

多光子共鳴イオン化法による重水素分子の回転スペクトル測定

田代秀康*・伊藤敬洋**・河内泰三**・Markus WILDE**・

松本益明**・福谷克之**・岡野達雄**

Hideyasu TASHIRO, Takahiro ITO, Taizo KAWAUCHI, Markus WILDE,
Masuaki MATSUMOTO, Katsuyuki FUKUTANI and Tatsuo OKANO

1. はじめに

固体表面は、固体と気相の界面接点であり、分子や光・電子が関与した反応を起こす場である。それらの反応を素過程に分解して解析することは、表面での反応を定量的に理解する上で不可欠となる。固体表面における分子の吸着状態は、分子と表面との相互作用で決まり、表面分析手法で調べられている。一方、分子の動的挙動を支配するポテンシャルの形状は、脱離反応において、分子の内部状態にその様子を反映している。従って、脱離した気体分子の内部状態の測定は、分子の動的過程を解明する上で有効な手法となる。今回、素過程研究の対象として水素分子の挙動に注目し、それを測定するためのレーザー分光法について研究を行った。

以前、水素分子について多光子共鳴イオン化法による回転スペクトルの測定を行い、報告した。¹⁾今回は、水素の同位体である重水素分子の内部状態の測定を目的として、多光子共鳴イオン化法による重水素分子の回転状態分布を測定した。

2. 実験原理

多光子共鳴イオン化法 (Resonance-enhanced multiphoton ionization: REMPI) は、複数の光子を用い、共鳴励起を利用して原子や分子をイオン化する方法であり、分子の振動・回転状態を高感度で弁別するのに有効な手法である。断熱近似において、分子の振動・回転運動は分子の電子状態に対して独立とみなせるので、重水素分子の状態は分子の振動、回転、電子状態の直積によって表すことができる。

分子の振動、回転、そして電子状態はそれぞれ振動量子数 v 、回転量子数 J 、電子状態 X, A, B, \dots で表現される。図1に重水素分子の断熱ポテンシャルを表す。

重水素分子の内部エネルギー (E) は式 (1) で表される。

$$E = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_{ex} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] J(J+1) + \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} J^2(J+1)^2 \dots \dots \dots (1)$$

上式において、第1項 (T_e) は電子のエネルギー、第2, 3項は振動エネルギー、第4, 5項は回転エネルギーである。 ω_e, ω_{ex} は振動状態、 B_e, α_e は回転状態を表す定数である。

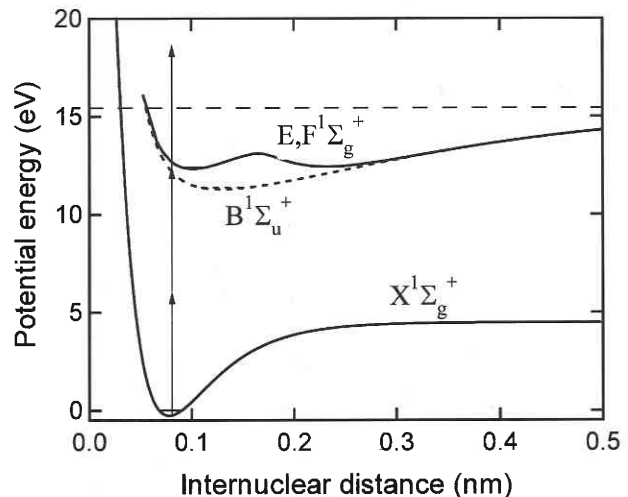


図1 重水素分子の断熱ポテンシャル¹⁾

*東京大学理科1類 (全学自由研究ゼミナール, 学部学生のための研究入門コース (UROP) 受講生)

**東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

研 究 速 報

表 1 重水素分子の断熱ポテンシャルのポテンシャル定数²⁾

	T_e	ω_e	ω_{ex}	B_e	α_e
X	0	4395.2	117.99	60.80	2.993
E	100062.8	2588.9	130.5	32.68	1.818

本実験で用いた E ← X (2+1) REMPI 法は、2 光子吸収で X 状態から E 状態へ共鳴遷移する第 1 段階と、E 状態から 1 光子吸収でイオン化する第 2 段階から成るイオン化法である。ここで X, E 状態におけるポテンシャル定数を表 1 に表す。式 (1) を用いて、励起状態へ遷移するために必要な光のエネルギーを計算すると、各回転状態について表 2 のように求められる。従って、レーザー光の波長を変えることにより、回転状態の異なる重水素分子を選択的にイオン化することができる。

3. 実 験 方 法

イオン化に必要なレーザー光は、色素レーザーの 3 倍波をとることで発生させた。まず、Nd: YAG レーザーの 2 倍波 (波長 = 532 nm) で色素レーザーを励起し、波長 ~ 600 nm のレーザー光を発生させる。この出力を BBO 結晶を用いて、第 2 高調波 (波長 ~ 300 nm) 発生させ、更に 2 つ目の BBO 結晶を用いて和周波 (波長 ~ 200 nm) を発生させた。この和周波をプリズムで基本波、第 2 高調波から分離、選別した後、超高真空槽内で集光するようにレンズで絞って超高真空内に導入した。

図 2 に超高真空槽の概略を示す。レーザー光の波長が共鳴波長と一致する時、焦点付近で重水素分子が共鳴イオン化される。生じたイオンを引き込み電極によってマイクロ

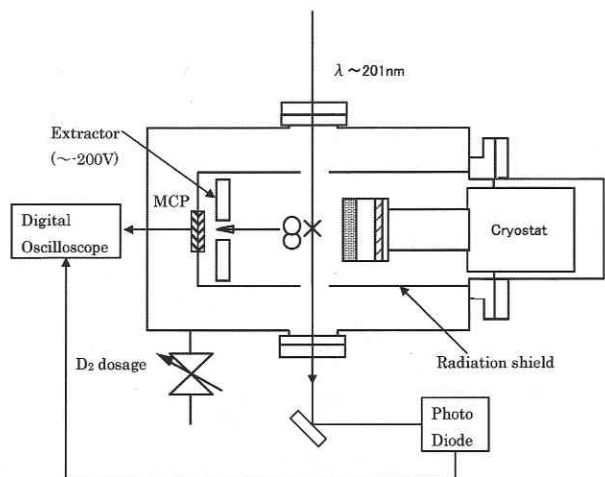


図 2 超高真空槽におけるイオン測定部の概略図

チャンネルプレート (Micro channel plate: MCP) に誘導し、電気信号として検出する。

1 パルスで生じる電気信号は、励起光、重水素原子イオン、重水素分子イオンに起因するものからなる。イオン化位置から MCP までの走行時間の違いにより、これらの信号は時間的にこの順序で検出される。励起光の強度が強い場合は MCP が飽和するため、後続するイオンの信号が正確に測定できなくなる。本実験ではスイッチング回路を用いて、励起光に起因するパルスが過ぎ去った後に、MCP の電圧を 1900 V ~ 2300 V へと変化させることによって上記の問題を解決した。

実験では、イオン信号強度の励起光波長依存性、励起光強度依存性の測定データを基にして、共鳴イオン化が生じるか、回転状態が弁別できるか、回転状態分布が測定できるか、回転状態はボルツマン分布に従うか、を考察した。

4. 実 験 結 果

図 3 にイオン強度の励起光強度依存性を示す。測定は励起光の波長 201.594 nm で行った。これは J = 4 の状態に相当する。励起光強度 (L) に対して、イオン強度 (I) は非線形に増大することが分かる。A, b をパラメータとして $I = AL^b$ の関数に当てはめたところ、 $b = 2.7 \pm 0.03$ と求めた。これより、イオン信号強度は励起光強度の 2.7 乗に比例することが分かった。本実験における (2+1) REMPI 法では、重水素分子が 3 光子を吸収してイオン化する 3 光子吸収過程であることから、イオン信号強度が励起光強度の 3 乗に比例することが期待される。図 3 は確かにこの事実が成り立つことを示している。以後の実験ではこの関係を用いてイオン信号強度の励起光強度に対する規格化を行った。

図 4 に励起光波長を掃引した時のイオン信号強度の変化をプロットしたものを示す。実線はピーク近傍をガウス関

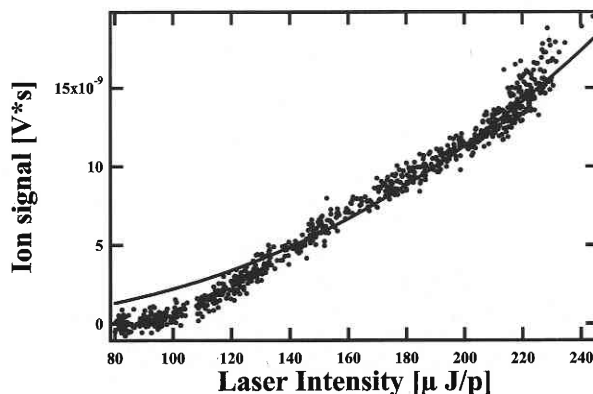


図 3 イオン信号強度の励起光強度依存性

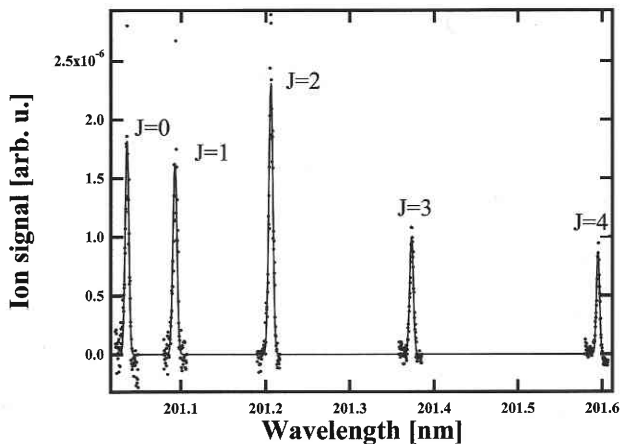


図 4 重水素分子の共鳴イオン化スペクトル

表 2 重水素分子の E,F ← X(2+1) REMPI における波長とエネルギー

遷移経路 ($\Delta J=0:Q$ branch)	λ [nm]	E [eV]
X($v''=0, J''=0$) → E(0, 0)	201.081	6.166
X($v''=0, J''=1$) → E(0, 1)	201.137	6.164
X($v''=0, J''=2$) → E(0, 2)	201.250	6.161
X($v''=0, J''=3$) → E(0, 3)	201.420	6.156

数で当てはめた曲線である。波長が、201.037 nm, 201.093 nm, 201.206 nm, 201.373 nm のところにピークがあることがわかる。各ピーク波長間の間隔は、1 : 2 : 3 : 4 となっており、表 2 の値との比較から、これらのピークはそれぞれ重水素分子の ($v''=0, J''=0$) と ($v''=0, J''=1$) と ($v''=0, J''=2$) と ($v''=0, J''=3$) に対応するピークであることがわかる。

それぞれのピークの面積を積分することによって、ピーク強度を求めた。温度 T における重水素分子の回転状態の分子数 $N(J)$ は、 E_{rot} を回転エネルギーとして、式 (2) のボルツマン分布に従うことが期待される。

$$N(J) = g_N(2J+1) \exp\left(-\frac{E_{rot}}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (2)$$

$$E_{rot} = B_e J(J+1)$$

上式において g_N , J , k_B , B_e はそれぞれ原子核の縮重度、回転量子数、ボルツマン定数、回転定数である。 E_{rot} について、 $v''=0$ で、 α_e と J の値が小さいことから、式 (1) に

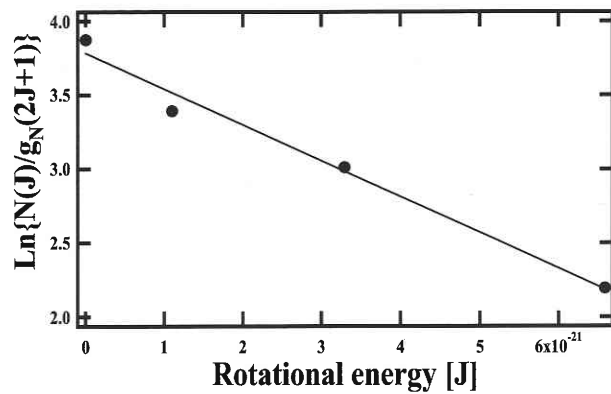


図 5 重水素分子回転状態のボルツマンプロット

おける第 4 項の振動状態による補正と、第 5 項を省略した。また g_N は核スピンの縮重度で、J が偶数の時 6, J が奇数の時 3 である。図 5 は、回転ピークの強度を、核スピンと回転の縮重度で除した値を片対数表示したものである。図 5 の傾きから回転温度を計算すると 299 K となり、実験室内の温度 295.1 K と実験誤差の範囲内ではほぼ一致することが分かった。

5. ま と め

重水素分子の多光子共鳴イオン化法の開発を行った。色素レーザーの 3 倍波発生により、201–201.6 nm の紫外光を発生させ、E, F 励起状態を利用した共鳴イオン化を行った。300 K において $J = 0 \sim 4$ の回転状態の検出に成功し、それらの状態分布が回転温度 300 K のボルツマン分布に従うことを明らかにした。また、イオン強度がレーザー光強度の 2.7 乗に比例することを見出した。

謝 辞

本研究は、著者の一人 (田代) が、「全学自由研究ゼミナール 学部学生のための研究入門コース (UROP)」を受講した際、その一環として行われたものです。受講にあたってお世話いただいた大島まり先生に感謝します。

(2003 年 5 月 2 日受理)

参 考 文 献

- 1) 馬込 保, 福谷克之, 岡野達雄: 生産研究, 50, 169 (1998).
- 2) T. E. Sharp, ATOMIC DATA, 2, 119 (1971).
- 3) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I, 2nd Ed, (Krieger, Florida, 1950) p. 532.