

一光子吸収による二電子励起断面積の測定：H₂SおよびH₂O

¹東工大, ²カッセル大, ³上智大

○穂坂綱一¹, 鳥塚祐太郎¹, 南崎開¹, Philipp Schmidt², Andre Knie², Arno Ehresmann²,
小田切丈³, 北島昌史¹, 河内宣之¹

Double excitation cross sections in the single-photon absorption of H₂S and H₂O

Kouichi Hosaka¹, Yutaro Torizuka¹, Kai Minamizaki¹, Philipp Schmidt², Andre Knie²,
Arno Ehresmann², Takeshi Odagiri³, Masashi Kitajima¹, and Noriyuki Kouchi¹

¹ Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan

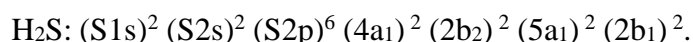
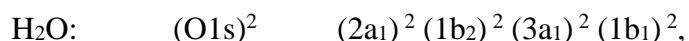
² Institute of Physics, University of Kassel Germany

³ Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 The cross sections for the emission of the Lyman- α fluorescence are measured as a function of the incident photon energy in the outer and inner valence range in the photoexcitation of H₂S and H₂O. State-resolved dipole oscillator strengths for H(2p) formation are determined. Doubly excited states of H₂O and H₂S are compared based on the similarity and difference of the electronic structure.

【序】

分子軌道法は、化学の根幹である。その下では、1光子により1電子が励起する。最外殻電子の光励起はこのモデルでよく説明できるが、inner-valence 電子の光励起においては、エネルギー的に近接した2電子励起配置との配置間相互作用により、様々な過程の励起スペクトルは、複雑な形状を示す (CH₄[1], NH₃[2], H₂O[3])。この事は、分子軌道法の破れ、即ち、強い電子相関の存在を示している。本研究では、以下に示す様に、H₂O と H₂S では基底状態の電子配置が類似していることに注目して、電子相関が実証されている H₂O[3]に加えて、H₂S の2電子励起状態を調べた [4]。



inner shell

両者は中心原子のみが異なり、価電子軌道を構成する原子軌道が H₂O では O 原子の 2s と 2p 軌道であるのに対し、H₂S では、S 原子の 3s と 3p 軌道である。この軌道の違いを反映し、状態密度は H₂O と比べると H₂S では大きい。従って、H₂S における電子相関は H₂O よりも大きいであろう。H₂O と H₂S の比較は、電子相関の強さが、二電子励起状態ダイナミクスに与える影響を研究する格好の題材である。

【実験】

2電子励起状態は、第一イオン化エネルギーを超える超励起状態であり、その波動関数は電子的束縛状態と連続状態の重ね合わせ状態である。我々は、解離生成する H(2p) 原子由来の Lyman- α 光子を選択的に検出し、束縛成分を分離、抽出してきた[1-3]。これまでの対象分子では(CH₄, NH₃, H₂O)、マイクロチャンネルプレート(MCP)と MgF₂

窓の組み合わせで、波長 121.6 nm の Lyman- α 光子のみを選別できた [1-3]。しかし、 H_2S の場合、この検出器の組み合わせでは、Lyman- α 光子と励起 S 原子由来のけい光を区別出来ない。そこで、本研究では、(i) けい光分光器を用いた高波長分解能、低感度の計測と(ii)感度の波長依存性が異なる 2 種類の MCP を用いた低波長分解能、高感度の計測を組み合わせ、Lyman- α 光子生成断面積を入射光子エネルギーに対し測定した。2 つの手法を組み合わせることで、高い波長選択性と高い統計精度の両立に成功した。

(i) けい光分光器を用いた分散けい光実験は、放射光施設 BESSY II(ドイツ) のアンジュレータビームライン U125-2 で行なった。波長 120-185 nm のけい光を 1m 直入射分光器を用いて分散させ、位置敏感検出器を用いて検出した。入射光子エネルギーは、12 eV から 24 eV の範囲で、0.5 eV 刻みでスキャンした。

(ii) 感度の波長依存性が異なる 2 種類の MCP を用いた非分散けい光実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK-PF)の真空紫外ビームライン BL-20A で行なった。MCP 表面への CsI 蒸着の有無により、2 つの MCP で、検出感度の波長依存性を変えた。入射光子エネルギーは、11 eV から 40 eV の範囲で 50 meV 刻みでスキャンした。Lyman- α 光子生成断面積が既知の水素分子での測定を同じセットアップで行い、 H_2O と H_2S の光励起に由来する Lyman- α 光子生成断面積の値を絶対値スケールで決定した。

【結果・考察】

得られた H_2S の Lyman- α 光子放出断面積は H_2O よりも複雑な構造を示した。 H_2S の断面積カーブをフィッティングによりピーク分離し、10 個の超励起状態を見出した [4]。そのうち 2 状態は、 $2b_2$ 軌道の電子が励起した単一配置の 1 電子励起状態、残り 8 状態は、多配置の 2 電子励起状態である。それらの状態ごとに断面積曲線を積分し、各状態を経由して Lyman- α 光子を放出する過程の振動子強度を決定した。振動子強度 (H_2S) の値は、 H_2O と同様、 $\sim 10^{-3}$ のオーダーであった。また、8 個の 2 電子励起状態のうち、 $4a_1$ 軌道の 1 電子励起配置を含む状態は、3 つあった。一方、 H_2O の場合、対応する状態、即ち、 $2a_1$ 軌道の 1 電子励起配置を含む 2 電子励起状態は、1 つしか観測されなかった。この違いは、電子相関の違いを反映している。電子相関が小さい H_2O では、状態分裂が小さく、近接した状態が 1 つのピークとして観測されたのに対し、電子相関が大きい H_2S では別々のピークとして分裂して観測された。

【参考文献】

- [1] H. Fukuzawa et al., J. Phys. B 38, 565 (2005).
- [2] L. Ishikawa et al., J. Phys. B 41, 195204 (2008).
- [3] M. Nakano et al., J. Phys. B 43, 215206 (2010).
- [4] K. Hosaka et.al, submitted.