

平成21年6月3日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550011
 研究課題名（和文） 分子の多電子励起共鳴に対する対称性分離分光
 研究課題名（英文） Symmetry-resolved spectroscopy for multiply-excited resonance of molecules
 研究代表者
 小田切 丈（ODAGIRI TAKESHI）
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：80282820

研究成果の概要：

本研究は、分子の光励起において、どのような多電子励起共鳴状態がどのくらい生成し、また、どのように崩壊していくかというダイナミクスを調べる目的で、多電子励起分子の電子状態対称性を分離観測する新しい対称性分離分光を提案し、その実現を目指すものである。水素分子2電子励起状態を対象に、そこから解離生成する準安定水素原子を角度分解検出することにより、対称性分離した2電子励起状態の中性解離断面積を測定することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

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：励起分子素過程、原子・分子、多電子励起分子、放射光、解離、準安定フラグメント、対称性分離

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 分離と一電子平均場近似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、内側の空孔とその外側の弱く束縛された電子とによる中空な構造をもつ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。つまり化学がよりどころ

としてきた上記2つの手段とも破綻してしまい、その帰結としてポテンシャルは非局所的な複素数となってしまふ。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する経験を我々はほとんどもっていない。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。

このような物理化学的重要性にもかかわらず、分子多電子励起状態が実験的に観測さ

れた例は極めて少ない。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に埋もれてしまうことが原因である。従って、通常の光吸収や光イオン化スペクトルなどではその観測はほぼ絶望的である。研究代表者らは、直接イオン化の寄与をできる限り取り除くという戦略のもと、中性解離フラグメントからの蛍光光子をプローブとして多電子励起分子の観測に成功してきた。

最近、研究代表者らは、高エネルギーの分子励起状態に対する他に類を見ない高感度実験法である (γ , 2γ) 法を開発した。この方法は、2光子同時計数により2つの蛍光光子を放出する中性解離断面積を測定するものである。これを用いることにより、2重イオン化ポテンシャル以上の内部エネルギーをもつ多電子励起励起状態を、 N_2 分子において発見した。さらに、それらが電子的自動イオン化を逃れ、中性解離により崩壊しているという興味深い事実も明らかにした。しかし、実験面からそのダイナミクスの全貌を明らかにするにはスペクトルは幾分複雑すぎる。スペクトルのもつれをほどこき、実験事実を整理することが重要であると同時に、 N_2 においてすら多電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線がほとんどわかっていないという状況を脱することが、詳細なダイナミクスの議論には不可欠であると考えられる。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では、光励起による分子多電子励起状態の生成・崩壊ダイナミクスを詳しく調べる目的で、準安定解離フラグメントの検出に基づく、多電子励起状態の新しい対称性分離分光を提案したい。

分子多電子励起状態の解離は分子回転より速やかに起こる (Axial recoil 近似) と考えてよいから、解離フラグメントを空間の一方向で観測することにより励起が起きた瞬間における分子軸の向きを特定することができる。一方、直線偏光による直線分子の光励起では、 Σ - Σ 、 Σ - Π 遷移は、それぞれ、偏光方向に対して平行、垂直な分子軸配向で起こりやすい。この性質を利用すれば、空間の一方向にて準安定解離フラグメントを検出することにより、分子多電子励起状態の Σ 、 Π 対称性を選別することが可能となる。これは多電子励起状態のスペクトルに見られるもつれをほどこくに大いに役立つであろう。また、研究代表者らがこれまで観測してきた蛍光放出を伴う中性解離過程とは異なる崩壊チャンネルの観測により、ダイナミクスをより多角的に比較検討することも可能となる。本研究ではこの新たな実験手法の確立を目指す。

内殻励起状態に対する対称性分離分光実験は、過去に Auger 崩壊により生成するイオンフラグメントの角度分解検出により実現された (Shigemasa et al., Phys. Rev. A 45 (1992) 2915 and references therein.)。しかし、本研究で対象とする多電子励起状態は振動子強度が集中する領域にあるため、その観測には電離連続状態の寄与が少ない中性解離フラグメントの検出が断然有利である。

さらに、上記対称性分離分光実験の発展として、準安定フラグメントと蛍光光子との同時計数に基づく解離フラグメントの飛行時間測定も行う。多電子励起状態の中性解離により準安定フラグメントと蛍光により崩壊する励起フラグメントの両方が生成する過程 ($AB+h\nu \rightarrow AB^{**} \rightarrow A^* + B^* \rightarrow A^* + B + h\nu'$) を考えよう。中性解離にかかる時間は十分短いので、この過程におけるフラグメントの飛行時間測定は、蛍光光子 $h\nu'$ の発生をもって時間の原点とすることで可能となる。飛行時間から解離における相対運動エネルギーがわかり、さらには解離極限のエネルギーを特定することができる。つまり、中性解離における全ての生成物の量子状態が特定される。Franck-Condon 領域におけるエネルギーは光子エネルギーによりわかるので、ポテンシャルエネルギー曲線の概形を実験的に知ることが可能となり、多電子励起分子の崩壊ダイナミクス解明にとって非常に有力な実験事実を引き出すことができる。本研究では以上2つの新しい実験手法の確立を目指したい。

対象分子としては、最も簡単な分子であり、かつ、2電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線が計算されている二つの分子のうちの一つである水素分子を用いる。

3. 研究の方法

まずは対称性分離分光実験の確立に着手した。準安定フラグメントの検出方法として、簡便さ、および、予算の観点から次の2つの方法、すなわち、Stark mixing 法 (Ryan et al., Phys. Rev. A19 (1979) 2192.) と直撃法 (Misakian and Zorin, Phys. Rev. A6 (1972) 2180.)、を候補として考えた。前者は、外部電場による準安定状態の Stark mixing を利用する方法で、電場中で準安定状態は他の状態と mixing し、輻射遷移する。ここで生成する光子 (真空紫外光子) により準安定フラグメントをプローブする方法である。直撃法は、準安定フラグメントを粒子線検出器により直接検出する方法である。この方法では、準安定フラグメント以外にも、電子、イオン、蛍光光子も検出されてしまうため、検出器の前段に、荷電粒子の軌道を曲げるため

の電場あるいは磁場をかける必要がある。ここで電場あるいは磁場を掛け過ぎると **mixing** により、検出器に到達する前に準安定フラグメントが消失してしまうため、注意が必要である。直撃法の利点として、検出における立体角が稼げること、検出効率が大きいことが上げられるが、電子、イオンなどの荷電粒子を完全に排除することは難しく、また、蛍光光子は取り除けないため、信号の純粋さの点で劣る。一方、**Stark mixing** 法は、立体角と検出効率の低さから、信号強度が弱いことが予想されるが、観測される信号はすべて準安定フラグメントに起因するという利点がある。これら2つの検出システムを設計・製作し、試行錯誤を繰り返し、結論として、信号の純粋さを優先し、**Stark mixing** 法を採用することに決定した。実際に製作した準安定フラグメント検出器、および、ガスセルを図1に示す。光子検出器としては MgF_2 窓とマイクロチャンネルプレートの組み合わせによるものを採用した。ガスセル中心から、**Stark** 電場領域である平行平板電極までは 100mm である。最適化の結果、平行平板の極板間距離は 1mm 、**Stark** 電場は約 43V/mm を採用した。また、準安定フラグメント信号量とガス圧の間に線形性が成り立つよう、ガスセル内試料気体圧力は 0.8mTorr 以下において実験を行った。

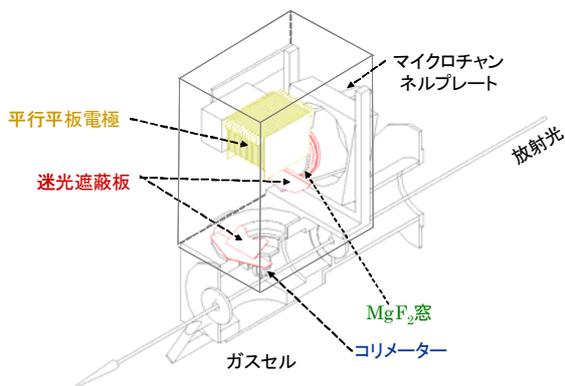


図1 **Stark mixing** 法による準安定フラグメント検出器およびガスセル。ガスセルおよび検出器全体は放射光の光軸まわりに回転することができる。

以上で述べた試行錯誤は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 (KEK-PF) の BL-20A、および、BL-3B にて行った。また、最終的に採用した検出器を用いての断面積測定実験は、BL-3B、および、BL-28B にて行った。事前にヘリウムからの光電子角度分布を測定し、BL-3B、および、BL-28B の偏光度を、それぞれ、 0.66 、 0.94 と決定した。

研究の目的欄で述べた飛行時間測定につ

いては研究期間内に行うことができなかった。

4. 研究成果

(1) 準安定フラグメント検出器の動作確認

図2に、重水素分子の第一イオン化ポテンシャル (“ Ionization potential ”) 付近で測定した、準安定フラグメント収量、および、ライマン α 光子 (VUV 光子) 検出信号収量を入射光子エネルギーの関数として測定したものを示す。この図において、青線で示した準安定フラグメント検出器の信号収量曲線が、(i) 14.8eV 以上で VUV 光子 (=ライマン α 光子) 収量曲線と同じ位置にピークを持つこと、(ii) 約 15.5eV の第一イオン化ポテンシャルを超えても収量が増えないこと、(iii) 14.8eV の $D(1s)+D(2s)$ の解離極限以下では、ほぼ0であること (他方、VUV 光子収量には分子発光の寄与が見られる)、から本研究で設計した準安定フラグメント検出器が、計画どおりに準安定水素原子に対する検出器として動作することが証明された。

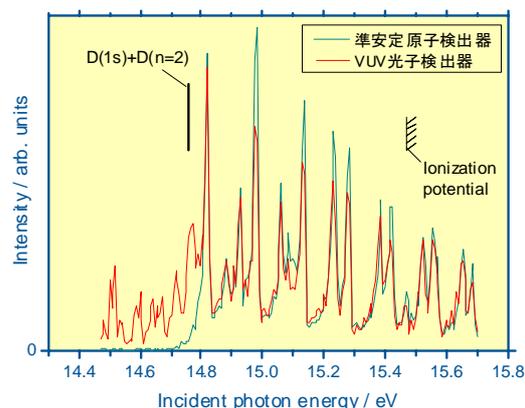


図2 重水素分子1電子励起状態領域で測定した準安定水素原子収量 (青実線)、および、真空紫外 (VUV) 光子収量 (赤実線)。

(2) 水素分子 2 電子励起状態の対称性分離分光

H_2 、 D_2 からの準安定 $H(2s)$ 、 $D(2s)$ 原子生成断面積を図3に示す。 H_2 、 D_2 の基底状態は $X^1\Sigma_g^+$ であるので、入射光の偏光方向に対し、水平 (“ Σ ”)、垂直 (“ Π ”) 方向で測定した $H(2s)$ 、 $D(2s)$ 生成断面積に見られるピークは、それぞれ、 $^1\Sigma_u^+$ 、 $^1\Pi_u$ 2 電子励起状態に起因する。図3より、 $H(2s)$ 、 $D(2s)$ 生成はもっぱら $^1\Pi_u$ 状態を経由することがわかる。

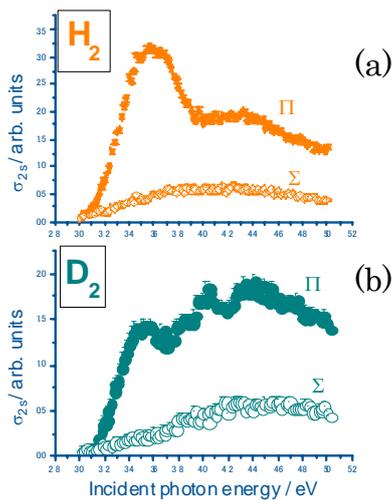


図3 H₂ (a)、D₂ (b)からの準安定水素原子生成断面積。"Σ"、"Π"は、それぞれ、入射光の偏光方向に対し平行、垂直方向に解離する断面積であることを表す。4つの断面積曲線の強度は相互に比較可能である。

36eV以上では、水素分子イオンの第3励起状態 $2s\sigma_g$ への解離性直接イオン化により準安定水素原子 H(2s)、D(2s)が生成し、42eV以上では、 Σ 、 Π 状態断面積曲線とも、この寄与により支配されている。42eV以下では準安定水素原子は水素分子2電子励起状態からの中性解離によりもっぱら生成する。このエネルギー領域では、 Π 状態断面積曲線は大きな同位体効果を示している。

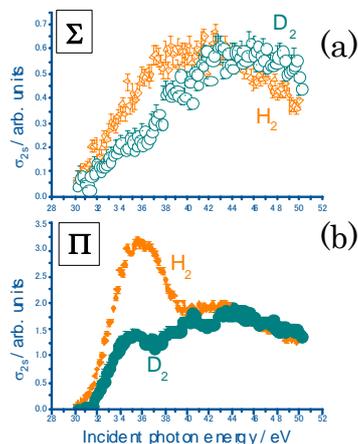


図4 Σ (a)、および、 Π (b)状態に起因したH₂、D₂からの準安定水素原子生成断面積。各断面積曲線は図3と同じである。

同位体効果を見るため、図3の断面積曲線を Σ 、 Π ごとにまとめなおしたものを図4に示す。高エネルギー側の解離性直接イオン化領域では同位体効果がほとんどなく、低エネルギー側にみられる2電子励起状態の中性解離の寄与には大きな同位体効果が現れていることがはっきりとわかる。

図3または図4におけるD₂の Π 断面積曲線には3つのピーク見られる。すなわち、35、38、40eVのピークである。理論的に計算されている水素分子2電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線 (Sánchez and Martín, J. Chem. Phys 110 (1999) 6702; Fernández and Martín, J. Phys. B 34 (2001) 4141) と比べることにより、それらが水素分子2電子励起状態のQ₂、Q₃、Q₄状態に起因するものであることがわかる。過去の研究で、Q₂ $^1\Pi_u(1)$ 状態は、2s状態の水素原子と2p状態の水素原子に相関するであろうと指摘されており、35eVのピークはこの状態の中性解離に起因するであろう。40eVピークについては、Q₄ $^1\Pi_u$ 状態の中性解離のほか、この状態が自動イオン化し、自動イオン化終状態としてのD₂⁺(2s σ_g)が解離し、D(2s)を生成する過程も寄与しているであろう。Q₃、Q₄ 2電子励起状態をスペクトルの形で観測した例は本研究が初めてである。

本研究の意義としては、まず、準安定フラグメントを生成する中性解離過程を初めて観測したことがあげられる。これまでとは異なるチャンネルの観測は、2電子励起状態ダイナミックスの包括的理解にとって重要な知見となる。さらに、準安定フラグメント生成断面積を、電子状態対称性を分離して測定する、つまり対称性分離分光実験を行うことに初めて成功した。これにより、複雑なスペクトルの理解が格段にやりやすくなった。例えば、Q₂ $^1\Pi_u(1)$ 状態の寄与をはっきりと確認し、Q₃、Q₄ 2電子励起状態をスペクトルの形で初めて観測することに成功した。これらは2電子励起状態ダイナミックスのさらなる理解にとって非常に重要な知見である。今後は、理論断面積曲線との比較から同位体効果に内在するダイナミックスについて議論する必要があるであろう。また、本研究の2大目的の一つであり、時間的に実現することができなかった飛行時間測定についても今後の実現が待たれる。

また、2電子励起状態ダイナミックスに関して本研究と相補的な位置づけにある、光子-光子同時計数実験、および、電子-光子同時計数実験も行い、成果として発表した。

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 3 件)

① T. Odagiri, Y. Kumagai, T. Tanabe, M. Nakano, I. H. Suzuki and N. Kouchi: "Symmetry-resolved spectroscopy by detection of a metastable hydrogen atom for investigating the doubly excited states of molecular hydrogen", Proceedings of the 26th International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions, 印刷中 (査読無)

② T. Odagiri, H. Miyagi, M. Murata, H. Fukuzawa, M. Kurokawa, M. Kitajima and N. Kouchi: "Inner-valence excited and multiply excited states of molecular oxygen around the double ionization potential as probed by a pair of fluorescence photons", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 42[5], 055101 (7pp) (2009) (査読有)

③ 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. 41[19], 195204 (10pp) (2008) (査読有)

[学会発表] (計 3 件)

① T. Odagiri, Y. Kumagai, T. Tanabe, M. Nakano, I. H. Suzuki, N. Kouchi, "Symmetry-resolved spectroscopy by detecting a metastable hydrogen atom for investigating the doubly excited states of H_2 and D_2 ", 第 25 回化学反応討論会, 2009 年 6 月 3 日, 大宮ソニックシティ (発表申込済)

② 小田切丈, 熊谷嘉晃, 田邊健彦, 中野元善, 鈴木功, 河内宣之, 「準安定水素原子検出による水素分子 2 電子励起状態の対称性分離分光」, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教大学

③ 小田切丈, 熊谷嘉晃, 田邊健彦, 中野元善, 鈴木功, 河内宣之, 「水素分子 2 電子励起状態の対称性分離分光」, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 日大船橋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田切 丈 (ODAGIRI TAKESHI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 80282820

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし