_f \sum_{N''} \left[\sum_{v''} A_f^{N'v''N''} + \int_{\varepsilon''} A_f^{N'\varepsilon''N''} d\varepsilon'' \right] \quad (6-15)$$

である。ここに和は, 発光崩壊チャネルにおける終状態の可能なすべての回転 N'' , 振動 v'' および下位電子状態 f についてとる。また ε'' は連続集状態の可能なエネルギーである。

$A_f^{N'v''N''}$ は上位摂動状態 ($i^3\Pi_g^- - j^3\Delta_g^-$) と下位状態との間の自発的遷移確率を表し, 次のよう

に近似される。

$$\left. \begin{aligned} A_{kf}^{N'v''N''} &= K \frac{(\nu_f^{N'v''N''})^3}{2N'+1} \left[\sum_l M_{lf}^{N'v''N''} \alpha_{lf}^{N'N''} \right]^2, \\ M_{lf}^{N'v''N''} &= \left\langle f_l^{N'} | d_{lf} | \chi_f^{v''N''} \right\rangle_R. \end{aligned} \right\} \quad (6-16)$$

ここに $K=64\pi^4/3h$, $\nu_f^{N'v''N''}=E_k^{N'}-E_f^{v''N''}$ は $k \rightarrow f$ 遷移の波数, k は非断熱固有状態を表し,

f は $b^3\Sigma_u^+$, $e^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u^\pm$, のいずれかを表す。また $M_{lf}^{N'v''N''}$ は電子・振動状態間の双極子モー

メント行列要素であり, l は断熱状態 Π , Δ のいずれかを示す。 $\alpha_{lf}^{N'N''}$ は方向余弦で, (1-46)

—(1-51)にそれらの具体的形を示してある。 $d_{lf}(R)$ は断熱近似の下での遷移双極子モーメン

ト関数である。一方下位状態の断熱近似振動関数 $\chi_f^{v''N''}$ は次の動径 Schrödinger 方程式の解である。

$$\left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{d^2}{dR^2} - A_f^{ad} - \frac{N''(N''+1)}{R^2} \right) + U_f^{BO} - E_f^{N''} \right] \chi_f^{v''N''} = 0 \quad (6-17)$$

次に式 (6-16) を下位電子状態ごとに分けて書く。まず $(i^3\Pi_g^- - j^3\Delta_g^-) \rightarrow c^3\Pi_u^\pm$ に対しては

$$A_c^P = K(\nu_c^{v''P})^3 \frac{N'(N'+1)}{(N'+1)(2N'+1)} \left[M_{ic}^{v''P} + M_{jc}^{v''P} \sqrt{(N'-1)/2(N'+2)} \right]^2 \quad (6-18)$$

$$A_c^R = K(\nu_c^{v''R})^3 \frac{(N'+1)(N'-1)}{N'(2N'+1)} \left[M_{ic}^{v''R} - M_{jc}^{v''R} \sqrt{(N'+2)/2(N'-1)} \right]^2 \quad (6-19)$$

$$A_c^Q = K(\nu_c^{v''Q})^3 \frac{1}{N'(N'+1)} \left[M_{ic}^{v''Q} + M_{jc}^{v''Q} \sqrt{(N'+2)(N'-1)/2} \right]^2 \quad (6-20)$$

ここに

$$M_{ic}^{v''N''} = \left\langle f_{\Pi}^{N'} | d_{ic} | \chi_c^{v''N''} \right\rangle_R, \quad M_{jc}^{v''N''} = \left\langle f_{\Delta}^{N'} | d_{jc} | \chi_c^{v''N''} \right\rangle_R$$

である。ここで, $\nu_f^{v''Q} \simeq \nu_f^{v''P} \simeq \nu_f^{v''R}$, および $M_{kf}^{v''Q} \simeq M_{kf}^{v''P} \simeq M_{kf}^{v''R}$ の近似をすると (この近似は (4-17), (4-24) の近似と同じである)

$$A_c = A_c^P + A_c^R + A_c^Q = (\nu_c^{v''Q})^3 \left[(M_{ic}^{v''Q})^2 + (M_{jc}^{v''Q})^2 \right] \quad (6-21)$$

を得る。すなわち, 第4章で扱った $d^3\Pi_u^+$, $e^3\Sigma_u^+$ 混合状態から $a^3\Sigma_g^+$ への遷移と同様, 干渉項は0となる。

$(i^3\Pi_g^- - j^3\Delta_g^-) \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ (連続状態) に対しては

$$A_b = K(v_{ib}^{\varepsilon''})^3 [M_{ib}^{\varepsilon''}]^2 \quad (6-22)$$

ここに $M_{ib}^{\varepsilon''} = \langle f_{\Pi}^{N'} | d_{ib} | \chi_b^{\varepsilon''N'} \rangle_R$ である。

$(i^3\Pi_g^- - j^3\Delta_g^-) \rightarrow e^3\Sigma_u^+$ については

$$A_e = K(v_{ie}^{v''Q})^3 [M_{ie}^{v''Q}]^2 \quad (6-23)$$

ここに $M_{ie}^{v''Q} = \langle f_{\Pi}^{N'} | d_{ie} | \chi_e^{v''N'} \rangle_R$ である。(6-22), (6-23) の導出では, 方向余弦の 2 乗が

1 となることを使った。以上の表式を使って混合状態 $(i^3\Pi_g^- - j^3\Delta_g^-)$ の寿命 $\tau^{N'}$ を表すと

$$(\tau^{N'})^{-1} = \sum_{v''} [A_c + A_e] + \int_0^\infty A_b d\varepsilon'' \quad (6-24)$$

となる。 A_b の積分は連続状態 $b^3\Sigma_u^+$ の振動エネルギーについて行う。さらに v'' の和については, 断熱ポテンシャルの差に置き換える近似 ([Ada00] (16) 式) を使って簡単化した。

振動波動関数を求める微分方程式 (6-13), (6-17) に必要な, 全ての状態の B0 ポテンシャル, L-uncoupling 行列要素, および b, e, j に対する断熱補正項は ECW 法で計算されたもの ([Sta99], [Wo195]) を使い, c, i に対する断熱補正項は QDT を使って計算した ([Kiy99], [Ada00])。また, 遷移確率および寿命の計算に必要な電気的雙極子モーメント関数は, GT0 基底を用いた全配置間相互作用法を使って計算した。計算の詳細は [Ada00] を参照されたい。

注意すべきことは, 上記 $f_{\Pi}^{N'}$ および $f_{\Delta}^{N'}$ は結合型 Schrödinger 方程式 (6-13) の固有解ごとに異なるものであり, 固有解は断熱状態 $i^3\Pi_g^-, j^3\Delta_g^-$ の各振動・回転状態に近い非断熱電子・振動・回転状態に対応しているということである。また相互作用は 2 つの電子状態間のみであるが, (6-13) の解を求めることにより, 結果的に多くの振動・回転状態間の相互作用を考慮することになり, 第 4, 5 章の半経験的解析で扱った 2 準位間相互作用とは異なるものである。これは次節についても同じである。

【6-5-3】 $h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+$ グループの寿命の計算

互いに相互作用するこれらの状態の寿命は, QDT を使って計算された。【6-5-1】で, h, g については adiabatic な扱いより diabatic な扱いの方がよいと述べたが, QDT は各チャンネルごとにリドベルグ電子の角運動量子数 l が指定されるので, diabatic な扱いを内包したエレガントな計算法である。本節で述べる QDT は【1-6-4】で紹介した Stolyarov の方法である ([Paz02])。ここでは [Paz02] にしたがって, 表題の 4 状態の寿命の計算の概略を述べる。

Adiabatic な h, g に対応する diabatic 状態, すなわち $3s\sigma_g, 3d\sigma_g$ 状態をそれぞれ $s^3\Sigma_g^+, d^3\Sigma_g^+$ と名づけると, $s^3\Sigma_g^+, d^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+$ 混合状態を表す全波動関数は

$$\Psi^{N'} = \frac{1}{R} \sum_{k=1}^4 \Phi_k^{N'} f_k^{N'} = \frac{1}{R} \vec{\Phi}^{N'} \vec{f}^{N'} \quad (6-25)$$

で表される。ここに k は $s^3\Sigma_g^+, d^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+$ のいずれかを示し, 展開係数 $f_k^{N'}(R)$ の

ベクトル $\vec{f}^{N'}$ は次の 4 つの結合型動径 Schrödinger 方程式から決定する ([Law87])。

$$\left(-\frac{1}{2m} \left[\vec{I} \frac{d^2}{dR^2} - \vec{I} \frac{N'(N'+1)}{R^2} + \vec{A}(R) \right] + \vec{U}(R) - E^{N'} \right) \vec{f}^{N'}(R) = 0. \quad (6-26)$$

ここに m は水素分子核の換算質量, $\vec{I}$ は単位行列, $E^{N'}$ は非断熱状態の固有エネルギー, 行列 $\vec{U}(R)$ は, $s^3\Sigma_g^+$, $d^3\Sigma_g^+$ に対する diabatic ポテンシャル U_s , U_d ; $i^3\Pi_g^+$, $j^3\Delta_g^+$ に対する BO ポテンシャル U_i^{B0} , U_j^{B0} ; および唯一の非対角要素として, s , d 間の静電相互作用に対応した U_{sd} を含む。行列 $\vec{A}(R)$ の対角要素は, ポテンシャル U_k に対する断熱補正 A_k である。非対角要素 A_{sd} (QDT 計算では 0) は, s , d 間の動径結合に関連し, A_{is} (QDT 計算では 0), A_{id} , A_{ij} は L-uncoupling エネルギー;

$$A_{ik} = -\frac{L_{ik}(R)}{R^2} \sqrt{2N'(N'+1)} \quad (k=s, d), \quad A_{ij} = -\frac{L_{ij}(R)}{R^2} \sqrt{N'(N'+1)-2} \quad (6-27)$$

である。ここに $L_{ik}(R)$, $L_{ij}(R)$ は (1-27) 式で与えてある。 A_{js} および A_{jd} は選択規則 $\Delta A = 0, \pm 1$ から 0 となる。下位状態 $b^3\Sigma_u^+$, $e^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u^\pm$ の動径波動関数は (6-17) を解くことによって求める。その際必要な BO ポテンシャルおよび断熱補正項は [Sta99] から引用した ab initio 値を利用した。微分方程式 (6-26) を解くのに必要なパラメータ U_k , A_k , U_{sd} , L_{id} , L_{ij} は QDT (Stolyarov の方法) を使って求めた。

非断熱状態 (6-25) の寿命 $\tau^{N'}$ および発光遷移確率をあらわす一般式は (6-15) および (6-16) とまったく同じである。次に $c^3\Pi_u^\pm$ への遷移に対する遷移確率の表式を示すと

$$A_c^P = K(\nu_c^{\nu''P})^3 \frac{N'+2}{2N'+1} \left[\sqrt{\frac{N'}{N'+1}} \left(M_{ic}^{\nu''P} + \sqrt{\frac{N'-1}{2(N'+2)}} M_{jc}^{\nu''P} \right) - M_{sc}^{\nu''P} - M_{dc}^{\nu''P} \right]^2, \quad (6-28)$$

$$A_c^R = K(\nu_c^{\nu''R})^3 \frac{N'-1}{2N'+1} \left[\sqrt{\frac{N'+1}{N'}} \left(M_{ic}^{\nu''R} - \sqrt{\frac{N'+2}{2(N'-1)}} M_{jc}^{\nu''R} \right) + M_{sc}^{\nu''R} + M_{dc}^{\nu''R} \right]^2, \quad (6-29)$$

$$A_c^Q = K(\nu_c^{\nu''Q})^3 \left[\frac{1}{\sqrt{N'(N'+1)}} \left(M_{ic}^{\nu''Q} + \sqrt{\frac{(N'+2)(N'-1)}{2}} M_{jc}^{\nu''Q} \right) + M_{sc}^{\nu''Q} + M_{dc}^{\nu''Q} \right]^2 \quad (6-30)$$

ここで再び $\nu_f^{\nu''Q} \simeq \nu_f^{\nu''P} \simeq \nu_f^{\nu''R}$, および $M_{kf}^{\nu''Q} \simeq M_{kf}^{\nu''P} \simeq M_{kf}^{\nu''R}$ の近似をすると

$$\sum_{N''=N', N'+1} A_c^{N'\nu''N''} \simeq (\nu_c^{\nu''Q})^3 \left(2[M_{sc}^{\nu''Q} + M_{dc}^{\nu''Q}]^2 + [M_{ic}^{\nu''Q}]^2 + [M_{jc}^{\nu''Q}]^2 \right) \quad (6-31)$$

を得る。 $b^3\Sigma_u^+$, $e^3\Sigma_u^+$ への遷移に対する遷移確率の表式は

$$\sum_{N''=N'+1} A_c^{N'\nu''N''} \simeq (\nu_c^{\nu''Q})^3 \left([M_{sf}^{\nu''Q} + M_{df}^{\nu''Q}]^2 + [M_{if}^{\nu''Q}]^2 + [M_{jf}^{\nu''Q}]^2 \right) \quad (6-32)$$

となる。ここに f は b, e のいずれかを示す。注意すべきことは、(6-31), (6-32) において i, j 間の干渉項は消えるが、 s, d 間の干渉項は消えないということである。これは【4-7-1】の最後に述べた、干渉項の近似的キャンセルに関する Λ の関係より、当然のことである。

双極子モーメント行列要素の計算に必要な双極子モーメント関数 $d_{kf}(R)$ は、ECW 法で計算されたデータ ([Sta99], [Wo195]), および QDT による表式 ([Paz02] (22) 式) を使って計算し、表 6-1 にはその両者を使った寿命値を掲げた。ただし $s^3\Sigma_g^+, d^3\Sigma_g^+$ に対する ECW 計算値は、adiabatic 近似を diabatic 近似に変換したものである。実際の計算の詳細は [Paz02] を参照されたい。なお、[Ada00], [Paz02] の方法で計算した本研究の対象準位のエネルギーは、[Ali90] の測定値と 2.0cm^{-1} 以内で一致する。この一致の程度は、[Sch91] の diabatic 計算結果にほぼ匹敵し、[Ros94-1] の MQDT 計算結果よりはるかによい。

【6-5-4】本研究結果と理論計算結果の比較検討

1. 大局的には次のことが言える。

- (1) 電子、振動、回転状態による寿命値の変化の傾向は、本研究の測定値と [Ada00] および [Paz02] の理論値の間ではほぼ一致している。
- (2) 3 例の [Ray96] 測定結果と [Ada00] および [Paz02] の理論値はよく一致している。
- (3) [Paz02] の理論値と [Sch91] の理論値を比べると、すべてについて後者のほうが長い。その理由は、発光遷移の下位準位として前者は $b^3\Sigma_u^+, c^3\Pi_u^\pm, e^3\Sigma_u^+$ を仮定したのに対し、後者は $b^3\Sigma_u^+, c^3\Pi_u^\pm$ しか仮定しなかったためである ([Paz02])。これは、第 5 章で $e^3\Sigma_u^+$ の寿命値へのカスケードの影響を見積もるのに重要なデータとなった。

2. 細部について次のことが言える。ただし例えば $h^3\Sigma_g^+$ の v, N 状態を $h(v, N)$ で示す。

- (1) $h(0, N)$ については本研究と [Paz02] の理論計算とはよく合っている。 $h(1, 1)$ の本研究結果は、[Paz02] の量子欠損結果のほうと測定誤差範囲内で合っている。
- (2) $g(0, N), g(1, N), j^\pm(0, N)$ については本研究, [Ada00] または [Paz02] の理論計算, および [Ray96] の測定値はほぼ一致しているが、 $i^\pm(0, N)$ については 35%, $i^+(1, N)$ については 20% 本研究のほうが [Ada00] または [Paz02], および [Ray96] の測定値より長い。
- (3) 【6-3-3】の議論を参照すると、(2) の $i^\pm(0, N)$, および $i^+(1, N)$ について、本研究の測定結果が長いことは、 $f(0, 0)$ (寿命 $8.0 \pm 0.9\text{ns}$), または $f(0, 1)$ (寿命 $16.8 \pm 1.3\text{ns}$) からのカスケードの影響を受けた結果であるという説明が可能である。一方、 $g(v, N)$ および $j^\pm(0, N)$ について本研究と、[Ada00], [Paz02], または [Ray96] が一致していることについては、 $g(v, N)$ の寿命は約 6ns と短いので $f(0, 1)$ からのカスケード成分は解析過程で分離できる、また Λ に関する選択規則から $f \rightarrow j$ の光学遷移はありえないためである、という説明が可能である。

【6－6】 $i^3\Pi_g^+(\nu=1, N=1)$ および $i^3\Pi_g^-(\nu=0, N=1)$ 寿命値に対する ANDC 解析の試み

前節 (3) の検討を踏まえ、 $i^3\Pi_g$ の測定寿命に対して ANDC 解析 (【5－3－7】 参照) を試みた。解析対象準位としては、理論計算値あるいは [Ray96] の測定値との差が大きい① $i^3\Pi_g^+(\nu=1, N=1)$ および② $i^3\Pi_g^-(\nu=0, N=1)$ を選んだ。これらに対応したプライマリ遷移はそれぞれ、 $i^3\Pi_g^+ \rightarrow c^3\Pi_g^+(1, 1)P(2)$ 線、および $i^3\Pi_g^- \rightarrow c^3\Pi_g^+(0, 0)Q(1)$ 線である。またカスケード準位は、前節 (3) およびパリティと N に関する選択規則から、①に対して $f^3\Sigma_u^+(\nu=0, N=0)$ ($f \rightarrow a(0, 0)P(1)$)、②に対して $f^3\Sigma_u^+(\nu=0, N=1)$ ($f \rightarrow a(0, 0)P(2)$) である。ANDC 解析に関する入力データを表 6－2 に掲げる。

表 6－2 ANDC 解析に対する入力パラメータ

遷移	成分番号 (ν)	振幅 (α_ν)	寿命 (τ_ν (ns))
プライマリ①			
$i^3\Pi_g^+ \rightarrow c^3\Pi_g^+(1, 1)P(2)$	1	752.0	16.8
	2	97.0	70.4
	3	−258.0	5.2
カスケード①			
$f^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+(0, 0)P(1)$	1	208.9	8.0
	2	38.6	47.3
プライマリ②			
$i^3\Pi_g^- \rightarrow c^3\Pi_g^+(0, 0)Q(1)$	1	160.0	11.6
	2	50.0	70.0
カスケード②			
$f^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+(0, 0)P(2)$	1	379.0	16.8
	2	557.0	154.0

解析結果は、

- ① について ; 解析範囲 (t_i, t_f) = (0, 5), (1, 6), (2, 7), (0, 10), (1, 11), (2, 12) に対して
 $\tau_1 = 12.1 \pm 0.2 \text{ ns}$, $\xi = 2.49 \pm 0.01$ (τ_1, ξ については (5－6) 式),
 $(t_i, t_f) = (0, 12), (0, 17), (0, 20), (2, 7), (2, 12), (2, 17)$ に対して
 $\tau_1 = 13.6 \pm 0.5 \text{ ns}$, $\xi = 2.36 \pm 0.05$,
- ② について ; (t_i, t_f) = (0, 5), (0, 10), (0, 15), (5, 15), (5, 20), (5, 25) に対して
 $\tau_1 = 10.90 \pm 0.01 \text{ ns}$, $\xi = 0.0555 \pm 0.0001$,
 $(t_i, t_f) = (5, 15), (5, 20), (5, 25), (10, 20), (10, 25), (10, 30)$ に対して
 $\tau_1 = 11.01 \pm 0.03 \text{ ns}$, $\xi = 0.0547 \pm 0.0002$

となった。種々の (t_i, t_f) に対応した直線群は、①の 2 例、および②の 2 例についてそれぞれほぼ 1 点で交わったが、解析範囲によって違うので成功とはいえない。ここでは ANDC の結果 2 例の平均をそれぞれとり

$$\left. \begin{array}{l} i^3\Pi_g^+ (\nu=1, N=1) \text{ に対して } \tau = 12.9 \pm 0.9 \text{ ns} \\ i^3\Pi_g^- (\nu=0, N=1) \text{ に対して } \tau = 11.0 \pm 0.1 \text{ ns} \end{array} \right\} \quad (6-33)$$

とする。 $i^+(1,1)$ の ANDC 結果を表 6-1 に示した [Paz02] の理論値と比べると, QDT 計算値 (13.8ns) に誤差範囲内で一致する。また $i^-(0,1)$ の ANDC 結果を [Ray96] の測定値 $8.66 \pm 0.16 \text{ ns}$ あるいは [Ada00] の理論値 8.6ns と比べると, まだ長すぎて修正が足りないといえる。

【6-7】第6章まとめ

1. $3s, 3d$ gerade 状態 ($h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$) の振動・回転準位の寿命を, 電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた同時計数法により測定した。とらえる発光線は, これらの準位から $c^3\Pi_u^\pm$ の振動・回転準位に落ちる線のうち, 他の線との重複がないものを選んだ。得られた崩壊曲線に対し, まず DISCRETE (多重指数関数フィット) による解析を行って 1 または 2 成分のデータを選び, これに対して FIXFIN (固定成分・有限分解時間フィット) による解析を行った。
2. 得られた寿命値に対し, 混入線, 他分子との衝突, 放射捕獲, およびカスケードによる誤差評価を行った。その結果, 本研究での圧力範囲では, 他分子との衝突および放射捕獲の影響は無視できることがわかった。カスケードの影響については, 他の実験報告値との比較の結果, 認めざるを得ないデータがあった。これについては次項で述べる。また本研究で発表する寿命測定値の多くは [Paz02] で発表したものと同じ測定に対するものであるが, 混入線による誤差評価を新たに加えても, [Paz02] の誤差とほとんど変わらなかった。
3. 他の寿命測定; [Ey181] (準安定状態からのレーザー励起・光子計数) および [Ray96] (準安定状態からのレーザー励起・イオン化収量測定) の測定結果と比較した結果, 次のことが言える。

(1) [Ey181] に報告された $h(\nu=0, N=2)$, $g(1,2)$, $j^+(0,2)$, および $j^-(0,1)$ の寿命値が, 本研究の測定値の 1.2~1.8 倍であることについて, [Ey181] のデータが強い電子電流で励起した準安定状態 $c^3\Pi_u^-$ からの光励起によって得られたことを考慮すると, [Ey181] の結果は放射捕獲の影響を受けているという説明が可能である。

(2) [Ray96] に報告された $g(1,2)$ の寿命値は本研究結果と誤差範囲内で一致する。しかし $i^-(0,1)$ に対しては, 本研究結果のほうが 25% 長い。これらについては, 本研究の結果が $f^3\Sigma_u^+(0,1)$ (寿命 $16.8 \pm 1.3 \text{ ns}$) からのカスケードの影響を受けているという説明が可能である。

4. 本研究結果を理論計算と比較した。

比較する理論計算は, Stolyarov et al. ([Ada00], [Paz02]), および J. M. Schins et al. ([Sch91]) の理論計算である。Stolyarov et al. の計算は, 対象とする状態を 2 つのグループ; (1) $i^3\Pi_g^-, j^3\Delta_g^-$, および (2) $h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^+, j^3\Delta_g^+$ に分けておこなった。(1) では 2 状態間の L-uncoupling 相互作用を仮定し, $b^3\Sigma_u^+, c^3\Pi_u^\pm$, および $e^3\Sigma_u^+$ への電気双極子放射を仮定した。(1) で必要な全ての B0 ポテンシャル, L-uncoupling 行列要素, および b, e, j に対する断熱補正項は ECW 法で計算されたものを使い, c, i に対する断熱補正項は

QDT を使って計算した。また遷移双極子モーメント関数は、GT0 基底を用いた全配置間相互作用法を使って計算した。(2) では、 $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ に代わって 3s, 3d 軌道に対応した状態を定義し、それぞれ $s^3\Sigma_g^+$, $d^3\Sigma_g^+$ と名づけた。そこで、i-d および i-j 間に L-uncoupling 相互作用, s-d 間に静電相互作用を仮定し、これらを使った 4 元の結合型微分方程式を提示した。この方程式に含まれる B0 ポテンシャル, 断熱補正項, および相互作用行列要素はすべて QDT (Stolyarov の方法, 【1-6-4】節) を使って計算した。次にこの方程式を解いて上記状態の混合である非断熱振動波動関数を導出し、寿命を計算した。その際上位準位は上記方程式の固有解とし、下位状態としては $b^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u^\pm$, および $e^3\Sigma_u^+$ を仮定した。また寿命として、電気的双極子モーメントを、ECW および QDT で計算した 2 通りの値を示したが、両者に有意な差はない。

Schins et al. の計算が Stolyarov et al. の計算と異なるところは、波動関数, B0 ポテンシャル, 断熱補正項, および電気的双極子モーメントの計算に QDT を使わず、ECW 法で計算されたものを導入したうえ、 $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ 状態についてはこれらの量を共通のパラメータを使って diabatic な量に変換したこと、および発光遷移の下位状態として、 $b^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u^\pm$ のみを仮定したことである。

これらの理論計算との比較の結果次のことが言える。なお状態の表示には、 $s^3\Sigma_g^+$, $d^3\Sigma_g^+$ に代わってそれぞれ h, g と表示する。

- (1) $h(\nu=0, N=1)$, $h(0, 2)$, $h(1, 1)$, $g(0, 1)$, $g(1, 1)$, $g(1, 2)$, $j^+(0, 2)$, $j^+(1, 3)$, $j^-(0, 2)$, および $j^-(0, 4)$ については、本実験結果と Stolyarov et al. の理論計算結果とは実験誤差範囲内で一致する。
- (2) $i^+(0, 1)$, $i^+(1, 1)$, $i^-(0, 1)$ については、本実験結果は Stolyarov et al. の理論計算結果より 20-35% 長い。
- (3) 上記 (2) の比較と 3. (2) の比較を考え合わせると、 $i^+(0, 1)$, $i^+(1, 1)$ および $i^-(0, 1)$ の測定寿命は、 $f^3\Sigma_u^+(0, 0)$ (寿命 $8.0 \pm 0.9\text{ns}$) または $f^3\Sigma_u^+(0, 1)$ (寿命 $16.8 \pm 1.3\text{ns}$) からのカスケードの影響を受けている可能性が高い。
- (4) Shin et al. の計算結果は、Stolyarov グループの計算結果より 7-73% 長い。これは [Ray96] および [Paz02] で指摘されているように、発光遷移の下位状態として $e^3\Sigma_u^+$ を無視したためと考えられる

5. ① $i^3\Pi_g^+$ ($\nu=1, N=1$) および ② $i^3\Pi_g^-$ ($\nu=0, N=1$) に対して ANDC 解析を行った。

①, ②は比較対象 (Stolyarov 理論, [Ray96]) 寿命との差が大きい準位である。①に対するカスケード準位として $f^3\Sigma_u^+(\nu=0, N=0)$, ②に対するカスケード準位として $f^3\Sigma_u^+(\nu=0, N=1)$ を仮定して ANDC 解析を行った結果、どちらも解析範囲によってわずかながら違いが生じ、成功とはいえないが、導出された寿命値は比較対象結果に近づいた。

第7章 H_2 , D_2 $k^3\Pi_u^\pm$ 状態の非断熱相互作用と寿命

【7-1】これまでの研究と本研究のねらい

【7-1-1】 $k^3\Pi_u$ 振動・回転状態の特徴

$k^3\Pi_u$ 状態は電子配置 $1s\sigma 4p\pi$ の 3 重項状態である。この状態の特徴は, その負パリティ成分の振動・回転準位が, 極めて高い位置まで実験的に確立されているということである。それを示すために, [Cro72] から引用した水素分子の主な 3 重項状態の振動・回転エネルギーを図 7-1 に示す。

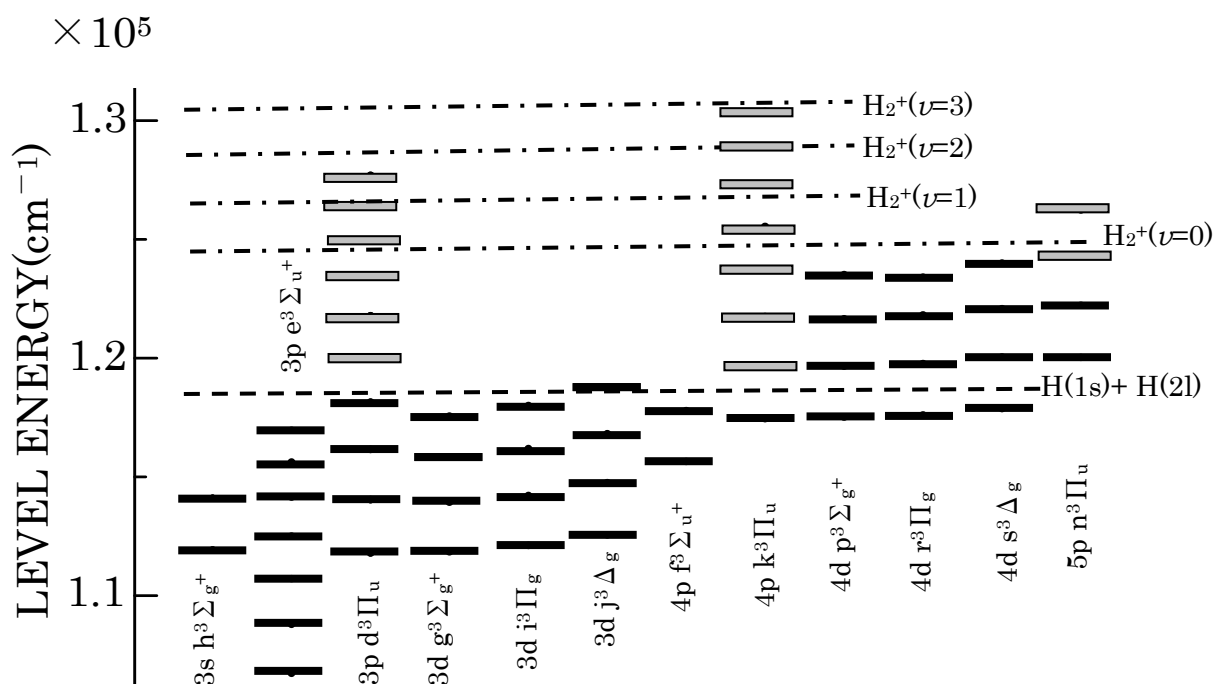


図 7-1 実験的に確立している H_2 の主な 3 重項リドベルグ状態の準位エネルギー

各状態の振動量子数は下から 0, 1, 2, ..., 回転量子数は最も低い値。3s, 3p, ... 等はリドベルグ電子の n, l を示す ([Cro72] より)。-----: 第 2 解離極限 ([Sha71]),: H_2^+ の振動準位 ([Win65])。Π, Δ において, 灰色の線は, 負成分のみが確立しており, 黒線は±が重複している。

図 7-1 で確立している準位は, その準位からの発光が観測されている準位である。多くの高準位リドベルグ状態は, 解離極限を越えると前期解離を起こし, イオン化極限を超えると自動イオン化を起こして発光は微弱となり, 準位の確立は困難となる。図 7-1 より $k^3\Pi_u^+$ の振動準位は $\nu=0$ しか確立していないが, これは $\nu \geq 1$ に対しては強い前期解離が起こっていることを示唆している。一方 $k^3\Pi_u^-$ 状態においては, イオン化極限 124417.3cm^{-1} ([Her72]) を大きく越えてもなお強い発光が観測される。Berry は, 自動イオン化においては始状態と終状

態の振動量子数の差 Δv に対し、 $\Delta v = \pm 1$ の遷移が最も起こりやすいという propensity rule を提唱した ([Ber66])。図 7-1 に示すごとく、 $k^3\Pi_u^-$ の $v \geq 4$ 準位に近接する H_2^+ の振動量子数との間の振動量子数の差は $\Delta v = 4$ であり、自動イオン化率が小さいことを示唆している。しかしこのことは寿命測定結果と正確な理論計算の比較によって確かめられなければならない。

【7-1-2】 $k^3\Pi_u$ の前期解離と自動イオン化

$k^3\Pi_u^+$ の $v \geq 1$ 準位が前期解離していることは、Dieke の準位表にそれらのエネルギー値が載っていないことから示唆される ([Cro72]) が、電子衝突実験によっても直接証明されている。すなわち、Böse と Linder はエネルギー選別した電子と分子との衝突実験において、選別したエネルギー損失 (励起エネルギー) と解離生成物からの発光線 (Lyman- α) との同時計数を取り、エネルギー損失スペクトルのピークの位置から $k^3\Pi_u^+$ $v=1-4$ の準位を確認した [Bos79]。また Odagiri 等は、さらに詳細かつ定量的なエネルギー損失—Lyman- α 同時計数測定により、他の triplet 状態とともに、 $k^3\Pi_u^+$ $v=1, 2$ 準位の崩壊過程を明らかにした ([Oda99], [Oda00])。

Weingartshofer 等は、イオン化エネルギー近辺での電子衝撃実験を行い、ゼロエネルギー散乱電子を捕らえての電子エネルギー損失測定から、 $k^3\Pi_u$ $v=2, 3, 4, 5$ 準位のピークの位置を確認した。ここで $v=4, 5$ はイオン化エネルギーより上なので、自動イオン化準位と断定した ([Wei75])。しかし彼らを含めて、 H_2 の triplet 準位の自動イオン化率を定量的に導出した例は報告されていない。(ただし、singlet 準位に対しては、Dehmer と Chupka が光吸収実験から得られたピーク幅から自動イオン化率を導出している ([Deh76]))。

理論計算においては Berry と Nielsen が、非断熱遷移相互作用として動径結合を仮定し、多くの Rydberg 状態に対して自動イオン化率と前期解離率を計算した ([Ber70])。彼らの計算は、大きな主量子数 n に対するものであり、singlet と triplet の区別はなく、また仮定したポテンシャル曲線も正確なものではないが、本研究の対象である $n=4$, $v=4, 5, 6$ 準位に対する自動イオン化率の計算を含んでいる。

【7-1-3】 $k^3\Pi_u$ の寿命

$k^3\Pi_u$ 状態の寿命については、実験、理論を通して R. L. Day et al. の測定結果が報告されているのみである ([Day78])。Day et al. の測定結果は $k^3\Pi_u^-$ $v=0, 1, 2, 3$, $N=1, 2$ に対するもの (イオン化極限より低い準位) である。また測定圧力 4.0 Pa とかなり高い条件下で測定されている。

【7-1-4】理論的問題点

大きな問題点は、Explicitly Correlated Wavefunction (ECW) 法を使って計算された adiabatic ポテンシャル曲線において、核間距離 2.86 a. u. 付近に高さ 52000cm^{-1} もの局所的 (幅 $\sim 1\text{a. u.}$) ピークが現れることである ([Sta99])。これは $k^3\Pi_u$ ($1s\sigma 4p\pi$) 状態が $1s\sigma 4f\pi$ 状態と配置混合を起こし、その結果断熱補正項が極端に大きくなるためである。このピーク

の高さは振動エネルギー間隔よりはるかに大きいので、この adiabatic ポテンシャルを使って振動・回転エネルギーを計算すると大きな誤差をもたらすと考えられる。事実、[Sta99] の adiabatic ポテンシャル (double minimum となる) を使って Calc-K の範囲で振動・回転エネルギーを計算すると、実験値 ([Cro72]) との差は $v=0$ で約 13cm^{-1} , $v=1$ で約 200cm^{-1} にもなる。

これに対して C. S. Ross 等は多チャンネル QDT (MQDT) を使って、 $k^3\Pi_u^-$ $v=0-7$, $N=1-5$ に対する振動・回転エネルギーを計算し、実験値との差 $2.8-6.2\text{cm}^{-1}$ を得ている ([Ros01])。この結果から、 $k^3\Pi_u$ 状態の種々の物理量の計算には、MQDT 法が有望であることがわかる。

【7-1-5】本研究のねらい

本研究のねらいは次のとおりである。

- (1) 過去の実験例 ([Day78]) に比べて精度がよく、自動イオン化領域も含めた広範囲の準位を対象とし、かつ種々の実験条件の効果を考慮した H_2 および D_2 $k^3\Pi_u$ 状態の測定寿命を求める。
- (2) 測定した寿命値のエネルギー依存性を調べ、また Stolyarov et al. が提供する新しい QDT 法 (【1-6-4】) を使い、かつ種々の非断熱相互作用を考慮して計算した寿命値との比較を通して、 $k^3\Pi_u$ の振動・回転状態の寿命への非断熱相互作用の影響を明らかにする。

【7-2】 $k^3\Pi_u^\pm \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光遷移と波長分布

寿命測定は、Fulcher- β Band: $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ の発光線を捕らえることにより行った。直流モードで測定した H_2 および D_2 の発光線の波長分布の例をそれぞれ図 7-2 および図 7-3 に示す。測定条件はそれぞれの図の脚注に示した。光子検出用光電子増倍管 (PM) は、浜松ホトニクス製の R649 を使用した。スペクトルのピークは、 H_2 については文献 [Cro72], D_2 については [Fre85] を使って同定した。

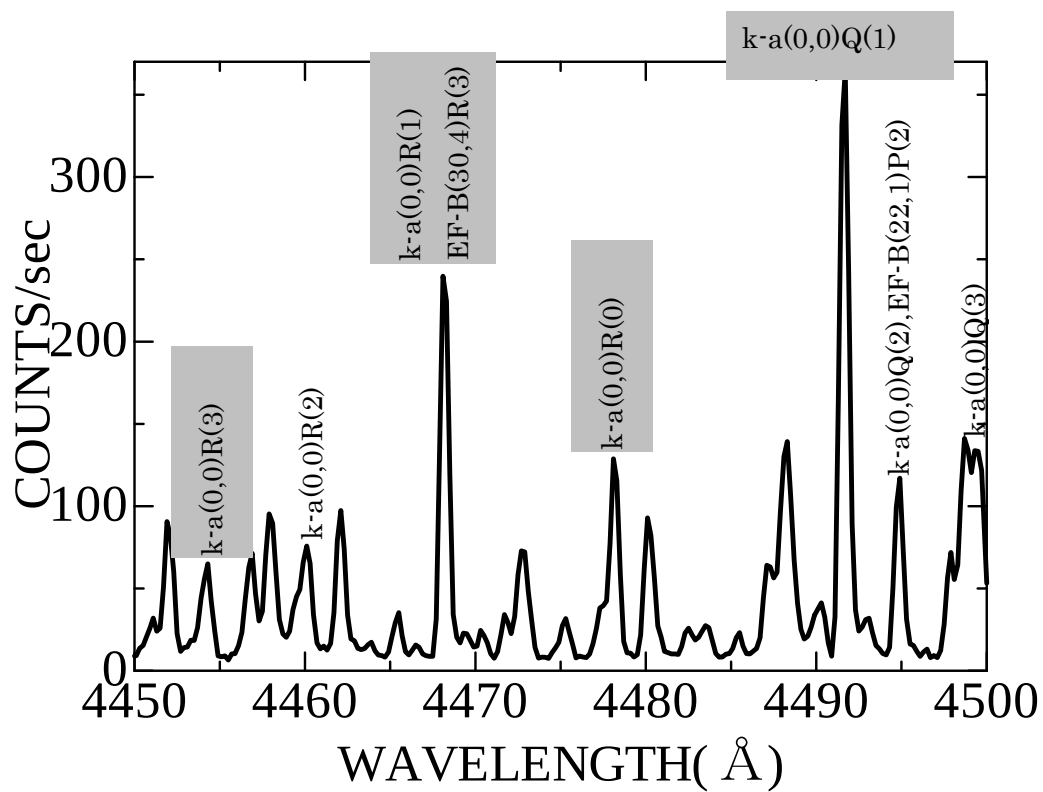


図7-2(a) H_2 波長分布 0.2Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.04mm,
圧力: 1.3Pa, 電子加速電圧: 47V, 電子電流: 14.0A/m²

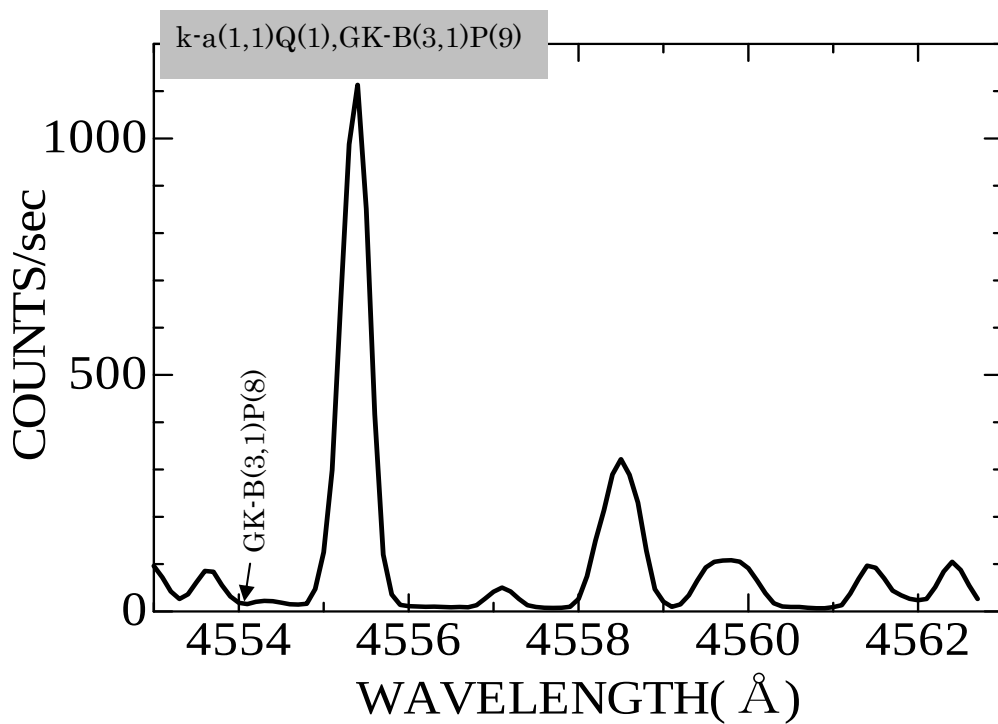


図7-2(b) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.025mm,
圧力: 1.2Pa, 電子加速電圧: 42V, 電子電流: 18.7A/m²

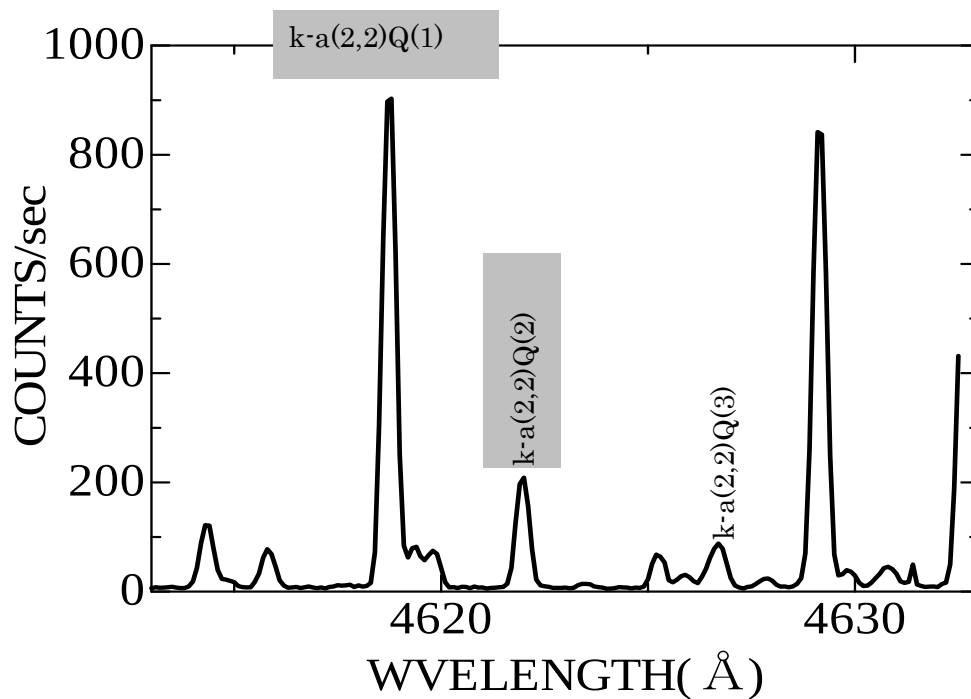


図 7-2(c) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.025mm,
圧力 : 1.1Pa, 電子加速電圧 : 48V, 電子電流 : 23.9 A/m²

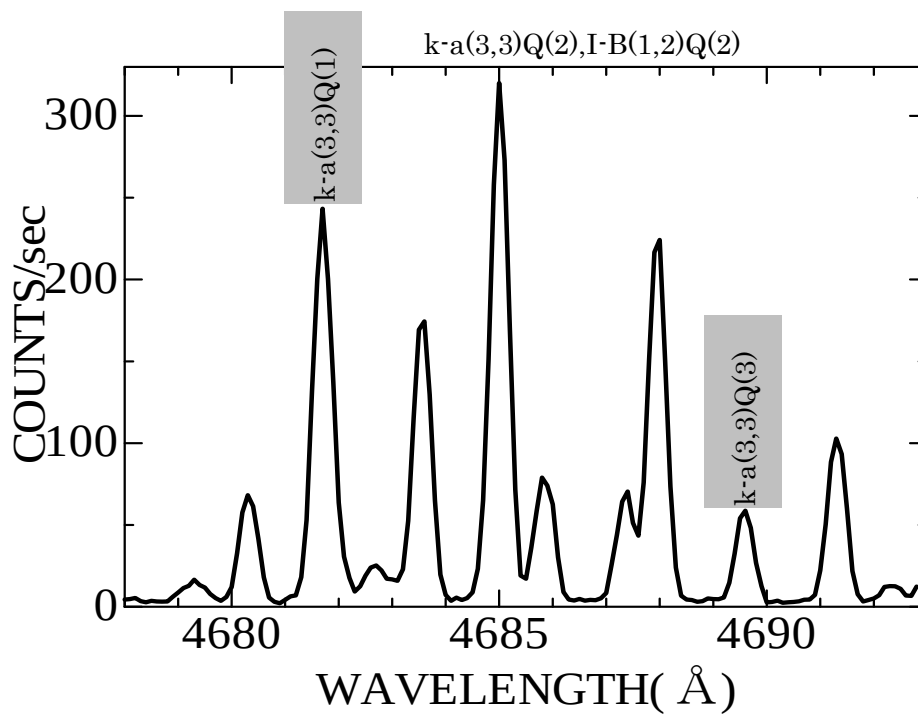


図 7-2(d) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.025mm,
圧力 : 1.1Pa, 電子加速電圧 : 47V, 電子電流 : 19.2 A/m²

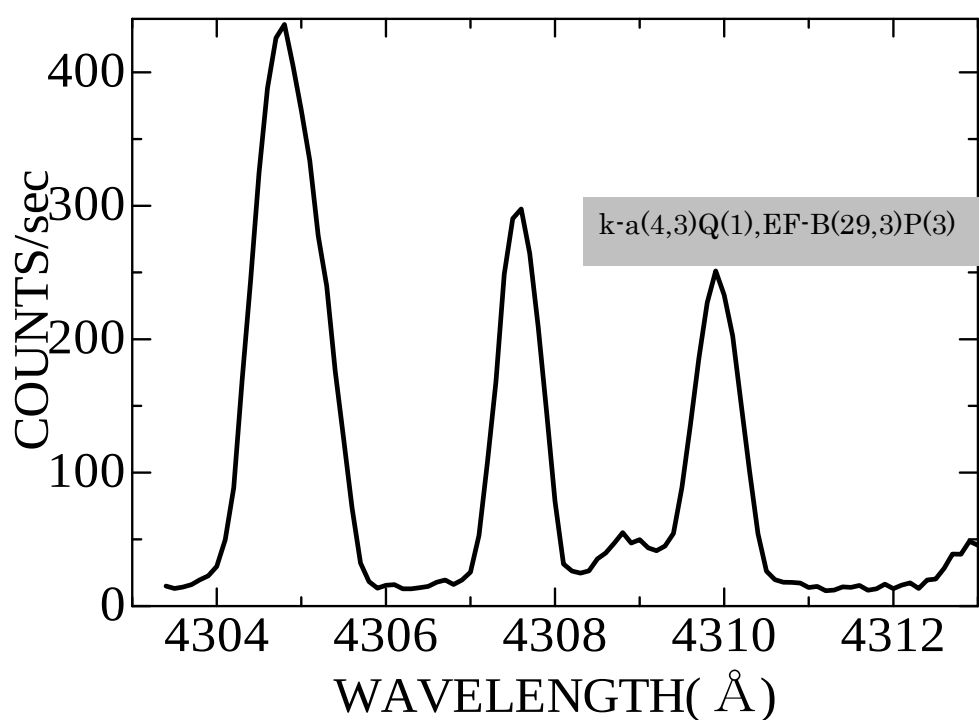


図7-2(e) H₂波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.3Pa, 電子加速電圧 : 47V, 電子電流 : 20.8 A/m²

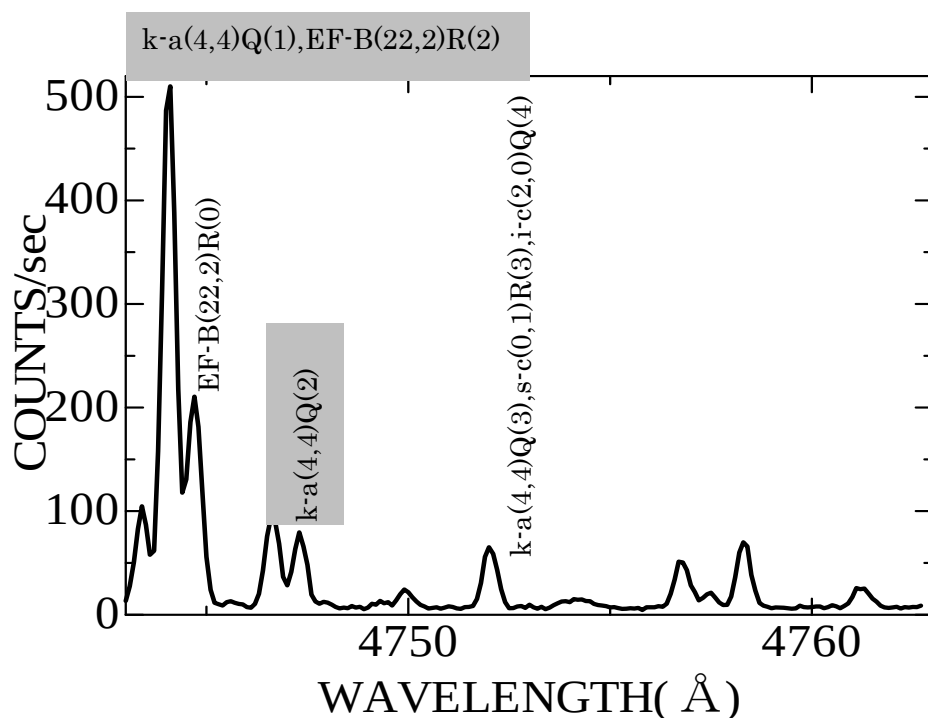


図7-2(f) H₂波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.025mm,
圧力 : 1.1Pa, 電子加速電圧 : 44V, 電子電流 : 18.2 A/m²

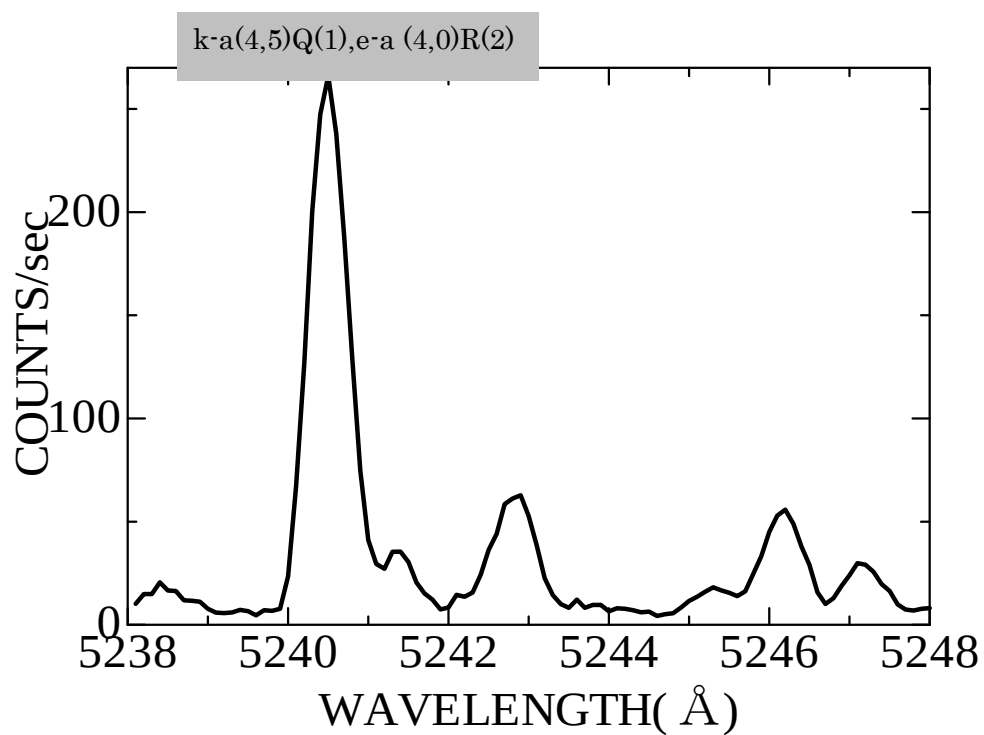


図 7－2(j) H₂波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.4Pa, 電子加速電圧 : 47V, 電子電流 : 27.7 A/m²

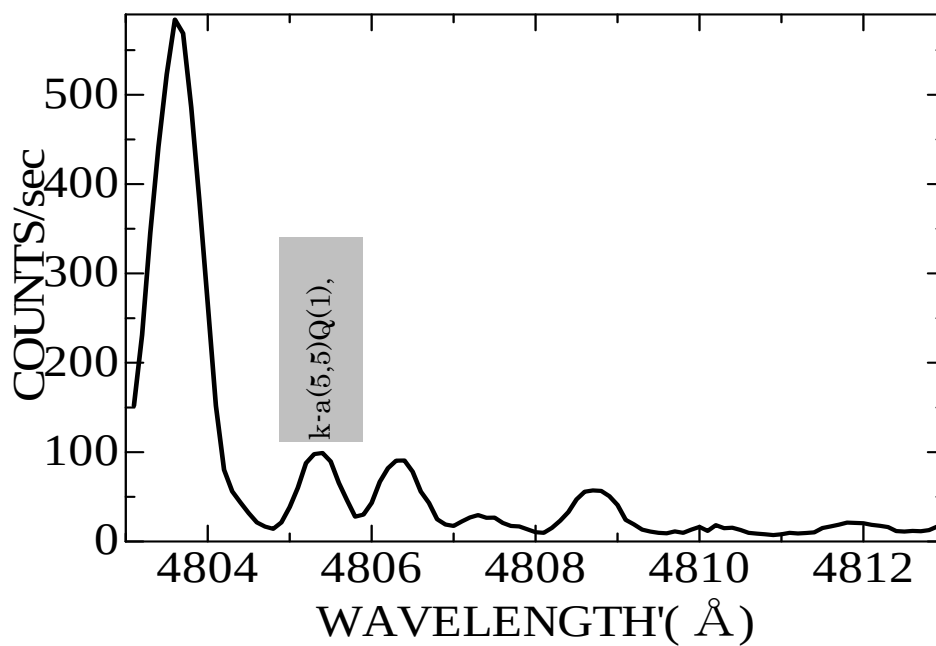


図 7－2(k) H₂波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.3Pa, 電子加速電圧 : 47V, 電子電流 : 31.2 A/m²

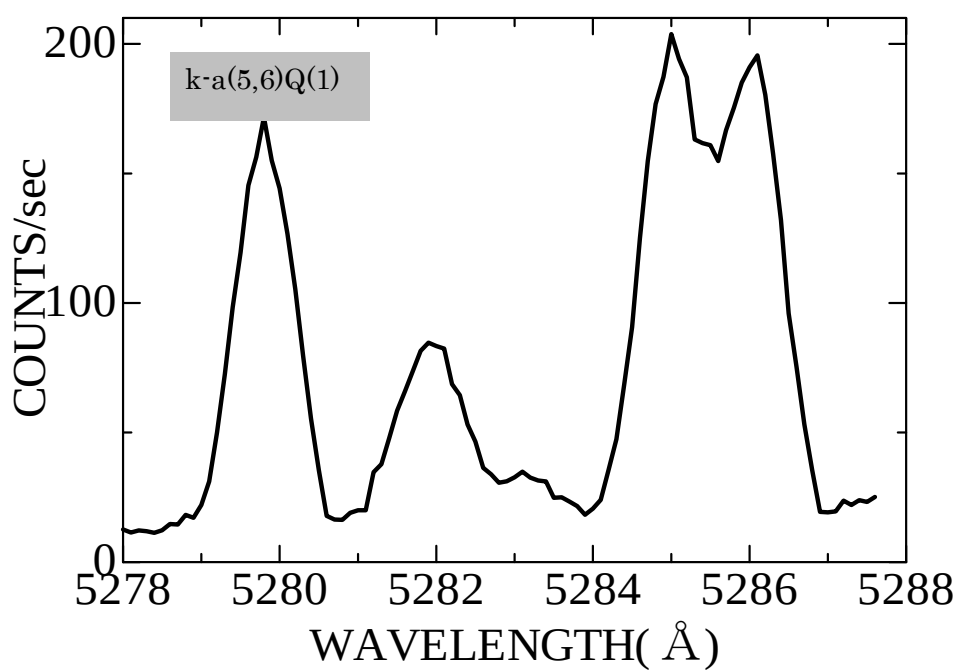


図 7-2 (l) H₂ 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.06mm,
圧力 : 1.3Pa, 電子加速電圧 : 47V, 電子電流 : 27.0 A/m²

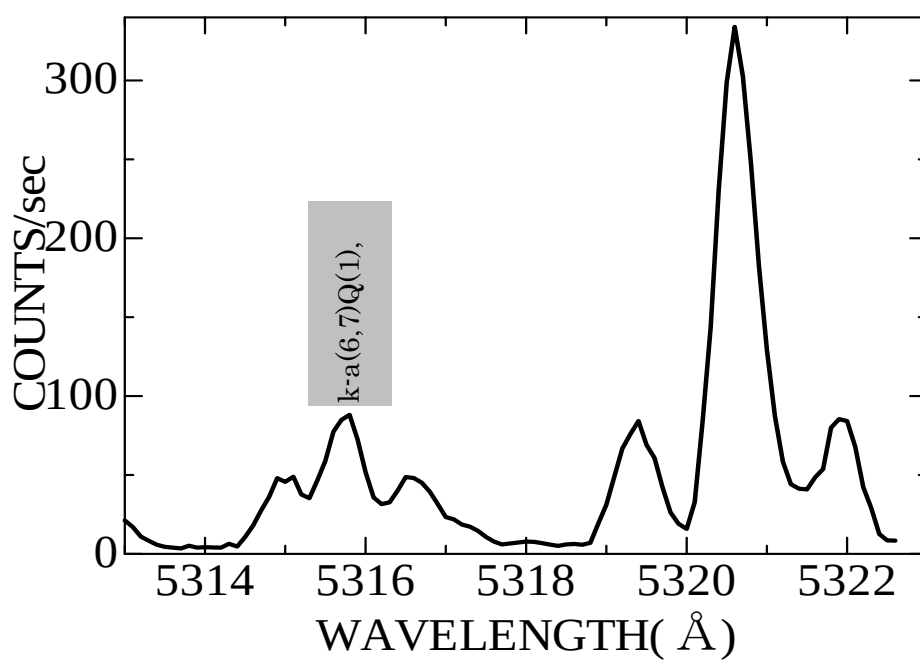


図 7-2 (m) H₂ 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.3Pa, 電子加速電圧 : 47V, 電子電流 : 31.2 A/m²

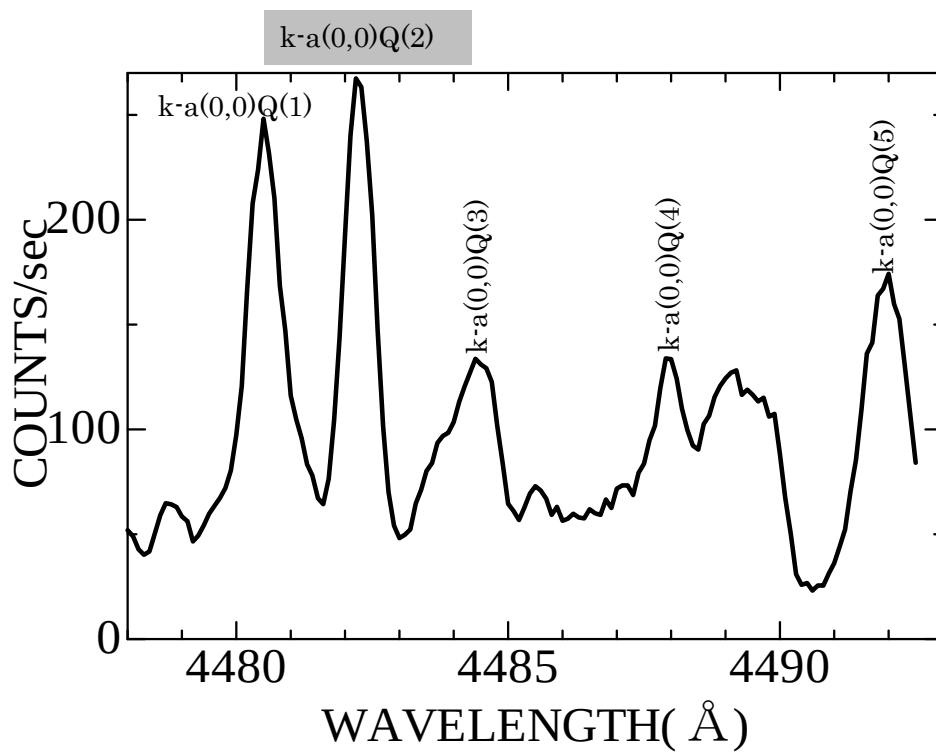


図 7-3 (a) D_2 波長分布 $0.1\text{\AA}$ きざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm ,
圧力 : 1.2Pa , 電子加速電圧 : 40V , 電子電流 : 31.2 A/m^2

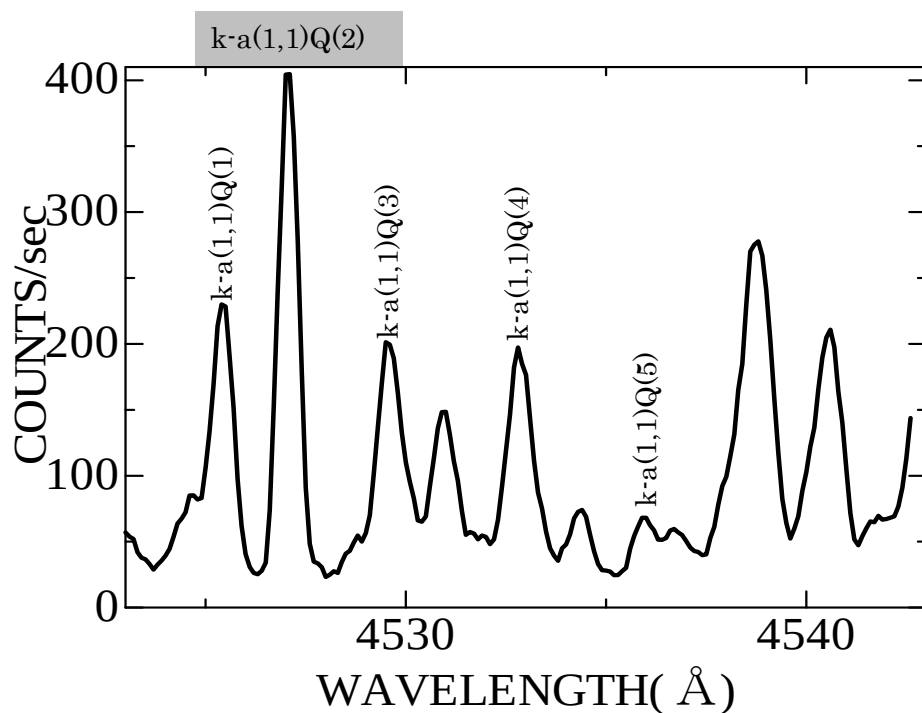


図 7-3 (b) D_2 波長分布 $0.1\text{\AA}$ きざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm ,
圧力 : 1.2Pa , 電子加速電圧 : 41V , 電子電流 : 24.4 A/m^2

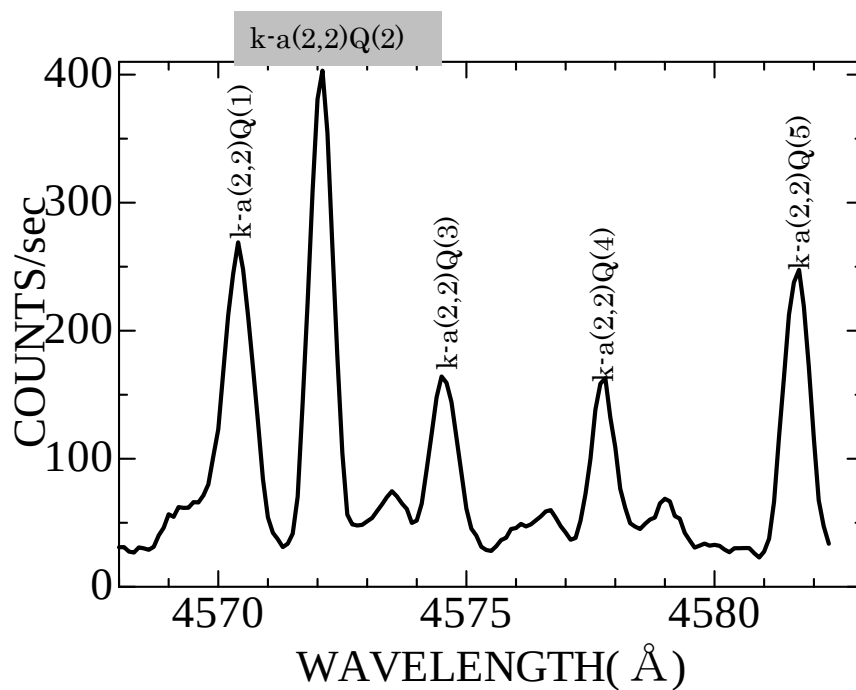


図 7-3(c) D₂波長分布 0.1Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.04mm,
圧力: 0.89 Pa, 電子加速電圧: 47V, 電子電流: 28.6 A/m²

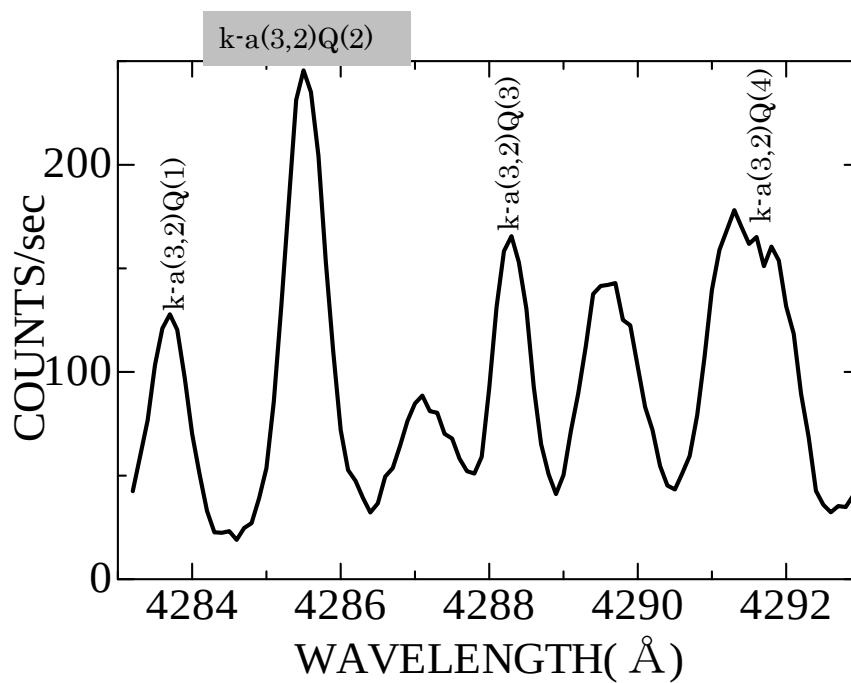


図 7-3(d) D₂波長分布 0.1Åきざみ, PM: R649, スリット: 0.04mm,
圧力: 1.1 Pa, 電子加速電圧: 41V, 電子電流: 29.1 A/m²

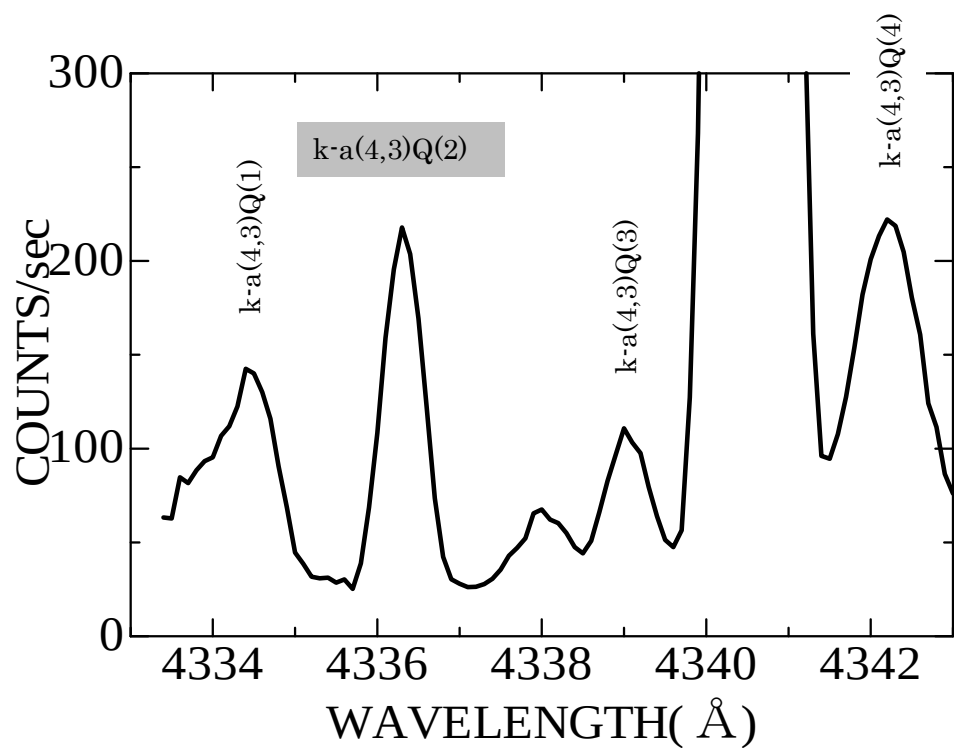


図 7-3 (e) D_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.0 Pa, 電子加速電圧 : 49V, 電子電流 : 31.2 A/m²

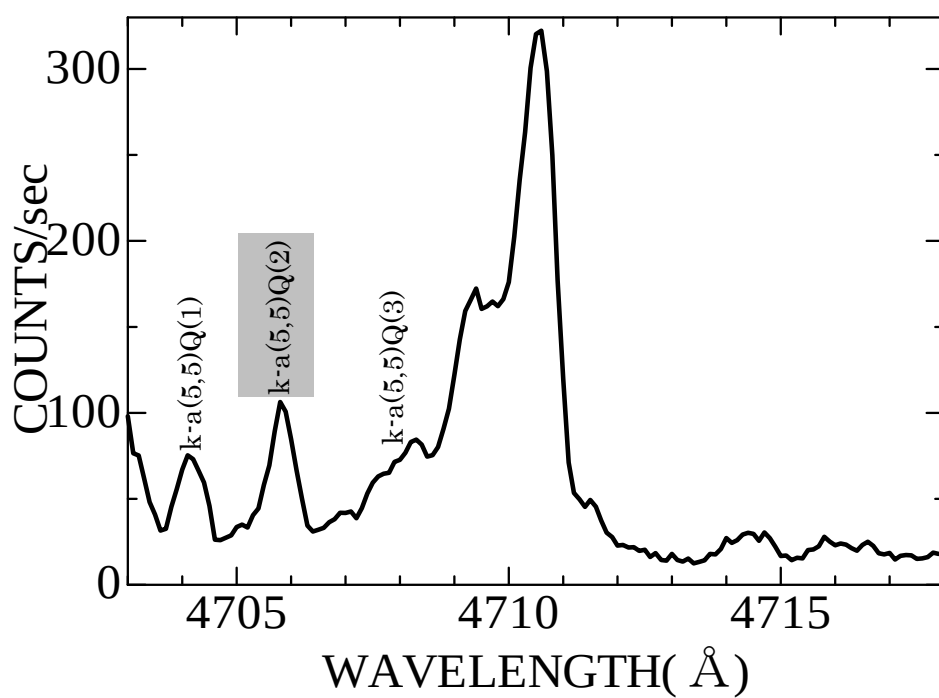


図 7-3 (f) D_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.2 Pa, 電子加速電圧 : 47V, 電子電流 : 31.2 A/m²

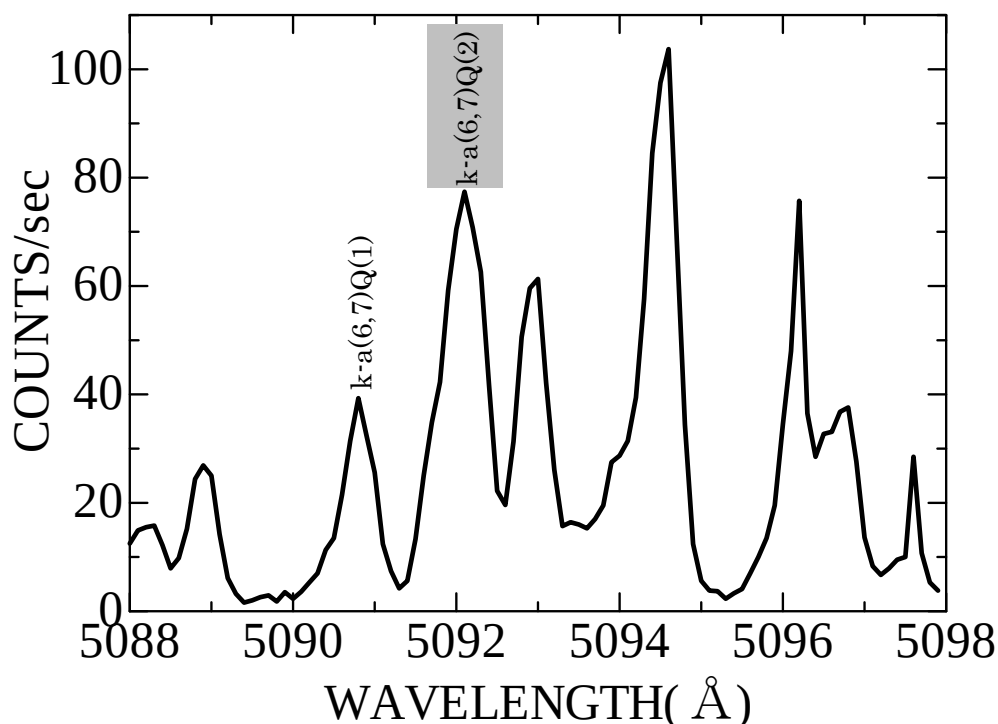


図 7-3 (g) D_2 波長分布 0.1 Å きざみ, PM: R649, スリット: 0.025 mm,
圧力: 0.55 Pa, 電子加速電圧: 44 V, 電子電流: 20.8 A/m²

【7-3】寿命測定条件および結果

【7-3-1】測定条件

H_2 および D_2 $k^3\Pi_u^\pm$ の寿命測定は, $k^3\Pi_u^\pm \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光線を捕らえることにより行った。捕らえた振動・回転線は, 図 7-3, 7-4 において灰色の枠で示した。測定は, 次のような実験条件のもとで行った。

1. 分子圧力: 0.4-1.5 Pa (到達真空度 5×10^{-5} Pa)
2. 励起電子エネルギー: 40-47 V
3. 励起電子パルス: 高さ 12 V, 幅 200 ns, 繰り返し 100 kHz
4. ピーク電子電流: 14-30 A/m²
5. TAC 条件: 512 channel, 1.87 ns/channel

【7-3-2】測定結果(校正以前)

本研究の測定対象である寿命値は比較的長いことが予測されたため, 崩壊データは, 主として DISCRETE を使って解析した。測定結果を表 7-1 に示す。なお, $k^3\Pi_u^+$ に対しては, $v \geq 1$ 準位からの発光線はきわめて弱いので, 寿命測定はできなかった。

表 7-1 (a) $\text{H}_2 \text{ } k^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光遷移の各振動・回転線に対する測定寿命。コメントで示したもの以外は, [Kiy03] で発表した値の基になったデータ。誤差は統計誤差のみ。

v ,	N	発光線 (k-a)	寿命 (ns)	圧力 (Pa)	コメント
0,	1	(0, 0)Q(1)	58.7 ± 1.1	0.825	[Kiy03] を修正
1,	1	(1, 1)Q(1)	62.6 ± 0.4	0.346	
2,	1	(2, 2)Q(1)	63.4 ± 0.3	0.333	
2,	2	(2, 2)Q(2)	62.7 ± 0.4	0.599	
2,	5	(2, 2)Q(5)	61.6 ± 1.6	0.612	
3,	1	(3, 3)Q(1)	61.3 ± 1.1	0.399	[Kiy03] にはなし
3,	3	(3, 3)Q(3)	60.7 ± 0.6	0.505	
4,	1	(4, 3)Q(1)	54.2 ± 0.3	1.25	
4,	1	(4, 5)Q(1)	52.5 ± 0.4	1.37	
4,	2	(4, 4)Q(2)	54.7 ± 1.2	0.599	
5,	1	(5, 5)Q(1)	31.6 ± 0.3	1.17	[Kiy03] にはなし
5,	1	(5, 6)Q(1)	30.8 ± 0.6	1.20	
6,	1	(6, 7)Q(1)	29.5 ± 0.3	1.10	

表 7-1 (b) $\text{H}_2 \text{ } k^3\Pi_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光遷移の各振動・回転線に対する測定寿命。[Kiy03] では発表していない。誤差は統計誤差のみ。

v ,	N	発光線 (k-a)	寿命 (ns)	圧力 (Pa)
0,	1	(0, 0)R(0)	58.0 ± 1.8	0.612
0,	2	(0, 0)R(1)	59.8 ± 3.4	0.599
0,	4	(0, 0)R(3)	62.7 ± 4.4	0.599

表 7-1 (c) $D_2 \text{ } k^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光遷移の各振動・回転線に対する測定寿命。すべて [Kiy03] で発表した値の基になったデータ。誤差は統計誤差のみ。

v ,	N	発光線(k-a)	寿命(ns)	圧力(Pa)
0,	2	(0, 0)Q(2)	58.9 ± 1.0	1.17
1,	2	(1, 1)Q(2)	59.7 ± 1.3	0.958
2,	2	(2, 2)Q(2)	57.7 ± 0.9	1.08
3,	2	(3, 2)Q(2)	58.3 ± 1.3	1.09
4,	2	(4, 3)Q(2)	57.0 ± 0.3	1.14
5,	2	(5, 5)Q(2)	57.7 ± 0.8	0.958
6,	2	(6, 7)Q(2)	59.0 ± 0.7	0.745

【7-4】系統誤差の検討および圧力依存についての較正

【7-4-1】人工データを使った解析—DISCRETE で生ずる混入線による誤差の見積もり—

崩壊曲線の中に、対象とする成分(主成分)の他に波長分解能の限界から混入する成分(混入成分)がある場合、DISCRETE 解析の結果にどのような誤差が生ずるかを、人工データ (AD) を使って調べた。【3-7-2】では、DISCRETE に続く FIXFIN の解析を仮定したので、正しい成分数が出るかどうかを調べたが、ここでは主成分の寿命値にどの程度の誤差が生ずるかを調べる。解析にかけるデータは(3-23)すなわち

$$y_A(t_i) = A_1 q(\tau_1, t_i) + A_2 q(\tau_2, t_i) + z \quad (7-1)$$

である。ここに τ_1 , τ_2 はそれぞれ主成分, 混入成分の寿命, A_1 , A_2 はそれぞれの振幅, $q(\tau, t)$ は装置関数を含んだ崩壊関数(3-5)である。装置関数パラメータは $h=0.286\text{ns}^{-1}$, 励起時間は $T=200\text{ns}$, データ間隔は $\Delta t=1.873\text{ns}$ とした。 $\tau_1=55\text{ns}$ とし, 種々の A_2/A_1 および τ_2 に対して主成分の寿命の誤差 $\Delta\tau_1$ を調べた。結果を図 7-4 に示す。

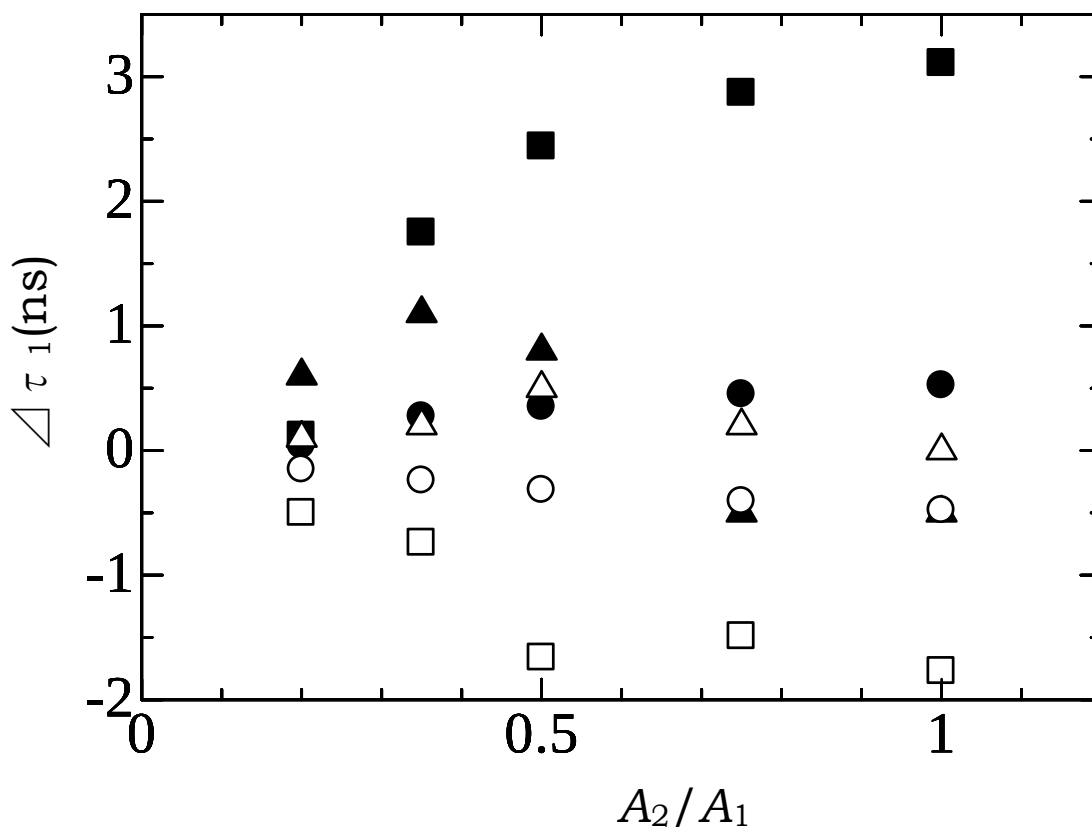


図 7-4 AD の種々の振幅比および混入線分の寿命に対する主成分の寿命の誤差
 全てに対して $\tau_1=55\text{ns}$, ● : $\tau_2=56\text{ns}$, ■ : $\tau_2=60\text{ns}$, ▲(100 倍) : $\tau_2=63\text{ns}$
 ○ : $\tau_2=54\text{ns}$, □ : $\tau_2=50\text{ns}$, △(100 倍) : $\tau_2=47\text{ns}$ 。

この試験からわかることは次のことである。

- (1) 混入成分の寿命と主成分の寿命の差が 8ns 以上あれば分離可能で、誤差は無視できる。
- (2) 混入成分の寿命と主成分の寿命の差が 1ns 程度ときわめて小さい場合は分離不可能だが、 $A_2/A_1 \leq 1$ での誤差は 1% 以下である。
- (3) 誤差が最も大きくなるのは、混入成分の寿命と主成分の寿命の差が 5ns 程度のときで A_2/A_1 に対してほぼ単調に大きくなる。

【7-4-2】測定寿命に対する重複線および混入線の影響

基本的には【3-8-3】で述べた方法で影響を調べる。ただしここでは、 H_2 については混入線の強度に対する誤差を見積もるのに図 7-4 を使う。すなわち、文献 [G1a84] 等を利用して寿命差が $\pm 8\text{ns}$ 以上と推定できるものは影響なしとみなし、寿命がわからない混入線については、図 7-4 の $\tau_2=60\text{ns}$ のデータを参照して誤差を見積もる。寿命測定に利用した $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 振動・回転線ごとにコメントする。波長の単位はすべて Å である。

1. H_2 について

- (1) (0,0)Q(1)線 波長 4491.17

I(-)-B(0,0)Q(9)が重複するが, [Gla84] によるとその寿命は 14-15ns なので影響なし。その他の混入比の総和は 0.280 である。図 7-4 より主成分の誤差は約 1.2ns。

(2) (1,1)Q(1)線 波長 4555.44

GK-B(3,1)P(9)が重複するが, 図 7-2(b)に示すごとく, GK-B(3,1)P(8)線がほぼゼロなのでこの重複線の影響は無視できると考える。混入線強度比の総和は 0.278。図 7-4 より, それによる主成分の誤差は約 1.2ns。

(3) (2,2)Q(1)線 波長 4618.82

混入する GK-B(1,0)R(6) (4619.60)線の寿命は 18-28ns なので影響なし。その他の混入線の強度比は 0.312。図 7-4 よりそれによる誤差は 1.5ns。

(4) (2,2)Q(2)線 波長 4622.05

混入線の強度比の総和は 1.09。それによる主成分の寿命の誤差は 3.2ns。

(5) (2,2)Q(5)線 波長 4641.19

混入線の強度比の総和は 0.374。それによる主成分の寿命の誤差は 1.9ns。

(6) (3,3)Q(1)線 波長 4681.74

混入する I(+)-B(3,5)R(3) (4681.86)線の寿命は 18-32ns なので影響なし。その他の混入線の強度比の総和は 0.181。それによる誤差は 0.1ns。

(7) (3,3)Q(3)線 波長 4689.75

多くの混入線があり, その強度比の総和は 0.693。それによる誤差は 2.7ns。

(8) (4,3)Q(1)線 波長 4309.84

EF-B(29,3)P(3)と重複しているが, この線の寿命は 109ns 以上なので分離可能。混入線 HH-B(2,3)P(4) (4309.22)および HH-B(2,3)P(3) (4309.65)の寿命は 27-34ns なので分離可能。その他の混入線の強度比の総和は 0.628。それによる誤差は 2.6ns。

(9) (4,4)Q(1)線 波長 4744.11

EF-B(22,2)R(2)と重複するが, この線の寿命は 113ns 以上なので分離可能。i-c(2,0)P(3) (4744.54)は 20ns 以下(第 6 章), EF-B(22,2)R(0) (4744.72)は 113ns 以上, d-a(2,0)R(1) (4744.93)は 35ns 程度(第 4 章)なので分離可能。その他の混入線の強度比の総和は 0.577。それによる誤差は 2.5ns。

(10) (4,5)Q(1)線 波長 5240.47

e-a(4,0)R(2)と重複するが, この線の寿命は 10ns 程度(第 4 章)なので分離可能。混入線の強度比の総和は 0.0695 で, それによる誤差は無視できる。

(11) (4,4)Q(2)線 波長 4747.31

混入線 EF-B(18,0)P(2) (4746.65)の寿命は 360ns 以上なので分離可能。その他の混入線の強度比の総和は 0.496 で, それによる誤差は 2.4ns。

(12) (5,5)Q(1)線 波長 4805.41

混入線の強度比の総和は 0.317 で, それによる誤差は 1.5ns。

(13) (5,6)Q(1)線 波長 5279.81

混入線 g-c(1,0)Q(1)の寿命は 6ns 程度(第 6 章)なので分離可能。その他の混入線の強度比の総和は 0.0841 で, それによる誤差は無視できる。

(14) (6,7)Q(1)線 波長 5315.83

表7-1(a)に示すごとく、この線の寿命は約30nsなので、混入線 GK-B(1,2)P(3) (5315.08, 18-20ns)および GK-C(7,0)R(1) (5315.47, 38-76ns)は無視できない。だがそれらを含めても、混入線の強度比の総和は0.121なので、寿命の誤差は0.1ns以下。

(15) (0,0)R(0)線 波長 4478.32

混合線の強度比の総和は0.424。これによる誤差は2.0ns。

(16) (0,0)R(1)線 波長 4468.40

EF-B(30,4)R(3)と重複するが、この線の寿命は141ns以上で分離可能。その他の混合線の強度比の総和は0.202。これによる誤差は0.1ns。

(17) (0,0)R(3)線 波長 4454.41

混合線の強度比の総和は0.683。これによる誤差は2.7ns。

以上の結果、

2. D₂について

D₂の寿命測定は、非断熱相互作用の影響を大きく受けているかどうかをチェックするのが目的である。したがって、混入線の影響の試験は、対象線が、捉えたピークの中の主要線(崩壊曲線中の成分の振幅が最も大きい)になっているかどうかということである。そのような観点から、まず寿命測定の対象線として選んだ $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 振動・回転線から $\pm 1 \text{ \AA}$ 以内にある発光線を調べると次のようになる([Fre85]より)。

(1) (0,0)Q(2)線 波長 4482.13

r-c(0,0)P(6) (4482.13 重複), J-B(0,0)Q(6) (4483.08), p-c(1,1)Q(2) (4481.15)

(2) (1,1)Q(2)線 波長 4527.15

p-c(2,2)P(3) (4526.94), p-c(2,2)R(6) (4527.75)

(3) (2,2)Q(2)線 波長 4572.07

H-B(3,6)P(1) (4571.60)

(4) (3,2)Q(2)線 波長 4285.47

I-B(1,0)Q(7) (4285.87)

(5) (4,3)Q(2)線 波長 4336.25

なし

(6) (5,5)Q(2)線 波長 4705.76

GK-B(1,0)P(7) (4706.13)

(7) (6,7)Q(2)線 波長 5092.06

GK-B(7,7)P(3) (5092.82), I-B(1,4)Q(5) (5091.72)

以上である。

(0,0)Q(2)線には r-c(0,0)P(6)が重複しているが、[Fre85]に記載されている r-c(0,0)バンドの回転線の強度から推して、この重複線の強度がそんなに大きいとは思われない。またその他の混入線には特別強い線はなく、それぞれの対象線から $0.4 \text{ \AA}$ 以上離れているので、上記対象線がピークの中の主要線であるとしてよいと考える。

【7-4-3】寿命の圧力依存についての較正

$k^3\Pi_u$ 状態の寿命の圧力依存を較正するための較正係数は、 H_2 $k-a(2,2)Q(1)$ 線および D_2 $k-a(2,2)Q(2)$ 線に対する種々の圧力 p の下での寿命 τ を測定することにより導出した。 H_2 の測定結果を図 7-5 に示す。

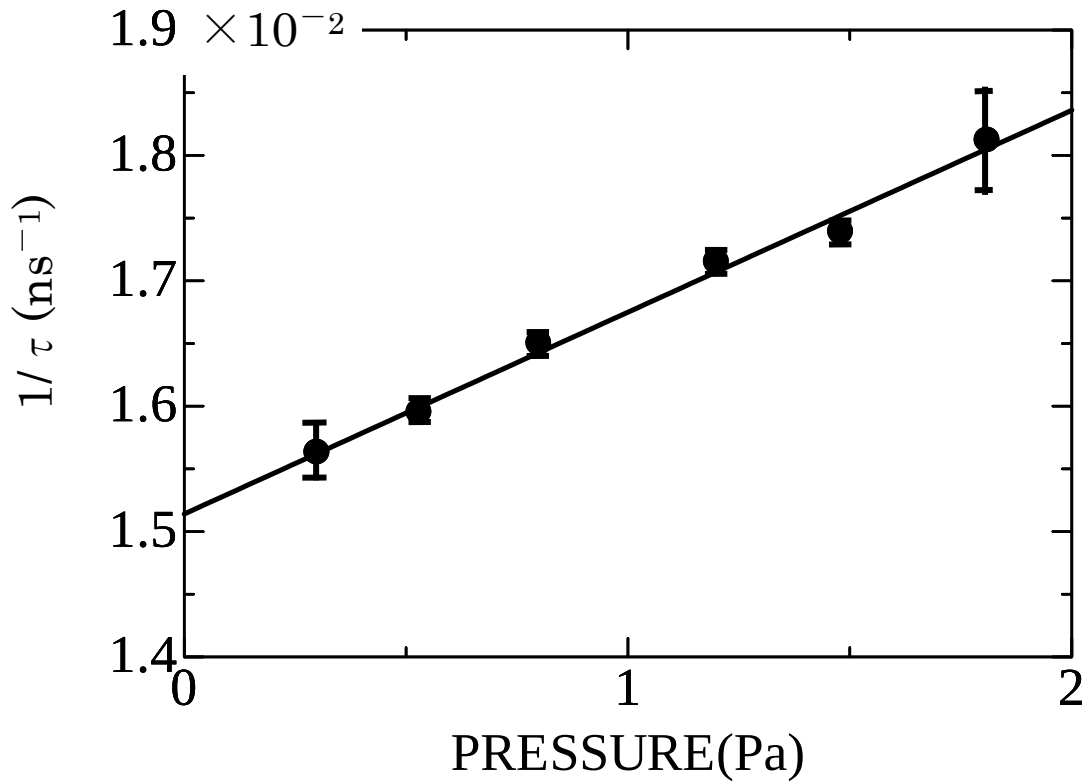


図 7-5 H_2 $k-a(2,2)Q(1)$ 線の寿命と圧力の関係

● : 測定データ (誤差は統計誤差のみ)

直線 : $1/\tau = 0.00161p + 0.01514$

D_2 についても図 7-5 と同様の結果を得た。これらの結果を基にして、寿命の圧力較正は(4-2)式と同じく

$$1/\tau = Kp + 1/\tau_0 \quad (7-2)$$

によって行った。この式を測定データに最小自乗フィットした結果

H_2 に対しては

$$K_H = (1.61 \pm 0.27) \times 10^{-3} \text{Pa}^{-1} \text{ns}^{-1} \quad (7-3)$$

D_2 に対しては

$$K_D = (1.94 \pm 0.39) \times 10^{-3} \text{Pa}^{-1} \text{ns}^{-1} \quad (7-4)$$

を得た。これらの較正係数を使って、測定寿命値を較正し、圧力ゼロでの寿命 τ_0 を求める。

【7-4-4】カスケードの影響

$k^3\Pi_u$ 状態 ($1s\sigma 4p\pi$, $1s\sigma 4f\pi$ の配置混合状態) に発光遷移する可能性のある上位状態で文献に載っているものとして, $1s 5g$ 状態がある。G. Herzberg と Ch. Jungen は $5g \rightarrow 4f$ の発光スペクトルについて報告している ([Her82])。その中で彼らは, 水素原子の $5g$ 状態の寿命が 240ns であることから推して H_2 分子の $5g$ 状態の寿命もかなり長いだろうと言っている。一方さらに上の ng 状態の自動イオン化に対する寿命は $n^3\text{ps}$ 程度 ($n=10$ でも 1ns) と非常に短いことを指摘している。また当然, 自動イオン化している状態からの発光遷移は弱いのでカスケード効果は少ない。以上のことから, 上記 $5g$ 状態を含めて, 高い Rydberg 状態は発光寿命は非常に長いか, あるいは自動イオン化が起こっているので, $k^3\Pi_u$ 状態へのカスケード効果は少なく, 無視してよいと考える。

【7-4-5】測定結果

表 7-2 に測定結果を, 理論計算結果 ([Kiy03]) および [Day78] の測定結果とともに示す。本測定結果は, (7-2) - (7-4) 式を使って圧力に対する較正をしたものである。誤差については, 統計誤差と圧力較正による誤差の合成値を

$$\Delta(1/\tau_0) = \sqrt{\{\Delta(1/\tau)\}^2 + (P \cdot \Delta K)^2} \quad (7-5)$$

によって求め, さらに H_2 については全誤差 $\Delta\tau_t$ を

$$\Delta\tau_t = \sqrt{(\Delta\tau_0)^2 + (\Delta\tau_m)^2} \quad (7-6)$$

によって求めた。ただし (7-5) において, $\Delta\tau$ は表 7-1 に示した統計誤差, P は圧力, ΔK は圧力較正係数の誤差, また (7-6) 式の $\Delta\tau_m$ は【7-4-2】節で示した混入線による誤差である。 H_2 については $\Delta\tau_t$ を, D_2 については $\Delta\tau_0$ を誤差とした。

[Day78] の測定結果が本測定結果より 25%ほど短いのは, 前者が圧力 4.0Pa に対するものであるためと考えられる。事実, (7-2) 式を使って圧力 0 の寿命に変換した値は, 本研究結果と誤差範囲内で一致する ([Kiy03])。

表 7-2 H_2 , D_2 $k^3\Pi_u^\pm$ 振動・回転状態に対する寿命 (ns)

本研究の値は (7-2) 式により圧力 0 に較正したもの。a は (4, 5)Q(1) および (5, 6)Q(1) 線に対する寿命。b は (4, 3)Q(1) および (5, 5)Q(1) に対する寿命。a のほうが誤差が小さいのは混入線の影響の違いである。a と $k^3\Pi_u^+$ の寿命は [Kiy03] で発表していない。その他の結果は [Kiy03] の結果に誤差の再評価を加えたもの (誤差については本文参照)。[Day78] の値は圧力 4.0Pa に対するもの。理論計算 [Kiy03] については【7-5】節参照。 τ_B は $1/\tau_B = 1/\tau_r + 1/\tau_B^i$ で計算。ただし τ_r は放射寿命 ([Kiy03]), τ_B^i は Berry and Nielsen による自動イオン化寿命 ([Ber70])

H ₂					D ₂ Π [−]			
Π [−] /Π ⁺	ν, N	実験		理論計算		ν, N	実験	理論計算
		本研究	[Day78]	[Kiy03]	τ _B		本研究	[Kiy03]
Π [−]	0, 1	66.3±1.6	50.0±3.5	65.5		0, 2	68.0±2.5	65.4
	1, 1	64.9±1.3	47.6±3.6	66.3		1, 2	67.2±2.4	65.3
	2, 1	66.1±1.6	52.1±4.1	67.5		2, 2	67.4±2.0	65.7
	2, 2	66.7±3.3	49.3±3.6	67.5		3, 2	65.6±2.5	67.1
	2, 5	65.6±2.7		67.6		4, 2	65.2±1.9	68.0
	3, 1	63.8±1.3	46.9±3.3	68.4		5, 2	64.6±1.9	67.7
	3, 3	63.9±2.8		68.5		6, 2	64.5±1.5	69.5
	4, 1	59.4±1.4 ^a		49.9	39.4			
	4, 1	60.2±3.0 ^b						
	4, 2	57.8±2.8		50.2				
	5, 1	32.7±0.8 ^a		33.4	9.2			
	5, 1	33.6±1.6 ^b						
	6, 1	31.1±0.5		24.0	5.4			
	Π ⁺	0, 1	61.5±2.9					
0, 2		63.5±3.9						
0, 4		66.7±5.7						

表 7-2 に示す本研究測定結果から次のことが言える。

- (1) H_2 $k^3\Pi_u^-$ において, $\nu=0-3$ の寿命は誤差範囲内で等しく, $\text{H}(1s)+\text{H}(2I)$ 解離極限 118377.2 cm^{-1} ([Dre86]) を超えても ($\nu\geq 1$) 短くはない。
- (2) H_2 $k^3\Pi_u^-$ において, $\text{H}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)+e^-$ イオン化極限 124417.3 cm^{-1} ([Her72]) を越える $\nu\geq 4$ に対する寿命は $\nu\leq 3$ に対する寿命より明らかに短い。
- (3) H_2 $k^3\Pi_u^+$ $\nu=0$ の寿命は, $k^3\Pi_u^-\nu=0-3$ の寿命と誤差範囲内で一致する。
- (4) D_2 $k^3\Pi_u^-$ $\nu=0-6$ に対する寿命は, 誤差範囲内でほぼ等しく, $\text{D}(1s)+\text{D}(2I)$ 解離極限 119029.8 cm^{-1} ([Dre86]) を超えても ($\nu\geq 1$), $\text{D}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)+e^-$ イオン化極限 124745.6 cm^{-1} ([Fre85]) を越えても ($\nu\geq 5$) 短くはない。

H_2 $k^3\Pi_u^-$ において、イオン化極限を越えると寿命値が急に小さくなるのは、自動イオン化によるものと考えられ (図 7-1 参照)、一方解離極限を越える $v=1-3$ ではほとんど変わらないということは、前期解離確率は非常に小さいことを示唆している。 H_2 $k^3\Pi_u^+ v=0$ の寿命が $k^3\Pi_u^- v=0-3$ と変わらず、 $v \geq 1$ に対する発光が観測されないということは、強い前期解離を受けていることを意味する。また D_2 $k^3\Pi_u^-$ の寿命が、 H_2 とは異なりイオン化極限を超えても変わらないということは、自動イオン化を起こす相互作用が質量依存性を持つと考えられる。図 7-6 に $k^3\Pi_u$ およびそれと相互作用を持つと考えられる 3 重項 ungerade 状態の BO ポテンシャルを示した (断熱補正項は含んでいない)。

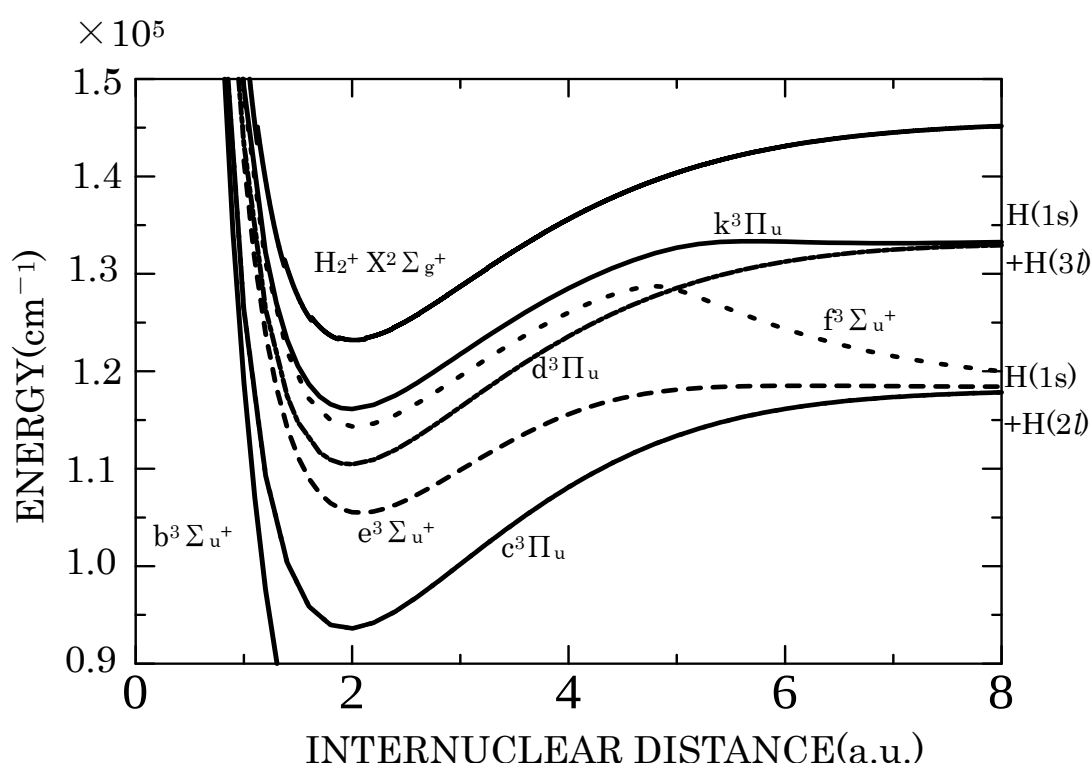


図 7-6 H_2 $k^3\Pi_u$ とそれに近い 3 重項 ungerade 状態の BO ポテンシャル
 $\text{H}_2^+ \text{X}^2\Sigma_g^+$ に対する曲線は [Sha71] のデータを放物線近似でつなげたもの、
 その他の曲線は [Sta99] のデータを直線でつなげたもの。

ポテンシャル間の接近度や解離極限およびイオン化極限を考慮すると、 H_2 $k^3\Pi_u^+ v \geq 1$ に対して強い前期解離を引き起こすのは $e^3\Sigma_u^+$ 、 $k^3\Pi_u^- v \geq 1$ に対する弱い前期解離の相手は $c^3\Pi_u^-$ と考えられる。 H_2 $k^3\Pi_u^- v \geq 4$ 準位が自動イオン化を起こすのは、 $\text{H}_2^+ \text{X}^2\Sigma_g^+$ との相互作用によると考えられる。それは、このイオン状態は $1s\sigma$ という電子配置を持っており、前者のイオン・コアと同じだからである (図 7-7)。定量的計算結果との比較については、【7-5】節で議論する。

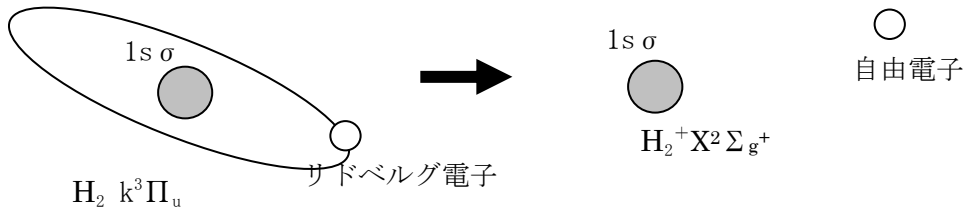


図 7-7 自動イオン化の想像図

【7-5】理論計算との比較

【7-5-1】 $k^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位に対する寿命の計算

ここでは、[Kiy03] で展開した【1-6-4】量子欠損理論 (Stolyarov の方法) を使った寿命計算の要約を述べる。理論計算による寿命値が得られているのは、 $k^3\Pi_u^-$ に対してである。

1. 寿命およびその計算に必要な種々の物理量の表式

$k^3\Pi_u^-$ のある振動・回転準位 k の崩壊過程を発光，前期解離，および自動イオン化の競争過程と仮定し，寿命値を τ_k とすると

$$1/\tau_k = \beta_k^{rad} + \beta_k^{dis} + \beta_k^{ion} \quad (7-7)$$

が成り立つ。ここに β_k^{rad} ， β_k^{dis} ， β_k^{ion} はそれぞれ発光遷移確率，前期解離確率，自動イオン化確率である。これらの表式は基本的に β_k^{rad} は(1-57)で， β_k^{dis} ， β_k^{ion} は(1-67)で与えられるが，本章に適した形として次のように表わされる。

$$\beta_k^{rad} = \sum_f \sum_{v''N''} A_{fv''N''}^{kvN} \quad (7-8)$$

$$A_{fv''N''}^{kvN} = \frac{64\pi^4}{3h} \sum_{v''N''} (v_{fv''N''}^{kvN})^3 \left| \langle \chi_k^{vN}(R) | d_{kf}(R) | \chi_f^{v''N''}(R) \rangle \right|^2 \frac{S_{NN''}}{2N+1} \quad (7-9)$$

$$v_{fv''N''}^{kvN} = T_k^{vN} - T_f^{v''N''} \quad (7-10)$$

ここに d_{kf} は上位 k および下位 f 電子状態間の遷移双極子モーメント， $S_{NN''}$ は Hönl-London 因子である。また T_i^{vN} および χ_i^{vN} はそれぞれ次の非結合型動径微分方程式の固有値および解である：

$$\left(-\frac{1}{2m} \left[\frac{d^2}{dR^2} - A_i^{ad}(R) - \frac{N(N+1)}{R^2} \right] + U_i^{BO}(R) - T_i^{vN} \right) \chi_i^{vN} = 0. \quad (7-11)$$

ここに m は分子の換算質量， $U_i^{BO}(R)$ は $B0$ ポテンシャル， A_i^{ad} は電子状態 i に対する断熱補正項である。この微分方程式は Renormalized Numerov 法 ([Joh77]) により解く。

次に前期解離および自動イオン化確率はそれぞれ

$$\beta_k^{dis} = \frac{\pi}{2m^2} \left| \left\langle \chi_k^{\nu N} \left| 2B_{kc} \frac{d}{dR} + \frac{dB_{kc}}{dR} \right| \chi_c^{e'N'=N} \right\rangle_R \right|^2 \quad (7-12)$$

および

$$\beta_k^{ion} = \frac{\pi}{2m^2} \sum_{\nu_X} \left| \left\langle \chi_k^{\nu N} \left| 2B_{k\varepsilon} \frac{d}{dR} + \frac{dB_{k\varepsilon}}{dR} \right| \chi_X^{\nu^+N^+=N} \right\rangle_R \right|^2 \quad (7-13)$$

となる。ここに B_{kc} および $B_{k\varepsilon}$ は動径結合に対する電子行列要素 ((5-14) 式で与えられる) である。これらは第1章で述べたごとく、同じ A 間の相互作用を引き起こす。 $\chi_c^{e'N'}$ は

$c^3\Pi_u^-$ のエネルギー $T_c^{e'N'} = T_k^{\nu N} > T_{H(1s)+H(2l)}^{dis}$ に対応する非束縛振動波動関数、 $\chi_X^{\nu^+N^+=N}$ は

$H_2^+ X^2\Sigma_g^+$ に対する束縛振動波動関数である。(7-13)における和は $\varepsilon_{kin} = T_k^{\nu N} - T_X^{\nu^+N^+=N}$ が正となるイオンの全ての振動準位に対してとる。自動イオン化確率が(7-13)で表わされるのは、自動イオン化はリドベルグ電子が束縛を離れる過程であり、イオン・コアの電子・回転部分はそのまま変わらないとする R. S. Berry の指摘 ([Ber66]) に従った結果である。

他の電子状態との相互作用による $k^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位のエネルギー・シフトは

$$\Delta T_k^{\nu N} = \frac{2}{m} \left\langle \chi_k^{\nu N} \left| (T_k^{\nu N} - U_k^{BO}) F_k \right| \chi_k^{\nu N} \right\rangle_R \quad (7-14)$$

$$F_k(R) = \sum_{j \neq k} |B_{kj}|^2 / \Delta U_{kj} + \int_0^\infty |B_{k\varepsilon}|^2 / \Delta U_{k\varepsilon} d\varepsilon \quad (7-15)$$

で与えられる ([Paz97])。

本節の計算に關与する $k^3\Pi_u^-$ 、光学遷移の下位状態と仮定する $a^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$, また前期解離の相手と仮定する $c^3\Pi_u$ 状態のなかで、単一電子配置を持つ $a^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$, および $c^3\Pi_u$ の B0 エネルギーは ECW 法で計算されたものを使い、断熱補正、状態間双極子モーメント、および状態間相互作用行列要素は、量子欠損理論で計算する。また $H_2^+ X^2\Sigma_g^+$ 状態については B0 エネルギー、断熱補正とも ab initio 法で計算されたものを使う。一方 $k^3\Pi_u^-$ および $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ の状態に対する adiabatic 近似では、ある核間距離においてそれぞれ $4p\pi$, $4f\pi$ および $3s\sigma$, $3d\sigma$ 電子配置の混合の結果、ポテンシャル曲線は異常な形となる (【7-1-4】、【6-5-1】参照)。それを避けるためにこれらの状態に対しては diabatic (単一電子配置) 近似を使う。そうすると本節で扱う全ての分子状態は単チャンネル量子欠損理論で扱うことができる。まずエネルギーは

$$U_{i\Lambda}^{QDT} = U_{\Lambda^+}^{BO} + \varepsilon \quad (7-16)$$

で表わされる。ここに l は Rydberg 電子の軌道角運動量、 $\Lambda - \Lambda^+$ はその核軸成分 (Λ および Λ^+ は分子およびコアの全軌道角運動量の核軸成分) 量子数、 $U_{\Lambda^+}^{BO}$ はコアの B0 ポテンシャル、また ε は Rydberg 電子のエネルギーで、

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= -1/2\nu_{n_i}^2, \quad \nu_{n_i} = n_i - \mu_{l\Lambda}(R, \varepsilon) \quad (\text{束縛チャンネル状態}) \\ \varepsilon &= \varepsilon_{\text{kin}} = \text{放出電子の運動エネルギー} \quad (\text{自由チャンネル状態}) \end{aligned} \right\} \quad (7-17)$$

である。ここに ν_{n_i} は有効主量子数、自然数 n_i は主量子数、 $\mu_{l\Lambda}(R, \varepsilon)$ は量子欠損関数である。

上記有効主量子数および量子欠損関数を使って、遷移双極子モーメント $d_{\text{if}}(R)$ 、動径結合行列要素 $B_{ij}(R)$ 、(7-14) 式の非断熱シフトパラメータ $F_i(R)$ 、および断熱補正 $A_{il\Lambda}^{\text{ODT}}(R)$ は次のように表わされる(詳細は [Kiy03])。

$$\begin{aligned} d_{\text{if}}(R) &= \sqrt{(2l+1)(2l''+1)} \begin{pmatrix} l & 1 & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} l & 1 & l'' \\ A^+ - A & A - A'' & A'' - A^+ \end{pmatrix} S_{\text{if}}. \end{aligned} \quad (7-18)$$

ここに l'' および A'' はそれぞれ発光遷移の下位状態の電子角運動量および全軌道角運動量の各軸成分の量子数を表わし、 $S_{\text{if}} = (-1)^{\Lambda - \Lambda^+} \langle P_{n_i l \Lambda} | r | P_{n_f l'' \Lambda''} \rangle$ は Rydberg 電子の動径関数 $P_{n l \Lambda}(R, r)$ 間の双極子行列要素を表わす ([Sto99])。

$$\left. \begin{aligned} B_{ij}(R) &= \frac{2\mu'_{l\Lambda} \sqrt{\nu_{n_i} \nu_{n_j}}}{\sqrt{(1+C_{n_i})(1+C_{n_j})(\nu_{n_j}^2 - \nu_{n_i}^2)}} \quad (\text{bound-bound 間}), \\ B_{i\epsilon}(R) &= \frac{2\mu'_{l\Lambda} \sqrt{\nu_{n_i}}}{\sqrt{1+C_{n_i}}(1+2\nu_{n_j}^2 \varepsilon_{\text{kin}})} \quad (\text{bound-free 間}). \end{aligned} \right\} \quad (7-19)$$

ここに $\mu'_{l\Lambda} = \partial \mu_{l\Lambda} / \partial R | \nu_n$, $C_n = \partial \mu_{l\Lambda} / \partial \nu_n | R$ である。

$$F_i(R) = \frac{(\mu'_{l\Lambda})^2}{1+C_{n_i}} \left[\sum_{j \neq i} \left(\frac{2\nu_{n_i} \nu_{n_j}}{\nu_{n_i}^2 - \nu_{n_j}^2} \right)^3 / (1+C_{n_j}) - 2\nu_{n_i} \right]. \quad (7-20)$$

$$\begin{aligned} A_{il\Lambda}^{\text{ODT}}(R) &= A_{\Lambda^+}^{\text{ad}}(R) - \frac{l(l+1) - \Lambda^2 - (\Lambda - \Lambda^+)^2}{R^2} - \frac{1}{4\nu_{n_i}^2} \left(1 + \frac{2\mu'_{l\Lambda} R}{\nu_{n_i} (1+C_{n_i})} \right) \\ &\quad - 2 \frac{(\mu'_{l\Lambda})^2}{1+C_{n_j}} \left[\sum_{j \neq i} \frac{2\nu_{n_i} \nu_{n_j}}{(1+C_{n_j})(\nu_{n_i}^2 - \nu_{n_j}^2)^2} + \frac{1}{\nu_{n_i}} \right]. \end{aligned} \quad (7-21)$$

ここに $A_{\Lambda^+}^{\text{ad}}(R)$ はコア状態の断熱補正項である。なお、上記諸式の導出には Hellmann-Feynman の理論 ([Sto01]) が使われている。

2. 量子欠損関数の求め方

上に示した式を使って目的の寿命を計算するには、 $k^3\Pi_u^-$ 状態、およびこれと光学的小よび動的に相互作用する状態の量子欠損関数 $\mu_{l\Lambda}(R, \varepsilon)$ および有効主量子数 ν_{n_i} を求めることが必要である。これらの量を求めるには、B0 近似において l の混合がない $a^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$, および $c^3\Pi_u$ 状態と、2つの l の混合を考慮する $k^3\Pi_u$, $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ ではその方法が異なる。

まず l の混合がない状態に対しては(7-16)の $U_{il\Lambda}^{QDT}$ のところに ECW 法で計算された入手可能な B0 エネルギーを代入して $\nu_{n_i}(R)$ および $\mu_{l\Lambda}(R)$ を計算すればよい。つぎに2つの l の混合を考慮する状態に対してはやや複雑である。まず次の関係を仮定する ([Sto01]):

$$U_{nl/l'\Lambda}^{QDT} = U_{\Lambda^+}^{B0} - \frac{1}{2(n - \bar{\mu}_{l/l'\Lambda})^2}. \quad (7-22)$$

ここに $U_{nl/l'\Lambda}^{QDT}$ は adiabatic 近似の下での B0 エネルギーに相当し、 $\bar{\mu}_{l/l'\Lambda}(R)$ は l 混合状態に対する量子欠損関数で、混合状態を対角化するという手法により次の式で計算される。

$$2 \tan \pi \bar{\mu}_{l/l'\Lambda} = (\tan \pi \mu_{l\Lambda} + \tan \pi \mu_{l'\Lambda}) \pm \sqrt{(\tan \pi \mu_{l\Lambda} - \tan \pi \mu_{l'\Lambda})^2 + 4 \tan^2 \pi \mu_{l/l'\Lambda}}. \quad (7-23)$$

ここに $\mu_{l\Lambda}$, $\mu_{l'\Lambda}$ および $\mu_{l/l'\Lambda}$ はそれぞれ l , l' チャンネルおよびそれらの相互作用に対する量子欠損関数である。これらの量子欠損関数は次のようにして求める。すなわち、(7-22)式の左辺 U_k^{QDT} が adiabatic 近似の下での B0 エネルギー U_k^{B0} に相当するとして、非線形最小自乗フィットにより $(U_k^{B0} - U_k^{QDT})^2$ を最小にするように $\mu_{l\Lambda}$, $\mu_{l'\Lambda}$ および $\mu_{l/l'\Lambda}$ を決める。ここで U_k^{B0} としては ECW 法で計算された入手可能なデータを使う。このようにして求めた $\mu_{l\Lambda}$, $\mu_{l'\Lambda}$ が diabatic 近似の下での $k^3\Pi_u$ 等に対する(7-16)–(7-21)の諸量を求めるのに使われた。また、本来量子欠損関数はエネルギーにあまりよらないが、ここではエネルギーの連続領域も扱うので、エネルギー ε のスムーズな1次あるいは2次関数で近似した。

3. 計算の信頼性

上記計算では、diabatic 状態 $3s\sigma$, $3d\sigma$ 間、および $4p\Pi$, $4f\Pi$ 間の静電相互作用は無視した。しかし計算結果の信頼性は次の事実により確かめられた。

- (1) 動径微分方程式(7-11)を解き、さらに(7-14), (7-15)により非断熱相互作用の補正を行って得た H_2 , D_2 $k^3\Pi_u^-$ ($\nu=0-7$, $N=1-6$) に対する振動・回転エネルギーは、ごく1部を除き実験値 ([Cro72], [Fru85]) との差 1.0cm^{-1} 以下の一致を見た。これは [Ros01] の量子欠損計算結果よりはるかによい。
- (2) (7-18)式を使って計算した遷移双極子モーメントは核間距離 R の広い範囲でスムーズな関数となった。これは、 $R=2.8\text{a.u.}$ 付近で大きく変化する ab initio 計算結果 ([Sta99]) とは大きく異なる。
- (3) 混合状態に対する量子欠損関数(7-23)を adiabatic 近似の B0 状態に対する断熱補正

項を表す式 ([Sto01]) に代入して計算した結果は, [Sta99] による *ab initio* 計算結果と見事に一致した。

【7-5-2】実験値と計算結果の比較

1. 理論計算 ([Kiy03]) における仮定

理論値は次の仮定の下で(7-7)式を使って求めた。

- (1) 光学遷移の下位状態としては $a^3\Sigma_g^+$, $3s(h^3\Sigma_g^+)$, $3d(g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g, j^3\Delta_g)$ とする。
- (2) 前期解離は $c^3\Pi_u^-$ 状態との間の動径結合相互作用による。
- (3) 自動イオン化は $H_2^+ X^2\Sigma_g^+$ との間の動径結合相互作用による。

2. 理論計算過程で明らかになったこと ([Kiy03])

- (1) H_2 $k^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 発光遷移確率に対し, $k^3\Pi_u^- \rightarrow 3s$ および $k^3\Pi_u^- \rightarrow 3d$ 発光遷移確率はそれぞれ 30-35% および 3-4% である。
- (2) H_2 $k^3\Pi_u^-$ $v=4$ のイオン化率は発光遷移確率の約 50% 程度だが, $v=6$ ではこの比率は約 2.5 倍となる。
- (3) H_2 , D_2 とも前期解離確率は発光遷移確率に比べ, 無視できるほど小さい。
- (4) D_2 においては, 自動イオン化確率は発光遷移確率に比べ, 無視できるほど小さい。

3. 表 7-2 に示す本測定結果と理論計算 [Kiy03], また他の測定結果および理論計算について, 次のことが言える。

- (1) 本測定結果と理論計算 [Kiy03] とは, H_2 に対しても, D_2 に対してもよい一致を示す。
- (2) [Day78] の測定結果が本測定結果より 10ns 以上短いのは, 前者が 4.0Pa という高い圧力の下で測定されたためと思われる。
- (3) τ_B ([Ber70] の自動イオン化率を基にして計算した寿命) が本測定結果よりはるかに短いのは, 自動イオン化率を [Kiy03] より大きく見積もっているためである。

図 7-8(a), (b) に, H_2 および D_2 に対する $k^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位の寿命の本測定値と計算値 [Kiy03] の比較を示す。寿命値は測定値, 理論値とも表 7-2 に示したものと同一である。ただし, H_2 $v=4$, $N=1$ の測定寿命は (4, 5)Q(1), $v=5$, $N=1$ の寿命は (5, 6)Q(1) に対する寿命である。

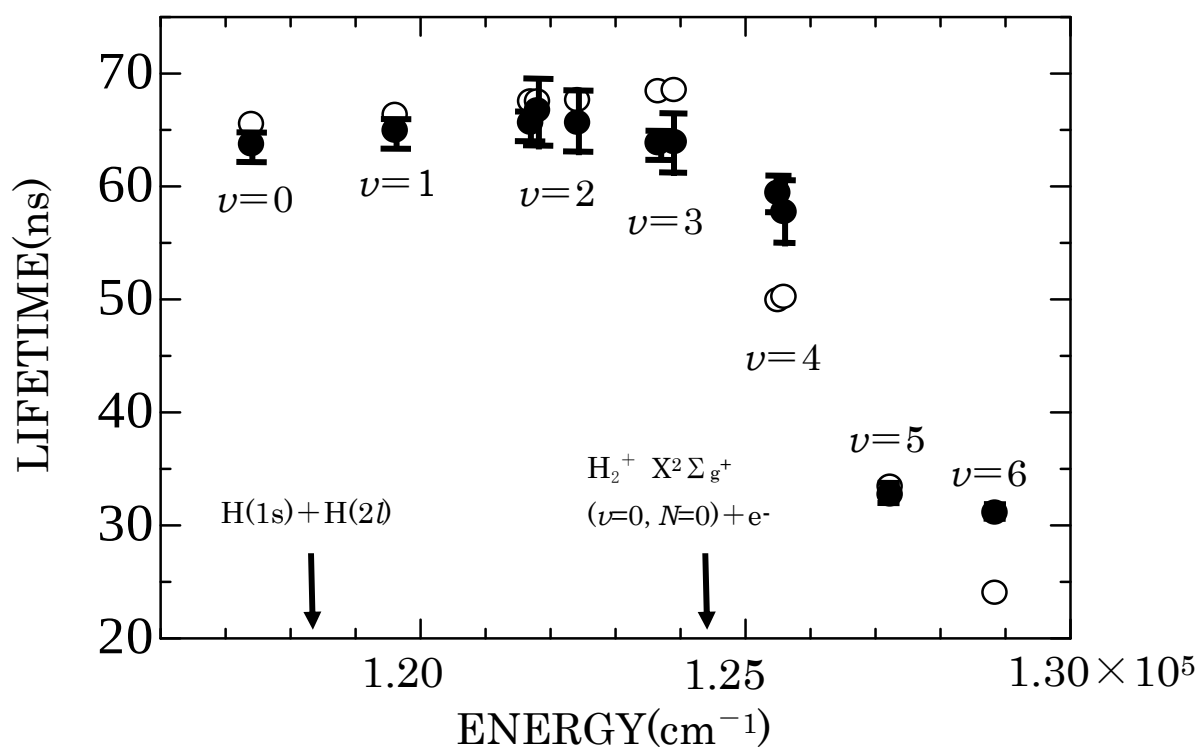


図 7-8(a) $\text{H}_2 \text{k}^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位の寿命

● : 測定値, ○ : 計算値。 $v=2$ に対しては $N=1, 2, 5$; $v=3$ に対しては $N=1, 3$; $v=4$ に対しては $N=1, 2$; その他の v に対しては $N=1$ に対する寿命。2つの矢印はそれぞれ第2解離極限と第1イオン化極限を示す。

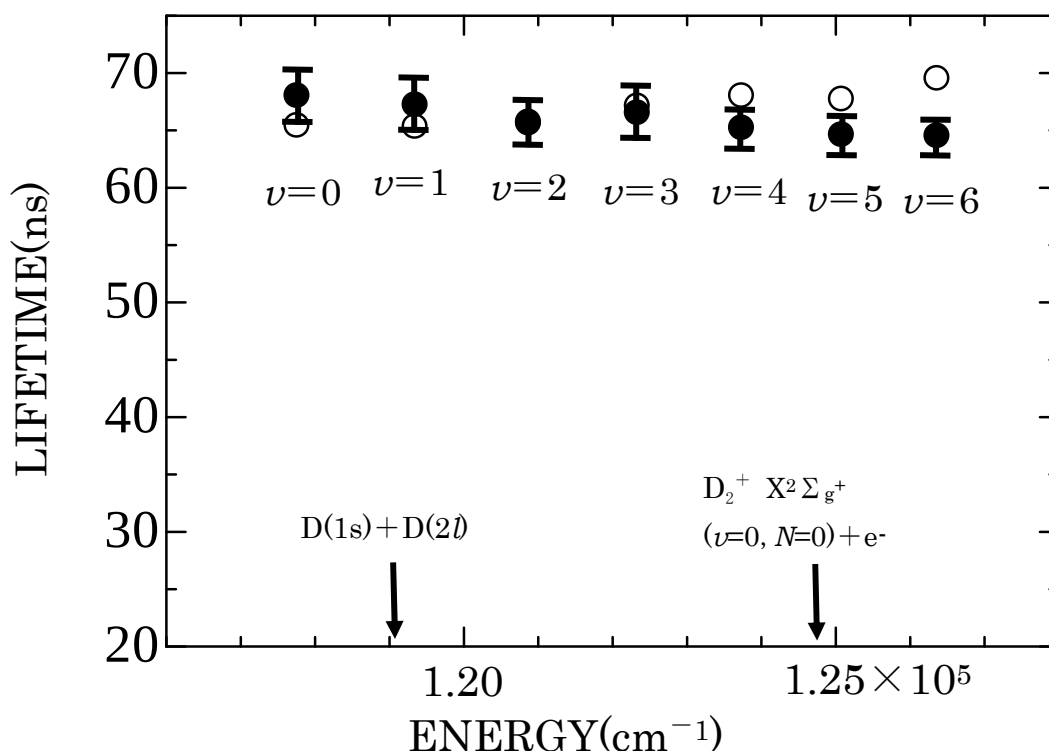


図 7-8 (b) $\text{D}_2 \text{ k}^3\Pi_u^-$ 振動・回転準位の寿命

● : 測定値, ○ : 計算値。すべての ν に対して $N=2$ に対する寿命。
2つの矢印はそれぞれ第2解離極限と第1イオン化極限を示す。

【7-6】前期解離確率および自動イオン化確率の波動関数的考察

【5-7】節での考察にならって、 $\text{k}^3\Pi_u^-$ の前期解離確率が何故非常に小さいのか、自動イオン化確率は H_2 と D_2 の間に何故大きな違いがあるのか、また H_2 の自動イオン化確率は何故 ν と共に大きくなるのかについて、波動関数的に考えてみる。ただし【7-1-4】で述べたように、 $\text{k}^3\Pi_u$ の断熱ポテンシャルには大きな突起があるため、理論計算は量子欠損法に拠らざるをえず、したがって【5-7】節でやったようなCal-Kを使つての定量的解析は不可能である。そこでここでは、【5-7】節で明らかになった波動関数的解析結果および図7-6で示した種々の状態のB0ポテンシャルの位置関係を使って定性的解析を行う。

1. $\text{k}^3\Pi_u^-$ の前期解離確率が非常に小さい理由

$\text{k}^3\Pi_u^-$ の前期解離の相手（連続状態）は $\text{c}^3\Pi_u^-$ であるが、図7-6を見るとこの2つのポテンシャルは大きく離れている。【5-7】節で述べたように、 $\text{k}^3\Pi_u^-$ より $\text{c}^3\Pi_u^-$ にやや近い $\text{d}^3\Pi_u^-$ の前期解離寿命は H_2 に対して $6 \times 10^{-9}\text{s}$ 程度だが、 $\text{k}^3\Pi_u^-$ においては、連続波動関数のポテンシャルがより下にあると同時に転回点近くでより離れている、という理由から前期解離寿命は $\text{d}^3\Pi_u^-$ よりかなり長くなると考えられる。一方 $\text{k}^3\Pi_u^+$ においては、前期解離の相手は $\text{e}^3\Sigma_u^+$ であるが、これに対するポテンシャルの位置関係はe-b間、d-c間に比べるとかなり近いので、 H_2 に対しては発光が消失するほど前期解離確率が大きいと考えられる。ただし D_2

に対しては解離極限を越えた $v=5$ まで発光が観測されている。

2. 自動イオン化確率について H_2 と D_2 の間に大きな違いがある理由

ここで扱っている自動イオン化は H_2 (D_2) $k^3\Pi_u^-$ から H_2^+ (D_2^+) $X^2\Sigma_g^+ + e^-$ への遷移である。相互作用は動径結合と考えられ ([Ber70]), 相互作用行列要素は (5-20) 式類似の

$$H_{kX}(R) = \int_{R_0}^R F_{kvN}(R) \left[2B_{k\epsilon}(R) \frac{d}{dR} + \frac{dB_{k\epsilon}(R)}{dR} \right] F_{Xv^+N}(R) dR \quad (7-24)$$

である。ここに $B_{k\epsilon}$ は (5-14) 式類似 (ただしここでは $k^3\Pi_u^-$ と $X^2\Sigma_g^+ + e^-$ の電子・角度波動関数ではさむ) の動径結合関数, F_{kvN} および F_{Xv^+N} はそれぞれ $k^3\Pi_u^-$ および $X^2\Sigma_g^+$ 状態の振動波動関数, v^+ はイオンの振動量子数である。Franck-Condon 関数 $FF(R)$ や微分 FC 関数 $FDF(R)$ も (5-22), (5-23) 式と同様に定義できる。前期解離の場合と異なり, ここで扱う振動波動関数 F_{kvN} および F_{Xv^+N} はどちらも束縛関数であるが, 低い位置にあるポテンシャルから生み出されるという意味では, F_{kvN} のほうが【5-7】節での連続波動関数に相当する。すなわち, $F_{kvN}(R)$ の第1の波の位置は H_2 , D_2 に対して変わらないが, $F_{Xv^+N}(R)$ の存在範囲は D_2 に対しての方が小さく重なりが小さい。その結果 D_2 の方が $H_{kX}(\infty)$ は小さく, したがって

$\frac{\pi}{2\mu^2} |H_{kX}(\infty)|^2$ で計算される自動イオン化確率が小さくなると考えられる。

3. H_2 自動イオン化確率が v と共に大きくなる理由

ここでは【5-7】節でのべた前期解離のように, 重なり積分が v と共に大きくなるという説明はできない。 H_2 $k^3\Pi_u^-$ $v=4, 5, 6$ の自動イオン化確率が v と共に大きくなるのは, 遷移のチャンネルが増えるためである。その様子を表 7-3 に示す。これを見ると, H_2 $k^3\Pi_u^-$ $v=4; 5; 6$ に対してそれぞれ H_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ $v^+=0; v^+=0, 1; v^+=0, 1, 2$ と, エネルギー的に遷移可能なイオン化のチャンネルが v と共に増えていく。これによって H_2 $k^3\Pi_u^-$ の自動イオン化率の v による振る舞いが説明できる。

表 7-3 H_2 $k^3\Pi_u^-$ イオン化極限以上の準位および H_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ の準位エネルギー

H_2 $k^3\Pi_u^-$ ([Cro72] を 149.64cm^{-1} 修正)			H_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ ([Win65])		
v	N	Energy (cm^{-1})	v^+	N	Energy (cm^{-1})
4	1	125504.90	0	1	124473.87
5	1	127232.60	1	1	126662.15
6	1	128846.44	2	1	128723.30

【7-7】第7章まとめ

1. 発光, 自動イオン化, および前期解離の競争過程を定量的に調べる目的で, H_2 $k^3\Pi_u^-$ ($v=0-6$), $k^3\Pi_u^+$ ($v=0$), および D_2 $k^3\Pi_u^-$ ($v=0-6$) に対する寿命を, 電子衝撃と光子計数を使った遅延同時計数法を用いて測定した。とらえた発光線は $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ の振動・回転線である。得られた崩壊曲線は DISCRETE (多重指数関数フィット) を用いて解析した。
2. 得られた寿命値に対し, 衝突による影響を調べ, ゼロ圧力に対する寿命値を求めた。また混入線による影響評価を, 人工データの解析結果を基にして行った。カスケードの影響は無視できる。
3. H_2 $k^3\Pi_u^-$ の測定寿命は, 準位エネルギーが第2解離極限を越えてもほとんど変化はないが, 第1イオン化極限を越えると, エネルギーが大きいほど短くなる。 D_2 $k^3\Pi_u^-$ についてはエネルギーによる寿命の変化は見られない。 H_2 $k^3\Pi_u^+$ ($v=0$) の寿命は H_2 $k^3\Pi_u^-$ ($v=0-3$) の寿命にほぼ等しい。
4. 本研究の寿命測定結果を, Stolyarov et al. が行った理論計算結果 ([Kiy03]) と比較した。理論計算では, $k^3\Pi_u^-$ の振動・回転準位からの発光, 前期解離, および自動イオン化の競争過程を仮定した。発光の下位準位としては, $a^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ を仮定, また前期解離の相手として $c^3\Pi_u^-$, 自動イオン化の相手として $\text{H}_2^+\text{X}^2\Sigma_g^+$ を仮定した。単一電子配置を持つ状態については, B0 エネルギーは adiabatic ECW 法により計算したのを使い, 断熱補正, 状態間双極子モーメント, および状態間相互作用行列要素は量子欠損理論で計算した。必要な量子欠損関数は Mulliken の式 ((1-72) 式) から求める。また $\text{H}_2^+\text{X}^2\Sigma_g^+$ 状態については B0 エネルギー, 断熱補正とも ab initio 法で計算されたものを使う。一方配置混合がある $k^3\Pi_u^-$ および $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ の状態に対しては, これらを diabatic な $4p\Pi$, $4f\Pi$ および $3s\Sigma$, $3d\Sigma$ に分解し, それぞれに対して B0 (核固定) エネルギーおよび量子欠損関数 μ を求め, ついで μ を使って断熱補正項, 遷移双極子モーメント, および非断熱相互作用行列要素を計算した。このようにして求めた B0 ポテンシャル, 断熱補正項を使って各状態の振動波動関数を求め, 発光遷移確率, 前期解離確率, および自動イオン化確率を計算し, 寿命を求めた。本研究測定結果と上記理論計算結果を比較すると次のことがわかる。
 - (1) H_2 $k^3\Pi_u^-$ $v=0-3$ については, 測定値と理論値はほぼ一致していて v によらない。このことは, 寿命値が発光遷移のみによって決まり, 前期解離は無視できることを意味する。さらにこの一致は, Stolyarov et al. の QDT を使った遷移双極子モーメントの計算が正しいことを支持している。
 - (2) イオン化極限を越える $v \geq 4$ に対しては, 測定値も理論値も v とともに短くなり, 自動イオン化が寿命値に寄与することで一致するが, $v=4$ に対しては 17%, $v=6$ に対しては 23% 理論値のほうが短い。だが Berry と Nielsen の計算した自動イオン化確率は Stolyarov et al. の計算値よりさらに 2-6 倍大きく ([Ber70], [Kiy03]), 後者はよく測定結果を説明していることがわかる。
 - (3) D_2 $k^3\Pi_u^-$ $v=0-6$ については, 測定値と理論値は完全に一致していて H_2 $k^3\Pi_u^-$ v

$=0-3$ の寿命値にほぼ等しく、したがってほぼ一定であり、前期解離確率も自動イオン化確率も発光遷移確率に比べて非常に小さいことを示している。

5. (1) $k^3\Pi_u^-$ の前期解離確率が何故非常に小さいのか、(2) 自動イオン化確率は H_2 と D_2 の間に何故大きな違いがあるのか、また (3) H_2 の自動イオン化確率は何故 ν と共に大きくなるのかについて、【5-7】節を参考にして波動関数的に考察した（ただし計算の実行は行わない）。その結果、(1) については、前期解離の相手である $c^3\Pi_u^-$ のポテンシャルがかなり離れているため、(2) については、分子 $k^3\Pi_u^-$ とイオン $X^2\Sigma_g^+$ の振動波動関数の重なりが D_2 に対しては小さいため、および (3) については、 ν と共にイオン化のチャンネルが増えていくためとわかった。

第 8 章 水素分子 $EF^1\Sigma_g^+$ 状態の 2 つの振動準位における寿命の相関

【8-1】問題点と本研究のねらい

【8-1-1】背景

水素分子の励起状態の中で最も低い singlet gerade 状態である $EF^1\Sigma_g^+$ 状態は、そのポテンシャルの形が 2 つの最低値 (double minimum) を持つことが知られている。これは、この状態が 1 電子励起 $1s\sigma_g2s\sigma_g$ および 2 電子励起 $(2p\sigma_u)^2$ の配置混合状態であるためである。分光研究が主流の時代はこの状態は 2 つの電子状態として扱われており、[Cro72] のエネルギー準位表においても、2 つの電子状態 E および F に分けて振動・回転エネルギーが記載されている (G. H. Dieke の表記によると、E, F はそれぞれ 2A, 2K)。

Dieke は H_2 , HD , D_2 に対する $E^1\Sigma_g^+(1s2s) \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1s2p)$ および $F^1\Sigma_g^+(2p)^2 \rightarrow B^1\Sigma_u^+(1s2p)$ の発光スペクトルを測定・分析し、2 つの電子状態の振動・回転準位の assignment を提供した ([Die36], [Die49])。彼は、最初に測定した H_2 $E \rightarrow B$ スペクトルから、 $E^1\Sigma_g^+$ 状態のいくつかの振動・回転準位に不規則性があることを発見した。不規則性があるということは、スペクトルの振動・回転構造が一般的な分光学的表現 (1-1) 式からずれるということである。そしてこれは他の電子状態からの Perturbation であるという予測に基づき、2 電子励起状態 $F^1\Sigma_g^+$ の発見に至った。Dieke は Perturbation の原因として、E, F 間の動径結合という非断熱相互作用を考えた。

$EF^1\Sigma_g^+$ 状態のポテンシャルが double minimum の形を持つことを最初に計算によって示したのは、E. R. Davidson である ([Dav60], [Dav61])。彼は、Dieke が実験的に明らかにした振動・回転準位の不規則性は、非断熱相互作用によるものではなく、ポテンシャルが double minimum の形を持つという、断熱近似の範囲内の原因によることを指摘した。その後、L. Wolniewicz et al. は $1/r_{12}$ をあらわに取り入れた ECW 法により、より正確な波動関数、BO ポテンシャルおよび断熱補正を計算し、それに基づいて、多くの振動準位エネルギーおよび回転エネルギー一定数 $<1/R^2>$ の正確な値を計算した ([Kol69], [Wo177], [Dre79], [Wo185])。彼らはまた、 $EF^1\Sigma_g^+$ 状態と $GK^1\Sigma_g^+$ 状態の間の非断熱相互作用も考慮した。このようにこれまで分けて扱われてきた 2 つの電子状態が、adiabatic 近似の範囲内で 1 つの電子状態と考えられるに至ったので、振動量子数は統一的に指定されるべきである。振動量子数の新旧対応を表 8-1 に示す。なお [Wo177] において、[Die58] および [Cro72] に記載されている準位エネルギーは 8.0cm^{-1} だけ上方に修正するべきであることが指摘された。これは現在確認されていることである ([Tsu92])。

表 8-1 $EF^1\Sigma_g^+$ 状態振動量子数 ν の新旧対応

旧 E は [Cro72], 旧 F は [Kol69], 新 (EF) は [Wo185] による assignment.

旧 F $\nu \geq 4$ は [Cro72] の値に 2 が加えられている。

旧 E ($1s\ 2s^1\Sigma_g$)	0	1			2			3			
旧 F ($((2p)^2)^1\Sigma_g$)		0	1		2	3		4	5		6
新 ($EF^1\Sigma_g^+$)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

図8-1に、 $\text{H}_2 \text{EF}^1 \Sigma_g^+$ 状態のポテンシャル曲線を示す。参考までに、2番目の double-minimum 状態である $\text{GK}^1 \Sigma_g^+$ 状態のポテンシャルも示した。

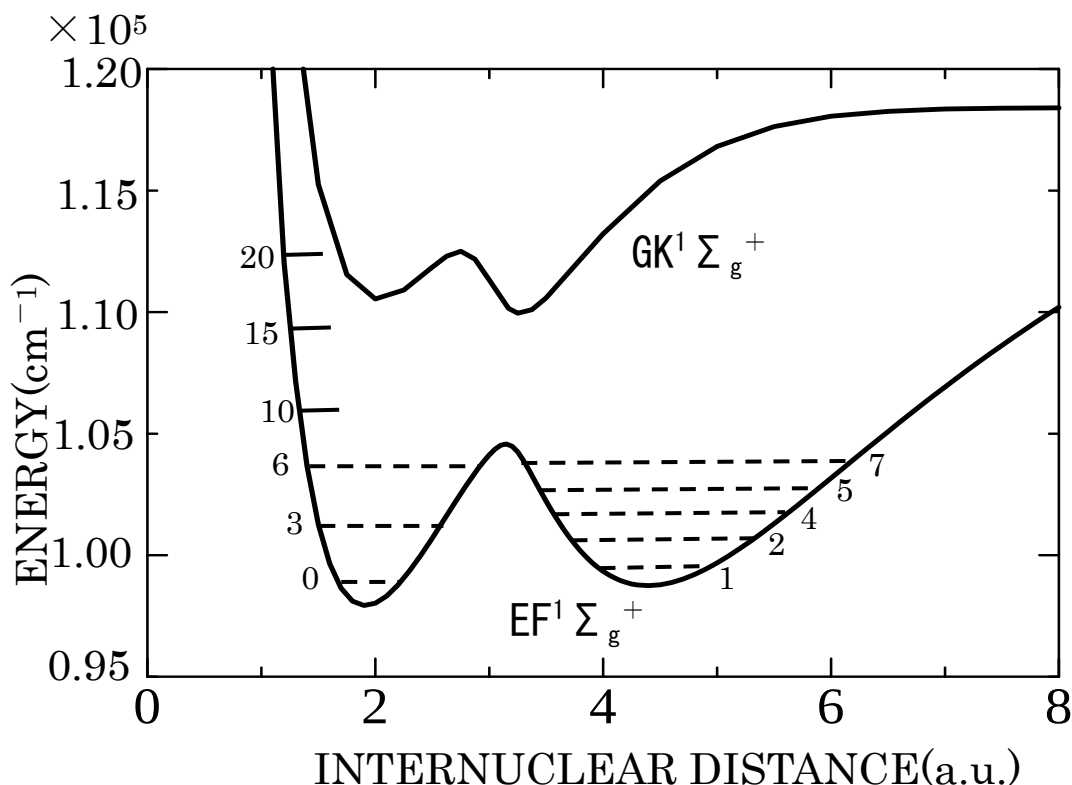


図 8-1 $\text{H}_2 \text{EF}^1 \Sigma_g^+$ ポテンシャル曲線

EF は B0+adiabatic correction ([Orl99] より)、参考までに示した GK は B0 エネルギー ([Wo177] より)。横線 (破線を含む) は振動準位 ($N=0$, [Wo185]) を示し、数字は振動量子数 ν を表わす。 $\nu \leq 7$ に対しては、準位線は振動関数が局在している領域をも示している。

また図 8-2 に、いくつかの振動・回転エネルギーに対する Dieke の測定値 [Cro72] と Wolniewicz 等の計算値 [Wo185] の差を示す。[Wo185] のエネルギーは

$$\bar{E}_\nu^N = E_\nu^0 + \frac{N(N+1)}{2\mu \langle R^2 \rangle} \quad (8-1)$$

を使って計算したものである。ここに E_ν^0 は $N=0$ での値である。図 8-2 によると、 $\nu=6, 7$ に対するエネルギー差は、他の振動状態のそれに比べて、値も、 N 依存性も異常に大きい。ここで示した以外の振動状態に対しても、エネルギー差は $\nu=0, 8$ と同じく、値は小さく変化は緩やかである。このことは、 $\nu=6, 7$ の回転状態に Perturbation が起きていることを示している。

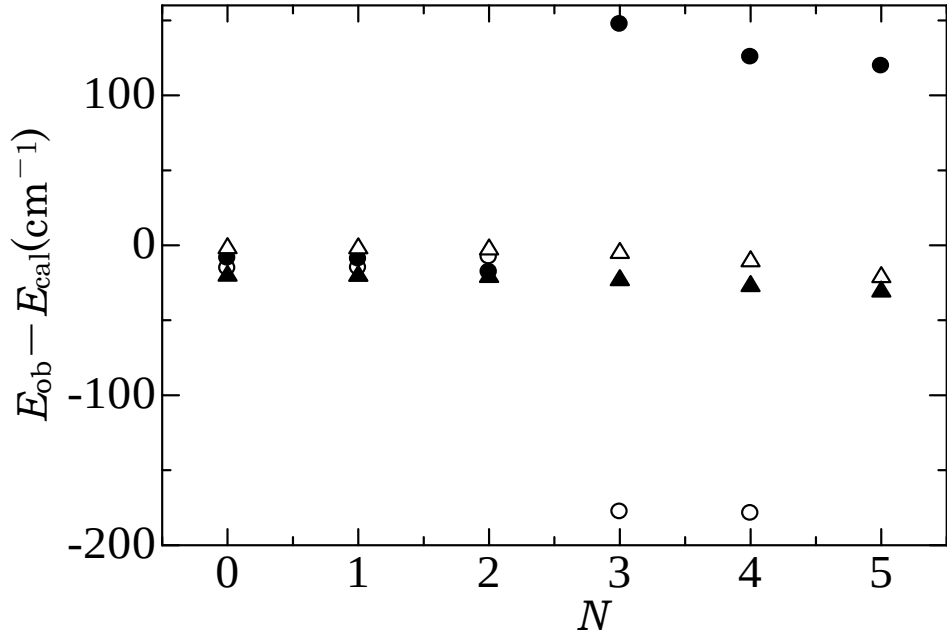


図 8-2 $\text{H}_2 \text{EF}^1\Sigma_g^+$ 振動・回転エネルギーの実験値と計算値の差
 E_{ob} : Dieke による測定値 ([Cro72]), E_{cal} : Wolniewicz et al. による
 計算値 ([Wo185])。△: $v=0$, ●: $v=6$, ○: $v=7$, ▲: $v=8$ 。ただ
 し Dieke の測定値は, [Cro72] の値に 8.0cm^{-1} が加えられている。

$\text{H}_2 \text{EF}^1\Sigma_g^+$ 状態の寿命は, いくつかの振動・回転準位に対して, 実験および理論の両面から求められている。実験的には, 2 光子励起と発光崩壊曲線の解析を組み合わせた方法を使った D. J. Kligler et al. ($v=6, J=0, 1, 2$, [Kli78]) および K. Tsukiyama et al. ($v=19-21, J=1-4$, [Tsu92]), および 2 光子励起とそれに続く光イオン化との間の時間分布を測る方法を使った D. W. Chandler et al. ($v=0, 3, 6, J=0, 1$, [Cha86]) によって求められている。[Tsu92] では, EF, GK 間の非断熱相互作用が調べられている。理論的には, 下位状態として $\text{B}^1\Sigma_u^+$, $\text{C}^1\Pi_u$, $\text{B}'^1\Sigma_u^+$ 状態を仮定し, [Ko169], [Wo177] による B0 ポテンシャルおよび断熱補正, および [Wo182] による電気双極子モーメントの計算データを使った M. Glass-Maujean et al. によって求められている ($v=0-32, J=0, 1$, [Gla84])。

【8-1-2】 $\nu=6$, および $\nu=7$ 準位における Perturbation

$\text{EF}^1\Sigma_g^+$ $\nu=6$, および $\nu=7$ 準位は図 8-1 に示すように, それぞれ内側, および外側の谷に局在する状態の最高準位で, ポテンシャルの局所ピークに近い。Dieke はこれら 2 つの準位の間に大きな Perturbation を認め, 論文 [Die49] の中で, 図 8-3(a) のような回転準位の assignment を示した。

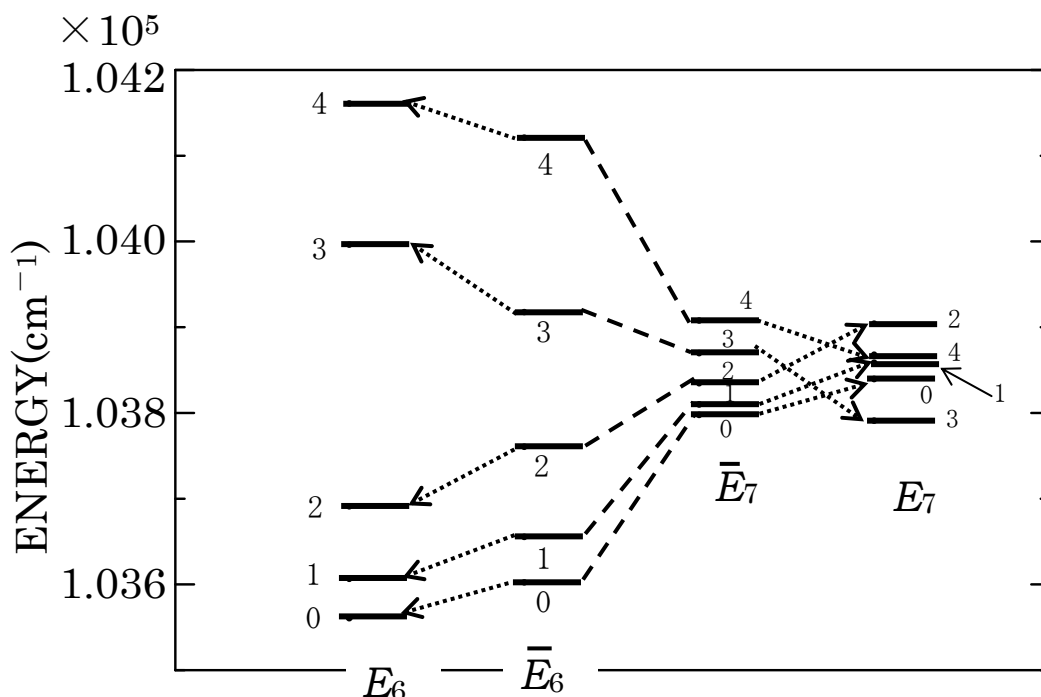


図 8-3(a) エネルギー準位 (Dieke が示した Assignment)

E_6 : $\nu=6$ の観測準位, $\bar{E}_6$: $\nu=6$ の無摂動準位, E_7 : $\nu=7$ の観測準位, $\bar{E}_7$: $\nu=7$ の無摂動準位。準位に付した数字は回転量子数。----- は互いに相互作用する準位を示し,➤ は perturbation によるエネルギーシフトを示す。

図 8-3(a) のダイアグラムは次のようにしてできたものである。(1) $\text{E}^1\Sigma_g^+(1s2s) \rightarrow \text{B}^1\Sigma_u^+(1s2p)$, および $\text{F}^1\Sigma_g^+(2p)^2 \rightarrow \text{B}^1\Sigma_u^+(1s2p)$ の発光スペクトルと認めたスペクトルの解析から各回転準位 E_6 , および E_7 を assign する。(2) 分光定数を使った振動・回転準位表式, および 2 準位間 Perturbation において成り立つ式に, assign された各振動回転・準位 E_6 , E_7 をフィットさせることにより, 無摂動準位 $\bar{E}_6$ および $\bar{E}_7$ を導出する。このダイアグラムのつじつまを合わせるには, $\nu=7$ の各振動回転・準位を, 図に示すように回転量子数の順位に反して assign しなければならなかった。このダイアグラムの作成過程で重要なことは, 上記 (2) において, 回転定数の差 $B_6 - B_7$ が 20.33cm^{-1} と算出されたことである (B_v はエネルギー表式における $N(N+1)$ の係数)。この数値を使って Dieke は $B_6 = 26.57\text{cm}^{-1}$, $B_7 = 6.24\text{cm}^{-1}$ を導出した。しかしその後の詳しい計算によって回転定数 B_6 , B_7 は上記数値と異なることがわかった。前述した文献 [Wo185] においては, 各振動状態の $N=0$ 準位のエネルギー E_v^0 とともに, $1/R^2$ (R は核間距離) の平均値 $\langle 1/R^2 \rangle$ の計算結果が

示されている。(8-1) 式は VR (振動・回転) 分離モデル^注を使った準位エネルギーであり、

$\frac{1}{2\mu < R^2 >}$ は回転係数 B_6 , B_7 に相当する。[Wo185] に示された $<1/R^2>$ の値を使うと B_6 ,

B_7 はそれぞれ 23.31 , 9.48cm^{-1} となり, Dieke の値とはかなり異なる。そこでこれらの値を使った VR 分離モデルでの準位エネルギーを $\bar{E}_6$ および $\bar{E}_7$ としたダイアグラムを図 8-3(b) に示す。ただしここでは, Dieke の E_6 および E_7 についての assignment を変更し, Dieke が $\nu=6$; $N=3, 4$ と assign した準位と $\nu=7$; $N=3, 4$ と assign した準位をそれぞれ交換してある。なお, Ross と Jungen は, $\nu=6$ および $\nu=7$ の $N=0$ 準位のエネルギーとして, Dieke の実験値により近い値を計算した ([Ros94-2])。本来 $N=0$ に対しては実験値と計算値は一致すべきであるから, VR 分離近似計算値としても, $N=0$ に対しては実験値を使い, $N > 0$ に対しては [Wo185] の $<1/R^2>$ を使って計算したものを $\bar{E}_6$ および $\bar{E}_7$ とした。

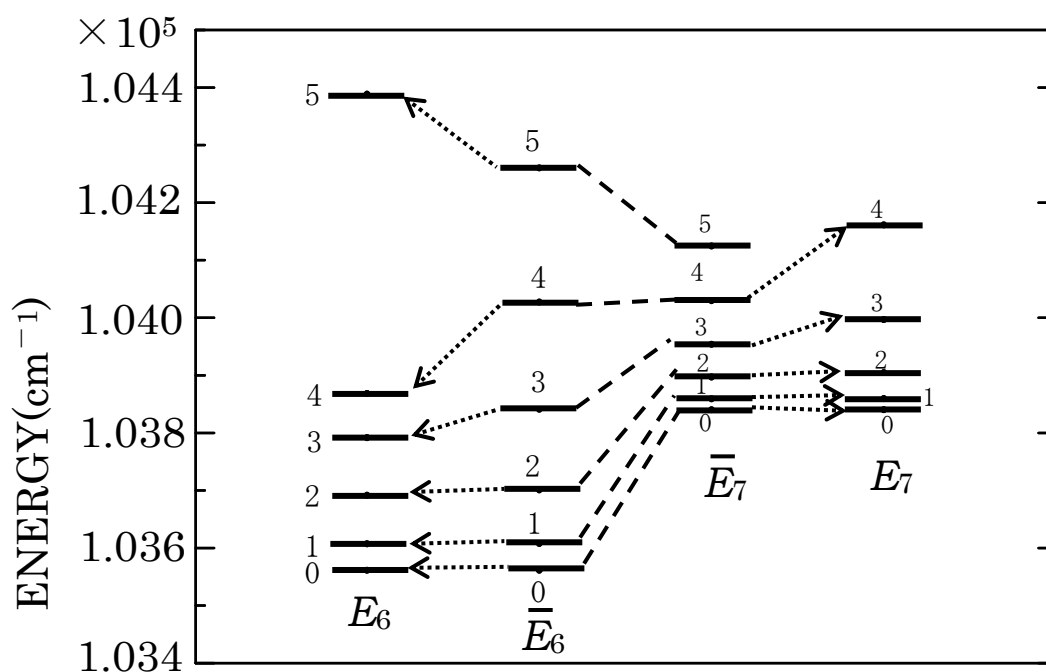


図 8-3(b) エネルギー準位 (Wolniewicz et al. の計算値および変更した Assignment)

E_6 : $\nu=6$ の観測準位, $\bar{E}_6$: $\nu=6$ に対する [Wo184] の計算準位, E_7 : $\nu=7$ の観測準位, $\bar{E}_7$: $\nu=7$ に対する [Wo184] の計算準位。ただし, E_6 $N=3, 4$ の準位と E_7 $N=3, 4$ の準位は, 図 8-2(a) の準位を互いに交換したもの。-----と➤ の意味は図 8-2(a) と同じ。 E_7 $N=5$ は発見されていない。

図 8-3(b) を見ると, Wolniewicz et al. の計算に基づき, VR 分離モデルを適用して計算した準位エネルギーと, Dieke のスペクトル解析から得られる準位エネルギーの間には, 無摂動(deperturbed)準位と摂動(perturbed)準位の関係があることがわかる。ただし, そのような解釈が成り立つためには, Dieke の assignment を上述のように変更することが必要である。この変更によって, $N=3, 4$ 準位は “高い準位はより高い向きに, 低い準位

はより低い向きにエネルギーが同量だけシフトする”という 2 準位間 Perturbation の原則 (【1-5-4】 参照) をほぼ満たすからである。もし $N=3, 4$ 準位が Dieke の assignment のままだと、この原則はまったく満たされない。図 8-3(b) の様相をより鮮明に示すために、回転量子数と準位エネルギーの関係を図 8-4 に示す。

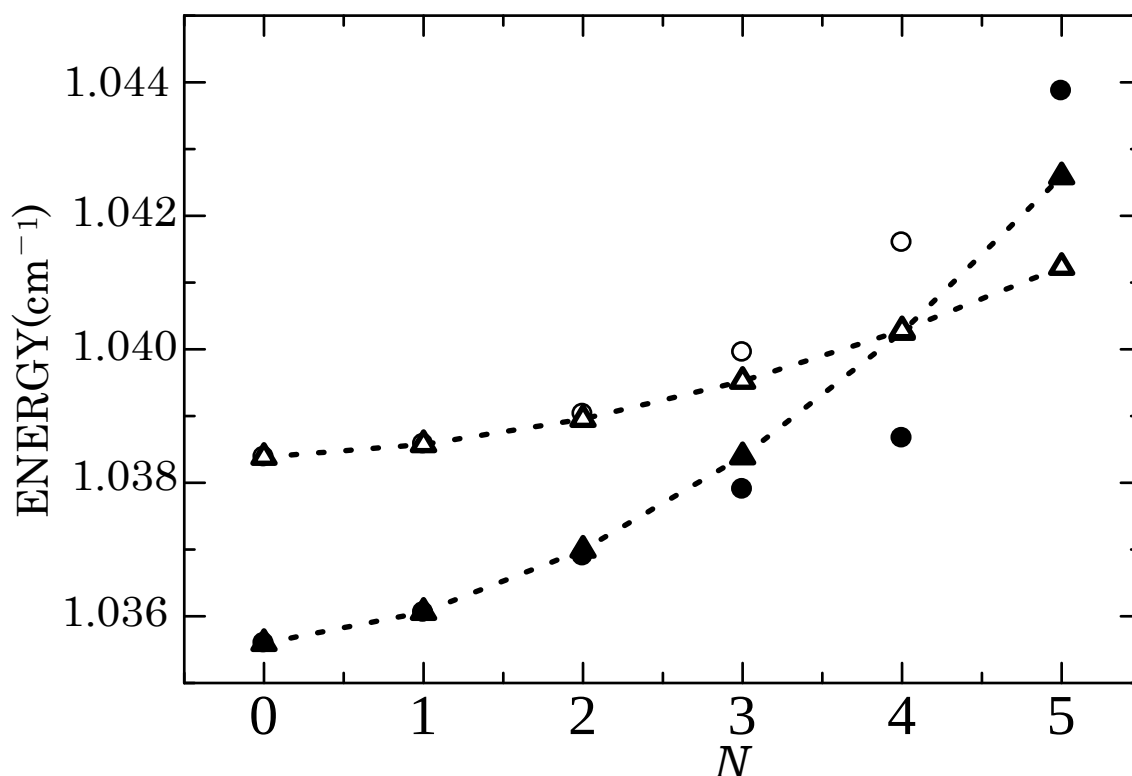


図 8-4 VR 分離近似 (deperturbed) および測定 (perturbed) による回転準位
 ● : $v=6$ に対する測定値, ▲ : $v=6$ に対する VR 分離近似値, ○ : $v=7$ に対する測定値,
 △ : $v=7$ に対する VR 分離近似値。すべての回転準位で, Perturbation の原則 (本文参照)
 に従って, 測定値が VR 分離近似値からシフトしている。

(注) ここで言う VR 分離モデルとは, $N=0$ に対して計算した振動エネルギーに一定値 $N(N+1)/\langle R^2 \rangle$ を加えたものを振動・回転エネルギーとするというモデルである。このモデルは, $N=0$ に対するポテンシャルに一定値 $N(N+1)/\langle R^2 \rangle$ を加えたポテンシャルについて振動波動方程式を解くということと同等である。

【8-1-3】 本研究のねらい

前節では, 観測および計算されたエネルギー準位を調べることにより, $H_2 EF^1 \Sigma_g^+$ 状態における 2 つの振動状態 $v=6$, および $v=7$ の各回転準位間に Perturbation と見られる現象が起こっていること, そしてこの現象は, $N=3, 4$ 準位に対する Dieke の misassignment を正すことにより明確になることがわかった。本研究のねらいは, 半経験的解析法を使い, 寿命測定の観点からこの Perturbation を調べることである。具体的に言うと

- (1) $H_2 EF^1 \Sigma_g^+ v=6$, および $v=7$ の回転準位の寿命を系統的に測定する。
- (2) 測定対象である EF 状態の寿命値へのカスケード効果を調べるために, EF 状態に遷移す

- る主な上位状態である $D^1\Pi_u$ および $B'^1\Sigma_u^+$ 状態の寿命を測定する。
- (3) 系統的に測定した $EF^1\Sigma_g^+$ の 2 つの振動状態の対応する回転準位の寿命間に、2 準位間相互作用を仮定した相関があるかどうか調べる。
- (4) 寿命値の相関から、Dieke と異なる振動・回転準位の assignment が正しいかどうかチェックする。
- (5) Perturbation を引き起こす相互作用は何かを考察する。
- ということである。

【8－2】測定対象線を同定するための波長分布の測定

【8－2－1】EF-B 遷移の波長分布

H_2 $EF^1\Sigma_g^+ \nu=6, 7$ の回転準位に対する寿命測定は、 $EF^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_g^+$ 遷移の $(6,0)P(1)$, $(6,0)P(2)$, $(6,0)P(3)$, $(6,0)P(4)$, $(7,0)P(2)$, $(7,0)P(3)$, $(7,0)P(4)$, および $(7,0)R(3)$ 線を捕らえることにより行った。これらの発光線は、比較的強い線であること、および強い重複・混入線がないことを条件に選んだ。以下に、これらの線を含む波長分布測定結果を示す。なお、 $(6,0)P(4)$, $(7,0)P(4)$, および $(7,0)R(3)$ 線の同定は、【8－1】で述べた新しい assignment によっている。

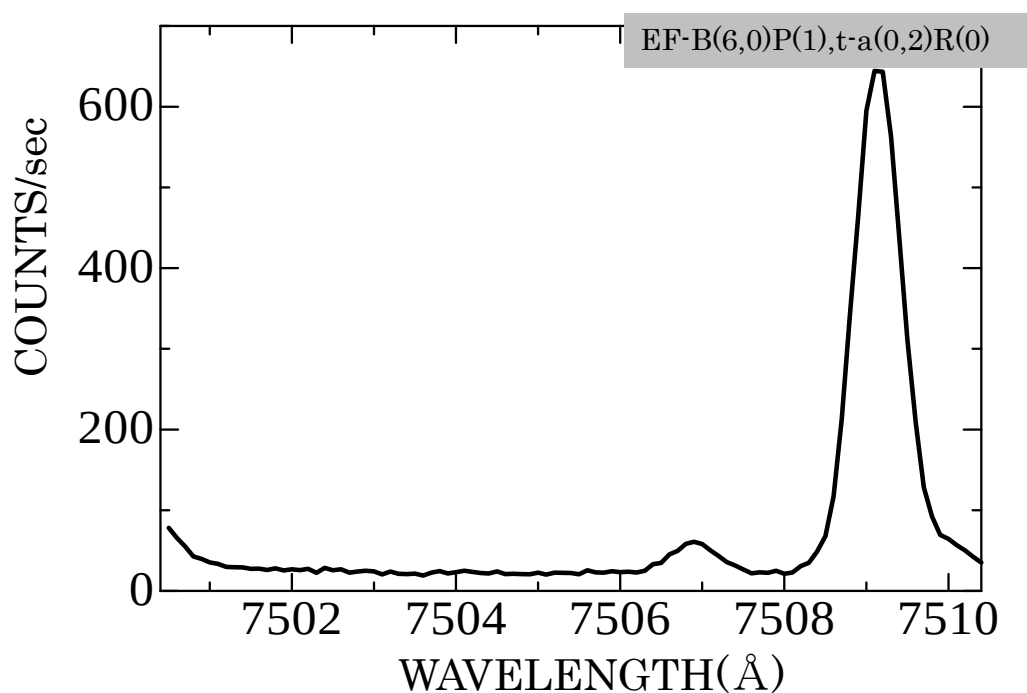


図 8－5 (a) H_2 波長分布 0.1 Å きざみ, PM: R2257P, スリット: 0.04 mm, 圧力: 1.41 Pa, 電子加速電圧: 41 V, 電子電流: 18.7 A/m², "t" は Dieke の記法。

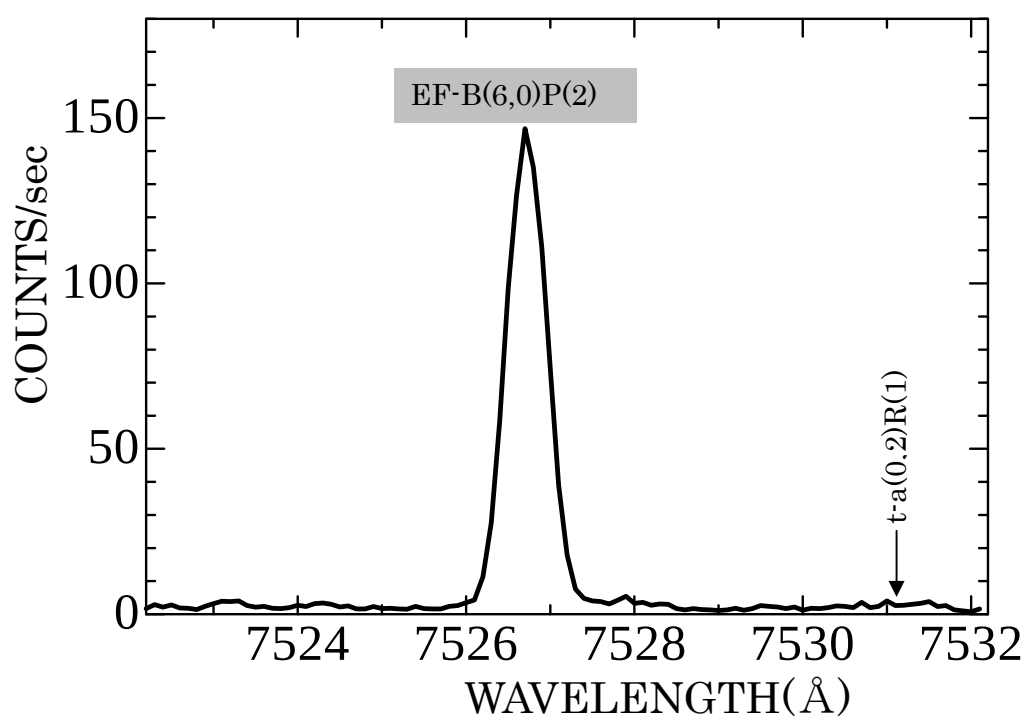


図 8－5 (b) H₂ 波長分布 0.1 Å きざみ, PM : R649, スリット : 0.04 mm,
圧力 : 0.572 Pa, 電子加速電圧 : 56 V, 電子電流 : 1.46 A/m²

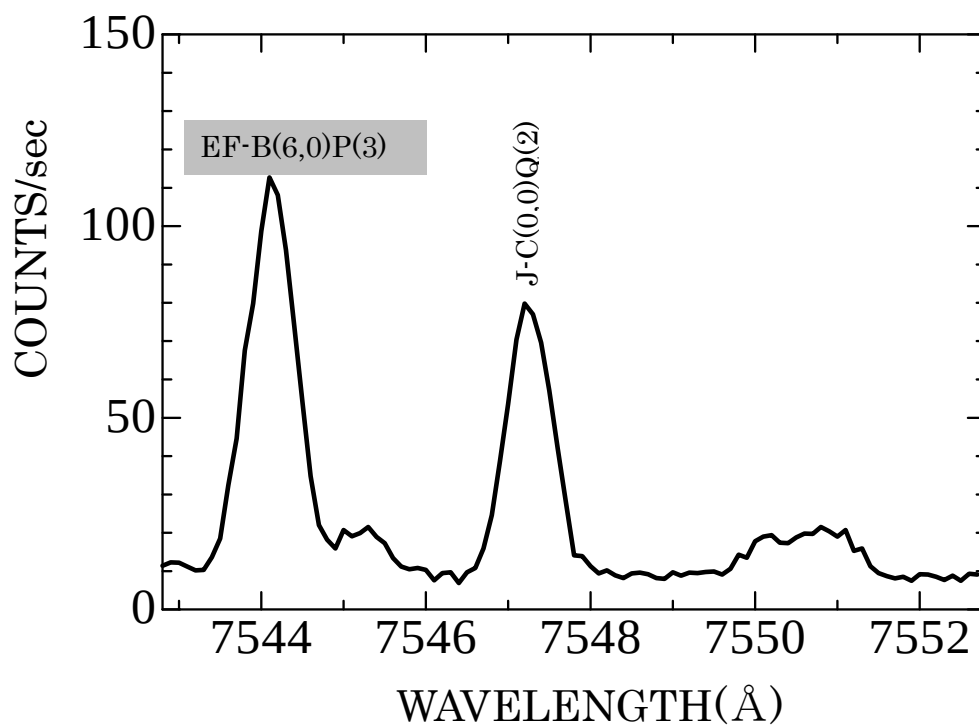


図 8－5 (c) H₂ 波長分布 0.1 Å きざみ, PM : R649, スリット : 0.05 mm,
圧力 : 1.92 Pa, 電子加速電圧 : 50 V, 電子電流 : 3.54 A/m²

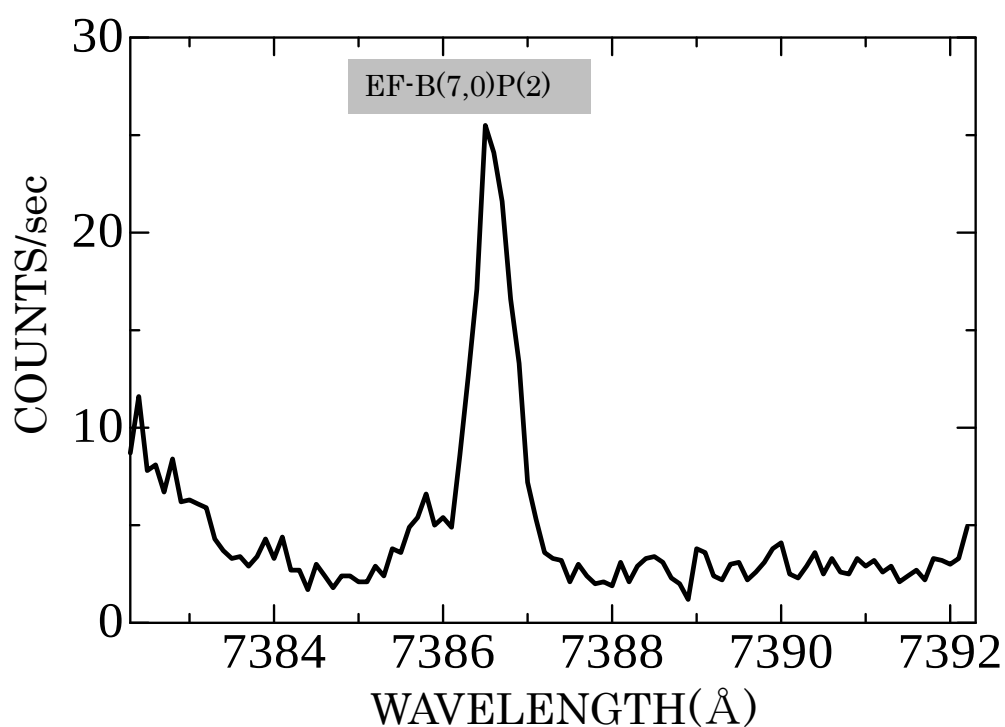


図 8－5 (d) H₂ 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.12 Pa, 電子加速電圧 : 39V, 電子電流 : 12.2 A/m²

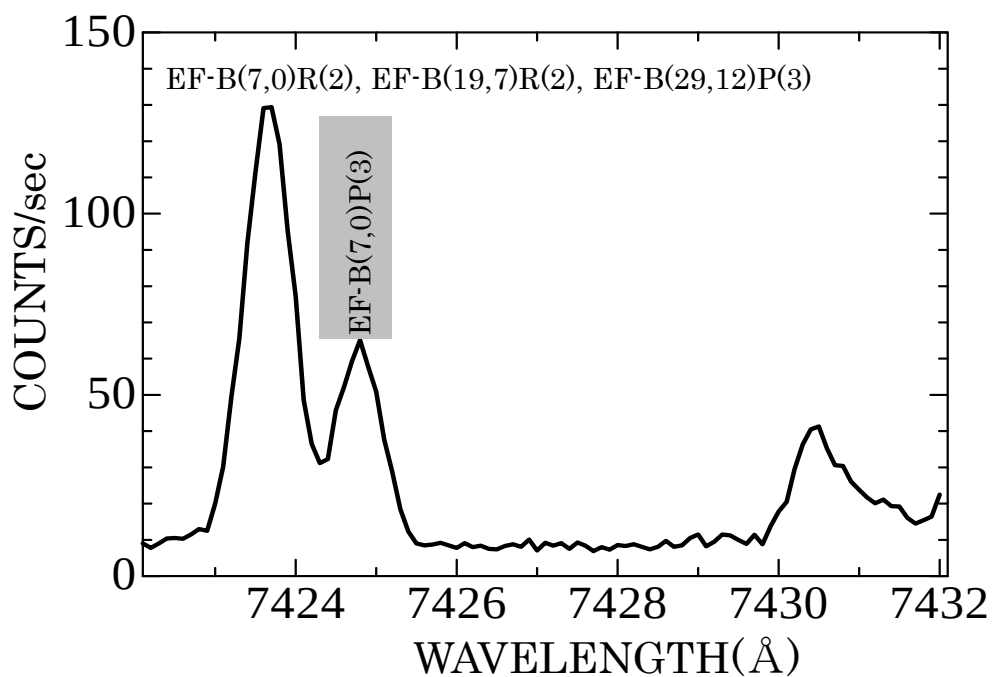


図 8－5 (e) H₂ 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm,
圧力 : 1.12 Pa, 電子加速電圧 : 39V, 電子電流 : 12.2 A/m²

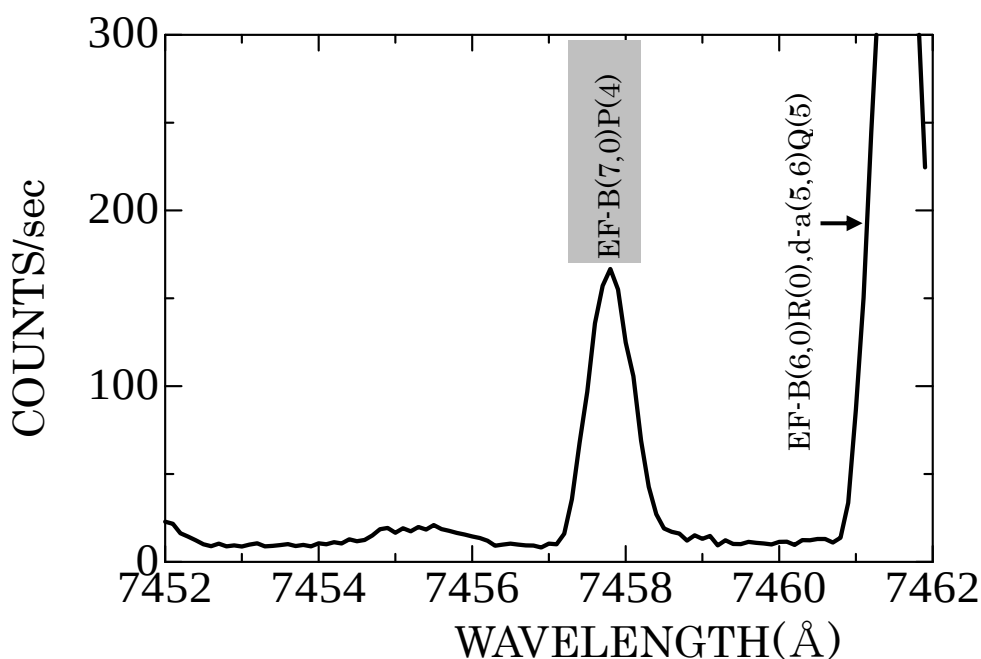


図 8-5 (f) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.05mm,
圧力 : 1.25 Pa, 電子加速電圧 : 40V, 電子電流 : 3.74 A/m²

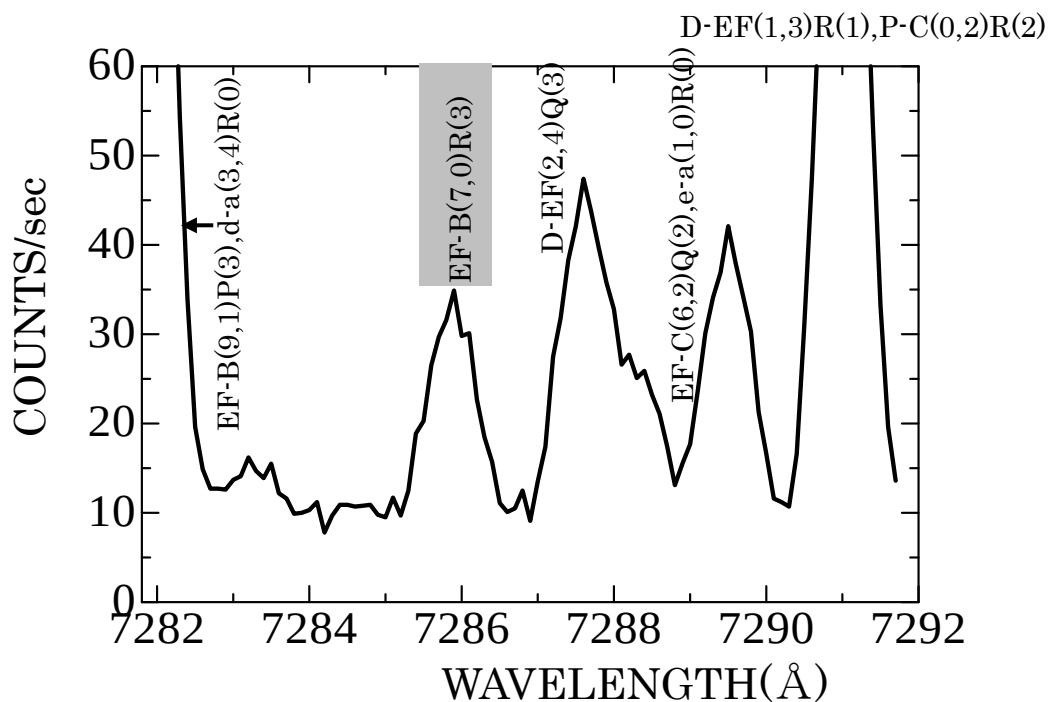


図 8-5 (g) H_2 波長分布 0.1Åきざみ, PM : R649, スリット : 0.05mm,
圧力 : 1.25 Pa, 電子加速電圧 : 40V, 電子電流 : 3.74 A/m²

【8-2-2】D-EF および B' -EF 線を含む波長分布

ここでは, EF 状態へのカスケード効果を調べるために寿命測定する $\text{D}^1\Pi_u$ および $\text{B}'^1\Sigma_u^+$ 状態からの発光線を含む波長分布を示す。

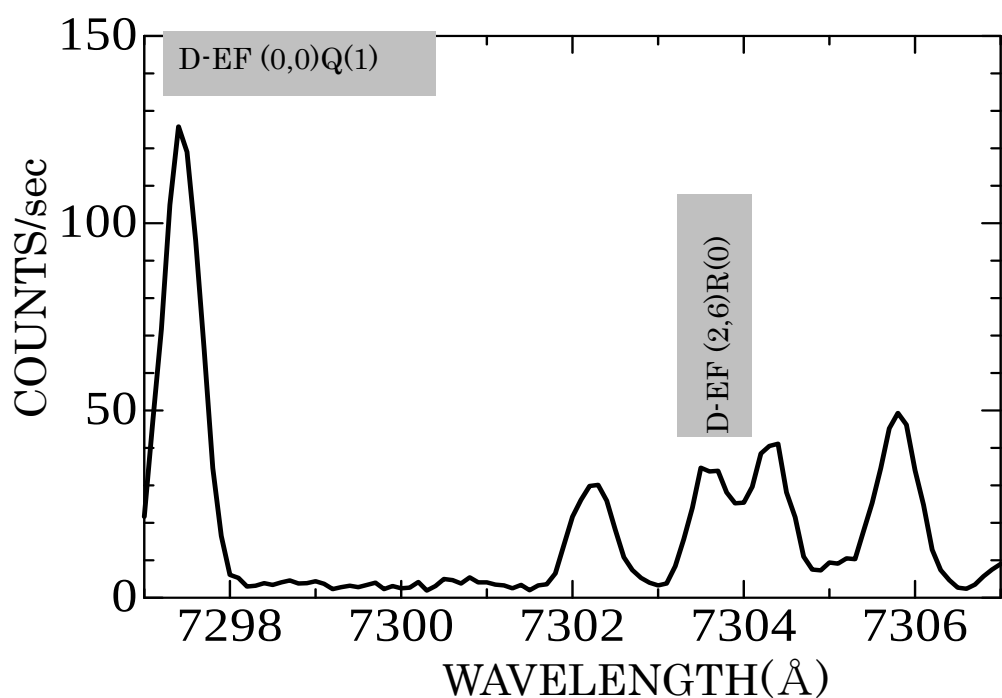


図 8-6 (a) H_2 D-EF および B' -EF 線を含む波長分布

0.1 Å きざみ, PM : R649, スリット : 0.04 mm, 圧力 : 1.57 Pa, 電子加速電圧 : 43 V, 電子電流 : 15.9 A/m²

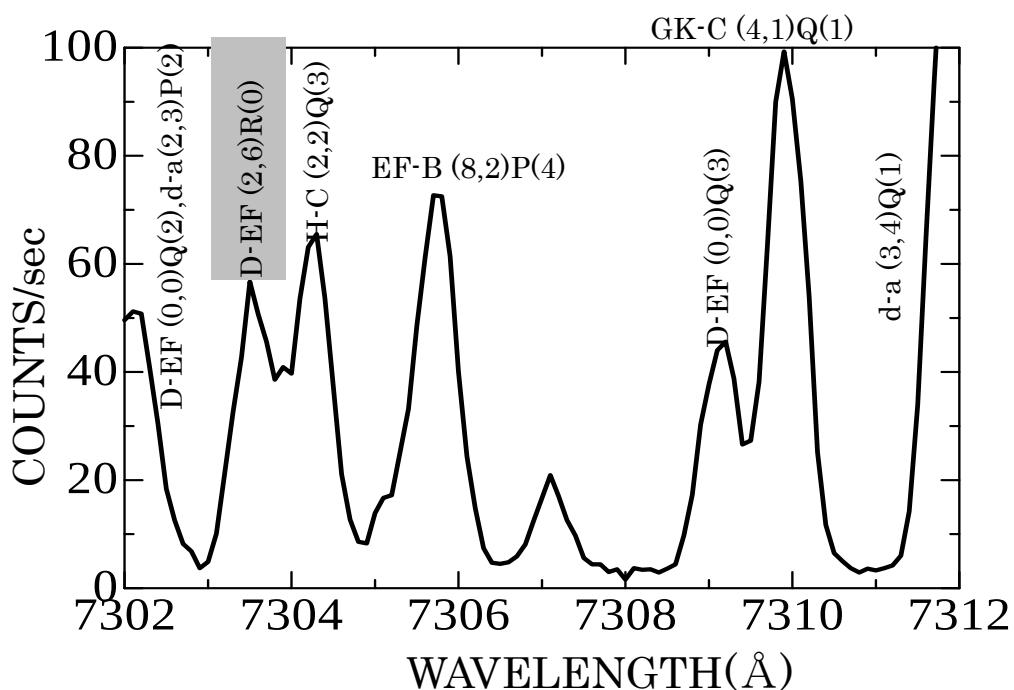


図 8-6 (b) H_2 D-EF および B' -EF 線を含む波長分布 0.1 Å きざみ, PM :

R649, スリット : 0.04 mm, 圧力 : 1.60 Pa, 電子加速電圧 : 43 V, 電子電流 : 30.2 A/m²

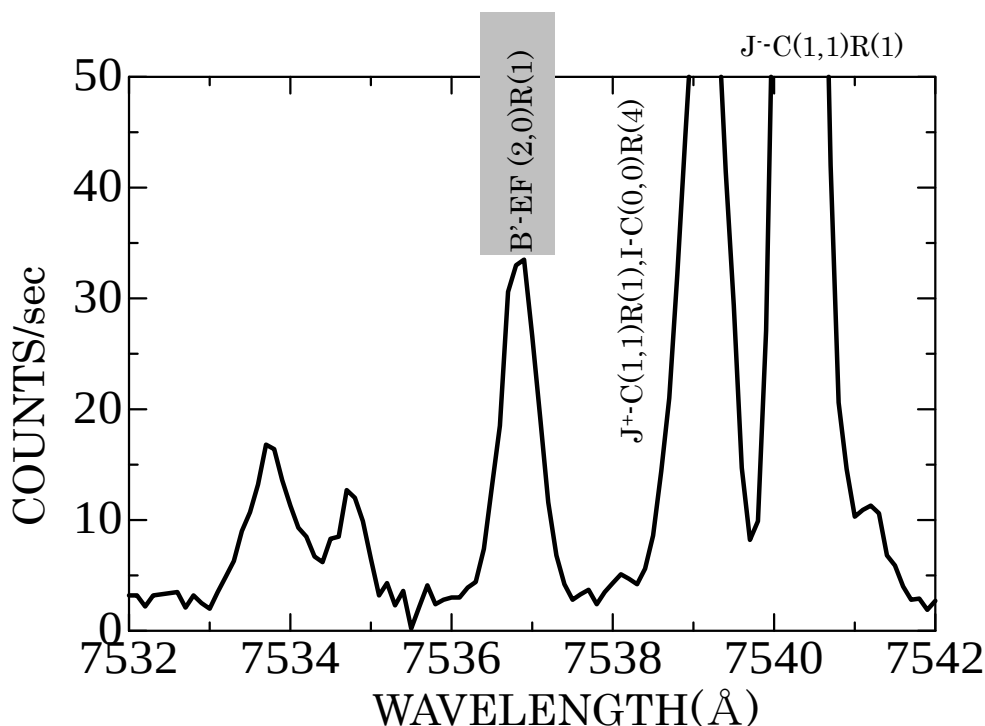


図 8-6 (c) H_2 D-EF および B' -EF 線を含む波長分布

0.1Å きざみ, PM : R649, スリット : 0.04mm, 圧力 : 1.54 Pa,
電子加速電圧 : 43V, 電子電流 : 26.8 A/m²

【8-3】寿命測定

【8-3-1】 $\text{D}^1\Pi_u$ および $\text{B}'^1\Sigma_u^+$ 状態の寿命測定

寿命測定の対象である $\text{EF}^1\Sigma_g^+$ 状態の生成へのカスケード効果を引き起こす状態としては, $\text{D}^1\Pi_u$, $\text{B}'^1\Sigma_u^+$, $\text{B}''^1\Sigma_u^+$, $\text{D}'^1\Pi_u$, および $\text{D}''^1\Pi_u$ 状態があるが ([Hub79]), これらのうち後者 3 状態からの強い発光は認められていないので ([Cro72]), $\text{D}^1\Pi_u$ および $\text{B}'^1\Sigma_u^+$ からのカスケード効果のみを問題とし, これら 2 状態の寿命を測定した。発光線としては, 強い発光が認められている D-EF (0,0)Q(1), D-EF (2,6)R(0), および B' -EF (2,0)R(1) 線を捕らえた。直流モードでのこれらの線の性質は図 8-5 に示すとおりである。

寿命測定は次の実験条件の下で行った。

- (1) 電子加速電圧 : 43V
- (2) 励起パルス条件 : 高さ 12V, 幅 200ns, ピーク電流 9-29A/m²
- (3) H_2 圧力 : 0.6 -1.0Pa
- (4) 光学条件 : PM R649 (−15°C), モノクロメータ スリット 0.04mm
- (5) TAC 条件 : 500ns/512channel, 繰り返し周波数 200kHz

崩壊曲線は, D-EF (0,0)Q(1) 線に対して図 3-1 (b) に示してある。測定結果を表 8-2 に示す。測定寿命は非常に短く, この程度の寿命に対する圧力依存性は, 設定した圧力条件

の下では無視できる。またカスケードや混合線の影響は解析過程で排除できた。ただ、測定対象の 2 状態は基底状態へも遷移可能なので、放射捕獲の影響を受けるはずである。しかし放射捕獲の影響は、測定寿命を真の寿命より長い向きにずらす【6-3-2】2. 参照）。一方測定された寿命は十分短いので、EF 状態へのカスケード効果除去の目的のためには、D および B' の測定寿命への放射捕獲の影響を調べる必要はないと考える。

表 8-2 D¹Π_u および B'¹Σ_u⁺ 状態の寿命

状態	発光線	寿命 (ns)	H ₂ 圧力 (Pa)
D ¹ Π _u $\nu=0, N=1$	D-EF (0, 0)Q(1)	2.8±0.2	0.61
D ¹ Π _u $\nu=2, N=1$	D-EF (2, 6)R(0)	3.0±0.3	1.01
B' ¹ Σ _u ⁺ $\nu=2, N=2$	B' -EF (2, 0)R(1)	5.0±0.3	1.01

【8-3-2】EF¹Σ_g⁺ $\nu=6, 7$ 振動・回転準位の寿命測定

本研究において寿命を測定した EF¹Σ_g⁺ 振動・回転準位は $\nu=6, N=0, 1, 2, 3$, および $\nu=7, N=1, 2, 3, 4$ である。 $\nu=6, N=4$ に対しては、捕らえるべき EF-B(6, 0)P(5) 線も EF-B(6, 0)R(3) 線とともに極めた弱く、また $\nu=7, N=0$ に対しては、測定可能な唯一の発光遷移である EF-B(7, 0)P(1) 線が P¹Σ_g⁺-C¹Π_u(0, 2)R(4) 線と重なるため ([Cro72]), 測定しなかった。そこで寿命測定は、EF-B (6, 0)P(1), (6, 0)P(2), (6, 0)P(3), (6, 0)P(4), (7, 0)P(2), (7, 0)P(3), (7, 0)P(4), および (7, 0)R(3) 線を捕らえることにより行った。実験条件は次のとおりである。

- (1) 電子加速電圧：39-56V
- (2) 励起パルス条件：高さ 12V, 幅 2000ns, ピーク電流 1.5-19A/m²
- (3) H₂ 圧力：0.6 -2.2Pa (ゼロ圧力に較正)
- (4) 光電子増倍管：R649 または R2257P (-15℃)
- (5) モノクロメータ スリット：0.04-0.05mm
- (6) TAC 条件：レンジ 2000ns/512channel, 繰り返し周波数 50kHz

一例として、EF-B (6, 0)P(1) に対する崩壊データを図 8-7 に示す。

これまでの寿命に関する報告から、寿命値は 100ns 以上と長いことが予想されるので、解析は全て DISCRETE (第 3 章参照) を使い、指数関数フィットを行った。解析範囲は 20ns < t < 1300ns とした。表 8-2 に示すごとく、カスケード遷移の寿命は極めて短いので、崩壊データのゼロ点近傍を解析範囲から除くことにより、カスケード効果を除去したわけである。多くの場合 1 成分フィットが成功し、2 成分の場合も、第 2 成分の振幅は主成分の 1/10 以下であった。

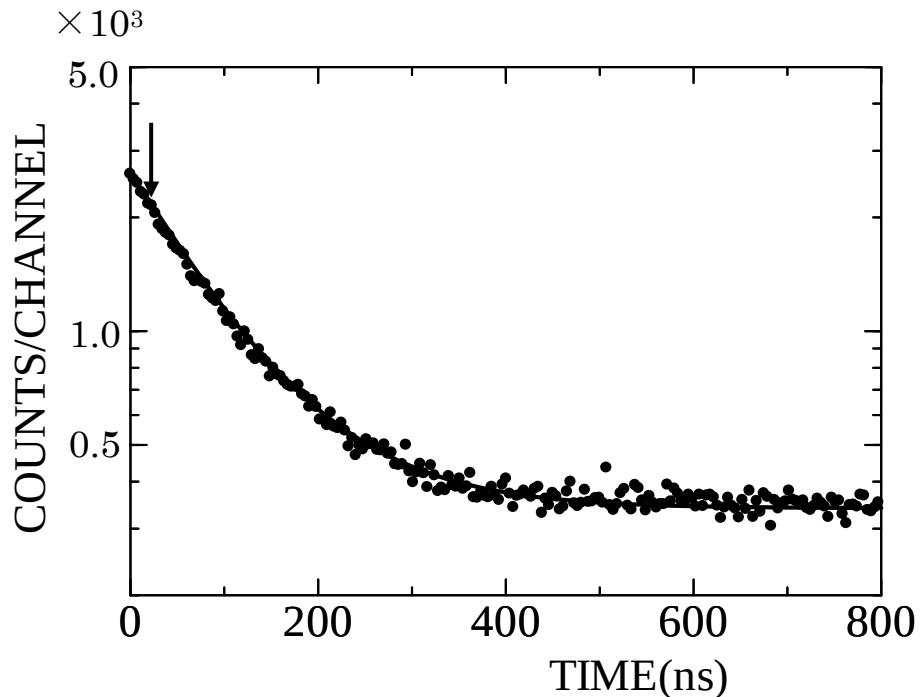


図 8-7 H_2 $\text{EF}^1 \Sigma_g^+ - \text{B}^1 \Sigma_u^+$ (6, 0)P(1)線に対する崩壊データ

使用した PM : R2257P, プロット点 : DCE データ (圧力 1.5Pa), 実線 :
 フィットした崩壊関数 $N = A \exp [-(t-20)/\tau] + B$, $A=1898$, B
 $=340$, $\tau=94.9\text{ns}$, フィット範囲 $20\text{ns} < t < 1300\text{ns}$. 矢印は解析開始
 時刻。

【8-3-3】混入線の影響

測定した寿命に対する混入・重複線の影響については、他の章で述べたのと同じように、
 [Cro72] の表を用いて測定対象線の波長から $\pm 1 \text{ \AA}$ 以内の発光線の強度 I を読み取り、(3
 -16) 式を使って混入線の対象線に対する混入比 N_x/N_m を見積もることにより調べた。以
 下、それぞれの測定線に対する混入線についてのコメントを述べる。波長の単位は全て $\text{\AA}$
 である。

(1) EF-B(6, 0)P(1)線 7509.05

$t\text{-a}^3 \Sigma_g^+$ (0, 2)R(0) 線 (“t” は [Cro72] の準位表に載っている 2 重励起状態) が重
 複する。この線の強度については、7531.14 $\text{\AA}$ の $t\text{-a}$ (0, 2)R(1) 線の強度 $I_x=0.3$ を適
 用し、対象線の強度 $I_m=3.3$ とともに (3-16) 式に代入すると対象線に対する強度比
 は 0.00075 と推定できる。その他の混入線を含めた混入比の総和は 0.0033。

(2) EF-B(6, 0)P(2)線 7526.68

混入比の総和は 0.0010。

(3) EF-B(6, 0)P(3)線 7544.05

混入比の総和は 0.0027。

(4) EF-B(6, 0)P(4)線 7573.69

7573.45 Å に EF-B(10, 0)R(1)線(混入比 0.0386)があるため, 混入比の総和は 0.0401。

(5) EF-B(7, 0)P(2)線 7386.49

混入比の総和は 0.0090。

(6) EF-B(7, 0)P(3)線 7424.84

対象線の強度が比較的弱いいため混入比の総和は 0.0208。

(7) EF-B(7, 0)P(4)線 7457.78

混入比の総和は 0.0035。

(8) EF-B(7, 0)R(3)線 7285.91

対象線の強度が比較的弱いいため混入比の総和は 0.0115。

以上の測定対象線に対する混入線の評価によると, 最大の混入比は EF-B(6, 0)P(4)線に対する約 0.04 である。一方, 本章のように DISCRETE のみの解析が適当である場合, 混入線による測定寿命の誤差については, 第 7 章の $k^3\Pi_u$ 状態の測定寿命の誤差の見積もりを適用してよいと考える。すなわち, 本章で対象とする寿命値とはやや異なるが, 図 7-5 を参照する。これによると, 混入比が 20%以下では寿命の誤差が 1%以下である。これに従うと, 本章のように最大 4%の混入比に対しては, 寿命の誤差は無視してよいと考える。何故なら, 後述するように統計および圧力補正の誤差が 2%以上であるからである。

【8-3-4】カスケードの影響

【8-3-1】節で述べたように, $EF^1\Sigma_g^+$ 準位へのカスケード遷移を考慮する状態は, $D^1\Pi_u$, および $B'^1\Sigma_u^+$ のみである。表 8-2 に示すように, 本研究で測定したこれらの状態の寿命は 5ns 以下であった。一方対象準位の寿命は, これまでの報告値から 100ns 程度であることがわかっている。したがって, DISCRETE による解析過程で, 解析範囲を $20\text{ns} < t$ とすることによりカスケードの影響を除去することができたと考える。

【8-3-5】測定寿命の圧力依存性

測定した $EF^1\Sigma_g^+$ 状態の寿命には, H_2 分子との衝突による quenching の影響があると考えられる。そこで, ゼロ圧力への較正を行う目的で, 寿命 τ の圧力依存性を EF-B(6, 0)P(2)線 (0.47–2.4Pa) および EF-B(7, 0)P(2)線 (0.71–3.4Pa) に対して測定した。その結果, (4-2) 式のごとく $1/\tau$ と圧力 p の間に直線関係があると仮定して, 傾き:

$$k = (4.4 \pm 1.1) \times 10^{-4} \text{Pa}^{-1} \text{ns}^{-1} \quad (8-2)$$

を得た。この値は, 測定した 2 つの発光線について, 誤差範囲内で一致している。図 8-7 に EF-B(7, 0)P(2)線に対する寿命の圧力依存性の例を示す。われわれは (8-2) 式で示した較正定数を, 本研究で測定したすべての寿命の圧力較正に使うことにする。理由は次のとおりである。

(1) 圧力較正定数 (8-2) が $\nu=6, 7$ に対してほぼ一致する。

(2) (8-2) は単位を変えると $k = (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$ となり, この値は Kligler と Rhodes の報告した値 $k = (2.1 \pm 0.4) \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$ ([Kli78]) と誤差範囲内で一致

する。

- (2) Kligler 等はまた, $EF^1\Sigma_g^+$ 状態の衝突消滅のメカニズムを詳しく調べ, 衝突消滅は電子緩和によって起こり, 回転緩和は無視できることを示した ([Kli80])。

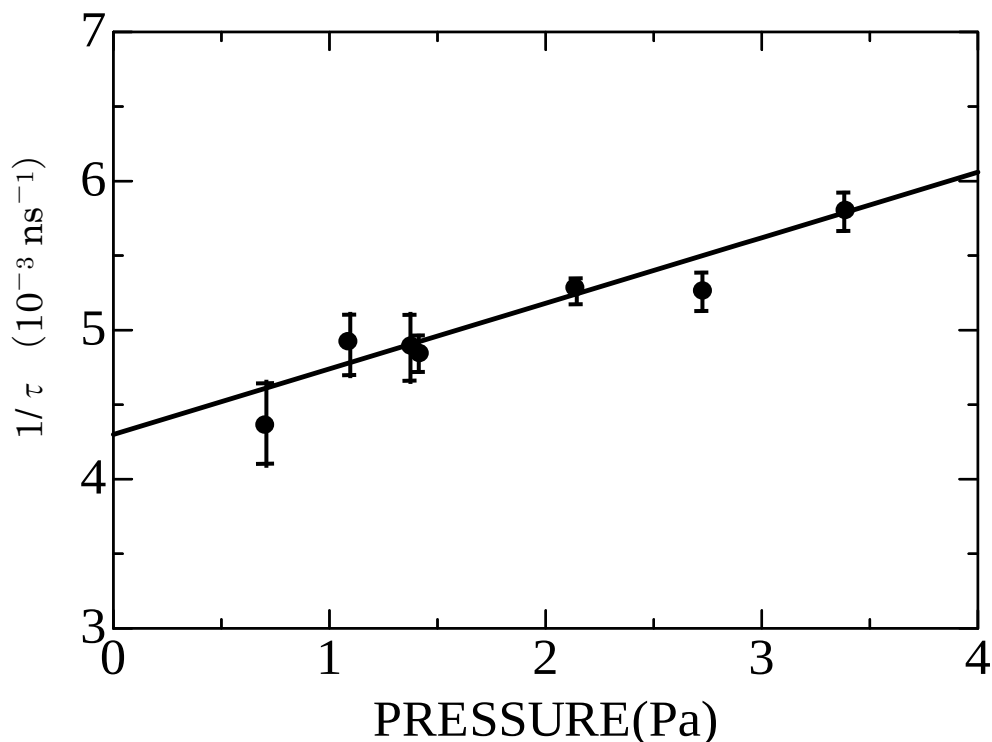


図 8-8 $H_2 EF^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+ (7,0)P(2)$ 線に対する寿命の圧力依存性
 フィット直線は $1/\tau = kp + 1/\tau_0$, $k = (4.4 \pm 1.1) \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \text{ ns}^{-1}$,
 τ_0 は圧力ゼロでの寿命で, $\tau_0 = 232.6 \pm 10.8 \text{ ns}$ 。

【8-3-6】寿命測定結果

表 8-3 に, 圧力ゼロに較正した測定寿命値を, 他の文献での報告値とともに示す。振動・回転量子数は, 【8-1-2】で述べた assignment によるものである。なお, $\nu=6$, $N=4$ および $\nu=7$, $N=0$ に対する測定値は直接測定によるものではなく, 後述する 2 準位間 Perturbation を仮定し, 他の測定値を使って導出したものである。表 8-3 から次のことがわかる。

- (1) $\nu=6$, $N=0, 1$ に対する本研究の測定値は, 報告されている測定値とも, 計算値ともよく一致する。
- (2) $\nu=7$, $N=0, 1$ に対する本研究の測定値は, 測定誤差を考慮すれば, 報告されている計算値とほぼ一致する。
- (3) 同じ N に対する $\nu=6$ と $\nu=7$ の寿命は, 小さい N に対しては大きく違っているが, N が大きくなるにつれて互いに近づいていく。

上記 (3) の振る舞いは, $\nu=6$ 準位と $\nu=7$ 準位の間に何らかの相互作用があることを予

想させる。このことはまた，【8－1】節で述べた $\nu=6$ および $\nu=7$ の回転エネルギー間の Perturbation 的振る舞いと関連があると考えられる。

表 8－3 圧力ゼロに較正した $\text{H}_2 \text{EF}^1 \Sigma_g^+$ ($\nu=6, 7$) の測定寿命
および他の文献に報告された寿命

ν	N	τ (ns, 測定値)	τ (ns, 報告値)	文献
6	0	101 ± 2	100 ± 20	[Kli78] b
	0		101 ± 6	[Cha86] b
	0		99.0	[Gla84]
	1	101 ± 2	99.0	[Gla84]
	2	110 ± 4		
	3	134 ± 6		
	4	170 ± 9^a		
7	0	246 ± 13^a	256.0	[Gla84]
	1	233 ± 11	245.0	[Gla84]
	2	209 ± 11		
	3	157 ± 5		
	4	129 ± 6		

測定値 a は Perturbation を仮定し，他の直接測定値を使って導出した寿命

報告値 b は測定値，他の報告値は計算値

【8－4】寿命の相関と Perturbation（半経験的解析）

【8－4－1】Perturbation の原因

【8－1】節では，測定された回転エネルギーと VR 分離近似の下で計算されたそれら差について，2つの振動準位 $\nu=6$ と $\nu=7$ の間に Perturbation に特徴的な様相が現れること，また【8－3】節では， $\nu=6$ と $\nu=7$ のそれぞれの回転準位の寿命の間に，やはり Perturbation に特徴的な様相が現れることを示した。では，これらの Perturbation は何によって起こるのか？われわれは第 4，6 章において，電子－核運動相互作用，すなわち非断熱相互作用による異なる電子状態間の Perturbation を扱った。しかしここで問題としているのは同じ電子状態内の Perturbation であり，電子－核運動相互作用ではありえない。

そこで，回転準位エネルギーに現れた Perturbation 的様相が，VR 分離近似を無摂動状態とする仮定に基づいていることを考慮すると，Perturbation の原因は振動－回転相互作用と考えられる。この「振動－回転相互作用」は，振動関数の計算の近似を上げる，つまり，ポテンシャルに加えられる回転エネルギーが核間距離によって異なることを考慮に入れる際に導入された用語である ([Vi169])。現在ではどこでも，回転エネルギーの計算は，上記振動－回転相互作用を取り入れたポテンシャルを使って行われている。しかし，いわば仮想的な状態として，VR 分離近似の下での回転状態を考えることにより，観測に現れた

Perturbation 的様相を理解することができるのである。

【8-4-2】2 準位間振動一回転相互作用の下での寿命を表わす式

まず全波動関数を電子・回転部分と振動部分に分けて表わすと

$$\Psi(\text{EF}^1 \Sigma_g^+, \nu, N) = |\text{EF}^1 \Sigma_g^+, N\rangle \frac{f_\nu^N(R)}{R} \quad (8-3)$$

これを全ハミルトニアン (1-10) の下での波動方程式 (1-20) に代入し、左から電子・回転波動関数 $|\text{EF}^1 \Sigma_g^+, N\rangle$ を乗じて、電子および角度変数で積分すると、次のような振動波動関数に関する波動方程式を得る。

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) + \frac{N(N+1)}{2\mu R} \right] f_\nu^N(R) = E_\nu^N f_\nu^N(R) \quad (8-4)$$

ここに $V(R)$ は、(1-7) の固有値である B0 電子エネルギーに (1-14) で表わされる断熱補正を加えた断熱ポテンシャル、 E_ν^N は全エネルギーである。また f_ν^N ($\nu=6, 7$) は perturb された振動波動関数で、無摂動状態、すなわち VR 分離近似の下での波動関数 (【8-1-2】節“注”参照) を使って次のように展開する。

$$f_\nu^N(R) = \alpha_{\nu,6}^N \bar{f}_6 + \alpha_{\nu,7}^N \bar{f}_7 \quad (\nu=6, 7), \quad (8-5)$$

ここに $\alpha_{\nu,6}^N$ および $\alpha_{\nu,7}^N$ は展開係数、 $\bar{f}_6$ および $\bar{f}_7$ は VR 分離近似の下での振動波動関数である。VR 分離近似におけるポテンシャル曲線は、 $N=0$ のものに一定値 (R によらない) を加えたものであるから、 $\bar{f}_6$ および $\bar{f}_7$ はそれぞれすべての N に対して同じである。すなわちこれらの関数は次の $N=0$ に対する波動方程式の解である。

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \bar{f}_\nu(R) = E_\nu^0 \bar{f}_\nu(R) \quad (8-6)$$

ここに E_ν^0 は $N=0$ に対する振動エネルギーで、(8-1) 式右辺の第 1 項である。

次に (8-5) を (8-4) に代入し、【1-5-4】と同様の手続きによって展開係数 $\alpha_{\nu,6}^N$ お

よび $\alpha_{\nu,7}^N$ 、および相互作用行列要素

$$H_{\nu,\nu'}^N = \left\langle \bar{f}_\nu \left| \frac{N(N+1)}{2\mu R^2} \right| \bar{f}_{\nu'} \right\rangle \quad (8-7)$$

を求めると、

$$\alpha_{6,6}^N = \alpha_{7,7}^N = \sqrt{\frac{d+\delta}{2d}}, \quad (8-8)$$

$$\alpha_{6,7}^N = -\alpha_{7,6}^N = \sqrt{\frac{d-\delta}{2d}}, \quad (8-9)$$

$$H_{6,7}^N = H_{7,6}^N = \frac{\sqrt{d^2 - \delta^2}}{2}. \quad (8-10)$$

ここに

$$d = E_7^N - E_6^N, \quad \delta = \bar{E}_7^N - \bar{E}_6^N \quad (8-11)$$

で、それぞれ観測されたエネルギーの差、および VR 分離近似の下でのエネルギー差である。

また $\bar{E}_7^N$, $\bar{E}_6^N$ は (8-1) 式で与えられる量である。なおわれわれは $H_{v,v'}^N$ の符号を正とした。

ここで重要なことは、(8-7) で表わされる $H_{v,v'}^N$ がゼロでないということは、振動関数 $\bar{f}_6$, $\bar{f}_7$ のどちらもゼロでない領域が存在するということである。これは、いわばトンネル現象が起こっていることを示唆している。

次に perturb された v ($v=6, 7$), N 状態に対する寿命を τ_v^N とすると、第 4 章 (4-16) の導出を参照して

$$1/\tau_v^N = (\alpha_{v,6}^N)^2 / \bar{\tau}_6^N + (\alpha_{v,7}^N)^2 / \bar{\tau}_7^N + \alpha_{v,6}^N \alpha_{v,7}^N I_v^N \quad (8-12)$$

を得る。ここに $\bar{\tau}_6^N$, $\bar{\tau}_7^N$ は、それぞれ $v=6, 7$ に対する無摂動寿命、すなわち振動関数を VR 分離近似の下で計算する寿命で、(1-49), (1-51), (1-57) 式を使って

$$1/\bar{\tau}_v^N = K \left\{ \sum_{v''} (\nu_{Bv''N+1}^{EFvN})^3 (\bar{d}(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,v,N})^2 \frac{N+1}{2N+1} + \sum_{v''} (\nu_{Bv''N-1}^{EFvN})^3 (\bar{d}(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,v,N})^2 \frac{N}{2N+1} \right\} \quad (8-13)$$

である。ここに $\bar{d}(\zeta)_{\Lambda,v'',N}^{\Lambda,v,N}$ は、VR 分離近似の下で計算する電気双極子モーメントである。こ

こでは

$$(\nu_{B,v'',N''}^{EF,6,N})^3 \simeq (\nu_{B,v'',N''}^{EF,7,N})^3 \quad (8-14)$$

の近似を仮定した。また I_v^N は干渉項で、(1-58) 式を $(A, A) \rightarrow A$ 遷移に変更して

$$I_v^N = 2K \frac{\sqrt{N(N+1)}}{2N+1} \times \left\{ \sum_{v''} (\nu_{Bv''N+1}^{EFvN})^3 \bar{d}(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,6,N} \bar{d}(\zeta)_{0,v'',N+1}^{0,7,N} + \sum_{v''} (\nu_{Bv''N-1}^{EFvN})^3 \bar{d}(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,6,N} \bar{d}(\zeta)_{0,v'',N-1}^{0,7,N} \right\} \quad (8-15)$$

となる。ここに K は定数である。注意すべきことは次の点である。

(1) (8-14) の近似の下では、干渉項は ν が 6 か 7 かにはよらない。

(2) 更なる近似

$$\left(\nu_{B,\nu'',N+1}^{EF,\nu,N}\right)^3 \simeq \left(\nu_{B,\nu'',N-1}^{EF,\nu,N}\right)^3, \quad \bar{d}(\varsigma)_{\Lambda,\nu'',N+1}^{\Lambda,\nu,N} \simeq \bar{d}(\varsigma)_{\Lambda,\nu'',N-1}^{\Lambda,\nu,N} \quad (8-16)$$

の下では、 $\bar{\tau}_\nu^N$ は N によらない。

(3) (8-16) の近似の下でも、干渉項は 0 にならない。これは、 Λ と $\Lambda \pm 1$ の間の Perturbation の場合 (第 4 章 $d^3\Pi_u^+$ と $e^3\Sigma_u^+$ の間, および第 6 章 $i^3\Pi_g^\pm$ と $j^3\Delta_g^\pm$ の間) とは異なる点である。

【8-4-3】測定寿命と Perturbation

ここではまず、これまで議論を進めてきた $EF^1\Sigma_g^+ \nu=6, 7$ 間の Perturbation の仮定を、測定および計算結果を使って検証する。すなわち次の項目を検証する。

(1) (8-7) によると $H_{6,7}^N/N(N+1)$ は N によらない。

(2) (8-8), (8-9), (8-12), および (8-12) – (8-15) に対する注意点 (1) から、

$$1/\tau_6^N + 1/\tau_7^N = 1/\bar{\tau}_6^N + 1/\bar{\tau}_7^N \quad \text{となり、注意点 (2) により } N \text{ によらない。}$$

その検証のために、 E_ν^N として [Cro72] からの引用値 (測定値), および $\bar{E}_\nu^N$ として (8-1)

式と [Wo185] による $1/\langle R^2 \rangle$ を使った計算値を, (8-6) – (8-11) に代入して計算した $\alpha_{\nu,\nu}^N$

および $H_{6,7}^N/N(N+1)$, また本研究での測定値を使った $1/\tau_6^N + 1/\tau_7^N$ を表 8-4 に示す。なお、

(8-1) 式の E_ν^0 としては, [Cro72] から引用した測定値を使った (【8-1-2】節参照)。

表 8-4 各回転状態に対する展開係数, 相互作用行列, および寿命の逆数の和

$\alpha_{6,6}^N$ は (8-8), $H_{6,7}^N$ は (8-10) により計算, $1/\tau_6^N + 1/\tau_7^N$ は測定値。

N	0	1	2	3	4
$\alpha_{6,6}^N$	1	0.999	0.980	0.881	0.710
$H_{6,7}^N/N(N+1)$	—	5.5	6.9	7.1	7.3
$1/\tau_6^N + 1/\tau_7^N$	—	1.42 ± 0.07	1.39 ± 0.09	1.38 ± 0.07	—

表(8-4)より、検証項目(1)は $\pm 13\%$ の範囲で満たされ、(2)は測定誤差範囲内で満たされることがわかる。(1)からの逸脱が比較的大きい理由は、問題とする2準位以外の準位からのPerturbationがあり、それに対して準位エネルギー(つまりエネルギー差 d)は寿命よりも敏感に影響を受けるためと考えられる。

本研究での寿命測定結果が2準位間Perturbationの仮定を良好に満たしていることを踏まえ、次に(8-12)式を本研究での測定寿命に最小自乗フィットさせ、最適化により、直接測定していない $\nu=7$, $N=0$ に対する寿命 τ_7^0 ($=\bar{\tau}_7^0$)、および干渉項 I_ν^N を求めた。結果は $\tau_7^0 =$

$246 \pm 13 \text{ ns}$, および $I_\nu^N = -(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1}$ であった。ただしこの過程では、 $\bar{\tau}_6^0$ として

測定値 $101 \pm 2 \text{ ns}$ を用い、 I_ν^N は N によらず一定とした。 I_ν^N を一定とする近似は、(8-15)

式の $\frac{\sqrt{N(N+1)}}{2N+1}$ が $N=1-4$ に対して $0.47-0.50$ しか変わらないので、悪い近似ではない。

さらにこれらの値を(8-12)式に代入して計算した τ_ν^N の再現値を、測定値とともに図(8-9)に示す。測定値と再現値はほとんど差はなく、フィッティングは良好である。そこで再現値を外挿して、 $\nu=6$, $N=4$ に対する寿命 $\tau_6^4 = 170 \pm 9 \text{ ns}$ を得た。

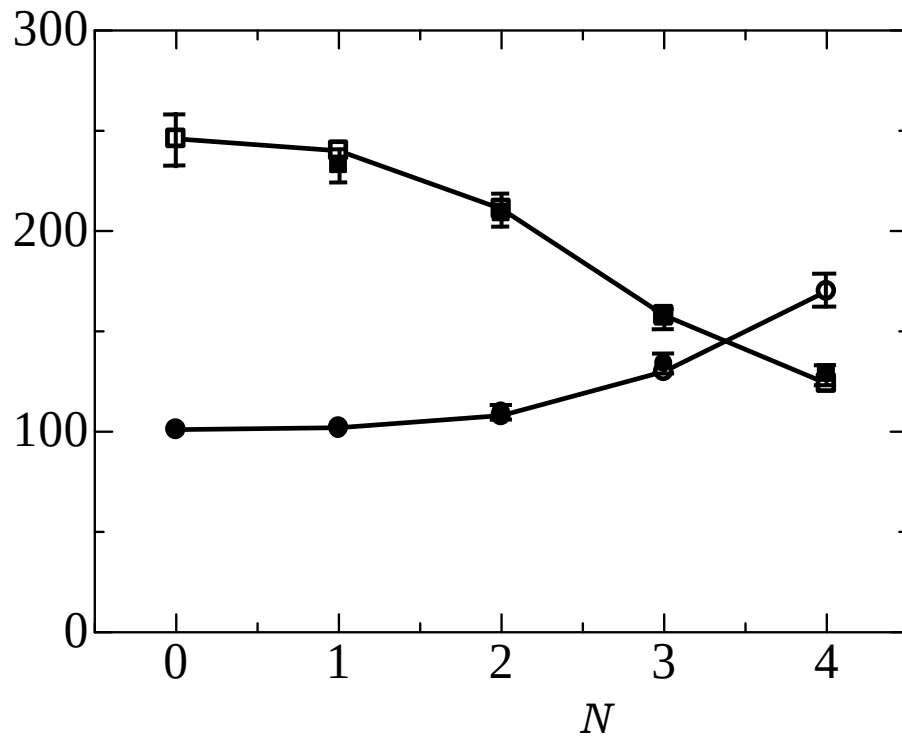


図8-9 寿命測定値および最小自乗フィットにおける再現値

● : $\nu=6$ に対する測定値, —○— : $\nu=6$ に対する再現値,
■ : $\nu=7$ に対する測定値, —□— : $\nu=7$ に対する再現値。

【8－5】第8章まとめ

1. $EF^1\Sigma_g^+$ $v=6, 7$ 状態に関する過去の文献を調べることにより、両状態の回転エネルギーの間には、振動・回転分離近似の下でのエネルギーを無摂動エネルギー、測定されたエネルギーを摂動エネルギーとする、2準位間 Perturbation の関係があることが予想された。
2. $EF^1\Sigma_g^+$ $v=6$ ($N=0, 1, 2, 3$) および $v=7$ ($N=1, 2, 3, 4$) に対する寿命を、電子衝撃・遅延同時計数法により測定した。これらの寿命には、分子間衝突による圧力依存性に対する補正を行った。また対象寿命へのカスケードの影響を見積もる目的で、 $D^1\Pi_u$ ($v=0, N=1, v=2, N=1$), および $B'^1\Sigma_u^+$ ($v=2, N=2$) に対する寿命測定を行った。
3. $EF^1\Sigma_g^+$ に対する寿命測定データは、DISCRETE (多重指数関数フィット) を使って解析した。
4. 測定寿命への混入線の影響、およびカスケードの影響は無視できることを示した。
5. 本研究で測定した寿命のうち比較可能なデータは、過去の測定値、および計算値とよく一致した。
6. $v=6, 7$ 間の 2 準位間 Perturbation を仮定し、それぞれの $N=0$ に対する寿命を無摂動寿命として表わした摂動寿命は、各回転状態に対する測定寿命によくフィットした。また、直接測定はせず、このフィッティングから導出した $v=7, N=0$ に対する寿命値は、過去の計算値と誤差範囲内で一致した。
7. $v=6, 7$ の各 N に対するエネルギーの変化、および寿命の変化の間には、はっきりした対応関係があり、どちらも 2 準位間 Perturbation により説明できる。この Perturbation は、振動・回転分離状態という仮想的な状態を無摂動状態とし、振動一回転相互作用によって引き起こされたと考えることができる。
8. 寿命測定結果は、エネルギー・データの解析において行った Dieke の misassignment の修正を支持するものであった。

9. 摂動寿命の表現式と測定寿命のフィッティングから、干渉項 I_v^N の値を決めることが

できた。符号については、 $\alpha_{6,6}^N \alpha_{6,7}^N I_6^N = -\alpha_{7,6}^N \alpha_{7,7}^N I_7^N < 0$ である ($\alpha_{v,v'}^N$ は展開係数)。なおこの干渉項が原因となり、 $N=4$ で $v=6$ の寿命と $v=7$ の寿命の長短が反転するという結果が生じたといえる。

10. 相互作用行列要素がゼロでないことから、ポテンシャルの山を通してのトンネル現象が起きていることが示唆される。

第9章 まとめ

【9-1】寿命測定

本研究は、水素分子の種々の励起状態の振動・回転準位の寿命を系統的に測定することにより、状態間遷移についての新しい知見を示すと同時に、測定方法である「電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数法」の有用性を調べることを目的とする。測定対象とした準位は、 H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^\pm$, $e^3\Sigma_u^+$; H_2 $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$; H_2 および D_2 $k^3\Pi_u^\pm$; および H_2 $\text{EF}^1\Sigma_g^+$ 状態のいくつかの振動・回転準位である。これらの準位の寿命測定のためにとらえた発光遷移は、 $(d^3\Pi_u^\pm, e^3\Sigma_u^+) \rightarrow a^3\Sigma_g^+$; $(h^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g^\pm, j^3\Delta_g^\pm) \rightarrow c^3\Pi_u^\pm$; $k^3\Pi_u^\pm \rightarrow a^3\Sigma_g^+$; および $\text{EF}^1\Sigma_g^+ \rightarrow \text{B}^1\Sigma_g^+$ の振動・回転線である。

測定では、到達真空度 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ の反応槽を満たした、測定時圧力 0.4–2.0 Pa の高純度ガスを、酸化物カソード付電子銃から発生した幅 200–500 ns, 高さ 8–12 V, ピーク電流 1–15 A/m² のパルス電子流で励起し、放射光子を波長分解能 0.65 Å (半値全幅) のモノクロメータで波長弁別した後、光子計数用光電子増倍管によって検出し、さらに励起時刻–光子検出時間差分布を時間一波高変換器および多チャンネル波高分析器を組み合わせた装置を使って収録した。収録した時間差分布データは、特定の励起状態にある分子数の時間的变化を示す崩壊データとなる。この崩壊データを解析することにより、励起状態の寿命を導出した。その解析には、指数関数型崩壊関数に装置関数 (幅 0.29 ns⁻¹ のガウス型) をコンボリュートしたフィット関数を使う解析ソフト (本論文著者が作成)、および多重指数関数解析ソフト DISCRETE (Provencher が開発) を併用した。

比較的寿命が長い $d^3\Pi_u$, $k^3\Pi_u$ および $\text{EF}^1\Sigma_g^+$ の寿命値に対しては、測定寿命の圧力依存性を測定し、衝突消滅に対する較正を行った。準安定状態 $c^3\Pi_u^-$ に発光遷移する可能性がある $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^\pm$, および $j^3\Delta_g^\pm$ 状態の寿命測定においては、放射捕獲の可能性を調べ、本研究の測定条件ではその影響は無視できることを示す一方、他の測定結果にはその影響の可能性を指摘した。また波長分解能の限界による他のスペクトル線の混入による誤差、および測定準位より上位にある準位からのカスケード効果による誤差について考察した。混入線による誤差については、すべての測定例に対して、きわめて波長分解能が高い Dieke の波長表に載っている混入線の強度を、様々な寿命成分を仮定した人工崩壊関数の解析結果に当てはめて誤差を見積もった。カスケード効果については、さまざまな工夫を凝らして、除去または誤差の見積もりを行った。まず候補となるカスケード準位から対象準位への遷移分岐比が小さくて無視できる場合がある。次にカスケード寿命が予想される測定寿命に比べてきわめて長い、あるいは短い場合は崩壊曲線の解析過程で除去できる。これらの方法では除けないカスケード遷移については、対象準位への遷移確率を知ることができる場合は、混入線による誤差の見積もりと同じ方法で誤差を見積もった。 H_2 $e^3\Sigma_u^+$ $v=1$, $N=2$, $i^3\Pi_g^+$ $v=1$, $N=1$, および $i^3\Pi_g^-$ $v=0$, $N=1$ に対しては、ANDC (Arbitrarily Normalized Decay Curve) 法によるカスケード効果の除去を試みた。

測定結果として、状態間遷移を起こしていない H_2 $d^3\Pi_u^-$ $v=1, 2, 3$, $N=1$ に対しては、誤差 3% 以下の寿命値が得られ、同じ実験条件の他の測定値と一致した。これらは本研究で行

った計算値と 4%以下の差で一致した。また同じく状態間遷移を起こしていない $EF^1\Sigma_g^+$ $v=6, N=0$ に対しては誤差 2%の寿命値が得られ、他の測定値および理論計算値と一致した。

【9－2】状態間遷移

1. 半経験的解析による 2 準位間 Perturbation の考察

(1) $d^3\Pi_u^+$ ($v=1$), $e^3\Sigma_u^+$ ($v=4$) 間の Perturbation

同じ N の回転準位間に L-uncoupling 相互作用を仮定して、摂動関数を無摂動関数で展開することにより、摂動寿命を無摂動寿命で表わす式を作った。展開係数は観測された d-e 間のエネルギー差と、未知の相互作用行列要素を使って表わすことができる。この展開式を作る過程で、 Π , Σ 混合状態から Σ 状態への発光遷移の場合は量子力学的干渉項が近似的にキャンセルされることを指摘した。そこで $d^3\Pi_u$ の無摂動寿命として Π_u^- の測定寿命を使い、 $d^3\Pi_u^+$ ($v=1$) の $N=1, 2, 3$ に対する寿命に展開式をフィットさせることにより、 $e^3\Sigma_u^+$ ($v=4$) の無摂動寿命 τ_e^0 、および相互作用行列要素を導出した。この際、 H_2 と D_2 の寿命変化の比較から、 H_2 $e^3\Sigma_u^+$ ($v=4$) 状態は前期解離しているという重要な予測をした。これまで、 $e^3\Sigma_u^+$ 状態が前期解離しているという報告は、解離生成物の飛行時間測定結果が一例あるのみである。後に、この τ_e^0 は前期解離を仮定した計算結果と一致することがわかった。次の段階として、同じパラメータを使った $e^3\Sigma_u^+$ ($v=4$) の寿命を表わす展開式が、 $N=1, 2, 3$ に対する測定寿命を再現するかどうかを調べた。結果は、傾向としては再現しているが、一部で量的な一致は得られなかった。その原因として、 $e^3\Sigma_u^+$ ($v=4$) の測定寿命へのカスケード効果、あるいは 2 準位間相互作用の仮定が十分満たされない可能性があげられる。

(2) $EF^1\Sigma_g^+$ ($v=6$), $EF^1\Sigma_g^+$ ($v=7$) 間の Perturbation

ここで取り上げた Perturbation は、同じ断熱状態内の異なる振動準位間のもので、他にあまり報告例を見ないものである。よく知られているように、 $EF^1\Sigma_g^+$ 状態のポテンシャルは double minimum の形をしているが、 $v=6$ と $v=7$ はそれぞれの minimum に局在している最も高い振動状態である。我々はこの 2 つの準位間に振動－回転相互作用を仮定して半経験的解析を行った。

ここでは無摂動状態として、仮想的な振動－回転分離状態を仮定した。これによると、振動・回転エネルギーは、 $N=0$ に対する振動エネルギーに一定値 $N(N+1)/2\mu\langle R^2 \rangle$ を加えたものであり、振動波動関数は $N=0$ に対して計算する。ここに $\langle R^2 \rangle$ は核間距離の二乗の平均値である。我々は、 $N=1-4$ に対して Wolniewicz et al. が計算した振動・回転エネルギー(無摂動エネルギー)と、Dieke によって観測された振動・回転エネルギー(摂動エネルギー)との間に、Perturbation 特有の関係(高いほうはより高く、低いほうはより低い向きにずれる)があることを確認した。またこの過程で、Dieke の振動・回転準位に misassignment があることを指摘し、修正した。

寿命については、2 準位間 Perturbation を仮定して摂動寿命を無摂動寿命を使って表わす式を作り、 $v=6, N=0-3$ 、および $v=7, N=1-4$ の測定寿命にフィットさせ、 $v=6, N=4$ の寿命値、 $v=7, N=0$ の寿命値 $\bar{\tau}_7^0$ 、および干渉項を導出した。ここで展開係数

はそれぞれの N に対する摂動エネルギー間隔および無摂動エネルギー間隔を使って表わした。導出した $\bar{\tau}_7^0$ は報告されている計算値と一致した。この解析の結果、 $\nu=6$ および $\nu=7$ に属する回転準位の寿命の N 依存性は、2 準位間の振動一回転相互作用に基づく Perturbation の仮定を完全に支持することがわかった。

2. 理論計算との比較—Perturbation を受けている状態の寿命

(1) $i^3\Pi_g^-$ — $j^3\Delta_g^-$ 間の Perturbation

$i^3\Pi_g^\pm$ および $j^3\Delta_g^\pm$ は、どのサブレベルも Perturbation を受けているので、実験的に無摂動状態のデータ(エネルギー, 寿命)を得ることはできない。そのため、半経験的解析ではなく、純理論計算(本著者の共同研究者である A. V. Stolyarov et al. による)との比較を行った。比較する理論は、 $i^3\Pi_g^-$ — $j^3\Delta_g^-$ 間に L-uncoupling 相互作用を仮定し、発光の下位状態として $b^3\Sigma_u^+$, $e^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u^\pm$ を仮定して寿命を計算したものである。Perturb された $i^3\Pi_g^-$ および $j^3\Delta_g^-$ の波動関数は、それぞれ電子・回転関数と振動関数の積からなる無摂動 Π , Δ 波動関数で展開し、振動関数に関する結合型 Schrödinger 波動方程式を解いた。波動方程式に含まれる BO ポテンシャル, L-uncoupling 行列要素, および断熱補正項は Explicitly Correlated Wavefunction (ECW) で計算されたものを使うか,あるいは量子欠損法 (QDT) を使って計算した。また、寿命の計算に必要な遷移双極子モーメント関数は、GT0 基底を用いた全配置間相互作用法を使って計算した。本研究測定結果と比較する理論計算の中の QDT は Stolyarov et al. が開発した独特の方法である。

この理論計算結果は、すでに $i^3\Pi_g^-$ ($\nu=0$, $N=1$), $j^3\Delta_g^-$ ($\nu=1$, $N=3$) について他の測定値および計算値と比べられ、精度のよい Ray et al. の測定結果との一致を見ており、下位状態として $e^3\Sigma_u^+$ を考慮しない Shins et al. の理論計算結果との違いが指摘されていた。これに対して本研究では、 i^- ($\nu=0$, $N=1$), i^- (0, 2), j^- (0, 2), j^- (0, 4) に対する寿命を測定し、 j^- については実験誤差範囲内 (6–9%) で Stolyarov et al. の理論値と一致するが、 i^- については約 35% 本研究のほうが長い結果となった。この違いの原因としてカスケード効果を予想し、 i^- (0, 1) に対して ANDC 解析を行ったが、28% の理論値との差が残った。

(2) $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^+$, $j^3\Delta_g^+$ 間の Perturbation

ここでは、 h ($\nu=0$, $N=1$), h (0, 2), h (1, 1), g (0, 1), g (1, 1), g (1, 2), i^+ (0, 1), i^+ (1, 1), j^+ (0, 2) の寿命を測定し、理論値と比べた。比較する理論値は、Stolyarov et al. の計算値と、Schins et al. の計算値である。Stolyarov et al. の計算では、電子配置混合状態である $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ を単一配置状態 $s^3\Sigma_g^+$ (1s3s), $d^3\Sigma_g^+$ (1s3d) に分解し、 $i^3\Pi_g^+$, $j^3\Delta_g^+$ を加えた 4 状態間に、静電相互作用 (s-d 間), L-uncoupling 相互作用 (d-i, i-j 間) を仮定して、振動関数を求めるための結合型 Schrödinger 波動方程式を解いた。この方程式の中の BO ポテンシャル, 断熱補正項, および相互作用行列要素は QDT (量子欠損理論) を使って計算した。下位状態としては $b^3\Sigma_u^+$, $e^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u$ を仮定して寿命を

計算した。寿命は、遷移双極子モーメント関数として文献から引用した *ab initio* 計算値、および QDT 計算値を使って計算したが、両者に有意な差はない。Schins et al. の計算値は全てについて Stolyarov et al. の計算値より 3%以上長く、その原因は下位状態として $e^3\Sigma_u^+$ を仮定しなかったこととされた。また $g(1, 2)$ に対する Stolyarov et al. の計算値は Ray et al. の測定値と 1.7%の範囲で一致した。

本研究の測定値は、 $h(0, 1)$, $h(0, 2)$, $h(1, 1)$, $g(0, 1)$, $g(1, 1)$, $g(1, 2)$, および $j^+(0, 2)$ に対しては、Stolyarov et al. の計算値と測定誤差 (4–13%) 範囲内で一致したが、 $i^+(0, 1)$ および $i^+(1, 1)$ に対しては、20–30% 本研究のほうが長かった。そこで、 $i^+(1, 1)$ に対してカスケードの影響を予想し、ANDC 解析を行った。その結果は、解析範囲によってやや違いが生じ、成功とはいえないが、修正寿命は理論値とほぼ一致した。

3. 理論計算との比較—前期解離または自動イオン化を起こしている状態の寿命

(1) 前期解離状態 H_2 $d^3\Pi_u^-$ $v=4, 5, 6$ の寿命

H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$ $v \geq 4$ 状態は、 $1s+2l$ への解離極限を越えるので前期解離の可能性がある。 $d^3\Pi_u^+$ については $e^3\Sigma_u^+$ を通しての強い前期解離により発光が観測されていないが、 $d^3\Pi_u^-$ についても、Burshtein et al. が $v=4, 5, 6$ に対する測定寿命が $v \leq 3$ に比べて著しく短いという報告をしている。そこで本研究では、 H_2 および D_2 $d^3\Pi_u^-$ $v=4, 5, 6$, $N=1, 2, 3$ に対する寿命を測定し、理論計算と比べた。

理論計算は、発光遷移と前期解離の競争過程を仮定し、Stolyarov et al. によってなされたものである。前期解離確率の計算は相手として $c^3\Pi_u^-$ 、相互作用として動径結合を仮定し、フェルミの黄金則を使って行った。発光寿命の計算は、発光遷移の下位状態として $a^3\Sigma_g^+$ 状態を仮定して行った。振動関数を求める波動方程式を解くのに必要な B0 ポテンシャルおよび断熱補正項、また前期解離確率を求めるのに必要な動径結合行列要素、および発光遷移確率を求めるのに必要な遷移双極子モーメント関数については、 $c^3\Pi_u^-$ に対する断熱補正項を QDT で計算した他は、*ab initio* 計算 (GTO 基底セットによる全配置間相互作用法) を行うか、あるいは他の文献から求めた ECW 計算値または逆摂動法による計算値を用いた。その結果 $d^3\Pi_u^-$ $v=4, 5, 6$ に対する計算値は、 $v \leq 3$ に比べて 15–28% 程度に短く、Burshtein et al. の測定結果に比べても 37–52% 程度に短いという結果になった。

それに対して本測定結果は、 H_2 については $v \leq 3$ に比べて 24–45% 短い。また v が大きいほど寿命が短いという傾向は計算結果と一致する。一方 D_2 $v=4, 5, 6$ については $v \leq 3$ の寿命値との間に有意な差はない。このように本測定結果は H_2 に対する前期解離の仮定の正しさを示す結果となったが、計算値は本測定結果より 50–60% 程度に短いという違いが残った。

(2) 前期解離状態 $e^3\Sigma_u^+$ $v=0-5$ の寿命

H_2 $d^3\Pi_u^+$ $v=1$ および $e^3\Sigma_u^+$ $v=4$ の寿命の N 依存性についての半経験的解析結果から、 H_2 $e^3\Sigma_u^+$ $v=4$ 状態は前期解離しているという予測が得られたので、 H_2 および D_2 $e^3\Sigma_u^+$ $v=0-5$ の寿命を系統的に測定し、計算結果と比べた。

理論計算は $d^3\Pi_u^-$ と同じく、発光遷移と前期解離の競争過程を仮定した。前期解離確

率の計算は相手として $b^3\Sigma_u^+$, 相互作用として動径結合を仮定し, フェルミの黄金則を使って行った。発光寿命の計算は, 発光遷移の下位状態として $a^3\Sigma_g^+$ 状態を仮定して行った。振動関数を求める波動方程式を解くのに必要な B0 ポテンシャルおよび断熱補正項, また前期解離確率を求めるのに必要な動径結合行列要素, および発光遷移確率を求めるのに必要な遷移双極子モーメント関数については, ab initio 計算を行うか, あるいは他の文献から求めた ECW 計算値を用いた。

まず本研究測定値へのカスケードの影響, および $v=4$ に対する理論計算値への $d^3\Pi_u^+ v=1$ からの Perturbation を考慮しないで, 本測定結果と理論計算結果を比べると, $v=1$, $N=2$; $v=3$, $N=2$; および $v=4$, $N=2$ に対して本研究のほうに誤差範囲を超えて長く, $v=2$, $N=2$ に対しては本研究のほうに誤差範囲を超えて短い他は, 測定誤差 (4–30%) 範囲内で一致した。また, 全測定値について, v が大きくなるほど短くなるという傾向は一致した。計算値との差が大きい $v=1$, $N=2$ については ANDC 解析により, また $v=3$, $N=2$ に対してはカスケード準位として $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$ を仮定して誤差の見積もりを行った結果, 誤差範囲内で計算結果と一致したが, $v=4$, $N=2$ についてはなお, 測定値のほうに計算値より長い。その他の準位の測定値については, カスケードの誤差評価による計算値との一致の改善は得られなかった。

また, $v=4$, $N=1, 2, 3$ の計算値への $d^3\Pi_u^+ v=1$ からの Perturbation の影響による修正を半経験的解析で求めた結果, わずかしが長くならず, $v=4$, $N=2$ について測定値と一致するにはいたらなかった。なお D_2 については, 測定結果は計算結果とほぼ一致し, 前期解離していないという予測が再確認された。

なお, $d^3\Pi_u^-$ および $e^3\Sigma_u^+$ において H_2 と D_2 の間に前期解離寿命の違いがあること, および前期解離寿命が v とともに短くなることについて, 波動関数的考察を行った。

(3) 自動イオン化状態 $k^3\Pi_u^-$ の寿命

H_2 $k^3\Pi_u$ 状態は, Π^+ については $v=0$ しか発光が観測されないが, Π^- については自動イオン化極限を超えて $v=7$ まで発光が観測されている。一方 D_2 $k^3\Pi_u$ 状態は, Π^+ , Π^- とも高い振動準位まで発光が観測されている。本研究では, 第二解離極限を超える $v \geq 1$, および第一イオン化極限を超える $v \geq 4$ に対する H_2 $k^3\Pi_u^-$ 状態の寿命に注意を払いつつ, 系統的な寿命測定を行い, 理論計算と比較した。寿命測定のためにとらえる発光線は, $k^3\Pi_u^-$ に対しては $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+ Q$ 線, $k^3\Pi_u^+$ に対しては同じく P, R 線である。測定結果に対するカスケードの影響は無視できるという評価を下した。測定結果は, H_2 $k^3\Pi_u^-$ の振動・回転準位の寿命は解離極限を超えてもほぼ変わらず, イオン化極限を超える $v=4, 5, 6$ に対して v とともに短くなった。 H_2 $k^3\Pi_u^+ v=0$; $N=1, 2, 4$, および D_2 $k^3\Pi_u^- v=0-6$; $N=2$ の寿命はほぼ一定で, H_2 $k^3\Pi_u^- v \leq 3$ に対する寿命にほぼ等しい。

本研究測定結果と比較する理論計算は, Stolyarov et al. によってなされたもので, 発光, 前期解離, 自動イオン化に対する遷移確率をそれぞれ計算して加えることにより, 寿命を計算した。発光の下位状態としては $a^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ を仮定, 前期解離については $k^3\Pi_u^- \rightarrow c^3\Pi_u^-$ 間に動径結合相互作用, 自動イオン化については H_2 $k^3\Pi_u^- \rightarrow H_2^+ X^2\Sigma_g^+$ 間に動径結合相互作用を仮定した。計算に必要なパラメータのうち,

単一電子配置状態の $B0$ エネルギー、および $H_2^+ X^2\Sigma_g^+$ 状態の $B0$ エネルギーと断熱補正項は *ab initio* 法で計算されたものを文献から引用したが、その他のパラメータは全て QDT を使って計算した。配置混合状態である $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, および $k^3\Pi_u^-$ 状態は diabatic 状態に分解し、必要なパラメータは QDT により計算した。

測定結果と理論計算結果を比較すると、 $H_2 k^3\Pi_u^- v=0-3$ については、 $v=3$ に対して測定値がわずかに短い他は、測定値も理論値もほぼ一定で一致し、前期解離は無視できるという結果を示した。イオン化極限を越える $v \geq 4$ に対しては、測定値も理論値も v とともに短くなり、自動イオン化が起きていることを示しているが、 $v=4$ に対しては 17%、 $v=6$ に対しては 23% 理論値のほうが短い。 $D_2 k^3\Pi_u^- v=0-6$ については、測定値も理論値もほぼ一定で、 $H_2 k^3\Pi_u^- v=0-3$ の寿命値にほぼ等しく、前期解離確率も自動イオン化確率も発光遷移確率に比べて非常に小さいことを示している。

【9-3】電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数 (DCEP) 法の有用性と限界

1. 使用した装置

本研究で採用した「電子衝撃励起と光子計数を組み合わせた遅延同時計数 (DCEP) 法」は、次のような装置 (ソフトウェアを含む) を使用し、性能の向上を図った。

- (1) 高強度の電子流を発生するとともに、電子流のオン・オフ機能を十分発揮する電子銃
- (2) 圧力制御機能および差動排気機能を持つ電子・分子反応槽
- (3) 高い波長分解能とともに、大きな集光能力を持つ波長弁別用モノクロメータ
- (4) 電子衝撃励起および電子流のオン・オフ機能を正しく発揮させるための励起パルス発生器、光子検出用光電子増倍管、また励起および光子検出の時間情報を正しく保持するための種々の伝達回路など、高性能エレクトロニクス
- (5) 高い比例性を持つ時間-波高変換器と多チャンネル波高分析器を組み合わせた時間差分布データ収録装置
- (6) 収録された時間差分布データ (崩壊曲線) を解析するための、2つの互いに補い合う解析プログラム

これらの装置により、DCEP 法は寿命測定法として次のような効力を発揮した。

- (1) 広い振動・回転準位にわたって、単一スペクトル線をとらえての系統的寿命測定を可能にする。
- (2) 圧力の影響を受けないか、あるいは簡単な補正によってゼロ圧力での寿命値が得られるような低い圧力範囲での寿命測定を可能にする。
- (3) 副次的成分を含む崩壊曲線から測定対象成分を抽出し、対象準位の寿命を導出するとともに誤差を見積もる。

2. 本研究における DCEP 法の限界

- (1) 系統的測定の中の一部に、発光強度の不足から統計誤差が大きいデータがあった。
- (2) 波長分解能の限界から、対象線以外のスペクトル線の混入を許し、寿命値に大きな

誤差をもたらすデータがあった。また他の線との重複の危険から、測定対象とする発光線が限られた。

- (3) 電子エネルギーを対象準位のしきい値よりかなり高く設定せざるを得なかったため、カスケード成分の混入を許し、誤差の見積もりを困難にした。
- (4) 電子銃に酸化カソードを使用したのが、約48時間程度の使用にしか耐え得ず、弱い発光線のデータを取るには、いくつかの RUN のデータを加えざるを得なかった。これは誤差を大きくした。

3. DCEP 法の有用性

以上見てきたように、本研究で採用した DCEP 法を使つての寿命測定には、現状では種々の限界があるが、以下のような価値ある有用性を示した。

- (1) 水素分子の基底状態からの光学的遷移が禁止されている3重項状態を直接励起するには、現状では電子衝撃励起を使うほかはない。
- (2) 寿命の系統的測定において、寿命値が大きく変化する様子を明瞭に示し、価値ある知見を引き出した。すなわち $d^3\Pi_u^+ v=1, N=1, 2, 3$ に対する寿命の変化、 $d^3\Pi_u^- v=4, 5, 6$ と $v=1, 2, 3$ の寿命の違い、 $e^3\Sigma_u^+ v=0-5$ に対する寿命の変化、 $k^3\Pi_u^- v=4, 5, 6$ と $v=1, 2, 3$ の寿命の違いおよび $v=4, 5, 6$ に対する寿命の変化、および $EF^1\Sigma_g^+ v=6, N=0-3$ と $v=7, N=0-3$ の間にある寿命の相関などである。
- (3) 理論計算値との比較において、理論における仮定の正しさ、および計算方法の正しさを証明できるほどの精度を持った寿命測定値を数多く提供した。すなわち、 $e^3\Sigma_u^+ v=0-5$ に対する測定値、および $h^3\Sigma_g^+ v=0, 1$; $g^3\Sigma_g^+ v=0, 1$; $j^3\Delta_g v=0$ に対する測定値などである。
- (4) 発光を伴わない強い非断熱遷移に対しては、遷移確率を定量的に測定することは現状では困難である。しかし、発光との競争過程であるような弱い非断熱遷移に対しては、寿命測定は遷移確率の優れた測定手段である。

【9-4】今後の課題

今後の課題として重要なことは次のことである。

1. 実験技術について

本研究で使用した電子銃は、放出電流が最大 30A/m^2 程度であったが、発光強度が弱い線をとらえるにはやや不足である。エネルギーについては 0.2eV 程度の分解能を持ちながら、空間電荷のためエネルギーを決定できず、このことがカスケードの影響への対処を複雑なものとした。また48時間程度の連続使用にしか耐え得ず、このことが弱い発光線の寿命測定の誤差を大きくした。そこで、空間電荷の影響を受けず電子エネルギーを設定でき、長時間安定してさらに強い電子流を発生する電子銃の開発が必要である。これには真空槽や反応槽の改良も必要であろう。

2. 理論計算との比較について

本研究での測定結果と理論計算結果との比較において、 v や N への依存性は合致しているが、絶対値は測定誤差を超えて食い違っている例がいくつかあった。例えば H_2

$d^3\Pi_u^- \nu=4, 5, 6$; $k^3\Pi_u^- \nu=4, 5, 6$ 等である。これらについては、実験の側からの検討はしたが、理論の側からの検討はしていない。今後、理論計算のより詳細な検討が必要である。

3. 状態間遷移の範囲の拡大について

本研究で扱った状態、例えば H_2 $d^3\Pi_u^\pm$, $e^3\Sigma_u^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g^\pm$, $j^3\Delta_g^\pm$, および $k^3\Pi_u^\pm$ の状態間遷移の相手としては、すべての可能性を調べたとは言えず、解析方法を簡単にするために、主要な状態を選んだことは否定できない。本研究で詳しく解析しなかった例として、 $d^3\Pi_u^+ \nu=2, N=2$ の寿命値がある。この測定寿命は 31.7 ± 0.5 ns で、同じ振動準位の $N=1, 3$ の寿命に比べて異常に短い (表 4-4)。これは、本研究で選んだ $e^3\Sigma_u^+$ が状態間遷移の相手とすると、準位エネルギーが離れすぎていて説明できない。しかし、 $d^3\Pi_u^+ \nu=2, N=2$ のエネルギーに近いエネルギーをさらによく調べると、 $c^3\Pi_u \nu=13, N=2$ のエネルギーが約 40cm^{-1} の差で存在することが理論計算結果の中に発見された。この準位の寿命は極めて短いことがわかっているので、少なくとも定性的説明は可能である。もう 1 つの例として、 $k^3\Pi_u^- \nu=2, N=2$ 準位は $d^3\Pi_u^- \nu=5, N=2$ に極めて近く、後者の寿命は前期解離のためかなり短い (第 5 章) のに、前者はこれに影響を受けていない (第 7 章)。このような例を他にも探し、本研究結果を補強していくことが必要である。

4. 他の準位の寿命測定について

本論文で発表していない興味ある寿命測定対象としては次のような準位がある。

(1) H_2 および D_2 $f^3\Sigma_u^+ (\nu, N)$

第 6 章で、未発表の $f^3\Sigma_u^+ (\nu, N)$ に対する寿命値をいくつか示したが、これらの寿命値に大きな違いがあるということは、前期解離など、状態間遷移の影響を蒙っている可能性を示している。系統的寿命測定を行う価値があると考ええる。

(2) H_2 および D_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=6$

本研究では H_2 $\nu=0-5$ に対して寿命測定を行い、 ν とともに寿命が短くなるという、前期解離の特徴を示し、理論計算とも大筋で一致した。しかし、 H_2 $e^3\Sigma_u^+ \nu=6, N=2$ を上位準位とする発光遷移は、前期解離状態である $\nu=4, 5$ からの発光線に比べて強い発光線を伴い、理論が予測するように比較的強い前期解離を起こしていない可能性がある。

(3) Assign されていない準位の探索

Dieke の波長表 ([Cro72]) には、同定されていない強いスペクトルが多数載っている。これらは、Assign されていない準位に関連していると考えられる。A. Weingartshofer et al. は、 H_2 のイオン化エネルギー近辺に、既知の準位とはわずかに異なるいくつかの準位があることを実験的に示した ([Wei75])。これらの準位からの発光をとらえて寿命測定を行い、既知の寿命と比較することにより、新しい準位の発見が期待できる。

その他、波長分解能の向上、解析プログラムの改良、および ANDC 法を含むカスケード対策の強化・改善などの課題があげられるが、上記”1”が達成されればこれらの課題もそれに伴って解決されるものである。

付録

付録 1 圧力較正係数

カッコ内に測定を記述した章を示した。

1. $\text{H}_2 \text{ d}^3\Pi_{\text{u}}^- \nu=1, N=1$ 状態, 較正範囲 : 0.3–4.0Pa
較正係数 : $K=(1.07\pm0.14)\times10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ (4 章)
2. $\text{H}_2 \text{ f}^3\Sigma_{\text{u}}^+ \nu=0, N=0$ 状態, 較正範囲 : 0.4–1.5Pa
較正係数 : $K=(1.10\pm0.35)\times10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ (記述なし)
3. $\text{H}_2 \text{ k}^3\Pi_{\text{u}}^- \nu=2, N=1$ 状態, 較正範囲 : 0.3–1.8Pa
較正係数 : $K=(1.61\pm0.27)\times10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ (7 章)
4. $\text{D}_2 \text{ k}^3\Pi_{\text{u}}^- \nu=2, N=2$ 状態, 較正範囲 : 0.6–1.7Pa
較正係数 : $K=(1.94\pm0.39)\times10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ (7 章)
5. $\text{H}_2 \text{ EF}^1\Sigma_{\text{g}}^+ \nu=6, N=1$ 状態, 較正範囲 : 0.5–2.4Pa
較正係数 : $K=(0.42\pm0.21)\times10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ (8 章)
6. $\text{H}_2 \text{ EF}^1\Sigma_{\text{g}}^+ \nu=7, N=1$ 状態, 較正範囲 : 0.7–3.4Pa
較正係数 : $K=(0.44\pm0.11)\times10^{-3}\text{ns}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ (8 章)

付録 2 解離極限 (基底状態のゼロ・レベルから測る)

解離極限	H_2	D_2
	エネルギー (cm^{-1})	エネルギー (cm^{-1})
1s+1l	36117.4 ^a	36748.9 ^b
1s+2l	118377.2 ^a	119029.8 ^b
1s+3l	133608.6 ^a	134267.4 ^b

a: [Sha71] より引用, b: [Dre86] より引用。

謝 辞

本論文の作成に当たり、熱心なご指導と、暖かい励ましをいただいた東京工業大学理工学研究科 河内宣之教授に深く感謝します。

本論文の対象となった研究は、筆者が 38 年間に在職した日本工業大学で行われたものです。研究開始当初から変わらぬ励ましとご支援をいただいた日本工業大学 大川陽康理事長に厚く御礼を申し上げると同時に、適切な環境を整えてくださった日本工業大学 柳沢章学長はじめ、大学関係者のみなさまに心から感謝いたします。

また本論文を構成する研究論文の共同執筆者であるモスクワ大学理学部 Andrey V. Stolyarov および Elena A. Pazyuk 両博士の友情とご協力には心から感謝するとともに、共同研究の過程で有益な教えをいただいた群馬大学工学部 佐藤久博士にお礼を申し上げます。

最後に、日本工業大学共通系物理研究室において、さまざまな面でご協力とご指導をいただくとともに、時には一緒に研究を行い、時には活発に意見をかわした、日本工業大学 鈴木一良名誉教授、柳下崇名誉教授、藤崎雅彦元専任講師、塚林功教授、佐藤杉弥準教授の諸先生方に、心から感謝の意を表します。

平成 23 年 3 月

発表論文リスト

1. T. Kiyoshima: “Lifetime Measurement of $d^3\Pi_u$ State of Hydrogen Molecule” , J. Phys. Soc. Jap. **56**, 1989–1995(1987)
2. T. Kiyoshima and H. Sato: “Perturbation Effects on Lifetimes of $d^3\Pi_u$ States in H_2 and D_2 ” , Phys. Rev. A **48**, 4771–4774(1993)
3. T. Kiyoshima, S. Sato, S. O. Adamson, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov: “Competition between Predissociative and Radiative Decays in the $e^3\Sigma_u^+$ and $d^3\Pi_u^-$ States of H_2 and D_2 ” , Phys. Rev. A **60**, 4494–4503(1999)
4. T. Kiyoshima and S. Sato: “Correlation of Lifetimes Observed in Two Vibrational Levels of the H_2 $EF^1\Sigma_g^+$ State” , Chem. Phys. Lett. **342**, 461–466(2001)
5. T. Kiyoshima, S. Sato, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov and M. S. Child, “Lifetime Measurements and Quantum-Defect Theory Treatment of the $k^3\Pi_u^-$ State of Hydrogen Molecule” , J. Chem. Phys. **118**, 121–129(2003)
6. S. O. Adamson, E. A. Pazyuk, N. E. Kuz’ menko, A. V. Stolyarov and T. Kiyoshima, “Nonadiabatic Representation for the $i^3\Pi_g^-—j^3\Delta_g^-$ Complex of H_2 and D_2 ” Phys. Rev. A **61**, 052501–1–14(2000)
7. E. A. Pazyuk, V. I. Pupyshev, V. A. Stolyarov and T. Kiyoshima, “Molecular Hydrogen $3s, d^3\Lambda_g^+$ Complex Revisited” , J. Chem. Phys. **116**, 6618–6627(2002)

参考文献

- [Ada00] S. O. Adamson, E. A. Pazyuk, N. E. Kuz' menko, A. V. Stolyarov and T. Kiyoshima, "Nonadiabatic Representation for the $i^3\Pi_g^- - j^3\Delta_g^-$ Complex of H_2 and D_2 "
Phys. Rev. A **61**, 052501–14(2000)
- [Ali90] A. Alikacem and M. Larzillière, "Fourier Transform Spectroscopy Analysis of the 3d-triplet Complex Visible Emission Spectra of H_2 ", J. Chem. Phys. **93**, 215–223(1990)
- [Asa59] 浅野 徹, "実験値計算法", 日刊工業新聞社(1959)
- [Ast91] S. A. Astashkevich, B. P. Lavrov, L. L. Pozdeev, and V. I. Ustimov, "Regular and Irregular Perturbations of the Rovibronic Terms and Radiative Transition Probabilities of Homonuclear Diatomic Molecules: Semiempirical Approach", Opt. Spectrosc. (USSR) **70**, 164–166(1991)
- [Ast94] S. A. Astashkevich and B. P. Lavrov, "Probabilities of Radiative Transitions from Electronic Vibration-Rotation Levels of the nl -Complex of Highly Excited Electronic States in a Diatomic Molecule", Optics and Spectroscopy **76**, 30–37(1994)
- [Ast96] S. A. Astashkevich, M. Käning, E. Käning, N. V. Kokina, B. P. Lavrov, A. Ohl, and J. Röpcke, "Radiative Characteristics of $3p\Sigma$, Π ; $3d\Pi^-$, Δ^- States of H_2 and Determination of Gas Temperature of Low Pressure Hydrogen Containing Plasma", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **56**, 725–751(1996)
- [Ban70] A. D. Bandrauk and M. S. Child, "Analytic Predissociation Linewidths from Scattering Theory", Mol. Phys. **19**, 95–111(1970)
- [Ban76] A. D. Bandrauk and J. P. Laplante, "Analytic Energy Shifts, Linewidths, and Line Profiles in Predissociation", J. Chem. Phys. **65**, 2592–2601(1976)
- [Bau65] E. Bauer and C. D. Bartkey, "Calculation of Inelastic Electron-Molecule Collision Cross Sections by Classical Methods", J. Chem. Phys. **43**, 2466–2476(1965)
- [Ber66] R. S. Berry, "Ionization of Molecules at Low Energies", J. Chem. Phys. **45**, 1228–1245(1966)
- [Ber70] R. S. Berry and S. E. Nielsen, "Dynamic Coupling Phenomena in Molecular Excited States. II. Autoionization and Predissociation in H_2 , HD, and D_2 ", Phys. Rev. A **1**, 395–411(1970)
- [Bis73] D. M. Bishop and R. W. Wetmore, "Vibrational Spacings for H_2^+ , D_2^+ and H_2 ", Mol. Phys. **26**, 145–157(1973)
- [Blu35] G. H. Dieke and R. W. Blue, "The Fulcher Bands of HD and D_2 ", Phys. Rev. **47**, 261–272(1935)

- [Bog81] I. P. Bogdanova, G. V. Efremova, B. P. Lavrov, V. N. Ostrovskii, V. I. Ustimov, and V. I. Yakovieva, "Measurement of Cross Sections for Electronic-Rotational Excitation of $d^3\Pi_u^- v$ States of Orthohydrogen by Electron Impact", Opt. Spectrosc. (USSR) **50**, 63-65(1981)
- [Bös79] N. Böse and F. Linder, "Threshold Excitation in H_2 and D_2 by Electron Impact and Predissociation of Triplet States measured by Electron-Photon Coincidences", J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **12**, 3805-3817(1979)
- [Bro32] W. G. Brown and G. E. Gibson, "Predissociation in the Spectrum of Iodine Chloride", Phys. Rev. **40**, 529-543(1932)
- [Bur90] M. L. Burstein, B. P. Lavrov, A. S. Melnikov, V. P. Prosikhin, S. V. Yurgenson, and V. N. Yakoviev, "Measurement of the Radiative Lifetimes and Collisional-Quenching Rate Coefficients for the H_2 Molecule $d^3\Pi_u^-$, v, N Levels", Opt. Spectrosc. (USSR) **68**, 166-168(1990)
- [Byl83] F. Bylicki and H. G. Weber, "Magnetic Resonance and New Molecular Property in NO_2 ", J. Chem. Phys. **78**, 2899-2909(1983)
- [Cah69] P. Cahill, "Determination of the Lifetime of the $d^3\Pi_u$ State of H_2 ", J. Opt. Soc. America **59**, 875-876(1969)
- [Car89] P. K. Carroll and E. J. Croke, "Predissociation in the $v=13, 14, 15$ and 16 of the $B^3\Pi_g$ State of N_2 : High Resolution Studies", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22**, 2717-2726(1989)
- [Cha86] D. W. Chandler and L. R. Thorne, "Measured Radiative Lifetimes for H_2 and HD in the $E, F^1\Sigma_g^+$ Electronic State", J. Chem. Phys. **85**, 1733-1737(1986)
- [Chi79] L. Y. C. Chiu and D. K. Bhattacharyya, "Lifetime of Fine Structure Levels of Metastable H_2 in the $c^3\Pi_u$ State", J. Chem. Phys. **70**, 4376-4382(1979)
- [Com85] G. Comtet and D. P. De Bruijn, "Calculation of the Lifetimes of Predissociative Levels of the $c^3\Pi_u$ State in H_2 and D_2 ", Chem. Phys. Lett. **94**, 365-370(1985)
- [Cro72] H. M. Crosswhite, "*The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Dieke*", Wiley, New York(1972)
- [Cur71] L. J. Curtis, H. G. Berry and J. Bromander, "A Meanlife Measurement of the $3d^2D$ resonance doublet in SiIII by a Technique Which Exactly Accounts for Cascading", Phys. Lett. A **34**, 169-170(1971)
- [Dam94] J. Damas, F. Borondo, and F. Martin, "Predissociative Lifetimes of the $2^3\Pi_g$ State of the H_2 Molecule" Chem. Phys. Lett. **226**, 235-240(1994)
- [Dav60] E. R. Davidson, "First Excited $^1\Sigma_g^+$ State of H_2 . A Double-Minimum Problem", J. Chem. Phys. **33**, 1577(1960)
- [Dav61] E. R. Davidson, "First Excited $^1\Sigma_g^+$ State of the Hydrogen Molecule", J. Chem. Phys. **35**, 1189-1202(1961)

- [Day78] R. L. Day, R. J. Anderson and F. A. Sharpson, “Radiative Decay Constants of the H_2 Fulcher Bands” , J. Chem. Phys. **69**, 5518-5520
- [Deh76] P. M. Dehmer and W. A. Chupka, “Very High Resolution Study of Photoabsorption, Photoionization, and Predissociation in H_2 ” , J. Chem. Phys. **65**, 2243-2273(1976)
- [Deh80] P. M. Dehmer and W. A. Chupka, “Predissociation of the $3p\pi D^1\Pi_u^+$ State in H_2 , HD, and D_2 ” , Chem. Phys. Lett. **70**, 127-130(1980)
- [Die35-1] G. H. Dieke, “A Class Perturbations of Molecular Levels” , Phys. Rev., **47**, 870-876(1935)
- [Die35-2] G. H. Dieke, “The Triplet $3p$ Complex of the Hydrogen Molecule” , Phys. Rev. **48**, 610-614(1935)
- [Die36] G. H. Dieke, “The $2s^1\Sigma \rightarrow 2p^1\Sigma$ Bands of the Hydrogen Molecule” , Phys. Rev. **50**, 797-805(1936)
- [Die41] G. H. Dieke, “Intensities in Perturbations” , Phys. Rev. **60**, 523-529(1941)
- [Die49] G. H. Dieke, “Bands from Doubly Excited Levels of the Hydrogen Molecule” , Phys. Rev. **76**, 50-57(1949)
- [Die58] G. H. Dieke, “The Molecular Spectrum of Hydrogen and Its Isotopes” , J. Mol. Spectrosc. **2**, 494-517(1958)
- [Dre79] K. Dressler, R. Gallusser, P. Quadrelli, and L. Wolniewicz, “The EF and GK $^1\Sigma_g^+$ States of Hydrogen (Calculation of Nonadiabatic Coupling)” , J. Mol. Spectrosc. **75**, 205-219(1979)
- [Dre86] K. Dressler and L. Wolniewicz, “Improved Adiabatic Corrections for the $B^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$, and $D^1\Pi_u$ States of the Hydrogen Molecule and Vibrational Structures for H_2 , HD, and D_2 ” , J. Chem. Phys. **85**, 2821-2830(1986)
- [Dre95] K. Dressler and L. Wolniewicz, “Improved Theoretical $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ Wavefunctions, Energies, and Transition Moments for the H_2 Molecule” , Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99**, 246-250(1995)
- [Duf88] J. Dufayard, B. Majournat and O. Nedelec, “Predissociation of $HgH A^2\Pi_{1/2}$ by Inner Crossing with $X^2\Sigma^+$ ” , Chem. Phys. **128**, 537-547(1988)
- [Dya65] M. I. D’Yakonov and V. I. Perel, “Coherence Relaxation during Diffusion of Resonance Radiation”, Sov. Phys. JETP **20**, 997-1004(1965)
- [Eyl81] E. E. Eyler and F. M. Pipkin, “Direct Lifetime Measurement of Laser-Excited $n=3$ Levels in Para- H_2 ” , Phys. Rev. Lett. **47**, 1270-1272(1981)
- [Fan61] U. Fano “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shift” Phys. Rev. **124**, 1866-1878(1961)
- [Fre70] R. P. Freis and J. R. Hiskes, “Radiative Lifetime for the $2p\pi^3\Pi_u$ State of the Hydrogen Molecule”, Phys. Rev. A **2**, 573-580(1970)
- [Fre73] R. S. Freund and T. A. Miller, “Fine Structure and Hyperfine Structure of

- Para-H₂, d(3p) $^3\Pi_u$ ($\nu=0-3$) via Microwave Optical Magnetic Resonance Induced by Electrons" J. Chem. Phys. **58**, 3565-3573(1973)
- [Fre79] J. E. Frederic and R. D. Hudson, "Predissociation Linewidths and Oscillator Strengths for the (2-0) to (13-0) Schumann-Runge Bands of O₂", J. Molec. Spectrosc. **74**, 247-258(1979)
- [Fre85] R. S. Freund, J. A. Schiavone and H. M. Crosswhite, "The Electronic Spectrum and Energy Levels of the Deuterium Molecule", J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, 235-383(1985)
- [Gal77] C. Galloy and J. C. Lorquet, "Nonadiabatic Interaction in Unimolecular Decay. III. Selection and Propensity Rules for Polyatomic Molecules", J. Chem. Phys. **67**, 4672-4680(1977)
- [Gin66] M. L. Ginter, "Molecular Constants for l-Uncoupling Electronic States of Diatomic Molecules", J. Chem. Phys. **44**, 950-955(1966)
- [Gla84] M. Glass-Maujean, P. Quadrelli, and K. Dressler "Ab Initio Computation of Radiative Lifetimes of the H₂ Molecule in the Nonadiabatically Coupled $J=1$ States Derived from $\{EF+GK+H\bar{H}\}^{-1}\Sigma_g^+I\Pi_g^+$ ", J. Chem. Phys. **80**, 4355-4363(1984)
- [Gra83] M. M. Graff, J. T. Moseley, J. Durup and E. Roueff, "Predissociation Rates of the A¹ Π State of CH⁺", J. Chem. Phys. **78**, 2355-2362(1983)
- [Guy79] P. M. Guyon, J. Breton and M. Glass-Maujean, "Predissociation of the $^1\Pi_u^\pm$ States of H₂: Measurement of the Various Dissociation Yield", Chem. Phys. Lett. **68**, 314-319(1979)
- [Han82] J. C. Hansen and J. T. Moseley, "Lifetimes and Predissociation Mechanism of O₂⁺ b⁴ Σ_g^- ($\nu=5-8$)", J. Chem. Phys. **77**, 1206-1213(1982)
- [Hau70] J. T. Haugen "The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules", *National Bureau of Standards Monograph* (1970)
- [Her50] G. Herzberg, "*Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*", Van Nostrand-Reinhold, New Jersey (1950)
- [Her56] S. Heron, R. W. P. McWhirter, and E. H. Rhoderick, "Measurement of Lifetimes of Excited States of Helium Atoms", Proc. R. Soc. A **234**, 565-583(1956)
- [Her72] G. Herzberg and Jungen, "Rydberg Series and Ionization Potential of the H₂ Molecule", J. Mol. Spectrosc. **41**, 425-486(1972)
- [Her82] G. Herzberg and Jungen, "High Orbital Angular Momentum States in H₂ and D₂", J. Chem. Phys. **77**, 5876-5884(1982)
- [Hol47] T. Holstein, "Imprisonment of Resonance Radiation in Gases", Phys. Rev. **72**, 1212-1233(1947)
- [Hol51] T. Holstein, "Imprisonment of Resonance Radiation in Gases. II", Phys. Rev.

- 83, 1159-1168 (1951)
- [Hub79] K. P. Huber and G. Herzberg, “*Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*” (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [Imh77] R. E. Imhof and F. H. Read, “Lifetimes in Atoms, Molecules and Ions”, Rep. Prog. Phys. **40**, 1-104(1977)
- [Joh77] B. R. Johnson, “New Numerical Methods Applied to Solving the One-Dimensional Eigenvalue Problem”, J. Chem. Phys. **67**, 4086-4093(1977).
- [Jul71] P. S. Julinne, “Predissociation of the H_2 $D^1\Pi_u$ State”, Chem. Phys. Lett. **8**, 27-28(1971)
- [Jun77] Ch. Jungen and O. Atabek, “Rovibronic Interactions in the Photoabsorption Spectrum of Molecular Hydrogen and Deuterium: An Application of Multichannel Quantum Defect Methods”, J. Chem. Phys. **66**, 5584-5609(1977)
- [Kad04] 門 信一郎, 山崎大輔, 飯田洋平, 肖 炳甲, “水素分子 Fulcher 帯発光における P, R 枝の異常性”, J. Plasma Fusion Res. **80**, 783-792(2004)
- [Kei87] S. R. Keiding and N. Bjerre, “The Triplet 3s, 3d Complex of HD”, J. Chem. Phys. **87**, 3321-3331(1987)
- [Kha86] M. A. Khakoo and S. Trajmar, “Electron-Impact Excitation of the $a^3\Sigma_g^+$, $B^1\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u$, and $C^1\Pi_u$ State of H_2 ”, Phys. Rev. A **34**, 146-156(1986)
- [Kin75] G. C. King, F. H. Read and R. E. Imhof, “The Measurement of Molecular Lifetimes by the Photon-Photon Delayed Coincidence Method”, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **8**, 665-673(1975)
- [Kin97] I. Kink, R. Hutton, B. Nyström, I. Martinson, K. Ishii, K. Ando, T. Kambara, Y. Nakai, T. M. Kojima and Y. Awaya, “Lifetime of the $3p^2P_{3/2}$ Level in Na-Like Kr25” Phys. Rev. A **55**, 3229-3232(1997)
- [Kit85] M. Kitamura, T. Kondow, K. Kuchitsu, T. Munakata and T. Kasuya, “Fluorescence Lifetimes and Spontaneous Predissociation of $I^{35}Cl(B0^+, v' = 1 \text{ and } 2)$ as Studied by Laser Excited Fluorescence”, J. Chem. Phys. **82**, 4986-4990(1985)
- [Kiy87] T. Kiyoshima: “Lifetime Measurement of $d^3\Pi_u$ State of Hydrogen Molecule”, J. Phys. Soc. Jap. **56**, 1989-1995(1987)
- [Kiy93] T. Kiyoshima and H. Sato: “Perturbation Effects on Lifetimes of $d^3\Pi_u$ States in H_2 and D_2 ”, Phys. Rev. A **48**, 4771-4774(1993)
- [Kiy99] T. Kiyoshima, S. Sato, S. O. Adamson, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov: “Competition between Predissociative and Radiative Decays in the $e^3\Sigma_u^+$ and $d^3\Pi_u^-$ States of H_2 and D_2 ”, Phys. Rev. A **60**, 4494-4503(1999)
- [Kiy01] T. Kiyoshima and S. Sato: “Correlation of Lifetimes Observed in Two Vibrational Levels of the H_2 $EF^1\Sigma_g^+$ State”, Chem. Phys. Lett. **342**, 461-466(2001)
- [Kiy03] T. Kiyoshima, S. Sato, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov and M. S. Child, “Lifetime

- Measurements and Quantum-Defect Theory Treatment of the $k^3\Pi_u^-$ State of Hydrogen Molecule”, J. Chem. Phys. **118**, 121-129(2003)
- [Kiy04] T. Kiyoshima “Expression of Lifetime for Radiative Transition from a Mixing State in a Homonuclear Diatomic Molecule”, Report of Nippon Institute of Technology **34**, 277-297(2004)
- [Kiy06] 清島達郎, “分子の励起状態の寿命測定—2. データの解析—”, 日本工業大学研究報告, **35**, 457-466(2006); 清島達郎, “ANDC 法を用いた計測寿命からのカスケード効果の除去”, 日本物理学会講演概要集 **61**, 第2分冊 175(2006)
- [Kli78] D. J. Kligler and C. K. Rhodes, “Observation of Two-Photon Excitation of the H_2 E, F $^1\Sigma_g^+$ State”, Phys. Rev. Lett. **40**, 309-312(1978)
- [Kli80] D. J. Kligler, J. Boker, and C. K. Rhodes, “Collisional and Radiative Properties of the H_2 E, F $^1\Sigma_g^+$ State”, Phys. Rev. A **21**, 607-617(1980)
- [Kol63] W. KoŁos and L. Wolniewicz “Nonadiabatic Theory for Diatomic Molecules and Its Application to the Hydrogen Molecule” Rev. Mod. Phys. **35**, 473-483(1963)
- [Kol69] W. KoŁos and L. Wolniewicz, “Theoretical Investigation of the Lowest Double-Minimum State E, F $^1\Sigma_g^+$ of the Hydrogen Molecule”, J. Chem. Phys. **50**, 3228-3240(1969)
- [Kol77] W. KoŁos and J. Rychlewski, “Ab Initio Potential Energy Curves and Vibrational Levels for the c, I, and I States of the Hydrogen Molecule”, J. Mol. Spectrosc. **66**, 428-440(1977)
- [Kol90] W. KoŁos and J. Rychlewski, “Unusual Double-Minimum Potential Energy Curves: The h and g $^3\Sigma_g^+$ States of the Hydrogen Molecule”, J. Mol. Spectrosc. **143**, 212-230(1990)
- [Kol95] W. KoŁos and J. Rychlewski, “The $a^3\Pi_g$ State of the Hydrogen Molecule”, J. Mol. Spectrosc. **169**, 341-351(1995)
- [Kos75] W. M. Kosman and J. Hinze, “Inverse Perturbation Analysis: Improving the Accuracy of Potential Energy Curves”, J. Mol. Spectrosc. **56**, 93-103(1975)
- [Kot66] 小谷正雄 編集, 分子科学講座1 “分子科学と量子力学”, 共立出版, 1966
- [Kov83] I. Kovács, B. P. Lavrov, M. V. Tyutchev, and V. I. Ustimov, “On the Intensity Anomalies in the Fulcher- α Bands of the H_2 Molecule”, Acta Phys. Hung. **54**, 161-187(1983)
- [Kur05] 栗田典之, 北尾 修, “色素増感太陽電池の非断熱分子シミュレーション”, 月刊ファインケミカル **34**, No. 2, 7-25(2005)
- [Lan32] Von L. Landau, “Zur Theorie der Energieübertragung bei Stößen”, Sov. Phys. **1**, 89-98(1932)
- [Lan74] エリ・ランダウ, イエ・リフシッツ著, 好村滋洋, 井上健男訳「量子力学—非相対論的理論—」(1974) 東京図書
- [Law87] K. P. Lawley, “An Efficient Algorithm for Solving the Vibronic Coupling

- Problem” , J. Comp. Phys. **70**, 218-231(1987)
- [Lef86] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *“Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecule,”* Academic Press (1986)
- [Mar72] M. A. Marechal, R. Jost, and M. Lombardi, “Lifetimes, g Factors, and Collision Cross Sections of Hydrogen Molecules in the $(1s3p)^3\Pi_u$ Level”, Phys. Rev. A **5**, 732-739(1972)
- [Mar88] F. Martin and F. Borondo, “Theoretical Study of the Rotational Predissociation of the $c^3\Pi_u$ State of H_2 ”, Chem. Phys. Lett. **147**, 246-252(1988)
- [Mei78] B. Meierjohann and M. Volger, “Vibrationally Resolved Predissociation of the $c^3\Pi_u$ and $e^3\Sigma_u^+$ States of H_2 by Flight-Time-Difference Spectroscopy” , Phys. Rev. A **17**, 47-51(1978)
- [Mil73] T. A. Miller and R. S. Freund, “Fine Structure and Hyperfine Structure of Ortho- H_2 , $d(3p)^3\Pi_u$ ($\nu=0-3$) via Microwave Optical Magnetic Resonance Induced by Electrons” J. Chem. Phys. **58**, 2345-2357(1973)
- [Mil74] T. A. Miller and R. S. Freund, “Singlet-Triplet Anticrossings in H_2 ” , J. Chem. Phys. **61**, 2160-2162(1974)
- [Mis72] M. Misakian and J. C. Zorn ‘ ‘ Dissociative Excitation of Molecular Hydrogen by Electron Impact’ ’ Phys. Rev. A **6**, 2180-2196(1972)
- [Moh76] G. R. Möhlmann and F. J. De Heer, “Emission Cross Section of the H_2 ($3p^3\Pi_u \rightarrow 2s^3\Sigma_g^+$) Transition for Electron Impact on H_2 ”, Chem. Phys. Lett. **43**, 240-244(1976)
- [Mor86] Y. Morioka, T. Akahori, T. Hayaishi, T. Namioka, T. Sasaki and M. Nakamura, “Coincidence Spectra of Threshold Photoelectrons and Ions near $C^2\Sigma_u^+$ State of N_2^{++} ” , J. Phys. B At. Mol. Phys. **19**, 1075-1080(1986)
- [Nak82] H. Nakamura, “Dynamical-State Representation and Nonadiabatic Electronic Transitions in Atomic Collisions” , Phys. Rev. A **26**, 3125-3136(1982)
- [Nak83] H. Nakamura, “Semiclassical Theory of Predissociation Induced by Rotational(Coriolis) Coupling” , Chem. Phys. **78**, 235-241(1983)
- [Nak96] 中村宏樹, “非断熱遷移理論の新展開”, 日本物理学会誌 **51**, 829-834(1996)
- [Nam64] T. Namioka, “Absorption Spectra of H_2 in the Vacuum Ultraviolet Region. II. The $B' - X$, $B'' - X$, $D - X$, and $D' - X$ Bands” , J. Chem. Phys. **41**, 2141-2152(1964)
- [New50] T. D. Newton, “Decay Constants from Coincidence Experiments” , Phys. Rev. **78**, 490(1950)
- [Nus67] G. H. Nussbaum and F. M. Pipkin, “Correlation of Photons in Cascade and the Coherence Time of the 6^3P_1 State of Mercury”, Phys. Rev. Lett. **19**, 1089-1092(1967)
- [Oda99] T. Odagiri, K. Koyama, N. Uemura, N. Kouchi and Y. Hatano “Predissociation of Optically Forbidden States in Electron-Hydrogen Collisions as Studied by

- Coincident Electron Energy-Loss Spectroscopy”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 1335-1344(1999)
- [Oda00] 小田切 丈, “電子衝突による水素分子高励起状態の生成と崩壊—コインシデンス電子エネルギー損失分光法の開発と応用”, 学位論文 (博士), 東京工業大学(2000)
- [Orl99] T. Orlikowski, G. Staszewska and L. Wolniewicz, “Long Range Adiabatic Potentials and Scattering Length for the EF, e and h States of the Hydrogen Molecule”, Mol. Phys. **96**, 1445-1448(1999)
- [Paz97] E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov and V. I. Pupyshev, “Improvement on Van Vleck’s Formula for Diatomic Nonadiabatic Energy Shift”, Chem. Phys. Lett. **267**, 207-214(1997)
- [Paz02] E. A. Pazyuk, V. I. Pupyshev, A. V. Stolyarov and T. Kiyoshima “Molecular Hydrogen $3s, d^{\delta}\Delta_g^{+}$ Complex Revisited” J. Chem. Phys. **116**, 6618-6627(2002)
- [Pro76] S. W. Provencher, “An Eigenfunction Expansion Method for the Analysis of Exponential Decay Curves”, J. Chem. Phys. **64**, 2772-2777(1976). プログラムは, 理化学研究所神原正氏から提供していただいたものを使用した。
- [Ray96] M. D. Ray and G. P. Lafyatis, “Precision Lifetime Measurement in H_2 : Disagreement with Theory”, Phys. Rev. Lett. **76**, 2662-2665(1996)
- [Ric33] O. K. Rice, “Predissociation and the Crossing of Molecular Potential Energy Curves”, J. Chem. Phys. **1**, 375-389(1933)
- [Ric34] O. W. Richardson, “*Molecular Hydrogen and Its Spectrum*”, Yale University, New Haven (1934), Chapter VII
- [Ros91] S. C. Ross, “An MQDT Primer “, *Half Collision Resonance in Molecules*, AIP Conf. Proc. No.225(AIP, New York, 1991), 73-110(1991)
- [Ros94-1] S. C. Ross and Ch. Jungen, “Multichannel Quantum Defect Theory of n=2 and 3 Gerade States in H_2 : Rovibronic Energy Levels”, Phys. Rev. A **50**, 4618-4628(1994)
- [Ros94-2] S. C. Ross and Ch. Jungen, “Multichannel Quantum Defect Theory of Double-Minimum $^1\Sigma_g^{+}$ State in H_2 . I. Potential-Energy Curves”, Phys. Rev. A **49**, 4353-4363(1994); S. C. Ross and Ch. Jungen, “Multichannel Quantum Defect Theory of Double-Minimum $^1\Sigma_g^{+}$ State in H_2 . II. Vibronic-Energy Levels”, Phys. Rev. A **49**, 4364-4377(1994)
- [Ros01] S. C. Ross, Ch. Jungen, and A. Matzkin, “Multichannel Quantum Defect Theory Treatment of Triplet Gerade and Ungerade d-symmetry Levels of H_2 and Its Isotopomers”, Can. J. Phys. **79**, 561-588(2001)
- [San88] J. A. Sanchez and J. Campos, “Radiative Lifetime Measurements for H_2 Molecule”, J. Phys. France **49**, 445-449(1988)
- [Sch67] A. Schadee “The Relation between the Electronic Oscillator Strength and the

- Wavelength for Diatomic Molecules” J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **7**, 169-183(1967)
- [Sch89] H. Schmoranz, P. Hartmetz, D. Marger and J. Dudda, “Lifetime Measurement of the $B_2\Sigma_u^+(\nu=0)$ State of $^{14}N_2^+$ by the Beam-Dye-Laser Method”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22**, 1761-1769(1989)
- [Sch91] J. M. Schins, L. D. A. Siebeles, J. Los, and W. J. van der Zande, “Molecular Hydrogen $n=3$ triplet gerade complex disentangled”, Phys. Rev. A **44**, 4162-4170(1991)
- [Sha71] T. E. Sharp ‘’ Potential-Energy Curves for Molecular Hydrogen and Its Ions” Atomic Data **2**, 119-169(1971)
- [Sen88] P. Senn, P. Quadrelli, and K. Dressler, “The $B^1\Sigma_u^+$, $B'^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u^+$, and $D^1\Pi_u^+$ States of Hydrogen. Ab initio Calculation of Rovibronic Coupling in H_2 , HD, and D_2 ” J. Chem. Phys. **89**, 7401-7427(1988)
- [Sid71] V. Sidis, “Simple Expression for the Off-Diagonal Matrix Elements of the d/dR Operator between Exact Electronic States of a Diatomic Molecule”, J. Chem. Phys. **55**, 5838-5839(1971)
- [Smi78] A. J. Smith and F. H. Read, “Measured Lifetimes of the $A^2\Sigma^+$, $D^2\Sigma^+$ and $C^2\Pi$ States of NO” J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **11**, 3263-3272(1978)
- [Spi69] R. J. Spindler, Jr. ‘’ Franck-Condon Factors for Band Systems of Molecular Hydrogen—I, The $(B^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+)$, $(I^1\Pi_g-B^1\Sigma_u^+)$ and $(d^3\Pi_u-a^3\Sigma_g^+)$ Systems”, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **9**, 597-626 (1969).
- [Sta99] G. Staszewska and L. Wolniewicz, “Transition Moments among $^3\Sigma$ and $^3\Pi$ States of the H_2 Molecule” J. Mol. Spectrosc. **198**, 416-420(1999)
- [StJ64] R. M. St. John, F. L. Miller, and C. C. Lin, “Absolute Electron Excitation Cross Sections of Helium”, Phys. Rev. **134**, A888-A897(1964)
- [Sto97] A. V. Stolyarov, V. I. Pupyshev and M. S. Child, “Analytical Approximations for Adiabatic and Non-adiabatic Matrix Elements of Homonuclear Diatomic Rydberg States. Application to the Singlet p-Complex of the Hydrogen”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 3077-3093(1997)
- [Sto99] A. V. Stolyarov and M. S. Child, “Radiative Properties of Diatomic Rydberg States in Quantum Defect Theory. Application to the Hydrogen Molecule”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 527-535 (1999)
- [Sto01] A. V. Stolyarov and M. S. Child, “Analog of the Hellmann-Feynman Theorem in Multichannel Quantum-Defect Theory”, Phys. Rev. **A63**, 052510-1-8(2001)
- [Sto09] A. V. Stolyarov and E. A. Pazyuk, Private Communication(2009)
- [Suz83] T. Suzuki, K. Yamada, and T. Kasuya, “Measurement of Sub-Nanosecond Single-Rovibronic Fluorescence with a Pulsed Dye Laser”, Japanese J. App. Phys. **22**, 522-526(1983)

- [Tar80] S. M. Tarr, J. A. Shiavone, and R. S. Freund “Observation of Direct Excitation of High-Orbital-Angular-Momentum High Rydberg States by Threshold-Energy Electron Collision” , Phys. Rev. Lett. **44**, 1660-1663(1980)
- [Taw90] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, and M. Yoshino, “Cross Sections and Related Data for Electron Collision with Hydrogen Molecules and Molecular Ions”, J. Phys. Chem. Ref. Data **19**, 617-636(1990)
- [Tsu88] K. Tsukiyama, T. Munakata, M. Tsukakoshi, and T. Kasuya, “Fluorescence Lifetimes of NO $A^2\Sigma^+(\nu' = 3 \text{ and } 4)$, $C^2\Pi(\nu' = 0)$ and $D^2\Sigma^+(\nu' = 0)$ Studied by Tunable Laser Excitation” , Chem. Phys. **121**, 55-62(1988)
- [Tsu92] K. Tsukiyama, J. Ishii, T. Kasuya, “Fluorescence Lifetimes of EF $^1\Sigma_g^+$, GK $^1\Sigma_g^+$, H $^1\Sigma_g^+$, I $^1\Pi_g$, and J $^1\Delta_g$ States of H_2 Studied by Ultraviolet-Visible Double Resonance Excitation” , J. Chem. Phys. **97**, 875-882(1992)
- [Van29] J. H. Van Vleck, “On σ -Type Doubling and Electron Spin in the Spectra of Diatomic Molecule” , Phys. Rev. **23**, 467-506(1929)
- [Vil69] D. Villarejo, R. Stockbauer, and M. G. Inghram, “Vibration-Rotation Interaction Effects in Calculated Franck-Condon Factors. II. Hydrogen Lyman and Fulcher Bands” , J. Chem. Phys. **50**, 1754-1762(1969)
- [Wei75] A. Weingartshofer, E. M. Clarke, J. K. Holmes and J. Wm. McGowan “Resonances and Their Effects above and below the Electron-Impact Ionization Threshold of H_2 ” , J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **8**, 1552-1569(1975)
- [Win65] H. Wind, ” Vibrational States of the Hydrogen Molecular Ion” , J. Chem. Phys. **43**, 2956-2958(1965)
- [Wol77] L. Wolniewicz and K. Dressler, “The EF and GK $^1\Sigma_g^+$ States of Hydrogen (Adiabatic Calculation of Vibronic States in H_2 , HD, and D_2)” , J. Mol. Spectrosc. **67**, 416-439(1977)
- [Wol82] L. Wolniewicz and K. Dressler, “Electronic Transition Moments between Excited Singlet States of the H_2 Molecule” , J. Mol. Spectrosc. **96**, 195-199(1982)
- [Wol85] L. Wolniewicz and K. Dressler “The EF, GK, and $H\bar{H}^1\Sigma_g^+$ States of Hydrogen. Improved *ab initio* Calculation of Vibrational States in the Adiabatic Approximation” J. Chem. Phys. **82**, 3292-3299(1985)
- [Wol95] L. Wolniewicz, “Adiabatic Potentials of the Lowest $^1\Pi_g$ and $^{1,3}\Delta_g$ States of the Hydrogen Molecule” , J. Mol. Spectrosc. **169**, 329-340(1995)
- [Zen32] C. Zener, “Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels” , Proc. Roy. Soc. A **137**, 696-703(1932)