

SiO スペクトルの Non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) 廣瀬 隆、堀合 公威、上原 博通

【序】最近の分光器は高分解能、高感度であって、様々な振動状態と異なった同位体種に対する二原子分子の多数のスペクトル線の正確な測定が可能である。二原子分子の高分解能振動回転スペクトルと回転スペクトルの解析に対しては、断熱及び非断熱補正を含めた non-Born-Oppenheimer ハミルトニアンを使用せねばならない。従来の解析方法ではスペクトル線の fit は式(1)で与えられる振動回転準位に対しておこなわれてきた。

$$F_{v,J} = \sum_{ij} U_{ij} \mu^{\frac{1}{2}i-j} \left(1 + \frac{m_e}{M_a} \Delta_{ij}^a + \frac{m_e}{M_b} \Delta_{ij}^b \right) (v+1/2)^i [J(J+1)]^j \quad (1)$$

ここで、パラメーター $U_{ij}^{a,b}$ は Born-Oppenheimer 近似 breakdown に対するものである。このスペクトル fit の欠点は、決定される分子パラメーターが non-Born-Oppenheimer パラメーターだけでなく Born-Oppenheimer パラメーター $\omega_e, \omega_e x_e, B_e, a_e, D_e \dots$ についても経験パラメーターであって正しい物理的意味を持たないことである。我々は振動回転エネルギーに対する non-Born-Oppenheimer ハミルトニアンを式(2)のように与えた。^{1,2)}

$$H = -B_e (1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e (1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left(1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J+1) \\ + \frac{[\omega_e (1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e (1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i (1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right) \quad (2)$$

ここで

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B / 2) \xi + \delta\Delta_B / 2$$

このハミルトニアン(2) は B() の展開係数の相異を除けば Danham ハミルトニアン(3)と形式的に同じ形を持つ。

$$H = -B_e \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{B_e}{(1 + \xi)^2} J(J+1) + \frac{\omega_e^2}{4B_e} \xi^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i \xi^i \right), \quad (3)$$

$= (r - r_e) / r_e$ である。このハミルトニアンの Schrödinger 方程式の解析的な解は文献 2) に与えられている。

この解析アプローチはこれまで LiH, HF, HCl に適用され、何れの場合も満足すべき universal fit がなされた。これらの分子は全て単結合分子であるが、二重結合の分子として SiO について振動回転スペクトルを観測し、universal fit を適用した。

【実験】 高分解能フーリエ変換赤外分光器(Bruker IFS 125HR)を用いて、二原子分子 SiO の振

動回転スペクトルの測定を行った。測定においては高温試料セルとしてアルミナ管を用いた。SiO 気体は SiO 粉末をアルミナ管セル中に挿入し、真空排気後にセル内温度を 1500 に上昇させることによって生成させた。この時、セル中にはバッファーガスとして、Ar ガスを 130hPa で充填した。得られた赤外発光を高分解能フーリエ変換赤外分光器分光器(Bruker IFS 125HR)に入射し、窒素冷却 MCT 検出器によって検出した。今回の測定は分解能 0.005 cm⁻¹で行った。

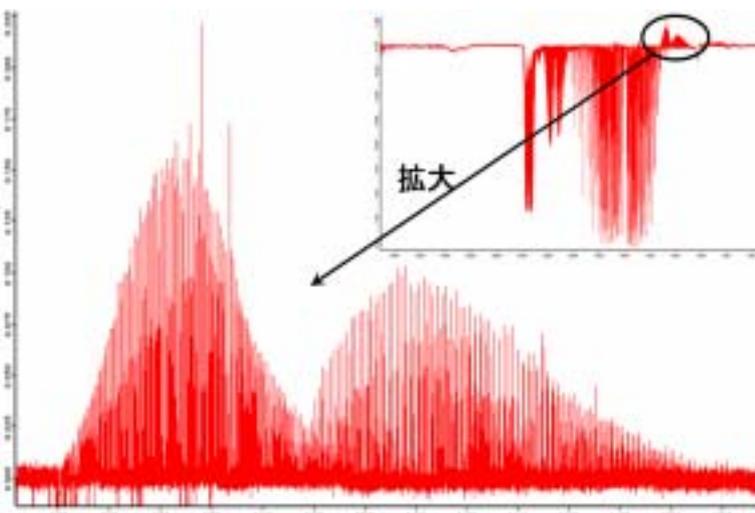


Fig 1. Bruker IFS 125HR 分光器で測定したSiOの発光スペクトル

【結果】得られた SiO の赤外発光スペクトルを Fig 1 に示す。1050cm⁻¹ ~ 1340cm⁻¹ の領域に 737 本の発光スペクトルが観測された。Fig 2 には 1265cm⁻¹ 付近のスペクトル図とその帰属を示した。これらの帰属は文献 3) の Danham 係数を用いて計算した値により行った。本研究において帰属したスペクトルの詳細及び文献 3) との比較を Table 1 に示す。本研究では、²⁸Si¹⁶O の $v=6 \rightarrow 5$ 遷移と同位体 ²⁹Si¹⁶O の $v=1 \rightarrow 0$ 遷移が新たに実験室系で観測された。これらのスペクトルの universal fit をおこなった結果について当日報告する。

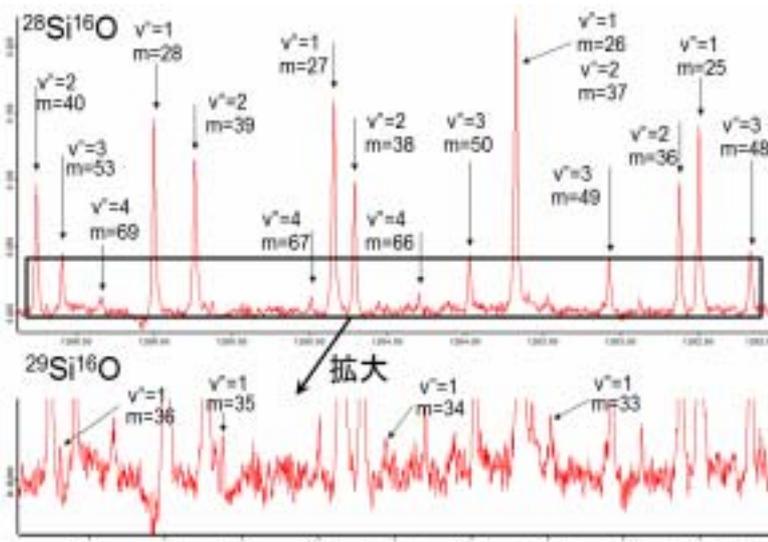


Fig 2. 1265cm⁻¹付近のSiOの発光スペクトル及びその帰属

Table 1 SiO スペクトルの帰属本数

	This work			文献 3)		
	m _{max}	m _{min}	測定本数	m _{max}	m _{min}	測定本数
²⁸ Si ¹⁶ O						
$v=1 \rightarrow 0$	97	-95	187	82	-70	137
$v=2 \rightarrow 1$	96	-87	180	75	-67	120
$v=3 \rightarrow 2$	80	-78	146	73	-71	91
$v=4 \rightarrow 3$	80	-70	131	47	-52	30
$v=5 \rightarrow 4$	58	-62	81	-23	-60	8
$v=6 \rightarrow 5$	36	-38	12			
²⁹ Si ¹⁶ O						
$v=1 \rightarrow 0$	36	-36	16			

参考文献

- 1) H.Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 2189-2191 (2004).
- 2) H.Uehara, J.F.Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 143-152 (2001).
- 3) J.M.Campbell et al. *Astrophys J. Supplement Series.* **101**, 101-237 (1995).