

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。

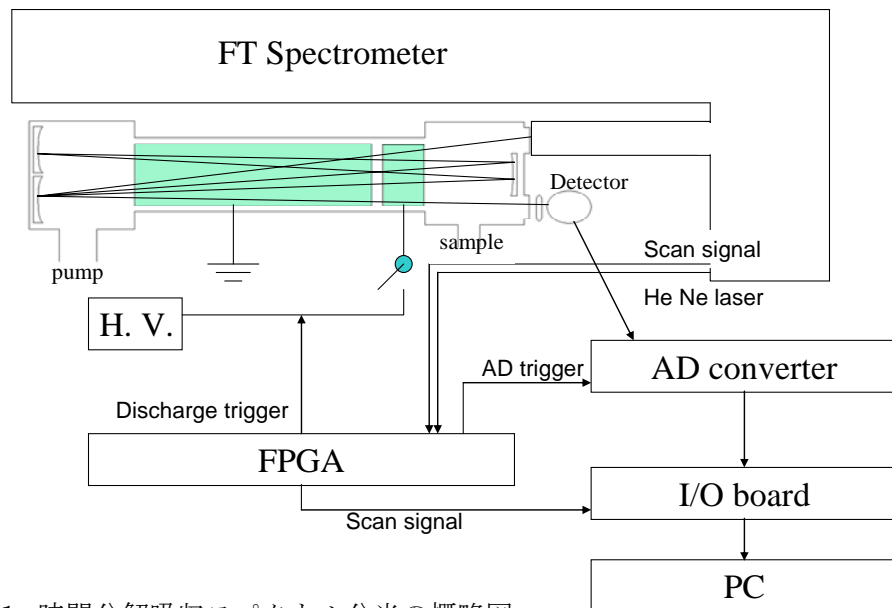
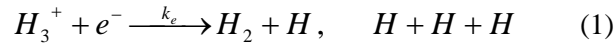


図1. 時間分解吸収スペクトル分光の概略図

【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。

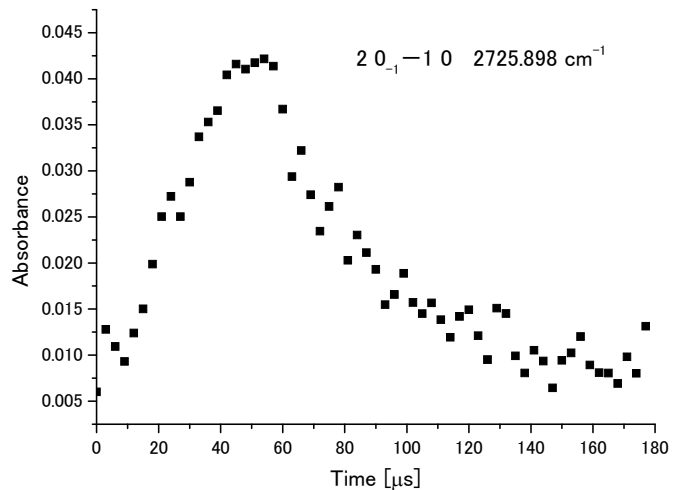


図 2. H_3^+ の時間変化

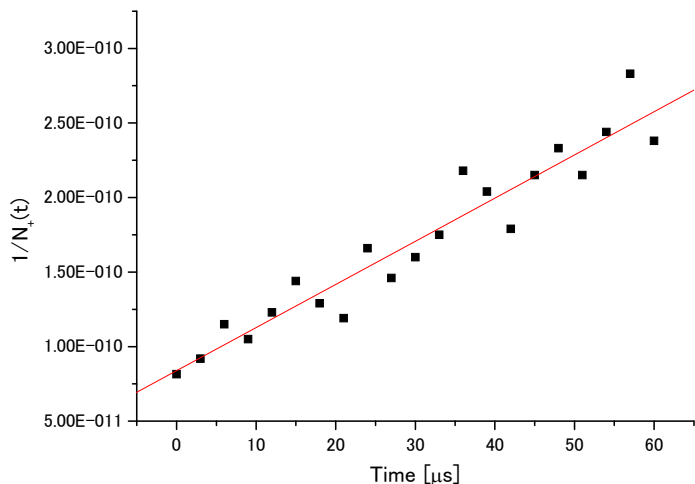


図 3. 濃度の逆数と時間との関係

[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)