1Cp02

TiS E³ - X³ の電子スペクトル:スピンー軌道相互作用定数の決定

(東工大院 理工) 小林 かおり,金森 英人

序

7400 cm⁻¹付近に存在する TiS の E³П-X³Δ遷移の(0,0)バンドを測定、解析につ いて報告する。TiS の E³П-X³Δ遷移は TiO からの類推により、遷移強度が弱いと考え られ、これまでには分解能 0.05 cm⁻¹のフーリエ変換発光分光による測定例¹があるの みである。この遷移は S 型星でも観測されている。²このフーリエ変換発光分光以外 の TiS の C³Δ-X³Δ、b¹Π-X³Δなどの高分解能分光の研究³⁴⁵においても TiS のスピンー軌 道相互作用定数は、決定されていなかった。これはΔΩ = ΔΛとなる遷移のみが解析さ れ、遷移強度の弱いΔΩ ≠ ΔΛとなるバンドの研究がなされていなかったためである。

このような含金属クラスターは可視から近赤外領域に低い電子状態が多数存在 し光触媒への応用も期待されるため、これらの電子状態を解明する分光学的研究が必要 とされている。スピン多重度の高い含金属クラスターの電子状態の詳細な研究には分解能 の高い cw レーザー分光法が有効である。しかしながら、含金属クラスターは多くの場合、 高濃度で生成させることが困難であることに加えて、波長が1ミクロン以上の領域では光電 子増倍管を用いた発光分光が不可能となるため研究例が少なく、それに代わる高感度な 吸収分光法が必要とされてきた。高感度化のために位相変調器を用いた周波数変調型の 分光器を製作し、遷移強度の弱いTiSの E³II-X³Δ遷移の測定を行い、スピンー軌道相互 作用定数を目標とした。

実験·結果

192.5 MHz の電気光学低位相変調器を用いた周波数変調型(FM)過渡吸収分光 器を作成した。 TiS は Ti と CS₂との反応により生成させた。 Ti は Nd: YAG レーザーの倍波 (532 nm 約5-10 mJ/pulse)による Ti rod のアブレーションを用いて行った。CS2 はアル ゴンガスで7 - 10%程度に希釈されており、YAG レーザーに同期したパルス/ズルから噴 出される。このようにジェットとレーザーアブレーションを組み合わせることによって時間ゲ ートをかけて過渡吸収のみを測定すれば、わずかに位相変調器内に残る振幅変調の影響 を取り除くことができ、含金属クラスターの分光に必要な高感度化が可能となる。今回の TiS の場合は約3 μs の時間ゲートをかけてある。さらにジェットを用いることで低いエネル ギー準位のみに分布させることができ、得られるスペクトルを解析しやすくできる。ただし、 本研究では基底状態の Ω = 1 だけでな $\langle 2$ および3の準位にも十分な分布を得るため、CS₂ ガスの濃度などによって適切な温度に調節 $l_{\Omega} = 0.1$, 1-2, 2-3 のメインバンドに加えて Ω =0-2, 2-2 のサブバンドまで測定した。これによりスピンー軌道相互作用定数を決定する ことができた。 $\Omega = 0-1$ の測定結果の一部を図1に示す。7471 cm⁻¹ 付近の $\Omega = 1$ の λ -type doubling の下の準位(a 準位)の Q-branch head 付近である。λ-type doubling の上の準 位(b準位)のスペクトルも同じ領域に重なって見えている。Ω=2-2 R-branch の一部を図 2 に示す。図1と比較すると非常に弱いスペクトルの同定には、この FM 分光の特徴である ー次微分形のスペクトルが手がかりとなった。 $\Omega = 0-2$, 2-2のサブバンドに比べて、遷移モ ーメントのみを考慮すると相対強度が1桁小さいΩ=1-1 バンドに属する遷移も分子の population で有利なため測定されたが、解析には含めていない。A-X (0,1)バンドも数本観



 \boxtimes 2 TiS E³ Π -X³ Δ Ω = 2-2

- 1 J. Jonsson and O. Launila, Mol. Phys. 79, 95 (1993).
- 2 J. Jonsson, O. Launila, and B. Lindgren, Mon. Not. R. Astr. Soc. 258, 49 (1992).
- 3 Q. Ran, W. S. Tam, C. Ma, and A. S.-C. Cheung, J. Mol. Spectrosc. 198, 175 (1999).
- 4 R. R. Bousquet, K. C. Namiki, and T. C. Steimle, J. Chem. Phys. 113, 1566 (2000).
- 5 A. S.-C. Cheung, Q. Ran, W. S. Tam, D. K.-W. Mok, and P. M. Yeung, J. Mol. Spectrosc. 203, 96 (2000).