

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550008

研究課題名（和文）複素ポテンシャル上の崩壊ダイナミクスにおける半古典モデルの検証

研究課題名（英文）Experimental verification of the validity of the semi-classical approximation for the decay dynamics on the complex potential

## 研究代表者

小田切 丈（ODAGIRI TAKESHI）

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：80282820

## 研究成果の概要（和文）：

2 電子励起状態の崩壊ダイナミクスに対する半古典モデルを実験的に検証することを目的に、(i)準安定解離フラグメント H(2s)の放出角度・運動エネルギー分解断面測定を新規に確立・実行し、加えて、(ii)申請者らが最近開発した ( $\gamma, 2\gamma$ ) 実験を行い、2 電子励起状態としてはかつてないほど量子状態を限定した解離断面を測定する。実験結果と半古典モデルによる計算とを比較検討することによりモデルの検証を行う計画である。

装置開発はおおむね終了したが、東日本大震災の影響から、シングルバンチモードでの放射光パルスが得られなくなり、結果、研究の目的を達成することはできなかった。

## 研究成果の概要（英文）：

Doubly excited states of molecular hydrogen decay mainly via autoionizations or neutral dissociations. The dynamics of the competitive decay is sometimes described by the semi-classical approximation. In the present study, we would like to experimentally verify the validity of the semi-classical approximation by measuring (i) a time-of-flight spectrum of the metastable atomic fragments, the H(2s) atoms, in photoexcitation of H<sub>2</sub> with the electronic symmetry and final state in neutral dissociation being resolved, and (ii) the cross sections for producing two H(2p) atoms as a function of the incident photon energy. The two experiments are expected to give comprehensive information about the decay dynamics, especially for the decay of the Q<sub>2</sub> doubly excite states of H<sub>2</sub>.

The development of the experiment (i) was about to finish. However, 2011 Tōhoku earthquake unfortunately affected the operation of the KEK-PF ring and thus the study has not completed.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：原子分子物理、2電子励起分子、解離、対称性分離、飛行時間測定、崩壊ダイナミックス、準安定原子

## 1. 研究開始当初の背景

複数電子が励起した多電子励起分子では、顕著な電子相関と電子的連続状態が混じりあうことを反映し、波動関数は電子運動部分と核運動部分の単純な積 (Born-Oppenheimer 積) では表せなくなる。原子分子物理学におけるこれら常套手段が破たんする結果、ポテンシャルは非局所的な複素数となる。ポテンシャルという概念の導入により反応物理化学の理解は格段に進んだが、このような特異的なポテンシャル上におけるダイナミックスに対して我々はほとんど経験がない。多体効果が現れるスペクトル解析と合わせ、多電子励起分子ダイナミックスは原子分子物理、反応物理化学のフロンティアとして挑戦的研究対象である。

しかしながら、分子多電子励起状態の観測例は極めて少ない。それは、多電子励起状態の寄与が直接イオン化の連続スペクトル中に埋もれてしまうため、従来手法ではその観測がほぼ絶望的であることに起因する。申請者らは、中性解離フラグメントをプローブとした独自の実験手法を開発し、それらを用い多電子励起分子の観測に成功してきた。その中の一つ、コインシデンス電子エネルギー損失分光法、を用いた水素分子2電子励起状態に対する研究では、崩壊ダイナミックスに対する半古典モデルを利用した解析の産物として、未知で、かつ特異な、光学的禁制2電子励起状態“F”を発見した ([1]T.Odagiri et al., J.Phys.B29(1996)1829; 図1の曲線“F”参照)。この研究はいくつかの後続研究を誘発したが、複素ポテンシャル上での崩壊ダイナミックスが未解明であり、多くの耳目を驚かせた実験結果の解釈は未だにあいまいなままである ([2]小田切丈、河内宣之、日本物理学会誌 61 (2006) 671)。水素分子は最も簡単な分子であり、例外的にその2電子励起状態に対する研究例が豊富である。にもかかわらず、申請者らの実験結果は理論的に再現されていない。共鳴エネルギーの計算に不備があるのか、ダイナミックスが半古典モデルから大きく外れるのかについて議論があるのが現状である。その後、申請者らは、2光子同時計数に基づく  $(\gamma, 2\gamma)$  法を開発し、 $H_2$  2電子励起状態を経て  $H(2p)+H(2p)$ へ光解離する断面積を測定した。半古典モデルによる解析を行い、この過程の前駆状態が  $Q_2^1\Pi_u(1)$  状態であると主張した ([3]T.Odagiri et al., J.Phys.B37(2004)

3909)。しかし、半古典モデルに対する反対に加え、 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態は  $H(2s)+H(2p)$ にこそ解離するという理論的予測と異なるため、結局、意見の収束は未だ見られていない。半古典モデルは、定性的ではあるが複雑な計算にたよらずに実験結果の解釈を可能とする簡便なモデルである。このモデルの妥当性を検証することが、申請者らの提示したこれらの実験結果の理解につながるにとどまらず、現行理論のチェック、さらには、広く複素ポテンシャル上でのダイナミックスの解明につながると考えられる。また、ほとんどの分子の多電子状態の分光学的・動力的情報が皆無である現状では、未開の地を切り開く有力な手段となりうる。

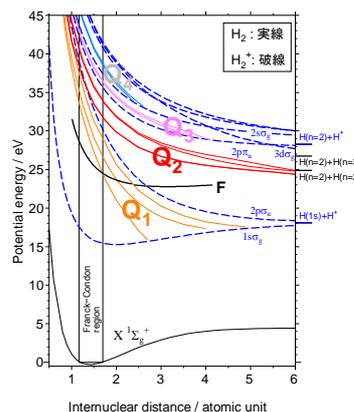


図1  $H_2$ 、 $H_2^+$ の理論的ポテンシャルエネルギー曲線。 $Q_n$  ( $n=1-4$ )は2電子励起状態の異なるRydbergシリーズに対してつけられた記号。曲線Fは申請者らが見出した禁制電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線。

## 2. 研究の目的

本研究では、上述の半古典モデルを検証する研究を行う。そのため、ポテンシャルエネルギー曲線がわかっている水素分子、主としてその2電子励起  $Q_2$  状態を対象に、(i)放出角度および運動エネルギーを分解した準安定フラグメント  $H(2s)$ の生成断面積測定、および(ii)時間分解能を向上させた  $(\gamma, 2\gamma)$  実験による  $H(2p)+H(2p)$ 生成断面積測定、を行う計画である。(i)により、複雑なスペクトルのもつれが解かれ、2電子励起状態としては、かつてないほど量子状態を限定した解離断面積測定が可能である。(ii)で観測する  $H(2p)+H(2p)$ への解離過程は(i)で観測する  $H(2s)$ 生成過程と相補的な関係にあり、(i)と

(ii)を合わせることにより、少なくとも  $Q_2$  状態に対しては、すべての解離チャンネルが観測でき、上述のような解離極限の相関に関するあいまいさはなくなる。(i)、(ii)共に、入射光子エネルギーを変化させて断面積測定し、実験とモデル計算とを、スペクトル形状および強度の観点で比較し、半古典モデルの検証を行う。同位体置換により原子核の相対運動エネルギーを変化させることができ、中性解離  $v$  s 自動イオン化という競争的崩壊ダイナミクスに”摂動”を加えることができる。これらによりモデル検証のための決定的実験事実を提示できると期待される。

### 3. 研究の方法

本研究の放射光実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 (KEK-PF) にて行う。

放出角度・運動エネルギーを分解した準安定フラグメント  $H(2s)$  の生成断面積測定実験は、 $H(2s)$  フラグメントを空間の一方に設置した検出器により検出し、飛行時間測定することにより実現される。 $\Sigma \leftarrow \Sigma / \Pi \leftarrow \Sigma$  遷移モーメントの分子軸に対して平行/垂直であるため、解離が分子回転より速やかに進むとき、直線偏光放射光の偏光方向に対して平行/垂直方向にてフラグメントを角度分解検出することにより、2電子励起状態の  $\Sigma / \Pi$  対称性を分離した  $H(2s)$  生成断面積を測定することが可能となる。このような対称性を分離した  $H(2s)$  生成断面積測定は申請者が最近開発に成功し、対称性分離が実現した。この対称性分離分光実験の装置をベースに改造を加え、飛行時間測定を行う。ただし、現実的な装置サイズ(10cm程度)における  $H(2s)$  原子の飛行時間は数  $\mu s$  であるため、飛行時間測定のためには、シングルバンチ運転 (SB) 時でさえ 624ns である放射光パルス間隔の制御が必須である。このためには、ドラム回転式のビームチョッパーを用いる計画である。これにより放射光パルス間隔は KEK-PF の場合、12.5  $\mu s$  とすることができる。

( $\gamma$ ,  $2\gamma$ ) 実験で使用する2つの Lyman- $\alpha$  光子検出器を備えた装置はすでに製作済みである。ただし、Lyman- $\alpha$  光子がカスケード遷移により生成していないことを確認するため、時間分解能の向上を要する。このため、下に述べるような軽微な変更を行う。モデル計算はそれほど大掛かりのものではないので、随時行う。

### 4. 研究成果

東日本大震災の影響によりある期間 KEK-PF の運転が止まってしまったこと、および、甚大な被害を被った KEK 復旧の影響で、

シングルバンチ運転モードが事実上廃止になり、ハイブリッド運転モードに変更になってしまったことから、研究は当初計画を大幅に修正せざるを得ない状況になった。結果的に、開発目前まで進んでいた飛行時間測定は、努力の甲斐なく、ハイブリッドモードでは適さないことが判明したため、有意義な研究成果を出すことはできなかった。ただし、現在、KEK-PF において、放射光パルスと同期をとる光チョッパーの開発が進められており、開発が終了しそれがユーザーに対して貸し出されるようになった場合には、飛行時間測定が再び可能となると考えられる。そのため、途中段階ではあるが、以下に開発状況をまとめる。

(1)すでに述べたように、 $\mu s$  スケールの飛行時間の測定を、624ns ごと (シングルバンチ運転モードの場合) に入射する放射光パルスを用いて測定するため、放射光パルスを「間引く」必要がある。このために当初光チョッパーの導入を検討していたが、アンジュレータビームラインだけでなく光スポットの大きな偏向電磁石ビームラインにも適用できるよう、パルス電圧印加を利用することにより、検出する準安定  $H(2s)$  原子をクエンチする方式に変更した。

$H(2s)$  原子の飛行時間が仮に 5  $\mu s$  であるとき、飛行時間内に計 9 個の放射光パルスが含まれる。ある放射光パルスにより  $H(2s)$  原子が生成し、検出器に向かって飛行するとき、その後の 8 つの励起光パルスにより生成する  $H(2s)$  原子は不要信号である。本研究では、この不要な  $H(2s)$  原子を、局所電場によりクエンチしてしまうことにした。2s 状態は電場により 2p 状態とシュタルク混合し、Lyman- $\alpha$  光子を放出して崩壊する。この性質を利用し、飛行管入口に設置したクエンチ電極にパルス電圧を印加し、パルス電場を生成させた。なるべく衝突領域近くに、立ち上がり時間が短く振幅の十分なパルス電場をかける必要があり、試行錯誤で最適化した。

(2)標的水素ガスの飛行管方向の初期速度広がりを抑え、飛行時間測定の分解能を上げるため、ガスセル方式からガスノズル方式に変更した。なるべく低いチェンバー背圧でかつ衝突領域の数密度を上げられるよう、ガス源としてはキャピラリーアレイを利用した。

(3)対称性分離分光で利用した  $H(2s)$  検出方式 (シュタルク方式) では検出器の感度が低いので、 $H(2s)$  原子をマイクロチャンネルプレートに直撃させる方式を採用した。感度は劇的に上がる一方、 $H(2s)$  原子だけでなく、光子、電子、イオンなどあらゆる粒子が検出される。強い電場をかけると  $H(2s)$  がクエ

ンチしてしまうので、かける電場を弱くし、永久磁石による磁場により荷電粒子を除去することにした。強すぎる磁場ではやはりH(2s)はクエンチしてしまうので、磁場の強さはシミュレーションを繰り返し、最適化した。磁場をかけても光子は除けないが、検出器への到達時間の違いを利用して分離できる。

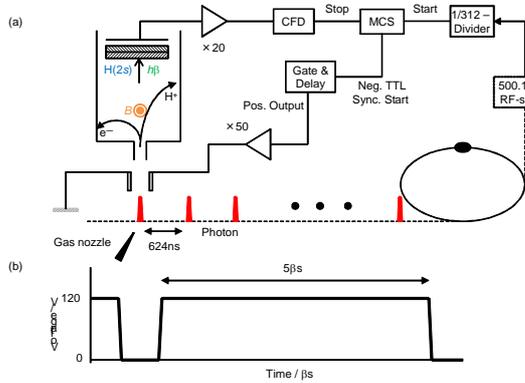


図2 飛行時間測定の概略図(a)、および、放射光パルス(赤色)とパルス電圧印加のタイムチャート(b)

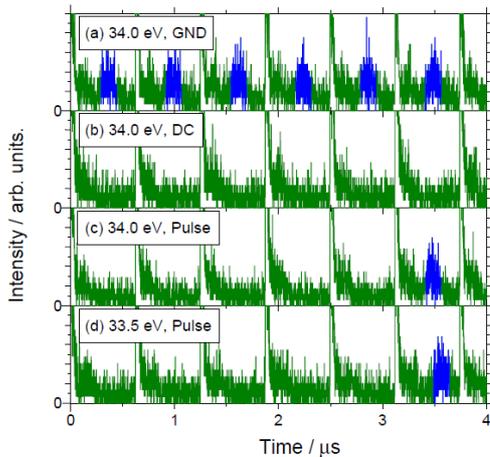


図3 入射光子エネルギー34.0eV((a)~(c))、33.5eV((d))において測定したH(2s)原子の飛行時間スペクトル。クエンチ電極への印加電圧がゼロのとき(a)、DCのとき(b)、パルス電圧のとき(c)。いずれもシングルバンチ運転モードの放射光を用いて測定した。

以上の改良を施した装置の概略図、および、放射光パルスとクエンチ電極に印加するパルス電圧のタイムチャートを図2に示す。

図3(a)~(c)に入射光子エネルギー34.0eVで測定したH<sub>2</sub>の光解離におけるH(2s)原子の飛行時間スペクトルを示す。これらはシグ

ルバンチ運転モードにて測定した。図3(a)はクエンチ電極に電圧を印加しない場合である。このとき、t=0、624ns、1248ns、…に放射光パルス列に起因するスパイク状のピーク列がみられる。これらは、光解離により生成するH(2p)原子からのLyman-α光子によるものである。また図3(a)において、Lyman-α光子によるスパイク上のピーク列の間に、青色で示した低くブロードなピーク列が見られる。これらがH(2s)に起因したピークであると考えられる。クエンチ電極へ電圧印加しないで測定した図3(a)の飛行時間スペクトルでは、すべての光パルスに対応したH(2s)によるピークが624nsごとに見られる。図3(b)ではクエンチ電極にDC電場をかけて飛行時間測定した結果である。DC電場によりH(2s)原子がクエンチされ、H(2s)原子によるピークがすべて消失した。図3(c)には現時点で最適なタイミングでパルス電圧を印加した場合であり、このとき、狙い通りにH(2s)原子に由来するピークはただ一つのみ観測されている。入射光子エネルギーを少し変えて測定した図3(d)では、飛行時間のピークが少しシフトし、ポテンシャルエネルギー曲線から予想される通りの結果が得られた。以上より、シングルバンチ運転モードから得られる放射光パルスを利用するという条件のもとでは、H(2s)原子の飛行時間測定実験はおおむね確立したと言ってよい。しかし、上述のように、その後シングルバンチ運転モードは休止となった。かわりに、放射光リングの半分の一つのバンチ、残りの半分をマルチバンチとするハイブリッド運転モードでの運転が実施されるようになった。本研究では、上述の飛行時間測定装置を用い、ハイブリッド運転モードでの飛行時間測定を試みたが、満足いく結果は得られなかった。結局、H(2s)原子の飛行時間測定は、おおまかに開発終了までこぎつけたが、飛行時間の測定にはシングルバンチ運転モード、または、すでに述べた光チョッパーが必要であると結論付けた。

(ii)の実験については時間の都合上、実施することができなかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- (1) T. Odagiri, T. Tanabe and N. Kouchi: "Dynamics of entangled H(2p) pair generated in the photodissociation of H<sub>2</sub>", J. Phys.: Conf. Ser. 388, 012024 (2012), (査読有), doi:10.1088/1742-6596/388/1/012024
- (2) T. Odagiri, M. Nakano, T. Tanabe, Y.

Kumagai, I. H Suzuki, M. Kitajima and N. Kouchi: "Three-body neutral dissociations of a multiply excited water molecule around the double ionization potential", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 45, 215204 (2012), (査読有), doi:10.1088/0953-4075/45/21/215204

- (3) T. Odagiri, Y. Kumagai, M. Nakano, T. Tanabe, I. H. Suzuki, M. Kitajima and N. Kouchi: "Formation of metastable atomic hydrogen in the 2s state from symmetry-resolved doubly excited states of molecular hydrogen", Phys. Rev. A 84[5] 053401 (2011), (査読有), DOI:10.1103/PhysRevA.84.053401
- (4) T. Odagiri, Y. Kumagai, T. Tanabe, M. Nakano, I. H. Suzuki, M. Kitajima, and N. Kouchi: "A new spectroscopic method for resolving the electronic symmetry properties of the highly excited molecules produced in photoexcitation", Rev. Sci. Instrum. 81, 063108 (2010), (査読有), doi:10.1063/1.3436653

[学会発表] (計 8 件)

- (1) 熊谷嘉晃, 小田切丈, 田邊健彦, 中野元善, 仲西祐子, 向後陵子, 穂坂綱一, 北島昌史, 河内宣之, 鈴木功: 「SB モードを利用した準安定原子検出による分子二電子励起状態ダイナミクスの研究」, 物構研サイエンスフェスタ, 第30回PFシンポジウム, 2013年3月14-15日, つくば国際会議場 (つくば)
- (2) Y. Kumagai, T. Odagiri, T. Tanabe, M. Nakano, I. H Suzuki, N. Kouchi: "Metastable hydrogen in the 2s state as a probe for dissociative doubly excited states of molecules", IMSS Symposium '11, 6-7 Dec 2011, Tsukuba, Japan
- (3) T. Odagiri: "Generation and decay of an entangled atom pair through photodissociation of  $H_2$ ", International Symposium on (e, 2e), Double Photo-ionization and Related Topics & 16th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, 4-6 Aug 2011, Dublin, Ireland ~招待講演
- (4) Y. Kumagai, T. Odagiri, T. Tanabe, M. Nakano, I. H Suzuki, N. Kouchi: "Metastable hydrogen in the 2s state as a probe for dissociative doubly excited states of molecules", XXVII

International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, 27 July - 2 August 2011, Belfast, Northern Ireland, UK

- (5) 熊谷嘉晃, 小田切丈, 田邊健彦, 中野元善, 鈴木功, 河内宣之: 「光解離 H(2s) 原子検出による 2 電子励起メタン、アンモニアの研究」, 第 28 回 PF シンポジウム, 2011 年 7 月 12-13 日 つくば (つくば国際会議場)
- (6) Y. Kumagai, T. Odagiri, T. Tanabe, M. Nakano, I. H. Suzuki, N. Kouchi: "The multiply excited states of molecules as probed by detection of metastable H(2s) atoms produced in the photodissociation.", 第 27 回化学反応討論会, 2011 年 6 月 8-10 日, 東京(東京工業大学 大岡山キャンパス) ~ベストポスター賞受賞
- (7) 熊谷嘉晃, 小田切丈, 田邊健彦, 中野元善, 鈴木功, 河内宣之, 「メタン、アンモニア二電子励起状態からの H(2s) 原子フラグメント生成」, 日本物理学会 平成 22 年度 秋季大会 (物性関係), 2010 年 9 月 23-26 日, 大阪(大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス)
- (8) 熊谷嘉晃, 小田切丈, 田邊健彦, 中野元善, 鈴木功, 河内宣之, 「メタン、アンモニアの光解離による準安定水素原子生成」, 第 4 回分子科学討論会, 2010 年 9 月 14-17 日, 大阪(大阪大学 豊中キャンパス)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小田切 丈 (ODAGIRI TAKESHI)  
上智大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 80282820

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし