

## AlH,AID スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○八木 智行, 堀合 公威, 上原 博通

【序】我々の研究室では以下に示す断熱補正と非断熱補正を含んだ non-Born-Oppenheimer ハミルトニアンを用いて、様々な二原子分子の振動-回転遷移スペクトルについて、高精度な解析を行ってきた。

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

$$B_e^* = B_e(1 + \delta\Delta_B), \quad \omega_e^* = \omega_e(1 + \delta\Delta_\omega), \quad a_i^* = a_i(1 + \delta\Delta_{aiq})$$

ここで、

$$\begin{aligned} \xi' &= \left( 1 + \frac{\delta\Delta_B}{2} \right) \xi + \frac{\delta\Delta_B}{2} \\ &= \left( 1 + \frac{\delta\Delta_B}{2} \right) \frac{r - r_e}{r_e} + \frac{\delta\Delta_B}{2} \end{aligned}$$

である。(1)を用いて固有値  $F$  を求めると、(2)式となる。

$$F_{vj} = \sum_{ij=0} Y_{ij}^{*vj} \left( v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1)]^j \quad (2)$$

AlH,AID の振動-回転遷移スペクトルは White<sup>1)</sup>らによって、それぞれ  $v=1-0$  から 5-4,  $v=1-0$  から 7-6 まで観測されている。White らが行った実験は 1550 °C であり、我々は White らより高温下での実験を行い、より高準位の振動-回転スペクトルの観測を試みた。そして、その実験データと White らの報告値を合わせて、non-Born-Oppenheimer parameter を含む分子定数の決定を行うこととした。

現在まで、AlH, AID の  $\Delta v=2$  の振動-回転スペクトルは全く報告されていない。今回、電気炉で改良を施し、 $\Delta v=2$  の振動-回転遷移スペクトルの観測をした。これにより、高精度の universal fit が可能となる。

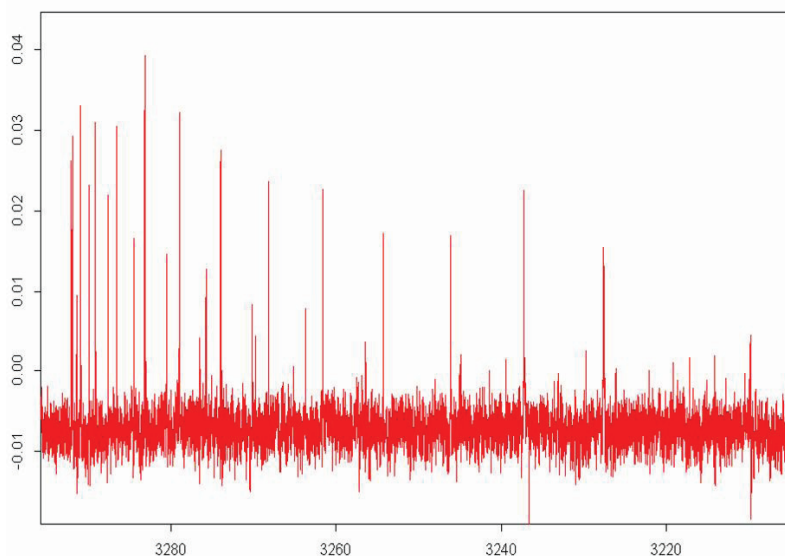


Fig 1  $v=2-0$  遷移スペクトル

【実験】測定装置は高分解能フーリエ変換赤外分光器(Bruker IFS 125HR)を使用した。また、而熱温度 1900 °C の電気炉を用いて、White らよりも高温下での実験を実現した。

(I)  $\Delta v=1$  遷移の観測

アルミナ管中のアルミナボード上に Al 5 g を充填した。このセルを電気炉で 1860 °C まで加熱し、そこに H<sub>2</sub> ガスを 110 Torr 加えた。また、電気炉を過熱していく際に発火及び炉の破損の恐

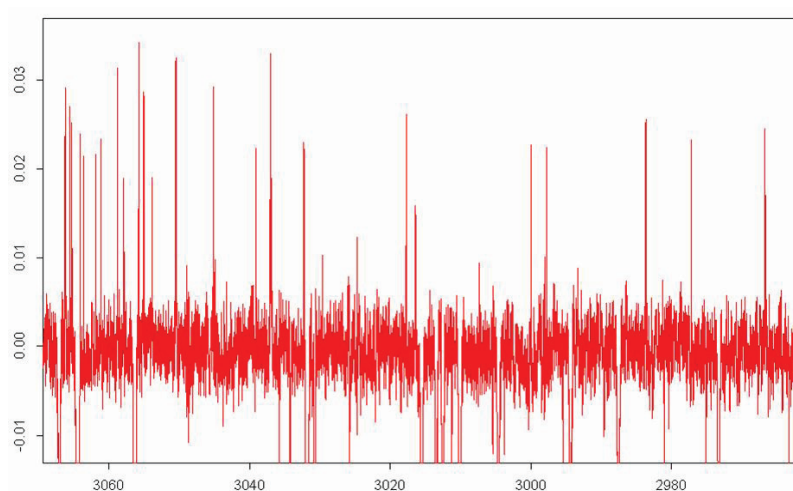


Fig 2.  $v=4-2$  遷移スペクトル

れがあるため、電気炉を Ar ガス雰囲気中で保持した。分解能は  $0.005\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 49 回、移動鏡速度 40 kHz、アパーチャー 2.5 mm、 $\text{H}_2$  ガス圧範囲 168-210 Torr に保ち、検出器は MCT を用いて測定を行った。

(II)  $\Delta v=2$  遷移の観測

実験 (I) の諸条件の内、Al を 11g、先に充填する  $\text{H}_2$  ガスを 190 Torr、検出器を InSb に変更し実験を行った。

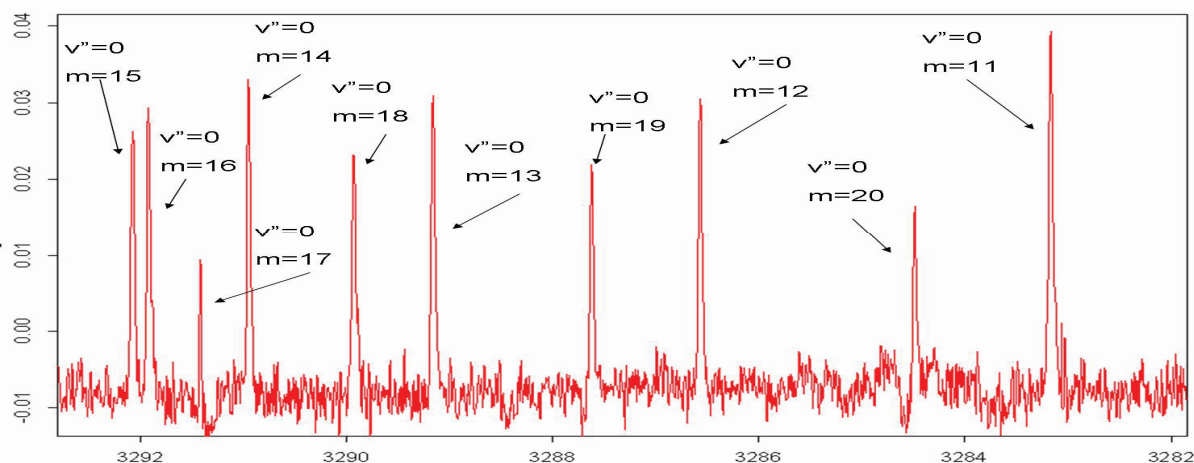


Fig 3.  $3280\text{ cm}^{-1}$  付近の帰属

Table 1. 決定された分子定数

Parameter	Fitted
$U_\omega(1 + \delta\Delta_\omega) / \text{cm}^{-1}\text{u}^{1/2}$	1658.287938(669)
$U_B(1 + \delta\Delta_B) / \text{cm}^{-1}\text{u}^{1/2}$	6.21183644(373)
$a_1$	-2.2824281(131)
$a_2$	3.4829991(698)
$a_3$	-4.332620 (485)
$a_4$	4.68073(178)
$a_5$	-4.4978(124)
$a_6$	3.690(507)
$a_7$	-3.0650(959)
$a_8$	8.469(353)
$r_{1q}^H = r_{1q}^{Al}$	3.9936(277)
$r_{2q}^H = r_{2q}^{Al}$	-9.2824(873)

【結果】本実験において、得られたスペクトル本数は  $\Delta v=1$  遷移スペクトルが 243 本であった。これらのスペクトルは  $v=1-0$  から  $5-4$  遷移のものであった。また、 $\Delta v=2$  遷移スペクトルは本研究で新たに検出されたものであって、 $v=2-0$  から  $6-4$  band まで 236 本である。得られたスペクトルを Fig 1,2 に示す。また、Fig 3 に  $3280\text{ cm}^{-1}$  付近のスペクトルとその帰属を示す。本実験によって得られたスペクトルデータに White らが観測したスペクトルデータを加え、決定した分子定数を Table 1 に示す。なお、現在 AID の高準位振動-回転スペクトルを考慮に入れるべく、検討中である。

参考文献 1) J. B. White J. Chem. Phys. 99, 8371 (1993)