

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410027

研究課題名(和文) 回転状態制御による水素分子2電子励起状態の動力学的研究

研究課題名(英文) Dynamics of doubly excited states of molecular hydrogen by using a control of molecular rotation

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素分子2電子励起状態ダイナミックスの詳細を明らかにする目的で、(i)分子回転制御のためオルソ-パラ水素変換器を自作し、(ii)分子回転を制御したうえで2電子励起状態を経由した光解離H(2p)生成断面積を測定した。(i)については液体ヘリウムと磁性体触媒による変換器の製作に成功し、高分解能光イオン収量スペクトルの測定を通し、ほぼ100%の変換効率であると見積もった。(ii)については始状態の回転準位 $J''=2$ からのH(2p)生成断面積は $J''=0$ のそれにくらべて約0.8倍の大きさであることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To investigate dynamics of doubly excited states of molecular hydrogen, (i) we have developed an ortho-para hydrogen converter for controlling molecular rotation and (ii) we have measured the cross sections for the formation of H(2p) atom in photoabsorption of H₂ with the rotational distribution in the initial state being controlled. Regarding (i) we have succeeded to develop an converter of nearly 100 % efficiency, which works with liquid helium and a catalyst. Regarding (ii) we have found that the cross sections from the $J''=2$ rotational state are approximately 0.8 times larger than those from the $J''=0$ rotational state.

研究分野：物理化学

キーワード：原子・分子 多電子励起分子 放射光 パラ水素

1. 研究開始当初の背景

分子における内部粒子の運動は、波動関数の Born-Oppenheimer (BO) 分離と一電子平均場近似とを用いることにより記述されてきた。しかしながら、複数電子が励起し、内側の空孔の外側に弱く束縛された電子が複数存在する多電子励起分子では、顕著な電子相関により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と核運動部の単純な積 (BO積) では表せなる。その結果、ポテンシャルは非局所的な複素数となってしまう。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クスは物理化学のフロンティアとして挑戦的研究対象である。

一方、光吸収、光イオン化など、従来実験手法では分子多電子励起状態の観測はほぼ絶望的である。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。その中の一つである「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、未知で、かつ特異な、光学的禁制 2 電子励起状態“F”を実験的に発見した ([1] T. Odagiri et al., J. Phys. B **29** (1996) 1829)。実験結果は多くの注目を集めたが、理論的裏付けはいまだされていないばかりか、そのダイナミクスについての定性的理解すら議論が収束していない現状にある ([2] 小田切文, 河内宣之, 日本物理学会誌 **61** (2006) 671)。

私たちは最近、水素分子 2 電子励起状態ダイナミクスの解明を目的に、複雑に重なり合うスペクトルのもつれをほどこき、スペクトルから最大限の情報を引き出すため、水素分子から解離生成する準安定フラグメント H(2s) の角度分解検出に基づく対称性分離分光法を開発した。水素分子の光励起においては ${}^1\Sigma_u^+$ 、 ${}^1\Pi_u^+$ 状態が生成可能であるが、 Σ / Π Σ 遷移モーメントは、分子軸に対しそれぞれ平行、垂直であるため、解離が分子回転より速やかに進行するとき、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 ${}^1\Sigma_u^+$ / ${}^1\Pi_u^+$ 対称性を分離することができる。理論研究 (private communication) との比較などを通し、実験で得た対称性分離 H(2s) 生成断面積カーブを解析した結果、中性解離における非断熱遷移の可能性を見出し、中性解離が従来の断熱的解離モデルに従わないことを明らかにした ([3] T. Odagiri et al., Phys. Rev. A **84**

(2011) 053401)。このような非断熱遷移は現在までのいかなる動力学理論モデルにも含まれていない。各ポテンシャルエネルギー曲線の相関がまだ確立していない現状に加え、非断熱遷移という自由度が導入されたため、各 2 電子励起状態がどの解離チャンネルへ解離するかという予想は以前より確実にあいまいになった。可能な限り前駆状態である 2 電子励起状態を特定したうえで、複数の解離チャンネルを多角的に観察することにより、各状態がどこ (とどこ) に解離するかに関する実験事実を蓄積していくことが必要であると考えられる。

2. 研究の目的

以上のような現状を踏まえ、本研究では、分子回転制御により電子状態対称性が分離できることを利用し、水素分子 2 電子励起状態ダイナミクス (動力学) についての実験研究を行いたい。

H₂ 分子に含まれる陽子はフェルミ粒子であるため、基底電子状態では、2 つの陽子の核スピンの平行 (オルソ水素) のとき奇数 J'' の回転準位が、反平行 (パラ水素) のとき偶数 J'' の回転準位が許される。水素分子を十分冷却し (具体的には研究の方法欄で述べる)、すべて $J''=0$ のパラ水素にしてしまえば、選択則から、光励起により生成する 2 電子励起状態は ${}^1\Pi_u^+$ ($J'=1$) 状態のみである (ここで右肩の+ (または-) は分子軸を含む平面での鏡映操作に関する対称性を表現する添え字である)。つまり、角度分解検出が不可能な解離チャンネル、つまり H(2s) フラグメントを含まない解離チャンネル、においても電子状態対称性を特定した断面積カーブの測定が可能である。 $J''=1$ のオルソ水素からは 2 電子励起 ${}^1\Pi_u^+$ 、 ${}^1\Sigma_u^+$ 状態のいくつかの回転準位が光励起で生成可能であり、オルソ、パラの比較から、 ${}^1\Pi_u^+$ ($J'=1$) 状態以外についても同じく、前駆 2 電子励起状態をより限定し、解離ダイナミクスについての詳細な議論が可能であろうと期待される。本研究では、この利点を生かし、十分冷却した水素標的を用い、 $J''=0$ のパラ水素、および、 $J''=1$ のオルソ水素に対し、H(2s)、H(2p)、H(3s)、H(3p)、H(3d) 生成絶対断面積を入射光子エネルギーの関数として測定する計画である。前駆 2 電子励起状態の電子状態対称性を限定し、様々な解離チャンネルにおける断面積の大きさを比較することで、水素分子 2 電子励起状態の解離ダイナミクスについて格段に詳細な知見を得、最終的には、理論との比較を通し、1 光子吸収による 2 電子励起から、自動イオン化と (複数チャンネルの) 中性解離との間の競争的崩壊にいたる 2 電子励起状態ダイナミクス全体に対する定量的な理解を得たい。このように、電子状態対称性を分離することができる点は、上述の非断熱遷移

に対する理解を深める点でも大いに利点がある。すなわち、例えば ${}^1\Pi_u^+$ と ${}^1\Pi_u^-$ (型二重項) では、Kronig の選択則から非断熱遷移におけるパートナー状態は異なる。従って、申請者がすでに行った ${}^1\Sigma_u^+ / {}^1\Pi_u^+$ 状態を分離した断面カーブ[3]と、型二重項に対しても分離を行う本研究の実験結果とを比較することにより、申請者が明らかにした非断熱遷移のパートナーの正体についての知見も得られるものと期待される。

3. 研究の方法

研究目的欄で述べたとおり、本研究では、分子回転制御を利用し電子状態対称性を限定した解離断面測定を行う。分子回転の制御には、基本的に温度変化を利用する。ただし、オルソ - パラ間の遷移は非常にゆっくりとしか起こらないため、例えばガスを極低温まで冷却したところで $J''=0$ のパラ水素と $J''=1$ のオルソ水素の 1:3 混合物が得られるのみで、これ以上回転冷却することはできない。そこで本研究では、液体ヘリウムと常磁性体触媒を用いたオルソ - パラ水素変換器を自作した(図1参照)。ステンレスパイプに充填し

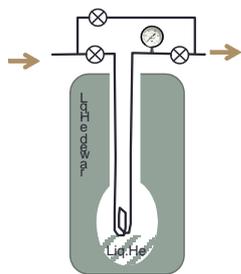


図1 自作したオルソ - パラ水素変換器

た磁性体触媒を液体ヘリウムにより極低温に保ち、そこに H_2 ガスをゆっくり通すことでオルソ - パラ変換を促す。いったんパラ H_2 のみに変換されたガスは液体ヘリウムを離れ常温になったとしても偶数 J'' 回転準位のままであるため、真空槽内にて再びガスを冷却することで $J''=0$ のみの H_2 ガスを得る。真空槽内での再冷却は、液体窒素を用いてガスセル全体を冷却することにより実現した。この再冷却とオルソ - パラ変換を組み合わせることで次のような回転状態混合物としての種々の H_2 ガスを得ることが可能である；

- (1) オルソ - パラ変換 Yes / 再冷却 Yes : $J''=0$ のみの H_2 ガス
- (2) オルソ - パラ変換 Yes / 再冷却 No : $J''=0, 2$ を含む H_2 ガス
- (3) オルソ - パラ変換 No / 再冷却 Yes : $J''=0, 1$ を含む H_2 ガス
- (4) オルソ - パラ変換 No / 再冷却 No : $J''=0, 1, 2, 3$ を含む H_2 ガス

各回転状態混合物の回転分布は、ガスセルの温度を使ってポツルマン分布により計算可能である。そのため(1)の条件で測定した断面

積から始状態の回転準位 $J''=0$ のみの光解離断面積 $\sigma_{J''=0}$ が得られ、それと(2)の条件の実験結果から始状態の始状態の回転準位 $J''=2$ のみの光解離断面積 $\sigma_{J''=2}$ が、(1)と(3)の結果から始状態の回転準位 $J''=1$ のみの光解離断面積 $\sigma_{J''=1}$ が得られると期待される。

以上の測定にはガスセル内のガス圧に対する正確な見積もりが不可欠であるが、液体窒素冷却されたガスセルのガス圧をそこからパイプを経てやや離れた場所で 45 に保たれたキャピタンスマノメータを用いて測定する場合は熱遷移効果の補正が必要と考えられる。

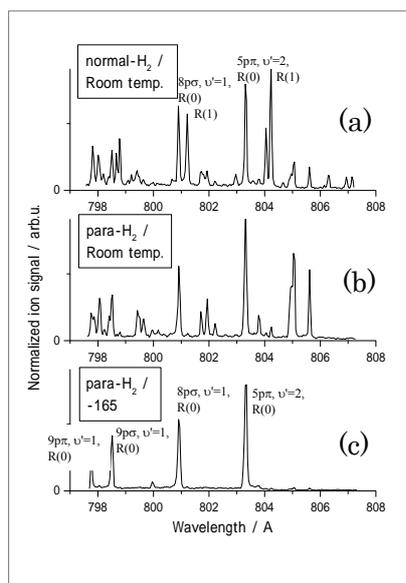


図2 光イオン収量スペクトル；(a)オルソ - パラ変換なし、ガスセル温度常温、(b)オルソ - パラ変換あり、ガスセル温度常温、(c)オルソ - パラ変換あり、ガスセル温度 - 165。

4. 研究成果

(i) オルソ - パラ水素変換器の開発と変換の実験的確認

まず、試行錯誤を繰り返し、オルソ - パラ水素変換器を製作した。磁性体触媒として硫酸ニッケル六水和物を採用したが、潮解性があり、そのせいか頻りに触媒カラムがガスを通さなくなってしまった。そのため酸化鉄と水酸化ナトリウムにより水酸化鉄を合成し、乾燥、粉碎したのちステンレスパイプによるカラムに充填した。水に対する溶解性のほとんどない水酸化鉄の採用によりカラムの「寿命」が格段と延びた。これは半永久的に使用可能と考えられる。磁性体触媒充填カラムを折り曲げ、ヒートシンク、温度計と組み合わせてオルソ - パラ水素変換器を作製した。ステンレスパイプの径、パイプ折り曲げ形状、

ヒートシンクとの熱接触，触媒を変えて試行錯誤を繰り返した．

ガスセルの冷却のため，銅製のセルを製作し，かつ装置の他の部分との接続に熱伝導率の低いステンレスを使用し，効率よい冷却のため試行錯誤を繰り返した．現状，10Lの液体窒素デューを用いて3時間程度 - 160以下の状態を継続することが可能である．

オルソ - パラ変換の効率については，当初ライマン 光子収量スペクトルを高分解能測定，解析することにより判断していたが，一回の測定に時間がかかることと効率見積り精度がそれほど良くないことから，光イオン収量スペクトル測定に切り替えた．

図2に光イオン収量スペクトルの測定結果を示す．横軸は入射光の波長である．回転線を分離するのに十分高分解能で測定した．図2(a)は上述(4)の条件で測定したものであり，始状態の回転準位として0~3までを含む．図2(b)は上述(2)の条件で測定したものであり， $J''=0, 2$ のパラ水素に対する光イオン化スペクトルである．図2(c)は上記(1)の条件での測定結果である．(a) (b) (c)に従いスペクトル中のピーク数が減少し，図(c)のスペクトルでは $J''=0$ のみの H_2 ガス試料が得られていることがはっきりとわかる．この図より変換効率はほぼ100%とよい．

(ii) 回転状態を制御した2電子励起状態からの光解離断面積の測定

以上のように，オルソ - パラ水素変換器の開発に目途が立ったため，目的とする2電子励起状態を経由した光解離の断面積測定を行った．本研究では H_2 の一光子吸収に伴い2電子励起状態を経て $H(2p)$ を生成する過程に注目した．この過程の断面積は $H(2p)$ フラグメントが放出するライマン 光子を検出することにより測定可能である．

本研究では予備的ではあるが始状態の回

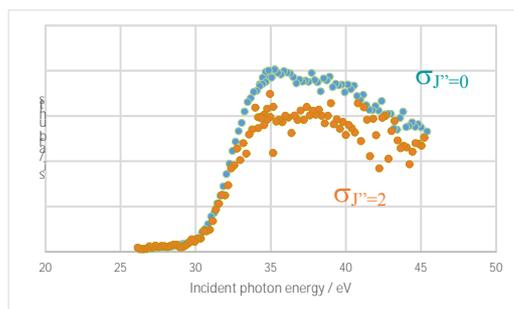


図3 始状態の回転準位 $J''=0$ のみ(緑)，および， $J''=2$ のみ(橙)の $H(2p)$ 生成断面積．

転状態を制御した $H(2p)$ 生成断面積の測定に成功した．前述の条件(1)および(2)で測定した断面積をガスセル温度におけるボルツマン分布を用いて解析することにより目的とする断面積を得た．

図3に始状態の回転準位 $J''=0$ のみの $H(2p)$ 生成断面積 $\sigma_{J''=0}$ が，および，始状態の回転準位 $J''=2$ のみの $H(2p)$ 生成断面積 $\sigma_{J''=2}$ を示す．断面積のスケールは相対値であるが， $\sigma_{J''=0}$ と $\sigma_{J''=2}$ は相互に比較可能である．統計重率は $\sigma_{J''=2}$ の方が大きい，断面積の大きさとしては $\sigma_{J''=0}$ の方が大きい．興味深いことに， $\sigma_{J''=0}$ を0.8倍するとほぼ $\sigma_{J''=2}$ と重なる．

本研究では，オルソ - パラ水素変換器の開発に時間がかかり，また，実験で使用した高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 KEK-PF の BL20A における直入射分光器の度重なる不調により，残念ながら実験計画通りには進まなかった．上述のように， $H(2p)$ 生成断面積については，回転状態を制御した断面積測定を行い，始状態の回転状態ごとに断面積の大きさが異なることを明らかにしたが，この原因について詳しい議論を進めるには，今後， $\sigma_{J''=1}$ ， $\sigma_{J''=3}$ を測定し，定量的考察を進める必要がある．また， $H(2s)$ ， $H(n=3)$ 生成断面積の測定には至らなかった．

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7件)

- (1) Y. Nakanishi, K. Hosaka, R. Kougo, T. Odagiri, M. Nakano, Y. Kumagai, K. Shiino, M. Kitajima, and N. Kouchi, "Angular correlation of a pair of Lyman- photons produced in the photodissociation of H_2 ", Phys.Rev.A 043405, 90 (2014). (査読あり)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.90.043405>
- (2) Y. Kumagai, T. Odagiri, M. Nakano, T. Tanabe, I. H. Suzuki, K. Hosaka, M. Kitajima, and N. Kouchi: "Cross sections for the formation of $H(n=2)$ atom via superexcited states in photoexcitation of methane and ammonia", J. Chem. Phys. 139, 164307 (2013). (査読あり)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4826460>

[学会発表](計32件)

- (1) 小田切丈, 阿部悠太, 谷内一史, 大類卓, 白鳥貴久, 海田正司, 熊谷嘉晃, 穂坂綱一, 北島昌史, 河内宣之: 「パラ H_2 分子 2 電子励起状態からのライマン 光子放出」, 量子ビームサイエンスフェスタ, 第33回 PF シンポジウム, 2016年3月15日~16日 エポカルつくば(茨城県つくば市)
- (2) 小田切丈, 阿部悠太, 谷内一史, 大類卓,

白鳥貴久, 海田正司, 熊谷嘉晃, 穂坂綱一, 北島昌史, 河内宣之: 「パラ水素分子 2 電子励起状態の光解離」, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2016 年 1 月 9 日~11 日, 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト (千葉県柏市)

(3) 大類卓, 白鳥貴久, 海田正司, 小田切文, 谷内一史, 熊谷嘉晃, 穂坂綱一, 北島昌史, 河内宣之: 「パラ水素二電子励起状態からの Lyman- α 光子放出断面積の測定」, 日本物理学会 第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21~24 日, 早稲田大学早稲田キャンパス (東京都新宿区)

(4) 大類卓, 白鳥貴久, 海田正司, 小田切文, 谷内一史, 熊谷嘉晃, 穂坂綱一, 北島昌史, 河内宣之: 「パラ水素二電子励起状態からの Lyman- α 光子放出」, 物構研サイエンスフェスタ 2014, 2015 年 3 月 17~18 日, エポカルつくば (茨城県つくば市)

(5) 小田切文, 大類卓, 白鳥貴久, 熊谷嘉晃, 穂坂綱一, 北島昌史, 河内宣之: 「水素分子の光解離実験のためのオルソ-パラ水素変換器の開発」, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 2014 年 3 月 18~19 日, エポカルつくば (茨城県つくば市)

(6) 大類卓, 白鳥貴久, 小田切文, 熊谷嘉晃, 穂坂綱一, 北島昌史, 河内宣之: 「回転状態を制御した水素分子 2 電子励起状態の光解離」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日~30 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田切 文 (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