

時間分解フーリエ変換型分光法の開発と He₂ 赤外発光への応用

Development of time-resolved Fourier transform spectroscopy
and application to infrared emission of He₂

保崎 行雄, Svatopluk Civiš*, 川口建太郎

岡山大学大学院自然科学研究科 (*ヘイロフスキー研究所・チェコ)

Yukio Hosaki, Svatopluk Civiš*, Kentarou Kawaguchi

Graduate School of Natural Science, Okayama University (*J. Heyrovsky Institute, Czech)

A time-resolved Fourier transform spectroscopic method has been developed with a micro-controller SX and applied to infrared emission spectrum of He₂. The He₂ molecule is known to have many electronic transitions between Rydberg states in visible and ultraviolet regions. However, in infrared region only two bands $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ and $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$ have been studied by using a DC discharge method so far.

In the present study, He₂ was produced by a pulsed discharge in He with pulse width of 20 μsec and 1 A peak-to-peak current. In the 1800-10000 cm^{-1} region, many electronic transitions have been observed in addition to the previously reported two bands. From observed time profiles of emission spectra, Rydberg states with higher energy than the b state are produced efficiently in afterglow plasma after termination of the discharge. We analyzed 3 bands ($h^3\Sigma_u^+ - g^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+ - d^3\Sigma_u^+$, $? \Sigma_g - d^3\Sigma_u^+$) by a least square method, and determined their effective molecular constant. A transition from an un-identified state $? \Sigma_g$ to the $d^3\Sigma_u^+$ state has been observed with irregular P- and R- branch intensities.

【序】

He₂分子は初めて発見された Rydberg 分子でありその基底状態は解離性であるが、励起状態は多くの結合性の電子状態が存在する。電子が 4 個のみという簡単な分子のために実験・理論ともに興味を持たれている分子である。これまでに 100 以上の電子状態が知られているが、それらの多くは可視・紫外領域での発光分光法により発見された。一方赤外領域における分光は報告例が少なく、エネルギーの低い状態間の遷移である $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$, $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$ の遷移が観測されているのみである。

我々はマイクロコントローラー SX と現有の連続スキャン型分光器の組み合わせによる時間分解フーリエ変換分光システムを開発した(Chem. Phys. Lett. **369**, 293(2003))。本研究では、パルス放電からの He₂ 分子・He 原子からの発光に応用し高分解能時間分解発光スペクトルを得た。

【実験】

現有の分光器 Bruker IFS-120HR は連続スキャン方式であり、データは He-Ne レーザーの干渉波形をトリガーとして取り込まれている。今回我々はその He-Ne 干渉波形を 50 MHz のクロックで動作するマイクロコントローラー SX に入力し、He-Ne レーザーの干渉波形と正確に同期させた放電トリガー(discharge trigger)と A/D 変換器用のトリガーを発生させた。SX を用いることにより、トリガーパルスの発生に大きな自由度を得ることが出来た。即ちパルスの継続時間を自由に設定可能なことや、A/D トリガーパルスを任意の数だけ出力し、また任意の遅延時間を簡単に設定できる等の利点がある。現在はこの利点を利用して放電後 30 点の時間におけるデータを測定できるようにした。時間分解能は SX により生成される A/D トリガーパルスの繰り返し間隔と検出器の時間応答特性のうち遅いものに依存する。現システムでは InSb 検出器を用いて赤外領域での分光を行ったため、検出器の応答時定数に依り最高で 1.0 μsec 程度である。データ取得には変換速度 2 MHz の 16 bit A/D 変換器(ADC-4322)を使用し、得られたデータを最高取得速度 20 MHz のパラレル I/O ボード(PCI-2172C)でパーソナルコンピュータに取り込んだ。また、VC++により Windows プラットホーム上で動作するデータ取り込み・解析ソフトウェアの開発を行った。

開発した装置を用いて He 10 Torr にパルス放電(放電幅 20 μsec)を行い、生成した He₂ 分子・He 原子の発光スペクトルを時間分解能 3 μsec で観測した。ピーク電流は約 1.0 A であった。放電が切

れた後のアフターグロープラズマ状態下において He_2 分子が効率よく生成されている事が確認された。

【結果】

アフターグロープラズマ状態下においてセルより放射された赤外発光スペクトル中に現れた He_2 分子の電子遷移には、これまでに赤外領域で報告されていないバンドが多数見うけられた。得られたスペクトルの一部を Fig. 1 に示す。3つの電子遷移 $h^3\Sigma_u^+ - g^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+ - d^3\Sigma_u^+$, $? \Sigma_g - d^3\Sigma_u^+$ に対し最小自乗法を用いて解析を行うことにより各遷移の同定を行い、遷移に関わった4つの電子状態の分子定数を導出した (Table 1)。それらをこれまでの可視・紫外領域のスペクトル解析から得られた分子定数と比較し、h, g, d 状態に対しては誤差範囲内で一致し、しかも精度良く決定されていることを確認した。3重項状態だがスピン・スピン相互作用による分裂は見られなかった。

【考察】解析した電子遷移のうちの $? \Sigma_g - d^3\Sigma_u^+$ 遷移では下の電子状態は同定できたが、上の状態はこれまでに報告されている He_2 分子の電子状態では归属できなかった。そのエネルギーは $a^3\Sigma_u^+$, $v=0$ より 26686.7 cm^{-1} 高い。その付近には主量子数 $n=4$ (united atom 近似の量子数) $4s, 4p, 4d$ から生じる1重項、3重項の状態

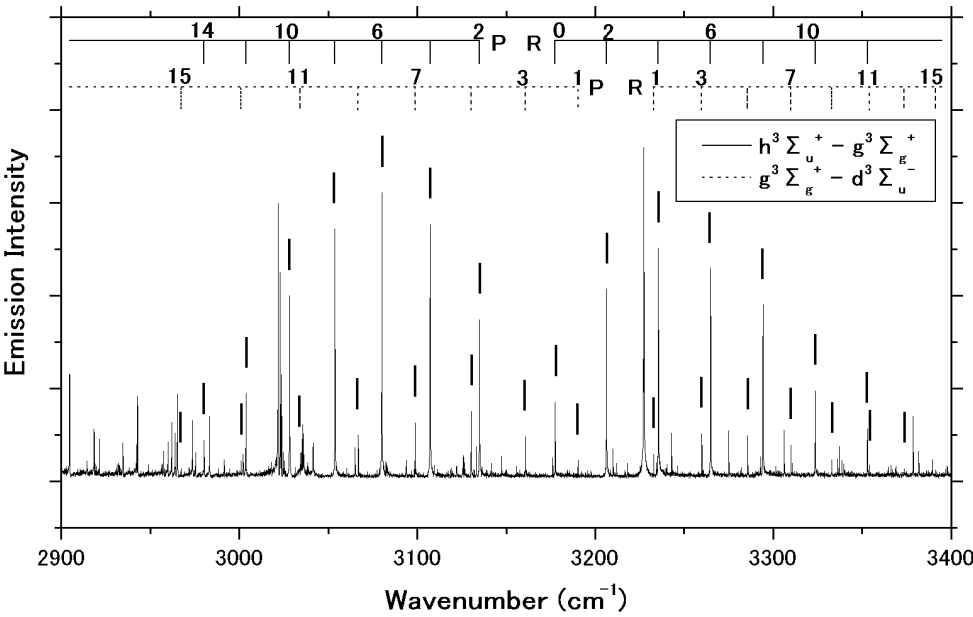


Fig. 1. Emission spectrum of the He_2 molecule

が存在するが、エネルギーが一致するものはない。観測されたスペクトルには強度異常—R枝がP枝より強い—が見出だされた。しかし、その異常は、振動回転スペクトルに現れる強度異常 Herman-Wallis 効果の場合と異なり、 $N=5$ でP枝とR枝の強度差が最も大きかった。観測された強度異常は1重項、3重項間の相互作用によると考えられるが、遷移波数のフィットには問題なかった。これまで、スペクトルパターンが比較的はっきりしているバンドを解析したが、他に多数の不規則的なパターンを示すバンドが残っている。これらの解析は現在、進行中である。

Table. 1. Effective molecular constants

Molecular constant (cm^{-1})				
	$h^3\Sigma_u^+$	$g^3\Sigma_g^+$	$d^3\Sigma_u^+$	$? \Sigma_g^+$
B	7.1486 ± 0.0003	$7.0965_6 \pm 0.0002$	7.2262 ± 0.0003	6.8529 ± 0.0004
$D \times 10^4$	5.073 ± 0.037	5.330 ± 0.026	5.182 ± 0.034	5.547 ± 0.053
$H \times 10^8$	(-6)	(1)	(-1)	(4)
$r_0(\text{\AA})$	1.0855	1.0895	1.0797	1.1087

Band origin			
	$h^3\Sigma_u^+ - g^3\Sigma_g^+$	$g^3\Sigma_g^+ - d^3\Sigma_u^+$	$? \Sigma_g^+ - d^3\Sigma_u^+$
Band origin (cm^{-1})	3163.2772(47)	3204.8724(33)	6295.4075(37)