時間分解フーリエ変換赤外分光法の開発と 星間化学研究への応用*

川 口 建太郎

岡山大学理学部 岡山市津島中 (〒700-8530)

(2008年3月17日 受領)

Development of Time-Resolved Fourier Transform Infrared Spectroscopy and
Applications to Interstellar Chemistry

Kentarou KAWAGUCHI

Faculty of Science, Okayama University, Tsushima-naka, Okayama 700-8530

(Received March 17, 2008)

By using a high-resolution spectrometer, a time-resolved Fourier transform infrared spectroscopic method has been developed with the help of a microcontroller SX and/or FPGA, where a maximum of 64 time-resolved data are recorded with a preset time interval in a single scan of the interferometer. This method has been applied to observations of infrared emission spectra from pulsed discharge products such as CN, He₂, H₃⁺, HNC/HCN. He₂ in Rydberg states with higher energy than the *b*³*Π* state was found to be produced efficiently in afterglow plasma, and the quantum defect theory was applied to identification of each line in electronic states originated from 5*f* and 6*f* orbitals. From the observed time-profiles of emission lines of the H₃⁺ ν₂ band, the rate constant for recombination reaction of H₃⁺ and electron has been estimated. The time-resolved system was also applied for emission lines from laser ablation products by using a high repetition rate Nd:YLF laser.

Keywords: time-resolved FT, infrared emission spectra, CN radical, He₂, H₃⁺, laser ablation

1. はじめに

星間空間、晩期型星周辺部ではこれまで約140種の分子種が同定されている。その多くは電波での観測の結果であり、帰属は実験室での分光データに負うところが大きい。最近のトピックスとして2006年宇宙で最初の負イオン C₆H⁻ の同定が報告された。さらに C₄H⁻, C₈H⁻, C₃N⁻ の発見がつづいている。アミノ酸など生体関連分子の検出は多くの探査にも関わらず確定されていない。酢酸、アミノアセトニトリルなど、いわゆる Pre-biotic molecules の観測は報告されている。

晩期型星周辺部では多くの炭素鎖分子が検出されているが、未同定のスペクトル線も多数残っている。それらは実験室で未知の分子種による可能性が高い。星間分子の存在を説明するために様々な化学反応プロセスすなわちイオン・分子反応、星間ダスト上での反応、中性・中性分子反

応、光化学、宇宙線誘起反応など仮定されているが、依然、不確かな点が多く残されている。これらの問題に対して実験室で2種類のデータが望まれる。一つは反応中間体など新しい分子のスペクトルデータであり、もう一つは反応の速度定数と分岐比の情報である。後者の中では電子付着による負イオンの生成速度、陽イオンと電子の再結合反応の速度、再結合反応の分岐比などの問題を解明することが星間空間における分子存在量を理解するために重要である。筆者のグループでは分光的手法により上記問題へのアプローチを考え時間分解フーリエ分光法の開発に取り組んできた。本総説ではこれまでの時間分解フーリエ分光法の要約とこのたび開発した手法とその星間化学研究への応用について紹介する。

2. 時間分解フーリエ変換型分光

時間分解分光法は気相、液相、固相での分子のダイナミクス研究の様々な分野で興味を持たれ、赤外領域では、レーザー分光、回折格子を用いた分光、干渉計を用いた分光方法が用いられている。ここでは、干渉計を用いた時間

* 2006年度日本分光学会賞「学術賞」受賞記念

分解分光，すなわち時間分解フーリエ変換型分光 TR-FTS (Time-Resolved Fourier Transform Spectroscopy) について概説する．フーリエ分光法における時間分解分光では，多くの分子種の生成・消滅が同時にモニターできるのが最大の特色である．その手法と応用については1993年度「分光研究」で鳥海氏によりまとめられている¹⁾．その後2002年発行の“Handbook of Vibrational Spectroscopy”に包括的な概説論文が報告されている²⁻⁴⁾．そのなかで Smith と Palmer²⁾は TR-FTS を方法によって以下の4つに分類している．

- (1) ラピッドスキャン型 FT の利用：比較的長い時間で変化する現象を急速掃引が可能な FT 分光器で測定する．波長分解能は高くなく，観測される時間レンジは 1 ms から 1000 s の程度である．
- (2) シンクロナス・スキャン FT：過渡現象を He-Ne レーザー干渉信号に同期して発生させ，干渉波形のデータは He-Ne 信号を基準に様々な遅延時間で取得される．一回の掃引では，一つの時間点しかデータが得られないので，時間変化を観測するためには多くの遅延時間での掃引が必要になる．時間レンジは 1 μ s から 10 ms である．この方法はまた，ストロボスコープ (Stroboscopic) 法またはインターリーブ (Interleaved：間引きサンプリング) 法とも呼ばれている．
- (3) 非シンクロナス・スキャン法：過渡現象の繰り返し周波数が FT 分光器のナイキスト・サンプリング周波数より高い場合に適用される．過渡現象は分光器の掃引とは非同期で発生させられ，データ取得は過渡現象の後，一定時間後になされる．様々な遅延時間におけるデータを一気に取得する多重サンプリング法も開発されている．高速繰り返しのパルス源を用いて，時間レンジ μ s, ps の現象の観測に用いられている⁴⁾．
- (4) Step scan 方式：分光器のスクャナーは一定距離動いては止まり，データを取得して，次の点にまた移動する．止まっている間に過渡現象を発生させ，時間変化を測定するので，パルスレーザー，パルスノズルなどとの組み合わせが簡単にできるのが特徴で，最近の時間分解 FT で主に用いられている．しかしながらフランスにおける自作の step scan 方式の装置^{5,6)}を除いて，市販品での波数分解能は 0.1 cm^{-1} 程度でそれほど高くない．時間レンジ数秒から ns の現象に適用されている．

上記の(1)–(3)の方法は連続スキャン型干渉計を用い，波数分解能は(1)の場合を除いて高くできる．1976年 Mantz⁷⁾はフラッシュランプを用いた時間分解分光を行っている．その後1990年代に Sloan⁸⁾，Nakanaga⁹⁾，Leone¹⁰⁾，Peale^{11,12)}のグループが(2)の方法で吸収または発光の時間変化から化学反応ダイナミクス研究を報告している^{13,14)}．

TR-FTS を分光器の高感度化に利用した例も報告され

ている．フーリエ分光器を用いた吸収測定の感度は一般にレーザー分光に比べて高くない．理由のひとつは光源として黒体放射を用いているので，単位波長あたりのパワーがレーザーに比べて圧倒的に少ないこと，および広い波長範囲を同時に検出器で受けるため，目的の波長以外の成分からの雑音が大きくなるからである．その欠点は，光源として黒体の代わりにレーザーを用いることによりカバーできつつある．すなわち，レーザー共振器内に吸収セルを設置してレーザー出力を TR-FTS で観測する方法で，FT-ICLAS (Fourier Transform Intracavity Laser Absorption Spectroscopy) と呼ばれている¹⁵⁻¹⁹⁾．近赤外のチタン・サファイアレーザーや波長 1 μ m 付近の面発振半導体レーザーが発振幅の広いレーザーとして用いられている．また，吸収セルをレーザー共振器の外に置くことにより，step scan 型フーリエ分光器を用いたキャビティー・リングダウン高感度吸収分光法が Engeln 等により報告されている^{20,21)}．レーザーは 13075 cm^{-1} 領域で 200 cm^{-1} の発振幅を持つ色素レーザーが利用された．これらのレーザーを用いた方法は有効光路長として数 10 km が実現している．

我々は，マイクロチップ・コンピューターを用いて，連続掃引方式の分光器を時間分解スペクトルが観測できるように改良し，赤外発光スペクトルの測定に適用している²²⁻²⁴⁾．この方法はカテゴリー(2)のひとつに分類できるが，特徴は，多重サンプリングにより，通常分光器の 30–64 倍の時間分解データを高い波長分解能で一気に取得できる点である．

3. 実験装置

実験配置を図 1 に示す．干渉計として高分解能フーリエ変換型分光器 Bruker 120 HR を用いた．フーリエ分光器でのデータは He-Ne レーザーの干渉波形をトリガーとして取り込まれる (サンプリング)．その速さは移動鏡の速度に依存して，3–40 kHz である．本実験では He-Ne レーザーの干渉波形を 50 MHz のクロック周波数で作動するマイクロチップ・コンピューター SX に入力し，干渉波形と同期したパルス放電トリガーと AD トリガーを発生させた．SX を用いるプログラミングによりパルス放電の継続時間を自由に設定でき，また AD トリガーを任意の間隔で複数回発生させることができた．SX はパーソナル・コンピューター (PC) からのスタート信号を受け取った後は，PC のタイミングに依存せずに独自のタイミングで動作できる．パルス放電トリガーはトランジスタ・スイッチ HTS81 (Behlke Electronic) の制御に用いられ，任意の幅を持つパルス放電を誘起する．本実験では放電開始後 0–30 点または 0–64 点の時間におけるデータを取得できるようにした．すなわち各点間の時間間隔を 2 μ sec に設定すれば放電開始後 60 または 128 μ sec の時間範囲をカバーできる．タイミング・チャートを図 2 に示す．連続

図1 時間分解フーリエ変換型分光装置. SX: マイクロチップ・コンピューター, AD converter: ADC4322, I/O board: PCI-2172C

図2 時間分解FT分光のタイミング図. Scan信号とHe-Ne干渉波形は分光器より供給. Triggerはパルス放電またはレーザーのパルス発振を誘起する. 1回の掃引で64のスペクトルが得られる例を示している.

スキャン方式の移動鏡の移動速度を10 kHzに設定すると100 μ sの間の時間変化がモニターできる. イオン・分子反応のように速く反応が起こる場合はその時間範囲で十分であるが, 一般の反応や緩和過程ではより長い時間の観測を要する場合がある. それには図3に示すような間引きサンプリング (1/n サンプリングと呼んでいる) で対応している. 1回目の掃引ではn個のHe-Ne干渉波形の中の1番目でパルス事象を誘起しサンプリングを行い, 次回の掃引では2番目でパルス事象を起こしデータ取得を行う. そしてn回のスキャンで一つの干渉波形が完成する. この方式により繰り返しが遅い現象や長い時間変化の観測にも対応できる.

図3 間引きサンプリングのためのタイミング図. パルス用トリガーとAD変換はHe-Ne干渉波形の周波数の1/nの周期で発生され, n回の掃引で干渉波形が完成する (図はn=3に相当)

AD変換にはAnalogic社のADC 4322 (16 bit, 2 MHz)を用いた. AD変換器の出力は平行入出力PCIボードを通して, PCへDMA転送 (速度20 MHz) を行った. データ取り込みおよびフーリエ変換などの処理はC++プログラミングにより実現した. データの取得, 保存, 計算は通常のパソコンを用いている. メモリーは得られる最高のものを装着する必要がある, 数年毎に更新している. 現在のパソコンの能力では, 分解能0.03 cm^{-1} での測定の場合64点の時間データを得ることができる. 分解能を0.015 cm^{-1} にすれば32点と時間の点数が少なくなる.

本システムは, step-scan方式と比べて, パルスの利用度において基本的には等価である. step-scan方式では反射鏡を止めた状態でパルス現象を起こし, 時間変化を測定しているが, 本方法では, 反射鏡は止めずに, 多重サンプリングを行っていることになるので, “step scan on the fly”とも呼べる. 本方式では反射鏡の停止に要する時間が不要なので, step-scan方式に比べて迅速な測定ができる. しかし, 遅い繰り返し, 例えば10 Hz程度で発振するパルスレーザーと組み合わせた高波数分解能分光では, 本方法では多くの掃引が必要になり現実的ではない. 後で述べるように, 1 kHz程度以上の繰り返し周波数をもつレーザーなどとの組み合わせが実験を容易にする.

2006年, 図1のSXの代わりにFPGA (Field Programmable Gate Array: 米国Altera社EP1K10)を導入した. これはゲート回路の集合体 (1万ゲート相当) でプログラミングにより様々な波形を作ることができる. クロック周波数は33 MHzのものを利用しているが, SXより少ないクロック数で波形制御が可能なのでより速い時間応答を実現できた. 時間分解能はAD変換器の速度, 検出器の増幅器系の性能に依存し0.5 μ sである.

本システムをパルス放電により生じる様々な分子種の赤外発光強度の時間変化の測定に応用してきた. その中でCNラジカルとHe₂分子の例を示す. また反応研究への応

用を H_3^+ と電子の再結合反応, HCN/HNC の生成比に対して行ったので紹介する. また最近のレーザーアブレーションの実験への応用についても述べる.

4. パルス放電による CN ラジカルの赤外発光

図4はジシアノと He 混合物のパルス放電 ($20\ \mu\text{s}$) により生じた赤外発光の時間変化を示す²⁵⁾. $2040\ \text{cm}^{-1}$ より低波数域に $\Delta v = 1$ の振動回転バンドが, そして $3000\ \text{cm}^{-1}$ 以下に $\text{A}^2\Pi(\nu) - \text{X}^2\Sigma^+(\nu+3)$ の電子遷移が観測されている. 電子遷移のなかで A 状態 $\nu = 5, 6$ からの発光は本実験ではじめて観測された. パルス放電の直後の電子・振動・回転状態への分布を調べると, 回転温度は常温に近くなっていたが, 振動温度は $\text{A}^2\Pi$, $\text{X}^2\Sigma^+$ とともに $6700\ \text{K}$ と高く, また, 励起電子状態への分布は基底状態の 4% で, 温度にすると $4100\ \text{K}$ に相当する. 電子遷移では発光の減衰 (ヘリウム $4\ \text{Torr}$ の場合 $13 \pm 0.3\ \mu\text{s}$) は放射寿命によりほとんど決まっているが, 衝突による効果も観測されている (ヘリウム $10\ \text{Torr}$ の場合 $10 \pm 0.4\ \mu\text{s}$). 振動緩和は

遅く図4の時間スケールでは依然, 振動励起状態からの発光が続いている. $1/n$ サンプリングにより長い時間範囲での測定も行い, 振動緩和を観測した. その振る舞いは CO/He 放電による CO の発光と似ているが, CO の場合, $\nu = 1$ からの緩和は他の振動状態からの緩和に比べて非常に遅く観測されている. 一方, CN の場合, 他の振動状態からの緩和と同じように観測された. これは親分子 $(\text{CN})_2$ の振動数が CN と近いこと, 振動状態間のエネルギー移動が効率よく起こっていることで説明される.

5. He_2 の Rydberg 状態の赤外スペクトル研究

He_2 分子は古くから, 可視・紫外領域で研究され, 多くの電子状態が知られている. これまで赤外領域には $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_g^+$, $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_g^+$, $4f-3d$ のみが報告されていた. このたびの TR-FTS では He のパルス放電により図5に示すように多くのバンドが検出された^{23,24)}. 図6に赤外領域の遷移に関するエネルギー準位を示す. 図7に発光の時間変化を示す. 最もエネルギーの低い $b^3\Pi$ 状態を除いた他

図4 $(\text{CN})_2$ と He 混合物のパルス放電からの赤外発光の時間分解スペクトル. 放電は $20\ \mu\text{s}$ 間持続し, $3\ \mu\text{s}$ 毎に30点の時間におけるスペクトルを得, その中の6つを示す. $3000\ \text{cm}^{-1}$ 以下は A-X の $\Delta v = -3$ のバンドである. $3300\ \text{cm}^{-1}$ と $3600\ \text{cm}^{-1}$ の発光はそれぞれ C_2H_2 と C_2 による.

図5 He ガス1.33 kPa (10 Torr) のパルス放電後のアフターグローで観測された赤外発光スペクトル。帰属された遷移で大文字は一重項, 小文字は三重項を示す。括弧内は融合原子極限における軌道表示である。

図6 He₂ のエネルギー準位図。矢印は時間分解分光で観測された赤外領域における遷移を示す。

の状態における分布は放電中より、放電が切れた後のアフターグローで増加している。これは放電後でも存在する希ガス原子の準安定状態により Rydberg 状態の分子が効率よく生成していることを意味する。

He₂ 分子の基底電子状態は結合性の $1\sigma_g$ と反結合性の $1\sigma_u$ に電子が2個はいり、解離性の状態になる。しかしながら $1\sigma_u$ の電子1個が結合性の軌道、たとえば3pから生じる π_u にはいると全体として結合性になる。すなわち $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)np\lambda$ 配置から $(^3\Pi_g, ^3\Sigma_g^+)$, また $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)ns\sigma$ 配置から $^3\Sigma_u^+$, $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)nd\lambda$ 配置から $(^3\Sigma_u^+, ^3\Pi_u, ^3\Delta_u)$ 状態が生じる。ここでは三重項のみを示しているが対応する一重項状態も存在する。主量子数 n が小さい場合は、 $^3\Pi, ^3\Sigma^+$ 間のエネルギー差は比較的大きく、それぞれの状

図7 He₂ の赤外発光の強度変化。放電はピーク電流値0.5 A で20 μs 間持続。

図8 He₂ の回転エネルギー準位図。3d への励起から生じる $^3\Delta, ^3\Pi, ^3\Sigma$ の回転エネルギーは各電子状態毎に分離している。3d, 7d になるにつれて、 $^3\Delta, ^3\Pi, ^3\Sigma$ での分類より He₂ の回転量子数 N^+ でよく近似できるようになる。

態は個別に有効ハミルトニアンを用いて表すことができるが n, l が大きくなると状態間のエネルギー差が小さくなり、相互作用のためエネルギーの表現が複雑になる。例えば $4f$ 状態へ電子が励起されると $^3\Sigma_g^+, ^3\Pi_g, ^3\Delta_g, ^3\Phi_g$ の電子状態が生じ、しかも Σ 状態以外は A 型二重項のため分裂するので合計7つの状態ができる。これら状態間の相互作用を含めると多くのパラメーターが必要になり、解析が容易ではなくなる。

一方、Ginter 等²⁶⁾は $3d$ 電子励起からの状態に対して量子欠損理論を用いて解析を行った。図8は $3d, 5d, 7d$ から生じる電子状態における回転エネルギーを $N(N+1)$ に対してプロットしたものである。 $3d$ では通常の分子の Hund の Case (a) のエネルギー表現が適用でき、各電子状態毎に分離して表されるが、イオン化極限に近くなる

5d, 7d から生じる電子状態のエネルギー準位は He_2^+ の回転量子数 N^+ でグループ化してくる。

われわれは、時間分解フーリエ変換型分光法により 2400 cm^{-1} と 8300 cm^{-1} 領域に観測された He_2 の赤外発光スペクトルをそれぞれ 5f-4d, 5f-3d と帰属し、解析した²⁴⁾。なお f 軌道電子から生じる電子状態ではこれまで Herzberg と Jungen²⁷⁾ により同定された 4f 状態のみが知られていた。

帰属には量子欠損理論が不可欠であった。 He_2 の Rydberg 状態の波動関数は He_2^+ のコアと外側の Rydberg 電子の波動関数で表され、そのエネルギーは水素類似原子の主量子数 n に対応する有効量子数 n^* を用いて

$$E = I_i - \frac{Ry}{(n^*)^2} \quad (1)$$

と与えられる。ここで I_i はイオン化極限で He_2^+ の回転準位 (回転量子数 N^+ は奇数のみ許容) に依存する。Ry は Rydberg constant $109\,729.79\text{ cm}^{-1}$ である。 He_2 の 5f から生じる $\Pi_g^-, \Delta_g^-, \Phi_g^-$ 状態 (それぞれ $\alpha=1, 2, 3$ と対応させる) における奇数の N 準位は He_2^+ の $N^+ = N-2, N, N+2$ 準位 (それぞれ $i=1, 2, 3$ と対応) と関係する。一方, $\Sigma_g^+, \Pi_g^+, \Delta_g^+, \Phi_g^+$ ($\alpha=1, 2, 3, 4$) の偶数の N 準位は $N^+ = N-3, N-1, N+1, N+3$ ($i=1, 2, 3, 4$) に対応する。

量子欠損理論によると n_i^* は次の行列式を満足しなければならない²⁶⁾。

$$\text{Det} | U_{ia} \sin \pi (n_i^* - \mu_a) | = 0 \quad (2)$$

ここで U_{ia} は Hund's case (b) 状態 (A) と case (d) 状態 (N^+) 間の変換の行列要素で、

$$U_{ia} = (-1)^{N+A-N^+} \sqrt{\frac{2}{(2+\delta_{A0})}} (l-A, NA | N^+0) \quad (3)$$

と与えられる。ここで $(l-A, NA | N^+0)$ はベクトル結合定数である。 μ_a は close-coupled 表現 (小さな動径座標 r の場合) における量子欠損を示す。

解析ではまず帰属されている 4f 状態のエネルギーを式 (1)-(3) を用いて説明できるように μ_a, n_i^* を決定した。それを用いて、式 (1) で n_i^* の値を 1 増やし、その近くの値で (2) を満足する n_i^* が探された。そして決定された n_i^* を用いて (1) 式でエネルギーが計算された。

4f-3d バンドでは 4f の $N = N^+ + 3$ を含む遷移が $^{\circ}R(N'', \Sigma)$ として強く観測されていたが、同様に 5f-4d では 2670 cm^{-1} にそして 5f-3d バンドでは 8280 m^{-1} に観測された。その帰属を図 8 に示す。5f 状態のエネルギーは 3d, 4d のエネルギー項値に観測波数を加えることにより、決定された。決定された 5f のエネルギー値から式 (1)-(3) を用い、量子欠損の値が以下のように求められた。

図9 He_2 5f-3d (上図) と 6f-4d (下図) の発光スペクトル

$$\begin{aligned} \mu(\Sigma) &= 0.01348(13), \mu(\Pi) = 0.01192(10) \\ \mu(\Delta) &= 0.003484(67), \mu(\Phi) = -0.008423(74) \end{aligned}$$

量子欠損パラメーター4個のみで 5f 状態のエネルギーが説明できたことは、この方法の利点である。量子欠損の値は状態のエネルギーに依存するが、本システムでは 4f 状態のパラメーターを用いて 5f 状態をかなり説明でき、特に 5f の $N = N^+ + 3$ 準位への遷移は容易に帰属できた。またこれらのパラメーターで 6f-4d も図 8 のように帰属できた。これら高い 5f, 6f から生じる Rydberg 状態は通常の放電中では生成しにくい、アフターグローからの発光ではじめて検出できた。

6. H_3^+ の時間分解スペクトルと再結合反応

星間イオン・分子反応で重要な役割をもつ H_3^+ の実験室での赤外スペクトルは 1980 年、岡により測定された²⁸⁾。その後、多くの分光研究が行われてきていて、星間空間でも 1996 年初めて検出され、低密度雲 (Diffuse clouds) で予想外に多い存在量が見いだされた²⁹⁾。 H_3^+ は星間分子の

中で最も存在量の多い H_2 が宇宙線（高エネルギーのプロトン）によりイオン化され、そして H_2 との反応により生成する。 H_3^+ は分子雲（密度 10^4 – 10^6 個/ cm^3 程度）中ではプロトン親和力の大きな CO , H_2O などと反応し減衰する。一方、低密度雲（密度 100 – 1000 個/ cm^3 ）では電子との再結合反応により減衰する。分子雲における H_3^+ の存在量については納得いく説明がなされているが、低密度雲での存在量の多さはこれまでの H_2 の宇宙線によるイオン化速度を仮定すると、 H_3^+ イオンと電子の再結合反応定数 k_e を小さくしなければ説明できなかった。

McCall 等はイオン・ストレージングを用いた実験により、再結合反応の速度定数として $k_e = 10^{-6}$ – $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ を得た³⁰⁾。その値の範囲は、相対的電子エネルギー 10^{-5} eV から 1 eV に相当する。実験は強い磁場の元で行われ、その磁場が再結合反応の速度定数にいかに関与を及ぼすかについては不明である。通常のコローカソードを用いた実験で、天竺は速度定数 $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ を報告しているが³¹⁾、より小さな値 $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ も Plasil 等によって得られている³²⁾。我々は時間分解フーリエ分光法を H_3^+ の赤外発光スペクトルの観測に適用し、その減衰から再結合定数を見積もった。

H_3^+ の生成には内径 12 mm 長さ 25 cm の液体窒素冷却コローカソードセルを用いた。 H_2 0.38 Torr , He 2 Torr から

10.8 Torr で放電電流 0.6 A p-p のパルス放電を行い、赤外発光の時間変化を測定した。図10は放電パルス持続時間 $20 \mu\text{s}$ で得られた He , H_3^+ そして H 原子のスペクトル強度の時間変化である³³⁾。 H_3^+ に関する化学反応は以下のように与えられる³²⁾。

$$\sigma = 4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ for He } (2^3\text{S})$$

$$\sigma = 2.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ for He } (2^3\text{S})$$

$$\sigma = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ (電子エネルギー } 70 \text{ eV)}$$

$$k = 2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \Delta H = -1.65 \text{ eV}$$

ここで He^* は準安定状態の He を示す。 H_2^+ は H_2 の直接イオン化または He 準安定状態によるイオン化により生じる。図10のアフターグローに現れる H 原子の発光は反応(8)ではエネルギーが不足するので、準安定状態 He による反応(10–11)で生成していると考えられる。 H_3^+ の減衰が再結合反応(8–9)によって決まり、そのスペクトル線強度が存在量に比例するとすれば

$$\frac{1}{n(\text{H}_3^+)} = \frac{1}{n(\text{H}_3^+)_0} + k_e t, \quad (12)$$

が成り立つ。ここで $n(\text{H}_3^+)$ は H_3^+ の密度、 k_e は再結合定数、 $n(\text{H}_3^+)_0$ は初期密度である。図10の H_3^+ の減衰は式(12)によっては説明できなかった。これはパルス放電の時間が $20 \mu\text{s}$ と短いため、依然過渡期を観測しているため

図10 He , H_3^+ , H の赤外発光の時間変化。パルス放電時間は $20 \mu\text{s}$ 。a: $\text{He } 5f-4d$ ($E_u = 24 \text{ eV}$), b: $\text{He } 3p-3s$ ($E_u = 23 \text{ eV}$), c: $\text{H}_3^+ \text{ Q}(1, 0)$, d: Brackett α ($n=5-4$, $E_u = 13 \text{ eV}$)。

図11 H_2 と He 混合物のパルス放電 ($50 \mu\text{sec}$ 持続) より生じた H_3^+ , H 原子からの赤外発光スペクトルの時間変化。

と考えられる。そこで、より長い放電パルスを用いた実験を行い、図11のような結果を得、式(12)による減衰が観測された。

速度定数を得るためには初期密度 $n(\text{H}_3^+)_0$ を決定する必要がある。本研究では Langmuir プローブ法を用いて電子密度を求め、 $n(\text{H}_3^+)_0 = n(e)$ と仮定して $k_e = (1.9 - 4.1) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と決定した。この値は天竺のレーザー吸収法により得られた値³¹⁾、ストレージリングで得られた値²⁷⁾と矛盾はしないが、Plašil 等の値³²⁾より大きい。低密度雲における H_3^+ の存在量が多い理由は再結合反応が遅いためではなく、宇宙線によるイオン化がこれまで想定されているより速く起こっていると考えられている。

7. イオンと電子の再結合反応における分岐比

低温の暗黒星雲ではエネルギーの高い HNC が HCN とほぼ等量か多く存在しているところがある³⁴⁾。HCNH⁺ と電子との解離性再結合 $\text{HCNH}^+ + e$ で生成する HCN, HNC の分岐比決定が長い間の懸案となっている。また HCCCN の異性体 HNCCC も低温の星間空間で観測されている³⁵⁾が、その生成は前駆体イオン HCCCNH^+ と電子との再結合反応による。しかしながら HNCCC は HCCCN に比べて存在量は非常に少なく (0.2%)、大部分の HCCCN は他の反応経路 ($\text{CN} + \text{HCCH}$) により生成すると考えられている。ここでも再結合反応の分岐比は報告されていない。

HCNH⁺ と電子再結合反応の分岐比に関する理論的研究では石井等がほぼ 1 : 1 と報告している^{36,37)}。イオン・電子の再結合によって生じる生成物の区別に質量分析器が利用できないので、分光的に識別する方法を適用しなければならない。天竺等は最近、サブミリ波領域における HCN と HNC の純回転遷移の強度測定により分岐比を 3 : 1 (誤差20%) と見積もっている³⁸⁾。実験は液体窒素温度で行われ、 CH_4 と N_2 混合物の直流放電により生成する HCN と HNC の定常状態における分布数から分岐比が求められている。

本実験では、液体窒素温度とドライアイス温度で CH_4 , N_2 , He 混合物のパルス放電の後、時間分解分光により赤外発光スペクトルを図12のように観測した³⁹⁾。HCN, HNC のスペクトル線強度は放電が切れた後に増加していることが認められた。(HNC の $\nu_1 = 2$ 振動励起状態からの発光強度は減少していた。) その増加分を比較すると HCN が HNC より 6-10倍多く生成していた。イオンと電子の再結合反応以外での HCN 生成の寄与を考慮する必要がある。

8. レーザーアブレーションへの応用

レーザーアブレーション法は様々な物質を常温で蒸発させ表面コーティングなどに広く用いられている。レーザー

図12 HCN (上図), HNC (下図) ν_1 バンドの発光スペクトル。液体窒素温度で放電後12 μs 後のスペクトル。 $2\nu_1$ と ν_3 (変角振動) が励起された状態からの発光も観測。

図13 レーザーアブレーション実験配置図。Nd : YLF レーザー (527 nm, 2.5 kHz) の入射パワーは1.6 mJ / pulse. アクチュエーターはパルスモーター (5 pulses / s) で駆動。

励起分光法やフーリエ変換型マイクロ波分光などでは蒸気圧の低い分子種の分光測定に適用されている。赤外領域では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のアブレーションにより YO の赤外発光スペクトルが回折格子型分光器で観測されている⁴⁰⁾。フーリエ変換型赤外分光法でモニターした例は報告されていない。これまでのアブレーション実験ではレーザー発振の繰り返し周波数が比較的低い 10-数10 Hz 程度の YAG レーザーやエキシマーレーザーが用いられている。

フーリエ変換型赤外分光に応用する場合、分光法の特徴である広い波数範囲の観測のためには多くのサンプリング点を要するので、繰り返しの速いレーザーが必須である。我々は Nd : YLF レーザー (Photonics Industry DM10-527) を導入し、図13に示すようなアブレーション実験配置で出現する赤外発光を時間分解して観測している⁴¹⁾。

図14 Nd : YLF 527 nm レーザー蒸発法により観測された Fe の赤外発光スペクトル. 上図の $2562\text{--}2570\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル線は Fe I $3d^6 4s(^6D)4f\text{--}3d^6 4s(^6D)5g$ 遷移. 各々の図の上部に ATMOS により得られた太陽の吸収スペクトルを示す.

レーザーは527 nm, 1 kHz で最大 14 W (1 パルスあたり 14 mJ) の出力が得られるが, 本実験は繰り返し周波数 2.5 kHz, 出力 1–2 mJ で行った. レーザー光は焦点距離 15 cm のレンズで, 回転する金属ロッド上に照射し, 生じる発光をフーリエ分光器の絞りに集光した. FT のスキャナーを 5 kHz の He–Ne レーザー干渉波形に相当するスピードで掃引して, 1/2 サンプルングを行った. Nd : YLF レーザー出力が大きすぎると, 蒸発した金属微粒子が窓板などに付着し入射パワーの減少を引き起こし, アブレーションの効率を悪化させる. 照射するサンプルはパルスモーターで前進後退運動するリニア・アクチュエーター上の 5 回転/秒のシンクロナスモーターの軸に取り付けた. これによりレーザーショット毎にサンプルの新しい面を照射できるようになった. 炭素, Cu, Al, 真鍮, Fe, Zn の棒 (直径 15–20 mm) に照射し, 赤外発光を波数領域 4000 cm^{-1} 以下で InSb 検出器を用いて観測した. Fe と Cu からは $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ で多くのスペクトル線が観測され

図15 真鍮のレーザーアブレーションによる赤外発光スペクトル. 図の右上に Cu 原子 (2494.8 cm^{-1}) からの発光強度の時間変化を示す.

た. 図14に Fe からの発光スペクトルの一部を示す. 遷移は $4f\text{--}5g$ に対応し, $4f$ 状態のエネルギーは基底状態から 61800 cm^{-1} 高い. 参考のため, 上部に ATMOS (Atmospheric Trace Molecular Spectroscopy Experiment) で測定された太陽からのスペクトルも示す⁴²⁾. 太陽スペクトルでは吸収として観測されているが, よく対応している.

図14の $2562\text{--}2570\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル (上図) と下図の 2 本のスペクトル線 (●印) はホローカソード放電からの発光でも測定されている⁴³⁾. それら以外はアブレーションにより初めて検出された. 帰属はなされていないが, Rydberg 状態の遷移と思われる.

図15は真鍮のアブレーションにより生じた Cu 原子からの発光の時間変化を示す. 金属表面から 2–3 mm 離れた位置を観測するように集光レンズを設置しているので, レーザー照射トリガー後 $7\text{--}8\text{ }\mu\text{s}$ で発光強度のピークが現れ, その後減衰していくのが観測された. 今城はアブレーションにより生じる金属原子の拡散についてボルツマン方程式を解くことにより時間プロファイルを予想している⁴⁴⁾. そのプロファイルはこのたび観測された発光の強度変化と定性的にはよい一致を示している. 図15の時間変化は真空中での観測であるが, Ar ガスを導入すると, 衝突により拡散が遅くなることが観測された. Ar ガス圧を変えたときの時間プロファイルの解析により, Ar ガスと金属原子との衝突断面積が求められるが, 詳細は別の報告としたい.

9. おわりに

フーリエ変換型分光器を用いた時間分解分光の開発と分光、反応研究への応用について紹介した。これまで赤外発光の時間変化を測定してきたが、比較的小さな分子に制限されている。一般的には吸収分光法への応用が考えられ、その場合は感度を上げるため、ICLASまたはキャビティ・リングダウン法との組み合わせが有効であろう。本手法は高分解能分光での時間分解を行うために開発したが、低分解能での測定にも市販品へのアタッチメントとして対応可能であるので、広い応用が期待される。

本研究は、多くの研究者、学生との共同研究の結果で、共同研究者の方々、特に装置開発ではウクライナ・ハリコフ大・Baskakov 博士、岡山大学・保崎行雄氏、瀋陽一氏、藤本晃氏、測定ではチェコ・ヘイロフスキー研究所・Civis 博士、岡山大学・西田茂樹氏の貢献に深く感謝する。

参考文献

- 1) 鳥海弥和：分光研究 **42**, 215 (1993).
- 2) G. D. Smith and R. A. Palmer: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, eds. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2002) p. 625.
- 3) C. Rödig and F. Siebert: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, eds. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2002) p. 641.
- 4) K. Masutani: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, eds. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2002) p. 655.
- 5) N. Picqué and G. Guelachvili: *Appl. Opt.* **38**, 1224 (1999).
- 6) A. Faye, Q. Kou, R. Farrenq, N. Picqué, and G. Guelachvili: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 2704 (2002).
- 7) A. W. Mantz: *Appl. Spectrosc.* **30**, 459 (1976).
- 8) P. A. Berg and J. J. Sloan: *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2508 (1993).
- 9) T. Nakanaga, F. Ito, and H. Takeo: *Chem. Phys. Lett.* **206**, 73 (1993).
- 10) J. Lindner, J. K. Lundberg, R. M. Williams, and S. R. Leone: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2812 (1995).
- 11) H. Weidner and R. E. Peale: *Appl. Spectrosc.* **51**, 1106 (1997).
- 12) H. Weidner and R. E. Peale: *Appl. Spectrosc.* **52**, 587 (1997).
- 13) J. Lindner, R. A. Loomis, J. D. Klaassen, and S. R. Leone: *J. Chem. Phys.* **108**, 1944 (1998).
- 14) R. A. Loomis, J. P. Reid, and S. R. Leone: *J. Chem. Phys.* **112**, 658 (2000).
- 15) A. del Olmo, C. Domingo, J. M. Orza, and D. Bermejo: *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 323 (1991).
- 16) C. Domingo, A. del Olmo, R. Escribano, D. Bermejo, and J. M. Orza: *J. Chem. Phys.* **96**, 972 (1992).
- 17) D. Hurtmans, S. Kassi, C. Depiesse, and M. Herman: *Mol. Phys.* **100**, 3507 (2002).
- 18) S. Kassi, C. Deplesse, M. Herman, and D. Hurtmans: *Mol. Phys.* **101**, 1155 (2003).
- 19) N. Picqué and G. Guelachvili: *Mol. Phys.* **101**, 645 (2003).
- 20) R. Engeln and G. Meijer: *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2708 (1996).
- 21) E. Hamers, D. Schram, and R. Engeln: *Chem. Phys. Lett.* **365**, 237 (2002).
- 22) K. Kawaguchi, O. Baskakov, Y. Hosaki, Y. Hama, and C. Kugimiya: *Chem. Phys. Lett.* **369**, 293 (2003).
- 23) Y. Hosaki, S. Civis, and K. Kawaguchi: *Chem. Phys. Lett.* **383**, 256 (2004).
- 24) K. Kawaguchi, Y. Hama, and S. Nishida: *J. Mol. Spectrosc.* **232**, 1 (2005).
- 25) S. Civiš, T. Šedivcová-Uhliková, P. Kubelik, and K. Kawaguchi: *J. Mol. Spectrosc.* Accepted, 2008.
- 26) D. S. Ginter and M. L. Ginter: *J. Chem. Phys.* **88**, 3761 (1988).
- 27) G. Herzberg and Ch. Jungen: *J. Chem. Phys.* **84**, 1181 (1984).
- 28) T. Oka: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980).
- 29) B. J. McCall, K. H. Hinkle, T. R. Geballe, G. H. Moriarty-Schieven, N. J. Evans II, K. Kawaguchi, S. Takano, V. V. Smith, and T. Oka: *Astrophys. J.* **567**, 391 (2002).
- 30) B. J. McCall, A. J. Huneycutt, R. J. Saykally, T. R. Geballe, N. Djuric, G. H. Dunn, J. Semaniak, O. Novotny, A. Al-Khalili, A. Ehlerding, F. Hellberg, S. Kalhori, A. Neau, R. Thomas, F. Osterdahl, and M. Larsson: *Science*, **422**, 500 (2003).
- 31) T. Amano: *J. Chem. Phys.* **92**, 6492 (1990).
- 32) R. Plašil, J. Glosik, V. Poterya, P. Kudrna, J. Ruzs, M. Tichý, and A. Pysanenko: *Int. J. Mass Spectr.* **218**, 105 (2002).
- 33) S. Civis, P. Kubat, S. Nishida, and K. Kawaguchi: *Chem. Phys. Lett.* **418**, 448 (2006).
- 34) T. Hirota, S. Yamamoto, H. Mikami, and M. Ohishi: *Astrophys. J.* **503**, 717 (1998).
- 35) K. Kawaguchi, S. Takano, M. Ohishi, S. Ishikawa, K. Miyazawa, N. Kaifu, K. Yamashita, S. Yamamoto, S. Saito, Y. Ohshima, and Y. Endo: *Astrophys. J.* **396**, L49 (1992).
- 36) T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano: *Astrophys. J.* **608**, 623 (2004).
- 37) K. Ishii, A. Tajima, T. Taketsugu, and K. Yamashita: *Astrophys. J.* **636**, 927 (2006).
- 38) T. Amano, Z. Zelinger, T. Hirao, J. Takano, and R. Toyoda: *J. Mol. Spectrosc.* 2008 in press.
- 39) K. Kawaguchi and A. Fujimoto: 62nd Ohio State Univ. Int. Sympo. Mol. Spectrosc. RB06 (2007).
- 40) E. Aharoni, G. Koren, and U. P. Oppenheim: *Physica, C* **171**, 37 (1990).
- 41) K. Kawaguchi, N. Sanekika, Y. Nishimura, R. Fujimori, T. N. Oka, Y. Hirahara, A. I. Jaman, and S. Civis: 63rd Ohio State Univ. Int. Sympo. Mol. Spectrosc. (2008).
- 42) C. B. Farmer and R. H. Norton: *NASA Ref. Publ.* 1224, Vol. I, 1989.
- 43) G. Nave, S. Johansson, R. C. M. Learner, A. P. Thorne, and J. W. Brault: *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **94**, 221 (1994).
- 44) 今城, 樋口, 山北：分光研究 **55**, 394 (2006).

PROFILE

川口建太郎 岡山大学大学院自然科学研究科教授
博士 (理学)

[略歴] 1973年九州大学理学部化学科卒業. 1976
年九州大学大学院理学研究科博士課程中退.
1977年分子科学研究所, 技官, 助手. 1989年国
立天文台助教授, 1999年岡山大学理学部教授.