

## PR0411

### F T I R 赤外発光スペクトルの強度測定による密度の決定

(岡山大院自然\*)

西田茂樹\*, 川口建太郎\*

#### 【序】

分子種のある状態における密度を決定することは、化学反応過程を理解するために非常に重要であるが、発光スペクトル法では一般に難しい。しかしながら、He 原子に関しては、Sue 等による 388.9 nm のスペクトル線の自己吸収法を用いた密度測定が報告されている<sup>1)</sup>。自己吸収法とは、通常発光強度( $I_F$ )と、鏡を用いて発光を反射させ光路長を実質 2 倍にした場合の発光強度( $I_F+I_R$ )とを比較することにより密度を決定する方法である。今回の研究では、He atomic line ( $2p^1P - 2s^1S$ ;  $4857.454 \text{ cm}^{-1}$ ) 発光スペクトルを観測、解析することで  $2s^1S$  状態の密度を決定しようと試みた。また、得られた解析結果を  $H_3^+$  分子イオンにも応用し密度を見積った。

#### 【実験】

液体窒素冷却 positive column 型発光セルの製作を行った。放電管は内径 8mm, 発光長 37mm であった。図 1 に発光セルのブロック図を示す。セルを発砲スチロールの箱に入れ、液体窒素で冷却した。

測定は Bruker IFS-120HR を用いて行い、陽極柱からの発光を液体窒素冷却 InSb 検出器により観測した。

- (1) He atomic line の測定。He ガス 9.81 Torr と微量の  $H_2$  ガスを DC 放電(300 mA)することにより生成した。このとき、放電セルを空冷した。自己吸収法による解析のため、通常発光強度( $I_F$ )と、鏡により反射させた発光強度( $I_F+I_R$ )を観測した。波数分解能  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  で  $1700-7900 \text{ cm}^{-1}$  の領域を測定し、4 回積算を行った。
- (2)  $H_3^+$  の測定。He ガス 6.90 Torr と  $H_2$  ガス 0.3 Torr を DC 放電(300 mA)することにより生成した。このとき、放電セルを液体窒素冷却した。波数分解能  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  で  $1700-4000 \text{ cm}^{-1}$  の領域を測定し、64 回積算を行った。

#### 【解析】

$I_F$  と  $I_R$  はそれぞれ以下の式で表される。

$$I_F = F_W \Theta \int \int I_0(\nu) \exp(-K_{12}(\nu)z) / (z+L_2)^2 dz d\nu$$

$$I_R = F_W^3 F_M \Theta \int \int I_0(\nu) \exp(-K_{12}(\nu)(2L_2 - z)) / (2(L_1 + L_2) + L_3 - z)^2 dz d\nu$$

ここで  $F_W$  はセルの窓の透過度、 $F_M$  は鏡の反射率、 $\Theta$  はアイリスの断面積、 $K_{12}(\nu)$  は吸収係数、 $z$  は発光部分である。今回の解析では  $F_M = 0.94$ ,  $F_W = 0.94$  とした。 $K_{12}(\nu)$

は、 $K_{12}(v) = \lambda_{12}^3(A_{21} / u)(g_2 / g_1)\exp(-x^2)N$  と表され、 $I_R / I_F$  を計算することにより低い電子状態の密度  $N$  を決定できる。ここで  $\lambda_{12}$  は遷移波長、 $A_{21}$  は自然放射の係数、 $u$  は粒子の平均速度、 $g_2$  と  $g_1$  はそれぞれの状態の縮重度である。  $x$  は  $x = 2(\ln(2))(v - v_0) / w$  と表される。  $w$  (半値全幅) は分解能  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  で測定することにより、 $w = 0.1 \text{ cm}^{-1}$  と決定した。 今回の He atomic line ( $2p^1P - 2s^1S$ ;  $4857.454 \text{ cm}^{-1}$ ) の測定では  $I_R = 0.250$ ,  $I_F = 1.094$  (任意単位) となり、 $2s^1S$  状態の密度を  $N = 6.0 \times 10^{12}$  (atoms /  $\text{cm}^3$ ) と決定した。

求めた He 原子の  $2s^1S$  状態の密度より  $\text{H}_3^+$  分子イオンの密度を見積った。解析には  $2298.887 \text{ cm}^{-1}$  に観測された  $\text{H}_3^+$  分子イオンの発光スペクトルを用いた。ボルツマン分布を仮定すると、He 原子の  $2p^1P$  状態の密度を  $6.0 \times 10^{10}$  (atoms /  $\text{cm}^3$ ) と表される。 He 原子と  $\text{H}_3^+$  分子イオンの  $A_{21}$  はそれぞれ  $1.97 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $99.3 \text{ s}^{-1}$  である。観測された He 原子のラインは、 $\text{H}_3^+$  分子イオンのラインに対して 196(30) 倍の強度であった。これより  $\text{H}_3^+$  分子イオンの密度は He 原子の密度の 20 倍、すなわち  $1.2 \times 10^{12}$  (atoms /  $\text{cm}^3$ ) であると見積った。この  $\text{H}_3^+$  分子イオンの密度より、電子との再結合反応の速さを計算し、時間分解赤外分光法で得られた  $\text{H}_3^+$  分子イオンの発光スペクトルの decay と比較した(図 2)。

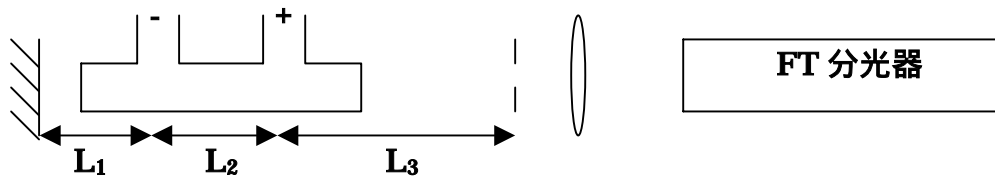


図 1 . 発光セルのブロック図

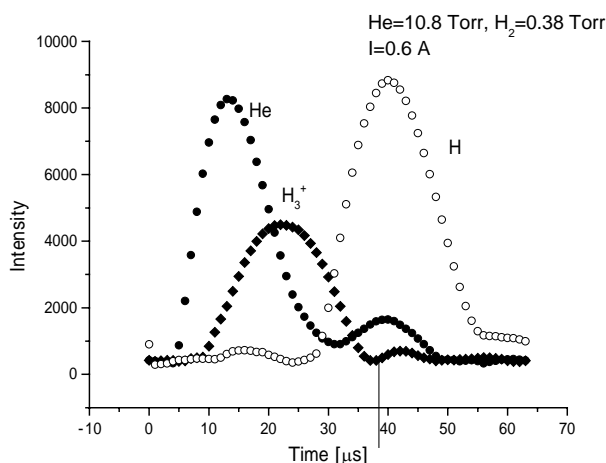


図 2 . 時間分解赤外発光スペクトル

放電時間 20  $\mu\text{sec}$   
 サンプルング間隔 1  $\mu\text{sec}$

He( $3p-3s$ )  $2327.81 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\text{H}_3^+(\text{Q}(1,0))$   $2529.72 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 H(Blackett  $\alpha(n=5-4)$ )  $2467.60 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1)</sup>M. H. Sue, X. Hong, T. A. Miller, Chem. Phys. **228**, 145 (1998)