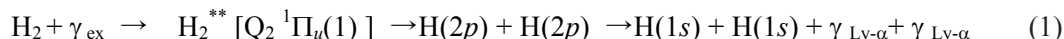


2 電子励起水素分子のダイナミクス

-H₂, HD, 及び D₂からの 2p 原子ペア生成断面積の比較(東工大・理¹,カッセル大²,上智大³,オウル大⁴)[○]穂坂 綱一¹,鳥塚 祐太郎¹,Schmidt Philipp²,
谷内 一史¹,小田切 丈³,Knie Andre²,Jankala Kari⁴,Ehresmann Arno²,北島 昌史¹,河内 宣之¹The dynamics of the doubly excited hydrogen molecules – the cross sections of the
2p atom pair formation in the photodissociation of H₂, HD, and D₂(¹Tokyo Tech, ²Univ. of Kassel, ³Sophia Univ., ⁴Univ. of Oulu) [○]K. Hosaka¹, Y. Torizuka¹, P.
Schmidt², K. Yachi¹, T. Odagiri³, A. Knie², K. Jänkälä⁴, A. Ehresmann², M. Kitajima¹, and N. Kouchi¹

[序] 分子 2 電子励起状態の生成と崩壊のダイナミクスにおいて、電子相関が重要な役割を果たす。実際、1 光子吸収による 2 電子励起の起源は、電子相関である。物質の様々な階層で、電子相関の発現を研究することは、分子科学における主要な課題の一つである[1]。そこで、本研究グループでは、1 光子吸収による分子の 2 電子励起状態の生成と崩壊のダイナミクスを、“断面積”をキーワードにして、研究している[2]。分子 2 電子励起状態は、イオン化連続状態と縮重した、共鳴状態である。その理論的取り扱い、依然として困難である。水素分子についてすら、その 2 電子励起状態のダイナミクスについては、不明な点が多い[3]。本研究では、水素分子 2 電子励起状態を経由する光解離過程(1)を取り上げる。



ここで γ_{ex} は入射光子を、 $\gamma_{\text{Ly-}\alpha}$ は Lyman- α 光子を表す。本研究グループにより、H₂ と D₂ について、過程(1)の 2p 原子ペア生成断面積が入射光子エネルギーの関数として測定され、励起される 2 電子励起状態が Q₂ ¹Π_u(1) 状態であることが分かっている[4,5]。本研究では、HD に対しても同様の測定を行い、H₂、HD、D₂ における 2p 原子ペア生成の振動子強度を同位体効果の観点から研究する。

Born-Oppenheimer 近似の下で、2 電子励起 Q₂ ¹Π_u(1) 状態は、その解離型ポテンシャルエネルギー曲線と共鳴幅によって特徴付けられる。これらの量には同位体依存性がない。ポテンシャルエネルギー曲線と二つの原子核の換算質量によって解離速度が決まり、共鳴幅によって自動イオン化の rate が決まる。このように、解離と自動イオン化が競争している。原子核の質量の増加とともに解離速度は遅くなるが、自動イオン化の rate は変わらない。また、2 電子励起の振動子強度に対する同位体効果は、無視できる程度に過ぎない[5]。したがって D₂ に対する 2p 原子ペア生成の振動子強度は、H₂ に対するそれよりも小さくなると予想される。実際に、このことは、本研究室の最近の研究により、確かめられた[5]。ところが、HD に対して 2p 原子ペア生成断面積を測定したところ、必ずしも上記のシナリオに沿わない結果が得られた。

[実験] 実験は高エネルギー加速器研究機構、放射光施設(KEK-PF)の BL20A で行った。水素ガスを満たしたガスセルに直線偏光光子を導入し、2p 原子ペアから生成する Lyman- α 光子ペアを

2 個の光子検出器で同時計測した[5]。H₂、HD、D₂を通して、同時計数率が標的ガス圧力に比例する圧力条件(2Pa 以下)で計測した。

【結果と議論】 H₂、HD、及び D₂ の光励起による 2p 原子ペア生成断面積を図 1 に示す。HD の断面積曲線は H₂ と D₂ の断面積曲線の間に来ると予測したが、興味深いことには、そのようには、なっていない。図 1 の断面積曲線を積分して、Q₂ ¹Π_u(1) 状態に由来する 2p 原子ペア生成の振動子強度を得た。その比は H₂ : HD : D₂ = 1 : 1.08±0.03 : 0.71±0.02 である。

原子核の運動を古典的に扱う半古典論によって、自動イオン化せずに中性解離する過程の振動子強度の比を計算した。Q₂ ¹Π_u(1) 状態のポテンシャルエネルギー曲線と共鳴幅[6]から計算した振動子強度の比は H₂ : HD : D₂ = 1 : 0.81 : 0.58 である。また、H₂ と D₂ に対しては、Q₂ ¹Π_u(1) 状態からの中性解離断面積が、量子論によって、計算されており[7,8]、それらから求めた中性解離の振動子強度の D₂ / H₂ 比は 0.76 である[5]。振動子強度の D₂ / H₂ 比では、実験結果(0.71±0.02)と理論予測(半古典論 : 0.58 と量子論 : 0.76)が比較的良好に一致しているのに対し、HD / H₂ 比では実験結果(1.08±0.03)と理論予測(半古典論 : 0.81)の間に明らかな食い違いが見られる。HD に対して、これほど 1 に近い、あるいは 1 より大きな同位体効果が観測されたことは驚きであった (序論に述べたシナリオによれば、H₂ に対する比が 1 を超えることは、有り得ない)。

HD では gerade/ ungerade 対称性の破れにより、基底電子状態 X ¹Σ_g⁺状態から gerade 状態への光励起、及び、2 電子励起 Q₂ ¹Π_u(1) 状態から gerade 状態への非断熱遷移の両方が可能となる[9]。これらは H₂ と D₂ では起こらない。本講演では、Lyman-α 光子ペアの角度相関関数の実験結果[10,11]も合わせて、2p 原子ペア生成の振動子強度の HD / H₂ 比に現れる理論予測と実験結果の食い違いを議論する。

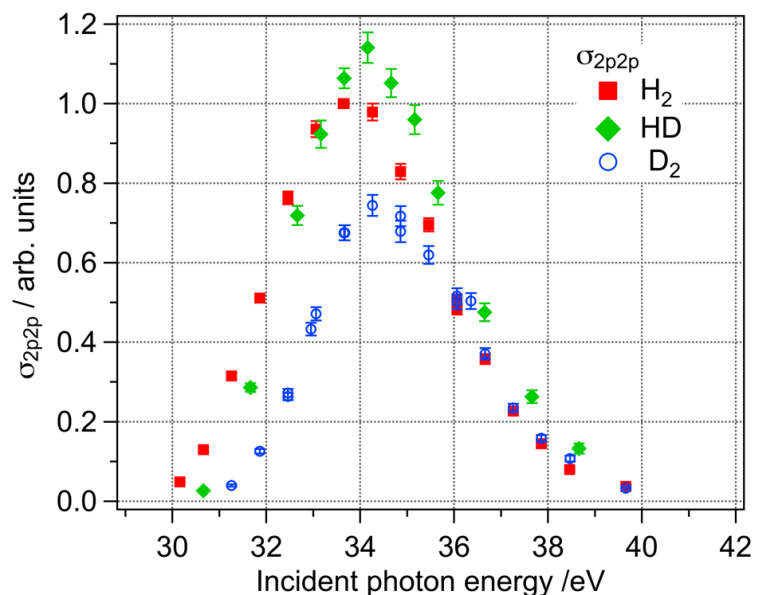


図 1 H₂(■), HD(◆) 及び D₂(○)の光励起における 2p 原子ペア生成断面積。縦軸のスケールは、3 つの分子に対して共通である。

References

- [1] P. Flude, *Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 100, Electron correlations in molecules and solids* (1995). [2] 例えば T. Odagiri *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 053401 (2011). [3] 小田切丈ら, *物理学会誌* **61**, 671 (2006). [4] T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **37**, 3909 (2004). [5] K. Hosaka, *et al.*, *Phys. Rev. A* **93**, 063423 (2016). [6] I. Sánchez and F. Martín, *J. Chem. Phys.* **110**, 6702 (1999). [7] J. L. Sanz-Vicario *et al.*, *Phys. Rev. A*, **73** 033410 (2006). [8] J. L. Sanz-Vicario (private communication). [9] A. De Lange *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **21**, 257 (2002). [10] Y. Nakanishi, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **90** 043405 (2014). [11]本討論会 1P015 鳥塚ら.