

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	H(2s)生成断面積測定による分子二電子励起状態の研究
Title(English)	Investigation of doubly excited molecules by measuring cross sections for the formation of H(2s) fragment atoms
著者(和文)	熊谷嘉晃
Author(English)	Yoshiaki Kumagai
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9384号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:河内 宣之,木口 学,北島 昌史,河合 明雄,沖本 洋一,小田 切 丈
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9384号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文

H(2s) 生成断面積測定による 分子二電子励起状態の研究

(指導教官: 河内 宣之 教授、北島 昌史 准教授)

熊谷 嘉晃

平成 26 年 3 月

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	Born-Oppenheimer 近似と非断熱遷移過程	1
1.2.1	Born-Oppenheimer 近似	2
1.2.2	非断熱遷移過程	5
1.3	分子二電子励起状態	7
1.3.1	分子二電子励起状態の共鳴状態としての特徴	9
1.3.2	局所近似	11
1.3.3	二電子励起分子の崩壊過程	12
1.4	これまでの研究	13
1.4.1	分子二電子励起状態の観測方法	13
1.4.2	最近の分子二電子励起状態の研究例	15
1.4.2.1	H ₂ の二電子励起状態の研究について	16
1.4.2.2	CH ₄ の二電子励起状態の研究について	18
1.4.2.3	NH ₃ の二電子励起状態の研究について	19
1.5	研究目的	19
第 2 章	実験	21
2.1	H(2s) 検出器の開発	21
2.2	H(2s) 検出器以外の実験装置	24
2.2.1	各検出器とガスセル	24
2.2.1.1	H(2p) 検出器	24
2.2.1.2	電子検出器	28
2.2.1.3	ガスセル	28
2.2.2	真空排気系	28
2.2.3	光源	29
2.2.3.1	入射放射光の波長校正	31
2.2.3.2	光量測定	31
2.2.4	計数系	31
2.3	Stark 電場の最適化と H(2s) 検出器の動作確認	32
2.3.1	Stark 電場の最適化	32
2.3.2	H(2s) 検出器の動作確認	34
2.4	カスケードの寄与について	36
2.5	角度微分断面積について	37
2.6	対称性分離分光法	42
2.7	断面積の絶対値化	46
2.7.1	H ₂ と D ₂ の断面積の絶対値化	46
2.7.2	CH ₄ と NH ₃ の断面積の絶対値化	49

第 3 章	H_2 と D_2 の二電子励起状態	51
3.1	H_2 と D_2 の対称性分離された $H(2s)$, $D(2s)$ 生成断面積	51
3.2	$H(2s)$, $D(2s)$ 生成に寄与する二電子励起状態	53
3.3	$H(2s)$, $D(2s)$ 生成以外に寄与する二電子励起状態	54
3.4	二電子励起 H_2 , D_2 分子の崩壊過程	57
第 4 章	CH_4 と NH_3 の二電子励起状態	61
4.1	$H(2s)$ 生成に寄与する CH_4 の二電子励起状態	61
4.2	$H(2s)$ 生成に寄与する NH_3 の二電子励起状態	65
4.3	二電子励起 CH_4 , NH_3 分子の崩壊過程	69
第 5 章	総括	73
	謝辞	75
	発表論文リスト	76
	参考文献	77

目 次

1.1	断熱ポテンシャルエネルギー曲線, 透熱ポテンシャルエネルギー曲線と擬交差の模式図	5
1.2	超励起分子 AB^{**} を含む過程	8
1.3	解離性超励起状態に関与する動的諸過程の統一的概観図	8
1.4	二電子励起分子の崩壊の模式図	14
1.5	CH_4 の光励起による $H(2s)$ 生成断面積と光吸収断面積	15
1.6	H_2 の二電子励起状態と H_2^+ のポテンシャルエネルギー曲線	16
1.7	H_2 の二電子励起状態の自動イオン化幅	17
2.1	$H(2s)$ 検出器とガスセルの概略図と平行平板電極への電圧印加方法を示す模式図	22
2.2	光子に対する MCP の検出効率の波長依存性	25
2.3	MgF_2 窓 (厚さ 1mm) の光子透過率の波長依存性	25
2.4	真空紫外光子検出器 (MCP+ MgF_2 窓) の検出効率の波長依存性	26
2.5	200 eV 電子衝突における CH_4 の発光スペクトル	27
2.6	100 eV 電子衝突における NH_3 の発光スペクトル	28
2.7	ガスセルと各検出器の概略図	29
2.8	真空排気系の概略図	30
2.9	計数系のブロック図	33
2.10	$H(2s)$ 計数率の Stark 電場強度依存性	34
2.11	一電子励起エネルギー領域における $D(2p)$, $D(2s)$ 計数率の入射光波長依存性	35
2.12	光励起による H_2 の $H(2s)$ 生成断面積	47
3.1	光励起による H_2 と D_2 の対称性分離された $H(2s)$ 生成断面積および $D(2s)$ 生成断面積	52
3.2	光励起による H_2 と D_2 の対称性分離された $H(2s)$ 生成断面積および $D(2s)$ 生成断面積	55
3.3	光励起による $H(2p)$ 原子対生成断面積および H_2 と D_2 の $H(2p)$, $D(2p)$ 生成断面積	56
3.4	H_2 の $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$, $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の $H(2s)+H(2p)$ と $H(2p)+H(2p)$ 生成への模式図	59
3.5	H_2 と D_2 の断面積比 $R_{2s/2p}(E_{ex})$	60
4.1	CH_4 の各断面積とその比	63
4.2	NH_3 の各断面積とその比	67
4.3	CH_4 と NH_3 の超励起状態の $H(2s)$ 生成および $H(2p)$ 生成への模式図	70
4.4	CH_4 における超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の模式図	71

第1章 序論

1.1 はじめに

分子とは、原子核と電子という質量の大きく異なる粒子同士がクーロン相互作用により結びつき有限空間内で運動する少数多体系である。この少数多体系の記述には、Born-Oppenheimer 近似および平均場近似が用いられてきた。Born-Oppenheimer 近似により、遅い原子核の相対運動と速い電子運動を分離できる。平均場近似により、複数電子の運動を平均場中の一電子問題へ帰着できる。これらの近似は、とくに基底電子状態や内部エネルギーの低い電子励起状態やイオン状態を記述する上で良い近似である。

本研究で取り上げる分子二電子励起状態は分子超励起状態の一種であり、イオン化ポテンシャル以上の内部エネルギーをもつ共鳴状態である。この様な共鳴状態においては、平均場近似の破れに由来し、連続的電子状態との混じり合いが起こる。この混じり合いにより、Born-Oppenheimer 近似の帰結とは異なり、原子核の相対運動と電子運動を分離できなくなる。この様な共鳴は散乱問題と束縛問題が融合した量子力学の問題であり、原子・分子にとどまらず素粒子、原子核の階層においても重要である。

1.2 Born-Oppenheimer 近似と非断熱遷移過程

本節では、原子核の相対運動と電子運動を分離する Born-Oppenheimer 近似の概要を説明する。Born-Oppenheimer 近似の導入によって、原子核座標の関数としてポテンシャルエネルギーが得られる。この様なポテンシャルエネルギー曲面は原子核の相対運動を律するので、化学反応における分子ダイナミクスの理解に大いに役立ってきた。Born-Oppenheimer 近似が破れる例として、ある原子核座標において異なるポテンシャルエネルギー曲面が近接した場合に、原子核の相対運動と電子運動の大きな相互作用に由来して生じる非断熱遷移について説明する。

1.2.1 Born-Oppenheimer 近似

二原子分子 AB を例に Born-Oppenheimer 近似について説明する．原子 A および B の原子核の質量を M_A, M_B , 位置座標を $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ とし, 全電子の位置座標の組を統一的に $\mathbf{r}$ で表す．ただし, $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ および $\mathbf{r}$ の座標原点は二つの原子核の重心である．分子軸ベクトル $\mathbf{R} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ を用いて, 全系の時間に依存しないシュレディンガー方程式を書くと,

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

となる．ハミルトニアン H は,

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

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

と近似できる．式 (1.2) の第一項と第二項はそれぞれ, 原子核および電子の運動エネルギー演算子である．これらは原子核の換算質量 $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ および電子質量 m を用いて,

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

$$T^e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \quad (1.5)$$

と書ける．また, 式 (1.2) の第三項は原子核-原子核間, 原子核-電子間, 電子-電子間のクーロン相互作用を含むポテンシャル項である．

一方, 原子核座標を固定した上で, 電子運動のみを記述した時間に依存しないシュレディンガー方程式は次の様に定義できる．

$$\begin{aligned} H^e \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= E_b^e(\mathbf{R}) \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ (b = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (1.6)$$

$\mathbf{R}$ に対する微分演算子, $\nabla_{\mathbf{R}}$ は $T^N(\mathbf{R})$ にしか含まれていない (式 1.4) ため, 式 (1.6) の方程式中において, $\mathbf{R}$ はパラメータとしてのみ作用している．つまり, $\phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は与えられた $\mathbf{R}$ における電子状態を表す波動関数であり, 任意のある $\mathbf{R}$ に対して完全規格直交関数系をなす．

$$\langle \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \phi_c^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = \delta_{bc} \quad (1.7)$$

ここで, $\langle \dots \rangle_{\mathbf{r}}$ は $\mathbf{r}$ についての積分であることを示し, b および c は電子状態を表す量子数を統一的に表している． $\phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ が完全系であることを利用し, 全系の波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ を

$\phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ で展開する.

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_b F_b(\mathbf{R}) \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.8)$$

全系の時間に依存しないシュレディンガー方程式 (1.1) のハミルトニアン H に式 (1.3) を代入し, $\phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ で展開された全系の波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ (式 (1.8)) を用いる. さらに, $\phi_a^{e*}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ ($a = 1, 2, \dots$) を左からかけて, 両辺を $\mathbf{r}$ について積分すると次の様な連立方程式を得る.

$$\sum_b \langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | T^N(\mathbf{R}) | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) F_b(\mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + [E_a^e(\mathbf{R}) - E] F_a(\mathbf{R}) = 0 \quad (a = 1, 2, \dots) \quad (1.9)$$

ここで, $F_b(\mathbf{R})$ は, 電子状態 b における, 原子核の相対運動を表す波動関数である. 式 (1.4) より,

$$\begin{aligned} T^N(\mathbf{R}) \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) F_b(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} [F_b(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + 2 \nabla_{\mathbf{R}} F_b(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &\quad + \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 F_b(\mathbf{R})] \end{aligned} \quad (1.10)$$

である.

Born-Oppenheimer 近似では, $|\nabla_{\mathbf{R}} F_b(\mathbf{R})|$ に対して $|\nabla_{\mathbf{R}} \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})|$ が小さく, 無視できると近似する. つまり, 電子状態を表す波動関数 $\phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は $\mathbf{R}$ の変化 (原子核の相対運動) に対して大きく依存しないと近似する. このとき, 式 (1.9) の連立方程式の内, 一項のみが残る. 結果として, $F_a(\mathbf{R})$ の満たす連立方程式が

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

の様に求まる. この方程式を原子核の相対運動の波動方程式と呼ぶ. 電子の全軌道角運動量が 0 のとき, $E_a^e(\mathbf{R})$ は, $\mathbf{R}$ の極座標表示 (R, Θ, Φ) における動径成分 R にのみ依存する [Bra02].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_a^e(R) - E \right] F_a(\mathbf{R}) = 0 \quad (a = 1, 2, \dots) \quad (1.12)$$

以下では簡単のために, この様な電子の全軌道角運動量が 0 の場合に限る. このとき, $F_a(\mathbf{R})$ は極座標系における動径成分 R とその他の角度成分 (Θ, Φ) に変数分離することができる. この場合, しばしば球面調和関数 $Y_{JM}(\Theta, \Phi)$ を用い, $F_a(\mathbf{R})$ は以下の様に変数分離される.

$$F_a(\mathbf{R}) = R^{-1} \chi_v^{aJ}(R) Y_{JM}(\Theta, \Phi) \quad (1.13)$$

ここで, $J = 0, 1, 2, \dots$ は原子核の回転量子数, $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ は J の空間固定軸の一つへの射影成分を表す量子数, $v = 0, 1, 2, \dots$ は原子核の振動量子数である. 球面調和関数 $Y_{JM}(\Theta, \Phi)$ の性質を利用することにより, 式 (1.12) は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_a^e(R) - E \right] \chi_v^{aJ}(R) = 0 \quad (1.14)$$

となる. ここで, $[\dots]$ 内の第二項, J に依存する項は遠心力ポテンシャルと呼ばれる. 全系のエネルギー E は, 式 (1.14) の固有方程式を解くことにより求まる. また, 式 (1.14) から全系のエネルギー E は, 原子核の相対運動エネルギー, 遠心力ポテンシャルおよび電子のエネルギー $E_a^e(R)$ の和として表される. 最終的に, 二原子分子の波動関数は Born-Oppenheimer 近似により,

$$\Psi_{svJM}^{\text{BO}} = \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\chi_v^{aJ}(R)}{R} Y_{JM}(\Theta, \Phi) \quad (1.15)$$

と書ける.

式 (1.15)(右辺) に示す様に, Born-Oppenheimer 近似によって, 全系の波動関数 Ψ_{svJM}^{BO} は電子状態を表す波動関数 $\phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, 二つの原子核の振動の波動関数 $\chi_v^{aJ}(R)$ および回転の波動関数 $Y_{JM}(\Theta, \Phi)$ の積の形で表すことができる. この様に, Born-Oppenheimer 近似では, 原子核の相対運動が電子運動に比べて非常に遅いことを利用し, 原子核の相対運動と電子運動の自由度を分けている. つまり, Born-Oppenheimer 近似は断熱近似の一つである. 従って, 電子状態を表す波動関数 $\phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ に対する電子ハミルトニアン H^e の固有値, $E_a^e(R)$ は, 式 (1.12) 中において, "原子核の相対運動を律するポテンシャルエネルギー" として組み込まれている. これは $\mathbf{R}$ の関数であり, 断熱ポテンシャルエネルギー曲線と呼ばれる.^[注 1] ただし, 二原子分子以上の複雑な分子では, 原子核の座標に応じて, これは多変数関数のポテンシャルエネルギー曲面となる. ポテンシャルエネルギー曲面は物理的観測量ではなく概念的なものであり, その値は波動関数の取り方に依存する性質がある (脚注参照). しかしながら, ポテンシャルエネルギー曲面の導入により分子のダイナミクスを記述することが格段に容易になった. また, ポテンシャルエネルギー曲面の性質として, 対称性が同じ電子状態の断熱ポテンシャルエネルギー曲面の交差は禁じられている. この様な場合は, 図 1.1 に示す様な擬交差が生じる.

[注 1] これを Born-Oppenheimer ポテンシャルエネルギー曲線と呼び, これに僅かな補正を加えたものを断熱ポテンシャルエネルギー曲線と呼ぶ方がより正確である. しかし, 図 1.1 中に示す透熱ポテンシャルエネルギー曲線との区別のみを明確にし, Born-Oppenheimer ポテンシャルエネルギー曲線と断熱ポテンシャルエネルギー曲線の区別を曖昧にしてもダイナミクスを議論する上では支障がない. また, 透熱ポテンシャルエネルギー曲線と断熱ポテンシャルエネルギー曲線は, 二つ以上のポテンシャルエネルギー曲線が近接する付近で大きく異なるが, それ以外では互いに大きく違わない.

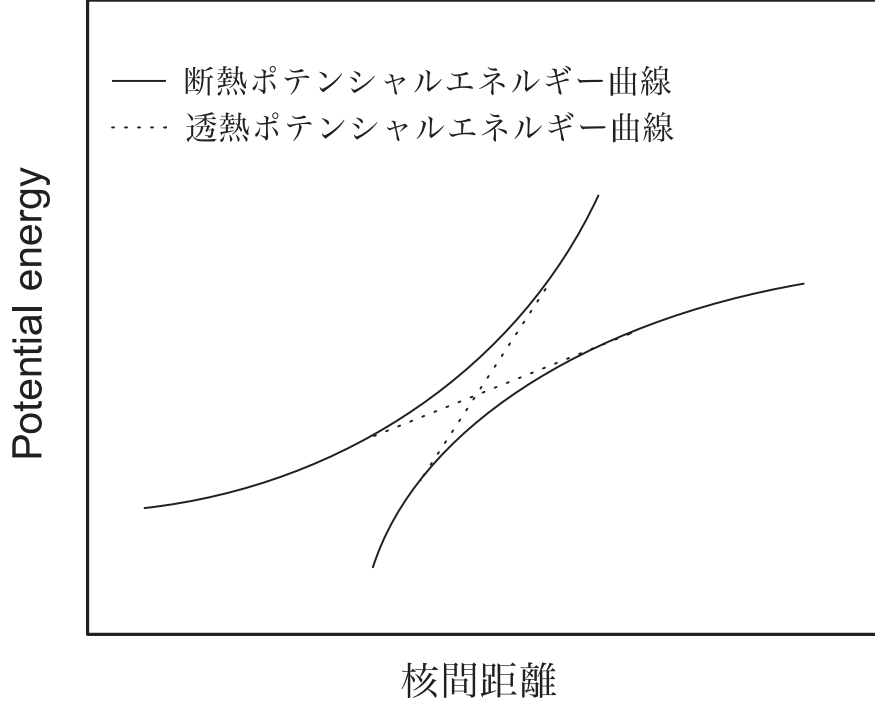


図 1.1: 断熱ポテンシャルエネルギー曲線 (実線), 透熱ポテンシャルエネルギー曲線 (点線) と擬交差の模式図.

1.2.2 非断熱遷移過程

Born-Oppenheimer 近似がよい近似であるのは, 電子状態を表す波動関数 $\phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ が $\mathbf{R}$ の変化, 原子核の相対運動に対して大きく依存せず, $|\nabla_{\mathbf{R}} F_b(\mathbf{R})|$ に対して $|\nabla_{\mathbf{R}} \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})|$ が小さく無視できる場合である. つまり, 式 (1.10) (右辺) において無視した以下の二項が十分小さいときである.

$$-\frac{\hbar^2}{\mu} \sum_{b \neq a} \langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} F_a(\mathbf{R}) \quad (1.16)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_b \langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} F_a(\mathbf{R}) \quad (1.17)$$

ここで, 式 (1.16) において, $b = a$ の項は厳密に 0 になるため含めなかった. これらの項の行列要素成分 $\langle \dots \rangle$ は以下の様に変形できる.

$$\langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = \frac{\langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}}{E_b^e(\mathbf{R}) - E_a^e(\mathbf{R})} F_a(\mathbf{R}) \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} & \langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \\ &= \frac{\langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 H | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + 2 \langle \phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} F_a(\mathbf{R})}{E_b^e(\mathbf{R}) - E_a^e(\mathbf{R})} \quad (1.19) \end{aligned}$$

ある $\mathbf{R}$ において、二つの異なる電子状態, $\phi_a^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ と $\phi_b^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ の間のエネルギー差 $E_b^e(\mathbf{R}) - E_a^e(\mathbf{R})$ が小さくなるとき、式 (1.18) および (1.19) は大きくなる。つまり、式 (1.10) の (右辺) において、(1.18) と (1.19) の項が無視できなくなる。そのため、図 1.1 に示す様な、二つのポテンシャルエネルギー曲線が近接する擬交差の周辺では、式 (1.18) および (1.19) で表される様な相互作用によって、Born-Oppheimer 近似が破綻し、二つの状態間の遷移過程、非断熱遷移過程がおこる。

二つの電子状態が相互作用する場合、二つの状態間のエネルギー差が小さいことが当然要求されるが、二つの状態の対称性についても次の様な選択則が存在する [Her50].

$$\left\{ \begin{array}{ll} (1) \quad \Delta J = 0 & (J \text{ は全角運動量量子数}^{\text{[注 2]}}) \\ (2) \quad \Delta S = 0 & (S \text{ は電子のスピン角運動量量子数}) \\ (3) \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1 & (\Lambda \text{ は電子の軌道角運動量の分子軸射影成分を表す量子数}) \\ (4) \quad + \nleftrightarrow - & (+/- \text{ は全波動関数の反転に対するパリテイ}) \\ (5) \quad s \nleftrightarrow a & (\text{等核二原子分子のみ. } s/a \text{ は核の交換に対する対称性}) \end{array} \right.$$

ここで、記号 $\nleftrightarrow$ は相互作用しないことを示す。この内、(1)、(4) および (5) については厳密に成立する。(2) は近似的な選択則であり、多重項成分の分列幅、つまり S と Λ 間の結合が大きくなると成り立たなくなる。(4) は Λ がよい量子数であるときに成り立つ。つまり、角運動量の結合型が Hund の case(a) または (b) である時に適用できる。Hund の case(b) の時にはこれに加え、スピンを除いた全角運動量量子数 K が定義できるため $\Delta K = 0, \pm 1$ の選択則も加わる。また (4) と (5) から等核二原子分子の場合には、電子状態を表す波動関数が反転に対する偶, gerade / 奇, ungerade について $g \nleftrightarrow u$ の関係が導かれる [Her50].

(3) の選択則に着目し、 $\Delta \Lambda = 0$ または ± 1 における非断熱遷移についてそれぞれ説明する。 $\Delta \Lambda = 0$ の状態間の相互作用を *homogeneous perturbation* といい、非断熱動径結合によって引き起こされる。 $\Delta \Lambda = \pm 1$ の状態間の相互作用を *heterogeneous perturbation* といい、非断熱回転結合によって引き起こされる。これらの相互作用の結果、状態間の非断熱遷移が誘起される。一般に、非断熱動径結合による遷移確率の方が非断熱回転結合による遷移確率よりも大きい。また、非断熱動径結合による遷移の場合は、擬交差近傍に局所的に大きい遷移確率を持つが、非断熱回転結合の場合は、ポテンシャルエネルギー曲線の交差点とともに核間距離の小さい領域でも比較的大きな遷移確率をもち、非断熱動径結合ほど局所的ではない [Nak91].

[注 2] 前節の J とは異なる点に注意。

非断熱動径結合による遷移確率に関しては, 1932 年に既に, Landau, Zener, Stücklberg により半古典論に基づいた定式化がなされている. さらに近年, Nakamura *et al.* により, 簡便かつ高精度の計算と広い条件で一致する理論式が導出されている [Nak96]. それによると, 遷移確率は結合の大きさだけでなく原子核の相対速度 V にも依存する. 定性的には, 図 1.1 の例だと, $V \rightarrow 0$ の極限においては, 系は断熱ポテンシャルエネルギー曲線に沿って運動するが, $V \rightarrow \infty$ の極限においては, 透熱ポテンシャルエネルギー曲線に沿って運動する.

1.3 分子二電子励起状態

分子が第一イオン化ポテンシャル以上のエネルギーを吸収したとき, 直接イオン化するだけでなく, 短寿命の中性の電子励起状態へ遷移する. これを超励起状態と呼ぶ. 分子超励起状態には, 多電子励起状態, 内殻励起状態, 振動励起した Rydberg 状態が存在することが知られている [Hat99].

- (1) 多電子励起状態 : 二個以上の電子が励起した状態
- (2) 内殻励起状態 : 最外殻軌道よりも内側の電子が励起した状態
- (3) 振動励起した Rydberg 状態 : 分子イオンの基底電子状態に収束する Rydberg 状態であっても振動・回転励起により第一イオン化ポテンシャル以上の内部エネルギーをもつ状態

これらの分類法の一つとして, その性質と崩壊過程の違いに着目し, 上記の (1) と (2) をまとめて「第一種超励起状態」, (3) を「第二種超励起状態」と分離する方法もある [Nak90, Nak95]. 前者は電子状態それ自身が連続的電子状態の中に埋もれている. また, 電子相関が大きく独立粒子モデルでは記述できない場合が多い. 一方で, 後者は Rydberg 軌道に励起された電子, Rydberg 電子の運動周期が長いため, Born-Oppenheimer 近似の破綻が大きく観測されるのが特徴的である. 本研究では, 第一種超励起状態の内, 分子二電子励起状態に着目している.

図 1.2 に第一イオン化ポテンシャル以上のエネルギーを分子 AB が吸収した際の動的過程を示す. 超励起分子 AB^{**} は図 1.2 に示す様に, 自動イオン化過程, 中性解離過程, イオン対生成過程, 分子発光過程という多様な崩壊過程をもつ. これらの崩壊過程に伴い, 二次電子 e^- (自動イオン化), 高い並進運動エネルギーと内部エネルギーを持つ励起フラグメント A^* (中性解離), 正イオン A^+ および負イオン B^- (イオン対生成) など高い反応性をもつ二次粒子が生成する. この様な崩壊過程をもつので, 図 1.3 に表される様に, 超励起分子は様々な反応過程, ペニングイオン化, 解離性再結合および結合性イオン化における反応中間体の役割を果たす [Nak84, Hat99]. そのため, 超励起分子は電子と正分子イオンが共存する場, プラズマプロセス, 星間雲や高層大気および放射線科学において重要な研究対象である.

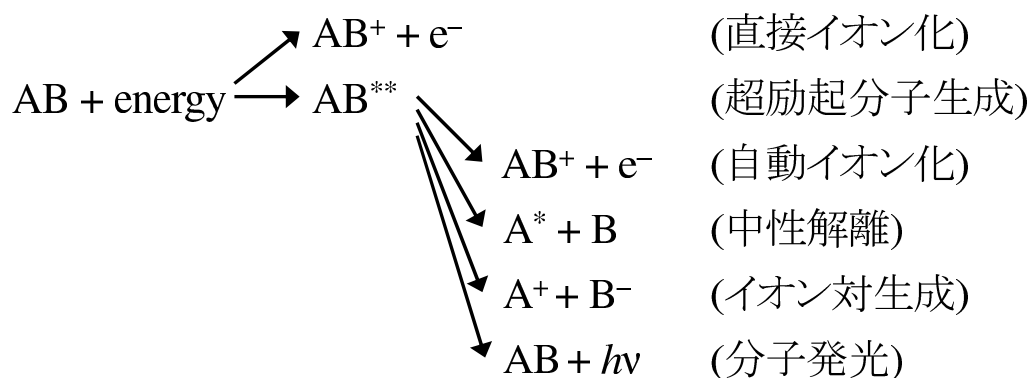


図 1.2: 超励起分子 AB^{**} を含む過程 [Hat99]. 図中の直接イオン化, 自動イオン化はそれぞれ解離性直接イオン化, 解離性自動イオン化も含む.

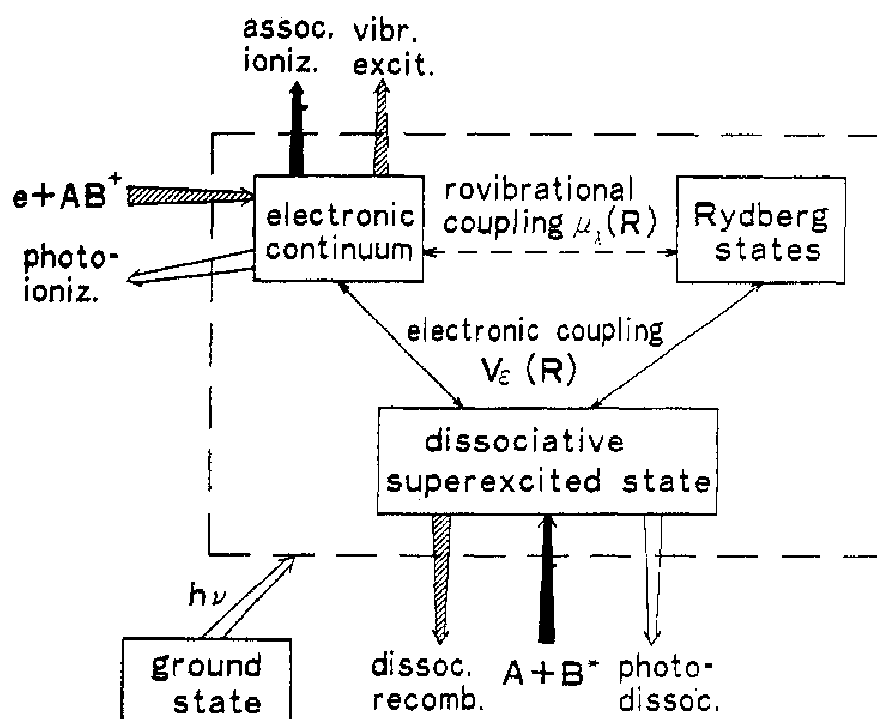


図 1.3: 解離性超励起状態に関与する動的諸過程の統一的概観図 [Nak84](転載許可取得済み). 破線による四角の中が反応中間体を示す. ここで言う“dissociative superexcited state”とは第一種超励起状態のことであり, “Rydberg states”とは第二種超励起状態のことである. 各過程を同種矢印で示してある. 例えば, 斜線の矢印は「 $e^- + AB^+$ 」衝突により「 AB^+ の振動励起 (“vibr. excite.”)」または「解離性再結合 (“dissoc. recomb.”)」過程が起ることを示している.

化学反応の側面からも重要な分子超励起状態であるが、その理解は未だ不十分である。その理由のひとつとして、分子超励起状態が共鳴状態であることが挙げられる。以下では、分子二電子励起状態の共鳴状態としての特徴について説明する。また、共鳴状態であるがゆえに現れる分子二電子励起状態の非局所性を取り扱う上で有効な局所近似と、局所近似によって導入される自動イオン化幅について述べる。最後に、二電子励起分子の崩壊における、自動イオン化過程および中性解離過程の競合について説明する。

1.3.1 分子二電子励起状態の共鳴状態としての特徴

分子二電子励起状態の特徴の一つは、連続的電子状態と混じり合った共鳴状態であることにある。低い電子励起状態の様な離散的電子状態との最大の違いは、共鳴状態であるがゆえに生じる非局所性であり、この非局所性により、分子二電子励起状態の取り扱い是非常に困難である。以下では、分子二電子励起状態における非局所性を明確にするため、式の上から説明していく。

Fano は連続状態との配置間相互作用理論により、原子の二電子励起状態の波動関数を見事に記述した [Fan61]。Bardsley は、この Fano の理論を分子に拡張し、原子核の相対運動を律するポテンシャルが非局所的になることを示した [Bar68]。以下では、Sánchez and Marín による、Feshbach の射影演算子法を用いて、分子二電子励起状態の電子波動関数を取扱い、そのポテンシャルエネルギーを核間距離の関数として求めた手法を紹介し、その非局所性について説明する [Sán98]。

分子二電子励起状態と連続的電子状態が縮重した状態を表す全系の波動関数 $\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ を導入する。ここで、 α は電子を一つ放出して残ったイオンの電子状態、 v はその振動状態、 l は放出電子の角運動量、 m は l の分軸射影成分、 E は全系のエネルギーを表す。解くべき方程式は

$$[H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E]\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (1.20)$$

である。連続的電子状態による摂動を考慮に入れていない分子二電子励起状態の電子的波動関数 $\phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ を用いて、以下の二つの直交する射影演算子 P, Q を定義する。

$$Q \equiv \sum_d |\phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R})| \quad (1.21)$$

$$P \equiv 1 - Q \quad (1.22)$$

また、分子二電子励起状態の共鳴エネルギー $E_d(\mathbf{R})$ は以下で与えられる。

$$E_d(\mathbf{R})\delta_{dd'} = \langle \phi_{d'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H^e | \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (1.23)$$

射影演算子 P, Q を用いて, 全系の波動関数を以下の様に書く.

$$\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = Q\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + P\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.24)$$

さらに, Q の定義式 (1.21) から,

$$Q\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{d'} \phi_{d'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_{\alpha v l E}^{d'}(\mathbf{R}) \quad (1.25)$$

が得られる. ここで, $\xi_{\alpha v l E}^{d'}(\mathbf{R})$ は系が $\phi_{d'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 共鳴状態にある時の原子核の相対運動を表す波動関数である. 導出過程は省略するが, この $\xi_{\alpha v l E}^{d'}(\mathbf{R})$ が満たす方程式は,

$$\begin{aligned} [E - E_d(\mathbf{R}) - T^N(\mathbf{R})] \xi_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R}) &= V_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R}) + \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{d'} \sum_{\alpha' l'} \sum_{v'} \sum_{l'} dE' \\ &\times \frac{V_{\alpha' v' l' E'}^d(\mathbf{R})}{E - E' + i\eta} \int d\mathbf{R}' V_{\alpha' v' l' E'}^{d'}(\mathbf{R}') \xi_{\alpha' v' l' E'}^{d'}(\mathbf{R}') \end{aligned} \quad (1.26)$$

である. ここで, $\sum_{v'}$ は全ての振動状態について足し込み, 全ての解離性の状態, つまり振動連続状態について積分することを示す. また, $\sum_{l'} dE'$ は分子の束縛状態について足し込み, 連続的電子状態については積分することを示す. そして, $V_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R})$ は連続的電子状態と分子二電子励起状態の相互作用に関する量で,

$$V_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R}) = \langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | Q H^e P | \psi_{\alpha l \epsilon}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \chi_v(\mathbf{R}) \quad (1.27)$$

である. ここで, $\psi_{\alpha l \epsilon}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ はある $\mathbf{R}$ において, 放出電子エネルギー ϵ の連続的電子状態の電子波動関数を表し, $\chi_v(\mathbf{R})$ は $\psi_{\alpha l \epsilon}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ に対応する原子核の相対運動の波動関数である. 節 1.2.1 で示した, Born-Oppenheimer 近似により求めた得られた, 離散的電子状態における原子核の相対運動の波動方程式 (1.9) と式 (1.26) を対比したい. 離散的電子状態の式 (1.9)(右辺) には存在しなかった原子核の相対運動と電子運動の相互作用に由来した項が式 (1.26)(右辺) に現れている. この相互作用項の存在からも, Born-Oppenheimer 近似が分子二電子励起状態の記述において妥当でないことが理解できる.

式 (1.26) の (右辺) の第一項は二電子励起分子の生成を表す項であり, 複素数である第二項は二電子励起分子の自動イオン化による崩壊を表す項である. 式 (1.26) において, $\mathbf{R}$ における $\xi_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R})$ を求めるためには, $\mathbf{R}'$ における $\xi_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R}')$ を知らなければならない. このために, "非局所的"と言われる. この非局所性は, 式 (1.9) から明らかな様に離散的電子状態には存在しない性質である

1.3.2 局所近似

Sánchez and Marín は非局所性を含めたまま式 (1.26) を計算することに成功している [Sán98]. しかしながら, 非局所性を取り入れた理論計算は難しい. そこで, Bardsley は局所近似を用いて式 (1.26) に対応する式の非局所性を取り除いている [Bar68]. この局所近似によって, ポテンシャルエネルギー曲面を局所的な複素ポテンシャルへと落とし込める. この複素ポテンシャルの複素数部である自動イオン化幅 $\Gamma_d(\mathbf{R})$ は自動イオン化のしやすさを表す量であり, 二電子励起分子の崩壊過程を記述する上で有用である.

Bardsley は孤立した孤立した共鳴状態のみを取り扱っていたが, Sánchez and Marín はそれを複数の共鳴状態が関与するケースに適用し, 一般化している. 以下では, 簡単のために, 孤立した共鳴状態のみを考えて問題を単純化する. 孤立した共鳴状態 $\phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ を考えるので, 式 (1.26) から $\sum_{d'}$ を取り除く. 全ての $\mathbf{R}$ における自動イオン化幅に対し共鳴状態間のエネルギー差が非常に大きいため, この取扱いには理に適っている.

次に, 放出電子のエネルギー ϵ が, 残された分子イオンの振動準位間のエネルギーに比べて十分に大きいと考える. これは, 式 (1.27) の行列要素 $\langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | QH^e P | \psi_{\alpha\epsilon}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}$ が v に依存しないと考え, $\sum_{v'}$ の外に出すことを意味する. 全系のエネルギー E から放出電子のエネルギー ϵ を差引いたエネルギー W_v が振動準位に反映されるため, この行列要素 $\langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | QH^e P | \psi_{\alpha\epsilon}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}$ が v に依存しないと考えることは, ϵ に依存しないと考える事と同義である^[注 3].

最後に, 閉じた振動準位からの寄与は無視できると近似し,

$$\sum_{v'} |\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle \langle \chi_{v'}(\mathbf{R})| \simeq \sum_{v'}^{\infty} |\chi_{v'}(\mathbf{R})\rangle \langle \chi_{v'}(\mathbf{R})| = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (1.28)$$

と置き換える. すると, 式 (1.26) は

$$\left[E - E_d(\mathbf{R}) - \Delta E(\mathbf{R}) + \frac{i}{2} \Gamma_d(\mathbf{R}) - T(\mathbf{R}) \right] \xi_{\alpha v E}^d(\mathbf{R}) = V_{\alpha v E}^d(\mathbf{R}) \quad (1.29)$$

になる. ここで, $\Delta E(\mathbf{R})$ は分子二電子励起状態と連続的電子状態との相互作用を考慮したため生じるエネルギーシフトを表す. そして, $\Gamma_d(\mathbf{R})$ は

$$\Gamma_d(\mathbf{R}) = 2\pi \sum_{\alpha' l'} \left| \langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | QH^e P | \psi_{\alpha' l'}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \right|^2 \quad (1.30)$$

^[注 3] 実際は, $\psi_{\alpha\epsilon}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は ϵ に依存する. 従って, $\psi_{\alpha\epsilon}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は v にも依存する. つまり, 電子的自動イオン化であってもその確率が, 完全に電子運動のみに支配される訳ではなく, 原子核の相対運動にも依存する. これが, 式 (1.26) の非局所性の原因である.

であり、二電子励起分子の自動イオン化幅を表す。ここで、 ϵ_d は分子二電子励起状態の共鳴エネルギーとイオンのポテンシャルエネルギーの差である。ここで注目したいのは、式 (1.29) には非局所性が無くなっている点である。さらに式 (1.29) を以下の様に変形する。

$$\left[E - E'_d(\mathbf{R}) + \frac{i}{2}\Gamma_d(\mathbf{R}) - T(\mathbf{R}) \right] \xi_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R}) = 0 \quad (1.31)$$

この内、 $E'_d(\mathbf{R}) - \frac{i}{2}\Gamma_d(\mathbf{R})$ を複素ポテンシャルと呼ぶ。この複素ポテンシャルは、二電子励起分子のダイナミクスを理解する上での出発点として重要である。この時の全系の波動関数 $\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は、

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R}) + \psi_{\alpha l \epsilon_d}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_v(\mathbf{R}) \\ & + \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{\alpha' l'} \oint d\epsilon' \frac{1}{\epsilon_d - \epsilon' + i\eta} \langle \phi_d(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | Q H^e P | \psi_{\alpha l \epsilon_d}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}^* \\ & \times \psi_{\alpha l \epsilon_d}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi_{\alpha v l E}^d(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.32)$$

のように導かれる。

1.3.3 二電子励起分子の崩壊過程

局所近似により得られる分子二電子励起状態の自動イオン化幅 $\Gamma_d(\mathbf{R})$ は自動イオン化の起こりやすさを特徴づける量である。本節では、二電子励起分子の自動イオン化過程および中性解離過程について説明する。二電子励起分子の崩壊過程は、これらが競合した過程であり、それらを自動イオン化幅 $\Gamma_d(\mathbf{R})$ を用いて描像できる

自動イオン化は、励起分子のもつ余剰エネルギーを分子内電子の一つに与え自発的にイオン化する過程である。分子二電子励起状態は電子的自由度だけを考えても連続的電子状態と結合しているので、原子核の運動と電子の運動との間でエネルギーのやり取りが無くても、電子間相互作用すなわち電子相関のみで自動イオン化が引き起こされるため、電子的自動イオン化と呼ばれる。ちなみに、第二種超励起状態では、Born-Oppenheimer 近似の破綻により、振動・回転のエネルギーが電子運動のエネルギーに移行してイオン化がおこる。これを電子的自動イオン化と対比して、振動自動イオン化および回転自動イオン化と呼ばれる。これらは電子的自動イオン化に比べてずっと起こりにくいと考えられている。水素分子を例に挙げると、寿命にして振動自動イオン化は $5 \times 10^{-12} \sim 10^{-13}$ s、電子的自動イオン化は $\sim 5 \times 10^{-16}$ s である [Nak90]。ただし、これは二電子励起水素分子 ($Q_1^{-1}\Sigma_g^+(1)$ 状態) の寿命である。自動イオン化のメカニズムが異なるため、自動イオン化により生成する分子イオンの振動分布は両過程で異なる。振動自動イオン化は、イオン化前後での振動量子数の変化量 Δv の増加に伴

い、振動分布は指数関数的に減少する。これを振動自動イオン化の傾向則と言う。それに対し、電子的自動イオン化の振動分布は、核間距離に対して電子的結合の大きさが緩やかな依存性を示すので、ほぼ Franc-Condon 因子によって決まる [Nak90]。

中性解離過程は大きく二通りに分けられる。一つ目は解離性ポテンシャルエネルギー曲面をもつ状態へ励起し中性解離する直接解離過程である。二つ目は束縛型のポテンシャルエネルギー曲面の振動・回転準位へ励起した後、非断熱遷移を経て、解離性ポテンシャルエネルギー曲面をもつ状態へ遷移し、中性解離する前期解離過程である。前期解離過程は非断熱遷移を繰り返す過程なので、直接解離過程よりも遅い過程である。ただし、分子二電子励起状態は解離性のポテンシャルエネルギー曲面をもつ状態であり、後者の前期解離過程は起こらない。前期解離過程は、専ら第二種超励起状態において起こる。

連続的電子状態との結合によって、二電子励起分子は単に解離性のポテンシャルエネルギー曲面に従って中性解離するわけではなく、解離しつつ同時に自動イオン化しながら崩壊する。二電子励起分子 AB^{**} が崩壊する様子を模式的に図 1.4 に示した。局所近似のもとで、自動イオン化による連続的電子状態への遷移確率を量子力学的に取扱い、原子核の相對運動を古典的に扱うという意味で、この様な描像は半古典論的であり、semiclassical picture と呼ばれる [Nak90]。 AB^+ の基底電子状態のポテンシャルエネルギー曲線よりも高いエネルギー領域、斜線で囲った領域が連続的電子状態の存在する領域を示している。核間距離 R_e で生成した AB^{**} は、解離性のポテンシャルエネルギー曲線に沿って解離しつつ、核間距離 R において、 $\Gamma_d(R)/\hbar$ の割合で引き起こされる自動イオン化過程によって、電子を放出し連続的電子状態へ遷移する。核間距離 R_X において、 AB^{**} と AB^+ のポテンシャルエネルギー曲線が交差している。この点を stabilization point と呼ぶ。 R_X よりも大きな核間距離においては、もはや自動イオン化は起こらずに二電子励起分子は AB^{**} で示したポテンシャルエネルギー曲線に沿って解離していく。ただし、stabilization point を過ぎると、 AB^+ に収束する無限個の Rydberg 状態が存在し、それらへの非断熱遷移が起こるため、単純に解離していくわけではなく、ダイナミクスは複雑である。

1.4 これまでの研究

1.4.1 分子二電子励起状態の観測方法

光吸収断面積、光イオン化断面積を入射光子エネルギーの関数として測定した光吸収スペクトルや光イオン化スペクトルなどの一般的なスペクトル上において、分子二電子励起状態

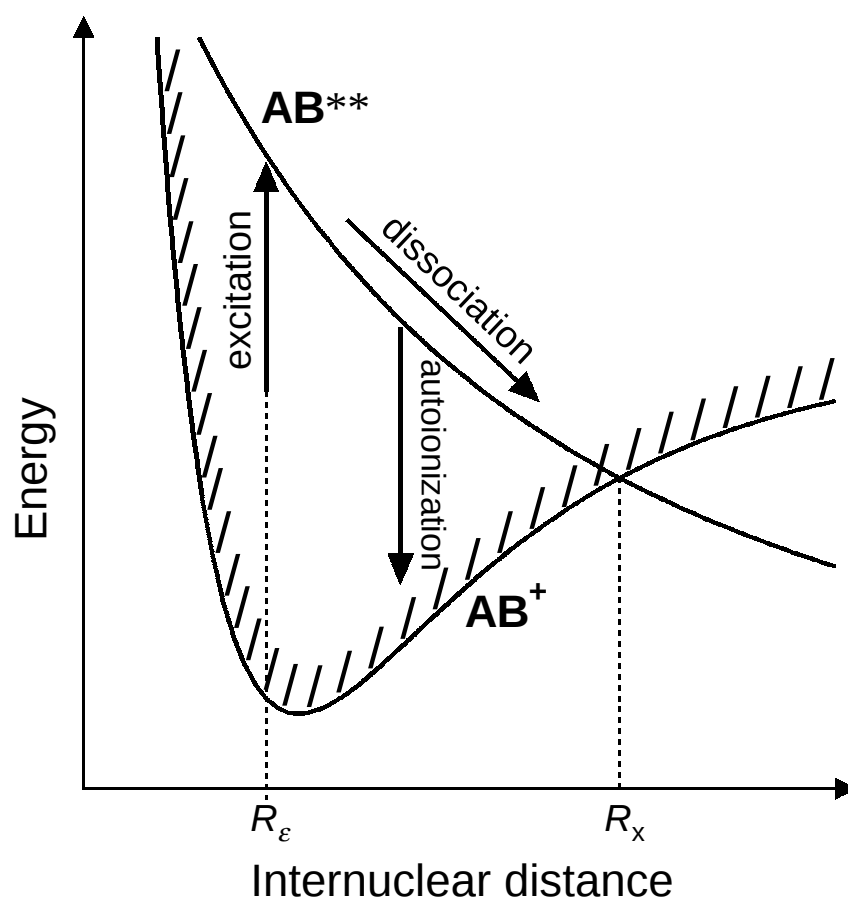


図 1.4: 二電子励起分子の崩壊の模式図. AB^{**} は分子 AB の二電子励起状態, AB^+ は連続的電子状態を示す.

に由来した構造を見出すのは困難である。これは、光励起による二電子励起過程の断面積が直接光イオン化過程の断面積に比べると小さいためである。

そこで、本研究グループでは、光解離に伴い生成する励起フラグメントに着目した。本研究において測定した光励起による CH_4 の $\text{H}(2s)$ 生成断面積を図 1.5(a) に、 CH_4 の光吸収断面積 [Au93] を図 1.5(b) にそれぞれ示す。直接イオン化の圧倒的な寄与に埋もれてしまうため、光吸収スペクトル上では観測できなかった CH_4 の超励起状態に由来した構造が、 $\text{H}(2s)$ 生成断面積の第一イオン化ポテンシャル以上のエネルギー領域にて観測されている。この様に、直接光イオン化過程の寄与を取り除いた断面積の測定は、分子二電子励起状態の観測に有用である。

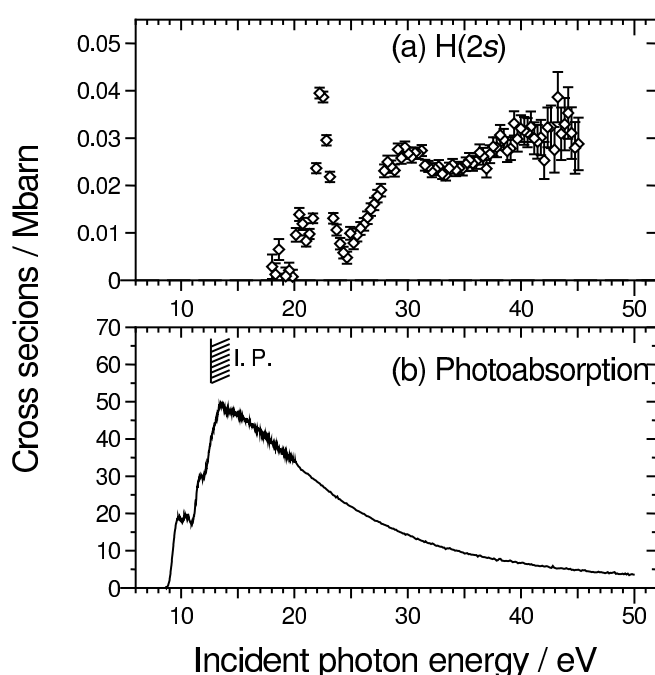


図 1.5: CH_4 の (a) 光励起による $\text{H}(2s)$ 生成断面積と (b) 光吸収断面積 [Au93]. I. P. は CH_4 の第一イオン化ポテンシャルを示す。

1.4.2 最近の分子二電子励起状態の研究例

分子二電子励起状態に関する、最近の理論的研究および本研究グループによる実験的研究について、とくに本研究と関わりの深いものについて紹介する。

1.4.2.1 H_2 の二電子励起状態の研究について

H_2 は最も簡単な二原子分子なので, その二電子励起状態の研究は他の分子に比べて実験的にも理論的にも進んでいる. 節 1.3.1 で紹介した方法を用いて, 理論計算により求めた H_2 の主な二電子励起状態のポテンシャルエネルギーカーブ [Sán97, Sán99, Fer01] を, H_2^+ イオンのポテンシャルエネルギーカーブ [Sha71] と合わせて図 1.6 に示す. この二電子励起状態のポテンシャルエネルギーは, 複素ポテンシャルの実部を核間距離の関数としてプロットしたものである. また, H_2 の一部の二電子励起状態の自動イオン化幅を図 1.7 に示す. この二電子励起状態の自動イオン化幅は, 複素ポテンシャルの虚部を核間距離の関数としてプロットしたものである.

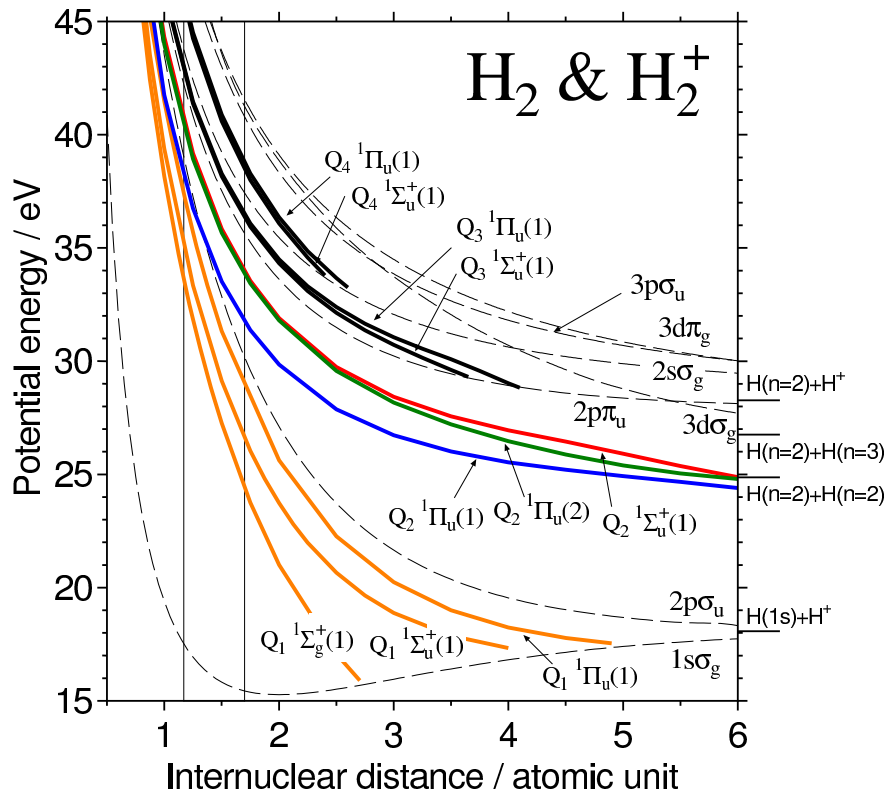


図 1.6: H_2 の二電子励起状態 (実線) と H_2^+ (破線) のポテンシャルエネルギー曲線 [Oda04a]. $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ の基底振動回転順位をエネルギーの原点としている. $(2p\sigma_u)$, $(2p\pi_u)$, $(2s\sigma_g)$ 状態の H_2^+ をイオンコアとする二電子励起状態を, それぞれ Q_1 , Q_2 , Q_3 状態と呼ぶ. 縦線で挟まれた領域が Franck-Condon 領域である. 右部には解離極限が示されている. H_2 の二電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の出典は, Q_1 シリーズ: [Sán97], Q_2 シリーズ: [Sán99], Q_3 シリーズと Q_4 シリーズ: [Fer01] であり, H_2^+ のポテンシャルエネルギーと解離極限の出典は [Sha71] である.

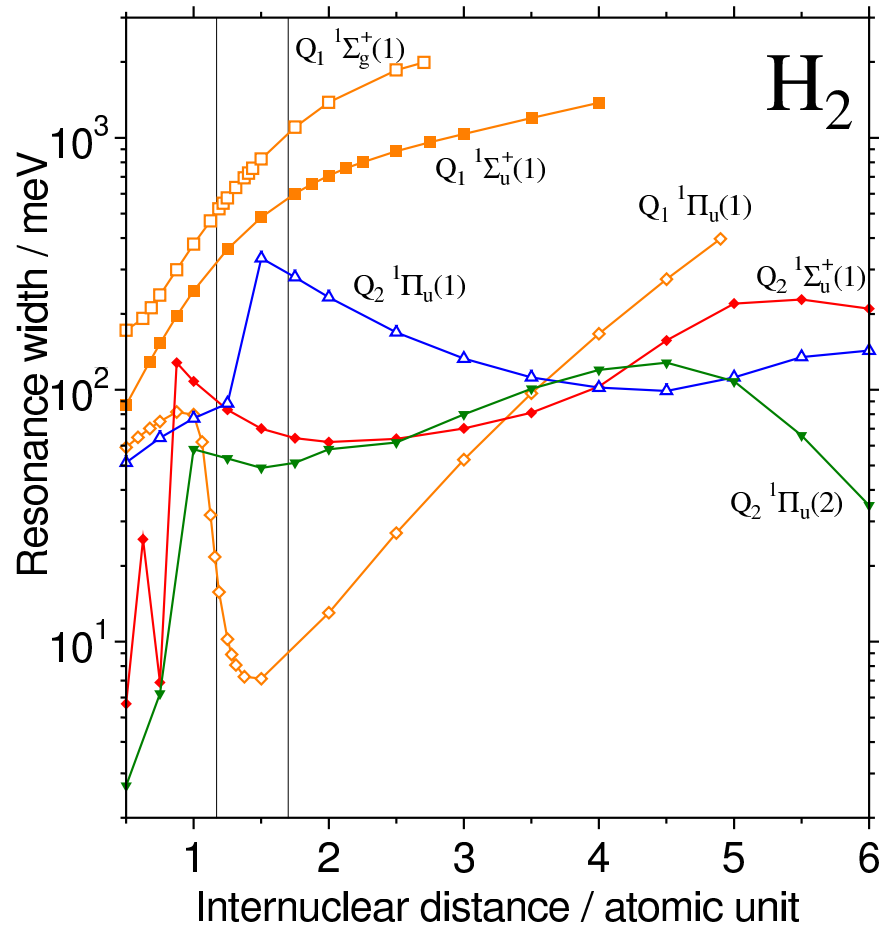
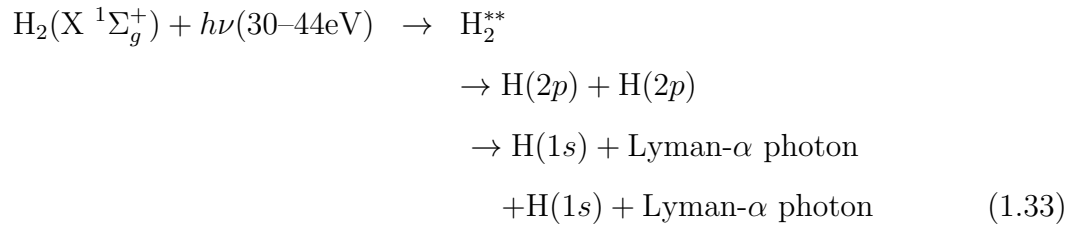


図 1.7: H_2 の二電子励起状態の核間距離の関数としての自動イオン化幅 [Sán97, Sán99]. 縦線で挟まれた領域が Franck-Condon 領域である.

Bozek *et al.* は、上述の二電子励起状態のポテンシャルエネルギーカーブおよび自動イオン化幅をもとに、時間依存のシュレディンガー方程式を解くことで、二電子励起 H₂ 分子の自動イオン化過程を考慮し、二電子励起 H₂ 分子が光解離する過程の断面積を計算している [Boz06]. さらに、分子状態と解離極限を透熱的に結び付ける Barat-Lichten (BL) の correlation rule [Bar72] に従って、H₂ の光励起による H(2p) 生成断面積を理論的に求めている [Boz06]. 彼らは、実験的に H(2p) 生成断面積の相対値を入射光子エネルギーの関数として測定し、理論的断面積曲線と実験的断面積曲線のエネルギー依存性が良い一致を示すことを報告している [Boz06].

近年の H₂ の二電子励起状態の実験的研究において、とくに重要なものとして、一光子吸収に伴う二光子放出断面積測定による研究が挙げられる. 本研究グループの Odagiri *et al.* は、以下の H₂ の中性解離過程 (1.33) に着目し、二電子励起水素分子 H₂^{**} の光解離により生成した H(2p) 原子対から放出される Lyman-α 光子対を同時検出することで、H₂ の光励起による H(2p) 原子対生成過程の角度二重微分断面積の相対値を入射光子エネルギー 30–44 eV の範囲で測定した.



Odagiri *et al.* は、半古典論に基づいた計算により理論的断面積を求め、実験的断面積と比較し、Q₂ ¹Π_u(1) 状態が H(2p)+H(2p) 生成に大きく寄与していることを明らかにした.

1.4.2.2 CH₄ の二電子励起状態の研究について

H₂ の場合と異なり、他の分子においては二電子励起状態に関する理論的研究は存在しない. CH₄ の二電子励起状態の存在を明確に示した研究は、Kato *et al.* による可視紫外分散けい光放出断面積測定である [Kat02]. 彼らはけい光を分光器で分光し、CCD で位置敏感検出することにより、Balmer-けい光 (H(*n* = 4–7 → *n*' = 2)) 放出および CH(A, B → X) けい光放出の断面積の絶対値と、Balmer-α けい光放出断面積の相対値を入射光子エネルギー 16.45–41 eV の範囲で測定し、けい光放出断面積中に五つの超励起状態を見出した. この内、二つは一電子励起状態であるが、残りの三つは二電子励起状態である. さらに、興味深いことに、これらの二電子励起状態に由来するけい光放出の双極子振動強度が、エネルギー的に近い一電子

励起状態のそれと同等もしくはそれ以上になることを定量的に示し、平均場近似の破綻を明確に示した。

Fukuzawa *et al.* は Lyman- α けい光放出断面積の相対値を入射光子エネルギー 18–51 eV の範囲で測定し、けい光放出断面積中に 5 つの超励起状態を見出した [Fuk05]。このうち、二つは一電子励起状態であるが、残り三つは二電子励起状態である。さらに、この二電子励起状態の一つは内側の価電子が全て励起した hollow molecule であることを明らかにした。この hollow molecule の存在は、Fukuzawa *et al.* によって初めて明らかにされた。そして、彼らも Kato *et al.* [Kat02] と同様に、一電子励起状態と二電子励起状態由来の Lyman- α けい光放出の双極子振動子強度分布の定量的な比較から、平均場近似が破綻することを示した。

1.4.2.3 NH₃ の二電子励起状態の研究について

CH₄ と同じく、NH₃ の二電子励起状態の存在を明確に示した研究は、Kato *et al.* による可視紫外分散けい光放出断面積測定である [Kat03]。彼らは Balmer-けい光 ($H(n = 3-7 \rightarrow n' = 2)$) 放出および $NH(A \rightarrow X, c \rightarrow a)$ けい光放出の断面積の絶対値を入射光子エネルギー 12.65–41 eV の範囲で測定し、けい光放出断面積中に五つの励起状態を見出した。この内、二つは一電子励起状態であるが、残りの三つは二電子励起状態である。さらに、CH₄ と同様に、これらの二電子励起状態に由来するけい光放出の双極子振動強度が、エネルギー的に近い一電子励起状態のそれと同等もしくはそれ以上になることを定量的に示した。

Ishikawa *et al.* は Lyman- α けい光放出断面積の相対値を入射光子エネルギー 15–60 eV の範囲で測定し、けい光放出断面積中に四つの超励起状態を見出した [Fuk05]。このうち、一つは一電子励起状態、二つは二電子励起状態であり、残りの一つは一電子励起と二電子励起が配置混合した $^{\circ}(2a_1)^{-1}(mo')$ 状態である。そして、彼女らも Kato *et al.* [Kat03] と同様に、一電子励起状態と二電子励起状態由来の Lyman- α けい光放出の双極子振動子強度分布の定量的な比較から、NH₃ の二電子励起状態においても平均場近似が破綻することを示した。

1.5 研究目的

本研究の目的は、光励起による分子の H(2s) 生成断面積の絶対値を入射光子エネルギーに対して測定することにより、分子二電子励起状態の生成と崩壊のダイナミクスに関する知見を得ることである。

具体的には、H₂, D₂, CH₄, そして NH₃ を標的に、光励起による H(2s) 生成断面積および H(2p) 生成断面積の絶対値を入射光子エネルギーに対して測定する。H(2s) 原子と H(2p) 原

子は等しい内部エネルギーを持ち, 異なる軌道角運動量を持つので, $H(2s)$ 生成に寄与する二電子励起状態と $H(2p)$ 生成に寄与する二電子励起状態について議論することは, 分子二電子励起状態のダイナミクスに関する知見を得る上で有益だと期待される. 絶対値として, 断面積を測定することで, ダイナミクスに関して定量的な議論ができると期待される. さらに, 理論的に計算された断面積との定量的な比較も可能になる.

直線分子, H_2 , D_2 においては, $H(2s)$ 原子の角度分解検出に基づき, $H(2s)$ 原子を解離生成する二電子励起状態の対称性 (Σ および Π) を分離して, $H(2s)$ 生成断面積を測定する. これにより, いままでのけい光放出断面積測定では明らかにすることが難しかった, 分子二電子励起状態の波動関数 $\Psi_{\alpha v l m E}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ の対称性を明らかにすることを意味し, 分子二電子励起状態のダイナミクスを議論する上で, 有益な情報をもたらすと期待される.

第2章 実験

本章では, $H(2s)$ 生成断面積および $H(2p)$ 生成断面積の測定方法について述べる. 節 2.1 では, 本研究において開発した $H(2s)$ 検出器について説明する. 節 2.2 では, $H(2s)$ 検出器以外の実験装置について説明する. 節 2.3 では, $H(2s)$ 検出器の Stark 電場の最適化と $H(2s)$ 検出器の動作確認について説明する. 節 2.4 では, カスケードの寄与について説明する. 節 2.5 では, 角度微分断面積について説明する. 節 2.6 では, $H(2s)$ 原子の角度分解検出に基づく, 対称性分離分光法について説明する. 節 2.7 では, $H(2s)$ 生成断面積および $H(2p)$ 生成断面積を絶対値化する手法について説明する.

2.1 $H(2s)$ 検出器の開発

分子の光解離によって生成した $H(2s)$ 原子を, その解離方向で角度分解検出できる検出器を開発した. 本節では, この $H(2s)$ 検出器について説明する.

$2s \rightarrow 1s$ 遷移が光学的禁制なので, $H(2s)$ 原子は 0.16 秒もの長い寿命をもつ. この長寿命性により, $H(2s)$ 原子をその解離方向で角度分解検出ができる. $H(2s)$ 検出器は, Stark-mixing により, $H(2s)$ 原子を Lyman- α 光子に変換し, 検出している. 電場中に $H(2s)$ 原子が置かれると, Stark 効果により水素原子の $2s$ 状態と $2p$ 状態が混じり合い, $H(2s)$ 原子は直ちに Lyman- α 光子を放出し $1s$ 状態へ遷移する. 本研究において開発した $H(2s)$ 検出器とガスセルの概略図を図 2.1(a) に示す. $H(2s)$ 検出器は, 平行平板電極 (図 2.1(a) の P), 真空紫外光子検出器 (図 2.1(a) の MCP+MgF₂) およびコリメータ (図 2.1(a) の Pipe) から構成されている. 入射光子ビーム軸 (図 2.1(a) の SR) を中心に, ガスセルと $H(2s)$ 検出器は一体となり回転できる.

分子の光解離によって生成した $H(2s)$ 原子は, コリメータを通過し, ガスセル中心から 100 mm 離れた位置に設置された平行平板電極へ到達する. コリメータは, ガスセル中心から 2.5 mm 離れた位置に, 入射光子ビーム軸に対してコリメータの中心軸が垂直になるように設置した. コリメータの内径は $\phi 3$ mm, 長さは 4.5 mm である. ガスセル中心からコリメータを通過し平行平板電極を見込む立体角は約 0.12 sr であり, コリメータにより, 高い角度分解能が実現されている.

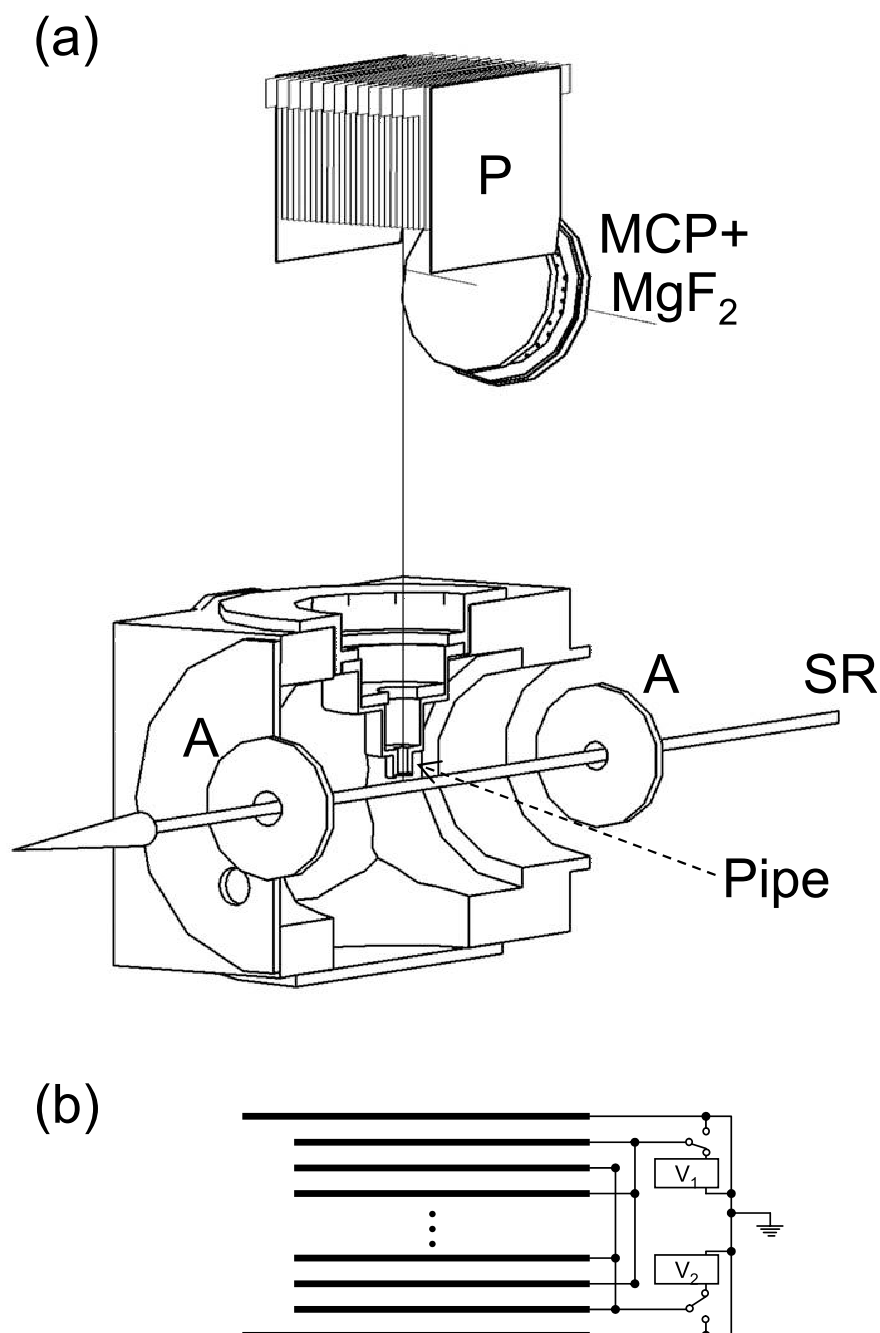


図 2.1: (a)H(2s) 検出器とガスセルの概略図と (b) 平行平板電極への電圧印加方法を示す模式図 (転載許可取得済み). A: アパーチャ, P: 平行平板電極, MCP: マイクロチャンネルプレート, SR: 入射光子ビーム, Pipe: コリメータ. コリメータの中心軸と MCP の中心軸 (実線) はどちらも入射光子ビーム軸を含む面内にある. V_1 と V_2 は平行平板電極へ印加する電圧である.

平行平板電極では, Stark-mixing を引き起こすための局所電場を作り出す. 強さ $E(\text{V mm}^{-1})$ の外部電場中においては, H(2s) 原子は, 式 (2.1) に従って寿命 $\tau(\text{sec})$ で Lyman- α 光子を放出し, 1s 状態へ遷移する [Bet57].

$$\tau^{-1} = (2.77 \times 10^5) E^2 \quad (2.1)$$

この Lyman- α 光子は図 2.1(a) で示した真空紫外光子検出器 (MCP+MgF₂) によって検出される. 真空紫外光子検出器については節 2.2.1.1 において詳しく説明する.

平行平板電極の一枚の厚さは 0.3 mm であり, 1 mm の間隔で並んでいる. 図 2.1(b) の模式図で示す様に, V_1 と V_2 の異なる電圧を平行平板電極へ交互に印加できる. 節 2.3.2 にて後述する様に, 印加電圧の最適値はアース電圧から測って $V_1 = -36.3 \text{ V}$ と $V_2 = 6.3 \text{ V}$ であり, この時の極板間の電場の強さは $E = 42.6 \text{ V mm}^{-1}$ である.

”SIMION”を用いて, この最適化された印加電圧によって平行平板電極が空間中に作り出す電場を計算し, 式 (2.1) に従って崩壊する仮想的な中性粒子が平行平板電極に向かって直線軌道で飛行した場合の崩壊位置をシミュレーションした. その結果, H(2s) 原子が 0.01–10 eV の並進運動エネルギーをもつ場合, 平行平板電極のガスセル側の端から約 2 mm の範囲内において, H(2s) 原子は Lyman- α 光子を放出すると見積もられた.

H(2s) 原子から放出される Lyman- α 光子以外の光, ガスセル内から H(2p) 原子が放出する Lyman- α 光子などが検出されるのを防ぐために, 図 2.1(a) に示す様に, コリメータの中心軸に対し僅かに傾けて真空紫外光子検出器を設置した. また, 真空チェンバー内の壁面にて反射された迷光などが真空紫外光子検出器に到達するのを防ぐために, H(2s) 検出器全体をアルミカバーで覆った.

H(2s) 原子を検出する方法は他にも存在する. H(2s) 原子は 10.2 eV と高い内部エネルギーを持っており, マイクロチャンネルプレートやチャンネルトロンなどの粒子検出器の表面から二次電子を放出させることができる. つまり, H(2s) 原子を粒子検出器のカソード面に直接衝突させることで H(2s) 原子が検出できる [Don69]. この検出方法は, Stark-mixing を用いた方法よりも H(2s) 原子の検出効率はかなり高いことが予想される. しかし, 荷電粒子 (電子, イオン) や真空紫外光子などの不要な粒子も窓の無い粒子検出器では検出されてしまう. 本研究では, H(2s) 検出の信号純度を高くするために Stark-mixing を用いた検出法を採用した.

2.2 H(2s) 検出器以外の実験装置

2.2.1 各検出器とガスセル

2.2.1.1 H(2p) 検出器

本研究では, H(2s) 原子から放出される Lyman- α 光子を検出するために, マイクロチャンネルプレート (以下, MCP) と MgF_2 窓を組み合わせた真空紫外光子検出器を H(2s) 検出器に組み込んでいる. 一方で, H(2p) 原子を検出するために, 同様の組合せの真空紫外光子検出器 (MCP+ MgF_2) をもう一つ用いている. H(2p) 検出器はガスセル中心を直接見込む様にガスセルに取り付けられており, H(2p) 原子から放出される Lyman- α 光子を検出している. ガスセル中心から, この H(2p) 検出器を見込む立体角は 0.26 sr である.

MCP は荷電粒子, 中性粒子の検出器として利用法のほかに, 感度は高くないが, 硬 X 線から近紫外光までの光子を検出する目的にも使用される. 真空紫外光子検出器として MCP を動作させるため, 本研究では MgF_2 窓により MCP に電子, 励起分子, イオン等が入らないようにした. この他に MCP を衝突領域と隔離し, MCP 付近を高真空度に保つ役割, 検出する光の波長を選択する役割も MgF_2 窓は担っている. 光子に対する MCP の検出効率の波長依存性を図 2.2 に, MgF_2 窓 (厚さ=1 mm) の光子透過率の波長依存性を図 2.3 に示す [Sam80]. 光子に対する MCP の検出効率 (図 2.2) と MgF_2 窓 (図 2.3) の透過率の積を図 2.4 に示した. 図 2.4 から明らかな様に, MCP と MgF_2 窓を組合せた真空紫外光子検出器によって, 約 115–150 nm の波長範囲の真空紫外光子が検出される. 図 2.2 に示す様に, ヨウ化セシウム (CsI) を塗布した MCP は光子に対する検出効率が向上する. ただし, CsI を塗布した MCP を用いる場合, 図 2.4 に示す様に, 真空紫外光子検出器は 150 nm 付近の長波長領域に対しても高い感度を示す.

200 eV の電子衝突によって測定された CH_4 の発光スペクトル [Pan87] と 100 eV の電子衝突によって測定された NH_3 の発光スペクトル [Mor74] を図 2.5 および 2.6 に示す. 真空紫外光子検出器 (MCP+ MgF_2) によって検出され得る波長領域における, CH_4 および NH_3 の強い発光は Lyman- α けい光 (121.6 nm) である. 図 2.4 の真空紫外光子検出器の検出感度曲線の内, CsI を塗布していない MCP (Bare MCP) では 121.6 nm 付近に極大を示すが, CsI を塗布した場合はより長波長領域にも高い感度を示すため, Lyman- α 光子以外の真空紫外光子を無視できなくなる. そのため, H(2p) 検出用の真空紫外光子検出器には CsI を塗布していない MCP を使用した.

それに対して, H(2s) 検出器には CsI を塗布した MCP を用いた. これは H(2s) 検出器では, Stark-mixing によって検出する励起フラグメントを H(2s) 原子のみに限定しているので,

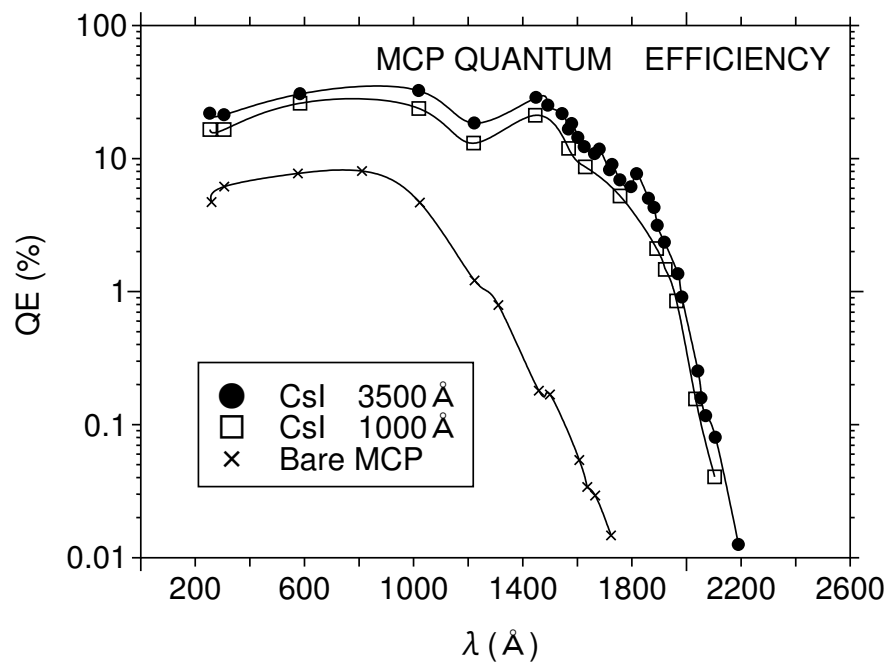


図 2.2: 光子に対するマイクロチャンネルプレート (MCP) の検出効率の波長依存性. '3500Å', '1000Å' は MCP に塗布した CsI の膜厚. 'Bare' は MCP に何も塗布してないことを意味する.

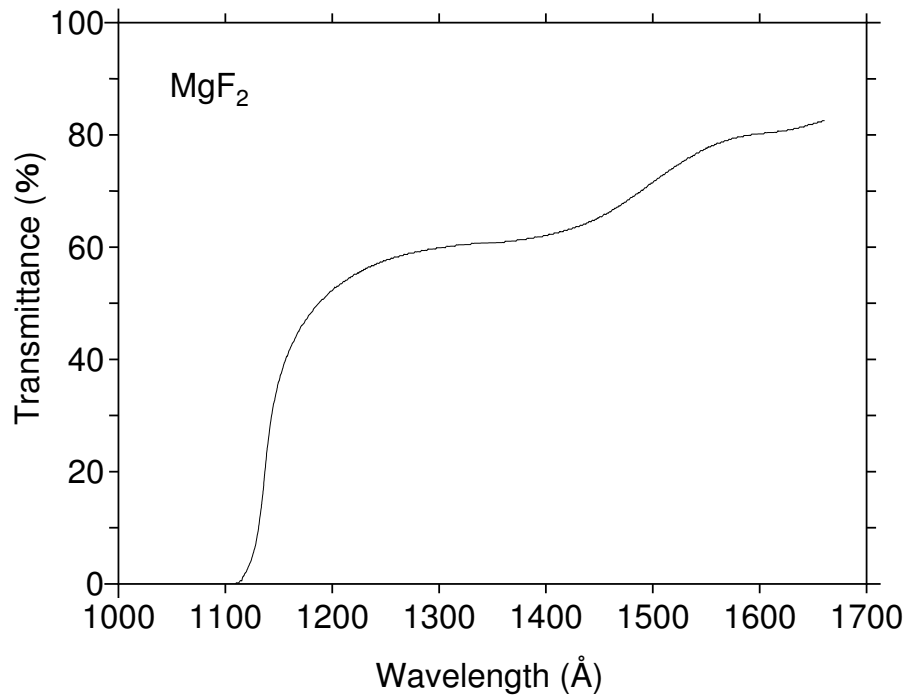


図 2.3: MgF₂ 窓 (厚さ=1mm) の光子透過率の波長依存性 [Sam80].

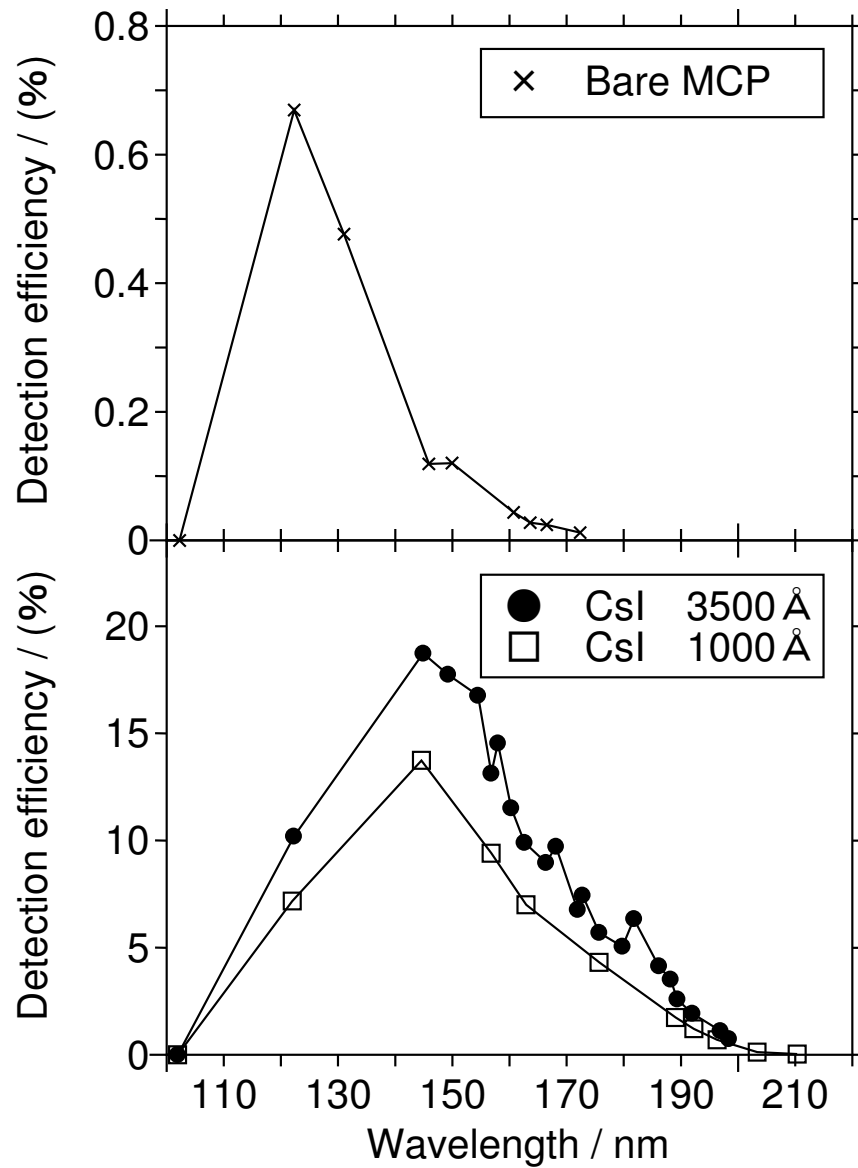


図 2.4: 真空紫外光子検出器 (MCP+MgF₂ 窓) の検出効率の波長依存性. 光子に対する MCP の検出効率 (図 2.2) と MgF₂ 窓 (図 2.3) の透過率の積. '3500Å', '1000Å' は MCP に塗布した CsI の膜厚. 'Bare' は MCP に何も塗布してないことを意味する.

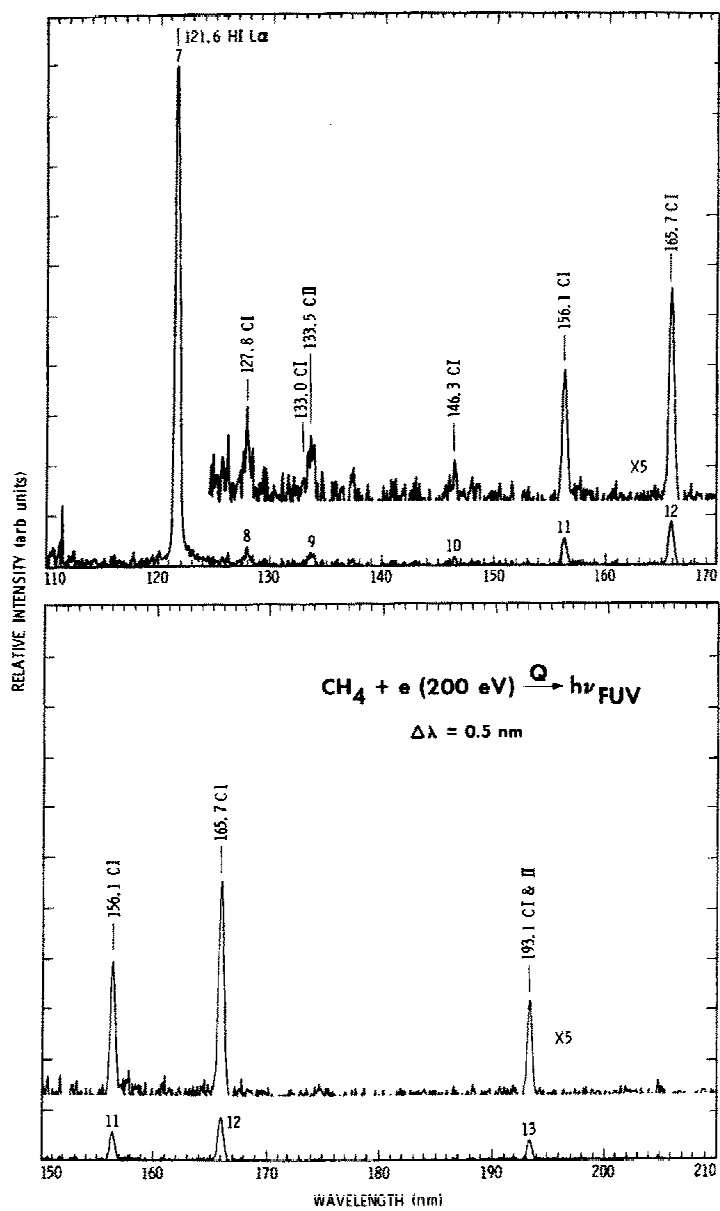


図 2.5: 200 eV 電子衝突における CH_4 の発光スペクトル [Pan87](転載許可取得済み).

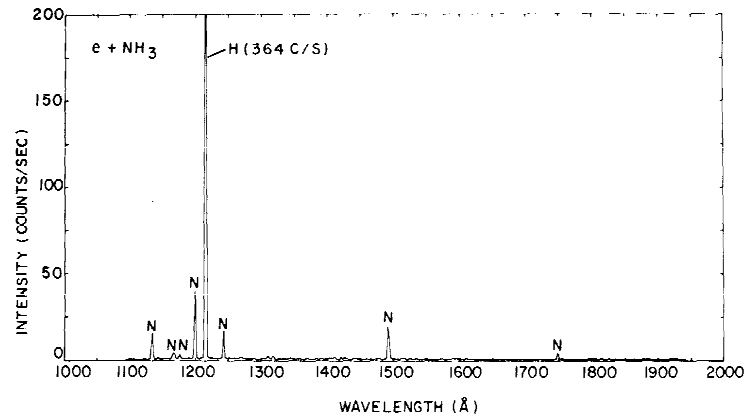


図 2.6: 100 eV 電子衝突における NH_3 の発光スペクトル [Mor74](転載許可取得済み).

長波長領域のけい光の寄与を考慮する必要がないからである. つまり, 単純に Lyman- α 光子に対する感度を上げるために CsI 塗布した MCP を用いている.

2.2.1.2 電子検出器

電子検出器を使用した予備実験として, 希ガスの光イオン化スペクトル測定による (1) 入射放射光の波長校正および He の光電子角度分布測定による (2) 入射放射光の偏光楕円の長軸方向の確認と (3) ガスセル回転軸と入射光子ビーム軸のアライメント調整を行った. 電子検出器は MCP と金メッシュを組み合わせたものを使用した. 金メッシュに電圧を印加することで, 電子の引き込みおよび正イオンの追い返しができる.

2.2.1.3 ガスセル

ガスセルと各検出器の配置を図 2.7 に示す. ただし, この図は入射放射光が紙面に垂直に向かってくる向きから見た図である.

2.2.2 真空排気系

本実験では, 入射放射光と検出する Lyman- α 光子が真空紫外領域の光であること, 光子検出器として MCP を用いること, 標的ガスの汚染を避ける必要があること, などの理由から実験装置全体を真空に保たなければならない. 本実験で使用した真空チェンバーと真空排気系の概略図を 2.8 に示す. 真空チェンバーは排気速度 550 l/s および排気速度 400 l/s の二台のターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump, TMP) で排気した. さらに, 真空チャンバーとビームラインエンドの間に差動排気室を挿入し, 排気速度 150 l/s の TMP で排気した. これ

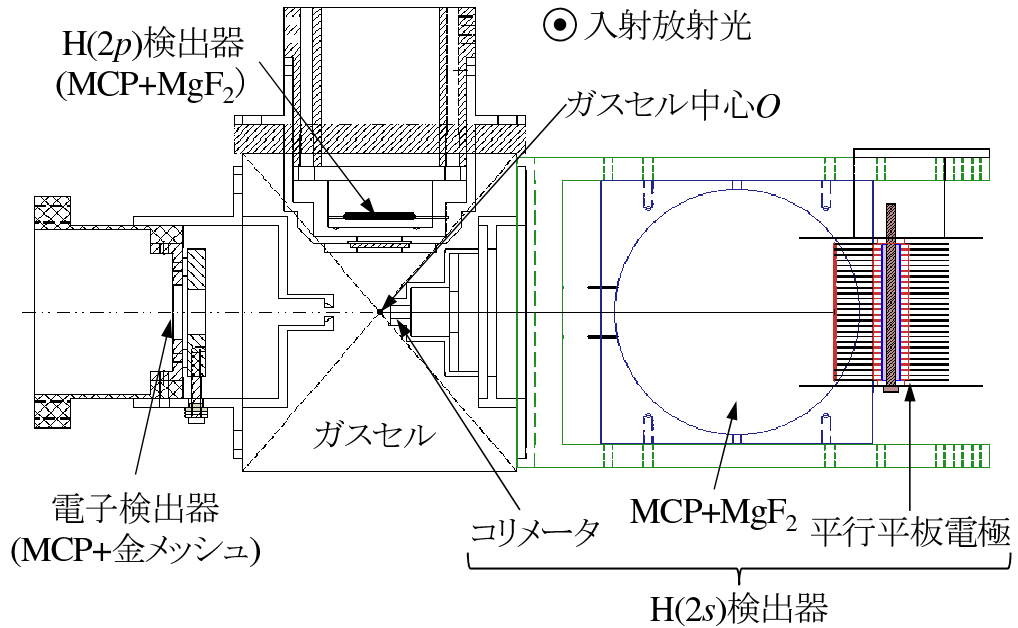


図 2.7: ガスセルと各検出器の概略図. この図は入射放射光が紙面に垂直に向かってくる向きから見た図である.

ら三台の TMP はロータリーポンプ (Rotary, RP) により補助排気した. 真空チェンバー内の圧力は, 内部に設置した電離真空計 (Ionization Gauge, IG) で測定した. 電離真空計で測定した最高到達真空度は 10^{-6} Pa 程度であった.

ガスセル後方には二本の内径 1/4 インチのパイプを通した. 一方からは, 標的ガスを導入し, もう一方はキャパシタンスマノメータ (MKS 社製 Baratron Type 127A) に通じ, これによりガスセル内の標的ガス圧を測定した. H(2s) 計数率および H(2p) 計数率の圧力に対する線形性が成り立つガスセル圧力, H_2 , D_2 , NH_3 ; 0.13 Pa (1.0 mTorr) および CH_4 ; 0.27 Pa (2.0 mTorr) にて断面積を測定した.

2.2.3 光源

実験は, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設フォトンファクトリーのビームライン BL28B および BL20A で行った. BL28B は可変偏光アンジュレータからのシンクロトロン放射光を, BL20A は偏向電磁石からのシンクロトロン放射光を用いている. BL28B および BL20A から得られる放射光の特徴の内, とくに本研究において重要なものを表 2.1 にまとめた.

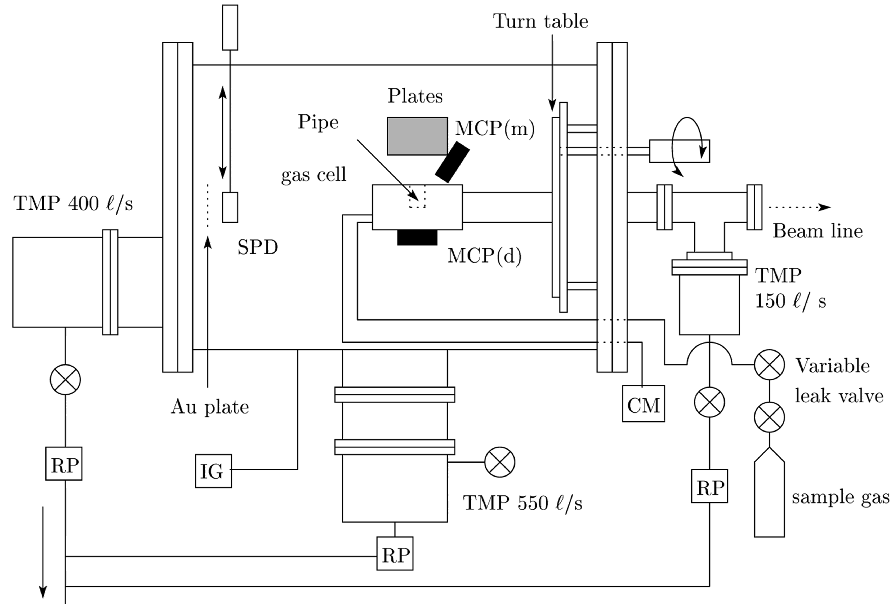


図 2.8: 真空排気系の概略図. ガスセルを設置したターンテーブルは、真空の外から回転導入器で回転させる. TMP: ターボ分子ポンプ, RP: ロータリーポンプ, IG: 電離真空計, CM: キャパシタンスマノメータ, SPD: シリコンフォトダイオード, Au plate: 金プレート, Plate: $H(2s)$ 検出器の平行平板電極, MCP(m): $H(2s)$ 検出器の MCP, MCP(d): $H(2p)$ 検出器の MCP.

表 2.1: ビームライン BL28B と BL20A から得られる放射光の特徴.

ビームライン	BL28B (アンジュレータ)	BL20A (偏向電磁石)
波長領域	30–300 eV	5–40 eV
スポットサイズ	$\leq \phi 1 \text{ mm}$	$\simeq \phi 2 \text{ mm}$
入射光量 (33 eV)	$\simeq 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$\simeq 10^{11} \text{ s}^{-1}$
直線偏光度	100%	80%

スポットサイズは、0 次光における大きさを目視したものである。光量は、入射光子エネルギー 33 eV にて測定した値である。光量測定の詳細は節 2.2.3.2 にて述べる。アンジュレータビームラインの BL28B の入射放射光の直線偏光度は 100% であり、偏向電磁石ビームラインの BL20A は 80% [Hik03, Aot04] である。

2.2.3.1 入射放射光の波長校正

ビームライン BL28B においては、He および Ne の光イオン化断面積を入射光子エネルギーの関数として測定することで、入射放射光の波長校正を行った。ビームライン BL20A においては、ゼロ次光の強度、および Xe, Ar, Ne の光イオン化断面積を入射光子エネルギーの関数として測定することで、入射放射光の波長校正を行った。

2.2.3.2 光量測定

直線導入器を用いて、真空の外からシリコンフォトダイオード (SPD)(model AXUV-100G, IRD inc., Saskatoon, Canada) をガスセル後方に導入することができる (図 2.8 参照)。ガスセル後方のアパーチャ(図 2.1(a) の A) の内径 ($\phi 4$ mm) が入射光子ビーム径 (表 2.1) よりも十分に大きいので、SPD が設置されている位置とガスセル中心における入射放射光の光量は一致していると考えられる。この SPD は NIST によって感度校正されており、SPD 出力電流値からガスセル中心における入射放射光の光量を求めることができる。

しかしながら、長時間、放射光を SPD へ入射すると SPD の感度が劣化してしまう。そこで、ビームライン BL20A の下流に設置された後置鏡からのドレイン電流値およびガスセル後方に設置した金プレート (図 2.8 参照) からの出力電流値を用いて、入射放射光の光量をモニターした。これらは SPD の様には感度劣化しないが、SPD の様に感度校正はされていない。そこで、SPD 出力電流値および後置鏡ドレイン電流値を同時に入射光子エネルギーに対して測定し、後置鏡ドレイン電流値から入射光量を求めるための変換式を入射光子エネルギーの関数として求めた。次に、後置鏡ドレイン電流値および金プレート出力電流値を同時に入射光子エネルギーに対して測定し、金プレート出力電流値から入射光量を求めるための変換式を入射光子エネルギーの関数として求めた。

2.2.4 計数系

ビームライン BL20A における測定で用いた計数系のブロック図を図 2.9 に示した。ビームライン BL28B においても、基本的に同一のものを使用している。主に、Nuclear Instrument

Module (NIM) により計数系を構成した。50Ω 同軸ケーブル, それぞれのモジュールの入力インピーダンスは 50Ω のものを用い, インピーダンス整合には気を使っている。プリアンプ (AMP) には Phillips Scientific 社製 Model 6954 Fast Pulse Amplifier を用いた。このプリアンプの利得は 20 倍, 周波数帯域は 100 kHz–1.5 GHz, 立ち上がり時間は 220 ps である。コンスタントフラクションディスクリミネータ (CFD) には ORTEC 社製 Model 584 を LE モード (Leading Edge モード) で使用した。適切なしきい値を設定することでノイズ信号をカットし, 検出信号のみをピックアップするのが CFD の役割である。電圧-周波数変換器 (Voltage-to-Frequency Convertor, VFC) にはツジ電子社製 Model NVF-01 を用いた。カウンタには BL20A 備え付けのカウンタ (横河電機株式会社製 WE800) を用いた。カウンタで記録された計数値は, USB インターフェイスを用いてパーソナルコンピュータに取り込まれる。また, このパーソナルコンピュータは専用ソフトウェアにより, ビームライン BL20A の分光器を制御している。

2.3 Stark 電場の最適化と H(2s) 検出器の動作確認

2.3.1 Stark 電場の最適化

節 2.1 の図 2.1(b) に示す様に, H(2s) 検出器の平行平板電極には交互に異なる電圧 V_1 (V) および V_2 (V) を印加することができる。これらの印加電圧 V_1 および V_2 によって作られる平行平板電極間の電場を Stark 電場と呼び, その強さを E_s (V mm^{-1}) とする。 E_s は V_1 および V_2 と以下の様な関係にある。

$$E_s = \frac{|V_1 - V_2|}{w} \quad (2.2)$$

である。ただし, 平行平板の間隔 $w = 1 \text{ mm}$ である。

H(2s) 検出器の計数率を H(2s) 計数率と呼ぶ。H(2s) 計数率と E_s の関係を図 2.10 に示す。 E_s の増加に伴い, H(2s) 計数率は 40 V mm^{-1} まで急激に増加し, 40 V mm^{-1} から 100 V mm^{-1} まではプラトーを示す。 100 V mm^{-1} 以上の領域では, ゆるやかに増加している。おそらく, このゆるやかな増加の原因は, 迷走した荷電粒子が Stark 電場によって加速され, 残留ガスと衝突することで生じた真空紫外光子だと考えられる。それゆえ, この様な迷走した荷電粒子に由来したバックグラウンドの寄与が少ない Stark 電場として, 強さ $E_s = 42.6 \text{ V mm}^{-1}$, 印加電圧 $V_1 = -36.3 \text{ V}$ および $V_2 = 6.3 \text{ V}$ を最適値として選んだ。

電圧を印加しない条件下において, H(2s) 計数率が 0 になっていない原因の一つは MCP 自体のサーマルノイズに由来した信号であり, もう一つは, 残留ガスと H(2s) 原子の衝突に

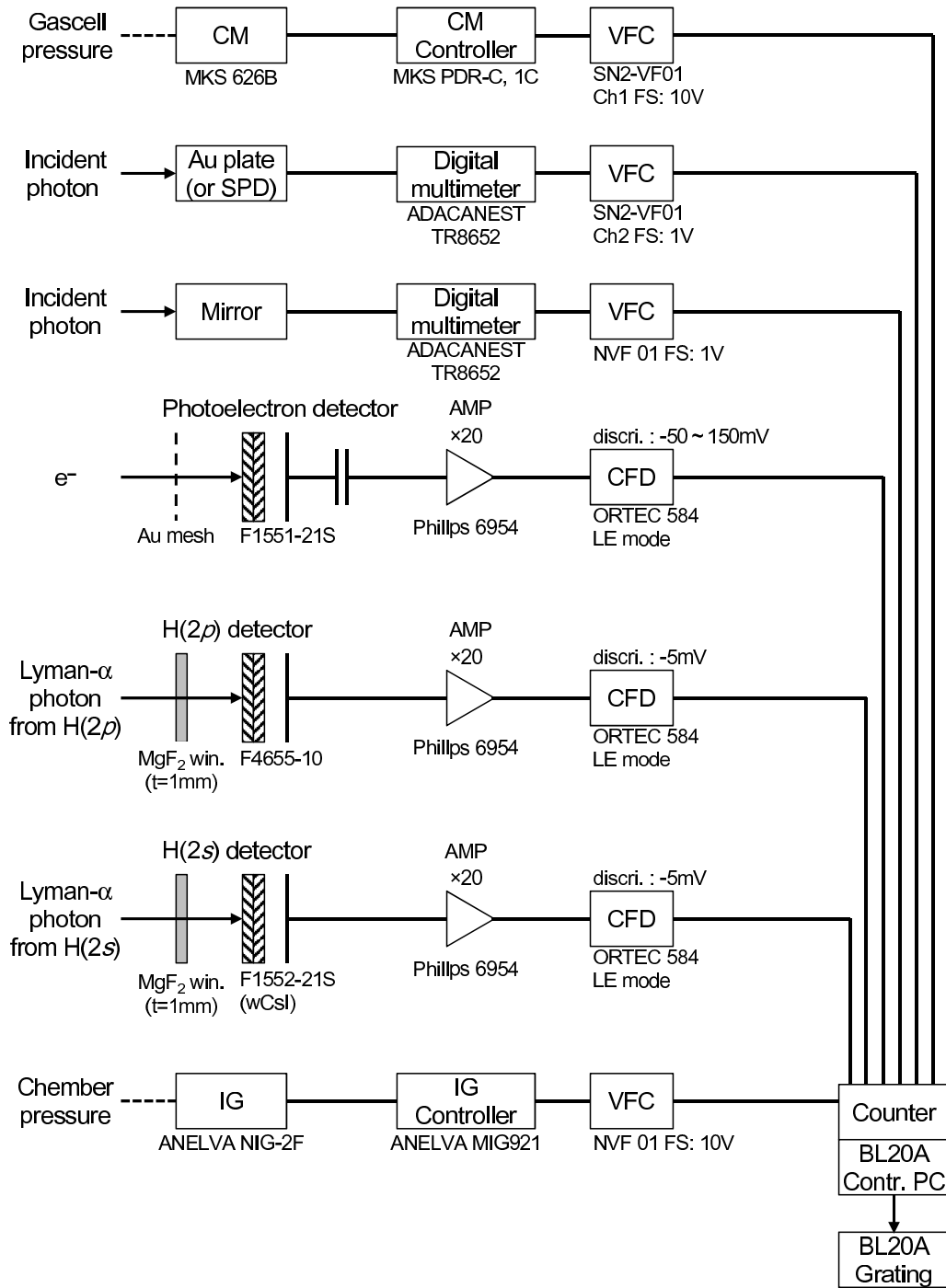


図 2.9: ビームライン BL20A における計数系のブロック図. CM: キャパシタンスマノメータ, Au plate: 金プレート, SPD: シリコンフォトダイオード, Mirror: 後置鏡, IG: 電離真空計, AMP: プリアンプ, CFD: コンスタントフラクシオンディスクリミネータ, VFC: 電圧-周波数変換器.

よって放出される Lyman- α 光子に由来する信号である。前者は、標的ガスを導入しない場合にも、放射光を入射しない場合にも存在するため、断面積測定においては、このサーマルノイズに由来した計数率を H(2s) 計数率から差し引いている。

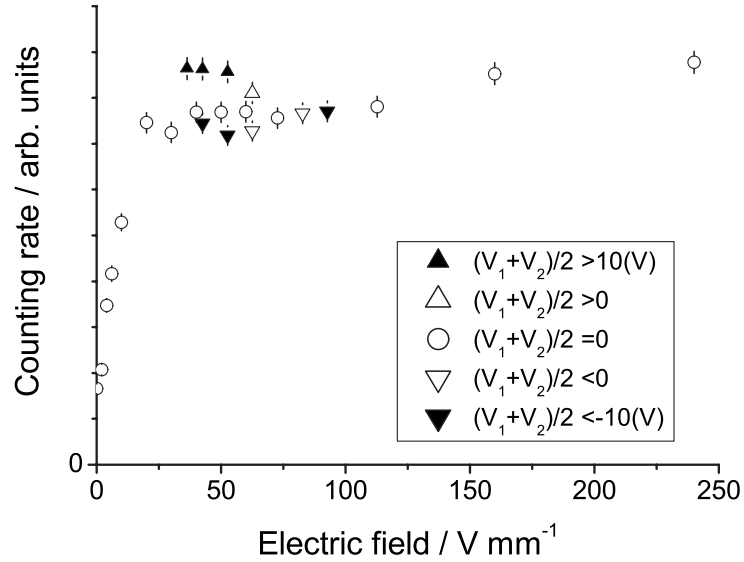


図 2.10: H(2s) 計数率の Stark 電場強度依存性 (転載許可取得済み). V_1 と V_2 は平行平板電極に印加する電圧 (図 2.1(b) 参照). シンボルは図中の凡例, $(V_1 + V_2)/2$ の大きさに従う.

2.3.2 H(2s) 検出器の動作確認

D_2 を標的にし, H(2p) 計数率と H(2s) 計数率を入射光波長の関数として測定したものを, 図 2.11(a) および 2.11(b) にそれぞれ示す. ここで, H(2p) 計数率とは H(2p) 検出器の計数率である. この波長領域では, D_2 の一電子励起状態, $(np\sigma_u, {}^1\Sigma_u^+)$ 状態および $(np\pi_u, {}^1\Pi_u)$ 状態 ($n=3, 4, 5, \dots$) が存在する. これらの一電子励起状態は, D_2 の中性解離過程, $D(1s) + D(n=2)$ の解離極限よりも高い内部エネルギーを持っており, 前期解離によって $D(n=2)$ 原子を生成する [Ara86, Bor77, Gla87]. 長い核間距離において, 解離チャンネル $D(1s) + D(2s)$ と $D(1s) + D(2p)$ の間にカップリングが存在し, 非断熱遷移によって, これらの一電子励起状態からは $D(2s)$ 原子と $D(2p)$ 原子の両者が解離生成する [Men77]. 短寿命の $D(2p)$ 原子は生成後ただちに Lyman- α 光子を放出し, H(2p) 検出器によって検出される. 一方で, 長寿命の $D(2s)$ 原子は H(2s) 検出器によって検出される. つまり, 図 2.11(a) および 2.11(b) における 84.03 nm($D(1s) + D(n=2)$ の解離極限) よりも短波長領域のピークは, D_2 の一電子励起状態の前期解離による $D(2p)$ 生成と $D(2s)$ 生成にそれぞれ由来している.

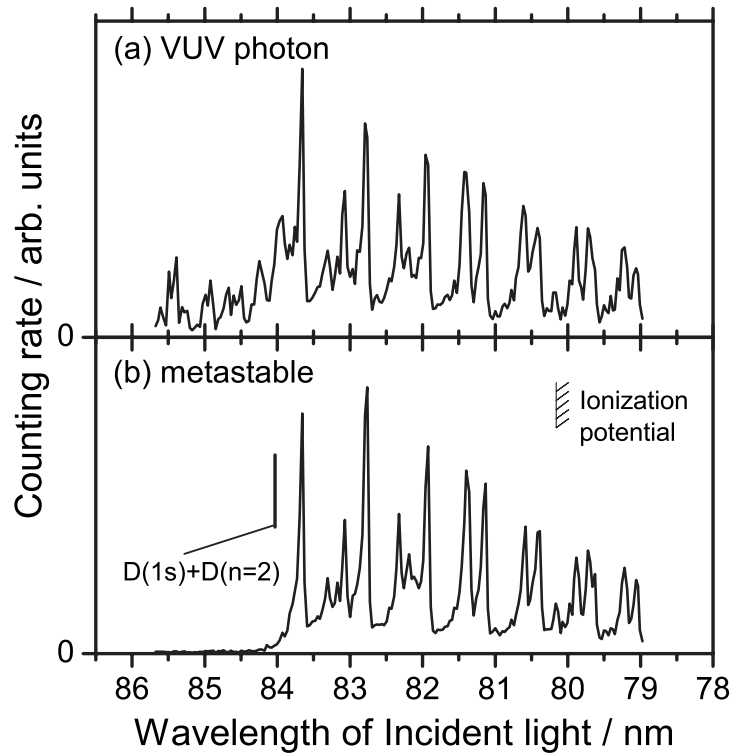


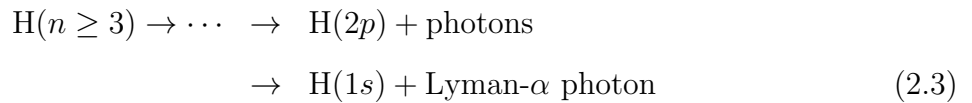
図 2.11: D_2 を標的にして入射光波長の関数として測定した (a) $H(2p)$ 計数率および (b) $H(2s)$ 計数率 (転載許可取得済み). 縦棒は $D(1s) + D(n=2)$ への解離極限を, ハッチ付の縦棒は D_2 の第一イオン化ポテンシャルをそれぞれ示している.

図 2.11(b) では, 84.03 nm よりも長波長領域にてピークが観測されていないのに対して, 図 2.11(a) では, ピークが観測されている. この図 2.11(a) における長波長領域のピークは光励起した D_2 の分子発光に由来している [Bor77, Bre80, Bös81]. この分子発光過程の時間スケールは数十ナノ秒の時間スケール [Bös81] であり, D_2 の並進運動の速度が十分に遅いので, この分子発光過程はガスセル内でのみ起こる. 図 2.11(b) には, 分子発光に由来したピークは観測されていないので, $H(2s)$ 検出器はガスセル内部で生じた分子発光を検出していない. つまり, $H(2s)$ 検出器の真空紫外光子検出器はガスセル内部の領域を見込んではいない. よって, $H(2s)$ 検出器は, $D(2p)$ 原子からの Lyman- α 光子や分子発光などを検出することなく, $D(2s)$ 原子のみを検出している.

2.4 カスケードの寄与について

主量子数 $n \geq 3$ の高励起状態の水素原子は、ある一定の割合で主量子数 $n=2$ の励起水素原子へカスケード遷移する。本研究の入射光子エネルギー領域では、これらの $H(n \geq 3)$ 原子も分子の光解離により生成する。そこで、これらの $H(n \geq 3)$ 原子のカスケード遷移により生成した $H(n=2)$ 原子からの信号が、 $H(2s)$ 検出器および $H(2p)$ 検出器の信号に、どの程度含まれているか議論する。

$H(n \geq 3)$ 原子のカスケード遷移による Lyman- α けい光放出過程 (2.3) は、 $H(2p)$ 原子の Lyman- α けい光放出過程 (寿命 1.6 ns) よりも長い時間を要する。



García *et al.* や Bozek *et al.* は、光励起による H_2 の $H(2p)$ 生成断面積測定において、これらの $H(n \geq 3)$ 原子のカスケード遷移に由来した Lyman- α 光子の実効的な検出効率は、光解離によって直接生成した $H(2p)$ 原子に由来した Lyman- α 光子の検出効率よりもはるかに低いと述べている [Boz06, Gar06]。その理由は、カスケード遷移によって Lyman- α 光子を放出する前に、 $H(n \geq 3)$ 原子は $H(2p)$ 検出器の検出可能領域外へ飛び去っていくからである。García *et al.* や Bozek *et al.* は、 H_2 の光励起による $H(2p)$ 検出において、 $H(n \geq 3)$ 原子のカスケード遷移に由来した Lyman- α 光子の寄与は小さいと結論づけている [Boz06, Gar06]。

本研究において、 $H(2p)$ 検出器が見込む領域は Bozek *et al.* のものと似ている [Boz06]。D₂、CH₄、NH₃ および C₂H₂ の光解離により生成する $H(n \geq 3)$ 原子も、 H_2 の場合と同じく、大きな並進運動エネルギーを持つと予想される。なぜなら、 $H(n \geq 3)$ 原子を生成する超励起状態は反発型のポテンシャルエネルギー曲面を持つと考えられるからである。つまり、 $H(2p)$ 検出における $H(n \geq 3)$ 原子のカスケード遷移に由来した Lyman- α 光子の寄与は、本研究においても小さいと考えられる。

一方で、 $H(2s)$ 原子は、ガスセル中心から 100 mm 離れた位置での Stark-mixing によって検出される。分子の光解離により生成した $H(2s)$ 原子の並進運動エネルギーから考えて、その $H(2s)$ 原子が約 100 mm を飛行する時間は、 $H(n \geq 3)$ 原子が $H(2s)$ 原子へカスケード遷移する時間よりも長い。つまり、 $H(n \geq 3)$ 原子が $H(2s)$ 原子へカスケード遷移した後、平行平板電極へ到達し、Stark-mixing により検出される可能性は十分にある。

しかしながら、水素原子の各励起準位のけい光放出遷移確率 [Bet57] から、 $H(n=3)$ 原子の内、 $H(3p)$ 原子の 12% のみが、 $H(n=4)$ 原子の内、 $H(4s)$ 原子の 5%、 $H(4p)$ 原子の 12% および $H(4d)$ 原子の 3% のみが $H(2s)$ 原子へ遷移する。つまり、 $H(n \geq 3)$ 原子のカスケード遷

移によって H(2s) 原子が生成する割合はとても小さい。さらに、励起水素原子の主量子数 n の増加に伴い、H(nl) 生成断面積は急激に減少する傾向にある。よって、H(2s) 検出に対する H($n \geq 3$) 原子のカスケード遷移によって生成した H(2s) 原子の寄与は小さいと考えられる。以上より、本研究においては、H($n \geq 3$) 原子のカスケードの寄与は無視でき、H(2s) 計数率および H(2p) 計数率は、分子の光解離によって直接生成した H(2s) 原子と H(2p) 原子に由来すると考えられる。

2.5 角度微分断面積について

入射光子ビームの進行方向を z 軸、入射光の偏光ベクトル方向を x 軸とし、標的分子の重心を原点とした分子座標系、 $o-xyz$ 座標系を定義する。その極角 (polar angle) と方位角 (azimuthal angle) をそれぞれ θ および ϕ とする。標的分子が入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し、 (θ, ϕ) 方向の微小立体角要素 $d\Omega$ へ、H(2s) 原子を解離する過程の角度微分断面積を $d\sigma_{2s}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ とする。

ガスセル中心を原点とした実験室座標系を $O-XYZ$ 座標系とする。ただし、入射光子ビームの進行方向を Z 軸、入射光の偏光ベクトル方向を X 軸とした。 $O-XYZ$ 座標系の座標原点 O から見た $o-xyz$ 座標系の原点 o の位置を $\mathbf{R}$ とする。標的分子が位置 $\mathbf{R}$ において入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し、 (θ, ϕ) 方向の微小立体角要素 $d\Omega$ へ、H(2s) 原子を解離する過程が単位時間単位体積単位立体角当り起こる頻度を $\nu_{2s}(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ とする。位置 $\mathbf{R}$ における入射光子の flux density, $I(\mathbf{R}, E_{\text{ex}})$ および標的分子の数密度, $n(\mathbf{R})$ を用いて $\nu_{2s}(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ は以下の様に表される。

$$\nu_{2s}(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}, \theta, \phi) = \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) I(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}) n(\mathbf{R}) \quad (2.4)$$

$O-XYZ$ 実験室系から見た H(2s) 検出器の設置方向を (Θ_m, Φ_m) とすると、H(2s) 計数率 $\dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ は、頻度 $\nu_{2s}(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ を用いて、以下の積分によって表される。

$$\begin{aligned} \dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) &= \int d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \\ &\quad \times \eta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \nu_{2s}(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}, \theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.5)$$

である。ただし、節 2.3.1 で述べた様に、この H(2s) 計数率からはサーマルノイズによる計数

率を差引いている．式 (2.5) 右辺の積分範囲は全領域および全立体角である．ここで，

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) : \text{入射光子エネルギー } E_{\text{ex}}, \text{ H}(2s) \text{ 検出器の設置方向} \\ \quad (\Theta_m, \Phi_m) \text{ において, 位置 } \mathbf{R} \text{ から方向 } (\theta, \phi) \text{ に解離され} \\ \quad \text{た H}(2s) \text{ 原子が”検出可能領域”に到達するとき 1, そう} \\ \quad \text{でないとき”0”の値をとる関数 (無次元)} \\ \\ \eta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) : \text{入射光子エネルギー } E_{\text{ex}}, \text{ H}(2s) \text{ 検出器の設置方向} \\ \quad (\Theta_m, \Phi_m) \text{ において, 位置 } \mathbf{R} \text{ から方向 } (\theta, \phi) \text{ へ解離され} \\ \quad \text{た H}(2s) \text{ 原子が検出される割合 (無次元)} \end{array} \right.$$

である． $\eta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ には, MgF_2 窓の Lyman- α 光子に対する透過効率 $\left(\frac{\text{透過光子数}}{\text{入射光子数}} \right)$ (無次元), MCP の Lyman- α 光子に対する感度 $\left(\frac{\text{MCP 出力パルス数}}{\text{透過光子数}} \right)$ (無次元), MCP の出力パルスがコンスタントフラクシオンディスクリミネータ (CFD) によって切られない割合 (無次元) などが含まれる．ただし, MCP の感度の偏光特性は無視できるほど小さいとした．式 (2.5) の積分を以下のように変形する．

$I(\mathbf{R}, E_{\text{ex}})$ と $n(\mathbf{R})$ の位置 $\mathbf{R}$ に対する依存性を以下の様に近似する．

$$I(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}) = \begin{cases} I(E_{\text{ex}}) & (\text{入射光子ビームが存在する領域}) \\ 0 & (\text{入射光子ビームが存在しない領域}) \end{cases}$$

$$n(\mathbf{R}) = \begin{cases} n & (\text{標的分子が存在する領域}) \\ 0 & (\text{標的分子が存在しない領域}) \end{cases}$$

つまり, ガスセル内の入射光子ビーム上では, 入射光子の flux density および標的分子の数密度は位置に依存せず一定とした．その上で, 領域 $V(E_{\text{ex}})$ を以下の様に定義する．

$$V(E_{\text{ex}}) \equiv \{ \mathbf{R} = (X, Y, Z) | I(\mathbf{R}, E_{\text{ex}}) \neq 0 \cap n(\mathbf{R}) \neq 0 \} \quad (2.6)$$

すると, 式 (2.5) は式 (2.4) を用いて,

$$\begin{aligned} \dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) &= I(E_{\text{ex}}) n \int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \\ &\quad \times \eta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる．

ここで, 以下の様に角度微分 H(2s) 生成断面積の平均値, $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を定義

する

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \\ & \equiv \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \end{aligned} \quad (2.8)$$

これは、角度微分 H(2s) 生成断面積 $d\sigma_{2s}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ を関数 $\delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ と H(2s) 検出器の検出効率 $\eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ で重みつけし、角度平均をとったものである。

$\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ を用いると式 (2.7) は以下の様に表せる。

$$\begin{aligned} \dot{N}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) &= I(E_{\text{ex}}) n \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \\ &\quad \times \int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

さらに、H(2s) 検出器の検出効率の平均値 $\bar{\eta}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ を以下の様に定義する。

$$\bar{\eta}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \equiv \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \quad (2.10)$$

本研究の実験条件 $\Theta_{\text{m}} = \pi/2$ においては、 $\bar{\eta}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ が入射光子エネルギー E_{ex} および検出器の設置方向 $(\Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ に依存しないことを数値シミュレーションにより確かめた。そこで、 $E_{\text{ex}} = E_{\text{ex}0}$ および $(\Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) = (\pi/2, \pi/2)$ における値を代表して、以下の様に近似し、 $\bar{\eta}_{\text{m}}$ を定義する。

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) &= \bar{\eta}_{\text{m}}\left(E_{\text{ex}0}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}\right) \\ &\equiv \bar{\eta}_{\text{m}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

この $\bar{\eta}_{\text{m}}$ を用いれば、式 (2.9) は

$$\begin{aligned} \dot{N}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) &= I(E_{\text{ex}}) n \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \bar{\eta}_{\text{m}} \\ &\quad \times \int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

となる。

次に角度方向の積分 $\int d\Omega \delta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を立体角 $\Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を用いて, 以下の様に定義する.

$$\Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \equiv \int d\Omega \delta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \quad (2.13)$$

関数 $\delta_m(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ の定義から考えて, $\Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ は, 入射光子エネルギー E_{ex} において, (Θ_m, Φ_m) 方向に設置された H(2s) 検出器の検出可能領域を位置 $\mathbf{R}$ から見込む立体角と言える. ここで, 立体角 $\Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ の $\mathbf{R}$ 依存性について考える. $\mathbf{R}$ の積分領域 $V(E_{\text{ex}})$ の定義式 (2.6) より, その領域は入射光子ビームの形状によって決まることが直ちに分る. つまり, 領域 $V(E_{\text{ex}})$ は入射光子ビームの進行方向である Z 軸方向に長く, それと垂直な XY 面内では入射光子ビームの断面の大きさをもつ. そこで, 位置 X における YZ 面内の領域 $a_m(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ と X の領域 $l_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ で積分領域を以下の様に定義し直す.

$$a_m(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \equiv \{(Y, Z) | \mathbf{R} = (X, Y, Z) \in V(E_{\text{ex}}) \cap \Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \neq 0\} \quad (2.14)$$

$$l_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \equiv \{X | \mathbf{R} = (X, Y, Z) \in V(E_{\text{ex}}) \cap \Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \neq 0 \text{ となる } (Y, Z) \text{ が存在する}\} \quad (2.15)$$

入射光子ビームの径が十分に細いと考えれば, 位置 X における立体角 $\Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ の (Y, Z) 依存性はそれほど大きくない. つまり, 以下の様に平均立体角 $\overline{\Delta\Omega_m}(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を定義できる.

$$\overline{\Delta\Omega_m}(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \equiv \frac{\int_{a_m(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)} dY dZ \Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)}{\int_{a_m(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)} dY dZ} \quad (2.16)$$

$\overline{\Delta\Omega_m}(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ は位置 X において, 立体角 $\Delta\Omega_m(\mathbf{R}; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を YZ 面内に対して平均したものである.

次に, 以下の様な面積 $A_m^e(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を定義する.

$$A_m^e(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \equiv \int_{a_m(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)} dY dZ \quad (2.17)$$

これは, H(2s) 検出における入射光子ビームの有効径と言い換えることもできる. H(2s) 検出器はガスセルとともに, 入射光子ビーム軸を中心に回転するので, $A_m^e(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ は角度 (Θ_m, Φ_m) に依存しない. さらに, 入射光子ビームの径は領域 $l_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ 内では X に

大きく依存せず十分に細いことから, $A_m^e(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ の X 依存性も小さく, これを入射光子ビームの径 $A(E_{\text{ex}})$ で近似できる.

$$A_m^e(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) = A(E_{\text{ex}}) \quad (2.18)$$

ここで, $\overline{\Delta\Omega_m}(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ と $A(E_{\text{ex}})$ を用いると, 式 (2.12) は以下の様になる.

$$\begin{aligned} \dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) &= I(E_{\text{ex}})A(E_{\text{ex}})n \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \bar{\eta}_m \\ &\quad \times \int_{l_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)} dX \overline{\Delta\Omega_m}(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \\ &= I'(E_{\text{ex}})n \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \bar{\eta}_m \\ &\quad \times \int_{l_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)} dX \overline{\Delta\Omega_m}(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \end{aligned} \quad (2.19)$$

ここで, 衝突領域における入射光子ビームの光量 $I'(E_{\text{ex}})$,

$$I'(E_{\text{ex}}) = I(E_{\text{ex}}) \times A(E_{\text{ex}}) \quad (2.20)$$

を用いた. 次に, 幾何学的因子 $G_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を以下の様に定義する.

$$G_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \equiv \int_{l_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)} dX \overline{\Delta\Omega_m}(X; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \quad (2.21)$$

E_{ex} に依らず入射光子ビームの径が十分に細いならば, $G_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ は E_{ex} にも (Θ_m, Φ_m) にも依存しない. そこで, $E_{\text{ex}} = E_{\text{ex}0}$ および $(\Theta_m, \Phi_m) = (\pi/2, \pi/2)$ における値を代表して, 以下の様に近似し, G_m を定義する.

$$\begin{aligned} G_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) &= G_m\left(E_{\text{ex}0}, \Theta_m = \frac{\pi}{2}, \Phi_m = \frac{\pi}{2}\right) \\ &\equiv G_m \end{aligned} \quad (2.22)$$

よって, 式 (2.19) は以下の様になる.

$$\dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) = I'(E_{\text{ex}})n \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) \bar{\eta}_m G_m \quad (2.23)$$

改めて各シンボルの意味を示す. それぞれ, 入射光子エネルギー E_{ex} , H(2s) 検出器の設置方向 (Θ_m, Φ_m) における,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) & : \text{式 (2.8) で定義した角度微分 H(2s) 生成断面面積の平均値} \\ \dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) & : \text{H(2s) 計数率} \\ I'(E_{\text{ex}}) & : \text{衝突領域における入射光子ビームの光量} \\ n & : \text{ガスセル内の標的分子の数密度} \\ \bar{\eta}_m & : \text{式 (2.11) で定義した H(2s) 検出器の検出効率の平均値} \\ G_m & : \text{式 (2.22) で定義した H(2s) 検出器の幾何学的因子} \end{array} \right.$$

である.

標的分子が入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し, (θ, ϕ) 方向の微小立体角要素 $d\Omega$ へ, Lyman- α 光子を放出する過程の角度微分断面積を $d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ とする. この角度微分 Lyman- α けい光放出断面積に対しても同様の定式化を行う. ただし, 定式化の手法は角度微分 H(2s) 生成断面積に対するものと基本的に同じなので, 詳細は省略し結果だけを述べる.

H(2p) 検出器の設置方向を (Θ_p, Φ_p) とする. 関数 $\delta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ と検出効率 $\eta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ を, それぞれ以下の様に定義する.

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) : \text{入射光子エネルギー } E_{\text{ex}}, \text{ H(2p) 検出器の設置方向} \\ \quad (\Theta_p, \Phi_p) \text{ において, 位置 } \mathbf{R} \text{ から方向 } (\theta, \phi) \text{ に放出された} \\ \quad \text{Lyman-}\alpha \text{ 光子が”検出可能領域”に到達するとき 1, そ} \\ \quad \text{うでないとき”0”の値をとる関数 (無次元)} \\ \\ \eta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) : \text{入射光子エネルギー } E_{\text{ex}}, \text{ H(2p) 検出器の設置方向} \\ \quad (\Theta_m, \Phi_m) \text{ において, 位置 } \mathbf{R} \text{ から方向 } (\theta, \phi) \text{ へ放出され} \\ \quad \text{た Lyman-}\alpha \text{ 光子が検出される割合 (無次元)} \end{array} \right.$$

角度微分 Lyman- α けい光放出断面積の平均値を以下の様に定義する.

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) \\ & \equiv \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) \eta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) \frac{d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) \eta_p(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p)} \end{aligned} \quad (2.24)$$

H(2p) 計数率 $\dot{N}_p(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p)$ と $\langle d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p)$ は

$$\dot{N}_p(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) = I'(E_{\text{ex}}) n \left\langle \frac{d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) \bar{\eta}_p G_p \quad (2.25)$$

という関係にある. ここで, $\bar{\eta}_p$ は H(2p) 検出器の検出効率の平均値であり, G_p は H(2p) 検出器の幾何学的因子である.

2.6 対称性分離分光法

直線分子の光解離によって生成した H(2s) 原子の解離方向に対する角度分解検出に基づいて, 光励起直後の電子対称性 (Σ および Π) を分離した H(2s) 生成断面積が得られる. 本節では, この対称性分離分光法について説明する.

Σ 対称性の基底電子状態をもつ直線分子が, 入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し,

- $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移により, Σ 対称性の励起状態を経て, $H(2s)$ 原子を解離する過程の断面積を $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$,
- $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移により, Π 対称性の励起状態を経て, $H(2s)$ 原子を解離する過程の断面積を $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$

と定義する. これらを対称性分離された $H(2s)$ 生成断面積と呼ぶ. 標的分子が入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し, $H(2s)$ 原子を解離する過程の断面積を $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ とする. $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ は $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ と以下の様な関係にある.

$$\sigma_{2s}(E_{\text{ex}}) = \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}}) + \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}}) \quad (2.26)$$

さらに, Σ 対称性の基底電子状態をもつ直線分子が, 入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し,

- $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移により, Σ 対称性の励起状態を経て, (θ, ϕ) 方向の微小立体角要素 $d\Omega$ へ $H(2s)$ 原子を解離する過程の角度微分断面積を $d\sigma_{2s}^{\Sigma}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$,
- $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移により, Π 対称性の励起状態を経て, (θ, ϕ) 方向の微小立体角要素 $d\Omega$ へ $H(2s)$ 原子を解離する過程の角度微分断面積を $d\sigma_{2s}^{\Pi}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$

と定義する.

分子超励起状態は解離性のポテンシャルエネルギー曲面を持つので, 分子回転よりも十分に速い時間スケールで, 超励起分子は $H(2s)$ 原子を解離すると考えられる. これより, Axial-recoil 近似が成り立ち, $H(2s)$ 原子の解離方向と直線分子が光励起した際の分子軸が一致する. Axial-recoil 近似が成り立つ場合, 電気双極子近似に基づく, 角度微分断面積 $d\sigma_{2s}^{\Sigma}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ と $d\sigma_{2s}^{\Pi}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ は, 積分断面積 $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ と以下の様な関係にある [Sch97].

$$\frac{d\sigma_{2s}^{\Sigma}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) = \frac{\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta}{2} \left[P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} A \sin^2 \theta \right] \right) \quad (2.27)$$

$$\frac{d\sigma_{2s}^{\Pi}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) = \frac{\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta}{2} \left[P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} A \sin^2 \theta \right] \right) \quad (2.28)$$

$$A = \tilde{S}_1 \cos 2\phi \quad (2.29)$$

ここで, $\tilde{S}_1$ は入射光の直線偏光度である. 異方性パラメータ β は, $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移において $\beta = 2$, $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移において $\beta = -1$ なので, 式 (2.27) と (2.28) は,

$$\frac{d\sigma_{2s}^{\Sigma}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) = \frac{3}{8\pi} \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}}) (1 - \cos^2 \theta + \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta) \quad (2.30)$$

$$\frac{d\sigma_{2s}^{\Pi}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) = \frac{3}{16\pi} \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}}) (1 + \cos^2 \theta - \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta) \quad (2.31)$$

となる. さらに, 式 (2.26) より,

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) &= \frac{d\sigma_{2s}^{\Sigma}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) + \frac{d\sigma_{2s}^{\Pi}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) \\
&= \frac{3}{8\pi}\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})(1 - \cos^2 \theta + \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta) \\
&\quad + \frac{3}{16\pi}\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})(1 + \cos^2 \theta - \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta)
\end{aligned} \tag{2.32}$$

が導かれる.

式 (2.32) と式 (2.8) から, $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ と $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ は以下の関係にある.

$$\begin{aligned}
&\left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \\
&= \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\cdots) \eta_{\text{m}}(\cdots) \frac{3}{8\pi} \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})(1 - \cos^2 \theta + \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \\
&\quad + \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\cdots) \eta_{\text{m}}(\cdots) \frac{3}{16\pi} \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})(1 + \cos^2 \theta - \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \\
&= \frac{3}{8\pi} \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}}) \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\cdots) \eta_{\text{m}}(\cdots) (1 - \cos^2 \theta + \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \\
&\quad + \frac{3}{16\pi} \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}}) \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\cdots) \eta_{\text{m}}(\cdots) (1 + \cos^2 \theta - \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \\
&= \frac{3}{8\pi} c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}}) + \frac{3}{16\pi} c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})
\end{aligned} \tag{2.33}$$

ここで, $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ および $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ を,

$$c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \equiv \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\cdots) \eta_{\text{m}}(\cdots) (1 - \cos^2 \theta + \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \tag{2.34}$$

$$c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \equiv \frac{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\cdots) \eta_{\text{m}}(\cdots) (1 + \cos^2 \theta - \tilde{S}_1 \cos 2\phi \sin^2 \theta)}{\int_{V(E_{\text{ex}})} d\mathbf{R} \int d\Omega \delta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \eta_{\text{m}}(\mathbf{R}, \theta, \phi; E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})} \tag{2.35}$$

と定義した. $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ と $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ は, 入射光子エネルギー E_{ex} および検出器の設置方向 $(\Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ において測定した $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ に, $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ が混じり合う割合である. また, $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ と $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ は式 (2.34) および式 (2.35) から

$$c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) + c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) = 2 \tag{2.36}$$

という関係にある.

式 (2.23) から, $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ の相対値は, $\dot{N}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ を $I'(E_{\text{ex}})$ および n で規格化することで得られる.

$$\frac{\dot{N}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})}{I'(E_{\text{ex}})n} = \bar{\eta}_{\text{m}} G_{\text{m}} \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}}) \quad (2.37)$$

$\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ から $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ を以下のようにして求める.

式 (2.33) より, $(\Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = 0)$, $(\Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = \pi)$ 方向 (入射光の偏光ベクトルに対して水平または垂直な方向) に H(2s) 検出器を設置した場合の $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ はそれぞれ,

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle \left(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = 0 \right) &= \frac{3}{8\pi} c^{\Sigma} \left(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = 0 \right) \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}}) \\ &\quad + \frac{3}{16\pi} c^{\Pi} \left(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = 0 \right) \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle \left(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2} \right) &= \frac{3}{8\pi} c^{\Sigma} \left(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2} \right) \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}}) \\ &\quad + \frac{3}{16\pi} c^{\Pi} \left(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2} \right) \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}}) \end{aligned} \quad (2.39)$$

である. $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = 0)$ および $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = 0)$ と $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = \pi/2)$ および $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = \pi/2)$ の値が分れば, 式 (2.38) と (2.39) の連立方程式を解くことで, $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = 0)$, $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = \pi/2)$ の値から $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ が得られる.

式 (2.34) と (2.35) の (右辺) の積分を解析的に解き, $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ および $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ を求めるのは困難である. 本研究では, $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ と $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ を数値シミュレーションにより決定した. $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ と $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ の数値シミュレーションをする上で重要なのは, $\tilde{S}_1$ の値である. 節 2.2.3 の表 2.1 にまとめた様に, ビームライン BL28B では $\tilde{S}_1=1$, BL20A では $\tilde{S}_1=0.8$ [Hik03, Aot04] である. ビームライン BL28B における $c^{\Sigma}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$, $c^{\Pi}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ の値, つまり $\tilde{S}_1=1$ として行った数値シミュレーション

の結果は,

$$\begin{aligned} c^\Sigma(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = 0) &= 1.959 \\ c^\Pi(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = 0) &= 0.041 \\ c^\Sigma(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}) &= 0.013 \\ c^\Pi(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}) &= 1.987 \end{aligned}$$

である. つまり, ビームライン BL28B では, 偏光度が良いため $\sigma_{2s}^\Sigma(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2s}^\Pi(E_{\text{ex}})$ が混じり合う割合はかなり小さい. 一方で, ビームライン BL20A では,

$$\begin{aligned} c^\Sigma(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = 0) &= 1.715 \\ c^\Pi(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = 0) &= 0.285 \\ c^\Sigma(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}) &= 0.266 \\ c^\Pi(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}, \Phi_{\text{m}} = \frac{\pi}{2}) &= 1.734 \end{aligned}$$

であり, 偏光度 $\tilde{S}_1$ が完全に 1 では無いことから, $\sigma_{2s}^\Sigma(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2s}^\Pi(E_{\text{ex}})$ が混じり合う.

2.7 断面積の絶対値化

本節では, 断面積を絶対値化する方法について, 各分子 (1)H₂ と D₂ および (2)CH₄ と NH₃ 毎に節を分けて説明する.

2.7.1 H₂ と D₂ の断面積の絶対値化

H₂ と D₂ の断面積は, ビームライン BL28B から得られる放射光を用いて測定した. つまり, $\tilde{S}_1=1$ として計算した $c^\Sigma(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ および $c^\Pi(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ を用いて, 式 (2.38) と (2.39) の連立方程式を解くことで, $\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ から, 対称性分離された H(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}^\Sigma(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^\Pi(E_{\text{ex}})$ が得られる. しかしながら, 式 (2.37) で示した様に $\dot{N}_{\text{m}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$, $I'(E_{\text{ex}})$ および n から得られるのは $\bar{\eta}_{\text{m}}G_{\text{m}}\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ である. $\bar{\eta}_{\text{m}}G_{\text{m}}\langle d\sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}}, \Phi_{\text{m}})$ について連立方程式を解くことで得られるのは, 対称性分離された H(2s) 生成断面積の相対値 $\bar{\eta}_{\text{m}}G_{\text{m}}\sigma_{2s}^\Sigma(E_{\text{ex}})$ および $\bar{\eta}_{\text{m}}G_{\text{m}}\sigma_{2s}^\Pi(E_{\text{ex}})$ である. よって, $\bar{\eta}_{\text{m}}G_{\text{m}}$ の値が得られれば, 各断面積の絶対値を求めることができる.

光励起による H₂ の H(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ の絶対値は、既に測定されている [Gla04]. 式 (2.26) より, $\bar{\eta}_m G_m \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ と $\bar{\eta}_m G_m \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ の和から, $\bar{\eta}_m G_m \sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ が得られる. $\bar{\eta}_m G_m$ の値を求めるために, $\bar{\eta}_m G_m \sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ を定数倍し, H(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ の絶対値 [Gla04] の 36–38 eV の領域に対して規格化した. この規格化する際に用いた定数倍の値から, $\bar{\eta}_m G_m$ が求められる. この $\bar{\eta}_m G_m$ を用いて H₂ だけでなく D₂ の対称性分離された D(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ の絶対値も求めた. 規格化した結果を, 図 2.12 に示す.

図 2.12 の二つの断面積曲線 (白ひし形 (本研究) と黒ひし形 [Gla04]) のエネルギー依存性はおおまかには一致している. しかしながら, 本研究で測定した $\bar{\eta}_m G_m \sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ が 35.6 eV 付近にピークをもつのに対し, 過去に測定された $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ [Gla04] は 37 eV 付近にピークをもつ. Glass-Maujean *et al.* の実験では, 各エネルギーにおける $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ の値を求める際に, いくつかフィッティングを行っており, 本研究で測定した $\bar{\eta}_m G_m \sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ の方がエネルギー依存性については信頼度は高い. 図 2.12 の破線は, 半古典的な計算に基づき, H(2s) 生成断面積に対する各二電子励起状態の寄与を求めた結果である [Gla04]. 実線は破線の和である. 図 2.12 の実線と本研究で得た $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ は一致していない.

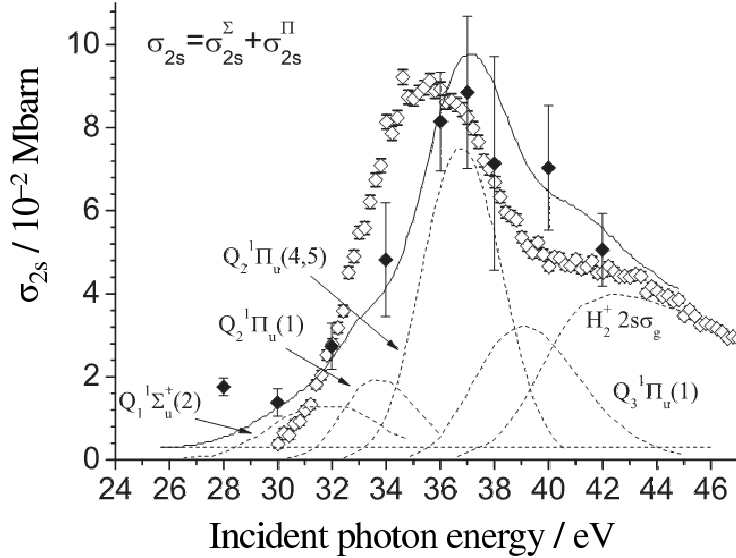


図 2.12: 光励起による H₂ の H(2s) 生成断面積; (白ひし形) 本研究, (黒ひし形) 過去の実験 [Gla04]. 本研究の断面積曲線は, 過去の実験値 [Gla04] に対して, 36–38 eV の領域で規格化している. 破線は, 半古典的な計算に基づき, H(2s) 生成断面積に対する各二電子励起状態の寄与を求めた結果 [Gla05]. 実線は破線の和.

一方で, H₂ および D₂ のどちらにおいても, $\langle d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p)$ の角度異方性は小さかった. ただし, $\Theta_p = \pi/2$ である. これより, $d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ の角度異方性も小さいと考

えられる．標的分子が入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し, Lyman- α 光子を放出する過程の断面積を $\sigma_{\text{Ly-}\alpha}(E_{\text{ex}})$ とする．角度異方性が小さいならば, $d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}/d\Omega(E_{\text{ex}}, \theta, \phi)$ は $\sigma_{\text{Ly-}\alpha}(E_{\text{ex}})$ を用いて,

$$\frac{d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}}{d\Omega}(E_{\text{ex}}, \theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \sigma_{\text{Ly-}\alpha}(E_{\text{ex}}) \quad (2.40)$$

と表される．さらに, 式 (2.24) と (2.40) より,

$$\left\langle \frac{d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) = \frac{1}{4\pi} \sigma_{\text{Ly-}\alpha}(E_{\text{ex}}) \quad (2.41)$$

が得られる．

標的分子が入射光子エネルギー E_{ex} の光を吸収し, H(2p) 原子を解離する過程の断面積を $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ とする．節 2.4 で述べた様に, 本研究ではカスケードの寄与が無視できるので,

$$\sigma_{2p}(E_{\text{ex}}) = \sigma_{\text{Ly-}\alpha}(E_{\text{ex}}) \quad (2.42)$$

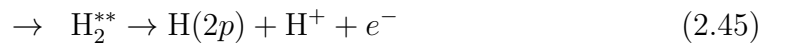
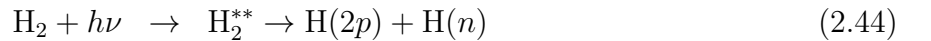
が成り立つ．さらに, 式 (2.42), 式 (2.41) および式 (2.25) から,

$$\dot{N}_p(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p) = I'(E_{\text{ex}}) n \frac{1}{4\pi} \sigma_{2p}(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}_p G_p \quad (2.43)$$

が得られる．よって, $\bar{\eta}_p G_p$ の値さえ求まれば, $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の絶対値が得られる．

節 1.4.2.1 で紹介した理論的 H(2p) 生成断面積 [Boz06] に対して, $\bar{\eta}_p G_p \sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ を規格化することで, $\bar{\eta}_p G_p$ の値を求めた．H₂ の実験的断面積曲線を理論的断面積曲線に対して規格化することにより得られた, $\bar{\eta}_p G_p$ を用いて, D₂ の光励起による D(2p) 生成断面積 $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ も絶対値化した．ただし, 規格化に用いたエネルギー領域には, H₂ の二電子励起状態への寄与が小さく, 解離性直接光イオン化過程 (direct-dissociative photoionization; 以下, DPI) の寄与が支配的な領域, 48–50 eV を用いた．以下では, 48–50 eV の高エネルギー領域において, H(2p) 原子生成に対して DPI が支配的な理由を示す．

光励起による H₂ の H(2p) 生成過程は以下の通りである．



過程 (2.44) と過程 (2.45) は, それぞれ, 二電子励起分子 H_2^{**} の中性解離過程と解離性自動イオン化過程であり, 過程 (2.46) は H₂ の DPI である．この内, 終状態が同じ過程 (2.45) と (2.46) はコヒーレントに H(2p) 生成断面積へ寄与し得る．H(2p) + H⁺ へ断熱的に解離する H_2^+ の

($2p\pi_u$) 状態, ($3d\sigma_g$) 状態および ($3d\pi_g$) 状態が, 過程 (2.45) と過程 (2.46) に関与する [Boz06]. 節 1.4.2.1 の図 1.6 に示した H₂ と H₂⁺ のポテンシャルエネルギーカーブから, イオン状態 ($2p\pi_u$) 状態, ($3d\sigma_g$) 状態および ($3d\pi_g$) 状態よりも高い内部エネルギーをもつ H₂ の二電子励起状態 Q_3 シリーズや Q_4 シリーズなどが過程 (2.45) に関与すると考えられる. しかしながら, その様な高エネルギー領域においては, 二電子励起状態の光解離過程の断面積は DPI の断面積に比べるとかなり小さく, 過程 (2.44) および (2.45) の H($2p$) 生成への寄与は過程 (2.46) に比べると小さいと考えられる. よって, 規格化に用いた 48–50 eV の高エネルギー領域では, H($2p$) 生成に DPI が支配的に寄与していると考えられる.

2.7.2 CH₄ と NH₃ の断面積の絶対値化

CH₄ および NH₃ の断面積は, ビームライン BL20A から得られる放射光を用いて測定した. H₂ および D₂ と同じく, CH₄ と NH₃ においても, $\langle d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p)$ の角度異方性は小さかった. 一方で, H₂ と D₂ の場合とは対照的に, CH₄ および NH₃ の $\langle \sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ にも角度異方性がほとんど無い事が本研究によって明らかにされた. この等方性は, CH₄ および NH₃ の分子構造の対称性の高さに由来していると考えられる. この等方性から, H₂ と D₂ の $\langle d\sigma_{\text{Ly-}\alpha}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p)$ に対する議論と同様にして, $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と $\langle \sigma_{2s}/d\Omega \rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ について以下の関係が得られる.

$$\left\langle \frac{d\sigma_{2s}}{d\Omega} \right\rangle(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) = \frac{1}{4\pi} \sigma_{2s}(E_{\text{ex}}) \quad (2.47)$$

さらに, 式 (2.23) から,

$$\dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m) = I'(E_{\text{ex}}) n \frac{1}{4\pi} \sigma_{2s}(E_{\text{ex}}) \bar{\eta}_m G_m \quad (2.48)$$

が導かれる.

$\bar{\eta}_m G_m$ および $\bar{\eta}_p G_p$ の値が求まれば, 式 (2.48) および式 (2.43) から, 光励起による CH₄ および NH₃ の H($2s$) 生成断面積 $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と H($2p$) 生成断面積 $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の絶対値が得られる. ここで, H₂ の H($2s$) 計数率 $\dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m, \Phi_m)$ と H($2p$) 計数率 $\dot{N}_p(E_{\text{ex}}, \Theta_p, \Phi_p)$ をリファレンスとして測定し, H₂ の $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$, $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の絶対値を用いて, $\bar{\eta}_m G_m$ と $\bar{\eta}_p G_p$ の値を求めた.

H($2s$) 検出器を方向 ($\Theta_m = \pi/2, \Phi_m = \pi/2$) に設置し, 入射光子エネルギー 32–37 eV の範囲で H₂ の $\dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m = \pi/2, \Phi_m = \pi/2)$ を測定した. この $\dot{N}_m(E_{\text{ex}}, \Theta_m = \pi/2, \Phi_m = \pi/2)$ は H₂ の対称性分離された H($2s$) 生成断面積 $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ と式 (2.39) の関係にある

ので, $\tilde{S}_1=0.8$ として計算した $c^\Sigma(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = \pi/2)$ と $c^\Pi(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{m}} = \pi/2, \Phi_{\text{m}} = \pi/2)$ および $I'(E_{\text{ex}})$, n から $\bar{\eta}_{\text{m}}G_{\text{m}}$ が得られる.

H(2p) 検出器を方向 ($\Theta_{\text{p}} = \pi/2, \Phi_{\text{p}} = \pi/2$) に設置し, 入射光子エネルギー 32–37 eV の範囲で H₂ の $\dot{N}_{\text{p}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{p}} = \pi/2, \Phi_{\text{p}} = \pi/2)$ を測定した. この $\dot{N}_{\text{p}}(E_{\text{ex}}, \Theta_{\text{p}} = \pi/2, \Phi_{\text{p}} = \pi/2)$ は H₂ の H(2p) 生成面積 $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ と式 (2.43) の関係にあるので, $I'(E_{\text{ex}})$, n から $\bar{\eta}_{\text{p}}G_{\text{p}}$ が得られる.

第3章 H₂ と D₂ の二電子励起状態

本章では, 30–50 eV のエネルギー領域において測定した光励起による H₂ と D₂ の対称性分離された H(2s) 生成断面積および D(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$, $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ について議論する. 対称性分離された H(2s) 生成断面積および D(2s) 生成断面積と理論的断面積の定量的な比較から, 二電子励起 H₂, D₂ 分子の崩壊過程に対する重要な知見が得られた.

3.1 H₂ と D₂ の対称性分離された H(2s), D(2s) 生成断面積

光励起による H₂ と D₂ の対称性分離された H(2s) 生成断面積および D(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$, $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ を図 3.1 に示す. H₂ および D₂ どちらにおいても, $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ の方が $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ に比べてはるかに小さい. つまり, このエネルギー領域における, 光励起による H(2s) 生成および D(2s) 生成に対しては, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$ 遷移が支配的に寄与している.

図 3.1(b) の 46 eV 以下の領域において, H₂ と D₂ の $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性に大きな同位体効果が観測されている. 一方で, 図 3.1(a) の $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性には, $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ ほど大きな同位体効果は現れていない. また, $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ および $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ のどちらにおいても, H₂ に比べると D₂ の断面積の方が小さい. この断面積の大小関係については, H₂ および D₂ の解離における原子核の相対運動速度の差によって定性的に説明できる. 同じ分子二電子励起状態であっても, D 原子の方が H 原子よりも重いため, 解離速度は二電子励起 D₂ 分子の方が遅くなる. 節 1.3.3 で述べた様に, 分子二電子励起状態の崩壊過程においては, 中性解離過程と自動イオン化過程が競合しているが, その自動イオン化幅 $\Gamma(R)$ は H₂ と D₂ で変わらない. そのため, 原子核の相対運動速度が遅く, 解離により長い時間を要する D₂ は H₂ よりも自動イオン化される割合が多く中性解離する割合が少ない. よって, このエネルギー領域では, 定性的に光励起による H₂ の H(2s) 生成断面積の方が, D₂ の D(2s) 生成断面積より大きくなると考えられる. 一方で, DPI が支配的に寄与する 46 eV 以上のエネルギー領域では, 分子二電子励起状態の寄与が小さいため, $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ のどちらにおいても, H₂ と D₂ の同位体効果はほとんど現れていない.

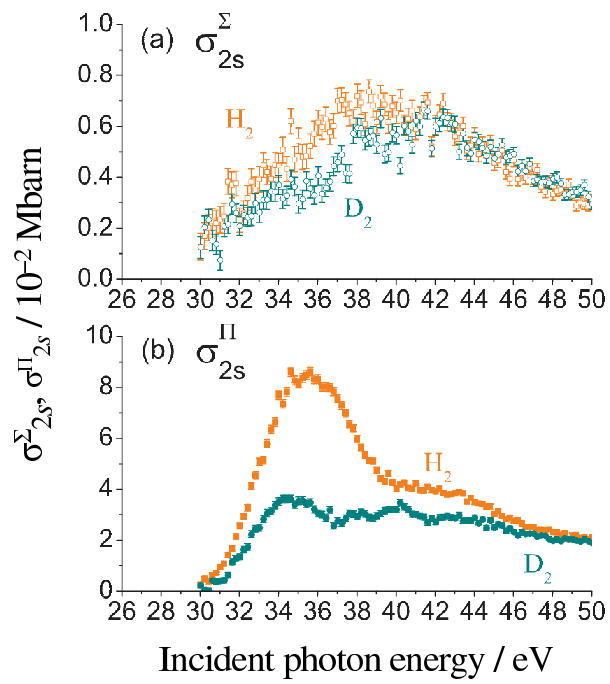
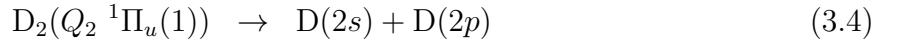
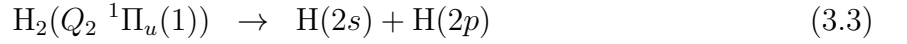
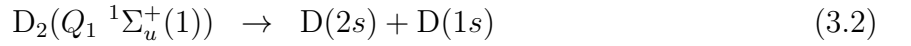
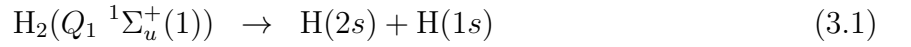


図 3.1: 光励起による H₂ と D₂ の対称性分離された H(2s) 生成断面積および D(2s) 生成断面積; (a) $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$, (b) $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$. オレンジ色のプロットが H₂, 緑色のプロットが D₂.

3.2 H(2s), D(2s) 生成に寄与する二電子励起状態

前節 3.1 で述べた様に, 46 eV 以上のエネルギー領域では, H(2s) 生成および D(2s) 生成に DPI が支配的に寄与している. 一方で, $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギーに大きな同位体効果が現れた 46 eV 以下のエネルギー領域では, 二電子励起状態が H(2s) 生成および D(2s) 生成に大きく寄与している. H(2s) 生成および D(2s) 生成に寄与する二電子励起状態を明らかにするために, 理論的断面積 [Boz06] と実験的断面積を比較する.

BL correlation rule [Bar72] によると, 二電子励起状態, $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態が H(2s) 生成および D(2s) 生成に寄与し, 以下の様に中性解離する [Boz06].



Bozek *et al.* は, 節 1.4.2.1 で示したポテンシャルエネルギー曲線と自動イオン化幅に基づき, H₂ および D₂ の各二電子励起状態の光解離過程の断面積を計算している. Bozek *et al.* は時間依存のシュレディンガー方程式を解くことで, 二電子励起 H₂ 分子, D₂ 分子の崩壊過程における中性解離過程と自動イオン化過程の競合を考慮している. ここで注意したいのは, Bozek *et al.* が計算したものは, 光励起による H(2s) 生成および D(2s) 生成断面積ではないことである. ただし, BL correlation rule に従い, 二電子励起 H₂ 分子, D₂ 分子が中性解離するのであれば, H₂ および D₂ の $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の光解離断面積は, 光励起による H(2s) 生成および D(2s) 生成断面積と等しくなる. H₂ および D₂ の $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の光解離断面積を, 図 3.2(a)-3.2(d) の実線で示した.

また, H(2s) 生成および D(2s) 生成に寄与する H₂⁺ と D₂⁺ のイオン状態は,



である. 直接光イオン化による H₂ と D₂ の H₂⁺(2s σ_g), H₂⁺(3p σ_u) 生成断面積および D₂⁺(2s σ_g), D₂⁺(3p σ_u) 生成断面積も, 図 3.2(a)-3.2(d) 中に実線で示した. 低エネルギー側の実線が二電子励起状態 $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ および $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ の中性解離過程に由来した構造, 高エネルギー側が

DPI に由来した構造であり, 図 3.2 中の太い実線はこれらの和である. 実験および理論ともに, それぞれ独立に断面積の絶対値を保っているが, 寄与する二電子励起状態についての議論をやりやすくするために, 30–32 eV および 46–50 eV の領域において, 実験的断面積と一致するように理論的断面積の各成分を定数倍した. 定数倍の値は図中に示してある. 図 3.2(b) と 3.2(d) に示した様に $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態に由来した理論的断面積は実験的断面積の 30 eV 付近の立上りをよく再現している. つまり, H₂ と D₂ のどちらにおいても $\sigma_{2s}^\Pi(E_{\text{ex}}) \gg \sigma_{2s}^\Sigma(E_{\text{ex}})$ であることと合わせて, H(2s) 生成および D(2s) 生成には二電子励起 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の中性解離が大きく寄与していると結論づけられる.

図 3.2 中の白抜き三角 (Δ) は, 実験的断面積と理論的断面積 (太い実線) の差である. これは, BL correlation rule に従って, H(2s) 生成および D(2s) 生成への寄与が示唆された $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の中性解離および DPI だけでなく, それ以外の二電子励起状態の中性解離が H(2s) 生成および D(2s) 生成に寄与していることを意味している.

3.3 H(2s), D(2s) 生成以外に寄与する二電子励起状態

H(2s) 生成および D(2s) 生成以外の過程, H(2p) 生成, D(2p) 生成および H(2p)+H(2p) 生成に寄与する二電子励起状態について, 以下でまとめる. 光励起による H₂ と D₂ の H(2p) 生成断面積および D(2p) 生成断面積を, 図 3.3(b) と 3.3(c) にそれぞれ示した. 図 3.3(b) と 3.3(c) 中の実線はそれぞれ, 理論的な H(2p) 生成断面積と D(2p) 生成断面積 [Boz06](節 2.7.1 参照) である. BL correlation rule に従い, H(2p) 生成と D(2p) 生成に二電子励起状態 ($Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(2)$, $Q_1 \ ^1\Pi_u(1)$, $Q_2 \ ^1\Sigma_u^+(1-6)$, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1-7)$) の中性解離とイオン状態 ($(2p\pi_u)$, $(3d\sigma_g)$, $(3d\pi_g)$) の関与した DPI が寄与していると考え, これらの理論的断面積は計算されている [Boz06]. その中でも, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の中性解離が H(2p) 生成および D(2p) 生成に大きく寄与すると理論では結論づけている [Boz06]. 図 3.3 の黒丸 ($\bullet$) は, Machacek *et al.* が測定した H₂ と D₂ の H(2p) 生成断面積および D(2p) 生成断面積である [Mac11]. ただし, Machacek *et al.* は彼らの実験的断面積を理論的断面積 [Boz06] に対して規格化することで絶対値化している [Mac11]. $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性は, 実験値 [Mac11] と理論値 [Boz06] ともよく一致している. 図 3.3(b) と 3.3(c) における $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の 30 eV からの立上りは, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態によって説明づけられ, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態は H(2p) 生成および D(2p) 生成にも寄与している.

節 1.4.2.1 にて紹介した, 光励起による H₂ の H(2p) 原子対生成の角度二重微分断面積 [Oda04b] を図 3.3(a) に示した. 本研究グループの最近の研究により, H₂ の二電子励起状態からの Lyman- α 光子対放出の大きな角度依存性が明らかになっている [Miy07, Tan09, Tan10]

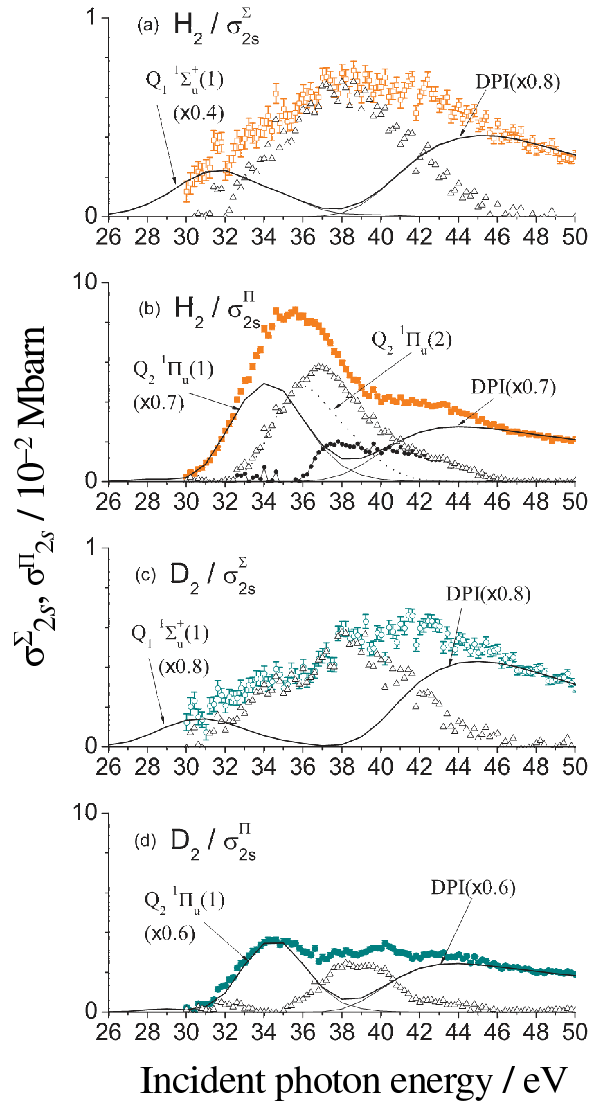


図 3.2: 光励起による H₂ と D₂ の対称性分離された H(2s) 生成断面積および D(2s) 生成断面積; (a) H₂ の $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$, (b) H₂ の $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$, (c) D₂ の $\sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}})$, (d) D₂ の $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ (図 3.1 と同じもの). H₂ と D₂ の $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の中性解離過程および H₂⁺ イオンと D₂⁺ イオンの解離性直接光イオン化 (DPI) による理論的な H(2s) 生成断面積と D(2s) 生成断面積 [Boz06] を定数倍し, 実験値に対して規格化したものを細い実線で示した (定数倍の値は図中に示す). それらの和を太い実線で示した. 実験的断面積と理論的断面積の差を白抜き三角 (Δ) で示した. 白抜き三角 (Δ) に対して規格化した $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の光解離過程の理論的断面積 [Boz06] を (b) 中の点線で示した. 白抜き三角 (Δ) と点線の差を, (b) 中に実線+黒丸 (—●—) で表した.

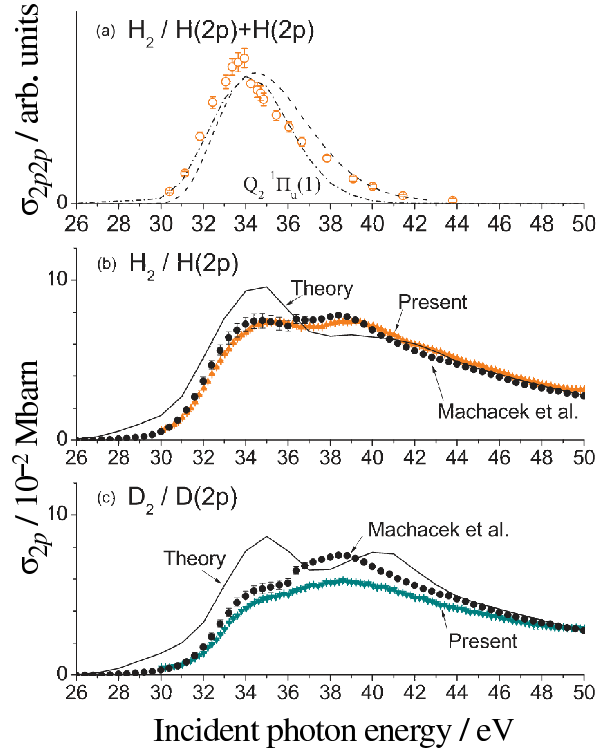


図 3.3: (a) 入射光子エネルギーの関数として測定した光励起による H₂ の H(2p) 原子対生成断面積 $\sigma_{2p2p}(E_{\text{ex}})$ の相対値 [Oda04b]. (b) 光励起による H₂ の H(2p) 生成断面積, (c) D₂ の D(2p) 生成断面積 $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$; ▲(本研究), ●(過去の実験 [Mac11]), 実線 (理論計算 [Boz06]). (a) には理論計算により求めた H₂ の二電子励起 $Q_2^1 \Pi_u(1)$ 状態の光解離断面積曲線も示した; 破線 (半古典論により計算したもの) [Oda04b], 鎖線 (時間依存のシュレディンガー方程式を解くことで計算したもの) [Boz06].

が, 節 1.4.2.1 で述べた様に $H(2p)$ 原子対生成には一つの二電子励起状態, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態が支配的に寄与しているので, Lyman- α 光子対放出の角度分布は入射光子エネルギーに大きく依存しないと考えられる. つまり, 図 3.3(a) に示されているのは, 入射光子エネルギーの関数として測定された $H(2p)$ 原子対生成の積分断面積 $\sigma_{2p2p}(E_{\text{ex}})$ の相対値である. 半古典論に基づいて計算した H_2 の二電子励起状態 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ の光解離過程の理論的断面積 [Oda04b] を破線で, より高度な計算で求めた理論的断面積 [Boz06] を鎖線で図 3.3(a) 中に示した. これらの理論的断面積と実験的断面積の比較から, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態が $H(2p)+H(2p)$ 生成へ支配的に寄与していると結論づけられる. 以上より, $H(2p)$ 生成と $D(2p)$ 生成に対しても, $H(2p)+H(2p)$ 生成に対しても二電子励起状態 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ が大きく寄与している.

3.4 二電子励起 H_2 , D_2 分子の崩壊過程

節 3.2 で述べた様に, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態は $H(2s)$ 生成および $D(2s)$ 生成に大きく寄与している. また, 節 3.3 で述べた様に, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態は $H(2p)$ 生成および $D(2p)$ 生成に大きく寄与し, $H(2p)+H(2p)$ 生成には支配的に寄与している. つまり, H_2 の $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態は, $H(2s)+H(n=2)$ だけでなく $H(2p)+H(2p)$ へ中性解離すると結論づけられる. これは, H_2 の $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の中性解離過程において, 異なる二電子励起状態との間にカップリングが存在し, 二電子励起状態の間で遷移が生じている可能性を示唆している.

H_2 の二電子励起状態において, ポテンシャルエネルギーカーブの間に擬交差が存在することは, 以前より理論的に指摘されている [Sán99, Iwa93]. もし, この様な二電子励起状態の擬交差において, 低い励起状態の場合と同じく, 二電子励起状態の間でも遷移が起こるならば, BL correlation rule に従うと $H(2s) + H(nl)$ へ中性解離しない様な二電子励起状態も $H(2s)$ 生成に寄与し得る. その様な二電子励起状態の候補として, $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態が挙げられる. 約 5 a. u. の核間距離において, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態のポテンシャルエネルギーカーブの間に擬交差があることが理論計算によって指摘されている [Sán99]. この $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態は, Q_2 シリーズの中でも $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の次にエネルギーが低い二電子励起状態である. また, $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態は, BL correlation rule に従うと, $H(2p) + H(2p)$ へ中性解離する. $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の光解離過程の理論的断面積 [Boz06] を定数倍して, 図 3.2(b) 中の白抜き三角 (Δ) に対して, 規格化したものを点線で示した. 図 3.2(b) 中の白抜き三角 (Δ) は, H_2 の実験的断面積 $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ と $Q_2 \ ^1\Pi_u$ 状態の中性解離および DPI による理論的断面積 [Boz06] との差を示している. この差を表した (Δ) の曲線の 32 eV 付近からの立上りを, 理論的な $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の光解離過程の断面積曲線はよく再現している. このことから, H_2 の $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態が $H(2s)$

生成に寄与している可能性が高い. その寄与が $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態と同程度であることはとても興味深い. 実験的断面積 $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ から $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の寄与を差引いてもなお再現しきれないものを, 図 3.2(b) に実線+黒丸 (-●-) により示す.

一方で, 図 3.2(d) における白抜き三角 (Δ) の曲線の形から, $D(2s)$ 生成には $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態はそれほど寄与していないと考えられる. H_2 の図 3.2(b) の実線+黒丸 (-●-) や, D_2 の図 3.2(d) の白抜き三角 (Δ) に寄与する状態は定かではないが, おそらく, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態や $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態よりも高いエネルギーをもつ二電子励起状態が寄与していると予想される.

図 3.2 において, $Q_1 \ ^1\Sigma_u(1)$ 状態, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態および $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の中性解離に由来する各断面積曲線と DPI に由来するものをエネルギーに対して積分することで, 30–50 eV の領域における, $H(2s)$ 生成および $D(2s)$ 生成に寄与する各状態の振動子強度をそれぞれ求め, 表 3.1 にまとめた. 表 3.1 から, H_2 と D_2 の $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性に現れた同位体効果は, 主に $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態および $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態に起因していることがはっきりとわかる.

表 3.1: 30–50 eV の領域における H_2 と D_2 の光励起による $H(2s)$ 生成および $D(2s)$ 生成の振動子強度 ($\times 10^{-4}$).

		H(2s)	D(2s)
Σ	$Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$	1.1	0.5
	Difference(Δ)	4.6	3.9
	DPI	3.2	3.4
	Sum	8.9	7.7
Π	$Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$	21	14
	Difference(Δ) $\left\{ \begin{array}{l} Q_2 \ ^1\Pi_u(2) \\ \text{Others} \end{array} \right.$	20	–
		12	12
		24	21
	Sum	77	47

節 3.1 で述べた様に, 同じ二電子励起状態であっても, 原子核の質量が軽い H_2 の方が D_2 よりも, 解離における原子核の相対運動の速度が速い. 節 1.2.2 で述べた様に, 擬交差における原子核の相対速度が速い程, 低い励起状態間の非断熱遷移の遷移確率は大きくなる [Nak96]. 二電子励起状態の擬交差における遷移も, その遷移確率が原子核の相対速度に依存するならば, H_2 と D_2 の $\sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性に現れた同位体効果から考えて, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態および $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の中性解離に対して, 図 3.4 に示す様な模式図が書ける. ここで, 図

3.4 中の実線は状態間の遷移が起こらない場合を、破線は遷移が起こる場合を示している。図 3.4 の模式図に従い、 H_2 の $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態は $H(2s)+H(2p)$ へ解離するだけでなく、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態へ遷移し、 $H(2p)+H(2p)$ へ解離する。また、 H_2 の $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態は $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態へ遷移し、 $H(2s)+H(2p)$ へ解離する。一方で、 D_2 においては、図 3.4 の様な状態間の遷移はあまりおこらず、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態は $D(2s) + D(2p)$ へ、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態は $D(2p) + D(2p)$ へそれぞれ解離する。

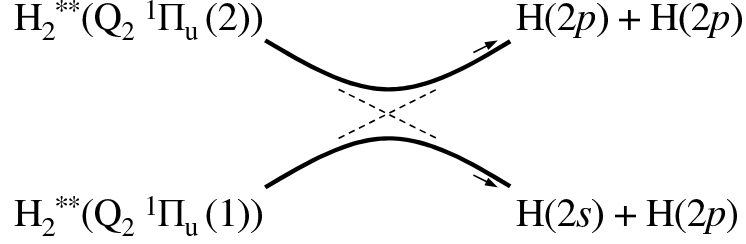


図 3.4: 本研究の実験結果から導かれる、 H_2 の二電子励起状態 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ と $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ の $H(2s)+H(2p)$ 生成と $H(2p)+H(2p)$ 生成への模式図。状態間の遷移がおこらない場合を実線、遷移がおこる場合を点線で示す

H_2 および D_2 の断面積比 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}}) \equiv \sigma_{2s}(E_{\text{ex}})/\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ を図 3.5 に示す。ただし、 $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}}) = \sigma_{2s}^{\Sigma}(E_{\text{ex}}) + \sigma_{2s}^{\Pi}(E_{\text{ex}})$ である。また、 H_2 に対して行われた過去の実験 [Gla04] および理論計算 [San06] の結果も図 3.5 中に示す。Glass-Maujean *et al.* の実験的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ (図 3.5 中の $\circ$, $\bullet$) は 37 eV 付近に最大値をもつ。一方で、本研究の H_2 の実験的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ (図 3.5 中の $\triangle$) は少なくとも 36 eV 以下の領域にピークをもつ。 H_2 の理論的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ [San06] (図 3.5 中の実線) は 30–36 eV の領域において幅広いピークをもつ。理論計算においては、 $H(2s)$ 生成に寄与する二電子励起状態として、 $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態を考えている [Boz06, San06]。ただし、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態に比べて、 $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(1)$ 状態の $H(2s)$ 生成への寄与は無視できるほど小さい。一方で、理論計算においては、 $H(2p)$ 生成に寄与する二電子励起状態として、 $Q_1 \ ^1\Sigma_u^+(2)$, $Q_1 \ ^1\Pi_u(1)$, $Q_2 \ ^1\Sigma_u^+(1-6)$, $Q_2 \ ^1\Pi_u(1-7)$ 状態を考慮している [Boz06, San06] ので、 H_2 の理論的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ の幅広いピークは $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態に起因している。 H_2 の理論的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ のピークは、 H_2 の実験的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ よりも、本研究の D_2 の実験的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ (図 3.5 中の ∇) とよく一致している。この一致から、 D_2 の実験的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ のピークは、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態に由来していると考えられる。

$Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の光解離過程の理論的断面積を図 3.5(上部) に破線 (H_2) および鎖線 (D_2) で示した。本研究の H_2 の実験的 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ のピークが存在するエネルギー領域は、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態ではなく、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態が寄与するエネルギー領域と一致している。

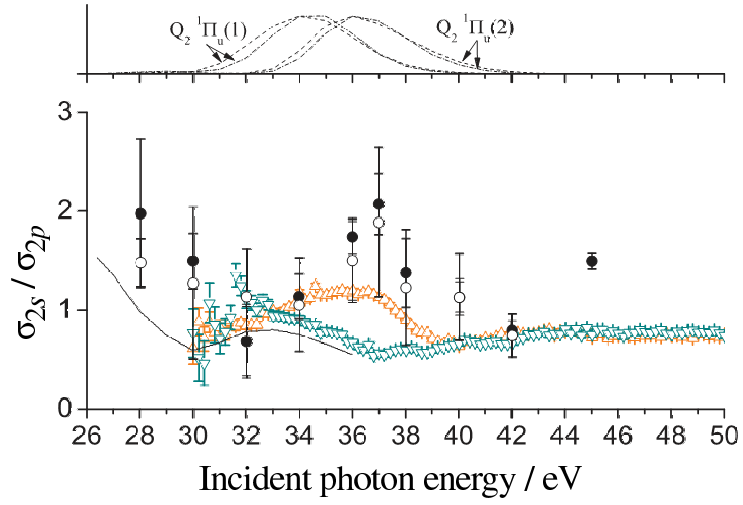


図 3.5: 断面積比 $R_{2s/2p} \equiv \sigma_{2s}/\sigma_{2p}$; 上向き三角 ($\triangle$) は H_2 (本研究), 下向き三角 (∇) は D_2 (本研究), 黒丸および白丸 ($\circ, \bullet$) は H_2 [Gla04], 実線は H_2 の理論計算 [San06]. 二電子励起 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態および $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の光解離の理論的断面積 [Boz06] を最大値で規格化したものを図上部に示した; 破線は H_2 , 鎖線は D_2 .

この一致は, $H(2s)$ 生成に $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態が寄与するという結論を支持している.

第4章 CH₄ と NH₃ の二電子励起状態

本章では, 光励起による CH₄ および NH₃ の H(2s) 生成断面積について議論する. 本研究で初めて測定した H(2s) 生成断面積から, 二電子励起 CH₄, NH₃ 分子の崩壊過程に対する重要な知見が得られた.

4.1 H(2s) 生成に寄与する CH₄ の二電子励起状態

CH₄ は T_d 群に属し, その基底電子状態は, $\tilde{X}^1A_1 (1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$ である [Her67]. $(1t_2)^{-1}$, $(2a_1)^{-1}$, $(1a_1)^{-1}$ 状態のイオン化ポテンシャルはそれぞれ, 14.5, 23.0, 290.707 eV である [Göt91, Asp85]. 表 4.1 に H(2l) 原子を生成する解離過程とその解離極限を示した.

表 4.1: CH₄ の H(2l) 原子を生成する解離過程, 解離極限.

Dissociation process	Dissociation limit ^a (eV)
Neutral dissociation	
H(2l) + CH ₃ ($\tilde{X}^2A_2''$)	14.6
H(2l) + CH(X ² Π) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	19.2
H(2l) + CH ₂ ($\tilde{X}^3B_1$) + H(1s)	19.5
H(2l) + C(2p ² ³ P) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	22.7
H(2l) + CH(X ² Π) + 2H(1s)	23.7
H(2l) + C(2p ² ³ P) + 3H(1s)	27.2
Dissociative ionization	
H(2l) + CH ₃ ⁺ ($\tilde{X}^2A_1'$) + e ⁻	24.4
H(2l) + CH ₂ ⁺ ($\tilde{X}^2A_1$) + H(1s) + e ⁻	29.9
H(2l) + CH ⁺ (X ¹ Σ ⁺) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + e ⁻	30.3
H(2l) + CH ₂ ($\tilde{X}^3B_1$) + H ⁺ + e ⁻	33.1
H(2l) + C ⁺ (2p ² ² P) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + H(1s) + e ⁻	34.0
H(2l) + CH(X ² Π) + H ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺) + e ⁻	34.6
H(2l) + CH ⁺ (X ¹ Σ ⁺) + 2H(1s) + e ⁻	34.8
H(2l) + C(2p ² ³ P) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + H ⁺ + e ⁻	36.3
H(2l) + CH(X ² Π) + H(1s) + H ⁺ + e ⁻	37.3
H(2l) + C(2p ² ³ P) + H ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺) + H(1s) + e ⁻	38.1
H(2l) + C ⁺ (2p ² ² P) + 3H(1s) + e ⁻	38.5
H(2l) + C(2p ² ³ P) + 2H(1s) + H ⁺ + e ⁻	40.8

^a 解離極限は, 文献 [Her67, Hub79] のデータに基づいて求めた.

18–45 eV のエネルギー領域において測定した光励起による CH₄ の H(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ および H(2p) 生成断面積 $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$, それらの比 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ を図 4.1(a)–(c) に示した. $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性は, Fukuzawa *et al.* が測定した相対値とよく一致していた [Fuk05]. $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性がよく一致していることは非常に興味深い. $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ は, 24 eV 付近にピークがある低エネルギー領域 ($E_{\text{ex}} \lesssim 25$ eV) を除いて, 入射光子エネルギーの増加に伴い約 0.4 から 0.7 へゆるやかに単調増加しており, 大きなエネルギー依存性を持たない.

H₂ と D₂ の場合と異なり, 他の分子においては, 二電励起状態に関する理論研究は存在しない. そのため, これまでイオンコアモデルに基づいて, CH₄ の二電子励起状態について議論がされてきた [Kat02, Fuk05]. イオンコアモデルのもとでの超励起分子は, 分子イオンに電子が一つ束縛された中性の励起分子である. Kato *et al.* や Fukuzawa *et al.* は, イオンコア

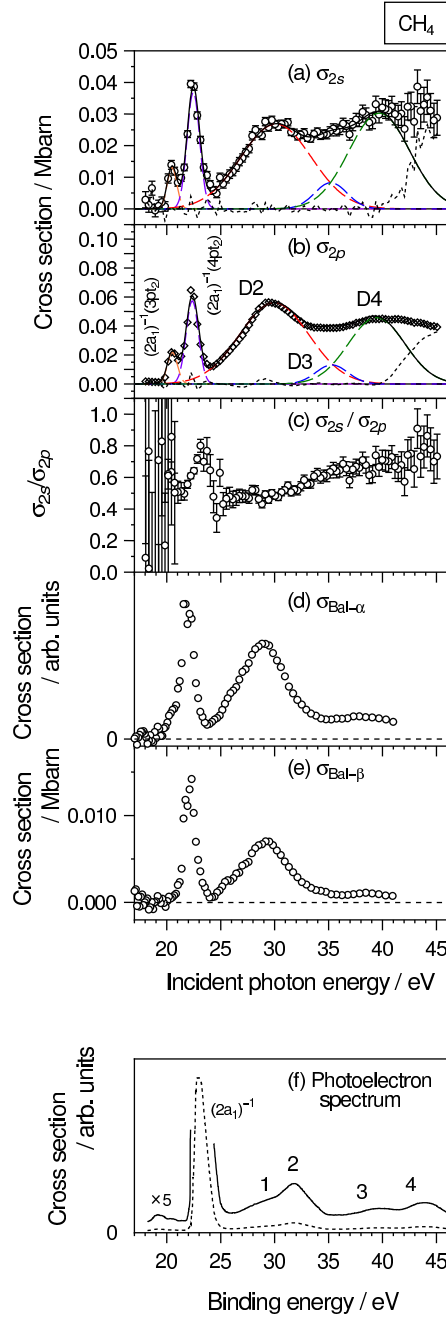


図 4.1: 光励起による CH₄ の (a)H(2s) 生成断面積, (b)H(2p) 生成断面積および (c) それらの比 (転載許可取得済み). (a) および (b) の曲線はフィットの結果 (色付破線: 各超励起状態の寄与, 実線: 色付破線の和, 点線: 実験値と実線の差). (d)Balmer- α けい光放出断面積 ($n' = 3 \rightarrow n'' = 2$) [Kat02]. (e)Balmer- β けい光放出断面積 ($n' = 4 \rightarrow n'' = 2$) [Kat02]. (f) 入射光子エネルギー 65 eV において測定された光電子スペクトル [Göt91]. 1-4 でラベル付けされた (f) のピークには, CH₄⁺ の double-hole one-electron 状態が寄与している, 1: $(1t_2)^{-2}(2t_2)$, 2: $(1t_2)^{-2}(3a_1)$, 3: $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}(2t_2)$, 4: $(2a_1)^{-2}(3a_1)$ [Göt91].

モデルに基づいた上で, 半古典論に基づいた鏡映近似によるピーク分離を光励起による CH₄ のけい光放出断面積曲線に対して行い, 二電子励起状態に由来するピークを明らかにしている [Kat02, Fuk05]. 具体的には, 式 (4.1) の関数を CH₄ の H(2p) 生成断面積曲線へフィッティングしている [Fuk05]. ただし, A_α^l , B_α^l , E_α^l は入射光子エネルギーに依存しないフィッティングパラメータである.

$$\begin{aligned}\sigma_{2l}(E_{\text{ex}}) &= \sum_{\alpha=1}^5 \sigma_l^\alpha(E_{\text{ex}}) \\ &= \sum_{\alpha=1}^5 A_\alpha^l E_{\text{ex}} \exp(-B_\alpha^l (E_{\text{ex}} - E_\alpha^l)^2)\end{aligned}\quad (4.1)$$

H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与する CH₄ の超励起状態に由来するピークを明確にするために, 本研究で測定された $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ に対して, ピーク分離 [Fuk05] を施した. ピーク分離の結果を, 図 4.1(a) と 4.1(b) 中に色付破線で示した. $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ に対するピーク分離の結果 (図 4.1(b)) は, Fukuzawa *et al.* らの結果とよく一致していた [Fuk05]. それぞれのピークには, CH₄ の超励起状態の中性解離または解離性自動イオン化が寄与している. 破線で示したピークのエネルギー位置および幅は, 図 4.1(a) と 4.1(b) において互いによく一致している. この一致は, 同じ超励起状態が H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与している可能性を示唆している.

イオンコアモデルに基づくと, CH₄ の超励起状態は, 分子イオン CH₄⁺ をイオンコアとして, それに電子が一つ束縛された中性の共鳴状態である. 入射光子エネルギー 65 eV において測定した CH₄ の光電子スペクトル [Göt91] を図 4.1(f) に示す. CH₄ の光電子スペクトル [Göt91] には, CH₄⁺ イオンの one-hole 状態 $(2a_1)^{-1}$ に由来したピークと, double-hole one-electron 状態に由来したサテライト構造のピーク (図 4.1(f) の 1-4) が観測されている. イオンコアモデルに基づき, CH₄⁺ の one-hole 状態 $(2a_1)^{-1}$ と double-hole one-electron 状態 (図 4.1(f) の 1-4) のイオン化ポテンシャルから考えると, 図 4.1(a) と 4.1(b) の 22, 29, 35, 39 eV 付近に観測されたピークはそれぞれ, $(2a_1)^{-1}(npt_2)$ ($n = 3, 4$), $(1t_2)^{-2}(3a_1)(\text{mo})$, $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}(2t_2)(\text{mo}')$, $(2a_1)^{-2}(3a_1)(\text{mo}'')$ の電子配置をもつ超励起状態に由来すると同定できる. ここで (mo'), (mo'), (mo'') はそれぞれ molecular orbital を意味する [Kat02, Fuk05]. この内, エネルギーの高い三つの状態は CH₄ の二電子励起状態であり, Kato *et al.* と Fukuzawa *et al.* によって D2 状態, D3 状態および D4 状態と名づけられている [Kat02, Fuk05]. ただし, $(1t_2)^{-2}(2t_2)(\text{mo}''')$ の電子配置を持つ CH₄ の二電子励起 D1 状態は, Kato *et al.* が測定した CH(A→X) けい光放出断面積上の 25 eV 付近に観測されている [Kat02]. 一電子励起 $(2a_1)^{-1}(npt_2)$ ($n = 3, 4$) 状態, 二電子励起 D2, D3 および D4 状態に由来する各断面積曲線をエネルギーに対して積分するこ

とで, 18-45 eV の領域における H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与する各状態の振動子強度をそれぞれ求め, 表 4.2 にまとめた.

表 4.2: 18–45 eV の領域における光励起による CH₄ の H(2s) および H(2p) 生成の振動子強度 ($\times 10^{-4}$).

	H(2s)	H(2p)
$(2a_1)^{-1}(3pt_2)$	1.3	2.3
$(2a_1)^{-1}(4pt_2)$	4.9	7.7
D2	20	41
D3	2.8	4.5
D4	19	27
Sum	49	83

図 4.1(d) と 4.1(e) に Kato *et al.* が測定した Balmer- α , β けい光 ($H(n' = 3, 4) \rightarrow H(n'' = 2) + h\nu$) 放出断面積を示す [Kat02]. $(2a_1)^{-1}(npt_2)$ ($n = 3, 4$) と二電子励起 D2 状態は, これらの Balmer- α , β けい光放出断面積上においても観測されている. Kato *et al.* は, 水素原子フラグメントの主量子数 n が大きくなるほど D2 状態のピーク位置のエネルギーが式 (4.2) の Rydberg like formula に従って増加することを明らかにした [Kat02].

$$E_p = I - \frac{R_y}{(n' - d)^2} \quad (4.2)$$

ここで, E_p はピーク位置のエネルギー, R_y は Rydberg エネルギー, I と d はフィッティングパラメータである. この Rydberg like formula から Kato *et al.* は, D2 状態は double-hole one-electron $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 状態 (図 4.1(f) の 2) へ収束する Rydberg シリーズであると同定した [Kat02]. 図 4.1(a) と 4.1(b) の $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ 上における D2 状態のピーク位置のエネルギーは, Rydberg like formula(式 (4.2)) に従わない. それゆえ, H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与する D2 状態は Rydberg 状態の性質を持たないと考えられる.

4.2 H(2s) 生成に寄与する NH₃ の二電子励起状態

NH₃ は C_{3v} 群に属し, その基底電子状態は, $\tilde{X}^1A_1 (1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ である [Her67]. $(3a_1)^{-1}$, $(1e)^{-1}$, $(2a_1)^{-1}$, $(1a_1)^{-1}$ 状態のイオン化ポテンシャルはそれぞれ, 10.85, 16.4, 27.3, 405.6 eV である [Pia87, Ban75]. 表 4.3 に H(2l) 原子を生成する解離過程とその解離極限を示した.

表 4.3: NH₃ の H(2l) 原子を生成する解離過程, 解離極限.

Dissociation process	Dissociation limit ^a (eV)
Neutral dissociation	
H(2l) + NH ₂ ($\tilde{X}^2B_1$)	14.8
H(2l) + N(2p ³ ⁴ S) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	17.5
H(2l) + NH(X ³ Σ ⁻) + H(1s)	18.7
H(2l) + N(2p ³ ⁴ S) + 2H(1s)	22.0
Dissociative ionization	
H(2l) + NH ₂ ⁺ ($\tilde{X}^3B_1$) + e ⁻	26.0
H(2l) + N ⁺ (2p ² ³ P) + H ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + e ⁻	32.0
H(2l) + NH ⁺ (X ² Π) + H(1s) + e ⁻	32.3
H(2l) + NH(X ³ Σ ⁻) + H ⁺ + e ⁻	32.3
H(2l) + N(2p ³ ⁴ S) + H ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺) + e ⁻	32.9
H(2l) + N(2p ³ ⁴ S) + H(1s) + H ⁺ + e ⁻	35.6
H(2l) + N ⁺ (2p ² ³ P) + 2H(1s) + e ⁻	36.5

^a 解離極限は, 文献 [Her67, Str68, Gib85, Rad85, Hub79] のデータに基づいて求めた.

15–48 eV のエネルギー領域において測定した光励起による NH₃ の H(2s) 生成断面積 $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ および H(2p) 生成断面積 $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$, それらの比 $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ を図 4.2(a)–(c) に示した. $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性は, Ishikawa *et al.* が測定した相対値とよく一致していた [Ish08]. CH₄ の場合と同じように, $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ の入射光子エネルギー依存性はよく一致している. $R_{2s/2p}(E_{\text{ex}})$ は, エラーバーの大きい低エネルギー領域を除いて, 24–45 eV の領域においてほぼ一定 (約 0.5) である.

NH₃ においても, CH₄ と同様に, 二電子励起状態に関する理論研究が存在しないので, イオンコアモデルに基づいて議論がされてきた [Kat03, Ish08]. NH₃ の二電子励起状態に由来するピークを明確にするため, 光励起による NH₃ の H(2p) 生成断面積曲線に対して行われたピーク分離法 [Ish08] を, 本研究で測定された $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ に施した. 具体的には, 式 (4.3) の関数 [Ish08] を用いた. ここで, A_α^l , B_α^l , E_α^l , a^l , b^l は入射光子エネルギー E_{ex} に依存しないフィッティングパラメータであり, (右辺) の第二項は DPI, H(2l) + NH₂⁺ + e⁻ の寄与を表している [Ish08].

$$\sigma_{2l} = \sum_{\alpha=1}^3 A_\alpha^l E_{\text{ex}} \exp(-B_\alpha^l (E_{\text{ex}} - E_\alpha^l)^2) + a^l \sigma_{\text{NH}_2^+}(E_{\text{ex}} - b^l) \quad (4.3)$$

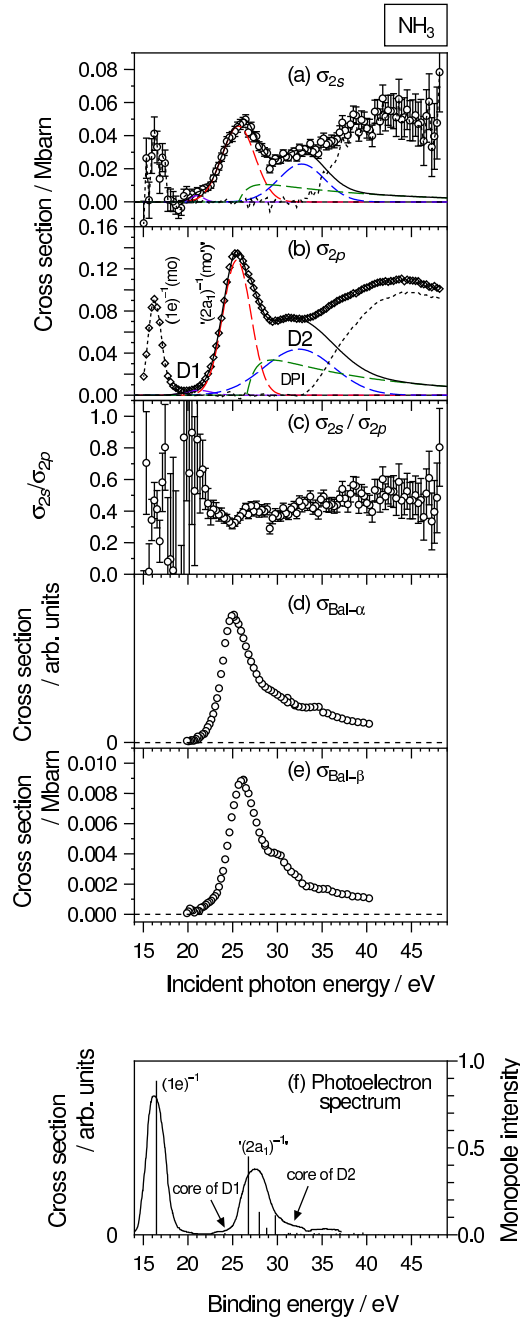


図 4.2: NH₃ の光励起による (a)H(2s) 生成断面積, (b)H(2p) 生成断面積および (c) それらの比 (転載許可取得済み). (a) および (b) の曲線はフィットの結果 (色付破線: 各超励起状態の寄与, 実線: 色付破線の和, 点線: 実験値と実線の差). (d)Balmer- α けい光放出断面積 ($n' = 3 \rightarrow n'' = 2$) [Kat03]. (e)Balmer- β けい光放出断面積 ($n' = 4 \rightarrow n'' = 2$) [Kat03]. (f) 曲線: 入射光子エネルギー 80 eV において測定された光電子スペクトル [Pia87], 縦棒: SAC-CI general- R 法により計算された対応するスペクトル [Ish02]. (mo), (mo') は molecular orbital を意味する.

表 4.4: 15–48 eV の領域における光励起による NH₃ の H(2s) および H(2p) 生成の振動子強度 ($\times 10^{-4}$).

	H(2s)	H(2p)
D1	0.6	1.6
"(2a ₁) ⁻¹ (mo)"	19	46
D2	13	39
Sum	33	86

ピーク分離の結果を図 4.2(a) と 4.2(b) に色付破線で示す. $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ に対するピーク分離の結果 (図 4.2(b)) は Ishikawa *et al.* らの結果とよく一致していた [Ish08]. それぞれのピークには, NH₃ の超励起状態の中性解離または解離性自動イオン化が寄与している. 破線で示したピークのエネルギー位置および幅は, 図 4.2(a) と 4.2(b) において互いによく一致している. この一致は, 同じ超励起状態が H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与している可能性を示唆している.

イオンコアモデルに基づく, NH₃ の超励起状態は, 分子イオン NH₃⁺ をイオンコアとして, それに電子が一つ束縛された中性の共鳴状態である. 入射光子エネルギー 80 eV において測定された NH₃ の光電子スペクトル [Pia87] を図 4.2(f) に実線で示す. そこには, SAC-CI general-*R* 法により計算された対応するスペクトル [Ish02] も縦棒で示す. この光電子スペクトルから, 図 4.2(a) および 4.2(b) の 16, 21, 25, 32 eV 付近に観測されたピークに寄与する超励起状態はそれぞれ, 一電子励起 (1e)⁻¹(mo) 状態, 二電子励起 D1 状態, "(2a₁)⁻¹(mo')" 状態および二電子励起 D2 状態と同定される [Ish08]. ここで (mo), (mo') はそれぞれ molecular orbital を意味する [Ish08]. ダブルクオーテーションマーク (" ") は一電子励起と二電子励起間の強い配置間相互作用を意味している [Ish08]. 一電子励起 (2a₁)⁻¹(mo') 状態と二電子励起 D2 状態は, Kato *et al.* によって測定された Balmer けい光放出断面積 (図 4.2(d), 4.2(e)) 上にも観測された. 二電子励起 D1 状態, "(2a₁)⁻¹(mo')" 状態および二電子励起 D2 状態に由来する各断面積曲線をエネルギーに対して積分することで, 15–48 eV の領域における H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与する各状態の振動子強度をそれぞれ求め, 表 4.4 にまとめた.

CH₄ の Balmer けい光放出断面積から明らかになったのと同じく, Balmer-けい光放出に寄与する各状態に対しては Rydberg like formula(式 (4.2)) が適用できた. しかしながら, $\sigma_{2s}(E_{\text{ex}})$ と $\sigma_{2p}(E_{\text{ex}})$ における, "(2a₁)⁻¹(mo')" 状態および二電子励起 D2 状態のピーク位置のエネルギーは Rydberg like formula に従わない. それゆえ, H(2s) 生成と H(2p) 生成に寄与する "(2a₁)⁻¹(mo')" 状態および二電子励起 D2 状態は Rydberg 状態の性質を持たないと考えられる.

4.3 二電子励起 CH₄, NH₃ 分子の崩壊過程

節 4.1 と 4.2 にて述べた様に, CH₄ および NH₃ において, H(2s) 生成だけでなく H(2p) 生成にも同じ超励起状態が寄与している可能性が高い. H(2s) 原子と H(2p) 原子を同時に解離生成する解離過程の内、最低の解離極限を持つものについて考える. その様な中性解離過程は, CH₄ において, CH₂($\tilde{X}^3B_1$) + H(2s) + H(2p) であり, NH₃ において, NH($X^3\Sigma^-$) + H(2s) + H(2p) であり, それぞれの解離極限は, 29.7 eV と 28.9 eV である. 一方で, DPI は, CH₄ において, CH₂⁺($\tilde{X}^2A_1$) + H(2s) + H(2p) + e⁻ であり, NH₃ において, NH⁺($X^2\Pi$) + H(2s) + H(2p) + e⁻ であり, それぞれの解離極限は, 40.1 eV と 42.5 eV である. $\sigma_{2s}(E_{ex})$ および $\sigma_{2p}(E_{ex})$ における, 各超励起状態に由来したピークのエネルギー位置から考えて, CH₄ の二電子励起 D3 状態, D4 状態を除いて, 他の超励起状態は H(2s) 原子と H(2p) 原子を同時に生成することはできない.

二電子励起 H₂ 分子の中性解離過程において, 二電子励起 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態と $Q_2^1\Pi_u(2)$ 状態の間で遷移が生じるのと同じく, 超励起 CH₄ 分子, NH₃ 分子の解離過程においても, 超励起状態間の遷移が生じ, 結果として, 同じ超励起状態が H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与していると推測される. これより, CH₄ および NH₃ の超励起状態とその解離性生物について, 図 4.3 に示す様な模式図が書ける. 図 4.3 では, 状態間の遷移がおこらない場合を実線, 状態間の遷移がおこる場合を破線にて示しており, 状態 a と c は状態間の遷移がおこらない場合に H(2s) 原子を生成する CH₄ および NH₃ の超励起状態, 状態 b と d は H(2p) 原子を生成する超励起状態である.

図 4.1(c) および図 4.2(c) に示した CH₄ および NH₃ の $R_{2s/2p}(E_{ex})$ は, エラーバーの大きい低エネルギー領域を除いて, とともに大きなエネルギー依存性は持たない. このエネルギー領域では, CH₄ および NH₃ の二電子励起状態が主に, H(2s) 生成および H(2p) 生成に寄与している. 一方で, 図 3.5 の H₂ および D₂ の $R_{2s/2p}(E_{ex})$ は, 二電子励起 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態, $Q_2^1\Pi_u(2)$ 状態が寄与するエネルギー領域において局所的なピークをもつ. これらの比較から, H₂ と D₂ の二電子励起状態においては, H(2s)/H(2p) 生成比および D(2s)/D(2p) 生成比に大きな状態依存性があるのに対し, CH₄ の二電子励起状態においては, H(2s)/H(2p) 生成比にほとんど状態依存性がないと推測される. 表 4.2 に示した CH₄ の二電子励起状態の H(2s) 生成および H(2p) 生成における振動子強度を比べると, D2 状態, D3 状態, そして D4 状態において, H(2s)/H(2p) 比がおおよそ 0.5 程度になっている. このことから, H(2s)/H(2p) 生成比が, CH₄ の二電子励起状態にあまり依存しないと言える.

節 1.2.2 で述べた様に, 低い励起状態の非断熱遷移においては, 対称性に関する選択則が存在する. この選択則は, 分子二電子励起状態間の遷移でも同様であろう. H₂ と D₂ の様な二

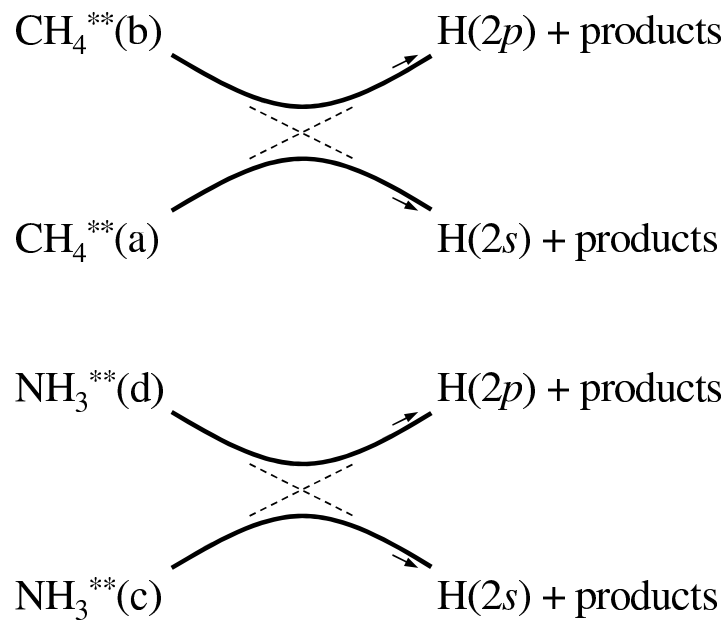


図 4.3: 本研究の実験結果から導かれる, CH_4 と NH_3 の超励起状態の $\text{H}(2s)$ 生成および $\text{H}(2p)$ 生成への模式図. 状態間の遷移がおこらない場合を実線, 遷移がおこる場合を点線で示す. a-d は CH_4 および NH_3 の超励起状態を意味する.

原子分子においては、電子の軌道角運動量子数の分子軸射影成分変化量が、 $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ の状態間でのみ遷移がおこる [Her50]. それに対し、 CH_4 および NH_3 の様な多原子分子の場合は、波動関数の電子状態、振動状態、回転状態を表す各部分がそれぞれ、平衡核配置における点群の対称種の一つを満たす様に対称性を持ち、非断熱遷移における選択則はこれらの直積に対して適用される [Her67] ため、遷移が許される状態の組合せが、二原子分子に比べると多いと考えられる.

図 4.4 に示す様な CH_4 の模式的なポテンシャルエネルギー曲線を書くことができる. 図 4.4 に示す様に、 CH_4 の超励起状態 a は $\text{H}(2s)$ 生成に寄与するだけでなく、状態 b のみならず状態 b' へ遷移し、 $\text{H}(2p)$ 生成に寄与する. ただし、状態間の遷移を図 4.4 の破線で示した. 簡単のために、図 4.4 では、模式的に原子核間距離 R に対する一変数関数のポテンシャルエネルギー曲線を書いているが、実際には、 CH_4 の様な多原子分子の場合は、多変数関数のポテンシャルエネルギー曲面である. 多変数関数である、つまり多原子分子の内部自由度の高さから、状態間の遷移を起こす様なポテンシャルエネルギー曲面の近接も多く存在すると予想される. NH_3 についても、図 4.4 と同様の模式図を書くことができる.

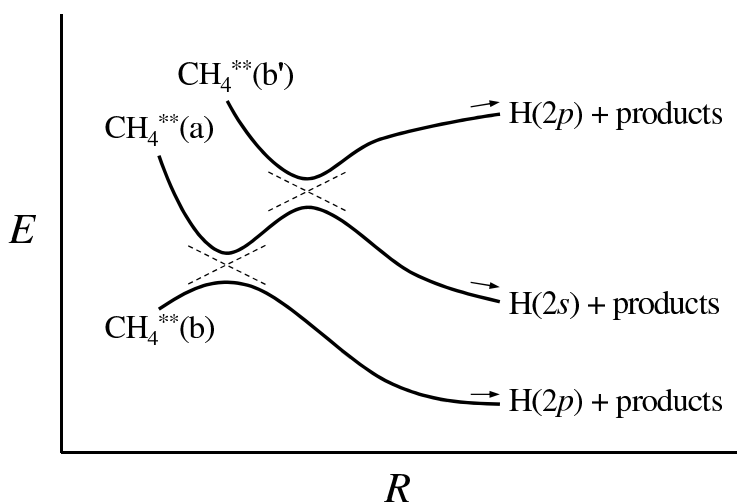


図 4.4: CH_4 の超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の模式図. 簡単のため、原子核間距離 R の一変数関数として書いている. a, b および b' は CH_4 の超励起状態を意味する. 状態間の遷移が起こる場合を破線で示した.

多原子分子, CH_4 および NH_3 の超励起状態においては、二原子分子, H_2 および D_2 よりも、状態間の遷移が許される組合せが多い. さらに、内部自由度の高さから、状態間の遷移を起こす様なポテンシャルエネルギー曲面の近接も多数存在すると予想される. 以上より、 CH_4 の二電子励起状態においては、解離過程において状態間の遷移が多数回生じると期待される.

この様な多数回にわたる状態間遷移の結果, $\text{H}(2s)/\text{H}(2p)$ 生成比に対する状態依存性が失われているのだと推測される.

第5章 総括

分子二電子励起状態の生成と崩壊のダイナミクスに関する知見を得るために、光励起による $H(2s)$ 生成断面積および $H(2p)$ 生成断面積の絶対値を入射光子エネルギーに対して測定した。そのために、分子の光解離により生成した $H(2s)$ 原子を、その解離方向毎に角度分解検出できる検出器を開発し、光励起による $H(2s)$ 生成断面積測定法を確立した。さらに、直線分子においては、直線偏光された入射放射光を用いることで、 $H(2s)$ 角度分解検出に基づき、二電子励起状態の対称性を分離した上で光励起による $H(2s)$ 生成断面積を測定した。具体的には、以下のエネルギー領域において、 H_2 、 D_2 、 CH_4 、そして NH_3 について、その断面積に絶対値を測定した。

- (1) 30-50 eV の領域において光励起による H_2 と D_2 の対称性分離された $H(2s)$ 生成断面積および $D(2s)$ 生成断面積, $H(2p)$ 生成断面積および $D(2p)$ 生成断面積,
- (2) 18-45 eV の領域において光励起による CH_4 の $H(2s)$ 生成断面積および $H(2p)$ 生成断面積, 15-48 eV の領域において光励起による NH_3 の $H(2s)$ 生成断面積および $H(2p)$ 生成断面積,

これらの断面積測定により得られた二電子励起分子の崩壊過程における重要な知見を以下にまとめた。

本研究において測定された光励起による H_2 と D_2 の対称性分離された $H(2s)$ 生成断面積および $D(2s)$ 生成断面積を、理論的に計算された断面積 [Boz06] と定量的に比較することで、二電子励起 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態の $H(2s)$ 生成および $D(2s)$ 生成に対する大きな寄与が明らかになった。さらに、 H_2 に関する実験的研究, $H(2p)$ 原子対生成断面積測定 [Oda04b], および理論的研究 [Sán99, Boz06] の結果と合わせて、二電子励起 H_2 分子の解離過程において、二電子励起 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態と $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態の間で遷移が生じ、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態も $H(2s)$ 生成に対して、 $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態と同程度に寄与していることが明らかになった。このような状態間の遷移は、これまでの分子二電子励起状態の研究のいかなる理論フレームにも取り込まれてこなかった。実験的断面積と定量的に比較可能な理論的断面積を、今後計算していく上で、このような二電子励起状態間の遷移を考慮する必要があると考えられる。一方で、 D_2 の $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ 状態は

D($2s$) 生成にほとんど寄与していないことも、本研究により明らかにされた。H₂ および D₂ の Q_2 $^1\Pi_u(1)$ 状態と Q_2 $^1\Pi_u(2)$ 状態の間における、この同位体効果は非常に大きく、興味深い。

光励起による CH₄ および NH₃ の H($2s$) 生成断面積測定と H($2p$) 生成断面積を定量的に比較することにより、H($2s$) 生成および H($2p$) 生成に同じ超励起状態が寄与している可能性が高いことが明らかにされた。超励起分子の解離過程において、異なる超励起状態間で遷移が生じ、その結果、H($2s$) 生成および H($2p$) 生成に同じ超励起状態が寄与しているのではないかと推測される。さらに、H($2s$)/H($2p$) 生成比に大きなエネルギー依存性が存在しないことから、多原子分子の超励起状態の間では、状態間の遷移が多数生じていることが予想される。このため、多原子分子における状態間遷移は、二電子励起分子の崩壊ダイナミクスを考える上で、重要だと推測される。

謝辞

平成 26 年 3 月

河内北島研究室に所属して以来、本研究を遂行するまでの、実に六年もの間、熱心にかつ丁寧に指導、ご鞭撻して頂いた河内 宣之 教授に深く感謝申し上げます。研究の基礎をはじめ、研究への取り組み方、そして研究者としてのあり方に至るまでご教授して頂いたことを、今後の研究生活における大きな糧へとさせていただきます。

研究のみならず、様々な事柄について、ご助言して頂いた北島 昌史 准教授に深く感謝申し上げます。日々の研究生活において、多くの事柄について議論させて頂き、研究者としてだけではなく、社会人としても成長させて頂きました。

研究室配属以来、実験の基本からはじまり、議論の組み立て方に至るまで、丁寧かつ親身にご指導して頂いた上智大学 小田切 丈 准教授に深く感謝申し上げます。不出来な私が、このような研究成果を得ることが出来たのも、小田切 准教授の多大なご助力のおかげです。時に厳しくご指導して頂き、研究者として強く成長させて頂きました。

実験に協力して頂くだけでなく、研究に取り組む姿勢や、研究の楽しさ、面白さについて、多くの刺激を与えて下さいました 穂坂 綱一 博士に深く感謝申し上げます。

実験に参加して頂くとともに、研究のみならず様々な事柄についてご助言して頂いた産業技術総合研究所 鈴木 功 博士に深く感謝申し上げます。

同じ研究グループとして共に実験を行い、本研究の遂行にご協力して下さった田邊 健彦 博士、中野 元善 博士、仲西 佑子 氏、向後 陵子 氏、椎野 健一 氏、上智大学 大類 卓氏に深く感謝いたします。

多くの議論やご助言を頂き、多くの刺激を与えて下さった黒川 学 博士、沖原 (石川) 理沙 博士、谷内 一史 博士に深く感謝いたします。

最後に、有意義な研究生活をおくらさせて頂いた河内・北島研究室の皆様、土屋 幸夫 氏、大野 成人 氏、土田 明代 氏、豊島 海士 氏、木住野 貴也 氏、平野 佑一朗 氏、持川 浩一郎 氏、重村 圭輔氏、望月 雄太氏、橋本 聡 氏、奥村 拓馬 氏、近藤 篤史 氏、中澤 稔 氏、に深く感謝いたします。

発表論文リスト

本研究に関する論文

- ★ Yoshiaki Kumagai, Takeshi Odagiri, Motoyoshi Nakano, Takehiko Tanabe, Isao H Suzuki, Kouichi Hosaka, Masashi Kitajima and Noriyuki Kouchi:
“Cross sections for the formation of $H(n=2)$ atom via superexcited states in photoexcitation of methane and ammonia”,
J. Chem. Phys. **139**, 164037 (7pp) (2013)
- ★ Takeshi Odagiri, Yoshiaki Kumagai, Takehiko Tanabe, Motoyoshi Nakano, Isao H. Suzuki, Masashi Kitajima and Noriyuki Kouchi:
“Symmetry-resolved spectroscopy by detection of a metastable hydrogen atom for investigating the doubly excited states of molecular hydrogen”,
Phys. Rev. A **84**, 053401 (8pp) (2011)
- ★ Takeshi Odagiri, Yoshiaki Kumagai, Takehiko Tanabe, Motoyoshi Nakano, Isao H. Suzuki, Masashi Kitajima and Noriyuki Kouchi:
“A new spectroscopic method for resolving the electronic symmetry properties of the highly excited molecules produced in photoexcitation”,
Rev. Sci. Instrum. **81**, 063108 (8pp) (2010)

参考文献

- [Aot04] T. Aoto, Y. Hikosaka, R. I. Hall, K. Ito, J. Fernández, and F. Martín: “Dissociative photoionization of H_2 at high photon energies: uncovering new series of doubly excited states”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. **389**, pp. 145–149, 2004.
- [Ara86] S. Arai, T. Yoshimi, M. Morioka, K. Hironaka, T. Yoshida, H. Koizumi, K. Shinsaka, Y. Hatano, A. Yagishita, and K. Ito: “Lyman- α excitation spectra in the photodissociation of the doubly excited states of H_2 ”, *Z. Phys. D*, Vol. **4**, pp. 65–71, 1986.
- [Asp85] L. Asplund, U. Gelius, S. Hedman, K. Helenelund, K. Siegbahn, and P. E. M. Siegbahn: “Vibrational structure and lifetime broadening in core-ionised methane”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, Vol. **18**, pp. 1569–1579, 1985.
- [Au93] J. W. Au, G. Cooper, G. R. Burton, T. N. Olney, and C. Brion: “The valence shell photoabsorption of the linear alkanes, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1 - 8$): absolute oscillator strengths (7-220 eV) ”, *Chem. Phys.*, Vol. **173**, pp. 209–239, 1993.
- [Ban75] M. S. Banna and D. A. Shirley: “Molecular photoelectron spectroscopy at 132.3 eV. The second-row hydrides”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **63**, pp. 4759–4766, 1975.
- [Bar68] J. N. Bardsley: “Configuration interaction in the continuum states of molecules”, *J. Phys. B*, Vol. **1**, pp. 349–364, 1968.
- [Bar72] M. Barat and W. Lichten: “Extension of the Electron-Promotion Model to Asymmetric Atomic Collisions”, *Phys. Rev. A*, Vol. **6**, pp. 211–229, 1972.
- [Bet57] H. A. Bethe and E. E. Salpeter: “*Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*”, Springer, New York, 1957.
- [Bor77] P. Borrell, P. M. Guvon, and M. Glass-Maujean: “ H_2 and D_2 photon impact predissociation”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **66**, pp. 818–827, 1977.

-
- [Bös81] N. Böse and F. Linder: “Decay of electronically excited singlet states of molecular hydrogen investigated by electron-photon coincidences”, *J. Phys. B*, Vol. **14**, pp. 2499–2507, 1981.
- [Boz06] J. D. Bozek, J. E. Furst, T. J. Gay, H. Gould, A. L. D. Kilcoyne, J. R. Machacek, F. Martín, K. W. McLaughlin, and J. L. Sanz-Vicario: “Production of excited atomic hydrogen and deuterium from H₂ and D₂ photodissociation”, *J. Phys. B*, Vol. **39**, pp. 4871–4882, 2006, and the cross sections were corrected in *J. Phys. B*, Vol. **42**, p. 029801(2pp).
- [Bra02] B. H. Bransden and C. J. Joachain: “*Physics of Atoms and Molecules.*”, Pearson Education, London, second edition, 2002.
- [Bre80] J. Breton, P. M. Guyon, and M. Glass-Maujean: “Radiative emission from singlet superexcited levels of H₂”, *Phys. Rev. A*, Vol. **21**, pp. 1909–1913, 1980.
- [Don69] D. P. Donnelly, J. C. Pearl, R. A. Heppner, and J. C. Zorn: “Detection of Metastable Atoms and Molecules with Continuous Channel Electron Multipliers”, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. **40**, pp. 1242–1242, 1969.
- [Fan61] U. Fano: “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts”, *Phys. Rev.*, Vol. **124**, pp. 1866–1878, 1961.
- [Fer01] J. Fernández and F. Marín: “Autoionizing $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ states of H₂ above the third and fourth ionization thresholds”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. **34**, pp. 4141–4153, 2001.
- [Fuk05] H. Fukuzawa, T. Odagiri, T. Nakazato, M. Murata, H. Moyagi, and N. Kouchi: “Doubly excited states of methane produced by photon and electron interactions”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. **38**, pp. 565–578, 2005.
- [Gar06] E. M. García, J. Á. Ruiz, S. Menmuir, E. Rachlew, P. Erman, A. Kivimäki, M. Glass-Maujean, R. Richter, and M. Coreno: “Fluorescence study of doubly excited states of molecular hydrogen”, *J. Phys. B*, Vol. **39**, pp. 205–213, 2006.
- [Gib85] S. T. Gibson, J. P. Greene, and J. Berkowitz: “Photoionization of the amidogen radical”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **83**, pp. 4319–4328, 1985.

-
- [Gla87] M. Glass-Maujean, J. Breton, and P. M. Guyon: “High resolution study of photoabsorption photodissociation and fluorescence in H_2 ”, *Z. Phys. D.*, Vol. **5**, pp. 189–201, 1987.
- [Gla04] M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann, and H. Schmoranzer: “Photodissociation of doubly excited states of H_2 : Emission of Balmer lines”, *J. Phys. B*, Vol. **37**, pp. 2677–2684, 2004.
- [Gla05] M. Glass-Maujean and H. Schmoranzer: “Dissociation dynamics of doubly excited states of molecular hydrogen”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, Vol. **38**, pp. 1093–1105, 2005.
- [Göt91] M. C. Göthe, B. Wannberg, L. Karlsson, S. Svensson, P. Baltzer, F. T. Chau, and M.-Y. Adam: “X-ray, ultraviolet, and synchrotron radiation excited inner-valence photoelectron spectra of CH_4 ”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **94**, pp. 2536–2542, 1991.
- [Hat99] Y. Hatano: “Interaction of vacuum ultraviolet photons with molecules. Formation and dissociation dynamics of molecular superexcited states”, *Phys. Rep.*, Vol. **313**, pp. 109–169, 1999.
- [Her50] G. Herzberg: “*Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*”, Van Nostr and Reinhold Company, New York, second edition, 1950.
- [Her67] G. Herzberg: “*Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*”, Van Nostr and Reinhold Company, New York, 1967.
- [Hik03] Y. Hikosaka, T. Aoto, R. I. Hall, and K. Ito: “Fragment emission anisotropy in the dissociative photoionization of O_2 investigated by two-dimensional photoion spectroscopy”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. **36**, pp. 1423–1432, 2003.
- [Hub79] K. P. Huber and G. Herzberg: “*Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*”, Van Nostrand Reinhold Company, New York, second edition, 1979.
- [Ish02] M. Ishida, M. Ehara, and H. Nakatsuji: “Outer- and Inner-valence ionization spectra of NH_3 , PH_3 , and AsH_3 : symmetry-adapted cluster configuration interaction general-R study”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **116**, pp. 1934–1943, 2002.

-
- [Ish08] L. Ishikawa, T. Odagiri, K. Yachi, T. Nakazato, M. Kurokawa, M. Kitajima, and N. Kouchi: “Doubly excited states of ammonia produced by photon and electron interactions”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. **41**, p. 195204, 2008.
- [Iwa93] W. Iwai, S. Lee, and H. Nakamura: “Electron correlation in doubly excited states of the hydrogen molecule”, *Phys. Rev. A*, Vol. **47**, pp. 2686–2700, 1993.
- [Kat02] M. Kato, K. Kameta, T. Odagiri, N. Kouchi, and Y. Hatano: “Single-hole one-electron superexcited states and doubly excited states of methane in the vacuum ultraviolet range as studied by dispersed fluorescence spectroscopy”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. **35**, pp. 4383–4400, 2002.
- [Kat03] M. Kato, T. Odagiri, K. Kameta, N. Kouchi, and Y. Hatano: “Doubly excited states of ammonia in the vacuum ultraviolet range”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. **36**, pp. 3541–3554, 2003.
- [Mac11] J. R. Machacek, V. M. Andrianarijaona, J. E. Furst, A. L. D. Kilcoyne, A. L. Landers, E. T. Litaker, K. W. McLaughlin, and T. J. Gay: “Production of excited atomic hydrogen and deuterium from H₂, HD and D₂ photodissociation”, *J. Phys. B*, Vol. **44**, p. 045201, 2011.
- [Men77] J. E. Mentall and P. Guyon: “H(2s) and H(2p) branching ratio in the photodissociation of H₂ near threshold”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **67**, pp. 3845–3850, 1977.
- [Miy07] H. Miyagi, A. Ichimura, and N. Kouchi: “Theoretical study on the angular correlation of two Lyman- α photons generated by single-photon absorption of a hydrogen molecule”, *J. Phys. B*, Vol. **40**, pp. 617–628, 2007.
- [Mor74] H. D. Morgan and J. E. Mentall: “VUV dissociative excitation cross sections of H₂O, NH₃, and CH₄ by electron impact”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **60**, pp. 4734–4739, 1974.
- [Nak84] H. Nakamura: “Electronic transitions in atomic and molecular dynamic processes”, *J. Phys. Chem.*, Vol. **88**, pp. 4812–4823, 1984.
- [Nak90] 中村宏樹, 高木秀一: 『分子の超励起状態; その動的過程と量子欠損理論』, 日本物理学会誌, Vol. **45**, pp. 87–93, 1990.

-
- [Nak91] H. Nakamura: “What are the basic mechanisms of electronic transitions in molecular dynamic processes?”, *Int. Rev. Phys. Chem.*, Vol. **10**, pp. 123–188, 1991.
- [Nak95] H. Nakamura: “Characteristics and dynamics of superexcited states of molecules”, *J. Chin. Chem. Soc.*, Vol. **42**, pp. 359–366, 1995.
- [Nak96] H. Nakamura and C. Zhu: “Landau, Zener, Stuechkelberg, and All That, Now Completely Solved”, *Comments At. Mol. Phys.*, Vol. **32**, pp. 249–405, 1996.
- [Oda04a] T. Odagiri and N. Kouchi: “Doubly excited molecules in electron collisions as studied by coincident electron-energy-loss spectroscopy”, *Phys. Scr.*, Vol. **T110**, pp. 183–187, 2004.
- [Oda04b] T. Odagiri, M. Murata, M. Kato, and N. Kouchi: “ $(\gamma, 2\gamma)$ studies on doubly excited states of molecular hydrogen”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. **37**, pp. 3909–3917, 2004.
- [Pan87] K. D. Pang, J. M. Ajello, B. Franklin, and D. E. Shemansky: “Electron impact excitation cross section studies of methane and acetylene”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **86**, pp. 2750–2764, 1987.
- [Pia87] M. N. Piancastelli, C. Cauletti, and M. Y. Adam: “Angle-resolved photoelectron spectroscopic study of the outer- and inner-valence shells of NH_3 in the 20–80 eV photon energy range”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **87**, pp. 1982–1986, 1987.
- [Rad85] A. A. Radzig and B. M. Smirnov: “*Reference data on atoms, molecules, and ions*”, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [Sam80] J. A. R. Samson: “*Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*”, Pied Publications, Lincoln Nebraska, second edition, 1980.
- [Sán97] I. Sánchez and F. Marín: “The doubly excited states of the H_2 molecule”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **106**, pp. 7720–7730, 1997.
- [Sán98] I. Sánchez and F. Marín: “Resonant dissociative photoionization of H_2 and D_2 ”, *Phys. Rev. A*, Vol. **57**, pp. 1006–1017, 1998.

-
- [Sán99] I. Sánchez and F. Marín: “Doubly excited autoionizing states of the H_2 above the second ionization threshold: the Q_2 resonance series”, *J. Chem. Phys.*, Vol. **110**, pp. 6702–6713, 1999.
- [San06] J. L. Sanz-Vicario, H. Bachau, and F. Marín: “Time-dependent theoretical description of molecular autoionization produced by femtosecond xuv laser pulses”, *Phys. Rev. A*, Vol. **73**, p. 033410 (12pp), 2006.
- [Sch97] V. Schmidt: “*Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation*”, University Press, Cambridge, 1997.
- [Sha71] T. E. Sharp: “Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions”, *At. Data*, Vol. **2**, pp. 119–169, 1971.
- [Str68] A. R. Striganov: “*Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*”, IFI/Plenum, New York, 1968.
- [Tan09] T. Tanabe, T. Odagiri, M. Nakano, I. H. Suzuki, and N. Kouchi: ‘Large Pressure Effect on the Angular Distribution of Two Lyman- α Photons Emitted by an Entangled Pair of $H(2p)$ Atoms in the Photodissociation of H_2 ’, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **103**, p. 173002, 2009.
- [Tan10] T. Tanabe, T. Odagiri, M. Nakano, Y. Kumagai, I. H. Suzuki, M. Kitajima, and N. Kouchi: “Effect of entanglement on the decay dynamics of a pair of $H(2p)$ atoms due to spontaneous emission”, *Phys. Rev. A*, Vol. **82**, p. 040101, 2010, and reply to comment in *Phys. Rev. A*, Vol. **83**, p. 066102(1 pp).