

二重試料高分解能赤外発光分光による
DCI スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○坂本 幸博, 勝家 俊介, 堀合 公威, 上原 博通

High-resolution infrared emission spectrum of DCI and the
non-Born-Oppenheimer analysis

(Josai Univ., Sch. of Sci.) Yukihiro Sakamoto, Katsuei Shunsuke,

Koui Horiai, Hiromichi Uehara

【序】以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

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

ここに

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

によって、TuFIR による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 ができることが明らかになっている。本 Hamiltonian は伝統的分子定数に基づいて、物理的意味が明瞭な分子定数と non-Born-Oppenheimer 定数とからなり、その Schrödinger 方程式の解は解析的に与えられている。¹⁾我々は review²⁾において、2ヶの原子核 a, b と k ヶの電子の実験室系における運動エネルギー演算子、²⁾

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\nabla_a'^2}{m_a} + \frac{\nabla_b'^2}{m_b} + \frac{1}{m_e} \sum_{i=1}^k \nabla_i'^2 \right), \quad (3)$$

から、解析的に(1)式が導き出されることを示し、これを以って本解析方法が establish されたものとする。

一方、高分解能フーリエ変換分光器で得られる振動回転スペクトル線は ORIGIN や OPUS で線形 fit を行なうことによって、高精度で中心波数を決定できる。ゆえにこれまで解析がなされている分子であっても、格段に精度が高く物理的に意味のある情報を新たに得られるものと考え、DCI 分子の観測を行った。これまで、DCI, $\Delta v=1$ band の観測は Bernath のグループによって行なわれている。³⁾

【実験】 DCI, $\Delta v=1$ band のスペクトルを BRUKER IFS-125HR 分光器により高分解能 (0.010 cm^{-1}) で観測するとともにスペクトル較正を行なった。正確に較正するためには対象スペクトルと較正スペクトルとが同時に観測される必要がある。DCI, $\Delta v=1$ band は 2050 cm^{-1} 近傍にあり、CO, 1-0 band (2140 cm^{-1} 近傍) と OCS, $10^{0E}0-00^{0E}0$ band (2050 cm^{-1} 近傍) で較正した。DCI の試料セル中に波長標準ガスを混入することはできないので、DCI の発光を分光器に導入した後、CO 0.1 mm oil+OCS 0.01 mm oil 標準気体試料セル (光路長 15 cm) を通過して検出器に到達する配置で測定した。DCI は Cl_2 17 hPa と D_2 27 hPa を混合して石英放電管中を流通させつつ 2450 MHz マイクロ波放電を行って生成し、放電気体からの発光を BRUKER IFS-125HR の emission input port に入射した。分解能 0.010 cm^{-1} 、196 回積算結果を図 1 に示した。

【解析・結果】 CO および OCS 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table を使用した。CO および OCS に対する Obs-Standard を図 2 に示した。較正曲線は 2020 から 2230 cm^{-1} にわたって直線となり、直線 fit の σ は 0.000032 cm^{-1} である。DCI, CO, OCS 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 DCI のスペクトルを $\nu=1-0, 2-1, 3-2, 4-3$ band を重ねて Parekunnel らの報告値³⁾と比較した結果を図 3 に示した。縦軸は我々の値-Parekunnel らである。値の差はばらつきは大きいもののバイアスは 0 で、かなりよく一致している。図 3 の plot 点数は Parekunnel らの測定により制限されている。我々の測定では Parekunnel らが観測していない D^{35}Cl , 5-4 band, D^{37}Cl , 4-3, 5-4 band が観測され、全部で 113 本の新たなスペクトルを得た。今回測定した Data を含め、これまでの DCI, HCl の $\Delta v=1$ band を (1) 式を使って解析した。その結果は当日発表する。

1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).

2) H. Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **6**, 79 (2012).

3) T. Parekunnel, T. Hirao, R.J. Le Roy, P.F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 185 (1999).

図1 DCIの振動回転発光スペクトル(全体)

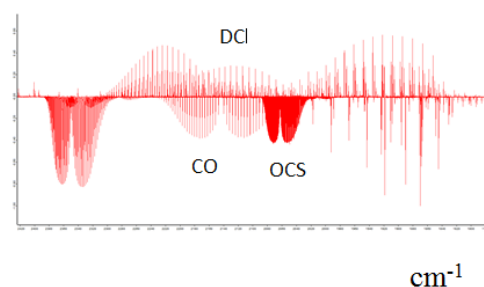


図2 波長較正曲線

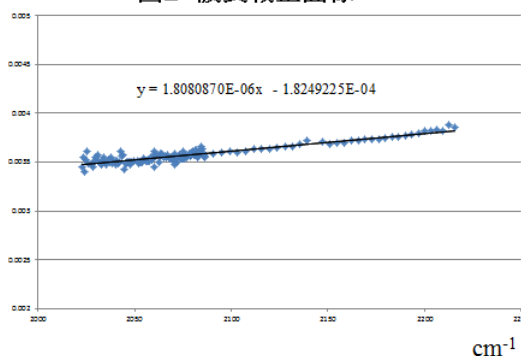


図3 This work-Parekunnelら

