

OCS⁺ イオンの $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Pi$ 電子遷移の フーリエ変換発光分光

(九大院理) ○ 中嶋吉弘、田中桂一、田中武彦

・序

OCS⁺ イオンは、CO₂⁺ イオンや CS₂⁺ イオンと等価電子系イオンであり、その電子配置や分子構造に興味を持たれる。しかし OCS⁺ イオンの詳細な分光学的研究例は極めて少ない。

これまでに低分解能蛍光スペクトル¹により、310 ~ 560 nm に存在する $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Pi$ 電子遷移が観測されている。高分解能分光法による測定では、LIF²、Laser-Induced Fragmentation³ および REMPI 法⁴などの実験により、 $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移の (000)→(000) バンドのみが測定された。これらの測定から OCS⁺ イオンのスピン・軌道相互作用定数はそれぞれ $A'(\tilde{A}^2\Pi) = -111.8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A''(\tilde{X}^2\Pi) = -367.2 \text{ cm}^{-1}$ と報告されている³。

辻⁵らは OCS 分子とヘリウムの準安定状態 (He*) とのペニングイオン化反応を用いて OCS⁺ イオンの発光スペクトルを得ている。そこで今回、ペニングイオン化反応により生じた OCS⁺ イオンの電子励起状態からの発光をフーリエ変換分光法を用いて測定し、OCS⁺ イオンの振電バンドを解析したので報告する。

・実験

実験装置を Fig. 1 に示す。He* はヘリウムガス (2.5 Torr) を直径 12 mm のパイレックス管内に流して周波数 62 kHz、電流 50 mA の交流放電により生成した。生成した He* はブースターポンプ (排気速度 200 m³/hr) によりチャンパー内に導入し、OCS (数 mTorr) と反応させた。

OCS⁺ イオンの発光をレンズと二枚の鏡を用いてフーリエ変換分光器 (Bruker IFS120HR) に導き、色ガラスフィルターを通した後、光電子増倍管で検出した。波数分解能 0.04 cm⁻¹、測定波数範囲 330 ~ 450 nm で測定し、積算に 10 時間を費した。

・結果

Fig. 2 上部に観測された OCS⁺ イオンの $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Pi$ の (000)→(003) バンドの全体図を示す。今回の測定で観測されたスペクトルは低分解能蛍光スペクトル¹の結果から、 $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移の (000)→(00v) (v=2~4) バンドであると帰属した。これらのスペクトルの強度は (000)→(003) バンドが最も強く、また各振電バンドのスピン成分の強度は $\Omega = 3/2$ が強かった。これは低分解能蛍光スペクトルの測定結果と一致している。(000)→(003) バンドのスピン・軌道分裂幅は 246 cm⁻¹ でありこれは Laser-Induced Fragmentation³ で得られたスピン・軌道相互作用定数の差 (255.4 cm⁻¹) に近い値である。

Fig.2 下部に (000)→(003) バンドのスピン成分 ($\Omega = 3/2$) の高分解能スペクトルを示す。今回の測定で OCS⁺ イオンの回転構造の分離した振電バンドが初めて得られた。観測された各振電バンドの遷移波数を最小二乗解析し、 $\tilde{A}$ 状態および $\tilde{X}$ 状態の分子定数を決定した。

¹D. J. Judge and L. C. Lee, *Int. J. Mass Spectrometry and Ion Physics*, **17**, 329, (1975)

²M. Ochsen, M. Tsuji and J. P. Maier, *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 373, (1985)

³R. Kakoschke, U. Boesl, J. Hermann and E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, **119**, 467, (1985)

⁴R. Weinkauff and U. Boesl, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8482, (1994)

⁵M. Tsuji, M. Matsuo and Y. Nishimura, *Int. J. Mass Spectrometry and Ion Physics*, **34**, 273, (1980)

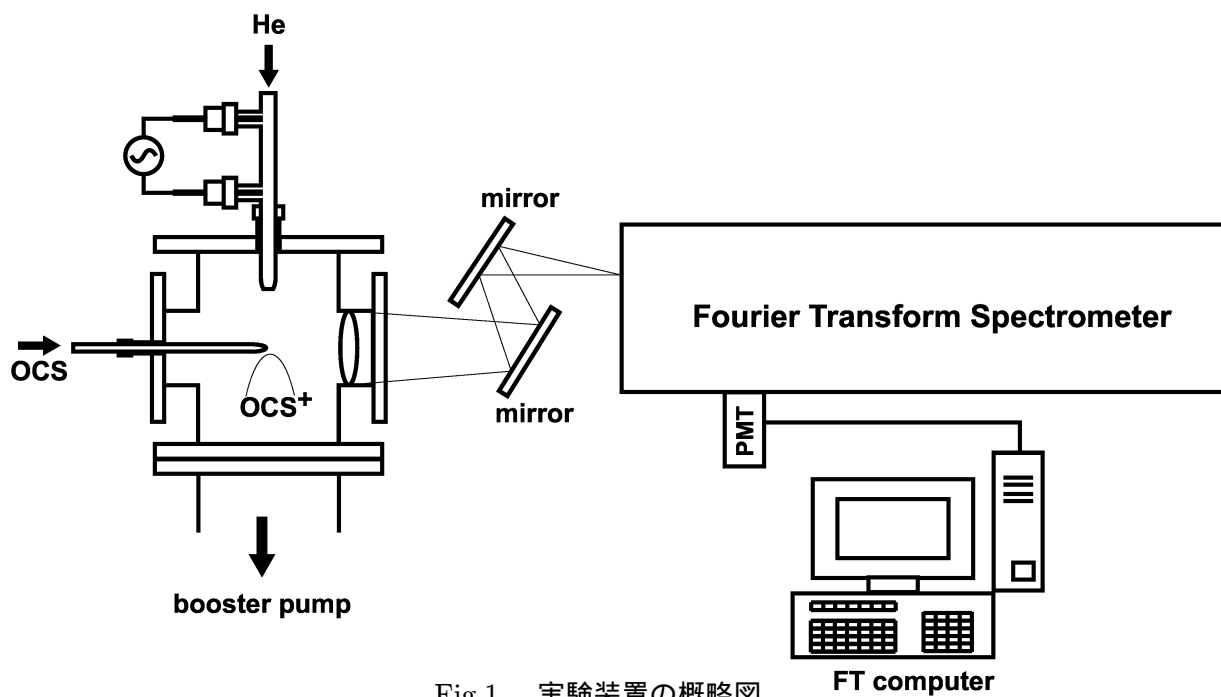


Fig.1 実験装置の概略図

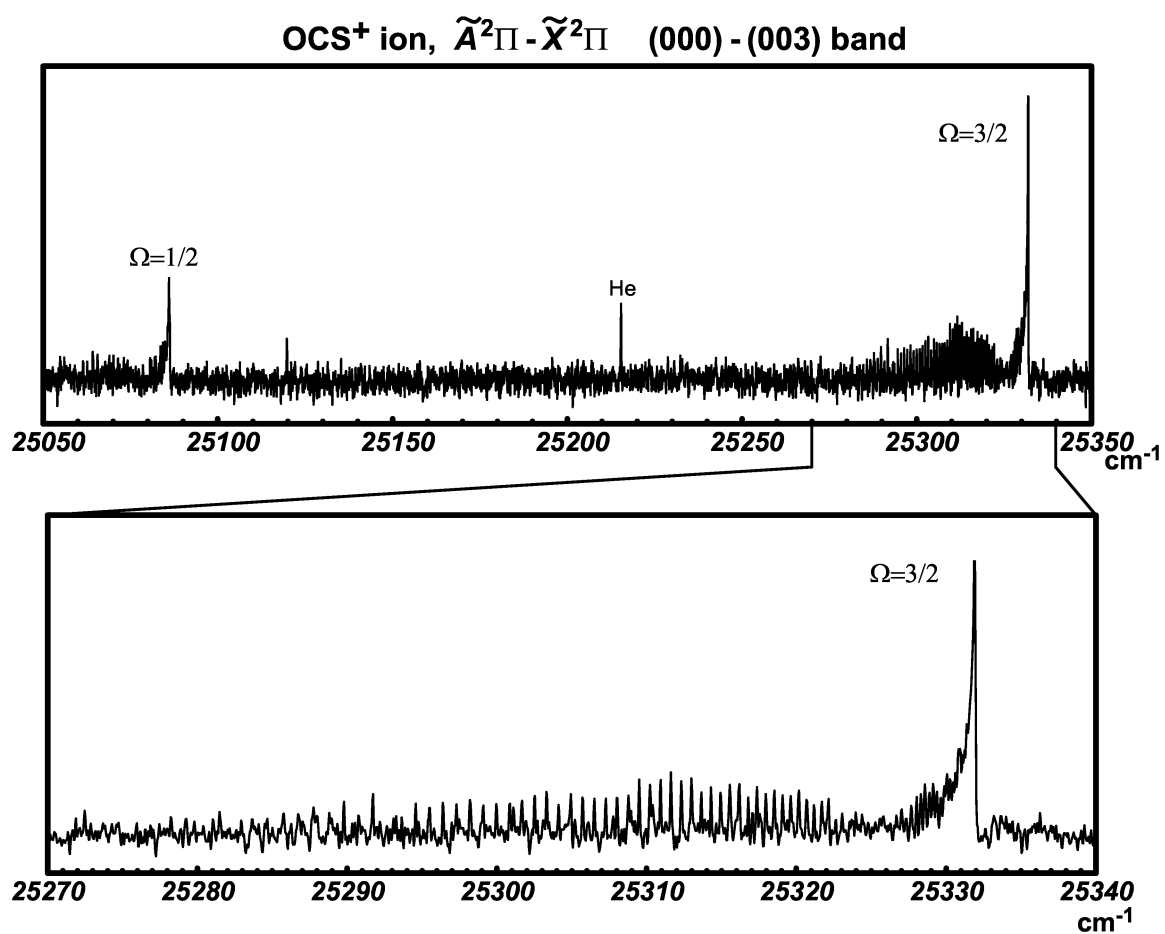


Fig.2 上 : OCS⁺ イオン $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Pi$ 電子遷移の発光スペクトル
下 : $\Omega = 3/2$ 成分のスペクトルの拡大図