

## 目次

1	序論	2
2	理論	2
2.1	ボルン近似	2
2.2	CO <sup>+</sup> 分子の電子衝突による励起	5
2.3	CO 波動関数のフーリエ変換	7
2.4	$\pi$ 軌道同士での励起における微分断面積	9
3	結果	11
4	結論	20
5	謝辞	20

## 1 序論

近年、レーザー場中の原子・分子ダイナミクスの実験において、レーザー技術の発展に伴いより高強度のレーザーを用いることが可能になっている。

この高強度レーザーを原子・分子に照射することでトンネルイオン化が発生し、アト秒からフェムト秒のサイクルの電子パルスが発生する。この電子パルスは照射した高強度レーザーの位相が反転することで、再びターゲットである原子・分子に衝突する。この過程を再衝突過程と呼ぶ。

再衝突過程によって衝突した電子の弾性または被弾性散乱による微分断面積はターゲット分子の構造に関する情報を含んでおり、この情報を抽出することで、アト秒スケールでの原子・分子のイメージングを行う手法が議論されている [1]。原子・分子内の電子の運動はアト秒スケールで発生する為に、アト秒スケールでの原子・分子のイメージングは原子・分子内の電子運動の観測、または制御につながることを期待される [2]。

また、再衝突過程による微分断面積は、実験的には観測可能な光電子スペクトルとを用いて抽出される [3]。

本論文では、この微分断面積を衝突する電子とターゲット原子・分子の相対運動のエネルギーが大きい場合に近似できる [4] 一次ボルン近似を用いて近似し、CO<sup>+</sup> 分子の電子状態の励起についての理論的研究を行った。

## 2 理論

### 2.1 ボルン近似

散乱振幅を導くために、系の波動関数  $\Psi$  を以下のようにべき級数展開する。

$$\Psi = \sum_a F_a(\mathbf{r})\psi_a(\xi) \quad (1)$$

ここで、分子の内部状態は分子の並進、振動、回転によって決まり、互いに関係し合う [4]。ここではそれらを一括して内部座標  $\xi$  での内部状態  $a$  の固有関数  $\psi_a(\xi)$  と表す。 $\psi_a(\xi)$  の系は正規直交化されているとする。

また、入射粒子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}_1$ 、ターゲット分子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}_2$  とすると未知の部分は相対座標  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  の関数  $F_a(\mathbf{r})$  で表すことができる。

波動方程式は、入射粒子と標的の質量  $m_1, m_2$ 、 $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  それぞれの成分に関するラプラス演算子  $\Delta_1, \Delta_2$ 、ターゲット分子内の粒子の運動エネルギーの和  $t(\xi)$ 、粒子内相互作用ポテンシャルの和  $v(\xi)$ 、ターゲット分子と入射粒子の相互作用ポテンシャル  $V(\mathbf{r}, \xi)$  を用いて以下のように表す。

$$[H - E]\Psi = 0 \quad (2)$$

$$H = H_1 + H_2 + V(\mathbf{r}, \xi) \quad (3)$$

$$H_1 = -(2m_1)^{-1}\Delta_1 \quad (4)$$

$$H_2 = -(2m_2)^{-1}\Delta_2 + t(\xi) + v(\xi) \quad (5)$$

ここで換算質量  $\mu$  を導入すると、ハミルトニアン  $H$  は相対ベクトル  $\mathbf{r}$  に関するラプラス演算子  $\Delta$  を用いて

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6)$$

$$H = -(2\mu)^{-1}\Delta + t(\xi) + v(\xi) + V(\mathbf{r}, \xi) \quad (7)$$

となる。式 (2) に方程式 (1) を代入し、内部状態  $b$  での固有関数  $\psi_b(\xi)$  の共役複素数  $\psi_b(\xi)^*$  を左からかけて内部座標  $\xi$  で積分すると以下のようなになる。

$$(\Delta - k_b^2)F_b(\mathbf{r}) = 2\mu \sum_a V_{ba} F_a(\mathbf{r}) \quad (8)$$

ここで

$$k_b^2 = 2\mu(E - E_b) \quad (9)$$

$$V_{ba} = \int \psi_b(\xi)^* V(\mathbf{r}, \xi) \psi_a(\xi) d\xi \quad (10)$$

であり、 $\psi_a$  はターゲット分子の内部固有関数であるため

$$[t(\xi) + v(\xi)]\psi_a = E_a \psi_a \quad (11)$$

が成り立つことを用いた。

式 (8) で、すべての  $V_{ba}$  が小さいとして摂動論を適用すると解  $F_a(\mathbf{r})$  は以下のように項ごとに分解できる。

$$F_a = F_a^{(0)} + F_a^{(1)} + F_a^{(2)} + \dots \quad (12)$$

この  $F_a$  を式 (8) に適用し、同じ次数で両辺をまとめる。1 次の項まででまとめた式 (8) は

$$(\Delta - k_b^2)F_b^{(0)} = 0 \quad (13)$$

$$(\Delta - k_b^2)F_b^{(1)} = 2\mu \sum_a V_{ba} F_a^{(0)} \quad (14)$$

となる。 $F_b^{(0)}$  の解は入射波そのものであり、波数ベクトル  $\mathbf{k}_0$  と内部の初期状態'0' を用いて

$$F_b^{(0)} = \delta_{b0} \exp[i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}] \quad (15)$$

となる。この  $F_b^{(0)}$  を式 (14) に代入すると  $F_b^{(1)}$  が計算でき、

$$(\Delta - k_b^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (16)$$

をみたすグリーン関数  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n)$  を用いて

$$F_b^{(1)}(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) 2\mu V_{ba} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_n} d\mathbf{r}_n \quad (17)$$

となり、

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i|\mathbf{k}_b||\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|} \quad (18)$$

を代入して

$$F_b^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{i|\mathbf{k}_b||\mathbf{r}-\mathbf{r}_n|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|} 2\mu V_{ba} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_n} d\mathbf{r}_n \quad (19)$$

となる。

1 次のボルン近似では、この  $F_b^{(1)}(\mathbf{r})$  が  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$  で外向き球面波とつながり、散乱方向  $\hat{\mathbf{n}}$  を用いた散乱振幅  $f(\hat{\mathbf{n}})$  は

$$F_b^{(1)}(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}|^{-1} f(\hat{\mathbf{n}}) \exp(i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}) \quad (|\mathbf{r}| \rightarrow \infty) \quad (20)$$

$$f(\hat{\mathbf{n}}) = -\frac{1}{4\pi} \int \exp\{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_b) \cdot \mathbf{r}_n\} 2\mu V_{ba} d\mathbf{r}_n \quad (21)$$

となる。

また、微分断面積は方向  $\hat{\mathbf{n}}$  へ散乱する粒子束を入射波の粒子束で割ったものがあるため、このときの微分断面積  $q(\hat{\mathbf{n}})$  は以下ようになる。

$$q(\hat{\mathbf{n}}) = \frac{|\mathbf{k}_b|}{|\mathbf{k}_0|} |f(\hat{\mathbf{n}})|^2 \quad (22)$$

## 2.2 CO<sup>+</sup> 分子の電子衝突による励起

運動力  $k_i$  で入射した電子によって、電子配置  $\cdots(1\pi)^4(5\sigma)^1$  の基底状態から電子配置  $\cdots(1\pi)^3(5\sigma)^1(2\pi)^1$  の励起状態に励起される CO<sup>+</sup> 分子を考える。

衝突後の電子の運動量を  $k_f$  とする。CO<sup>+</sup> 分子の励起エネルギーを  $\Delta E$  とすると、 $k_i, k_f$  の大きさには以下の関係が成り立つ。

$$\Delta E = \frac{1}{2m} (|k_i|^2 - |k_f|^2) \quad (23)$$

ここで  $m$  は電子の質量であり、原子単位系では  $m = 1[\text{a.u.}]$  である。式 (23) より、衝突後の電子の運動量の大きさ  $|k_f|$  は以下ようになる。

$$k_f = \sqrt{|k_i|^2 - 2m\Delta E} \quad (24)$$

実験室座標では、図 (1) のように  $k_i$  は  $z$  軸正の向きで入射し、 $k_f$  は散乱角  $(\theta, \phi)$  の方向に散乱するとする。つまり  $k_i, k_f$  はそれぞれ以下ようになる。

$$\mathbf{k}_i = |k_i| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}_f = |k_f| \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (25)$$

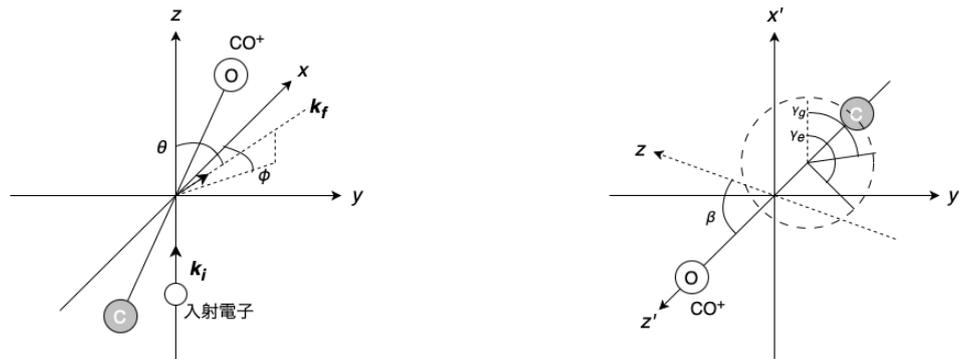


図1 入射電子を  $z$  軸とした実験室座標における散乱 図2 分子軸を  $z'$  とした分子軸座標から見た分子の基底状態の配向  $(\beta, \gamma_g)$  および励起状態の配向  $(\beta, \gamma_e)$

図 (2) のように、実験室座標系から見た基底状態の配向を  $(\beta, \gamma_g)$ 、励起状態の配向を  $(\beta, \gamma_e)$  とする。

初めに、 $\gamma_g = \gamma_e = 0$  とする。実験室座標系から配向が  $(\beta, 0)$  である基底状態を基準とした分子軸座標における運動量  $k'_i, k'_f$  は以下ようになる。

$$\mathbf{k}'_i = |\mathbf{k}_i| \begin{pmatrix} -\sin \beta \\ 0 \\ \cos \beta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}'_f = |\mathbf{k}_f| \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \cos \beta - \cos \theta \sin \beta \\ \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \cos \phi \sin \beta + \cos \theta \cos \beta \end{pmatrix} \quad (26)$$

この衝突における式 (10) のポテンシャル  $V_{eg}$  は  $\text{CO}^+$  分子の  $N$  個の電子の位置ベクトル  $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N$  および運動量移行  $\mathbf{K}' = \mathbf{k}'_f - \mathbf{k}'_i$  を用いて以下のように表される。

$$V_{eg} = \int \cdots \int \Psi_e(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N) \sum_s \left( -\frac{1}{|\mathbf{r}'_s - \mathbf{r}_n|} \right) \Psi_g(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}'_1 \cdots d\mathbf{r}'_N \quad (27)$$

ここで  $\text{CO}^+$  分子の基底状態と励起状態の波動関数をそれぞれ  $\Psi_g, \Psi_e$  とした。

ハートリー-フォックの方法を用いることで (詳細は勉強中である)、この分子内電子のうち、励起するひとつの電子のみに注目して微分断面積の計算を簡略化できる。電子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ 、この電子の始状態と終状態の波動関数をそれぞれ  $\psi_g, \psi_e$  とし、式 (27) を以下のように簡略化した。

$$V'_{eg} = \int \psi_e(\mathbf{r}') \left( -\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_n|} \right) \psi_g(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (28)$$

これを、式 (21) に代入し、 $\mathbf{r}_n$  で積分する。換算質量  $\mu$  が入射電子の質量に近似できることから、この衝突での散乱振幅  $F(\mathbf{K}')$  および微分断面積  $q(\mathbf{k}'_i, \mathbf{k}'_f)$  は以下ようになる。

$$q(\mathbf{k}'_i, \mathbf{k}'_f) = \frac{|\mathbf{k}'_f|}{|\mathbf{k}'_i|} |F(\mathbf{K}')|^2 \quad (29)$$

$$F(\mathbf{K}') = -\frac{2}{|\mathbf{K}'|} \int \psi_g(\mathbf{r}') \psi_e(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (30)$$

次に、 $\gamma_g, \gamma_e$  が 0 でない場合を考える。このとき式 (30) の  $\psi_g$  は  $z'$  軸周りに  $\gamma_g$  回転し、 $\psi_e$  は  $\gamma_e$  回転する。このときの波動関数をそれぞれ、 $\psi_{g, \gamma_g}, \psi_{e, \gamma_e}$  とする。つまり、式 (30) は以下のようになる。

$$F(\mathbf{K}') = -\frac{2}{|\mathbf{K}'|} \int \psi_{g, \gamma_g}(\mathbf{r}') \psi_{e, \gamma_e}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (31)$$

式 (31) は  $\psi_g, \psi_e$  の積のフーリエ変換を含み、この解析解を導くにはこのフーリエ変換を考える必要がある。

### 2.3 CO 波動関数のフーリエ変換

CO<sup>+</sup> 分子の  $\pi$  軌道の波動関数  $\psi_{\text{CO}}$  は、分子軸を基準とした位置ベクトル  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$  を用いて、以下のようにガウス関数で展開されたものを用いた。

$$\psi_{\text{CO}}(\mathbf{r}') = \psi_{\text{C}} + \psi_{\text{O}} \quad (32)$$

$$\psi_{\text{C}} = \sum_j [A_{\text{C},j} \exp[B_{\text{C},j}\{x'^2 + y'^2 + z'^2\}]y'] + A_{\text{C},l} \exp[B_{\text{C},l}\{x'^2 + y'^2 + z'^2\}]y'z' \quad (33)$$

$$\psi_{\text{O}} = \sum_j [A_{\text{O},j} \exp[B_{\text{O},j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y] + A_{\text{O},l} \exp[B_{\text{O},l}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y'(z' - z_o) \quad (34)$$

ここで、 $z_o$  は C と O の核間距離である。

$\psi_{\text{O}}$  の末項は  $(z' - z_o)$  で分配できるので

$$\begin{aligned} A_{\text{O},l} \exp[B_{\text{O},l}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y'(z' - z_o) &= A_{\text{O},l} \exp[B_{\text{O},l}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y'z' \\ &\quad + (-z_o)A_{\text{O},l} \exp[B_{\text{O},l}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y' \end{aligned} \quad (35)$$

となり、第二項の  $(-z_o)A_{\text{O},l}$  を一つの係数とするとこの項は式 (34) の  $\Sigma$  の中の項と同じ形になる。

つまり、式 (34) は

$$\psi_{\text{O}} = \sum_j [A_{\text{O},j} \exp[B_{\text{O},j}\{x'^2 + y'^2 + z'^2\}]y'] + A_{\text{O},l} \exp[B_{\text{O},l}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y'z' \quad (36)$$

と書き換えることができる。

次に、 $\psi_{\text{CO}}$  を基準となる座標の  $z'$  軸まわりに  $\gamma$  回転させた波動関数  $\psi_{\text{CO},\gamma}$  を考える。

$\psi_{\text{CO},\gamma}(\mathbf{r}')$  は位置ベクトル  $\mathbf{r}'$  を  $z'$  軸まわりに  $-\gamma$  回転させたベクトル  $\mathbf{r}''$  での  $\psi_{\text{CO}}(\mathbf{r}'')$  に等しい。

$$\psi_{\text{CO},\gamma}(\mathbf{r}') = \psi_{\text{CO}}(\mathbf{r}'') \quad (37)$$

また、このときの  $\mathbf{r}''$  は

$$\mathbf{r}'' = \begin{pmatrix} x' \cos \gamma - y' \sin \gamma \\ x' \sin \gamma + y' \cos \gamma \\ z' \end{pmatrix} \quad (38)$$

である。

この  $r''$  を式 (32)(33)(36) に代入し、 $\cos \gamma, \sin \gamma$  を係数に含めると  $\psi_{\text{CO},\gamma}$  は

$$\begin{aligned}
\psi_{\text{CO},\gamma} = & \sum_j [A_{\text{CO},j} \exp[B_{\text{CO},j}\{x'^2 + y'^2 + z'^2\}]x'] \\
& + \sum_j [C_{\text{CO},j} \exp[D_{\text{CO},j}\{x'^2 + y'^2 + z'^2\}]y'] \\
& + E_{\text{CO}} \exp[F_{\text{CO}}\{x'^2 + y'^2 + z'^2\}]x'z' \\
& + G_{\text{CO}} \exp[H_{\text{CO}}\{x'^2 + y'^2 + z'^2\}]y'z' \\
& + \sum_j [I_{\text{CO},j} \exp[J_{\text{CO},j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]x'] \\
& + \sum_j [K_{\text{CO},j} \exp[L_{\text{CO},j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y'] \\
& + M_{\text{CO}} \exp[N_{\text{CO}}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]x'z' \\
& + O_{\text{CO}} \exp[P_{\text{CO}}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_o)^2\}]y'z'
\end{aligned} \tag{39}$$

となる。式 (31) でフーリエ変換される関数  $\psi_{g,\gamma_g} \psi_{e,\gamma_e}$  は係数の異なる二つの  $\psi_{\text{CO},\gamma}$  の積であり、以下のような形になる。

$$\begin{aligned}
\psi_{g,\gamma_g} \psi_{e,\gamma_e} = & \sum_j [A_{ge,j} \exp[B_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,1})^2\}]x'^2] \\
& + \sum_j [C_{ge,j} \exp[D_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,2})^2\}]x'^2 z'] \\
& + \sum_j [E_{ge,j} \exp[F_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,3})^2\}]x'^2 z'^2] \\
& + \sum_j [G_{ge,j} \exp[H_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,4})^2\}]y'^2] \\
& + \sum_j [I_{ge,j} \exp[J_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,5})^2\}]y'^2 z'] \\
& + \sum_j [K_{ge,j} \exp[L_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,6})^2\}]y'^2 z'^2] \\
& + \sum_j [M_{ge,j} \exp[N_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,7})^2\}]x'y'] \\
& + \sum_j [O_{ge,j} \exp[P_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,8})^2\}]x'y'z'] \\
& + \sum_j [Q_{ge,j} \exp[R_{ge,j}\{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{ge,9})^2\}]x'y'z'^2]
\end{aligned} \tag{40}$$

フーリエ変換の為にこの関数  $\psi_{g,\gamma_g} \psi_{e,\gamma_e}$  を  $\Psi_{ge}$  と置き、関数  $\Phi$  の重ね合わせとする。

$$\Psi_{ge} = \psi_{g,\gamma_g} \psi_{e,\gamma_e} = \sum_j \Phi_j \quad (41)$$

$$\Phi_j = A_j \exp[B_j \{x'^2 + y'^2 + (z' - z_{0,j})^2\}] x'^{c_{x,j}} y'^{c_{y,j}} z'^{c_{z,j}} \quad (42)$$

このとき  $\Psi_{ge}$  をフーリエ変換するには、すべての  $\Phi_j$  をフーリエ変換すればよいことがわかり、 $\Phi_j$  のフーリエ変換は以下のようになる。

$$\int \Phi_j e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' = A_j \left( \frac{\pi}{B_j} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\mathbf{K}'^2}{4B_j}\right] \exp(-iK'_z z_{0,j}) C_3 \quad (43)$$

$$C_3 = C(K'_x, 0, c_{x,j}) C(K'_y, 0, c_{y,j}) C(K'_z, z_{0,j}, c_{z,j}) \quad (44)$$

$$C(K'_n, n_0, c) = \begin{cases} 1 & (c = 0) \\ n_0 - i \frac{K'_n}{2B_j} & (c = 1) \\ \frac{1}{2B_j} - \frac{K'_n{}^2}{4B_j^2} + n_0^2 - i \frac{n_0 K'_n}{B_j} & (c = 2) \end{cases} \quad (45)$$

ここで、 $\mathbf{K}' = (K'_x, K'_y, K'_z)$  である。

式 (41) のフーリエ変換は

$$\int \Psi e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' = \sum_j \int \Phi_j e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (46)$$

となり、式 (43) より  $\Phi_j$  の係数から求めることができる。

## 2.4 $\pi$ 軌道同士での励起における微分断面積

CO<sup>+</sup> 分子に電子が衝突するときの微分断面積は式 (29) で表される。この式で  $\mathbf{k}'_i$  は実験室座標で  $z$  軸正の向きになることから、 $\mathbf{k}'_i$  の大きさ  $k'_i$  および  $\beta$  から決まる。 $\mathbf{k}'_f$  の大きさ  $k'_f$  は式 (24) より  $k'_i$  から求まる為、 $\mathbf{k}'_f$  は  $k'_i, \theta, \phi, \beta$  から決まる。また  $\gamma_g = \gamma_e = 0$  でないとき、波動関数は  $\gamma_g, \gamma_e$  によって決まる。

つまり、微分断面積は  $k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e$  によって決まる。この微分断面積を  $q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e)$  とする。また、このときの散乱振幅を  $F'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e)$  とする。

$\pi$  軌道同士の励起微分断面積は、実験的にはすべての分子軸まわりの配向  $\gamma_g, \gamma_e$  での微分断面積の平均として表される。そこで、この  $q'$  の  $\gamma_g, \gamma_e$  での二重積分を考える。

まず、 $q'$  の  $\gamma_e$  での積分を考える。二つの波動関数  $\psi_{g,\gamma_g}, \psi_{e,\gamma_e}$  は共に  $\pi$  軌道での波動関数であり、分子軸まわりに 180° 回転させると符号が反転する。

つまり、 $\psi_{g,\gamma_g}, \psi_{e,\gamma_e}$  には以下が成り立つ。

$$\psi_{g,\gamma_g} = -\psi_{g,\gamma_g+\pi} \quad (47)$$

$$\psi_{e,\gamma_e} = -\psi_{e,\gamma_e+\pi} \quad (48)$$

式 (48) より、 $F'$  と  $q'$  にはそれぞれ以下が成り立つ。

$$F'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e) = -F'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e + \pi) \quad (49)$$

$$q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e) = q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e + \pi) \quad (50)$$

このことから、この  $q'$  の  $\gamma_e$  での  $0 \rightarrow 2\pi$  の積分は以下のようにになる。

$$\int_0^{2\pi} q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e) d\gamma_e = 2 \int_0^{\pi} q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e) d\gamma_e \quad (51)$$

今、 $\psi_{e,\gamma_e}$  は  $\gamma_e$  によって分子軸まわりに回転する関数であるから、

$$\psi_{e,\gamma_e} = \cos \gamma_e \psi_{e,0} + \sin \gamma_e \psi_{e,\frac{\pi}{2}} \quad (52)$$

が成り立ち、式 (29)(31) より式 (51) の積分は以下のようにになる。

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e) d\gamma_e &= 2 \int_0^{\pi} \cos^2 \gamma_e d\gamma_e q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, 0) \\ &\quad + 2 \int_0^{\pi} \sin^2 \gamma_e d\gamma_e q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \frac{\pi}{2}) \end{aligned} \quad (53)$$

右辺の積分を実行し、両辺に  $\frac{1}{2\pi}$  をかけることで

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e) d\gamma_e = \frac{1}{2} [q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, 0) + q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \frac{\pi}{2})] \quad (54)$$

が得られる。

次に、得られた式 (54) を  $\gamma_g$  で積分する。 $\psi_{g,\gamma_g}$  は式 (55) と同様に

$$\psi_{g,\gamma_g} = \cos \gamma_g \psi_{g,0} + \sin \gamma_g \psi_{g,\frac{\pi}{2}} \quad (55)$$

と表されるため、 $\gamma_e$  と同様の方法を用いて以下のようにになる。

$$\frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \gamma_g, \gamma_e) d\gamma_e = \frac{1}{4} [q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, 0, 0) + q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, 0, \frac{\pi}{2}) + q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \frac{\pi}{2}, 0) + q'(k'_i, \theta, \phi, \beta, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})] \quad (56)$$

つまり、 $\gamma_g, \gamma_e$  での励起微分断面積の平均は4つの励起微分断面積の平均で表せる。

CO<sup>+</sup>分子の $\pi$ 軌道の波動関数 $\psi_{CO}$ は、式(32)より $\psi_C$ と $\psi_O$ に分けられる。

これは $\gamma_g, \gamma_e$ で関数を回転させても同様であり、始状態と終状態の波動関数 $\psi_{g, \gamma_g}, \psi_{e, \gamma_e}$ をそれぞれ

$$\psi_{g, \gamma_g} = \psi_{g, C} + \psi_{g, O} \quad (57)$$

$$\psi_{e, \gamma_e} = \psi_{e, C} + \psi_{e, O} \quad (58)$$

とする。 $\psi_{g, \gamma_g}, \psi_{e, \gamma_e}$ は以下のようになる。

$$\psi_{g, \gamma_g} \psi_{e, \gamma_e} = \psi_{g, C} \psi_{e, C} + \psi_{g, O} \psi_{e, O} + \psi_{g, C} \psi_{e, O} + \psi_{e, C} \psi_{g, O} \quad (59)$$

ここで、核間距離 $z_o$ から以下の近似を用いる。

$$\psi_{g, C}(x', y', z') \simeq \psi_{g, O}(x', y', z' - z_o) \quad (60)$$

$$\psi_{e, C}(x', y', z') \simeq \psi_{e, O}(x', y', z' - z_o) \quad (61)$$

式(31)の散乱振幅はフーリエ変換の性質から以下のようになる。

$$F(\mathbf{K}') \simeq -\frac{2}{|\mathbf{K}'|} \{ (1 + e^{-iK_z z_o}) \int \psi_{g, C} \psi_{e, C} e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' + \int (\psi_{g, C} \psi_{e, O} + \psi_{e, C} \psi_{g, O}) e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \} \quad (62)$$

ここで $\psi_{g, C} \psi_{e, O} + \psi_{e, C} \psi_{g, O}$ の影響が少ないとすると散乱振幅には $(1 + e^{-iK_z z_o})$ の波が現れる。また、式(29)より微分断面積には $|1 + e^{-iK_z z_o}|^2$ の波が現れる。

### 3 結果

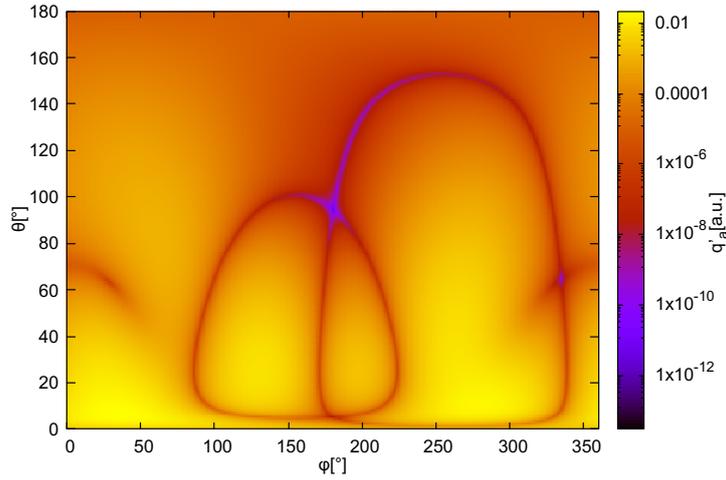
初めに、CO<sup>+</sup>分子が配向( $\beta, \gamma_g$ )の基底状態から( $\beta, \gamma_e$ )の励起状態に励起される場合の微分断面積を計算した。

式(43)(46)より、解析的に求めた微分断面積を $q'_a$ とし、 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ, 0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ の範囲で $(\theta, \phi)$ をそれぞれ $1^\circ$ 毎に変化させた時の $q'_a$ をグラフにプロットした。

なお、計算に用いた入射運動量の大きさ $k_i$ 、励起エネルギー $\Delta E$ 、角度 $\beta, \gamma_g, \gamma_e$ の値は表(1)に記す。

表 1  $q'_a$  の計算に用いた値

$k_i$ [a.u.]	$\Delta E$ [eV]	$\beta$ [°]	$\gamma_g$ [°]	$\gamma_e$ [°]
2	10	40	20	110

図 3 微分断面積 (解析解) $q'_a$  の  $(\theta, \phi)$  特性

次に、 $80^\circ \leq \theta \leq 100^\circ$ ,  $160^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$  の範囲で  $(\theta, \phi)$  をそれぞれ  $1^\circ$  毎に変化させた時の  $q'_a$  をグラフにプロットした。

また、式 (46) の左辺を  $dr' = (x', y', z')$  による数値積分を用いて計算した時の微分断面積を  $q'_c$  とし、上記の  $q'_a$  と同様の範囲でグラフにプロットした。そして、数点の  $(\theta, \phi)$  での  $q'_c, q'_a$  の数値を表 (3) に示した。

数値積分はシンプソン則を用いて、 $-l_r \leq x', y', z' \leq l_r$  の範囲で分点間隔  $\delta x', \delta y', \delta z'$  の条件で計算した。

$k_i, \Delta E, \beta, \gamma_g, \gamma_e$  の値は表 (1) と同様とし、 $l_r, \delta x', \delta y', \delta z'$  は表 (2) の値を用いた。

表 2  $q'_c$  の計算に用いた値

$l_r$ [a.u.]	$\delta x'$ [a.u.]	$\delta y'$ [a.u.]	$\delta z'$ [a.u.]
10	0.4	0.4	0.4

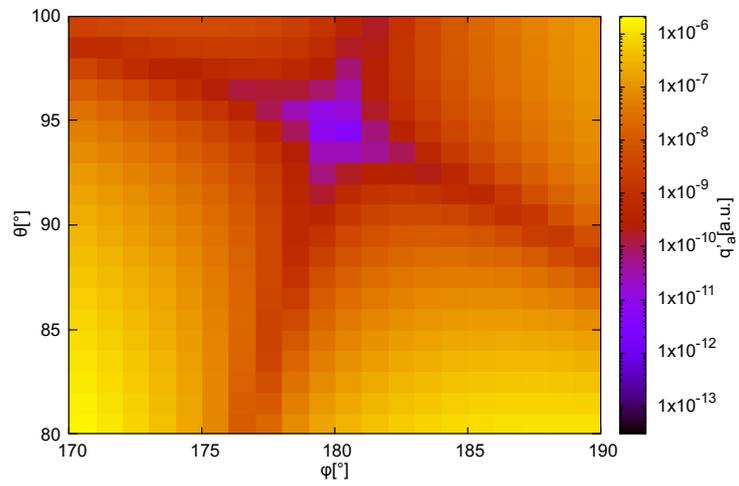


図 4 拡大した微分断面積 (解析解) $q'_a$  の  $(\theta, \phi)$  特性

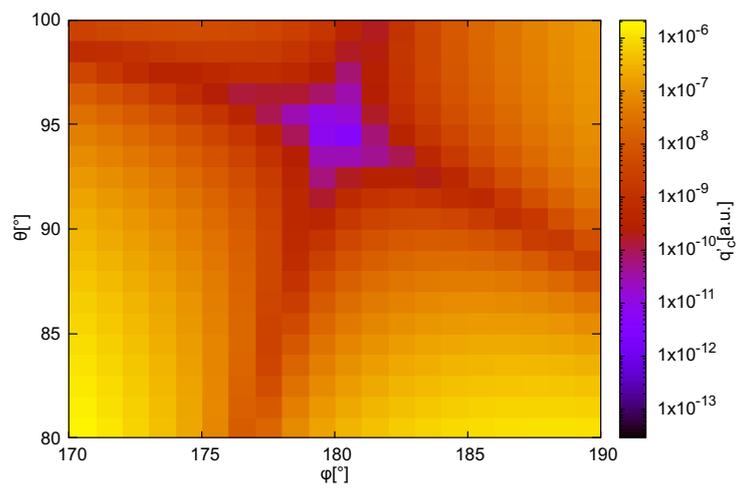


図 5 図 4 と同様の範囲で計算した微分断面積 (数値計算) $q'_c$  の  $(\theta, \phi)$  特性

表 3  $q'_a, q'_c$  の  $(\theta, \phi)$  毎の数値

$\theta$ [°]	$\phi$ [°]	$q'_c$ [a.u.]	$q'_a$ [a.u.]
90	170	0.000000318612244	0.000000319043602
100	170	0.000000004739714	0.000000004636412
90	180	0.000000001294048	0.000000001299021
100	180	0.000000001021553	0.000000001026753

図 (4)(5) より、解析的な微分断面積と数値計算による微分断面積は同様の振る舞いをするのがわかり、表 (3) より、表 (2) の数値積分の条件で微分断面積が有効数字 2 桁、3 桁で解析解と一致することがわかった。この数値積分は分点間隔を狭くすることでより高い精度で解析解と一致させることができるだろう。

続いて  $\text{CO}^+$  分子に C 側 ( $\beta = 0^\circ$ ) から電子が衝突し、O 側 ( $\beta = 180^\circ$ ) から再び衝突する再衝突過程を考える。この時 C 側から見た配向  $\gamma_g, \gamma_e$  をそれぞれ  $\gamma_{g,0}, \gamma_{e,0}$  とすると、O 側から見た  $\gamma_g, \gamma_e$  はそれぞれ  $360^\circ - \gamma_{g,0}, 360^\circ - \gamma_{e,0}$  となる。

この条件で、C 側から衝突する微分断面積と O 側から衝突する微分断面積をそれぞれ  $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ, 0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$  の範囲で図 (3) と同様に  $q'_a$  (解析解) で計算し、プロットした。 $\gamma_{g,0}, \gamma_{e,0}$  の値は表 (4) のようにし、 $k_i, \Delta E$  の値は表 (1) と同様とした。

表 4  $\gamma_{g,0}, \gamma_{e,0}$  の値

$\gamma_{g,0}$ [°]	$\gamma_{e,0}$ [°]
40	60

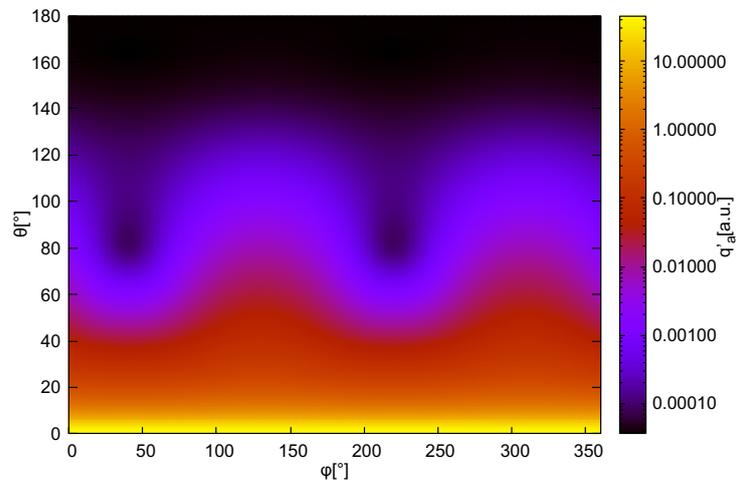


図 6 C 側から衝突させた時の微分断面積 (解析解) $q'_a$

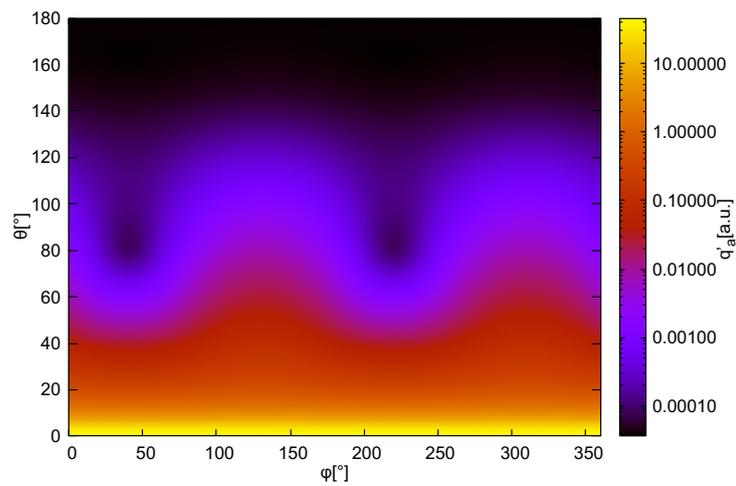


図 7 O 側から衝突させた時の微分断面積 (解析解) $q'_a$

図 (6)(7) より、一次ボルン近似において C 側から衝突した時と O 側から衝突した時の微分断面積が同様の振る舞いになることが数値的に確かめられた。

次に、式 (56) の右辺を式 (43)(46) によって求めた値を  $I_R$ 、左辺の被積分関数を式 (43)(46) によって求め、 $d\gamma_g, d\gamma_e$  によって数値積分して求めた左辺の値を  $I_L$  とした。

そして  $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ, 0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$  の範囲で  $(\theta, \phi)$  をそれぞれ  $10^\circ$  毎に変化させたときの  $I_R, I_L$  をグラフにプロットした。

また、数点の  $(\theta, \phi)$  での  $I_R, I_L$  の数値を表 (6) に示した。

$I_L$  の数値積分もシンプソン則を用いて、 $0^\circ \leq \gamma_g, \gamma_e \leq 360^\circ$  の範囲で分点間隔  $\delta\gamma_g, \delta\gamma_e$  で計算した。  
 $k_i, \Delta E, \beta$  の値は表 (1) と同様とし、 $\delta\gamma_g, \delta\gamma_e$  は表 (5) の値を用いた。

表 5  $q'_c$  の計算に用いた値

$\delta\gamma_g [^\circ]$	$\delta\gamma_e [^\circ]$
10	10

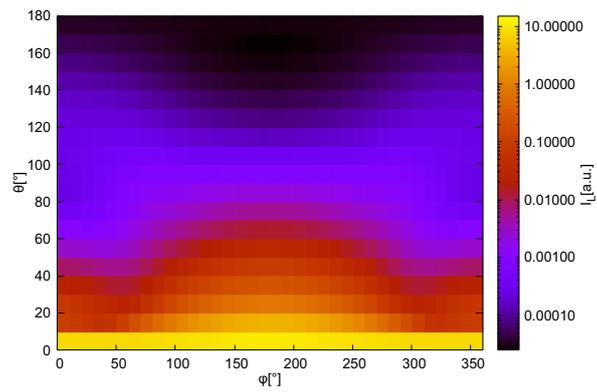


図 8  $(\theta, \phi)$  毎の式 (56) の左辺  $I_L$

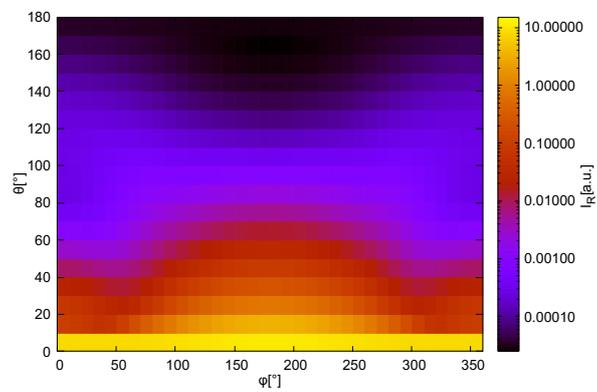


図 9  $(\theta, \phi)$  毎の式 (56) の右辺  $I_R$

表 6  $I_L, I_R$  の  $(\theta, \phi)$  毎の数値

$\theta[^\circ]$	$\phi[^\circ]$	$I_L[\text{a.u.}]$	$I_R[\text{a.u.}]$
0	210	15.2382305730291	15.2382305730291
20	120	0.532538076480341	0.532538076480341
150	270	0.000048220406417	0.000048220406417

図 (8)(9) および表 (6) より式 (56) の右辺と左辺が有効数字 15 桁ほどで一致し、 $\pi$  軌道同士での励起における式 (56) の性質が数値的に確かめられた。

最後に、上の  $I_R$  を  $d\phi = 10^\circ$  で  $\phi$  について数値積分する。実験室実験において、微分断面積は  $\gamma_g, \gamma_e, \phi$  の平均で表される為、この値は実験室実験での結果を想定した値となる。これを  $k'_i, \theta, \beta$  からなる関数  $J(k'_i, \theta, \beta)$  とする。 $k'_i = 1\text{a.u.}, 2\text{a.u.}$ 、 $\beta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  それぞれについて  $J(k'_i, \theta, \beta)$  を  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  の範囲でプロットすると以下のようなになる。

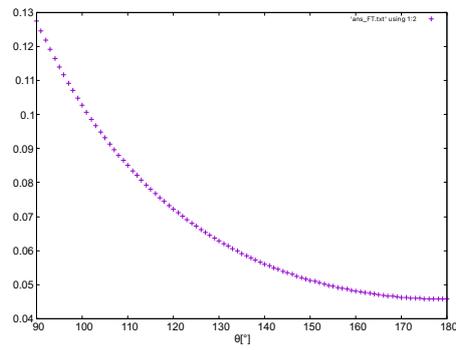


図 10 実験室での測定を想定した微分断面積  $J(k'_i, \theta, \beta)$  の  $\theta$  特性 ( $k'_i = 1 \text{ a.u.}, \beta = 0^\circ$ )

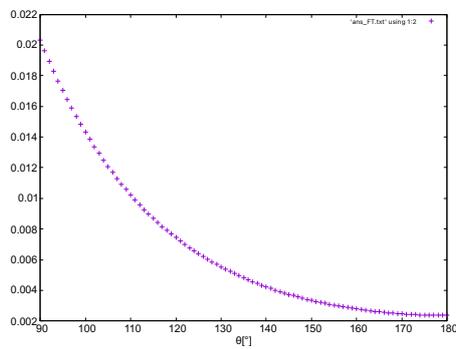


図 11 実験室での測定を想定した微分断面積  $J(k'_i, \theta, \beta)$  の  $\theta$  特性 ( $k'_i = 1 \text{ a.u.}, \beta = 90^\circ$ )

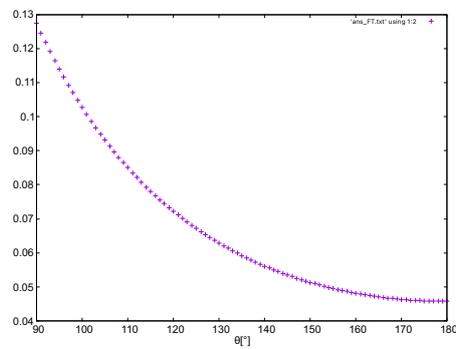


図 12 実験室での測定を想定した微分断面積  $J(k'_i, \theta, \beta)$  の  $\theta$  特性 ( $k'_i = 1 \text{ a.u.}, \beta = 180^\circ$ )

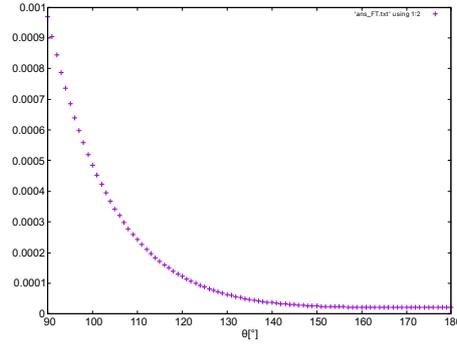


図 13 実験室での測定を想定した微分断面積  $J(k'_i, \theta, \beta)$  の  $\theta$  特性 ( $k'_i = 2 \text{ a.u.}, \beta = 0^\circ$ )

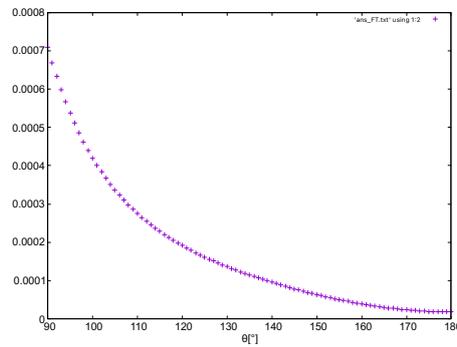


図 14 実験室での測定を想定した微分断面積  $J(k'_i, \theta, \beta)$  の  $\theta$  特性 ( $k'_i = 2 \text{ a.u.}, \beta = 90^\circ$ )

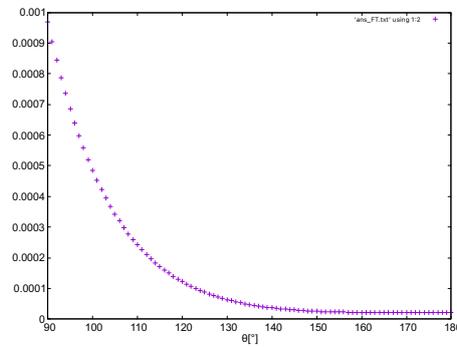


図 15 実験室での測定を想定した微分断面積  $J(k'_i, \theta, \beta)$  の  $\theta$  特性 ( $k'_i = 2 \text{ a.u.}, \beta = 180^\circ$ )

図を見ると、図 (6)(7) の結果と同様に C 側から衝突した時と O 側から衝突した時の微分断面積は同様になる。しかし、式 (62) で見たような波の形は図からは見られない。これは核間距離が小さいために  $\psi_{g,C}\psi_{e,O} + \psi_{e,C}\psi_{g,O}$  の項が無視できないからだと考えられる。今回使用している波動関数では核間距離  $z_o$  を  $1.7 \text{ \AA}$  程度に設定していた。そこで、 $z_o$  を  $10.0 \text{ \AA}$  に設定して、 $k'_i = 2 \text{ a.u.}$ 、 $\beta = 0^\circ, 90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  の条件で再びプロットした。また、 $W = \int_0^{2\pi} |1 + e^{-iKz z_o}|^2 d\phi$  を同じ図にプロットした。

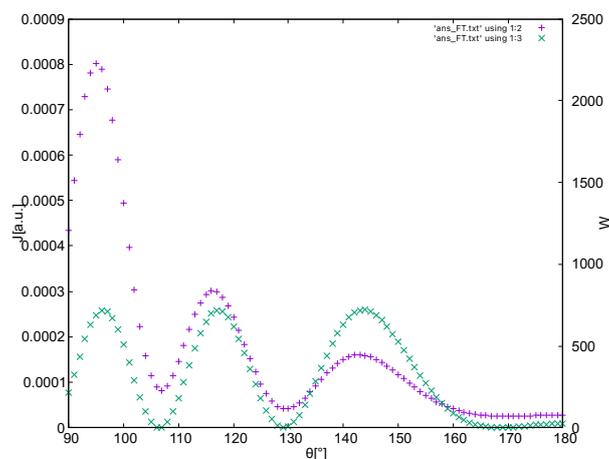


図 16 核間距離を広げた  $J(k'_i, \theta, \beta)$  の  $\theta$  特性 (紫点) と  $\int_0^{2\pi} |1 + e^{-iK_z z_0}|^2 d\phi$  の波 (緑点) の振る舞い

核間距離を大きくすることで微分断面積に波の振る舞いが確認できた。また紫の点と緑の点を比較することで  $\int_0^{2\pi} |1 + e^{-iK_z z_0}|^2 d\phi$  の波が微分断面積の振る舞いとして現れることがわかった。

## 4 結論

この研究では、異核二原子分子である CO 分子の再衝突過程を考え、ガウス関数展開された励起前後の波動関数を用いて一次ボルン近似の下で微分断面積の解析解を導出した。

また、求めた微分断面積から、実験室実験における測定結果を想定した再衝突過程での散乱の振る舞いを調べた。

一次ボルン近似の下で、C 側から衝突させた時と O 側から衝突させた時の微分断面積の振る舞いは同様になることがわかった。

## 5 謝辞

本研究を進めるにあたり、主任担当教授の森下先生には多大なご指導を頂きました。長谷川先生には研究について多くのご助言を頂きました。深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 森下 亨. 高分解能原子・分子実時間イメージングへの挑戦. 日本物理学会誌, Vol. 64, No. 7, 2009.
- [2] 森下 亨. 高強度レーザーによるアト秒領域の超高速原子・分子イメージング. 光アライアンス, 11 2011.
- [3] Toru Morishita, Anh-Thu Le, Zhangjin Chen, and C. D. Lin. Accurate retrieval of structural information from laser-induced photoelectron and high-order harmonic spectra by few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, p. 013903, Jan 2008.
- [4] 高柳 和夫. 原子衝突. 朝倉書店, 2007.