

氏 名(本 籍)	田 中 智 章 (長野県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,849 号
学位授与年月日	平成10年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	物 理 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Electronic Structure of Excited States of $O_2^+$ ( $O_2$ イオンの励起状態の電子構造)
主 査	筑波大学教授 理学博士 福 谷 博 仁
副 査	筑波大学助教授 理学博士 森 岡 弓 男
副 査	筑波大学助教授 理学博士 早 石 達 司
副 査	高エネルギー加速器研究機構助教授 理学博士 伊 藤 健 二

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

この研究では $O_2$ のしきい光電子スペクトル (TPES) を18-34eVのエネルギー領域で測定し、18-24eVと31-34eVのエネルギー領域のスペクトルについて解析を行っている。18-24eVのエネルギー領域では、9つの状態を観測した。そのうちの6つはすでに知られている $b^4\Sigma_g^-$ ,  $2^2\Phi_u$ ,  $2^2\Delta_g$ ,  $B^2\Sigma_g^-$ ,  $2^2\Pi_u$ ,  $3^2\Pi_u$ 状態であるが、今回の測定ではこれまでの文献と比較してより高い振動準位まで測定されている。また $2^2\Phi_u$ と $3^2\Pi_u$ 状態では初めてスピン・軌道相互作用分離した振動準位が観測されている。これらの状態に加えて3つの新しい振動構造が初めて観測された。そのうちの2つは $B^2\Sigma_g^-$ 状態と $3^2\Pi_u$ 状態の間のエネルギー領域にある4重項状態であり、Beebe等の理論計算の結果に基づいて $4^4\Pi_g$ と $4^4\Pi_u$ 状態の振動準位と同定された。もう1つの状態は $B^2\Sigma_g^-$ 状態の振動準位と重なるエネルギー領域に観測され、状態は $2^2\Sigma_u^-$ と同定された。今回新たに観測された $4^4\Pi_g$ と $4^4\Pi_u$ 状態についての理論的研究は非常に少ない。Beebe等はポテンシャルカーブの計算は行っているが、詳しい解析は報告していない。そこで本研究では配置間相互作用 (CI) の方法を用いてこの2つの状態、 $4^4\Pi_g$ と $4^4\Pi_u$ 状態についてのそのポテンシャルカーブをAlchemyというプログラムを使って計算し、その振動定数、平衡核間距離などを求め、計算値と実験値の比較、評価を行った。計算した値の中でポテンシャルの最小値 $T_e$ は $4^4\Pi_g$ と $4^4\Pi_u$ の両状態において実験値とよく一致している。

31-34eVのエネルギー領域についての観測によって得られたスペクトルから3つの状態を同定した。2つの状態の振動準位間隔が $O_2^{2+}$ の基底状態の準位間隔とよく一致していること、またRydbergの公式から求められる量子欠損の評価等から $O_2^{2+}$ の基底状態に解離するionic Rydberg statesと同定した。残りの1つの状態は $1\pi_u$ 軌道からの電子の放出による $2^2\Pi_u$ に同定した。この状態は今回初めて同定された。

本研究の結果から $O_2$ の新しいイオン状態が多数発見され、そのエネルギー準位について振動エネルギーを含め非常に精度の高い値が得られた。また、CI計算により四重項状態の同定が可能となった。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

$O_2$ のみならず大部分の物質の光の吸収係数は真空紫外(2-2000Å)領域で非常に大きい。 $O_2$ の吸収係数は、可視

部ではほとんど透明で2000Å程度から増加し、300Å程度から急激に減少する。吸収係数が大きい300から2000Åまでの領域のO<sub>2</sub>の研究は、太陽光と上層大気との相互作用、プラズマ中での光と中性分子との相互作用、O<sub>2</sub>分子雰囲気での化学反応等様々な分野に基礎的な資料を提供するという点で非常に重要である。本論文は、このように重要なO<sub>2</sub>の真空紫外領域における研究であり、以下の点の新たな知見を得たものとして高く評価できる。

(1)18-24eV (689Å-517Å) のエネルギー領域 : (a) $b^4\Sigma_g^-, {}^2\Phi_u, {}^2\Delta_g, B^2\Sigma_g^-, 2^2\Pi_u, 3^2\Pi_u$ 状態について高い振動準位まで測定することにより、より精度の良い分子定数が得られた。(b) ${}^2\Phi_u$ と $3^2\Pi_u$ 状態において、初めてスピン・軌道相互作用分離した振動準位が観測された。(c)新たに ${}^4\Pi_g, {}^4\Pi_u$ と ${}^2\Sigma_u^-$ 状態が発見された。

(2)31-34eV (400Å-365Å) のエネルギー領域 : (a)O<sub>2</sub><sup>2+</sup>の基底状態に解離する ionic Rydberg states を発見した。このように ionic Rydberg state が観測される可能性が出てきたことは、Rydberg state と ionic state とが非常に類似している事を利用して、将来O<sub>2</sub><sup>2+</sup>の状態のより正確な情報が得られる可能性が出てきたと言える。(b)新たに1 $\pi_u$ 軌道からの電子の放出によるエネルギーの高い ${}^2\Pi_u$ 状態が発見された。

以上から本論文は博士論文として充分独創性があり、当該分野に大きく寄与するものと思われ、高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。