

1P061 希ガス水素化物のフーリエ変換型赤外発光分光(1) ArH の 4p-5s, 5p-6s バンドの解析

(Kharkov大¹, J.Heyrovsky研², 岡山大理³) O. Baskakov¹, S. Civis², 川口建太郎³

【序】アルゴンと水素の混合物の放電により生じる ArH ラジカルは基底状態では解離性であるが、励起電子状態間では結合性の電子状態間で発光スペクトルが観測される。最初のスペクトルは 1970 年、Johns (1) により報告されたが、本格的な研究は 1990 年代カナダ NRC のグループにより行われ、ArH で 10 のバンドが、ArD で 17 のバンドが観測され解析されている。ArH では最もエネルギーの低い結合性の電子状態 5s への遷移は前期解離の影響でスペクトル線幅が 1cm^{-1} 程 (ArD では 0.03cm^{-1}) に広がって観測されている。しかしながら長波長領域では多くのバンドが解析されずに残っている。本研究では ArH の赤外発光をフーリエ変換型分光器を用いて $2000\text{-}8000\text{cm}^{-1}$ の領域で観測した。新しく 6100cm^{-1} 領域の 4p-5s バンド 3700cm^{-1} 領域の 5p-6s バンドの解析について報告する。測定波数の解析は新しいハミルトニアン形式でなされ、分子定数を導いた。4p-5s バンドでは、スペクトル線幅が回転の量子数が増えるに従って狭くなることが観測された。また 4p-5s バンドでは振動励起状態間の遷移が初めて観測された。ArH の電子状態は結合原子極限の表記で示す。通常の 2 原子分子表記の $A^2\Sigma$ が 5s に $B^2\Pi$ が $4p\pi$ に $C^2\Sigma$ が $4p\sigma$ に対応する。

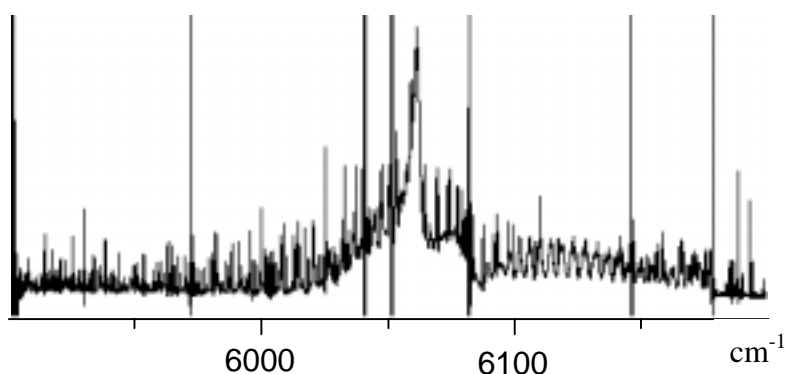
【実験】ArH のスペクトルは Ar 4.3 Torr, H₂ 0.4 mTorr の直流放電により生成された。セルは 25 cm 長、内径 1 cm で、放電電流は 500 mA で行った。波数分解能は 0.055cm^{-1} で 1000 回の積算し、5p-6s バンドの最も強いスペクトル線が信号対雑音比 40 で観測された。以前の研究では希ガスアフターグロー中の準安定状態の原子の反応を用いてスペクトルが観測されたためにスペクトルが複雑になりすぎて、帰属が難しくなっていた。本研究で陽光柱部分をモニターすることにより比較的単純化したスペクトルが得られた。

【観測スペクトルと解析】図 1 に測定されたスペクトルの例を示す。幅の狭いスペクトル線は $4f - 3d\delta$ 遷移(2)、幅の広いスペクトル線は $4p - 5s$ と帰属された。Rydberg 状態では軌道角運動量 L と分子回転 R の結合が L と核間軸とのものより大きい。すなわち Hund's coupling case (d) に近くなり、 $N=R+L, N+R-1, \dots, |R-L|$ の関係により 1 つの R に $2L+1$ 個の N の値が存在する。本研究では N^2 定式化を用いてエネルギーを求めたが、 N の準位も p 軌道では 3 つに分裂するのでそれらをエネルギーの低い順に 1, 2, 3 とした。また Λ 型二重項分裂もあり、それらは e, f で表す。図 1 の中心のピークから低波数側に延びているシリーズは ${}^9Q_{f3e}, {}^9Q_{e2f}, {}^9Q_{e1f}$ の重なりで説明され高波数

図 1 ArH 4p-5s バンドの観測スペクトル

側のシリーズは ${}^9R_{e3e}, {}^9R_{f2f}$ と帰属された。e1, f1 が関与する遷移は帰属できたが解析には用いられなかった。4p-5s バンドで約 100 本のスペクトル線が解析された。

各回転準位の計算には回転の項に加えてスピン・軌道



軌道・回転、スピン・回転相互作用を考慮した。

3700 cm^{-1} 領域で観測されたバンドは 5p – 6s 遷移として 115 本が帰属された。対応する ArD のバンドは既に解析されていたので、ArH の分子定数を同位体効果から見積もり初期値とした。5p 状態では $N > 16$ の準位は他の電子状態との相互作用が大きく、最小自乗解析には含まなかった。最終的な解析には 7700 cm^{-1} 領域の 6s – 4p バンドも含めた。このバンドは以前、報告されているが今回はより高い回転準位まで観測でき、それらを以前のデータに追加して、既述の 2 つのバンドと同時解析し、分子定数を決定した。

4p – 5s バンドでは振動励起状態からの遷移 $v' - v'' = 1-1, 2-2, 3-3$ がはじめて観測された。ArD の分子定数を参考に、1-1 バンドの Q-枝が解析された。

【考察】5s 状態は repulsive な基底状態との相互作用のために 4p – 5s バンドのスペクトル線幅は 1 cm^{-1} 程に広がって観測される (4p 状態の放射寿命は 15.5 ns)。この度の高分解能測定では、回転量子数 N が増加するにつれて線幅が狭くなるのが観測された (図 2)。また、4p-5s の $v=1-1$ バンドではスペクトル線幅は 2-3 cm^{-1} と $v=1$ にくらべて広く観測された。一方、理論計算(3)によると 5s の $v=0$ の線幅は 0.37 cm^{-1} , $v=1$ では 0.93 cm^{-1} と予想されている。実験値とは約ファクター 3 異なっている。回転量子数依存性は予想されていないが、図 2 から N について一次の関数で幅が狭くなっていることがわかる。このような振る舞いは、以前、OD の $A^2\Sigma^+$ 状態でも観測されている(4)。ArH の場合は 2 つの状態間に radial coupling の行列要素に遠心力の効果を含める必要がある。

時間分解フーリエ変換型分光法を Ar と H_2 のパルス放電に適用した場合には、本研究での直流放電に比べて、多くの電子状態からのスペクトルが測定された。その帰属についても進行中である。

(1) J.W.C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **36**, 488 (1970).

(2) I. Dabrowski, D.W. Tokaryk, R.H. Lipson, J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **189**, 110 (1998).

(3) Theodorakopoulos, I.D. Petsalakis, *J. Chem. Phys.*, **101**, 194 (1994).

(4) J. Czarny, P. Felenbok, H. Lefebvre-Brion, *J. Phys.* **B 4**, 124 (1971).

図 2 4p-5s
バンドのスペクトル線幅

