

光解離励起分光法による OCS⁺イオンの振電構造解析

(東大院理) ○古川裕介・山内薰

【序】 OCS⁺イオンの電子基底状態の電子対称性は $^2\Pi$ であり、その振動構造はスピン軌道相互作用に加え Renner-Teller 相互作用が存在するため、きわめて複雑である。本研究では、紫外レーザー光によって OCS⁺イオンの光解離励起スペクトルを測定し、B $^2\Sigma^+$ 状態および X $^2\Pi$ 状態の振電構造を明らかにすることを試みた。OCS⁺イオンの生成には、振動準位分布の異なる OCS⁺イオンを得るために、中性 OCS 分子のリュードベリ状態の異なる振動準位を中間状態とした共鳴多光子イオン化法および、超短パルスレーザー($\lambda = 800$ nm) によるイオン化法を用いた。

【実験】 音速ジェット中の OCS 分子に紫外レーザー光 ($\omega = 35400\text{-}36400\text{ cm}^{-1}$) を照射し、OCS 4p リュードベリ状態の異なる振動準位 P $^1\Sigma^+(0,0,0)$ 、D $^1\Delta(\Pi_{3/2})(0,0,0)$ 、F $^1\Delta(\Pi_{1/2})(0,0,0)$ 、F $^1\Delta(\Pi_{1/2})(0,0,1)$ 、D $^1\Delta(\Pi_{3/2})(0,2,0)$ を中間状態とした (2+1) 共鳴多光子イオン化法によって X $^2\Pi$ 状態の OCS⁺イオンを生成させた。また、OCS⁺イオン生成の別の方法として紫外レーザー光の代わりに 800 nm の超短パルスレーザー光 (100 fs ~0.5 mJ) を照射することによって OCS⁺イオンを得た。

それぞれ異なる振動準位に分布させた OCS⁺イオンに紫外レーザー光 ($\omega = 35,500\text{-}44,000\text{ cm}^{-1}$) を照射し、OCS⁺イオンの前期解離性の電子励起状態へ励起し、解離生成物 S⁺ を飛行時間型質量分析器によって検出しながら紫外レーザー光の波長を掃引し、OCS⁺イオンの光解離励起スペクトルを測定した。

【結果・考察】 OCS F $^1\Delta(\Pi_{1/2})(0,0,0)$ 、F $^1\Delta(\Pi_{1/2})(0,0,1)$ リュードベリ状態を中間状態としたときの OCS⁺励起スペクトルを図 1 に示す。リュードベリ状態を中間状態とした(2+1)REMPI 法によってイオン化した OCS⁺イオンの振動状態は、それぞれ共鳴させたリュードベリ状態と同じスピン・軌道準位、振動準位に主に分布している。また、D $^1\Delta(\Pi_{3/2})(0,2,0)$ リュードベリ状態を中間状態としたときの OCS⁺励起スペクトルには、OCS⁺ X $^2\Pi$ 状態の Renner-Teller 効果による振動準位分裂を反映して複雑な振動構造が観測された。一方、超短パルスレーザー光を用いたイオン化によって生成した OCS⁺イオンを始状態としたときの OCS⁺励起スペクトル (図 2) には、X $^2\Pi(0,0,0)$ 準位からの遷移が最も強く観測され、振動準位の励起した X $^2\Pi(0,0,1)$ 、X $^2\Pi(0,0,2)$ 、X $^2\Pi(1,0,0)$ 、X $^2\Pi(0,1,0)$ 準位からの遷移も観測された。

測定したすべての $B^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$ 光解離励起スペクトルについて振動帰属を試み、 $X^2\Pi$ 状態の 8 つの振動準位から $B^2\Sigma^+$ 状態の 12 の振動準位への遷移を帰属した。振動準位の帰属に基づいて $B^2\Sigma^+$ 状態と $X^2\Pi$ 状態のそれぞれの振動準位について振動準位エネルギーを求めた。 $B^2\Sigma^+$ 状態の振動準位エネルギーは Dunham 展開項によって記述し、 $X^2\Pi$ 状態の振動準位エネルギーは、スピン軌道相互作用および Renner-Teller ポテンシャルを考慮した振動ハミルトニアンを構築することによって記述した。最小自乗法によって $B^2\Sigma^+$ 状態と $X^2\Pi$ 状態の 17 つの振動パラメータを決定した(表 1)。

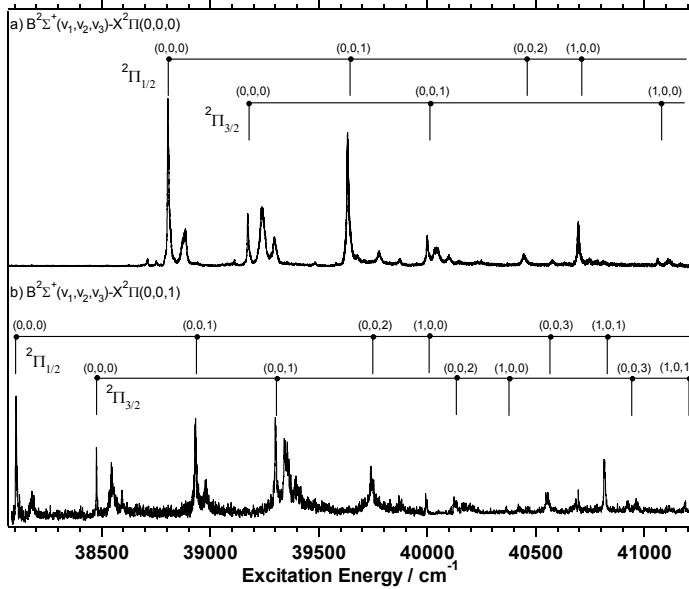


図 1 : a) OCS $F1\Delta$ ($\Pi_{1/2}$) (0,0,0)、b) $F1\Delta$ ($\Pi_{1/2}$) (0,0,1) リュードベリ状態を中間状態としたときの OCS^+ 励起スペクトル

$B^2\Sigma^+$	
ω_1	1906.1(6)
ω_2	496.9(24)
ω_3	833.1(5)
X_{11}	-17.7(3)
X_{12}	-8.1(7)
X_{13}	-6.1(3)
X_{22}	-5.4(12)
X_{23}	-14.9(4)
X_{33}	-6.2(2)

$X^2\Pi$	
ω_1	2072.8(11)
ω_2	448.5(13)
ω_3	706.8(16)
k_{223}	-31.1(59)
k_{333}	-18.3(16)
A_{SO}	-371.8(4)
ε	-0.195(5)

表 1 : OCS^+ の $B^2\Sigma^+$ 状態および $X^2\Pi$ 状態の振動パラメータ (cm^{-1})

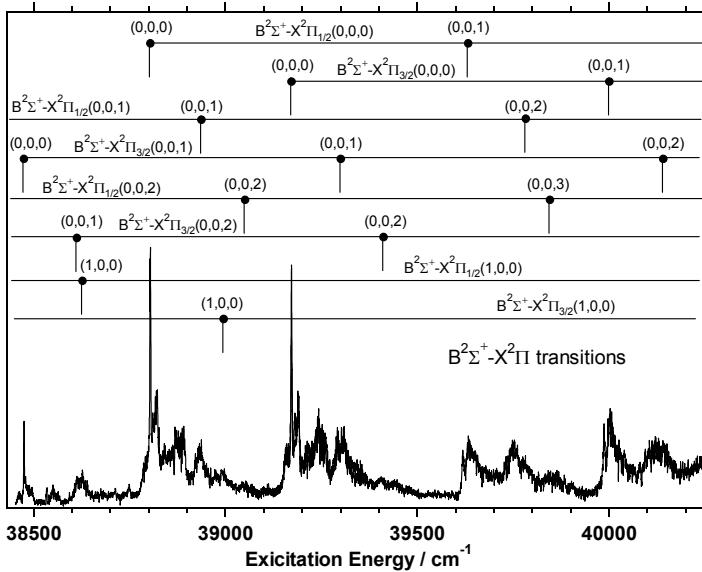


図 2 : 超短パルスレーザーによってイオン化したときの OCS^+ 励起スペクトル