

光電子光イオン同時運動量画像法による 高強度 UV レーザー場中エタノールの解離性イオン化観測

(原子力機構¹、慶大理工²、東大院理³) ○生田朋也^{1,2}、板倉隆二¹、穂坂綱一¹、赤木浩¹、
山内薫^{1,3}、神成文彦²、横山淳¹

【序】近年、高効率な反応制御法の開発を目指し、高強度レーザーパルスによって誘起される化学反応の研究が盛んに行われている。これまで、我々は、複数の反応経路を持つエタノールの解離性イオン化を対象に、レーザーパルス波形に対する反応分岐比の変化を明らかにしてきた。特に、紫外 (UV) 領域 ($\lambda \sim 400$ nm) のレーザー波長においては、近赤外領域のレーザー波長による結果と比較して解離が促進されることを見出した [1]。本研究では、光電子・光イオン同時計測 (PEPICO) 運動量画像法[2]によって、高強度 UV レーザー場中エタノールの解離性イオン化過程を観測し、イオン化および電子励起機構の解明を目指した。解離生成イオンと親イオンの電子・振動状態の対応関係は He(I) を用いた PEPICO による観測結果[3]を基に、生成イオン種から最終的な電子状態の情報を得るとともに、光電子エネルギーからイオン化直後の電子状態を同定することができる。すなわち、イオン化によって生成した電子状態と解離に至る最終的な電子状態の相関を明らかにする。

【実験】チタン・サファイアフェムト秒レーザー増幅器の出力パルス (50 fs, 1.5 mJ) を BBO 結晶 (Type I, 0.1 mm 厚) に照射し、第 2 高調波 ($\lambda \sim 400$ nm) を発生させ、集光レンズ ($f = 200$ mm) によって、超高真空チャンバー内のエタノール分子に集光した。UV パルスのパルス幅 (半値全幅) は、Self-Diffraction Frequency Resolved Optical Gating (SD-FROG) 法により測定し、約 100 fs であった。イオン化によって生成した光電子と光イオンは、複数の電極板で構成される静電レンズを用いて、それぞれ異なる位置敏感計測器へと誘導し、光電子と光イオンの同時運動量計測を行った[2]。15 ~ 33 TW/cm² のレーザーピーク強度範囲において、相関するイオン生成物を分離した光電子運動量画像を測定した。

【結果と考察】ピーク強度 15 TW/cm² の UV レーザーパルスを用いて得られた光電子運動量画像および光電子エネルギースペクトルを Fig. 1 に示す。(a)から(d) は、それぞれ、生成イオン C₂H₅OH⁺、C₂H₄OH⁺、CH₂OH⁺、C₂H₅⁺ に関連したものである。本研究では、主に、光電子エネルギースペクトルについて議論する。

親イオン(C₂H₅OH⁺) 生成に相関した光電子スペクトルにおいては、電子基底状態への 4 光子イオン化に対応する鋭いピークが 1.8 eV に観測された。過剰に 1 光子を吸収した 5 光子イオン化も高エネルギー側 5 eV 付近の強度の弱いピークとして確認できる。水素脱離イオン(C₂H₄OH⁺) 生成に相関した光電子スペクトルには、親イオンに相関したスペクトルと同様な鋭いピークに加え、ブロードな成分が存在することが確認された。鋭いピークは、親イオンに相関したスペクトルに現れるピークに比べ、約 0.4 eV 低エネルギー側に観測されている。親イオンの電子基底状態において、0.4 eV 以上の振動エネルギーが与えられると、主生成物が親イオンから水素脱離イオンになることが知られている [3]。したがって、観測された鋭いピークは、振動励起状態の親イオンが生成し、その後、水素脱離が起きることを意味する。また、低エネルギー側に現れるブロードな成分は、電子基底状態ではなく、電子励起状態への 4 光子イオン化が起こり、その後、水素脱離が起こることを示している。

一方、CH₂OH⁺ に相関した光電子スペクトルにおいては、ブロードな成分のみが観測された。

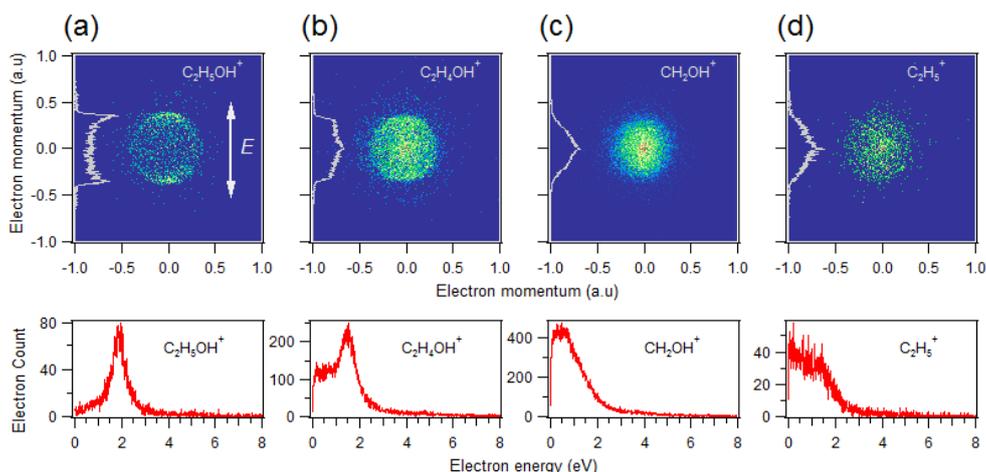


Fig. 1 紫外レーザーパルス（ピーク強度：15 TW/cm²，パルス幅：100 fs，中心波長：400 nm）を用いて得られた生成イオン (a)C₂H₅OH⁺, (b)C₂H₄OH⁺, (c)CH₂OH⁺, (d)C₂H₅⁺ に相関した光電子 3 次元運動量投影図(上)、および光電子エネルギースペクトル(下)。偏光軸は投影面に含まれ、上下方向である。

このブロードなピークの中心位置が、親イオンの光電子スペクトルにおいて観測されたピーク的位置より約 1.3 eV 低エネルギー側にシフトしている点から、このブロードなピークはエタノールカチオンの第 1 電子励起状態への 4 光子イオン化に対応していると考えられる。また、スペクトルの広がりについては、初期状態である中性エタノールの電子・振動基底状態とカチオンの第 1 電子励起状態との間の Franck-Condon 重なりによるものと解釈できる。

C₂H₅⁺ に相関した光電子スペクトルは、CH₂OH⁺ と同様に第 1 電子励起状態へのイオン化に由来するブロードな成分が主であるが、電子基底状態へのイオン化に起因する 1.5 eV 付近の成分もピークの肩として観測された。C₂H₅⁺ は、エタノールカチオンの第 2 電子励起状態、もしくはそれより上のエネルギー準位から生成することが知られているが、イオン化には、最低 5 光子のエネルギーが必要である。観測された光電子スペクトルには、第 2 電子励起状態への 5 光子イオン化に由来する構造はなく、電子基底状態、第 1 電子励起状態に由来するものが観測された。この結果は、イオン化において電子基底状態、もしくは第 1 電子励起状態のエタノールカチオンが生成し、その後、同じレーザーパルス内で電子励起が誘起されることによって、C₂H₅⁺ 生成へ解離が進行することを示している。第 2 電子励起状態と電子基底状態のエネルギー差は、UV (400nm) 1 光子エネルギーに相当し、共鳴的に電子励起が起こると考えられる。第 1 電子励起状態についても、1 光子エネルギー（約 3 eV）上のエネルギー準位には、電子励起状態が密に存在している。

生成イオンの収量比を見ると、エタノールカチオンの第 1 電子励起状態へイオン化して生成する CH₂OH⁺ は全イオン収量の 40 % を占める。他の解離イオンについても、電子基底状態へのイオン化を経由する経路と第 1 電子励起状態へのイオン化を経由する 2 つの経路があり、光電子スペクトルの形状をデコンボリューションすることによって、2 経路の分岐比を求めることができる。親イオン生成も含め、4 種の生成イオンにおける分岐比を合計すると、第 1 電子励起状態へのイオン化が優勢であり、電子基底状態へのイオン化確率に比べ、3 倍程度のイオン化確率を持つことが明らかとなった。レーザーピーク強度を 33 TW/cm² まで増加すると、フラグメントイオン生成 (C₂H₄OH⁺, CH₂OH⁺, C₂H₅⁺) において、電子基底状態へのイオン化を経由した段階的な電子励起の寄与が増えることもわかった。

【参考文献】

- [1] H. Yazawa *et al.* J. Chem. Phys. **125**, (2006) 184311. [2] K. Hosaka *et al.* Chem. Phys. Lett. **475**, (2009) 19.
 [3] Y. Niwa *et al.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **42** (1982) 91.

3A13

電子運動量分光の超高感度化：波動関数形の精密分光を目指して

(東北大多元研¹, フランクフルト大²) ○山崎優一¹, 佐藤弘典¹, D. B. Jones¹,
浅野佑策¹, 渡邊昇¹, A. Czasch², O. Jagutzki², R. Dörner², 高橋正彦¹

【序】 電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [1, 2]は、電子線コンプトン散乱を用いて分子軌道ごとの電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗) を観測する手法であり、これまで物質の電子構造に関する多くの研究が展開されてきている。近年の画像観測型 EMS 装置の開発[3, 4]により検出効率は大幅に改善されてきてはいるものの、本過程の散乱断面積は極端に小さいため、より進んだ研究を展開する目的には更なる桁違いの検出効率の向上が必須である。そこで本研究では、大型の位置敏感型二次元検出器 1 台により同時計測を行う新しい画像観測型 EMS 装置を製作し、既存のマルチチャンネル型装置[4]と比較して大幅な検出効率の向上を達成したので報告する。

【実験】 EMS 実験では高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) で生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1, E_2 と運動量 p_1, p_2 を同時計測法により測定する。既知の入射電子のエネルギー E_0 と運動量 p_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則からイオン化エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 q を同時に決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad q = p_0 - p_1 - p_2$$

大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下において、散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突として記述され、生成イオンは傍観者として振る舞う。このため、電離電子がイオン化前に持っていた運動量 p は、生成イオンの反跳運動量を用いて $p = -q$ で与えられる。以上の関係を用いることで、EMS ではイオン化状態を特定した上で、標的電子の運動量分布を測定することができる。

図 1 に、本分光装置の概略図を示す。実験は symmetric noncoplanar 配置で行った。この配置では、電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子のうち、エネルギーが相等しく ($E_1 = E_2$)、入射電子ビーム軸に対してともに 45° 方向 ($\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$) に放出されたものを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさは、検出二電子間の方位角差 $\Delta\phi$ を用いて、

$$p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + [\sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2)]^2}$$

で与えられる。本分光装置ではマイクロチャンネルプレー

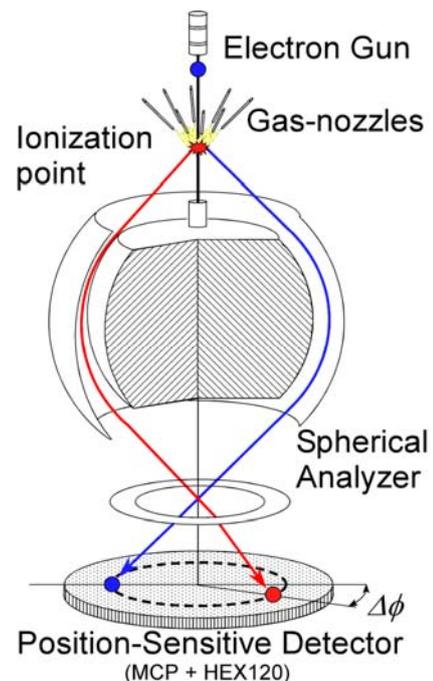


図 1 本装置の概略図。

トとマルチヒット対応のディレイライン型二次元検出器 (RoentDek, HEX120 [5]) を用いることで、検出可能な方位角範囲が $\phi = 10^\circ \sim 170^\circ, 190^\circ \sim 350^\circ$ とほぼ全方位角 2π に亘って二電子を検出する。これにより、既存の装置 ($\phi = 70^\circ \sim 110^\circ, 250^\circ \sim 290^\circ$) と比較して、検出効率の桁違いの向上のみならずカバーする運動量領域も大幅に広がる。

【結果と考察】 図 2 に、本装置で得られた Ne の 2s および 2p 軌道の電子運動量分布を、従来の装置[4]で得られたデータおよび歪曲波ボルン近似 (DWBA) による理論計算の結果と比較して示す。図 2 から、定量的な電子運動量分布を得ることに成功したことが見て取れる。入射電子強度やデータ積算時間等を考慮して検出効率を見積もったところ、従来の装置[4]と比べて本装置では少なくとも 10 倍の検出効率の向上を確認した。また図 2 から明らかのように、測定可能な運動量領域も格段に広げることになった。現在は、本装置の高い性能をさらに示すべく、これまでは不可能であった水素分子の電子運動量分布に現れる bond oscillation [2]の観測を試みている。

本装置の開発により、波動関数形の精密分光を目指した電子運動量分光の基盤を築くことができた。今後は、クラスターやラジカルなどの微量化学種を対象とした EMS、単色電子銃を用いた超高分解能 EMS、イオン画像観測法と組み合わせた高感度分子座標系 EMS [6]、および超短パルスレーザーと電子銃を用いた時間分解 EMS などへの展開が可能になると期待している。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] E. Weigold and I. E. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- [3] M. Takahashi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 2242.
- [4] M. Takahashi *et al.*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141** (2004) 83.
- [5] <http://www.roentdek.com>
- [6] M. Takahashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 213202.

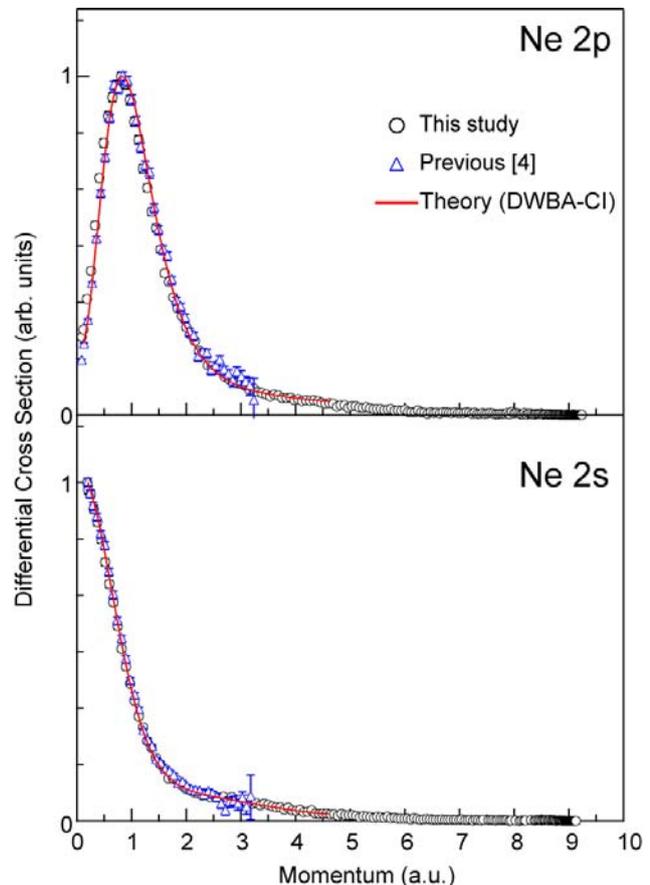


図 2 Ne の 2p および 2s 軌道の電子運動量分布。白丸は本装置による実験データ、△は従来の装置[4]による実験データ、実線はDWBAによる計算結果。

3A14

ジェット冷却した *o*-フルオロアニソールの蛍光スペクトル: Duschinsky 回転と Fermi 共鳴の解析

(¹ 青山学院大理工, ² 東工大理工) ○磯崎 輔¹, 酒田耕作², 鈴木 正¹, 市村禎二郎²

【序】

フレキシブルな置換基をもつ分子には、原子の空間的な配置の違いによる配座異性体が存在する。その構造の安定性は置換基の嵩高さや水素結合などに依存し、光物理過程、光化学過程におけるダイナミクスと密接に関与するため、分子レベルでの微視的な理解が必要である。

アニソール誘導体には、C(sp²)-O 結合を軸としたメキシ基の内部回転による異性体が存在する。cis, trans 体のようにメキシ基がベンゼン平面内に配座した構造がしばしば安定となるが、*o*-体においては non-planar 体が準安定構造として存在することが示唆されていた。我々のグループは、低温マトリクス単離法を用いて、*o*-フルオロアニソール(*o*-FA)の FT-IR スペクトルを測定した。¹ マトリクス作成後、測定したスペクトルでは trans 体のみが観測されたが、紫外光を照射したところ non-planar 体の生成が確認された。光照射により、最安定構造である trans 体から異性化反応が起こり、non-planar 体が生成することが明らかとなった。異性化の反応ダイナミクスを明らかにする上で、S₀, S₁ 状態における分子構造、振動構造に関する知見が必要である。特に、メキシ基のねじれ振動モード T は近似的に異性化の反応座標と考えられるので、その振動座標は反応に直接的に関与する重要な情報である。本研究では、ジェット冷却した *o*-FA のレーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトル、UV-UV ホールバーニングスペクトル、単一振電準位蛍光(SVLF)スペクトルを測定した。スペクトルの詳細な解析の結果、S₁ 状態における Duschinsky 回転と Fermi 共鳴による振動バンドミキシングが明らかとなった。²

【実験】

試料蒸気をキャリアガスに混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として、Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの二倍波を用いた。ノズル下流においてレーザー光を照射し、蛍光を光電子増倍管で検出することにより LIF 励起スペクトルを測定した。各振電バンドを励起し、蛍光を分光器を通して観測することにより SVLF スペクトルを測定した。量子化学計算は、Gaussian 03 を用いて構造最適化と振動数計算を行った。

【結果・考察】

図 1 に、*o*-FA の LIF 励起スペクトルと UV-UV ホールバーニングスペクトルを示す。LIF 励起スペクトルにおいて、最も低波数側に観測された高強度のピークを trans 体の 0-0 バンドと帰属した。UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定と併せて、観測されたバンドは trans 体のみ由来することがわかった。36612 cm⁻¹ のバンドを励起して SVLF スペクトルを測定した。観測された振動バンドは、trans 体の振動数計算(B3LYP/cc-pVTZ)とよく一致し、各々のバンドの帰属に成功した。

LIF 励起スペクトルで観測された主なバンドについて、SVLF スペクトルを測定した。図 2 に、0+125, 157, 194 cm⁻¹ のバンドを励起して得られた SVLF スペクトルを示す。168, 256, 320, 385, 475, 540, 600 cm⁻¹ に面外振動モード(*a*"対称)の倍音、結合音が観測され、それぞれ T₂, T₁10b₁, T₄, T₁10a₁, 10b₁10a₁, T₃10a₁, 10a₂と帰属された。これらのバンドは、図に色線で示されるように、false-origin(見かけ上の

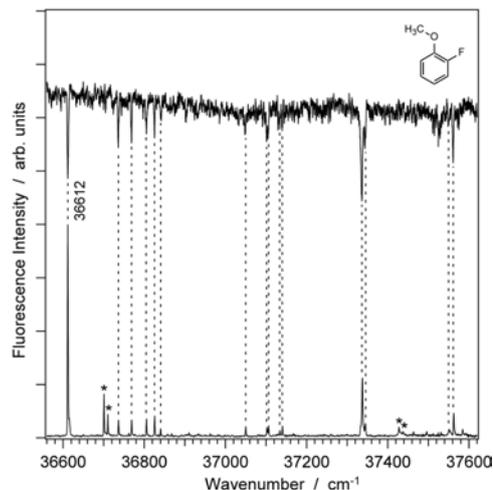


図 1. LIF excitation (lower trace) and UV-UV hole-burning spectra (upper trace) of jet-cooled *o*-FA under the condition of stagnation pressure of Ar (3.0 atm) and $X/D=30$. The hole-burning spectrum is obtained by probing the band at 36612 cm⁻¹. The asterisked bands are responsible for *o*-FA/(H₂O)₁ complex.

0-0 バンド)となっている。これは、 S_1 状態において Duschinsky 効果による基準振動座標の回転が起こり、振動モードがカップリングしていることを示唆している。

S_1 状態における、強くカップリングした2つのモードによる基準振動座標の回転は、 S_0 状態の基準振動モードの線形結合で表される。

$$\begin{pmatrix} Q'_a \\ Q'_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q''_a \\ Q''_b \end{pmatrix}$$

ここで、 Q' 、 Q'' はそれぞれ S_1 、 S_0 状態の基準振動ベクトル、 α 、 β は規格化された定数である。量子化学計算より得られた S_0 、 S_1 状態の各基準振動ベクトルから Duschinsky 行列を見積もった。 S_1 状態の計算には CIS/6-31G(d,p)法を用いた。 S_1 状態でのモード T と 10a は以下のように表され、

$$\begin{aligned} Q'_T &= +0.72 Q''_T + 0.24 Q''_{10b} - 0.39 Q''_t + 0.51 Q''_{10a} - 0.17 Q''_{16b} \\ Q'_{10a} &= +0.68 Q''_T + 0.32 Q''_{10b} - 0.59 Q''_t + 0.22 Q''_{16b} \end{aligned}$$

S_1 状態において T と 10a が強くカップリングしていることが示された。また、図3に、零次近似下での $X_n \rightarrow X_n/Y_n$ 遷移の Franck-Condon 強度を示す。これらのシミュレーション結果は実験結果をよく表している。Duschinsky 行列の解析と、振動数解析の結果より、 $0+125$ 、 157 、 194 cm^{-1} のバンドは $T^1 10a^1$ 、 T^2 、 $T^1 10a^3$ と帰属された。表1に LIF 励起スペクトルで観測されたバンドの帰属を示す。

同様に、他のバンドについても SVLIF スペクトルを測定し、振動バンドの帰属を行った。観測された複雑な振動構造は Duschinsky 回転と Fermi 共鳴によるものと理解された。

表 1. Frequencies and assignments of the bands observed in the LIF excitation spectrum.

Obs. (cm ⁻¹)	Excess energy (cm ⁻¹)	Assignment
36 612	0	0 ⁰
36 701	...	[<i>o</i> -FA/(H ₂ O)]
36 710	...	[<i>o</i> -FA/(H ₂ O)]
36 737	125	T ¹ 10a ¹
36 769	157	T ²
36 806	194	T ¹ 10a ³
36 826	214	15 ¹
36 840	228	T ¹ 10b ¹
37 050	438	6b ¹
37 102	490	t ¹ 16a ¹ ... δ (COC) ¹
37 106	494	δ (COC) ¹ ...t ¹ 16a ¹
37 134	522	t ¹ 16b ¹ ...6a ¹
37 141	529	6a ¹ ...t ¹ 16b ¹
37 337	725	1 ¹ ...?
37 345	733	?...1 ¹
37 428	...	[<i>o</i> -FA/(H ₂ O)]
37 438	...	[<i>o</i> -FA/(H ₂ O)]
37 551	939	?...18b ¹
37 562	950	18b ¹ ...?

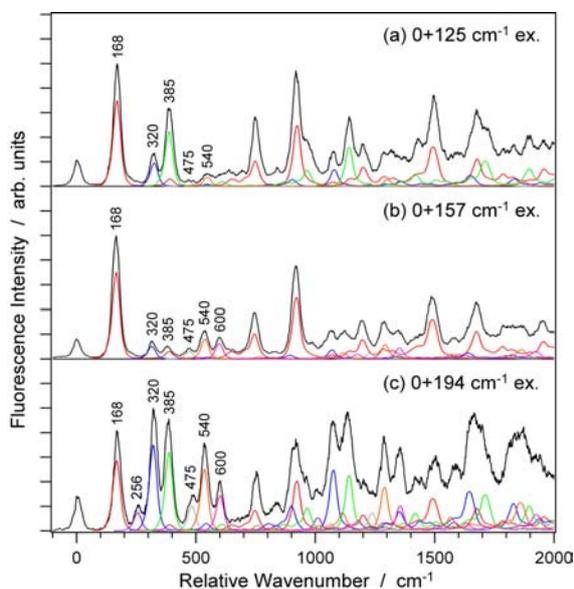


図 2. SVLIF spectra following excitation via the transitions at (a) $0+125$, (b) 157 , and (c) 194 cm^{-1} . Originlike structures built upon false origins are indicated by colored lines.

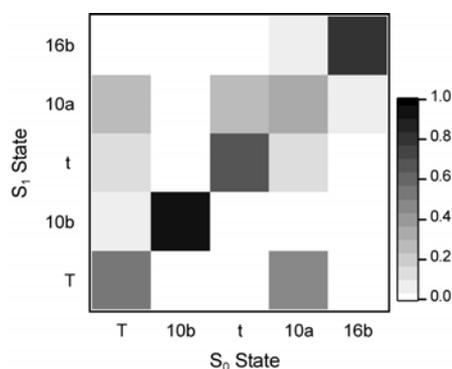


図 3. Normalized squared coefficients, calculated from the elements of the Duschinsky matrix, for the S_1 state normal modes T, 10b, t, 10a, and 16b. The magnitude of the squared coefficient is indicated by color as shown in legend. The off-diagonal relationship predicts the occurrence of the Duschinsky mixing. The quadratic terms expressed in the S_0 state normal coordinates represent the Franck-Condon distribution for the $S_0 \leftarrow S_1$ vibronic transitions.

References

- [1] T. Isozaki, K. Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, K. Tsuji, and K. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *409*, 93.
- [2] T. Isozaki, K. Sakeda, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 214308.

【序】CN や CO などのリガンド分子 1 つが(軽)金属原子に化合した分子は、一般に、その分子内異性化反応のポテンシャル障壁が比較的 low、分光学的知見から異性化過程の反応機構を解明するのに最適な分子システムの 1 つであると考えられる。そこで、我々は、近年、金属シアン、および、イソシアン化合物の分光学的研究に取り組み、これまでに、Al、Mg、Si 系に関する研究結果を報告してきている[1, 2, 3]。このうち、SiCN $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移を観測した際に、その測定したスペクトルの中に、従来報告されている分子種による信号としては帰属できない振電バンドがいくつか観測された。現時点において、本論で述べるように、そのうちの 1 つが SiCSi $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1(1^1\Sigma_g^+)$ 遷移である可能性があり、現在、実験、および、解析を進めている。

星間空間ではケイ素の元素存在比が比較的高く、ケイ素を含んだ分子は星間分子として、古くから興味もたれている。特に、SiC₂ は C_{2v} の分子対称性をもち、双極子モーメントを有するため、回転スペクトルの観測が可能であり、実際、星間分子として、電波観測により数多くの観測がなされ、その観測結果に基づいて天文学的研究が展開されている。この SiC₂ との関連から、SiCSi にも多くの感心もたれ、1980~90 年代にかけて様々な量子化学計算が報告されており、その結果、基底状態の最安定構造は、SiC₂ 同様、 C_{2v} であると予測され、精密な分子構造も推定されている[4]。これらの予測情報を基に、実験室において、そのスペクトル観測が試みられているが、マトリクス中では、SiCSi の赤外スペクトルが報告されている[5]ものの、気相では、回転、振動、電子遷移のいずれも、未だに観測の報告はない。

本研究では、偶然に観測された未帰属の振電バンドの回転構造を解析し、その回転定数から、そのスペクトル分子種が SiCSi であり、その遷移が $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1(1^1\Sigma_g^+)$ であろうと考えられるので、報告する。

【実験】未帰属の振電バンドは SiCN のジェット分光実験にて不純物として観測された信号であり、実験条件は SiCN のそれと同様である[3]。この未帰属分子種は、レーザー蒸発法により生じる Ar プラズマ中で生成した。この分子種中の Si(現在、SiCSi と考えているので)は、レーザー蒸発に用いたターゲットから供給した。分子種中の C は CN のソースである CH₃CN がプラズマ中で分解することにより供給されているものと思われる。レーザー誘起ケイ光 (Laser Induced Fluorescence; LIF) は、ノズルオリフィスの下流、約 40 mm で観測し、高分解能スペクトルの測定では、色素レーザーの共振器内にエタロンを挿入し、レーザーエネルギー幅の狭帯域化を図った (~ 0.02 cm⁻¹)。単一振電準位 (Single Vibronic Level; SVL) からの分散ケイ光スペクトルは、LIF を 500 mm 分光器で分光して測定した。

【結果】Ar ジェット中で観測した未帰属の振電バンドは、35,416 cm⁻¹ の紫外領域にバンドオリジンをもち、低エネルギー側にシェードしている。この回転構造は、P、Q、R の 3 つのブランチからなり、“単純な回転解析”の結果、回転定数が $B' = 0.2164$ cm⁻¹、 $B'' = 0.25012$ cm⁻¹ と得られた。仮に、この分子種が SiCSi ならば、Si の安定同位体種 ²⁸Si の核スピンの 0 であるため、 X^1A_1 電子基底状態では + パリティ(もしくは s パリティ)の回転準位のみ存在することになる。“単純な回転解析”とは、全ての回転準位が存在すると過程した場合の解析であり、偶パリティの回転準位のみ存在する場合に

は、回転定数は、その半分程度となる。分子軌道計算では、 $1/2(B+C)$ が約 4100 MHz と報告されており[4]、観測スペクトルから得られた回転定数 B'' の半分は、ほぼ、この値に相当している。これが、今回注目する未帰属の振電バンドが SiCSi の $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移であろう考える根拠の1つである。

MR CI レベルの量子化学計算では、 $X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 電子基底状態の他、 $1^1\Delta_u$ 、 $1^1\Sigma_u^-$ 、 $1^1\Pi_u$ 、 $1^1\Pi_g$ 、 $1^1\Sigma_u^+$ 、 $1^1\Delta_g$ の多くの電子励起状態が予測されている[4]。これらは、 $1^1\Delta_g$ を除き、直線構造が最安定な電子状態であるが、この非直線 $1^1\Delta_g$ 状態による非交差 (avoided crossing) により、多少、複雑な状況が予想されている。この計算結果からは、 $1^1\Delta_u$ 、 $1^1\Sigma_u^-$ と $1^1\Pi_u$ がほぼ 2.7 eV 程度であり、 $1^1\Delta_u^-$ 、および、 $1^1\Pi_u - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移が青の可視領域に存在し、さらに、 $1^1\Sigma_u^+$ は 4.9 eV 程度で、 $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移は $39,500\text{ cm}^{-1}$ 程度と予想されている。本研究では、分子軌道計算プログラム パッケージ molpro [6] を用いて、既報 [4] より大きな基底関数 (aug-cc-pV(Q+d)Z) を使用して、同様の計算を試みたところ、 $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移が、 $37,400\text{ cm}^{-1}$ と報告値より低い遷移エネルギーが得られた。この予測値の違いの原因は、現在、検討中であるが、観測した振電バンドは、この SiCSi の $1^1\Sigma_u^+ - X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 遷移の直線-屈曲遷移であろうと考えている。励起状態は直線構造のため、回転構造が低エネルギー側にシェードすること、つまり、 $B' < B''$ と矛盾していない。

今注目している振電バンドからの SVL 分散ケイ光スペクトルは測定しているが、現時点では、分解能の低いものに留まっている。観測できた振動構造からは、多原子分子であろうということは判別できるものの、報告されている基準振動数との詳細な比較も困難な段階である。現在、エネルギー分解能を上げたスペクトルの測定を計画しており、発表では、この $X^1A_1 (1^1\Sigma_g^+)$ 電子基底状態の振動構造からも議論したい。

LIF 励起スペクトルには、今注目している振電バンドの約 90 cm^{-1} 高エネルギー位置に、この振電バンドと似た特徴 (回転構造の輪郭やケイ光寿命) をもつバンドが観測されている。しかしながら、このエネルギー領域が色素レーザーの発振領域の限界にあり、実験的問題から、その回転構造を分離したスペクトルの測定には至っていない。

上で述べた本研究の分子軌道計算でも、既報 [4] と同様な電子励起状態が、いずれも報告値より低いエネルギーであるものの、予想されている。実験では、同じ実験条件で、 Si_2 の $L^3\Pi_g - D^3\Pi_u$ 遷移の約 $28,000\text{ cm}^{-1}$ から高いエネルギー領域 (紫外) を観測しているが、この観測範囲内には SiCN $A^2\Delta - X^2\Pi$ 遷移 [3] や SiNSi のいくつかの電子遷移 [7]、それに SiCH₂ の電子遷移 [8] が確認されているものの、今回注目している振電バンドの他に、SiCSi の電子遷移の可能性をもつバンドは認められていない。

¹⁾ M. Fukushima, Chem. Phys. Lett. 283, 337 (1998).

²⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, J. Chem. Phys. 127, 044314 (2007); 他.

³⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, 62th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper TA05 (2007); 他.

⁴⁾ A. Spielfiedel, S. Carter, N. Feautrier, G. Chambaud, and P. Rosmus, J. Phys. Chem. 100, 10055 (1996); 他.

⁵⁾ J. D. Presilla-Marquez and W. R. M. Graham, J. Chem. Phys. 95, 5612 (1991); 他.

⁶⁾ MOLPRO 2009.1, H.-J. Werner and P. J. Knowles.

⁷⁾ 本良千隼、住吉吉英、遠藤泰樹、福島勝、石渡孝、第 2 回分子科学討論会 1B03、福岡 (2008); 他.

⁸⁾ W. W. Harper, K. W. Waddell, and D. J. Clothier, J. Chem. Phys. 107, 8829 (1997).

分子イオンの時間分解吸収分光

(岡大院・自然)○藤森 隆彰, 大江 裕公, 川口 建太郎

【序】イオンと電子の解離性再結合反応の速度定数はイオンの星間空間における存在量を見積もる場合に重要なパラメータである。これまで時間分解赤外発光分光により、 H_3^+ と e^- の再結合反応を調べてきたが、発光分光では H_3^+ の濃度を測定することは難しい。そこで電子密度をラゲミューラープログ法で求め、 $[\text{H}_3^+]=[e^-]$ の仮定により、 H_3^+ の濃度として速度定数の決定に利用した。一方吸収分光では吸収強度によりイオンの存在量を求めることができる利点があるので、本研究では時間分解フーリエ分光法を吸収の時間変化に応用した。イオン種として H_3^+ を用い、 H_3^+ の解離性再結合反応の速度定数の測定を行い、天竺の測定^[1]と比較した。また H_2F^+ の ν_1 と ν_3 バンドは以前測定されていたが、最近我々は ν_2 バンドの測定をフーリエ分光器で行い帰属をすることができた^[2]がいくつかの未同定なスペクトル線が存在していた。より確実なイオン種の同定のためにイオン種が短寿命であることに注目し、時間分解分光を適用した。すなわち短寿命分子線の識別に利用する手法の確立を目的とした。

【実験】図1に実験の概略を示す。 H_3^+ は H_2 (300 mTorr)を、 H_2F^+ は H_2 (330 mTorr)と He 5 %希釈 F_2 (70 mTorr) を用いたパルス (50 μs 200 mA p-p) ホロカソード放電することで生成した。セルは内径 104 mm で、長さ 950 mm の部分をドライアイスで冷却した。多重反射機構により実効光路長 30 m にセットし、フーリエ変換型赤外分光器 Bruker IFS 120HRを用い赤外スペクトルを得た。吸収分光の場合干渉波形の中でセンターバーストの部分が突出して強いため、AD 変換時にはセンターバーストから離れた部分を 8 倍増幅した後 AD 変換している(Gain スイッチ)。今回データ処理系ソフトウェアで Gain スイッチ対応の機能を新たに付け加えることにより吸収スペクトルでの S/N 比が約 2 倍向上できた。波数分解能は 0.04 cm^{-1} で 3 μs ごとに 180 μs の間吸収スペクトルの強度変化を得た。

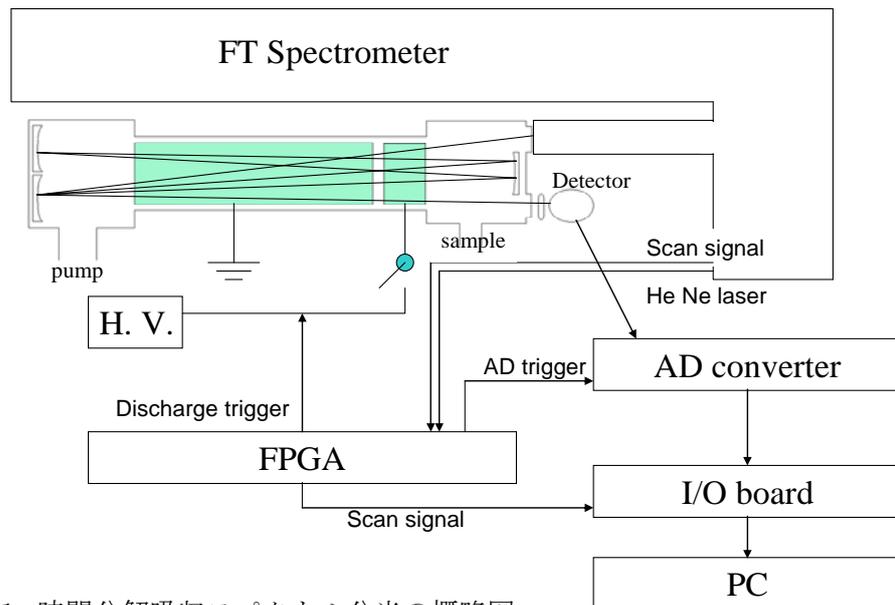
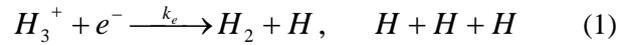


図 1. 時間分解吸収スペクトル分光の概略図

【実験結果】 図 2 に時間分解吸収分光によって得られた H_3^+ 遷移 $J'G'v-J''K''=2\ 0_1-1\ 0$ (2725.898 cm^{-1})の強度変化を示す。図 2 の absorbance のピーク値から H_3^+ $J,K=1,0$ における濃度を $11.56\times 10^9\text{ cm}^{-3}$ と見積もった。ここで遷移モーメントとして Miller と Tennyson の値^[3]を用いた。 H_3^+ は電子との再結合反応により消滅する。



(1)の過程による H_3^+ の存在量

$N_+(t)$ の時間変化は

$$\frac{1}{N_+(t)} = \frac{1}{N_+(0)} + k_e t \quad (2)$$

ここで k_e は速度定数で $N_+(0)$ は放電の切れたときの H_3^+ の密度である。そのプロットを図 3 に示す。その傾きから $k_e=4.7\times 10^{-7}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ を得た。これは天竺が差周波レーザー吸収スペクトル法で得た値 $k_e=2.5(1)\times 10^{-7}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と近い。同じ方法で H_2F^+ v_2 バンドの $2_{20}-2_{21}$ 3329.617 cm^{-1} について強度の時間変化を測定した。そのデータ解析についても報告する。

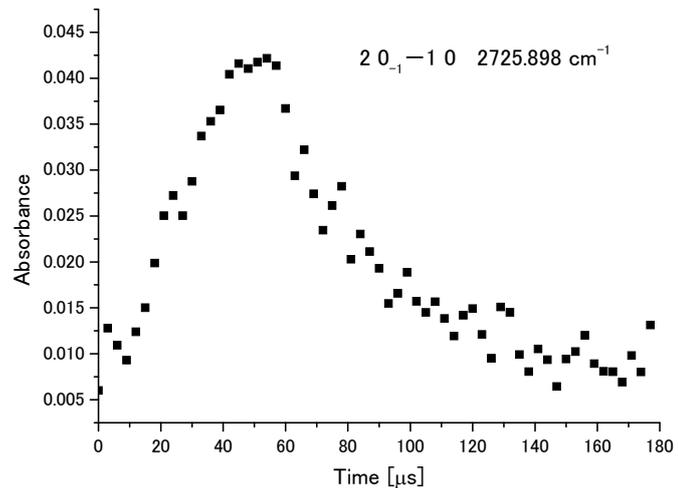


図 2. H_3^+ の時間変化

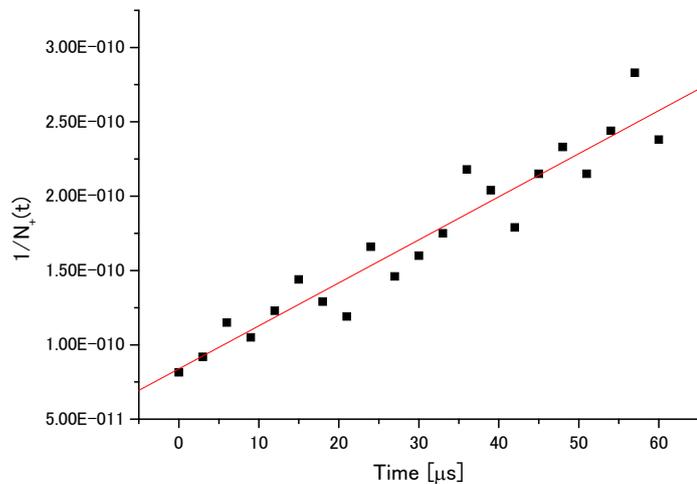


図 3. 濃度の逆数と時間との関係

[1] T. Amano. J. Chem. Phys. 92, 11, 6492 (1990)

[2] 藤森隆彰他、第 10 回分子分光研究会 2010 (東京)

[3] S. Miller and J. Tennyson, Astrophys. J. 335, 486 (1988)