

CS の振動回転スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理)○槐 靖範、中田 智博、堀合 公威、上原 博通

【序】二原子分子の高分解能スペクトルの解析は non-Born-Oppenheimer の取扱いをすべきものであるが、現在多く行なわれている non-Born-Oppenheimer potential fit の方法は Schrödinger 方程式の数値解を求める(numerical method) もので伝統的分子定数を無視していて、得られた分子定数の物理的意味もはっきりしない。我々が導いた non-Born-Oppenheimer Schrödinger 方程式は伝統的分子定数に基づいて物理的意味が明瞭なものである。解は解析的に求めていてそれに基づいた解析(analytical method)と分子定数の決定は、プロセスが明瞭で、かつ得られる結果の意味も明瞭である。CS は特に回転スペクトルが多種の同位体種に対し、非常に大きい v, J 値まで報告されているが、振動回転スペクトルは同位体種についてまだ観測の余地がある。以前我々は ^{13}CS のスペクトルの観測を報告した。¹⁾ しかし、観測されたスペクトルは弱く精密な解析に対して十分な精度を持っていなかったため、新により高濃度な $^{13}\text{CS}_2$ 試料を用いて ^{13}CS の振動回転スペクトルを観測し、回転、振動回転スペクトルの報告値と合わせて universal fit を行い、分子定数を決定した。

【実験】 高分解能フーリエ変換赤外分光器(Bruker IFS 125HR)とマイクロ波放電セルを用いて、低圧 CS_2 気体のマイクロ波放電発光を集光することにより CS の振動回転スペクトルを検出した。実験に用いた CS_2 試料液体は 18 ml で、 $^{13}\text{CS}_2$ の濃縮度は 44 % である。キャリアーガスとして Ne 27 hPa に、 CS_2 1.3 hPa を加えたものを低速で流通させつつ放電した。検出器は MCT である。分解能 0.01 cm^{-1} で、224 回積算(2 時間 20 分)した結果を図 1 に示した。以前の観測では $v=1-0$ band は吸収として観測され、スペクトル線波数決定の難点になっていたが、今回発光部の集光に注意することによって、吸収は観測されなくなった。図 2 に図 1 の一部を拡大し、帰属と共に示した。この領域で最も強いスペクトルは ^{13}CS のものである。

【解析】 解析に用いた Hamiltonian は我々が導いた以下のものである。^{2,3)}

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

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

ここで

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

この解析アプローチはこれまで LiH, HCl, HF 等についてなされており、何れの場合

も満足すべき universal fit がなされている。

【結果】本実験で新に測定された ^{13}CS の振動回転スペクトルに加えてデータセットに含めた報告値は次の通りである。 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ の $\nu_{\max}=20$, $J_{\max}=23-22$ までの回転スペクトル。 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ の $\nu_{\max}=9-8$ band, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ の $\nu=2-0$ band までの振動回転スペクトル。これらにおいて、存在比の小さい同位体種では記載した ν_{\max} , J_{\max} まで観測されているわけではなく例えば $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ の振動回転スペクトルでは $\nu=1-0$ band だけが報告されている。これらの全てのスペクトル線 1639 本を 19 ケの単

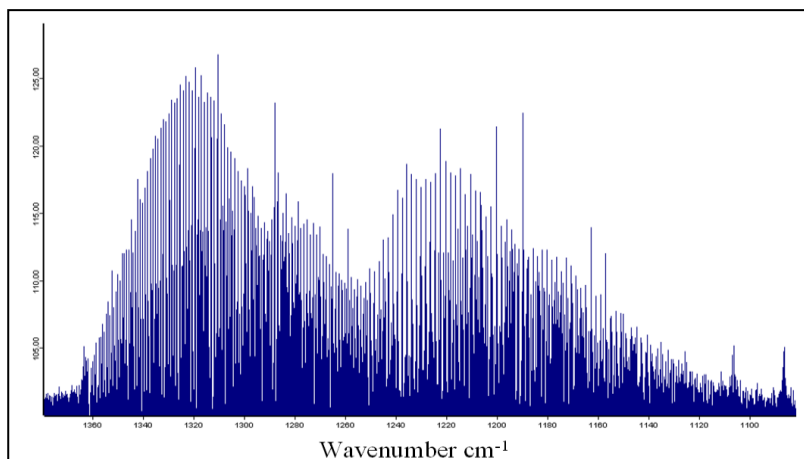


図 1. CS の赤外発光スペクトル

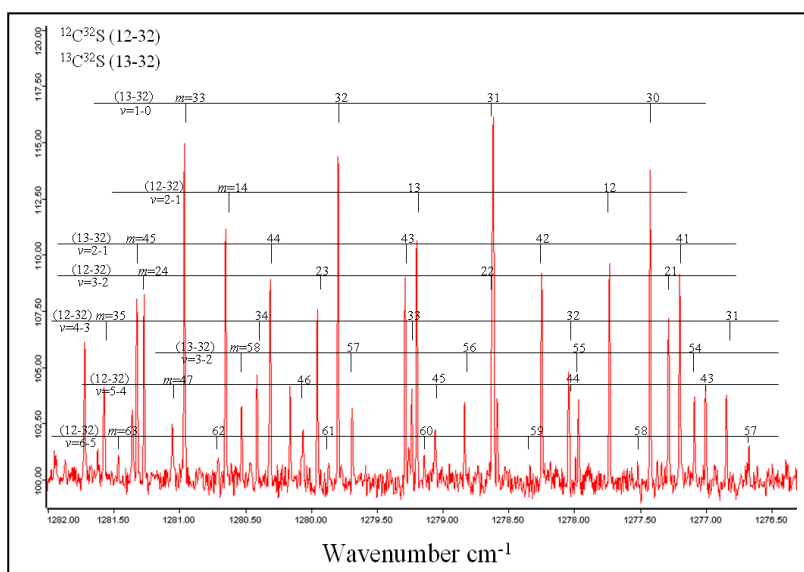


図 2. 1292cm-1 付近の CS 赤外発光スペクトル

一パラメーターセット, U_a , U_B , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 , a_7 , a_8 , a_9 , Δ_a^C , Δ_a^S , Δ_B^C , Δ_B^S , Δ_{aiq}^C , Δ_{aiq}^S , $r_{1q}^C (=r_{1q}^S)$, $r_{2q}^C (=r_{2q}^S)$, によって同時 fit を行なった。fit の σ は良く 1.39 である。なお、Kim, Yamamoto⁴⁾ は $J=1-0$ を $\nu=39$ まで報告しているが、 $\nu=21$ 以上の当該遷移の fit は本解析では十分ではなく、ゆえに data セットに含めていない。本解析が a_9 までなので、 a_{10} 以上の展開項を含める必要があるのかもしれない。fit で決定した分子定数を表 1 に示した。

- 1) 廣瀬、堀合、上原、第 2 回分子科学討論会、2008.
- 2) H. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 2189 (2004).
- 3) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 4) E. Kim, S. Yamamoto, *J. Mol. Spectrosc.*, **219**, 296 (2003).

表.1 CS の分子定数

Parameter	This work
$U_a / \text{cm}^{-1} \text{u}^{1/2}$	3796.06402(371)
$U_B / \text{cm}^{-1} \text{u}$	7.15616105(336)
a_1	-2.8847480(386)
a_2	5.116024(276)
a_3	-7.09801(161)
a_4	8.4513(113)
a_5	-8.8507(475)
a_6	8.461(285)
a_7	-16.11(300)
a_8	56.4(150)
a_9	-28.6(383)
Δ_a^C	0.7416(121)
Δ_a^S	-0.6831(380)
Δ_B^C	-2.54079(775)
Δ_B^S	-2.3437(205)
Δ_{aiq}^C	3.77(215)
Δ_{aiq}^S	4.52(222)
$r_{1q}^C (=r_{1q}^S)$	-2.163(208)
$r_{2q}^C (=r_{2q}^S)$	21.9(186)