

Title	BaO[A ⁿ 1 状態]の衝突による回転緩和過程(要旨)(東京大学 教養学部 相関理化学専門課程,1978年度 修士論文)
Author(s)	亀田, 雅之
Citation	物性研究 (1979), 32(1): 86-89
Issue Date	1979-04-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/89766
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

平井良彦

factor は、非常に小さい。)

他のハロゲン化アルカリ土類金属と希ガスとの各種の組み合わせで、CaCl と同様な実験ができる。このような実験によって、系統的な断面積のデータが得られれば、分子と希ガスの衝突による電子遷移における、分子と原子のいろいろなパラメーターを変数とした断面積が得られたことに相当するわけであるから、衝突による電子遷移の機構を考える際に理論と比較しやすいデータを与えることになるであろう。

参 考 文 献

P. J. Domaille, et al, J. C. P. 68, 4977 (1978)

BaO[A¹Σ状態]の衝突による回転緩和過程(要旨)

亀 田 雅 之

I. 序

緩和過程の研究は、時間的にその変化を捕えることが、より本質的である。本研究では、フォトン・コリレーターを用いたミニコン分光システムによって、パルス変調されたレーザーで、電子励起状態の一回転準位に励起された BaO 分子が、緩衝気体との衝

TABLE 1. LIFETIME & RATE ; T=1000K, Ar

Ar Pressure	0.6	1.2	3.5	10.	27.	Rate
Integrated (ΣN _J)	—	273	156	85	37	.92
Excess of 49 (N ₄₉ ^J)	134	91	33	(12-16)	—	8.05

Pressure(Torr), Lifetime(nsec), Rate(μsec⁻¹Torr⁻¹)

TABLE 2. CROSS-SECTION ; Ar

Temperature	σ _Q +σ _V (Q+V)	σ _{R49} (R49)
850K	10.0 (0.86)	74.8 (6.40)
1000K	11.7 (0.92)	90.3 (7.13)
1070K	17.3 (1.36)	127.7 (9.74)

Cross-Section(Å²), Rate(μsec⁻¹Torr⁻¹)

突により純回転緩和を起こす挙動を、回転準位領域全体にわたってダイナミックに測定し、定常状態スペクトルと合わせ、回転準位間の衝突断面積などについて考察したものである。

II. 実験

回転緩和は、ヒートパイプ中で生成した BaO を、約 500 nsec 幅の Ar^+ レーザーで $A^1\Sigma (v'=8, J'=49)$ に励起し、パイプ中の Ar (He) ガスの衝突によって引き起こされ、それに引き続く基底状態 $X^1\Sigma (v''=3, J''=J' \pm 1)$ への P, Q 枝の蛍光を観測した。フォトン・コリレーターには、50 nsec クロックを用いた。

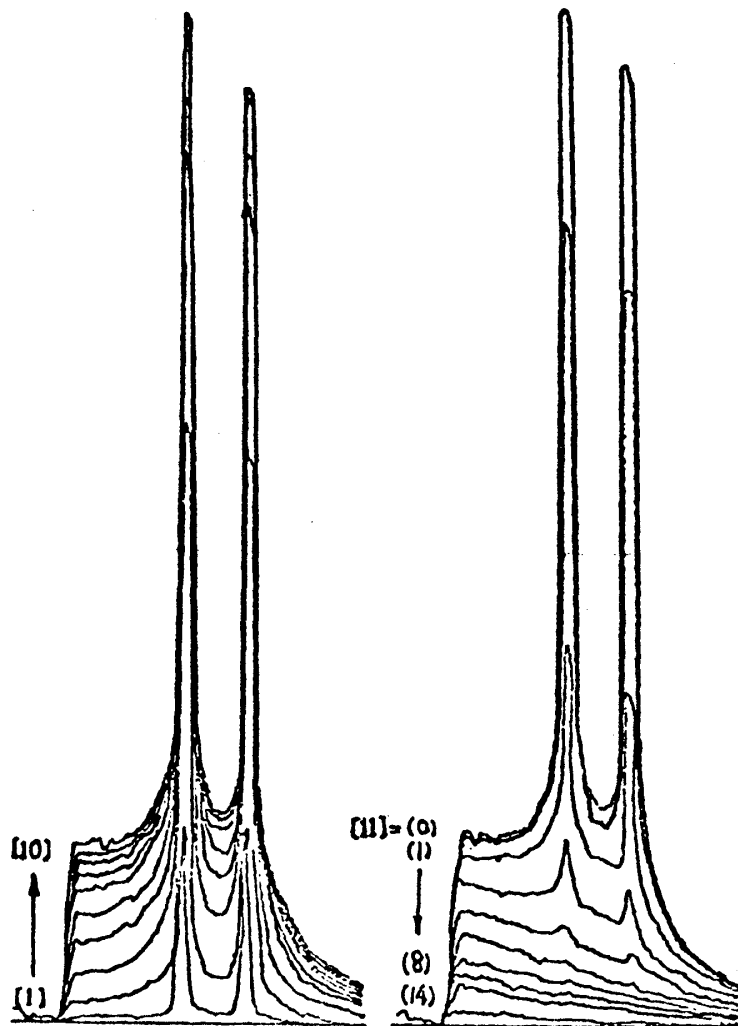


FIG. 1.

ROTATIONAL RISE & DECAY

(n)
 $(n) ; (n-1) \cdot 50 \sim n \cdot 50 (\text{nsec})$
 (n)

亀田雅之

Ⅲ. 時間分解スペクトルの解析

第 J 番目の Population の時間変化は,

$$\dot{N}_J(t) = -\left\{1/\tau_0 + (Q + V + \sum_{j \neq J} r_{j \leftarrow J}) P\right\} \cdot N_J + \sum_{j \neq J} r_{J \leftarrow j} \cdot P \cdot N_j + A(t) \cdot \delta_{J,49} \quad (1)$$

で与えられる。(τ_0 ; 自然寿命, $Q, V, r_{j \leftarrow J}$; 消光, 振動緩和及び個別回転緩和のレート, P ; ガス圧力, A ; 励起波形)

N_{49} の過剰部分 N'_{49} は(1)の { } の逆数を寿命とし, それを除く N_J の和は $\{1/\tau_0 + (Q + V) P\}^{-1}$ で減衰する。各々, 高分解能での $N_{49} - N_{50}$, 低分解能スペクトル (Fig. 1) の積分値として, 寿命 τ を求め $1/\tau - P$ のプロットから各緩和レート (Table 1, 2) が得られる。衝突断面積 σ ($= \sqrt{\pi \mu k T / 8} \times \text{rate}$) は Table 2. に示す。 σ は温度とともに増加する傾向が見られるが, これは真の Ar との衝突断面積の増加に加え, 金属 Ba 蒸気圧自体が $e^{-\frac{a}{T}}$ と P (ヒートパイプ特性) に比例して増したための Ba との衝突の項が加わっていると考えられる。

Ⅳ. 定常状態スペクトルによる解析

Ⅲ で回転緩和全断面積 σ_{49} を得たが, 個別的に $\sigma_{j \leftarrow J}$ を求めるのは実際上不可能である。そこで時間分解ならびに同じ緩和について炎 (フレーム) で行った Sakurai らの定常状態高分解スペクトル (J ; 25 ~ 65) から, (i) 減衰は Boltzmann 分布を実現している。(ii) $N_J / 2J + 1$ は $| \Delta J |$ で指数関数的に減少している。また量子的学的に, (iii) $J_1 \rightarrow J_2, J_2 \rightarrow J_1$ の遷移確率は等しい。(iv) $2J + 1$ 重に縮退している。などから

$$\sigma_{J_2 \leftarrow J_1} = \text{const} (2J_2 + 1) \exp(-E_{J_2} / kT) \{ h \cdot \exp(-C_1 | \Delta J |) + \exp(-C_2 | \Delta J |) \} \quad (2)$$

の形を仮定した。($E_J = BJ(J+1)$, $C_i = 100B/kT_i$)。 (2) に適当なパラメーターを入れ σ_{49} で規格化した後, 求まった $\sigma_{J_2 \leftarrow J_1}$ で(1)の定常状態解を Sakurai らの 8.8, 2.5, 1.3 Torr の分布によく合うように試行した。その結果 $T = 420$ K, $T_1 = 35$, $T_2 = 130$, $h = 3.5$, $R_{49} = 23$, $Q + V = 1$ を得, その一致具合から(2)が, ある程度よい表現であると考えた。

さらに, 今回得た定常状態スペクトル (J ; 40 ~ 60, 1000K, 3.5 Torr) に対し, Ar ではⅢでの $R_{49} = 7.2$, $Q + V = 0.92$ に対し $T = 950$ K, $T_1 = 35$, $T_2 = 350$, $h = 4$, He では $Q + V = 1.12$ に対し $R_{49} = 18$, $T = 950$ K, $T_1 = 35$, $T_2 = 210$, $h = 6$ によ

い一致に至った。

Sakuraiらの実験が融点以上(1200K)でBaを溶かし、冷たいArを蒸気に吹きつけて運んだこととあわせ R_{49} が大きいことは、Baの衝突の影響を確認するし、また T が気体温度であると考えられる。さらに衝突相手によって個有な数値として、 T_1, T_2, h が示唆的である。

V. シミュレーション

IVで得られた $\sigma_{J_2 \leftarrow J_1}$ によって(1)のRate方程式をStep wiseに解き、各準位のPopulation分布を時間的に追い、全ての J (≤ 65)の挙動をとらえた。また高分解能時間分解スペクトル測定結果($J, 35 \sim 60$)との比較もよく合った。

VI. 考 察

回転緩和の遷移確率は $|\langle Y_J^{M'}(\theta, \phi) | V | Y_J^M(\theta, \phi) \rangle|^2$ (V は相互作用) で与えられ、BaOの双極子からその相互作用の $\Delta J = \pm 1$ が得られるが、上でみたように明らかに $\Delta J = \pm n$ ($n = 1, 2, \dots$)の遷移が許されている。これは相互作用が非中心力であり、方向によってはかなりの近距離への接近があり得る。近距離では、お互いの電荷分布を多重極として感じ、その相互作用により多くの遷移が許される。一方 2^n 重極は R^{-n} (R : 距離) で効き(2)の $|\Delta J|$ 依存形に関係する。Ar, Heで $|\Delta J|$ の依存性が異なるのは多重極展開の重率が異なるためであろう。

回転緩和のうち上の J に緩和する場合、相手の運動エネルギーが励起幅以上必要であるのに対し、下の準位への緩和には制限はないと考え、(2)の $\exp(-E_{J_2}/kT)$ は $\exp[-\{E_{J_2} - E_{\min(J_1, J_2)}\}/kT]$ (*) とすべきである。しかし、これによると低い J のPopulationが少なくなる。一方、Band Head部(低い J)と高い J 付近の寿命から低い J の振動緩和レートがかなり小さく評価される。(*)にさらに、 $(Q+)$ V の J 依存性まで含めることによって、低い J でのPopulationの相違は回復され、(2)はexponent項の意味をより明確にして改良される。