

(東大院工・東大院総合)・中島正和・松山靖・住吉吉英・遠藤泰樹

【序】最近我々は二硫化炭素のパルス放電ジェット中で負イオン分子 SCCS^- のレーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルを観測した。¹⁾ LIF 励起スペクトルには4つのC-S対称伸縮振動のプログレッションが観測されているが、これらは 19821 cm^{-1} の振電バンドよりも高エネルギー側では観測されなくなる。このことは電子励起状態における何らかの無輻射過程により、蛍光量子収率が急激に減少していることを示している。中性分子 SCCS の電子親和力を分子軌道計算により見積もった値は 18980 cm^{-1} となり、蛍光量子収率が減少する領域とよく一致する。そのため、この無輻射過程が負イオンの電子脱離ではないかと推測している。

SCCS^- が蛍光を発しない領域での励起スペクトルを測定するために蛍光ディップ分光を行うと、負イオンの電子励起状態の振動構造が観測された。本研究ではさらに回転線まで分解した蛍光ディップスペクトルを測定し、スペクトルの回転線幅から無輻射過程の速度を見積もることで、電子励起状態のダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした。

【実験】 CS_2 をアルゴンで1.0%に希釈したサンプルガスを真空チャンバー中に噴出し、パルス放電ノズルで放電することで、超音速ジェット中に SCCS^- を生成した。スペクトル測定用の光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー励起のパルス色素レーザー2台(分解能: $\sim 0.02\text{ cm}^{-1}$)を用いた。蛍光検出用のレーザー光で 0_0^0 バンドの回転線1本だけを励起し、 SCCS^- からの蛍光 ($\tau_f \sim 30\text{ ns}$) を検出している。蛍光検出光パルスよりも約300 ns前で同軸・反対方向からデプレッション光をジェットに照射し、波長掃引することで特定の回転量子数のみを選択した励起スペクトルを得た。遷移の飽和による線幅の広がりを一定に保つため、蛍光の減少が30%程度になるようにデプレッション光の強度を調節し、すべてのスペクトルを測定した。実際の測定では検出している蛍光量が時間と共に揺らぐため、スペクトルのベースラインが歪んでしまう。この歪みを抑えるため、8回の測定結果を足し合わせることで1つのスペクトルを得ている。

【結果】本研究では全部で8つの振電バンドについて回転線まで分解した蛍光ディップスペクトルを観測した。 0_0^0 バンドの $P(11.5)$ の回転線をプローブして測定したディップスペクトルを図1に示す。スペクトルにはそれぞれ P 枝と R 枝が1本ずつ観測されている。 SCCS^- の電子遷移は $\tilde{A}^2\Pi_g - \tilde{X}^2\Pi_u$ の平行遷移である。そのためスペクトル中には弱い Q 枝も存在するはずであるが、S/N比が足りないために確認することができなかった。図1からはスペクトルの線幅がバンドごとに明らかに異なっていることがわかる。このことは、励起状態の寿命が各振動準位で大きく異なることを意味している。また、いくつかの異なる回転量子数を選択して蛍光ディップスペクトルを測定しても、観測される線幅にはほとんど変化が見られなかった。

ディップスペクトルの回転線幅のほとんどが寿命幅に起因していると考えられるため、得

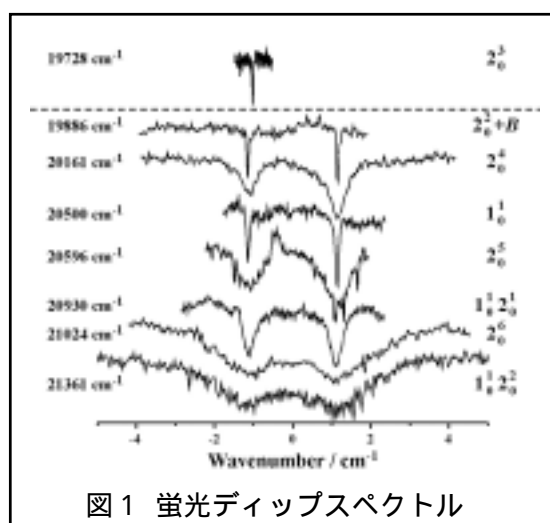


図1 蛍光ディップスペクトル

られたスペクトルはローレンツ型関数でフィットし、線幅 (FWHM) を決定した。蛍光が観測される振電準位 ($3\nu_2$: 19728 cm^{-1} 、 $\tau_f \sim 20\text{ ns}$) に対する高分解能ディップスペクトルの線幅は $\sim 0.03\text{ cm}^{-1}$ であり、この幅がレーザーの線形プロファイルやドップラー幅、遷移の飽和による幅に起因していると考えられる。従って決定した回転線幅から 0.03 cm^{-1} を差し引いた幅を励起状態の寿命幅であるとして各振電状態の寿命を見積もった。得られた励起状態寿命をバンド位置に対してプロットしたものが図 2 である。電子励起状態のゼロ振動準位における蛍光寿命は約 30 ns で、*ab initio* 計算から見積もった放射寿命、 $\sim 20\text{ ns}$ (電子遷移モーメント: 5.6 Debye) とよく一致する。蛍光を発しなくなる 19889 cm^{-1} バンドでは励起状態の寿命が 270 ps まで急激に減少し、準位のエネルギー増加と共に減少していく。もっとも高エネルギー側の 21363 cm^{-1} バンドでは励起状態の寿命が約 3 ps と見積もられた。また、同程度のエネルギーをもつ準位の寿命を比較してみると、 ν_2 振動 (C-S 対称伸縮) のみが励起された準位のほうが、 ν_1 振動 (C-C 伸縮) が励起された準位よりも短寿命であり、励起状態寿命には振動モード依存性があることが明らかになった。

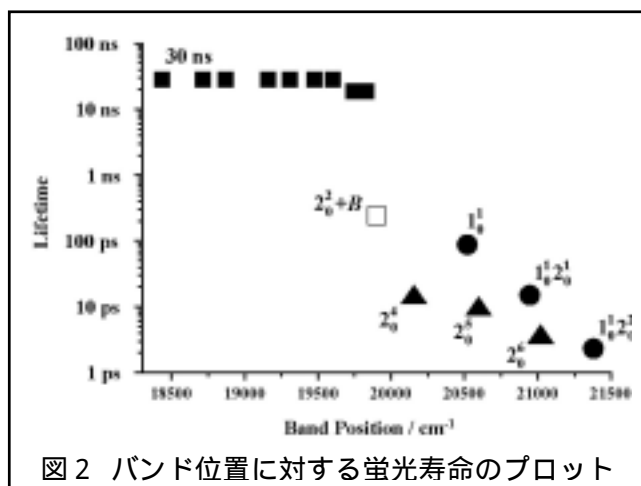


図 2 バンド位置に対する蛍光寿命のプロット

【考察】負イオン分子 C_2^- に対しては光電子脱離分光によって光電子脱離の直接的な証拠が得られているが、^{2,3)} 本研究では SCCS^- の電子脱離に対する直接的な証拠は得られていない。しかし励起状態寿命が突然短くなること、分子が非常に高い対称性を持つことから、電子励起状態における無輻射過程が基底状態への内部変換であるとは考え難い。さらに負イオンの最低解離状態 $[\text{CS}^-(X^2\Pi) + \text{CS}(X^1\Sigma^+)]$ は中性分子よりも 2 eV ほど高いエネルギーに位置することが *ab initio* 計算から見積もられるため、前期解離が起こるよりも低い振電準位で SCCS^- が光電子脱離すると推測される。これらのことから SCCS^- の電子励起状態における無輻射過程は電子脱離であると考えている。

光電子脱離には負イオンが中性分子 + e^- の連続帯へと遷移する直接電子脱離と、負イオンの電子励起状態から電子が脱離する過程 (自動電子脱離) が存在する。蛍光ディップスペクトルには負イオンの振電構造が現れていることから、 SCCS^- の無輻射過程が電子脱離であるとするれば、自動電子脱離が主な脱励起過程であることがわかる。自動電子脱離は負イオンの $\tilde{A}^2\Pi_g$ 状態と中性 SCCS の $\tilde{X}^3\Sigma_g^-$ 状態間の相互作用で生じており、励起状態の寿命はこの相互作用の大きさに依存している。実験から明らかになった励起状態寿命の振動モード依存性は、両者の Franck-Condon 因子と関連付けて考えることができる。分子軌道計算から、 $\tilde{X}^3\Sigma_g^-$ 状態における中性 SCCS の結合距離は $R_{\text{CS}} = 1.575$ 、 $R_{\text{CC}} = 1.277\text{ Å}$ 、負イオンの $\tilde{A}^2\Pi_g$ 状態では $R_{\text{CS}} = 1.725$ 、 $R_{\text{CC}} = 1.223\text{ Å}$ と見積もられる。負イオンと中性分子で C-C 結合があまり変化していないにもかかわらず、C-S 結合長は 0.15 Å も変化しているため、C-S 対称伸縮振動が励起されている場合には両者の Franck-Condon 的な重なりが大きく、より速い電子脱離が起こると考えられる。

¹⁾ 中島正和、分子構造総合討論会 2002、1EY03

²⁾ W.C. Lineberger and T.A. Patterson, *Chem. Phys. Lett.* **13**, 40 (1972).

³⁾ P.L. Jones, R.D. Mead, B.E. Kohler, S.D. Rosner, and W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **73**, 4419 (1980).