

(東大院工¹・東大院総合²) 中島正和¹・三好明¹・遠藤泰樹²

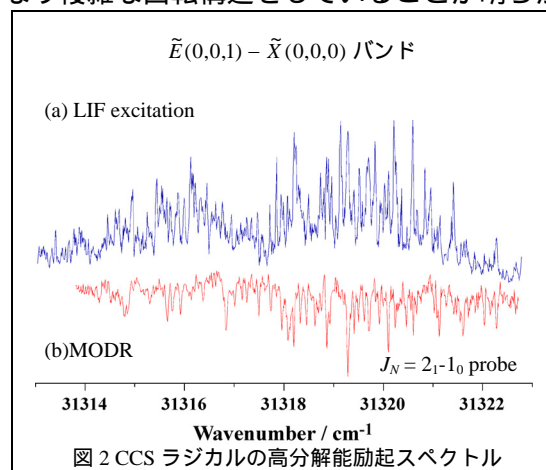
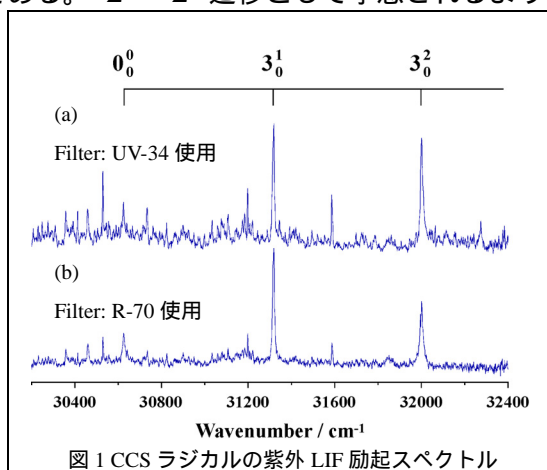
【序】星間空間にはイオンやラジカルを含む多様な分子が存在しており、様々な化学反応が進行していると考えられているが、星間分子を対象とした速度論的・反応動学的な研究例は非常に少ない。気相の反応速度論研究で用いられる分子濃度検出法の中でも、レーザー誘起蛍光 (LIF) 法は最も簡単に高い感度を得られる手法として広く用いられている。星間化学的に興味を持たれている分子からの蛍光を観測することができれば、その速度論研究に LIF 法を適用することが可能となる。

本研究の対象である CCS ラジカルは 1987 年に純回転遷移が初めて観測され、星間空間における電波領域の未同定線と一致していることが報告された[1]。近年、超音速ジェット中で近赤外領域における $\tilde{A} - \tilde{X}$ 遷移の LIF スペクトルが報告されると[2,3]、2003 年には Ne マトリクス中で \tilde{X} から \tilde{E} 状態 [第二励起電子配置: $\dots(2\pi)^3(9\sigma)^2(3\pi)^3$] への遷移に相当する紫外領域の吸収スペクトルが報告された[4]。本研究では LIF 法を用い、超音速ジェット中で CCS ラジカルの $\tilde{E} - \tilde{X}$ 遷移を観測することに成功したので報告する。

【実験】パルス放電ノズルを用いてサンプルガス (CS_2 0.35% / C_2H_2 0.35% in Ar) を真空チャンバーに噴出・放電することで、ジェット中に CCS ラジカルを生成した。LIF スペクトルの測定には東京大学・遠藤研究室の LIF 分光器を用いた。LIF 励起スペクトルの測定では、放電による発光や励起レーザーの散乱光をカットするために適当なガラスフィルターを用いた。分散蛍光 (DF) スペクトルの測定には 50 cm グレーティング分光器 (SPEX 500M) を用いた。また、フーリエ変換型マイクロ波分光器とパルスレーザーを用いたマイクロ波 - 可視 2 重共鳴分光法[5]により、回転量子数を選択した励起スペクトルも測定した。

【結果と考察】色素レーザーを波長掃引して LIF 励起スペクトルを測定すると、図 1 に示したように、Ne マトリクス中の $\tilde{E} \leftarrow \tilde{X}$ 吸収[4]から 50 cm^{-1} 程度 blue shift した位置に CCS ラジカルの振電バンドが確認された。図 1(b) はシャープカットフィルターを使用して、700 nm よりも長波長の発光のみをモニターして測定した励起スペクトルであるが、UV-34 フィルターを用いた場合と同様のスペクトルが得られている。このことから、 \tilde{E} 状態に励起した CCS ラジカルは、励起光より 400 nm 以上も長波長 (15000 cm^{-1} 低エネルギー) まで発光していることが分かった。

レーザーキャビティーにエタロンを挿入することで得られた高分解能励起スペクトルが図 2(a) である。 ${}^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-$ 遷移として予想されるよりもかなり複雑な回転構造をしていることが明らかに



なった。CCS の $J_N = 2_1-1_0$ 純回転遷移 (22344.033 MHz) をモニターして得られたマイクロ波 - 可視 2 重共鳴スペクトルを図 2(b)に示した。本来 3 本しか観測されないはずの $J_N'' = 2_1$ または 1_0 の回転線が多数観測されており、 $\tilde{E}(0,0,1)$ 状態は他の振電状態と強く相互作用していることを示唆している。

319.3 nm の光で $\tilde{E}(0,0,1) \leftarrow \tilde{X}(0,0,0)$ 遷移を励起して測定した DF スペクトルを図 3 に示す。 $\tilde{A}(3,0,0)$ からの DF[2]では観測されていない、電子基底状態の高振動準位への遷移が確認された。観測された高振動準位を含めて基底電子状態の振動の再解析を行ったところ、得られた振動定数には実質的な変化が見られなかったことから、少なくともゼロ点振動準位から 7000 cm^{-1} 程度高い領域でも非調和共鳴等の摂動はほとんど無いことが明らかになった。また、 $\tilde{X}^3\Sigma^-(0,0,0)$ よりも 9227 cm^{-1} 高波数には $\tilde{E}^3\Sigma^-$ と双極子遷移許容である $\tilde{A}^3\Pi(0,0,0)$ が位置しているが [3]、DF スペクトルには確認されていない。

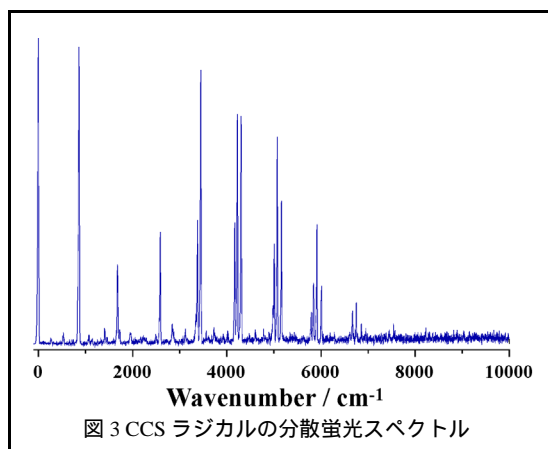


図 3 CCS ラジカル分散蛍光スペクトル

分光器を用いて 328.3 nm ($\tilde{E} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移、 3_1^1 バンド) の蛍光のみを検出し、蛍光の時間プロファイルを測定すると、1 次指数関数的に減衰するプロファイルが得られた。蛍光寿命は $2.4\text{ }\mu\text{s}$ であった。実験で観測された各振動準位への遷移強度および遷移周波数を用いれば、蛍光寿命から、 $\tilde{E} - \tilde{X}$ の遷移モーメントは 0.24 Debye と計算される。一方、分子軌道計算から見積もられる遷移モーメントは約 1.3 Debye であり、実験結果から算出された値よりも 5 ~ 6 倍も大きくなっていった。このことは、CCS ラジカルの \tilde{E} 状態 (正確には $\tilde{E}(0,0,1)$ 状態) が \tilde{X} 状態への電子遷移禁制な (もしくは遷移モーメントが非常に小さい) 振電状態と、何らかの相互作用によって強くカップリングしていることを示唆している (Douglas 効果)。これは $\tilde{E}(0,0,1)$ 状態の回転構造が非常に複雑であるという事実とも合致している。

図 3 の DF スペクトルには $\tilde{E} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移に対応する鋭い振動構造の他に、構造を持たないブロードな発光がかなり長波長まで現れている。R-70 のシャープカットフィルターを用いて測定した励起スペクトルは、このブロードな発光のみをモニターして得られたものである。長波長のブロードな発光の時間プロファイルを測定すると、非常に長い時間スケール ($>10\text{ }\mu\text{s}$) で発光していることが明らかになった。Ar 超音速ジェット中の分子は 500 m/s 程度の速度で移動しており、レーザー光で励起された分子は $10\text{ }\mu\text{s}$ 程度で蛍光検出用の光学系の視野外に移動してしまう。このために、長波長発光の正確な時間プロファイルを得ることはできなかった。

今回観測された長寿命で構造を持たない発光は、内部緩和した CCS ラジカルからの発光であると考えている。CCS ラジカルの \tilde{E} 状態では、非常に高い状態密度のために励起分子の内部緩和が比較的容易に起こると推測できる。高い状態密度を考慮すれば、一度他の状態に緩和した分子が再び元の準位に戻って発光するとは考え難く、別の bright な準位に移ったのちに発光すると考えられる。このような過程を経て観測される発光には様々な振電準位からの発光が混在しており、それらの振動構造が重なり合うことで、構造のない発光として観測されていると推測できる。 $\tilde{E}^3\Sigma^-$ 状態からの緩和先としては 3 重項状態だけではなく、1 重項状態も考慮すべきである。1 重項状態から $\tilde{X}^3\Sigma^-$ への発光はリン光であり、長波長・長寿命発光の原因となっていることも考えられる。

- [1] S. Saito *et al.*, *Astrophys. J.* **317**, L115 (1987). [2] A. Schoeffler *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 6142 (2001).
 [3] M. Nakajima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 9327 (2002). [4] E. Riaplov *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **222**, 15 (2003). [5] M. Nakajima *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 165 (2002).