

BiS , CBiS ラジカルマイクロ波分光 Microwave spectroscopy of the BiS and CBiS radicals

泉和夫 川口建太郎

岡山大学自然科学研究科

Kazuo Izumi, Kentarou Kawaguchi

Graduate School of Natural Science, Okayama University

Recently, it becomes an interesting problem how a relativistic effect appears on molecular spectra including heavy atom. It is expected that the bismuth atom with atomic number of 83 and $I=9/2$, has different hyperfine structure from that of light atom. In the present study, pure rotational spectrum of the BiS radical in the ground state ($X_1^2\Pi_{1/2}$) was observed for the first time. BiS was generated by adding OCS or CS_2 to bismuth vapor. Spectra in the $X_2^2\Pi_{3/2}$ state have not been detected. A spectrum of a new bismuth compound CBiS was detected during a search for the $X_2^2\Pi_{3/2}$ spectrum of BiS. Observed spectrum was analyzed by a least-squares method, to determine molecular constants including some hyperfine coupling constants. From the constants, $\langle r^{-3} \rangle_o$, $\langle r^{-3} \rangle_{sp}$, Fermi contact term, spin density, orbital density were calculated, and they were compared with those of other molecules. The following two features are found in bismuth compounds; Fermi contact term has a large negative value and spin density is about two times larger than the orbital density.

[緒言]

最近，重い原子において相対論的效果が分子スペクトルにいかに現れるかに興味を持たれている．ビスマスは原子番号 83，核スピン $I=9/2$ をもち，軽い元素と異なる超微細構造が現れると期待される．BiS ラジカル基底状態は $^2\Pi$ である．スピン軌道相互作用による $^2\Pi_{1/2}$ ， $^2\Pi_{3/2}$ の分裂(約 6900cm^{-1})に加え，大きな Λ 型二重項分裂 [$\Delta v = p(J+1/2)$]を示す．さらに，ビスマスの持つ核スピン $9/2$ のために $J > 4.5$ で 10 本に分裂した超微細構造を持つ．BiS ラジカル分光的研究はこれまで可視，赤外領域で行われてきた．最近，Fink 等により，フーリエ変換型分光法で $X_2^2\Pi_{3/2}$ - $X_2^2\Pi_{1/2}$ の発光スペクトルが測定された【1】が，基底状態の正確な分子定数が報告されていなかったため解析はなされていなかった．

今回の研究ではマイクロ波領域で BiS ラジカル $^2\Pi_{1/2}$ の純回転スペクトルを測定し，超微細構造を観測した．これにより FTIR で得られたスペクトルが解析できるようになった．解析により得られた超微細結合定数について他の分子種との比較を行った．BiS ラジカル $^2\Pi_{3/2}$ についても探査を行ったが観測する事は出来なかった．また，CBiS ラジカル純回転スペクトルが偶然見付き超微細構造を解析した．CBiS ラジカルスペクトルはこれまでどの波長域でも報告が無い．

[実験]

実験には自作の多重反射型高温セルを用いた．Gunn 発振器からのマイクロ波は10倍された後，2 枚の凹面鏡で反射され，セル入り口に集光される．セルに入ったマイクロ波は，White 型に配置された三枚の凹面鏡間で複数回反射され液体ヘリウム冷却 In-Sb 検出器に集光される．ビスマス蒸気はカンタルのヒーター線をつぼに巻きつけ $650 \sim 700$ に加熱し発生させた．BiS ラジカルはビスマス金属蒸気に OCS 5 mTorr を加える事で生成した． $163 \text{ GHz} - 184 \text{ GHz}$ ， $265 \text{ GHz} - 271 \text{ GHz}$ の周波数範囲で測定した．CBiS ラジカルはビスマス金属蒸気に CS_2 5 mTorr，Ar 25 mTorr 混合ガスの直流放電により生成した．放電電流は 160 mA であった． $167 \text{ GHz} - 185 \text{ GHz}$ の周波数範囲で測定した．

[観測スペクトル]

図 1 に BiS ラジカルの得られたスペクトルを示す .BiO と同様に基底状態は $^2\Pi_{1/2}$ 状態であると帰属された . $J > 4.5$ で 10 本に分裂した超微細構造を示すはずだが , 途中で折り返しているために観測されたスペクトルの殆どでは部分的な重なりが見られた . 分裂の幅は J の値に依存し J が大きいほど密になったスペクトルが得られる . そのため図 1 に示すように周波数の低い範囲では重なりの無いスペクトルが得られているが 270 GHz 付近では 6,7 本の分裂しか見られなかった . 本測定と赤外スペクトルの同時解析により , $^2\Pi_{3/2}$ 状態の純回転スペクトルを予想し , 探査を行ったが検出できなかった . その過程で新たなスペクトルが観測され , 回転定数の大きさ , 超微細構造から CBiS と帰属した .

図 2 に CBiS ラジカルのスペクトルを示す .BiS ラジカルの場合と同様に基底状態は $^2\Pi_{1/2}$ 状態であると帰属された . BiS ラジカルでは 10 本の分裂が見られた 170 GHz 付近でも J の値が大きく , 得られたスペクトルは図 2 に示すように 5 本にしか分裂していなかった .

[結果・考察]

BiS , CBiS ラジカルともに最小自乗法により解析を行い , 分子定数を表 1 のように決定した . 得られた超微細結合定数より r^{-3} , $\Psi^2(0)$, spin density , orbital density の値を計算し , 他の分子種との比較を行った . フェルミ接触項は大きな負の値となり , また spin density は orbital density の 2 倍の値であった .

図 1

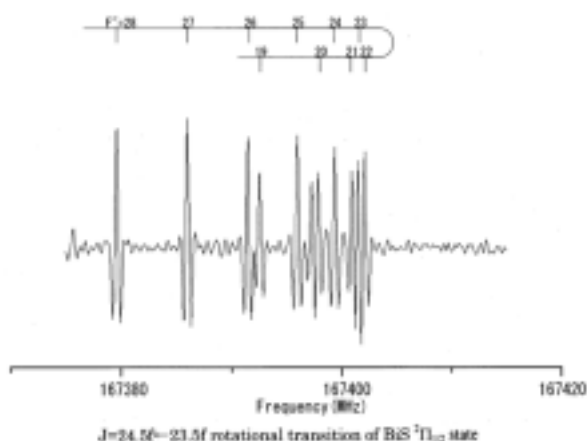


図 2

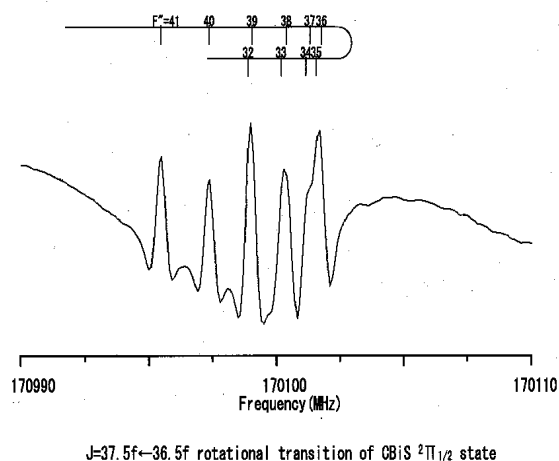


表 1 BiS, CBiS の分子定数

Constant /MHz	BiS	CBiS
A	[206 855 100] ^a	[206 855 100] ^a
B ₀	3381.729 50(17)	2254.467 97(19)
D ₀ × 10 ³	1.041 384(70)	0.693 782(64)
p	3483.122(32)	2321.876(31)
p _j × 10 ³	1.025 6(74)	0.624 0(68)
a - (b+c)/2	2536.3(93)	2357.8(99)
d	3206.0(94)	3292(39)
d _j	0.000 867(48)	0.000 564(64)
eQq	254(14)	261(41)
eQq ₂	[3837.6] ^a	[3837.6] ^a
C _n	0.035 3(43)	0.0263(28)

^aFixed to the BiO value.

【1】 R. Breidohr , K. D. Setzer , O. Shestakov , and E. H. Fink (to be published)