

赤外 CW-OPO レーザーを用いた H_2F^+ , H_2Cl^+ の時間分解分光

(岡山大院・理*, 名古屋大・太陽地球環境研究所**) ○永廣久幸*, 藤森隆彰**, 宮本祐樹*, 唐健*, 川口建太郎*

Time-resolved Spectroscopy of H_2F^+ and H_2Cl^+
by using an Infrared CW-OPO laser

(Graduate School of Science, Okayama Univ.*, Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya Univ.***) ○Hisayuki Nagahiro*, Ryuji Fujimori**, Yuki Miyamoto*, Jian Tang*, Kentaro Kawaguchi*

【序】 イオン・分子反応は速度定数が大きく、活性化エネルギーなしに進行できるので、低温・低密度の星間空間での分子形成に大きな役割を果たしている。また、実際に多くのイオン種の存在が電波観測などでわかっている。最近の Herschel 宇宙望遠鏡による観測により、 H_2Cl^+ , HCl^+ , H_2O^+ , OH^+ 等が星間空間で検出されたが、 H_2F^+ は検出されていない。F 原子の宇宙存在度は Cl 原子の約 1/2 で、 H_2F^+ の電気双極子モーメントは H_2Cl^+ の 1.5 倍の大きさであることを考えると、未検出である原因は生成または消滅反応が異なっているのではないかと推測される。星間空間の比較的 low density 雲でのイオンの消滅機構として重要なイオン・電子再結合反応を波長 $3\mu\text{m}$ 帯の振動回転線の吸収スペクトルの時間変化から求めた。

藤森ら[1]は時間分解フーリエ変換型分光法(TR-FTS)により、 $\text{H}_2\text{F}^+ + e$ の反応速度定数を $k_e = 5.8(5) \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ と報告している。この速度定数は、同様に測定された $\text{H}_3^+ + e$ の速度定数 $k_e = 4.7 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ より 1 桁大きいことから、 H_2F^+ の星間空間での存在量が少ないことが説明される。しかし TR-FTS では SN 比が低かったため、本研究では感度と分解能で勝る CW-OPO レーザーを用いて、 H_2F^+ の速度定数を再度求め、更に H_3^+ , H_2Cl^+ の速度定数を同じ条件で測定して比較した。

【実験・解析】 測定は、Fig1. のに示すような系に赤外 CW-OPO レーザーを用いて、 $\text{H}_3^+(v_2=1-0, JK=20_1 \leftarrow 10, \nu=2725.86 \text{cm}^{-1})$, $\text{H}_2\text{F}^+(v_3=1-0, J_{KaKc}=3_{13} \leftarrow 4_{14}, \nu=3251.99 \text{cm}^{-1})$, $\text{H}_2\text{Cl}^+(v_3=1-0, J_{KaKc}=6_{06} \leftarrow 5_{05}, \nu=2691.24 \text{cm}^{-1})$ のそれぞれの遷移周波数の周辺を放電変調法で掃引し、観測した吸収線に周波数に合わせて時間分解分光による測定を行った。測定で得られたスペクトルを Fig.2 に示す。当初、

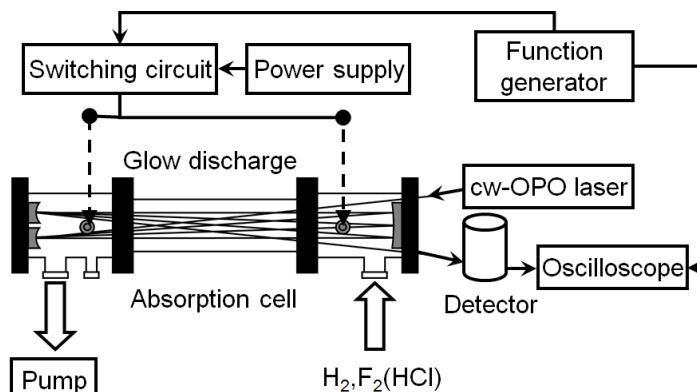
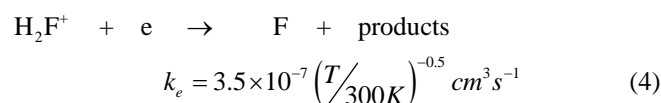
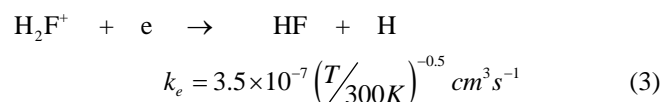
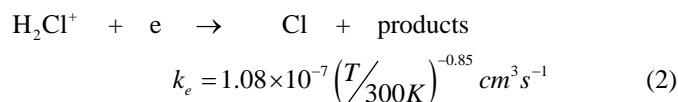
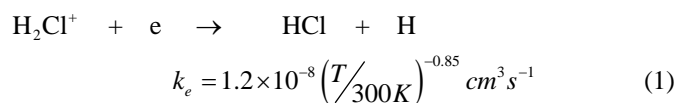


Fig.1 時間分解分光法に用いた実験系の概略図

TR-FTS のように陽イオンと電子の密度を同じと仮定して、二次反応の $1/N(\text{密度})$ プロットを試みたが、うまく合わせることができなかった。そこで観測している陽イオンの数は電子より少ないとして、擬一次反応を仮定した。その場合反応速度定数 k_e を導くためには電子密度が必要になるので、Langmuir probe 法により求めた。

【結果・考察】 $\ln N(\text{密度})$ プロットから得られた傾きを、Langmuir probe 法により得られた電子密度で除することで、各イオンについての反応速度 k_e を導出した。得られた k_e の値はそれぞれ、 $k_e(\text{H}_3^+) = 2.5(5) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $k_e(\text{H}_2\text{F}^+) = 2.1(2) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $k_e(\text{H}_2\text{Cl}^+) = 1.2(2) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ であった。この $k_e(\text{H}_3^+)$ の値は、天竺[2]による差周波レーザー吸収スペクトル法で得られた $k_e = 2.5(1) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ に近い。

Neufeld ら[3]は以下の式を仮定し、 H_2F^+ と H_2Cl^+ の星間空間での存在量を予測して



いる。この式から、本実験を行った温度条件を $T=194\text{K}$ と仮定して代入すると、 $k_e(\text{H}_2\text{F}^+) = 8.7 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $k_e(\text{H}_2\text{Cl}^+) = 1.7 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ という値が導かれる。本研究での結果は、消滅反応速度については H_2F^+ と H_2Cl^+ の間に大きな違いがないことを示し、 H_2F^+ が H_2Cl^+ に比べて少ないのは生成反応によることを示唆している。生成反応について、 H_2Cl^+ は HCl と HCl^+ からの 2 種類の経路を持つという点で、 HF からの 1 種類しか経路を持たない H_2F^+ とは異なる。従って HCl^+ が H_2Cl^+ の検出に関して重要であると推測できる。

【参考文献】

[1] 藤森隆彰, 博士論文(岡山大学, 2013).

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

[3] D. A. Neufeld and M. G. Wolfire. Astrophys. J. 706, 1594 (2009).

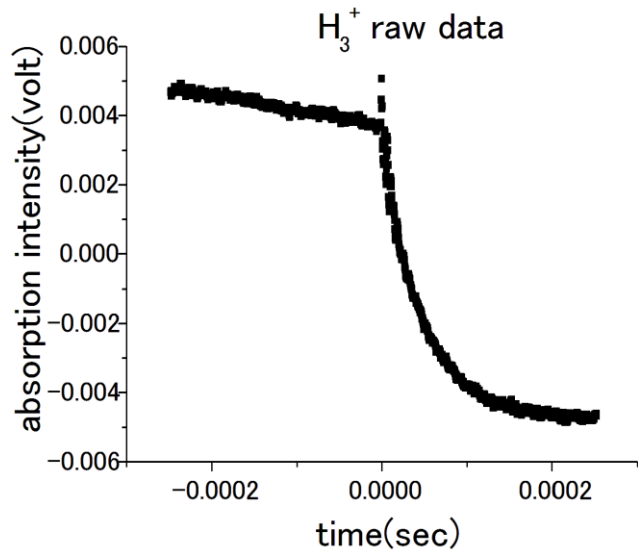


Fig.2 取得した H_3^+ の時間分解スペクトルの一例