

¹³CS の振動回転スペクトルの観測と 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。

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

ここで、パラメーター $\Delta_{ij}^{a,b}$ 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 $\omega_e, \omega_e x_e, B_e, \alpha_e, D_e, \dots$ についても経験的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。^{1,2)} 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)}

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

ここで

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

この解析アプローチはこれまで LiH, HF, HCl, SiO に適用され、いずれの場合も満足すべき universal fit がなされた。さらに、我々は CS に対して同位体化学種 ¹³C と ³⁴S を含めた universal fit を試みてきたが、同位体存在比が小さい ¹³CS はスペクトル帰属本数が少なく、満足な結果を得られていなかった。今回は、測定条件と放電装置の改良により、今までより多数の ¹³CS 同位体種の $\Delta v=1$ 赤外発光スペクトルを観測し、より高精度の universal fit を行なった。

【実験】高分解能フーリエ変換赤外分光器(Bruker IFS 125HR)及びマイクロ波放電セルを用いて、高速で流通させた CS₂ の低圧気体のマイクロ波放電発光部を集光することにより二原子分子 CS の振動回転スペクトルを検出した。CS は不安定分子であるが、CS₂ の放電気体中に存在する。本実験では ¹³CS 同位体化学種の帰属本数を増やすために、通常の CS₂ 50ml に対して、純度 99% の ¹³CS₂ 7ml を添加し、¹³C の同位体存在比を高めた後、測定を行った。セル内に CS₂ 1.3hPa を流通

し、さらにキャリアガスとして、He ガス 1.3hPa を加えた。得られた赤外発光を高分解能フーリエ変換赤外分光器(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 0.01 cm^{-1} で行った。

【結果】得られた CS の赤外発光及び吸収スペクトルを Fig 1 に示す。 $1140\text{cm}^{-1}\sim 1350\text{cm}^{-1}$ の領域に 778 本の発光と吸収スペクトルが観測された。このうち $^{13}\text{CS}_2$ は $\nu=1-0$ から 3-2 band まで 151 本である。これまで $^{13}\text{CS}_2$ のスペクトルは Burkholder 等³⁾により $\nu=1-0$ band の 50 本が報告されているのみである。Fig 2 には 1292cm^{-1} 付近のスペクトル図とその帰属を示した。 $^{12}\text{CS}_2$ の解析は文献⁴⁾に与えられている。本実験によって得られたスペクトルに文献⁵⁾の純回転線を加えて決定した分子定数を Table 1 に示す。CS の non-Born-Oppenheimer 解析は高い精度で初めてなされたが、なお詳細な検討をしている。

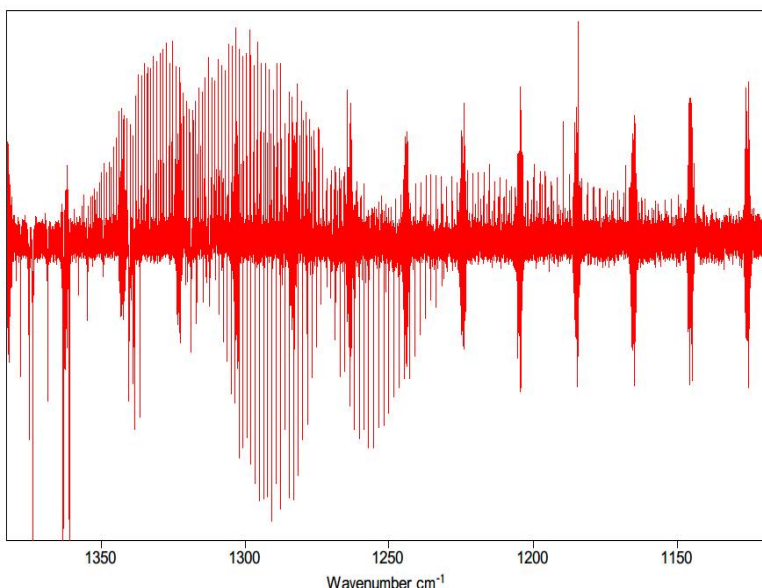


Fig 1. CS の赤外発光及び吸収スペクトル

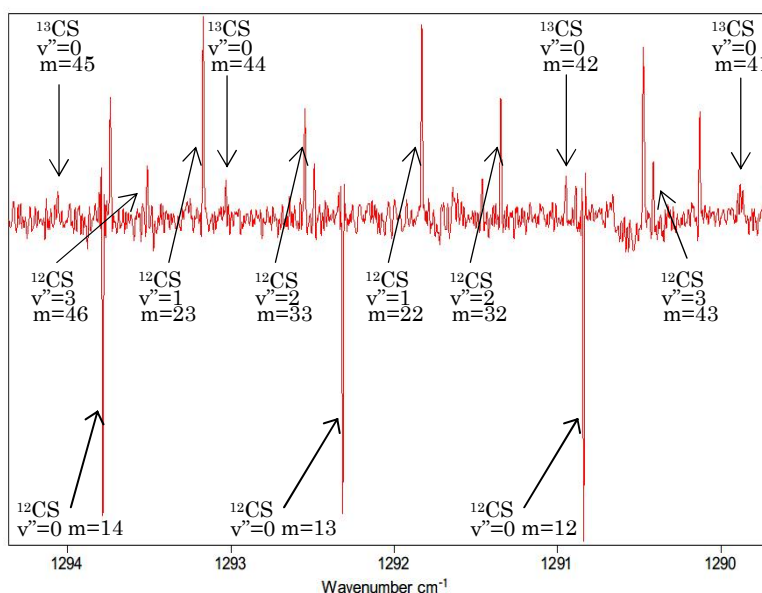


Fig 2. 1292cm^{-1} 付近の CS 赤外発光及び吸収スペクトル

Table 1 本実験で決定した分子定数

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.B.Burkholder, E.R.Lovejoy, P.D.Hammer, C.J.Howard *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 450-457(1987).
- 4) R.S.Ram, P.F.Barnath, S.P.Davis, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 146-157(1995).
- 5) M.Bogey, C.Demuyne, J.L.Destombes, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 35-42(1982).

$U_0/\text{cm}^{-1}\text{u}$	3796.1260 (84)
$U_1/\text{cm}^{-1}\text{u}^{1/2}$	7.1561977(210)
a_1	-2.8849500(457)
a_2	5.116296(331)
a_3	-7.0986(168)
a_4	8.6017(162)
a_5	-10.0227(104)
a_6	8.039 (380)
a_7	29.56 (343)
D_b	-2.5890(385)
D_c	-2.485(117)
D_d	0.7300(157)
D_e	-1.5011(119)
ω_e/cm^{-1}	1285.14778(276)
B_e/cm^{-1}	0.820176(2)