準安定状態または共鳴状態にあるアルゴン最低励起原子の 分子との衝突による脱励起過程

(1989年2月2日受理)

鶴 飼 正 敏・鈴 木 信 幸**・新 坂 恭 士・簀 野 嘉 彦*

もっとも基本的な反応素過程の一つである励起希ガス原子脱励起過程は種々のプラズマ反応においても重要な役割を果たしている。本論文ではそれらのなかでも反応の機構の研究のもっとも遅れている励起移動過程について、アルゴン最低励起原子 (1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2) の窒素および六フッ化硫黄による脱励起速度定数をパルスラジオリシス時間分解分光法を用いて測定した。窒素による脱励起速度定数は各状態によって異なり、 $1.6\sim 6.3\times 10^{-11}\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ という比較的小さな値である。また、励起移動反応の生成種として $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v')$ 状態から $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g, v'')$ 状態への発光の減衰を調べ、アルゴンの最低励起状態との衝突により生成していることを明らかにした。六フッ化硫黄による脱励起速度定数は $31\sim 85\times 10^{-11}\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ という窒素の場合と比較して大変大きな値が得られた。また、共鳴状態原子 $\text{Ar}(^1P_1)$, $\text{Ar}(^3P_1)$ では大きく、準安定状態原子 $\text{Ar}(^3P_0)$, $\text{Ar}(^3P_2)$ では小さい値となり、大きな状態依存性を示した。

1 は じ め に

励起希ガス原子は放射線、放電、レーザー、プラズマなどの種々の気体電離現象中に存在しエネルギー授受に關する不安定化学種であるとともに、特異な反応性を有する反応中間体である。この励起原子が他の原子または分子と衝突して消滅する脱励起過程は二体衝突におけるもっとも単純なものの一つであり、基礎・応用の両面にわたり重要である。

励起状態のうちで主量子数のもっとも小さい最低励起状態は光吸収や電子衝撃(放電)による生成断面積がもっとも大きい¹⁾、反応の過程そのものは希ガスの種類によってまったく異なり、ヘリウム、ネオンではその励起エネルギーがほとんどの原子・分子のイオン化ポテンシャルを上回るためペニングイオン化²⁾³⁾が主であるが、クリプトン、キセノンなどでは励起エネルギーが小さくイオン化は起こりにくくなり励起移動、組み替えなどが主であるとされている。さらに、最低励起状態は基底状態もしくは他の低準位状態への放射遷移の許容の光学的許容状態(共鳴状態)と禁制の準安定状態に分けられ、同じ反応過程をたどった

としてもそれぞれの反応性に大きな違いがあることが見いだされており、状態選別された化学反応という点でも重要なモデルを提供している。

これらのうち、ヘリウムの準安定状態によるペニングイオン化反応はもっとも広く研究がなされており、交差ビーム法や放電フロー法、パルスラジオリシス法などにより数多くの実験結果が得られるとともに、最近、理論研究例もかなり報告されている。またこの反応を用いたペニングイオン化電子分光法(PIES)は紫外光電子分光法(UPS)、電子エネルギー損失分光法(EELS)などとならぶ、しかも特異な分子構造や表面の分析法として注目されている³⁾⁴⁾。

一方、非ペニングイオン化の過程のなかではアルゴン準安定状態と分子との反応がもっとも研究例の豊富なものであるが⁵⁾、これらの理論的な研究はまだ多くはない⁶⁾。ペニングイオン化の場合、状態による反応性がそれらに支配的な相互作用の違いによって大きく異なることが最近の著者らの研究によって明らかにされたが⁷⁾⁸⁾、非イオン化脱励起の場合、状態依存性に注目した研究はきわめて少なく、この過程を明らかにするうえで重要と考えられる。

東京工業大学理学部化学科, 152 東京都目黒区大岡山

** 現在 原子燃料工業 東海製造所, 319-11 茨城県 那珂郡 東海村

- 1) R. I. Hall, G. Joyez, J. Mazeau, J. Reinhardt, C. Schermann, *J. Phys. (Paris)*, **34**, 827(1973); A. Chutjian, D. C. Cartwright, *Phys. Rev.*, **A 23**, 2178(1981).
- 2) A. Niehaus, *Adv. Chem. Phys.*, **45**, 399(1981).
- 3) A. Yench, "Electron Spectroscopy—Theory, Techniques, and Applications," ed. C. R. Brundle, A. D. Baker, Academic press, New York (1984) p. 197.

4) 大野公一, 化学と工業, **38**, 88(1985).

5) 日本化学会編, "化学便覧(基礎編)", 丸善 (1984) p. II-375.

6) W. M. Huo, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3572(1977).7) T. Ueno, A. Yokoyama, S. Takao, Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **45**, 261(1980); H. Koizumi, M. Ukai, Y. Tanaka, K. Shinsaka, Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1931(1986).8) A. L. Schmeltekopf, F. C. Fehsenfeld, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3173(1970).

このような観点から、本論文ではアルゴンの四種の最低励起状態の窒素ならびに六フッ化硫黄による衝突脱励起断面積について測定を行うとともに、窒素による場合にはどのようなエネルギー状態が生ずるかについて調べ、状態から状態への移動がどのような意味をもつかを検討した。

2 アルゴン最低励起状態と窒素および六フッ化硫黄の励起状態

アルゴンの最外殻軌道 ($3p$)⁶ から1個の電子が最低非占有の $4s$ 軌道に励起されて生じた最低励起状態の励起エネルギーは約 11 eV であり、そのうち 3P_0 , 3P_2 状態が準安定状態、 3P_1 , 1P_1 が光学的許容状態である。エネルギー準位を図1に示した。このエネルギーでは窒素および六フッ化硫黄ともにイオン化は起こらない。

窒素分子の基底状態の電子配置は以下のようである。

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^0(3\sigma_u)^0$$

アルゴンの最低励起状態の近傍には窒素の $C^3\Pi_u$ および $E^3\Sigma_g^+$ という励起状態が Franck-Condon 領域に存在する。 $C^3\Pi_u$ 状態の電子配置は $2\sigma_u$ 電子が反結合軌道の $1\pi_g$ に入ったもの；

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^1$$

であり、 $E^3\Sigma_g^+$ 状態は最外殻の $3\sigma_g$ 電子が $3s\sigma_g$ Rydberg 軌道に励起して、

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1(3s\sigma_g)^1$$

のような配置となっている¹⁰⁾。これらの状態は光学的には禁制状態であるが、三重項状態のアルゴンとのエネルギー移動衝突によって生ずる可能性がある。

また、六フッ化硫黄の電子配置は

$$[(S)1s^2 2s^2 2p^6 \cdot 6(F)1s^2](4a_{1g})^2(5a_{1g})^2(3t_{1u})^6 \cdot$$

$$(4t_{1u})^6(5t_{1u})^6(2e_g)^4(3e_g)^4(1t_{2g})^6(1t_{1g})^6(1t_{2u})^6 \cdot$$

$$(6a_{1g})^0(6t_{1u})^0(4e_g)^0(7a_{1g})^0(8a_{1g})^0(7t_{1u})^0(2t_{2g})^0$$

でありアルゴンの最低励起エネルギーの近傍には光学的許容遷移 ($5t_{1u} \rightarrow 6a_{1g}$) で生ずる一重項状態である $\tilde{C}$ 状態および同様な配置の三重項状態が存在することが知られている¹¹⁾。これらは振動回転状態と密にカップルしており、連続的な吸収スペクトルを示している¹²⁾。

3 実験方法

本研究で採用したパルスラジオリシス時間分解分光法は既報のものと同じである⁷⁾⁹⁾¹³⁾。以下に簡単に述べる。

ナノ秒電子線パルス (パルス幅 3 ns, 最大エネルギー 600

Fig. 1 Energy diagram of Ar, N₂, and SF₆ in the energy region around the lowest excited states of Ar

The respective transition lines of Ar (absorption) and N₂ (emission) are listed in Table 1

The maximum position of absorption band is indicated for SF₆

Table 1 Absorption (Ar) and emission (N₂) wavelengths and corresponding transitions

Transition	Wavelength (nm)
Ar $^1P_1: 4s'[1/2]_1^o \rightarrow 4p'[1/2]_0$	750.3
$^3P_0: 4s'[1/2]_0^o \rightarrow 4p'[3/2]_1$	794.8
$^3P_1: 4s[3/2]_1^o \rightarrow 4p'[3/2]_2$	738.3
$^3P_2: 4s[3/2]_2^o \rightarrow 4p[3/2]_2$	763.5
N ₂ $C^3\Pi_u, v'=3 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=1$	296.4
$v'=2 \rightarrow v''=1$	313.3
$v'=1 \rightarrow v''=0$	315.6
$v'=0 \rightarrow v''=0$	337.1

keV, 瞬間電流値 7000 A) をアルゴン (約 80 Torr) を主成分とする気体試料に照射し、生じた励起原子密度の時間変化を光吸収法を用いて測定した。回折格子分光器を用いて分光測定された光電シグナルはオシロスコープあるいはトランジェントデジタイザー上に観測される。吸収測定に用いたアルゴンの吸収線の波長と状態は表1のとおりである。また、原子の数密度測定にあたっては通常的光吸収法の適用が困難なため、吸収線の線形と幅および分光器のスリット関数 (波長幅) とを用いてある励起原子密度における透過率をあらかじめ計算しておき、透過率の測定値から数密度を読み出す方法をとっている¹³⁾。同時に窒素の発光の時間分解測定を同一の分光系を用いて行った⁷⁾。

13) A. Yokoyama, S. Takao, T. Ueno, Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **45**, 439(1980); A. Yokoyama, Y. Hatano, *ibid.*, **63**, 59(1981).

- 9) M. Ukai, Y. Tanaka, H. Koizumi, K. Shinsaka, Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5575(1986); M. Ukai, H. Nakazawa, K. Shinsaka, Y. Hatano, *ibid.*, **88**, 3623(1988); M. Ukai, H. Yoshida, Y. Morishima, H. Nakazawa, K. Shinsaka, Y. Hatano, *ibid.*, **90**, 4865(1989).
- 10) A. Lofthus, P. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 1(1977).
- 11) S. Trajmar, A. Chutjian, *J. Phys.*, **B 10**, 2943(1977).
- 12) A. P. Hitchcock, M. J. Van der Wiel, *ibid.*, **B 12**, 2153(1979).

アルゴンを主成分として微量の窒素を数密度 $[N_2]$ だけ添加した本条件下では、アルゴン励起原子 Ar^* の脱励起は以下の(1)、(2)の競争過程で表される。

(1) 式は純アルゴン中で励起原子が有効寿命 τ_0 で脱励起する過程、(2) 式は窒素分子との衝突脱励起過程であり、全脱励起速度 τ^{-1} は

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_{N_2}[N_2] \quad (3)$$

のように表せる。四つの最低励起状態のうち共鳴状態 1P_1 , 3P_1 の自然寿命は本来、非常に短い ($\sim ns$)。しかし、本条件下では共鳴放射光の閉じ込め効果のため比較的長い有効寿命を保ち¹⁴⁾、しかも微量添加された消光剤によっては閉じ込めは乱されないため、これらの状態に対しても(1)、(2)式は独立で(3)式は有効である。ところで本実験では大強度の電子線パルスを用いているため、二次電子と正イオンの再結合により生ずるカスケード発光、および電子と励起原子との非弾性衝突・超弾性衝突による四つの最低励起状態間のミキシングが問題である。以下の項で述べるように、電子捕捉剤として SF_6 を試料ガス中に添加してこのような影響を防いだ。したがって(3)式は

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_{SF_6}[SF_6] + k_{N_2}[N_2] \quad (3')$$

ようになる。以上から六フッ化硫黄数密度の一定条件下において窒素数密度に対する τ^{-1} のプロットを行うことにより脱励起速度定数 k_{N_2} が求められる。電子の数密度は六フッ化硫黄に比較すると小さいので電子捕捉は微量の六フッ化硫黄で十分に飽和する。以上から窒素添加量ゼロにおいて六フッ化硫黄濃度を変化させることにより、 k_{SF_6} を求めた。

4 結果と考察

• $Ar-SF_6$ •

図2にアルゴン圧 80 Torr での各励起状態原子 (1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2) の脱励起速度 τ^{-1} の $[SF_6]$ に対する変化の様子を示した。六フッ化硫黄密度の高い領域では τ^{-1} は直線的に増加し(3')式をよく満たしているが、数密度の低い領域ではカスケード効果のため直線からずれるとともに、電子衝突によるミキシングのため四つの状態の値はほぼ同じとなっている。このことはアルゴン圧を高くして二次電子数密度を上げた条件ではさらに顕著である。図2の直線領域で求められた六フッ化硫黄による脱励起速度定数を他の研究者によって求められた値^{15)~17)}とともに表2に示した。光学的許容状態 1P_1 に対するもののがもっとも大きな値を示し、つぎに大きなものも許容状態 3P_1 である。二つの準安定状態の値は光学的許容状態に対するものの約半分(以下)であり誤差内で

Fig. 2 Deexcitation rates of the lowest excited states of Ar, τ^{-1} vs. number density of SF_6 under the total argon pressure of 80 Torr

●: 1P_1 , ◇: 3P_1 , ▲: 3P_0 , ○: 3P_2

Table 2 Deexcitation rate constants (in $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) of Ar(1P_1), Ar(3P_0), Ar(3P_1), and Ar(3P_2) by SF_6

	This work	Other results		
		a	b	c
Ar(1P_1)	84.9 ± 2.8	100	78.6	
Ar(3P_0)	31.2 ± 1.3	26		17
Ar(3P_1)	60.5 ± 2.2	63	63	
Ar(3P_2)	31.4 ± 2.1	26	82.5	16

a LeCalvé et al (Ref. 15).

b Chen et al (Ref. 17).

c Piper et al (Ref. 16).

一致している。また図2でも明らかのように、傾きだけでなく二つの直線そのものが重なっている。この傾向は他の研究者によるものにも見られている。このうち LeCalvé らの値は本研究とはほとんど同様な測定法によって得られたものである¹⁵⁾。値そのものには違いが見られるが四つの状態についての傾向はほとんど同じである。Chen らのものはプロトンビームを用いた一種のパルスラジオリシス法によってアルゴンの 1P_1 , 3P_1 状態から基底状態への発光を観測することにより測定したものであり¹⁷⁾本研究の値と同程度である。ただし 3P_2 については、微量添加した窒素の励起状態 $C^3\Pi_u$, $v'=0$ が 3P_2 状態からの励起移動によってのみ生成するとして、この状態からの発光の時間変化を観測することにより測定したものであり、後で述べるとおりこの仮定には問題がある。Piper らの値は放電フロー法を用いて光吸収法により測定されたものである¹⁶⁾。彼らの条件では光学的許容状態は速やかに放射脱励起するため、測定は行われていない。彼らの測定した準安定状態の脱励起速度定数は本研究および LeCalvé らによる報告値とくらべかなり小さく、二つの状態ではほぼ同一の値が得られ

14) G. S. Hurst, C. E. Klotz, *Adv. Radiat. Chem.*, **5**, 1(1976).

15) J. LeCalvé, R. A. Gutcheck, O. Dutuit, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 470(1977).

16) L. G. Piper, J. E. Velazco, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3323(1973).

17) C. H. Chen, M. G. Payne, G. S. Hurst, J. P. Judish, *ibid.*, **65**, 4028(1976).

Fig. 3 Deexcitation rates of the lowest excited states of Ar, τ^{-1} by N_2

The slope of τ^{-1} vs. $[N_2]$ varies with the addition of SF_6
 When $[SF_6] > 4.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ the slope is constant

ている点は共通している。放電フロー法による速度定数の導出においてはフロー解析の方法による誤差が指摘されており、このような理由から違いを生じたものと考えられる。

光学的許容状態について得られた値は双極子-双極子相互作用に基づくベニングイオン化の速度定数理論値の絶対値および二つの状態についての違いをよく再現する¹⁸⁾。双極子-双極子相互作用による自動イオン化の幅は遷移振動子強度の積で表されており、六フッ化硫黄の様にこの領域で励起状態への擬似連続吸収帯を持つ分子では同じ仮定が当てはまることを示唆している¹²⁾。また、一般に、このような電子親和性の分子との衝突においてはイオン対ポテンシャルとの交差が重要とされている。しかし、四つの最低励起状態とイオン対ポテンシャルとの交差位置はほとんど同じ位置にあり、速度定数の値は大雑把には四つの状態ではほとんど同じとなると期待される¹⁹⁾。本研究で得られたような状態によ

る値の変化からはイオン対ポテンシャル交差による寄与は大きいとは期待されない。

・Ar- N_2 ・

同様にアルゴンの各状態の脱励起速度 τ^{-1} の窒素密度に対する変化を図3に示した。この場合には電子捕捉剤である六フッ化硫黄密度を変化させて測定を行い、十分に電子衝突の寄与の抑えられたときの脱励起速度定数を求めた。表3に得られた速度定数を示した。六フッ化硫黄を添加しないときには脱励起速度の直線は四つの最低励起状態とも重なっており速度定数の値は一致する。添加量を徐々に増やしていくと四つの直線はそれぞれ異なった傾きをもつようになり、六フッ化硫黄密度が $4.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上では速度定数は一定値となる。このときの値を窒素による脱励起速度定数として採用する。表3に示すとおり、今回の値はこれまで他の研究者によって得られている値とよく一致する¹⁵⁾¹⁶⁾²⁰⁾⁻²⁴⁾。

18) T. Watanabe, K. Katsuura, *J. Chem. Phys.*, **47**, 800 (1967).

19) M. Ukai, H. Koizumi, K. Shinsaka, Y. Hatano, *ibid.*, **84**, 3199(1986).

20) J. H. Kolts, H. C. Brashears, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2931(1977).

21) J. E. Velazco, J. H. Kolts, D. W. Setser, *ibid.*, **69**, 4357 (1978).

Table 3 Deexcitation rate constants (in $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) of $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$, and $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ by N_2

	This work		Other results ^{a)}				
	$[\text{SF}_6] 10^{14} \text{ cm}^{-3}$		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
$\text{Ar}(^1\text{P}_1)$	0	1.9 ± 0.4					
	1.9	5.3 ± 0.2					
	2.8	4.8 ± 0.3					
	4.7~37.9	6.3 ± 0.5			5.7	5.4	2.07
$\text{Ar}(^3\text{P}_0)$	0	1.9 ± 0.1					
	1.9	1.5 ± 0.1					
	2.8	2.1 ± 0.4	1.6 ± 0.5	1.9	1.7		
	4.7~37.9	2.2 ± 0.3					
$\text{Ar}(^3\text{P}_1)$	0	1.7 ± 0.1					
	1.9	—					
	2.8	1.5 ± 0.2			1.4	0.8	1.29
	4.7~37.9	1.6 ± 0.3					
$\text{Ar}(^3\text{P}_2)$	0	1.8 ± 0.2					
	1.9	1.9 ± 0.1					
	2.8	1.8 ± 0.2	$3.0 \sim 3.6$	4.3	3.3		
	4.7~37.9	3.4 ± 0.5					

a) a) Setser et al. (Refs. 16, 20, 21).

b) Bochkova et al. (Ref. 22).

c) LeCalvé et al. (Ref. 15).

d) McNeely et al. (Ref. 23).

e) Firestone et al. (Ref. 24).

窒素については励起アルゴン原子からのエネルギー移動によって生ずる $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v'=0, 1, 2, 3)$ 状態が $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g, v''=0)$ 状態へ遷移することによって生じる有効寿命 1 マイクロ秒程度の Second Positive 帯の発光を観測した。これは純窒素中ではこれほど長い残光としては観測されないものであり、励起アルゴン原子からのエネルギー移動によって生じたものと考えられる。この反応を

と表す。 $\text{N}_2(\text{C})$ 状態の自然放射寿命を τ_1 とすると、発光強度は

$$[\text{N}_2(\text{C}, v')] = \frac{k'_{\text{N}_2} [\text{Ar}^*]_0 [\text{N}_2]}{\tau_1^{-1} - \tau^{-1}} \{ \exp(-\tau^{-1}t) - \exp(-\tau_1^{-1}t) \} \quad (4)$$

で表される。ここで τ^{-1} は $\text{N}_2(\text{C}, v')$ 状態の前駆体となっているアルゴン励起原子の脱励起速度である。 τ^{-1} にくらべ τ_1^{-1} はきわめて速いので ($\tau_1 \sim 40 \text{ ns}$)、(4) 式は単一指数減衰曲線となる。これより $\text{N}_2(\text{C}, v' \rightarrow \text{B}, v'')$ 遷移の発光強度の時間変化を (v', v'') 帯の (0, 0), (1, 0), (2, 1), (3, 1) について観測し、各 (C, v') 状態の前駆体の脱励起速度 τ^{-1} を求めることによりその同定を試みた。

電子捕捉剤を添加しないとき四つの (v', v'') 帯の減衰速度 τ^{-1} はほとんど一致し、また窒素数密度に対する変化は光吸収によ

て求めた四つのアルゴンの励起状態のものと一致する。このことから $\text{N}_2(\text{C}, v')$ 状態の前駆体は主としてアルゴンの最低励起状態であることがわかる。吸収測定の際と同様に六フッ化硫黄を添加していくと四つの (v', v'') 発光の減衰速度 τ^{-1} は異なった傾きを示すようになる。しかし、減衰速度の窒素数密度に対する傾きはアルゴンの四つの励起状態の脱励起速度定数に一意には対応せず各振動レベルに複数のアルゴンの励起状態からの寄与があると考えられる。またこれは窒素密度を一定にとり、六フッ化硫黄の添加量を変化させて (v', v'') 発光の減衰測定を行うことによっても確認された。図 4 a, b に (3, 1) および (0, 0) 発光の時間変化を示した。(3, 1) 帯発光減衰は単一指数減衰曲線では表されず、複数の成分から成っていることが明らかである。数十ナノ秒領域の非常に速い発光は $\text{N}_2(\text{C})$ 状態の自然放射寿命に近く直接励起によるものと考えられる。後続の減衰を複指数曲線でフィッティングさせて求めた減衰速度は、速い成分については $11.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 、遅い成分は $1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ である。前者は $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$ 状態のこの条件下での脱励起速度 $10.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ とよく一致しておりこの状態のアルゴン原子が前駆体となっていると考えられる。一方、後者はこの条件下での最低の $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ の $4.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ よりも小さく、介在する正負イオン (N_2^+ , SF_6^-) の再結合により生じた $\text{N}_2(\text{C})$ 状態からの微弱発光が重なったものと考えられる²⁵⁾。同様に、(0, 0) 帯発光についてもフィッティングを行い速い成分は $4.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 、遅い成分については $1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と求められた。これから、この条件下での $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ の $4.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ とよく一致し、この状態が $\text{N}_2(\text{C}, v'=0)$ を生じていると考えられる。しかし窒素数密度 $[\text{N}_2]$ の高い領域では他のアルゴンの励起状態からの寄与

22) O. P. Bochkova, N. V. Chernysheva, Y. A. Tolmachev, *Opt. Spectrosc.*, **36**, 19(1974).23) J. R. McNeely, G. S. Hurst, E. B. Wagner, M. G. Payne, H. C. Jacobson, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2717 (1975).24) R. F. Firestone, M. C. Chen, *ibid.*, **69**, 2943(1978).25) C. H. Chen, M. G. Payne, G. S. Hurst, J. P. Judish, *J. Chem. Phys.*, **65**, 3863(1976).

Fig. 4 Decay of emission intensities of $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$ in $Ar-SF_6-N_2$ mixture

a: $N_2(C, v'=3 \rightarrow B, v''=1)$ with $Ar: 2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $SF_6: 9.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $N_2: 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and
 b: $N_2(C, v'=0 \rightarrow B, v''=0)$ with $Ar: 2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $SF_6: 9.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $N_2: 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

が現われ、脱励起速度の増加はむしろ緩やかになることが見いだされている。このことは六フッ化硫黄による脱励起の際に指摘した Chen らの用いた仮定¹⁷⁾が必ずしも正しくないことを示唆するものである。また、(2,1), (1,1) 帯は複数の成分を十分な精度で分解することができず、全体的な速度は三つの三重項状態からのエネルギー移動によって生成することを示唆している。

アルゴンの三重項状態と基底状態の窒素の衝突による $N_2(C^3\Pi_u)$ 状態の生成においてはスピン保存則の成立と電子交換の寄与があることがわかる。しかし、 $Ar(^1P_1)$ との衝突ではスピン保存則は成立していない。このことについては窒素の他の状態

が中間励起状態として生成しその状態が他の第三体との衝突により内部転換し $N_2(C^3\Pi_u, v'=3)$ を生じているとの報告がある^{17,26)}。とくに $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ への共鳴励起移動が指摘されている¹⁷⁾。しかしアルゴン全圧および添加剤密度の変化による影響を調べたところそのような効果は期待されず、先述のとおりアルゴンと窒素との二体衝突により直接的に $N_2(C^3\Pi_u, v'=3)$ を生じていると考えられる。

26) D. W. Setser, D. H. Stedman, J. A. Coxon, *J. Chem. Phys.*, 53, 1004(1970).

Special Articles on Structure and Reaction of Unstable Species

Collisional Deexcitation of the Lowest Excited Argon Atoms in the Metastable and the Resonance States

Masatoshi UKAI, Nobuyuki SUZUKI**, Kyoji SHINSAKA
and Yoshihiko HATANOK*

*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology; Ookayama,
Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

** *Present address; Nuclear Fuel Industries, Ltd.; Tokai, Naka-gun,
Ibaraki 319-11 Japan*

Deexcitation rate constants of the lowest excited argon atoms, $Ar(^1P_1)$, $Ar(^3P_0)$, $Ar(^3P_1)$, and $Ar(^3P_2)$ by N_2 and SF_6 have been obtained by means of a pulse radiolysis method combined with a time-resolved optical absorption and emission detection technique.

The rate constants for SF_6 shown in Table 2 are large and strongly dependent on the

nature of the excited states; the values for resonance states, 1P_1 and 3P_1 , are 84.9 and 60.5, respectively, in $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ unit and are much larger than those for metastable atoms, 3P_0 and 3P_2 , of about $31 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

The rate constants for N_2 have also been obtained. Artifacts due to secondary thermal electrons which are evident in Ar- N_2 bicomponent gas mixture have been eliminated by the addition of small amount of SF_6 (Fig. 3). The rate constants for N_2 are small but also state dependent (Table 3). Analysis of the decay of emission intensity of $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v' \rightarrow \text{B}^3\Pi_g, v'')$ has shown that precursors of $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v')$ states are the lowest excited argon atoms. A detailed analysis has been shown that formation of $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v'=3)$ is mainly contributed from $\text{Ar}(^1P_1)$; on the other hand, formation of $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v'=0)$ is dominated by excitation transfer from $\text{Ar}(^3P_2)$. Other vibrational levels ($v'=1$ and 2) are contributed from the three triplet argon atoms.