

マイクロ波放電により生成した励起一重項酸素流れ におけるハロゲン化銅の化学発光

小林 高 臣*・天 児 洋 一*・塚 田 雅 士*
小 林 公*・野 坂 芳 雄*・藤 井 信 行*

Chemiluminescence of Copper Halides in $O_2(^1\Delta)$ Flow Produced by Microwave-Discharge of Oxygen

Takaomi KOBAYASHI, Yohichi AMAKO, Masashi TSUKADA,
Koh KOBAYASHI, Yoshio NOSAKA, and Nobuyuki FUJII

The chemiluminescence of CuCl, CuBr and CuI in $O_2(^1\Delta)$ flow produced by microwave-discharge of oxygen was observed in 420-600 nm region. The blue emission of CuBr and CuI changed to that of CuCl with addition of chlorine. With the increases of chlorine, the chemiluminescence was quenched and red emission, assigned to CuCl₂, appeared in the 600-750 nm region. The emission spectra of copper halides in the discharged O_2 flow were compared with those in discharged nitrogen flow.

Keyword: Chemiluminescence, copper halides, excited singlet oxygen, discharge flow

1. はじめに

酸素分子の低エネルギー電子励起状態には一重項励起酸素 $O_2(^1\Delta)$ と $O_2(^1\Sigma)$ が存在する¹⁾。この活性酸素種は反応性に富み、さまざまな反応に関与し、その化学は広い分野に及んでいる²⁾。気相中では、 $O_2(^1\Delta)$ と $O_2(^1\Sigma)$ の自然放射寿命は極めて長く、それぞれ約60分と13分であることが知られており、そのために気相反応におけるエネルギー供与体として興味深い励起種である²⁾。

一重項励起酸素の生成には、酸素のレーザー励起³⁾、気液化学反応⁴⁾、放電⁵⁾等の方法が用いられている。特に、アルカリ性過酸化水素水と塩素の気液化学反応は、高効率で $O_2(^1\Delta)$ を得ることができる特徴を有する^{4,6)}。我々はこの特性に着目し、 $O_2(^1\Delta)$ を高効率で発生できる気液反応器を組み込んだ気相流通反応装置を用いて、 $O_2(^1\Delta)$ をエネルギー供与体とした塩化第二銅の化学発光の研究を行ってきた⁷⁾。これまでに、生成した $O_2(^1\Delta)$ 流れ中に塩化銅の蒸気を混合することにより強く赤い発光を観測し、この発光種を CuCl₂ に帰属

した⁸⁾。また、最近、Bouvier らはこの赤色発光種をレーザー励起により観測し、この発光種が CuCl₂ であることを確認した⁹⁾。しかし、CuCl₂ の赤い発光種の生成機構はまだ解明されていないばかりか、これ以外に観測されるハロゲン化銅の発光種についてもよく分かっていない。さらに、過酸化水素—塩素の気液化学反応により生成した $O_2(^1\Delta)$ 流れ中でハロゲン化銅との反応を行わせた場合、未反応塩素が気相流通系に混入し、ハロゲン化銅の発光に大きく影響を及ぼす問題もあった^{10,11)}。

一方、酸素のマイクロ波放電を用いる励起酸素の生成法は、 $O_2(^1\Delta)$ の生成効率は低い但未反応塩素を含まない利点を有する。そこで、励起酸素流れ中に CuCl, CuBr, CuI の3種類のハロゲン化第一銅蒸気をそれぞれ混合し化学発光を観測した。さらに、ハロゲン化第一銅の化学発光への塩素添加効果についても調べ、 $O_2(^1\Delta)$ とハロゲン化第一銅が関与する反応活性種の生成と失活過程について考察した。

2. 実 験

ハロゲン化第一銅試料は、CuCl (95%), CuBr (99%), CuI (99%) を、それぞれ精製せずに用いた。使

原稿受付：平成4年6月4日

*長岡技術科学大学化学系

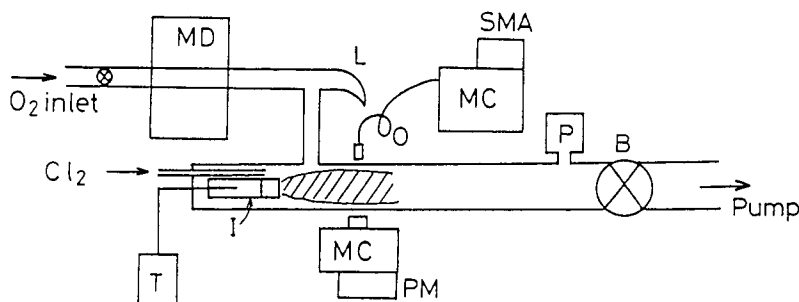


Figure 1 Experimental apparatus of microwave-discharge flow.

MD: microwave-discharge cavity, T: thermocontroller, I: vapor injector, MC: monochromator, SMA: spectral multichannel analyzer, PM: photomultiplier, O: optical fiber, L: light trap, P: pressure gauge, B: butterfly valve.

The injector temperature was controlled at 500°C in all experiments. Hatched area shows chemiluminescence due to mixing of the metal vapor with $O_2(^1\Delta)$ flow.

用したガスの純度は、それぞれ酸素で99.5%，塩素で99.9%，窒素で99.5%であった。

図1に実験装置の概略図を示す。流通系はすべてパイレックスガラス製であり、放電部、ハロゲン化第一銅蒸気の発生器、ハロゲン化第一銅蒸気と励起酸素の混合部、発光観測部、および排気部で構成されている。放電部としては、家庭用電子レンジ（500 W, 2450 MHz）内にパイレックス製の25 mmφのガラス管を貫通させた装置を利用した。このガラス管をフローメーター（草野 FT-1200, ハス B）を介して放電部の上流の酸素ポンペに、また放電部より40 cm 下流のハロゲン化銅蒸気と励起酸素の混合部にそれぞれ連結した。実験は、おもに全圧0.1—0.5 Torr の範囲で行い、上流から酸素を放電部に供給して励起酸素を生成させた。また、ハロゲン化第一銅の蒸気は発生器を加熱して生成させた。

蒸気発生器の構造を図2に示す。ニクロム線を巻いたガラス管を、絶縁セラミックスパテで覆い、ガラス管内の試料部の温度を熱電対温度計で観測できるようにした。この発生器内にハロゲン化第一銅試料を入れ、500°C に加熱して試料蒸気を混合部に供給した。

生成したハロゲン化第一銅蒸気と放電で生成した $O_2(^1\Delta)$ をインジェクターから5 cm 下流で混合した。観測された発光は、この混合部からさらに10 cm 下流に位置する分光器（日本分光, CT-50, 1200 G/mm）を通した後、光電子増倍管（Hamamatsu, R-446）または SMA（Princeton Instruments, IRY-512/S/R/Par, 512 ch）でスペクトル計測を行った。1270 nm の

$O_2(^1\Delta)$ の発光にはロックイン増幅器付き Ge 検出器を用い、また762 nm の $O_2(^1\Sigma)$ 発光には、Si 検出器を用い、それぞれの測定波長に対応する干渉フィルター（ $\lambda_{\max} = 1274$ nm, $T_{\max} = 77\%$, $\Delta\lambda_{1/2} = 8.3$ nm :

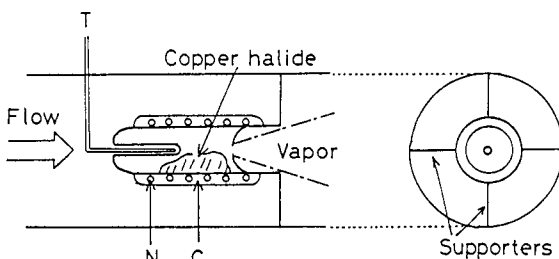


Figure 2 Schematic drawing of experimental setup for vapor injector of copper halides.

N: nichrome wire, T: thermocouple, C: ceramic coat layer for insulation.

$\lambda_{\max} = 762.3$ nm, $T_{\max} = 36.5\%$, $\Delta\lambda_{1/2} = 11.5$ nm)（日本真空光学）を通して検出した。全圧力はバートロンキャパシタンスマノメーターにより測定した。

図3に1270 nm と762 nm の励起酸素の発光強度と圧力の関係を示す。実験に使用した流通系の圧力と排気量（V）は、流通系下流にあるバタフライ型（ニードル）バルブと放電部上流の流量調整バルブにより制御した。図3に示すように、放電フローの圧力を増加させるとともに、観測される励起酸素の発光強度は低下する。また、 $O_2(^1\Delta)$ に比べて、 $O_2(^1\Sigma)$ の発光強度は極

端に低い。

一方、 $O_2(^1\Delta)$ や $O_2(^1\Sigma)$ の他に、放電により酸素原子などの準安定状態の励起種も生成した。図4には、酸

素放電部から約3 cm 下流で観測された放電酸素の afterglow の発光スペクトルを示す。これらはおもに、酸素原子に帰属できるピークを有するスペクトルであった¹²⁾。また777.3 nm と844.7 nm に $O^5P \rightarrow O^6S$ と $O^3P \rightarrow O^3S$ の遷移に帰属できる酸素原子の発光¹²⁾も観測できた。しかし、約40 cm 下流の混合部では、これらの発光種はほとんど検出できなかった。以上の結果より、放電部から下流に距離を十分にとることで、長寿命の $O_2(^1\Delta)$ や $O_2(^1\Sigma)$ 以外の活性励起種は失活するので、混合部においては、これらの準安定励起種のハロゲン化第一銅の発光反応への寄与はほとんどないと考えられる。

3. 結果と考察

3-1 ハロゲン化第一銅の青色発光

図5に、 $O_2(^1\Delta)$ 流れ中に塩化銅 (CuCl)、臭化銅 (CuBr)、ヨウ化銅 (CuI) のそれぞれの蒸気を注入したときに、410-600 nm の紫外可視領域で観測できる発光スペクトルを示す。表1は、観測されたハロゲン化第一銅の励起準位¹⁶⁾と波長を示す。CuCl では、CuCl の $A \rightarrow X$, $B \rightarrow X$, $C \rightarrow X$, $D \rightarrow X$ の遷移に、CuBr では、CuBr の $A \rightarrow X$ と $B \rightarrow X$ の遷移に、また、CuI では CuI の $A \rightarrow X$, $C \rightarrow X$, $D \rightarrow X$ の遷移にそれぞれ相当する発光スペクトルが、混合部下流において観測された。これらの青色発光種は、用いた各試料のそれぞれの遷移に帰属できた^{14,15)}。放電酸素流れにおけるハロゲン化第一銅の青色の化学発光の報告例はほとんどない。これに対して、これらのハロゲン化第一銅の発

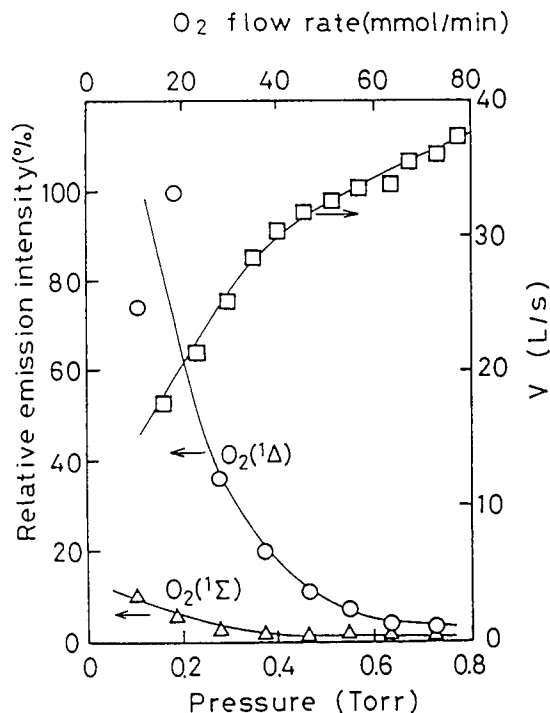


Figure 3 Pressure dependence of emission intensities of $O_2(^1\Delta)$ at 1270 nm (○) and $O_2(^1\Sigma)$ at 762 nm (△). □: flow velocity (V) (L/S).

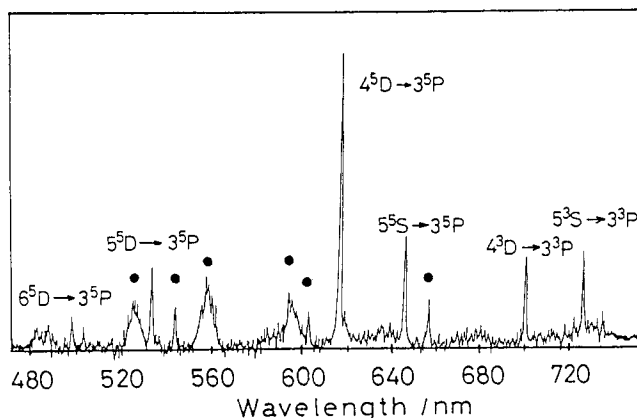


Figure 4 Typical emission spectrum of discharged oxygen afterglow at 3 cm downstream from the discharge part.
●: unknown.

Table 1. Summary of chemiluminescence spectra observed in O₂ (¹Δ) flow

Emitting species	electronic transition	wavelength range/nm	energy cm ⁻¹
CuCl	A ¹ Π ₁ - X ¹ Σ ⁺	520-550	18997
	B ³ Π ₁ - X ¹ Σ ⁺	470-530	20476
	C ³ Σ ⁺ - X ¹ Σ ⁺	460-520	20622
	D ¹ Π ₁ - X ¹ Σ ⁺	445-455	22958
CuBr	A ¹ Π ₁ - X ¹ Σ ⁺	455-540	20489
	B ³ Π ₂ - X ¹ Σ ⁺	420-435	23029
CuI	A ¹ Π ₁ - X ¹ Σ ⁺	485-540	19708
	C ³ Σ ⁺ - X ¹ Σ ⁺	455-470	21849
	D ¹ Σ ⁺ - X ¹ Σ ⁺	435-450	22932
	unknown	470-490	

光は、放電窒素雰囲気中に銅蒸気と塩素や臭素などを混合すると観測できることが知られている¹⁴⁾。本研究でも、放電酸素の比較実験として放電窒素についても同様の実験を行った。その結果得られた発光スペクトルは、図5の結果とほとんど同じであった。図6には、放電窒素の afterglow 中の CuCl の発光スペクトルを示す。放電酸素流れ(図5 a)で得られた CuCl のスペクトルに比べて、放電窒素流れでは、約520-550 nm の領域に、A 状態からの遷移が、また、より高いエネルギーの D と E 状態から基底状態(X¹Σ⁺)への遷移^{15,17)}が、420-460 nm に強いピークとしてそれぞれ観測できた。

放電酸素と放電窒素で観測されるそれぞれの発光スペクトルは、用いた試料の発光種のみであった。また、放電酸素流れでは、ハロゲン化第一銅が酸化されて生成した酸化銅に帰属される発光¹⁸⁾は検出できなかった。

以前に報告したように¹⁹⁾、放電窒素流れの場合には、放電部ではおもに窒素の C³Π → B³Π 遷移が観測される。そして、放電部で生成したこの準安定状態は、下流に流れるに従い下の準位に順次遷移し、B³Π → A³Σ 遷移を経て、260-380 nm の領域に、Vegard-Kaplan バンド(A³Σ → X¹Σ)の発光が観測される。本研究においても、放電部では約300-500 nm の領域に窒素の C³Π → B³Π 遷移が観測され、下流の混合部では、図7 a)に示すように、約540-660 nm 領域に、窒素の B³Π → A³Σ 遷移が観測できた²⁰⁾。しかし、図7 b)に示すように、臭化第一銅蒸気中では B³Π → A³Σ 遷移(ΔV = 4, 5)はほとんど観測されず、代わりに CuBr の A-X 遷移

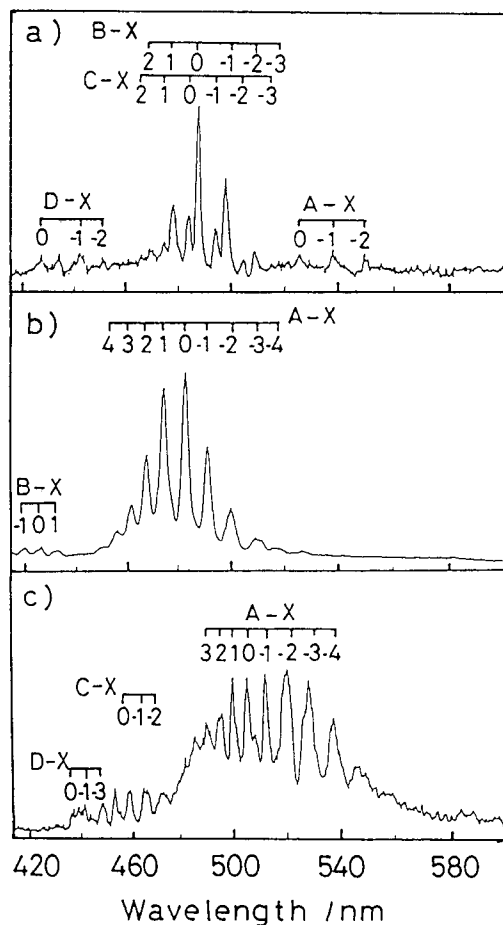
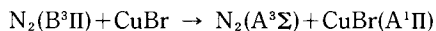


Figure 5 Emission spectra of copper halides for a) CuCl, b) CuBr and c) CuI in O₂ (¹Δ) flow at 5 cm downstream from the vapor injector. O₂ flow rate: 18 mmol/min, pressure: 0.19 Torr, vapor injector temperature: 500°C.

(ΔV = -3, -4) が約520 nm の領域に観測できた。この事実は、次式のように、



窒素の B³Π 状態が CuBr を励起していることを示唆している。窒素の B³Π(ΔV = 4, 5) からエネルギー移動によって CuBr を励起するためには、CuBr(A¹Π) のエネルギー準位(20489 cm⁻¹)に相当するだけ B³Π から下位の A³Σ バンドへの遷移がなされなければならない。しかし、臭化第一銅蒸気と窒素の afterglow を混合した場所よりもさらに下流では、Vegard-Kaplan バンドは観測できなかった。

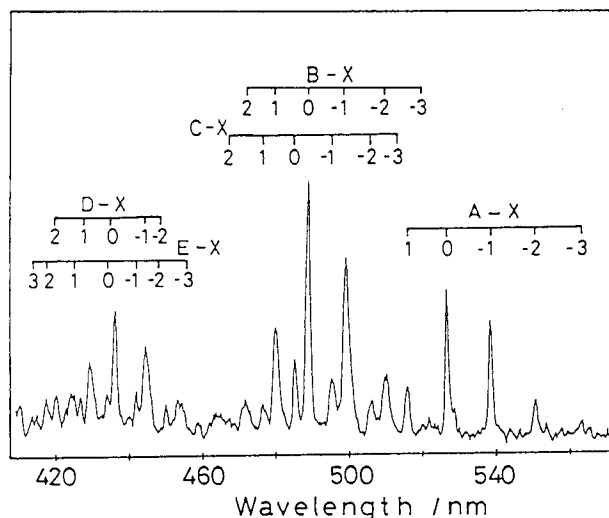


Figure 6 Emission spectrum of CuCl in discharged nitrogen afterglow at 5 cm downstream from the vapor injector. N_2 flow rate: 50 mmol/min, pressure: 0.5 Torr, injector temperature: 500°C.

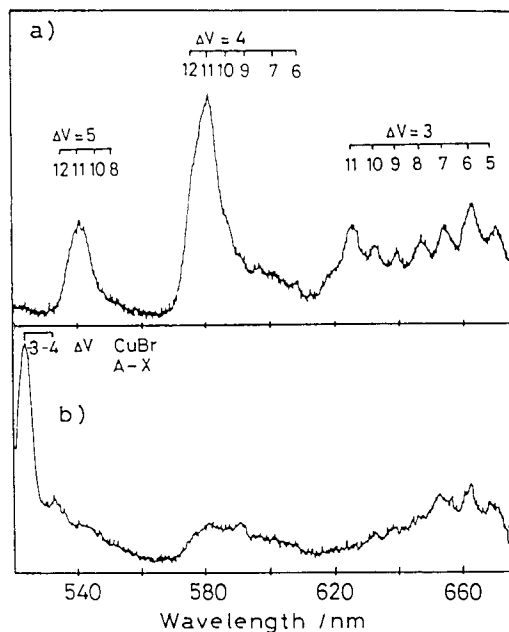


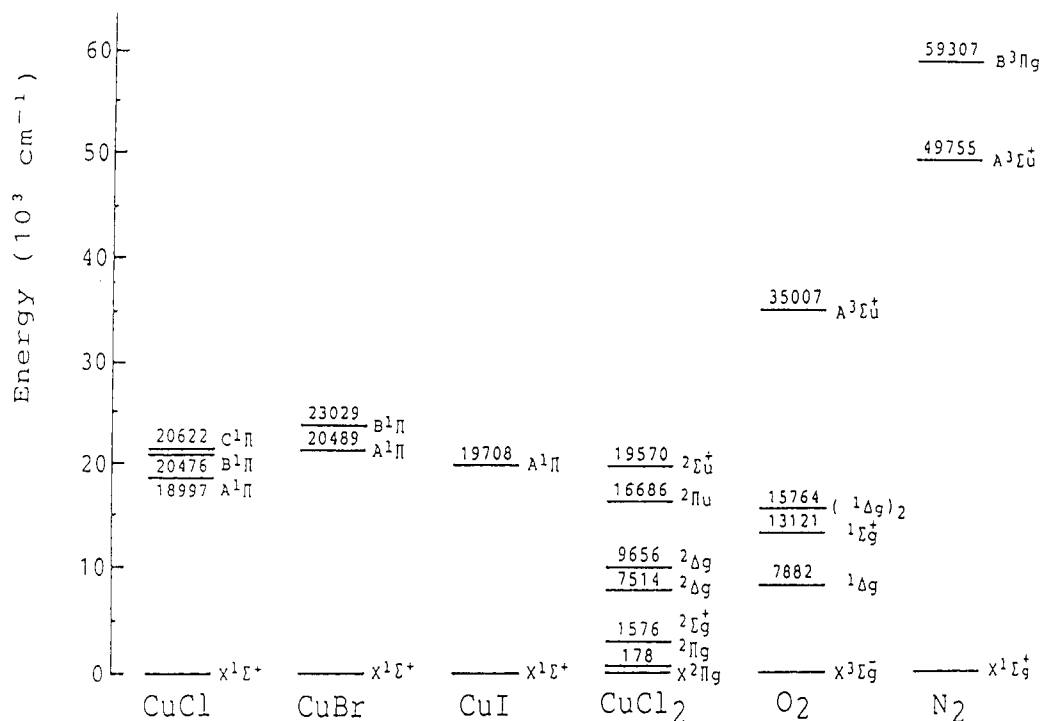
Figure 7 Emission spectra of discharged nitrogen afterglow at 5 cm downstream from the vapor injector. a) N_2 ($B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$) transition spectrum observed in the absence of CuBr vapor. b) emission spectrum observed in the presence of CuBr vapor.

各種ハロゲン化第一銅と酸素および窒素のエネルギー準位を図8に示す。 $O_2(^1\Delta)$ と $O_2(^1\Sigma)$ の各準位は、ハロゲン化第一銅をエネルギー移動反応で励起するには、かなりエネルギー不足である。また、 $O_2(^1\Delta)$ や $O_2(^1\Sigma)$ よりも高いエネルギー準位を有する $O_2(^1\Delta)$ の二量体($O_2(^1\Delta)_2$)が生成し、その発光が634 nmに観測されることが知られているが^{2b)}、図4に示した放電酸素の afterglow のスペクトルでは観測できなかった。マイクロ波放電法では $O_2(^1\Delta)$ の濃度が低いために、二量体が生成しにくいと考えられる。

3-2 塩化第二銅の赤色発光

アルカリ性過酸化水素水と塩素の気液反応では、未反応塩素が流通系内に混入するために、観測される化学発光への未反応塩素の寄与を無視することができなかった^{10,11)}。一方、マイクロ波放電法では、 $O_2(^1\Delta)$ の生成効率は低い但未反応塩素の混入がないので塩素を添加しながら発光を観測することが可能であり、発光への塩素の寄与をより明確にできると期待される。

臭化第一銅蒸気を含む放電酸素流れに、徐々に塩素を添加した時の発光スペクトル変化を図9に示す。蒸気注入器の後方から流通系に少量の塩素を注入すると、CuBrの青色発光はCuClの青色発光に変化した。この場合、図5 a)に示した励起酸素流れ中で観測されたCuClの発光スペクトルと比べて、D-Xバンドがよ


 Figure 8 Low-lying energy levels of CuCl, CuBr, CuI, CuCl₂, O₂ and N₂¹³⁻¹⁷⁾.

り明瞭に観測できた。塩素添加量をさらに増やすと CuCl の発光は弱くなり、約 600-700 nm の領域に CuCl₂ の赤い発光が観測できるようになった。

CuI の場合でも、図 10 に示すように、塩素の添加とともに CuI の発光は CuCl の発光に変化し、塩素をさらに添加すると、CuCl₂ の赤色発光が現れた。

一方、CuCl の場合には、観測できる CuCl の発光スペクトルは塩素添加前後で変化はなく、その発光強度は塩素添加とともに低下し、CuBr や CuI と同様に CuCl₂ の発光が現れた。SMA で計測した赤色領域の発光スペクトルを図 11 に示す。徳田により報告されているように⁸⁾、このスペクトルは、709 nm を中心に長波長側には約 370 cm⁻¹ の間隔で、また短波長側には約 100-200 cm⁻¹ で、明瞭な帯頭が並んでいる。CuBr や CuI の試料でも、観測される赤色発光スペクトルの形状は図 11 と同様であった (図 9, 10 の CuCl₂ のスペクトルにおいて、650 nm のくぼみは使用した分光器により現れたもので、図 11 には見られない)。CuBr や CuI でも CuCl₂ の発光が得られたので、赤色発光種である

CuCl₂ を生成するためには臭素やヨウ素原子と塩素分子との交換反応が必要であると考えられる。

図 12 に示すように、CuCl₂ の赤色発光強度は 1270 nm の O₂(¹Δ) の発光強度の増加とともに増加する。691.7 nm と 1270 nm の発光強度は、ほぼ 1 次の関係となった。また、CuBr や CuI の青色発光流れに塩素を加えると、CuCl の発光に直ちに变化した。このことから O₂(¹Δ) 流れ中の塩素添加により CuBr や CuI は CuCl* に変化し、その後に赤色発光種である CuCl₂* が生成すると考えられる。

一方、放電窒素流れを用いた場合でも、観測できる CuBr と CuI の発光は、塩素の添加によって CuCl* の発光に変化した。しかし、さらに塩素を添加しても放電酸素流れで見られたような CuCl₂ の赤色発光は観測できず、CuCl の発光強度は塩素の添加とともに徐々に減少した。従って赤色発光種の生成には、O₂(¹Δ) と塩素が必要であることが示唆された。

徳田によれば⁸⁾、CuCl₂ の発光は ²Π_u → ²Π_g 遷移に帰属されることが計算により確かめられている。図 8 に

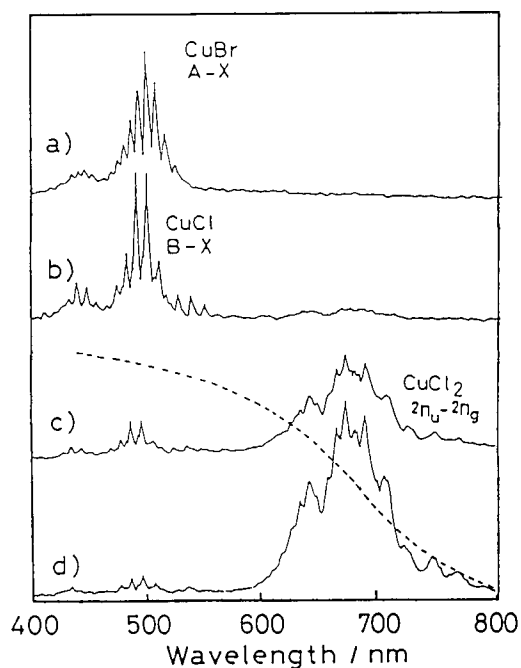


Figure 9 Low-resolution emission spectra of CuBr-O₂ (¹Δ) flow containing Cl₂. a) no addition, b) Cl₂ flow rates 0.3 mmol/min, c) 2.2 mmol/min and d) 6.5 mmol/min, vapor injector temperature: 500°C, O₂ flow rate: 19 mmol/min, pressure: 0.27-0.3 Torr. Broken line shows detector sensitivity.

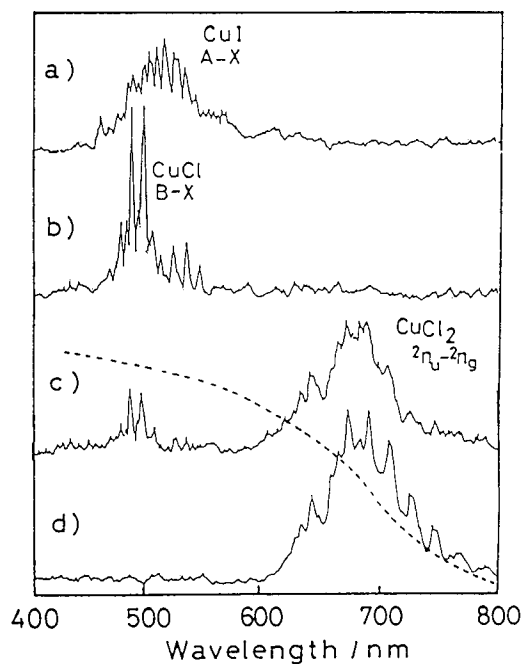


Figure 10 Low-resolution emission spectra of CuI-O₂ (¹Δ) flow containing Cl₂. a) no addition, b) Cl₂ flow rates 0.1 mmol/min, c) 1.0 mmol/min and d) 3.0 mmol/min, vapor injector temperature: 500°C, O₂ flow rate: 19 mmol/min, pressure: 0.27-0.3 Torr. Broken line shows detector sensitivity.

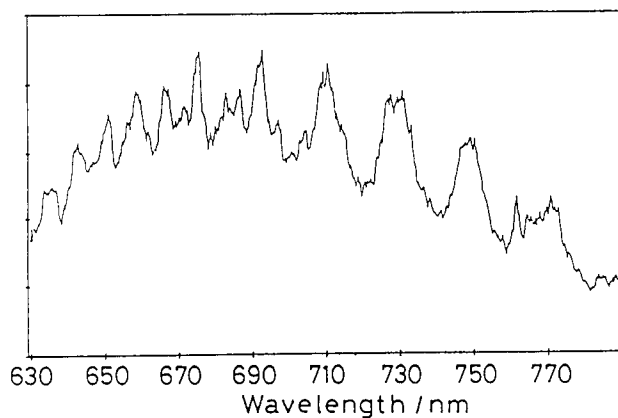


Figure 11 High-resolution emission spectrum of CuCl₂ in CuCl-O₂ (¹Δ) flow 5 cm downstream from the vapor injector with a Cl₂ flow rate of 6.5 mmol/min. Injector temperature, 500°C.

示すように、 CuCl_2 の励起準位をエネルギー移動によって励起するには、 $\text{O}_2(^1\Delta)$ からのエネルギー移動遷移ではエネルギー不足である。これは、ハロゲン化第一銅の青色発光の結果と同様である。一方、酸素は 35007 cm^{-1} にエネルギー準位の高い $\text{A}^3\Sigma_u^+$ を有するが、ハロゲン化第一銅の青色発光種、または CuCl_2 の赤色発光種の生成に必要なエネルギーに相当する $\text{A}^3\Sigma_u^+$ からのエネルギー移動遷移による発光は観測できなかった。

$\text{O}_2(^1\Delta)$ 流れにおいて塩素添加により生じた CuCl の青色発光の強度と塩素添加量の関係を図13に示す。いずれのハロゲン化銅でも CuCl の発光強度は塩素添加とともに徐々に低下する。この結果はハロゲン化銅の青色発光は塩素により消光されることを示唆している。

図14には、赤色発光強度と塩素添加量の関係を示す。 CuCl の発光の場合とは逆に、塩素添加量の増加により、観測される CuCl_2 の発光強度は徐々に増加する。一方、塩素ガスの放電により塩素原子や塩素分子の B-X 遷移の活性励起種が生成することが知られている^{21,22}。 CuCl から CuCl_2 を生成するためには、1分子の塩素付加が必要とされるので、塩素原子の寄与を見るために、塩素ガスの放電により塩素原子を生成させ、その後に励起酸素中の CuCl^* の発光流れに混合したが、 CuCl_2 の赤色発光は観測できなかった。この結果は、塩素原子や励起塩素分子よりも、基底状態の塩素分子が、 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 流れの中では赤色発光の励起種の生成に重要な役割を果たしていることを示唆している。

また励起酸素中に塩素を混合しても、励起塩素からの発光は観測できなかった。また図14と同様の実験を臭素を用いて行ったが、ハロゲン化第一銅の青色発光が消光されるのみで、 CuBr_2 等による発光は観測できなかった。

前述したように、励起酸素は長い自然放射寿命をもつ。従って、混合部から下流に流される際に、複数個の $\text{O}_2(^1\Delta)$ とハロゲン化第一銅との衝突によりそれぞれの発光準位に励起が起こり、さらに、塩素が関与することにより CuCl_2 の発光種が生成される可能性はあるが、その反応過程は複雑である。

おわりに

酸素のマイクロ波放電で生成した $\text{O}_2(^1\Delta)$ 流れに CuCl , CuBr , CuI のそれぞれの蒸気を混合した際に得られる化学発光を観測した。いずれの試料からも、400

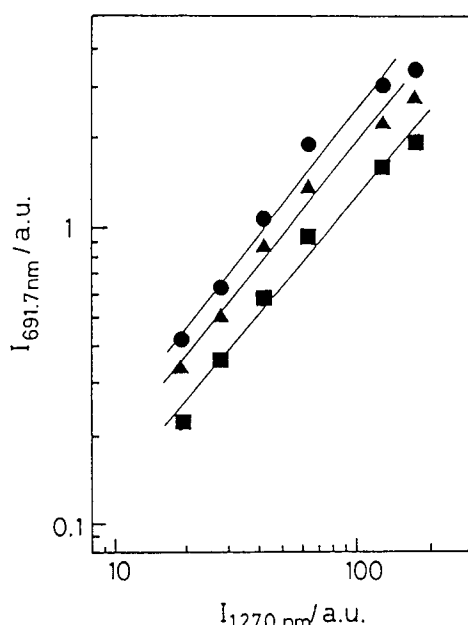


Figure 12 Relationship between the red emission intensities of CuCl_2 at 691.7 nm and those of $\text{O}_2(^1\Delta)$ at 1270 nm. Cl_2 flow rate: 1.7 mmol/min. ●: CuCl , ▲: CuBr , ■: CuI .

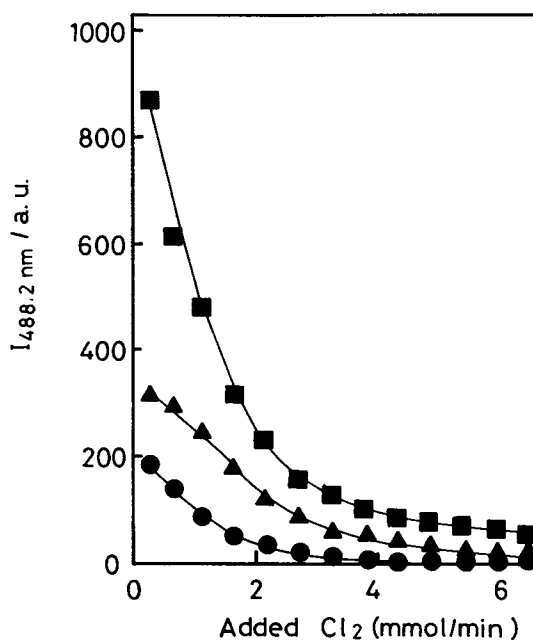


Figure 13 Blue emission intensities at 488.2 nm at various amounts of chlorine added. O_2 flow rate: 18.8 mmol/min. ●: CuCl , ▲: CuBr , ■: CuI .

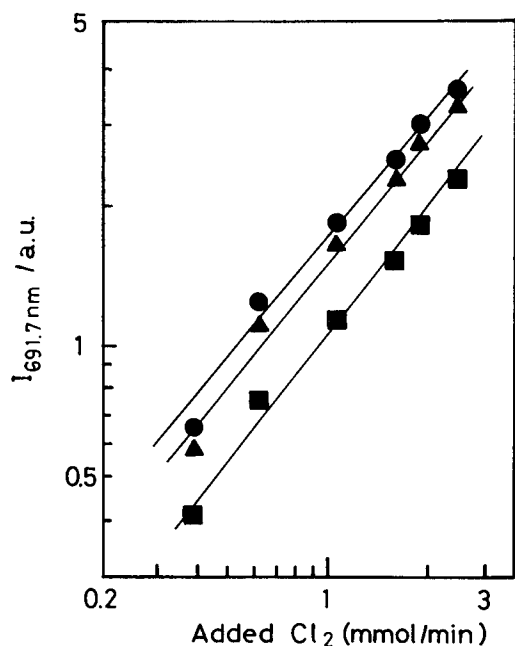


Figure 14 Red emission intensities at 691.7 nm at various amounts of chlorine added. O₂ flow rate: 18.8 mmol/min.
●: CuCl, ▲: CuBr, ■: CuI.

-550 nm の領域に各試料の発光準位から基底状態への遷移に帰属できる発光スペクトルが得られた。この青色発光の流れに塩素を添加すると、CuBr や CuI の発光は CuCl の発光に変化することを見いだした。さらに塩素の添加量を増加すると CuCl の青色発光は消失し、CuCl₂ に帰属できる赤色発光が600-700 nm の領域に出現した。比較として放電窒素流れでも同様な実験を試みたが、赤色発光は観測できず、青色発光は塩素の添加とともに消失した。塩素の代わりに放電塩素や臭素を添加したが、CuCl₂ の発光は観測できなかった。これらの結果より、CuCl₂ の発光種を生成するには O₂ (Δ) と基底状態の塩素分子が必要であることが示唆された。

参考文献

1) W.C. Eisenberg, Advances in Oxygenated Processes, Vol.

- 3, p. 71 (1991).
- 2) a) 活性酸素種の化学, 日本化学会編, (1990).
b) D.R. Kearns, Chem. Rev., 71, 395 (1971).
- 3) D.F. Evans and J.N. Tucker, Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 1661 (1976).
- 4) D.J. Benard and N.R. Pchekin, Rev. Sci. Instrum., 49, 794 (1978).
- 5) A.M. Winer and K.D. Bayer, J. Phys. Chem., 70, 302 (1966).
- 6) O. Aharon, A. Elior, M. Herskowitz, E. Lebiush and Rosenwaks, J. Appl. Phys., 705, 211 (1991).
- 7) T. Tokuda and N. Fujii, Chem. Phys. Lett., 174, 385 (1990).
- 8) a) 徳田俊彦博士論文, 長岡技術科学大学, (1991).
b) T. Tokuda and N. Fujii, J. Phys. Chem., 96, 6504 (1992).
- 9) A.J. Bouvier, R. Bacis, J. Bonnet, S. Churassy, P. Crozet, B. Erba, J.B. Koffend, J. Lamarre, M. Lamlini, P. Pigache, and A.J. Ross, Chem. Phys. Lett., 184, 133 (1991).
- 10) T. Tokuda, N. Fujii, S. Yoshida, K. Shimizu and I. Tanaka, J. Appl. Phys., 68, 6428 (1990).
- 11) R. Huang, R. Zhang, and R.N. Zare, Chem. Phys. Lett., 170, 437 (1990).
- 12) a) R.W. Carson, J. Chem. Phys. 60, 2350 (1974).
b) K.D. Beryer and K.H. Welge, J. Chem. Phys., 51, 5323 (1969).
- 13) R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra" Chapman & Hall, p. 193 (1950).
- 14) Ref. 13), p. 123.
- 15) C. Vinckier, J. Corthouts and S.D. Jaegere, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 86, 603 (1990).
- 16) a) K.P. Huber and G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" Vol. 4 Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, p. 202 (1950).
b) P. Kowalczyk, I. Hikmet and N. Sadeghi, Chem. Phys., 160, 73 (1992).
- 17) S. Rosenwaks, Chem. Phys. Lett., 64, 1352 (1979).
- 18) J.M. Delaval, F. David, Y. Lefebvre, P. Bernance, P. Niay, and J. Schamps, J. Mol. Spectrosc., 101, 358 (1983).
- 19) 小林高臣, 藤井信行, 長岡技術科学大学研究報告, 13号, 55 (1991).
- 20) Ref. 13, p. 167.
- 21) C.W. Bauschliicher and B.O. Roos, J. Chem. Phys., 91, 4785 (1989).
- 22) M.M.A. Clyne and D.J. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75, 704 (1979).
- 23) P. Prigent, X. Giraud and H. Brunet, SPIE Seventh International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers, 1031, 409 (1988).