

負イオン分子 SCCS^- の高分解能蛍光ディップスペクトル

High-resolution Fluorescence Depletion Spectra of SCCS^-

中島正和・松山靖・住吉吉英・遠藤泰樹

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

Masakazu Nakajima, Yasushi Matsuyama, Yoshihiro Sumiyoshi, Yasuki Endo

Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

Laser-induced fluorescence (LIF) excitation spectra of the negative ion, SCCS^- , have been observed in a discharged supersonic jet of CS_2 . In the higher energy region than 19821 cm^{-1} , the SCCS^- ion does not emit fluorescence due to a fast non-radiative process. Fluorescence depletion spectroscopy has been thus applied for observations of the vibronic bands in this energy region. In the present study, the rotationally resolved fluorescence depletion spectra were observed for several vibronic bands. It was revealed that observed line widths of the ro-vibronic transitions become larger as the excitation energy increases. Excited state lifetimes were estimated from the observed line broadenings. Based on the experimental results, the excited state dynamics will be discussed.

【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）励起スペクトルを観測し、結果を報告した。¹⁾ 図1に示したように LIF スペクトルには 4 つの C-S 対称伸縮振動のプログレーションが観測されているが、これらは矢印で示される 19821 cm^{-1} バンドよりも高エネルギー側では観測されなくなる。このことは何らかの無輻射過程の存在により、蛍光量子収率が急激に減少していることを示している。*ab initio* 計算による中性分子の電子親和力の見積もりから、この速い無輻射過程は負イオンの電子脱離であると考えている。この無輻射過程の存在する領域で励起スペクトルを観測するために蛍光ディップ分光を行うと、鋭い振動構造をもつプログレーションが観測された。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、スペクトル線幅から無輻射過程の速度を見積ることで、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て実験を行った。

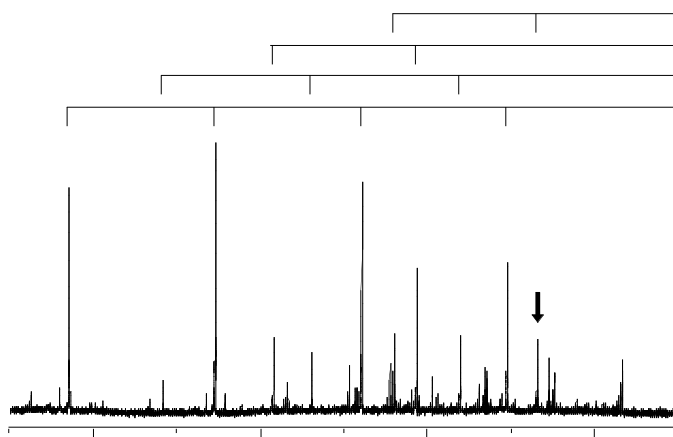


図1 低分解能 LIF 励起スペクトル

【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により、超音速ジェット中に SCCS^- を生成した。スペクトルの測定には $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 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は 0_0^0 バンドの回転線 1 本だけを励起し、 SCCS^- からの蛍光（ $\tau \sim 30\text{ ns}$ ）を検出している。蛍光検出光よりも約 300 ns 前に、同軸・反対方向からデ

プレシオン光をジェットに照射し、周波数を掃引することで特定の回転振電遷移のみを選択した蛍光ディップスペクトルを測定した。飽和による線幅の影響を一定に保つため、すべてのスペクトルは蛍光のデプレシオンが 30%程度になるようにレーザー光の強度を調節し測定を行った。蛍光のふらつきによるベースラインの歪みを抑えるため、実際には 8 回のスキャンを足し合わせることで 1 つのスペクトルを得ている。

【結果と考察】分解能 $\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$ のレーザー光を用いることで、様々な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。例として 19889 cm^{-1} と 20163 cm^{-1} バンドについて同じ回転線を選んで測定したスペクトルを図 2 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 $^2\Pi_g \rightarrow ^2\Pi_u$ の平行遷移であるため弱い Q 枝も存在するはずであるが、スペクトルの S/N 比が良くないために確認できない。図 2 からは 2 つのスペクトルの線幅が明らかに異なっていることがわかる。これまで低分解能（分解能： $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ）の蛍光ディップスペクトル中では振電バンドの幅がバンドごとに異なることが観測されていたが、本研究では回転線を分解して測定することで、回転線幅が振電バンドごとに異なることが明らかになった。このことは、励起状態の寿命が各振電準位で大きく異なることを意味している。

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での高分解能ディップスペクトルの線幅は $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ 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。図 2 に示した 19889 cm^{-1} バンドは蛍光の観測されないバンドであるが、測定された線幅が $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ であり、蛍光が観測されるバンドの線幅とほぼ等しいことがわかった。一方、 20163 cm^{-1} バンドでは線幅が $\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$ となり、この領域では励起状態の寿命が非常に短い（ $\sim 10 \text{ ps}$ ）ことがわかる。同様に様々なバンドの線幅を決定することで、観測される線幅は励起エネルギーとともに増加する傾向にあることがわかった。講演では幾つかの振電準位に対する測定結果に基づき、励起状態における SCCS⁻の寿命に関してより詳細に議論する。

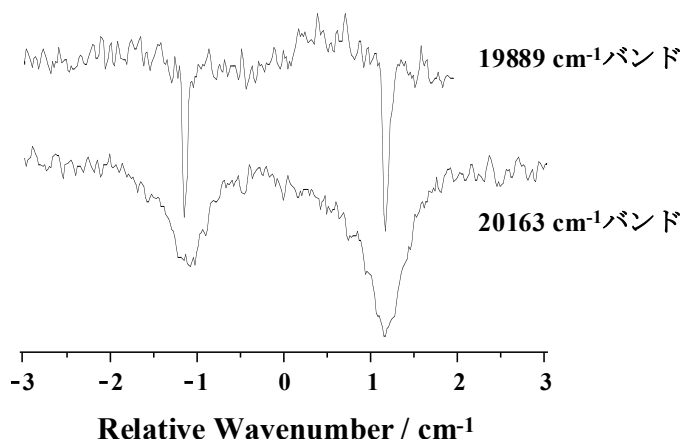


図 2 高分解能蛍光ディップスペクトル