

He₂ 分子の時間分解フーリエ変換型スペクトルの帰属

(岡山大理) 川口建太郎、西田茂樹、浜陽一

【序】 He₂ 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。Ginter et al.は測定された電子遷移を整理して、 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)np\lambda$ ($^3\Pi_g, ^3\Sigma_g^+$) 状態における回転量子数 $N=20$ までの準位 (グループ I)¹⁾ と $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)ns\sigma, nd\lambda$ ($^3\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^-, ^3\Pi_u, ^3\Delta_u$) 状態における回転量子数 $N=17$ までの準位 (グループ II)²⁾ を量子欠損モデルにより解析した。ここで n は併合原子極限における主量子数を示す。これらの結果によるとグループ I と II 間の電子遷移が赤外領域に多数期待されるが、これまで 8000cm^{-1} 以下では次の 3 つのバンドが報告されているのみである。(1) $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ バンド (the 0-0 band origin = 4750cm^{-1}) (2) $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$ バンド (the 0-0 band origin = 3501cm^{-1}) (3) $4f-3d$ 遷移によるバンド ($5100-5800\text{cm}^{-1}$)。 (3) は、Herzberg, Jungen³⁾により f 軌道電子から生じる電子状態として最初に同定された。

本研究では最近開発した時間分解フーリエ変換型分光装置を用いて、ヘリウムガスのパルス放電により、He₂ 分子の新しい赤外バンドを多数観測し、各バンドの帰属、および解析を行ったので報告する。また時間分解スペクトルから、アフターグロー中での分子生成機構についても考察した。

【実験】 実験には高分解能フーリエ変換型分光器 Bruker 120 HR を用いた。時間分解分光システムについては、既に報告した⁴⁾。要約すると、He-Ne レーザー光の干渉波形を 50MHz のクロック周波数で作動するチップ・コンピュータ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 のプログラムはアセンブラ言語で書かれ、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。本実験では放電開始後 30 点の時間におけるデータを取得した。すなわちサンプリング間隔を $3\mu\text{sec}$ に設定し、放電開始後 $87\mu\text{sec}$ の時間範囲における赤外発光の時間変化を観測した。

He₂ 分子は He 10Torr のパルス放電 ($20\mu\text{sec}$ 間持続) により生成した。電流のピーク値は 0.5A であった。測定は波数分解能 0.03 と 0.07cm^{-1} で行った。ホローカソード放電と陽光柱放電を試みた。高エネルギーの電子状態はホローカソード放電の方が、強く観測できたので、最終データとして用いた。陽光柱放電ではエネルギーの低い電子状態での振動励起状態のスペクトルがホローカソード放電に比べて強く観測された。

【観測スペクトルと解析】 検出器 InSb で $1800-7900\text{cm}^{-1}$ の領域を測定した。この波数範囲に上記の 3 種類の遷移に加えて次の遷移を帰属できた。(4) $h^3\Sigma_u^+ - g^3\Sigma_g^+ : 3163\text{cm}^{-1}$ (5) $g^3\Sigma_g^+ - d^3\Sigma_u^+ : 3205\text{cm}^{-1}$ (6) $j^3\Sigma_u^+ - g^3\Sigma_g^+ : 3605\text{cm}^{-1}$ 。ここでバンド(6)は摂動が大きく帰属は部分的になされた。また(7) 6300cm^{-1} 領域に現れるバンドでは combination difference より $d^3\Sigma_u^+$ への遷移である可能性が最も高い。しかしながら発光の始状態については、適当な候補を見出すことができなかった。その状態の回転定数は $6.8529(4)\text{cm}^{-1}$ で他の電子状態の値 (7.1486cm^{-1} : $h^3\Sigma_u^+$, 7.0965cm^{-1} : $g^3\Sigma_g^+$, 7.2262cm^{-1} : $d^3\Sigma_u^+$) に比べて振動回転定数 α (0.22cm^{-1} 程度) 分より小さい。このことは振動励起状態の可能性を示唆するが、本実験ではエネルギーの高い電子状態における振動励起状態は観測されていない。

可視光用ビームスプリッターと Ge 検出器を用いて、 $8000-12000\text{cm}^{-1}$ 領域を測定した。これまで報告されている(8) $d^3\Sigma_u^+ - c^3\Sigma_g^+ : 9503\text{cm}^{-1}$, (9) $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+ : 10889\text{cm}^{-1}$ の他に(10) $f^3\Sigma_u^+ (3d) - c^3\Sigma_g^+$ が 10600cm^{-1} 領域に検出された。励起状態における摂動の効果がスペクトルに認められた。

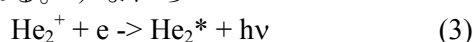
【時間分解スペクトル】 図 1 に時間分解 $3\mu\text{sec}$ で測定した赤外発光強度の時間変化を示す。発光を与える励起状態の回転状態分布は時間とともに変化するが、各バンドで最も強い遷移の強度をプロットしている。低エネルギーの $b^3\Pi$ 状態からの発光以外の他のバンドは放電中より、放電後のアフターグローで強く観測されている。これは $20\mu\text{sec}$ 間のパルス

放電後も準安定状態の $\text{He}(2s^3S, 2s^1S)$: それぞれ基底状態より 19.8, 20.6 eV 高いエネルギーを持つ)の寿命が長く、 He_2 の発光に寄与していると考えられる。

図 2 に He_2 のエネルギーと観測された遷移を示す。観測された 4f, 4d 状態は基底状態より 21.4 eV 高い。 $a^3\Sigma_u^+, b^3\Pi_g$ 状態はエネルギー的には $\text{He}^m + \text{He} + M \rightarrow \text{He}_2 + M$ で生成可能である。ここで He^m は準安定状態の He 原子、M は He を示す。高エネルギー状態の He_2 の生成には、2 個の準安定状態の He が必要となる。



反応(2)は 1 Torr(133 Pa)より高い圧力で寄与が大きい。この反応により生じた He_2^+ イオンがセル内の低エネルギー電子を捕獲し、放射再結合により高い励起状態の He_2 分子が生成すると考えられる。すなわち



【おわりに】パルス放電法・時間分解フーリエ変換型分光法により He_2 の多くの赤外バンドが検出された。特にアフターグロープラズマ中での反応による高エネルギー状態の生成が、顕著であった。電子状態の帰属については、 6300 cm^{-1} バンドなど未解決でこれからの課題である。

図 2. He_2 のエネルギー準位 ($a^3\Sigma_u^+ v=0$ 基準) 実線は観測された遷移を示す。 $n(>1)$ は併合原子における主量子数である。 $a^3\Sigma_u^+$ は基底状態より 18 eV 高い。

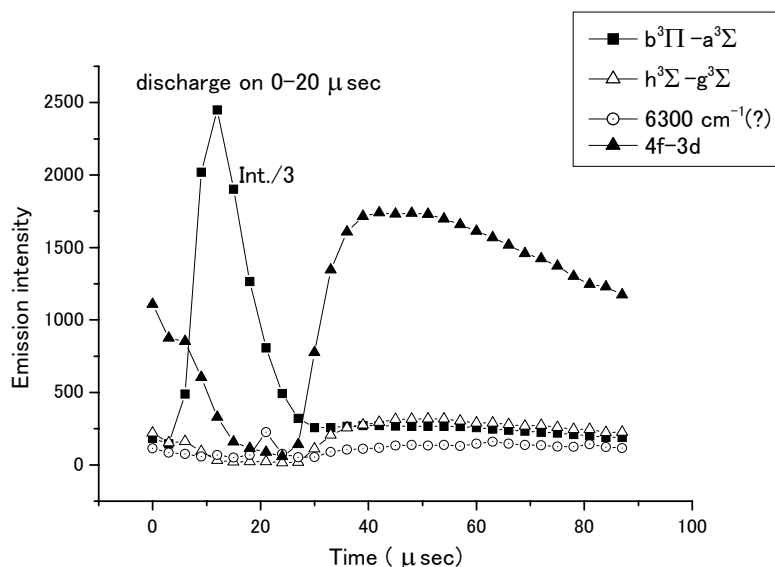
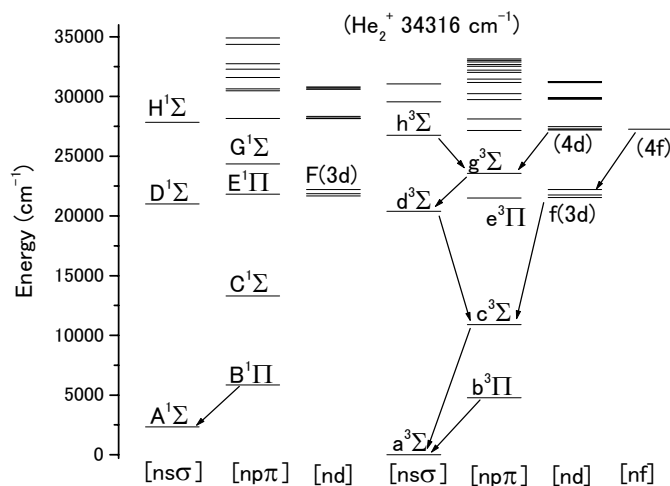


図 1. He_2 発光スペクトルの時間依存性



¹D.S. Ginter, M. L. Ginter, and C. M. Brown, J. Chem. Phys. **81**, 6013 (1984)

²D. S. Ginter and M. L. Ginter, J. Chem. Phys. **88**, 3761 (1988)

³G. Herzberg and Ch. Jungen, J. Chem. Phys. **84**, 1181(1984)

⁴K. Kawaguchi, O. Baskakov, Y. Hosaki, Y. Hama, C. Kugimiya, Chem. Phys. Lett. **369**, 293(2003)