

(城西大院理)○勝家 俊介、角田 典雅、堀合 公威、上原 博通

【序】我々が導いた以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

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

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

ここに

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

によって、TuFIR による非常に精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit を行なうことができ、fit の結果物理的意味が明瞭な分子定数、non-Born-Oppenheimer 定数が得られることが明らかになっている。<sup>1)</sup> (1) の Schrödinger 方程式の解法は解析的であり、パラメーターは伝統的分子定数に基づくものである。現在多く行なわれている numerical fit<sup>2)</sup> は伝統的分子定数を無視している。

以前我々は分子構造総合討論会で GaF,  $\Delta v=1$  band の観測結果を報告した。<sup>3)</sup> しかし、本解析の精度が非常に高いこと、試料と校正スペクトルを同時に観測すること、ORIGIN あるいは OPUS によるスペクトル線形 fit で決定される波数精度が非常に高いこと、を考えるとこれらの改善がなされた現時点で、GaF の高精度なスペクトルを得て、(1) に与えられる分子定数を決定することに意味があると考え、実験を行なった。

【実験】正確にスペクトルを校正するためには GaF スペクトルと校正スペクトルを同時に観測する必要がある。校正は CO<sub>2</sub> v<sub>2</sub> band で行なった。GaF の発光を分光器に導入した後、CO<sub>2</sub> 標準気体試料セルを通過して検出器に到達する図 1 に示した配置にして測定した。GaF は、AlF<sub>3</sub> 15g と Ga 10g を混合し Ar 80 hPa と共に充填した高温試料セルを 1600°C に加熱して生成し観測した。分解能 0.010 cm<sup>-1</sup>、積算回数 297 回の結果を図 2 に示した。

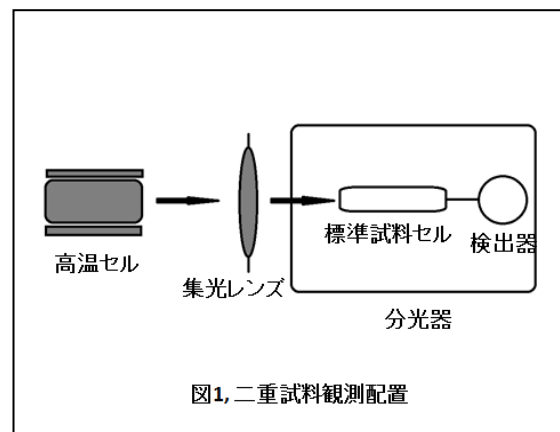


図2のGaFスペクトルはMCT検出器のカットオフによりR枝のみが観測されている。

【解析・結果】CO<sub>2</sub>標準波数は、Guelachvili, Raoの本の表を用いた。CO<sub>2</sub>スペクトルに対するObs-Standardを図3に示した。較正曲線は直線であり、fitのσは0.00030 cm<sup>-1</sup>である。GaF, CO<sub>2</sub>のスペクトル波数は全てOPUSのVoigt線形fitで決定した。この較正曲線により較正した<sup>69</sup>GaF ν=1-0 bandのスペクトルを我々が以前測定した当該スペクトルの報告値<sup>3)</sup>と比較した結果を図4に示した。縦軸は今回の値-以前の値である。今回の測定誤差はCO<sub>2</sub>スペクトルが±0.00030 cm<sup>-1</sup>であるから、GaFスペクトルに対しては±0.0005 cm<sup>-1</sup>より良いと考えている。従って、図4の点のばらつき約±0.003 cm<sup>-1</sup>は前回の測定誤差に対応していて、今回測定精度が大きく改善された。今回測定した<sup>69,71</sup>GaF, Δν=1 bandの結果を、Δν=1, 2 bandのダイオードレーザー測定結果、マイクロ波回転スペクトルの報告値と合せ、(1)式を使って解析した。結果とそれが従来の結果に対して有する利点は当日発表する。

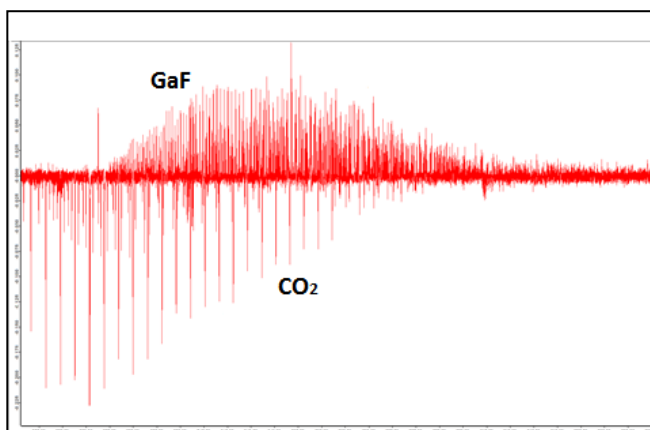


図2, GaF, CO<sub>2</sub>のスペクトル(分解能0.01 cm<sup>-1</sup>)

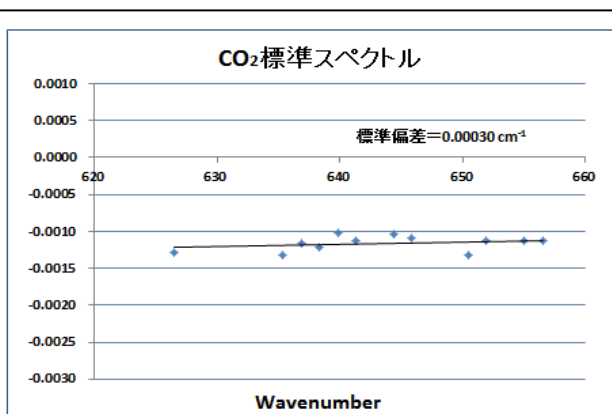


図3, 波長較正曲線

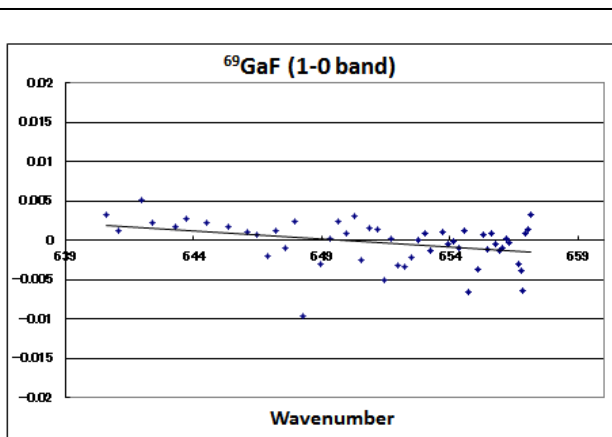


図4, This work-previous result

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) J. A. Coxon, P. G. Hajigeorgiou, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6261 (2006).
- 3) 堀合、野口、上原、分子構造総合討論会(静岡) 2006年, 4P098