

水素(H₂, HD, D₂)の光解離で生成する Lyman- α 光子ペアの角度相関

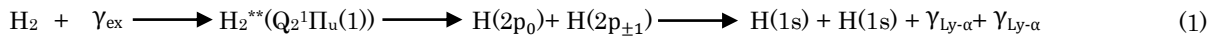
(^a東京工業大学理学院, ^bInstitute of Physics, University of Kassel, ^c上智大学理工学部物質生命理工学科, ^dDepartment of Physical Sciences, University of Oulu) ○鳥塚祐太郎^{a)}, 穂坂綱一^{a)}, Philipp Schmidt^{b)}, 谷内一史^{a)}, 小田切丈^{c)}, Andre Knie^{b)}, Kari Jänkälä^{d)}, Arno Ehresmann^{b)}, 北島昌史^{a)}, 河内宣之^{a)}

Angular correlation of a pair of Lyman- α photons produced in the photodissociation of H₂, HD and D₂

(^aDepartment of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, ^bInstitute of Physics, University of Kassel, ^cDepartment of Materials and Life Science, Sophia University, ^dDepartment of Physical Sciences, University of Oulu) ○Yutaro Torizuka^{a)}, Kouichi Hosaka^{a)}, Philipp Schmidt^{b)}, Kazufumi Yachi^{a)}, Takeshi Odagiri^{c)}, Andre Knie^{b)}, Kari Jänkälä^{d)}, Arno Ehresmann^{b)}, Masashi Kitajima^{a)}, and Noriyuki Kouchi^{a)}

【序論】量子もつれ状態とは、全系の波動関数がそれを構成する部分系の波動関数の積で表せない状態のことである。この状態は、全体は状態の定まった部分から構成されるという、我々の直感と著しく反している。それゆえに量子力学の摩訶不思議さの根源である。Miyagi ら(本研究室)[1]及び Jänkälä ら[2]は、水素分子の光解離により、もつれた水素原子ペアが生成することを理論的に示した。もつれ原子ペアの生成において中心的役割を果たすのが、電子状態の対称性である。Miyagi ら[1]及び Jänkälä ら[2]の予測どおり、a)光解離によりもつれ水素原子ペアが生まれるのか、それとも生まれないのか、b)生まれない場合には、もつれがどのように消滅するのか、を解明することは、光励起の物理化学における重要な課題である。

本研究では水素分子の光解離過程(1)を研究する。



ここで γ_{ex} は入射光子を、 $\gamma_{\text{Ly-}\alpha}$ は Lyman- α 光子を表す。また $2p$ の添え字 $0, \pm 1$ はそれぞれの水素原子の核間軸に対する磁気量子数を表す。H₂ と D₂ については、本研究室により、前駆二電子励起状態が $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態であることがわかっている[3]。HD においても、主として同じ二電子励起状態が寄与していると考えられる。Miyagi ら[1]及び Jänkälä ら[2]によれば、 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態の対称性は、 $2p$ 原子ペアに移り、そのもつれも含めて、Lyman- α 光子ペアに転写され、その角度相関関数に現れる。したがって Lyman- α 光子ペアの角度相関関数を測定すれば、上記の間 a)及び b)に答えることができる。

H₂ と D₂ の Π 項には二つの電子状態が存在する。そのうちの一つは原子核の交換に対し対称であり、残りの一つは反対称である。ところが HD においては、それらの任意の重ね合わせ状態が許され、線形独立な二つの状態の選び方は、一意的ではない。したがって、HD では、H₂ 及び D₂ と比べて、かなり異なる角度相関関数が予想される。そこで本研究では、上記の間 a)及び b)の解明をめざして、H₂, HD, 及び D₂ の光励起に起因する Lyman- α 光子ペアの角度相関関数を測定した。

【実験】実験は KEK Photon Factory BL20A 及び 28B で行った。実験装置の詳細は[4]に述べた。光子エネルギー 33.66 eV の直線偏光をガスセルに導く。入射光軸に直交する面内に二つの光子検出器 c と d を置く。検出器 c と d の向きを表す角度は、入射光の偏光ベクトルから測り、それぞれ θ_c 及び θ_d で表す。実験は角度相関関数が水素ガス圧力に依存しない圧力領域で行った[4]。

【結果と考察】図 1 に測定された角度相関関数を示す。配置 $\theta_d = -\theta_c$ 及び配置 $\theta_d = -\theta_c + 180^\circ$ における角度相関関数を示す。Miyagi らの理論予測[1](黒破線)と Jänkälä らの理論予測[2](黒一点鎖線)も示す。これらの予測は、 $^1\Pi_u$ 状態に基づいている。実験結果との一致は十分ではない[4]。

注目すべきことに、当初の予想に反して、H₂, D₂, 及び HD において Lyman- α 光子ペアの角度相関関数が、実験誤差以内で一致している。このことは、Lyman- α 光子ペアを放出する状態が、 Π 状態ではなく、 Σ 状態である

ことを示唆している。 Σ 項であれば、 Π , Δ , ... 項とは異なり、縮重していないので、一つの状態しか存在しない。ところが、 Π , Δ , ... 項は、二重に縮重している。これらの状態においては、序論で述べたように、 H_2 と D_2 では、原子核の交換に対し対称な状態と反対称な状態の二つのみが許される。しかし HD では、それらの任意の重ね合わせ状態が許され、線形独立な二つの状態の選び方は一意的ではない。したがって角度相関関数が H_2 , D_2 , 及び HD において同一であることは、光子ペア放出状態が、縮重のない Σ 項に属することを示唆する。

2p 原子ペアから生じる一重項状態のうちで (building-up 原理による [5])、 H_2 , D_2 , 及び HD を問わず、 $^1\Pi_u$ 状態から非断熱遷移が可能なのは、 $^1\Sigma_u^-$ 状態と $^1\Pi_u$ 状態のみである。 HD については、これに加えて、**g-u symmetry breakdown** [6] により、**gerade** 状態への非断熱遷移も可能となるが、これは発表当日、議論する。核間距離 R が無限大における $^1\Sigma_u^-$ 状態の表現を求めると、

$$|^1\Sigma_u^-\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \frac{1}{2} (|2p_a^i(1)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(2)\rangle + |2p_a^i(2)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(1)\rangle - |2p_a^{i-1}(1)\rangle \otimes |2p_b^i(2)\rangle - |2p_a^{i-1}(2)\rangle \otimes |2p_b^i(1)\rangle) \quad (2)$$

を得る。ここで a と b は原子核につけたラベルであり、1 と 2 は電子につけたラベルである。式(2)の $^1\Sigma_u^-$ 状態は、原子核の交換と電子交換に対し対称である。式(2)の電子状態は、電子 1 がどちらの核に束縛され、電子 2 がどちらの核に束縛されるかが定まっていない。さらに、電子 1 の磁気量子数が定まっておらず、また電子 2 の磁気量子数も定まっていない。したがって、式(2)の電子状態は量子もつれ状態である。式(2)の $^1\Sigma_u^-$ 原子ペア状態から放出される光子ペアの角度相関関数を Miyagi ら [1] の手法により計算したところ、図 1 緑実線が得られた。実験結果との一致はよくない。そこで式(2)の前半の 2 項のみからなる状態、

$$|^1\Sigma\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_a^i(1)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(2)\rangle + |2p_a^i(2)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(1)\rangle) \quad (3)$$

及び後半 2 項のみからなる状態、

$$|^1\Sigma'\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_a^{i-1}(1)\rangle \otimes |2p_b^i(2)\rangle + |2p_a^{i-1}(2)\rangle \otimes |2p_b^i(1)\rangle) \quad (4)$$

について、それらから放出される光子ペアの角度相関関数を計算した。どちらの原子ペアからも同じ角度相関関数が得られた。それを示したのが図 1 のピンク実線であり、実験結果とよく一致することがわかる。式(3)と(4)の状態は、空間反転対称性と核間軸を含む面に対する鏡映対称性を失っているが、原子核の交換と電子の交換に対して、対称のままである。また(3)と(4)の状態は、どちらも、もつれ状態である。 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態へ光励起した水素分子が、**Franck-Condon** 領域を離れてまもなく、式(2)の $^1\Sigma_u^-$ 状態へ非断熱遷移し、さらに核間距離が大きな領域で式(3)及び式(4)の Σ 状態へ何らかの遷移を起こしているようである。分子の電子状態が有している空間反転対称性と鏡映対称性が、核間距離無限大の極限に到り、失われるが、量子力学の根本ともいえる交換対称性を保持している点が興味深い。

【引用文献】 [1] H. Miyagi *et al.*, *J. Phys. B* **40**, 617 (2007). [2] K. Jänkälä *et al.*, *J. Phys. B* **43**, 065104 (2010). [3] a) T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **37**, 3909 (2004), b) K. Hosaka *et al.*, *Phys. Rev. A* **93**, 063423 (2016) [4] Y. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Rev. A* **90**, 043405 (2014). [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol.1. *Spectra of Diatomic Molecules* (1950) pp.315-322. [6] A. de Lange *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **21**, 257(2002)

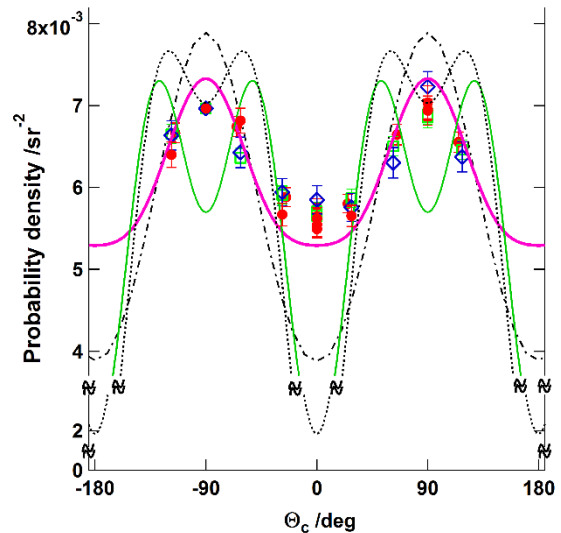


図 1 本研究で測定された水素の光励起に由来する Lyman- α 光子ペアの角度相関関数 [H_2 (●)、 D_2 (◇)、及び HD (□)] とその理論予測 (曲線)。配置 $\theta_d = -\theta_c$ 及び配置 $\theta_d = -\theta_c + 180^\circ$ における結果を示す。実験結果はピンク実線とよく一致する。詳細については本文を参照。