

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

(城西大院理) ○矢部 辰翔, 堀合 公威, 上原 博通

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

(Josai Univ., Sch. of Sci.) ○Sinka Yabe, Kouji 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。<sup>1)</sup>我々は review<sup>2)</sup>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、<sup>2)</sup>

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\nabla'_a{}^2}{m_a} + \frac{\nabla'_b{}^2}{m_b} + \frac{1}{m_e} \sum_{i=1}^k \nabla'_i{}^2 \right), \quad (3)$$

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。

一方において、高分解能フーリエ変換分光器で得られる数多くのスペクトル線は 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、格段に精度の高い情報を新たに

得られるものと考え、昨年観測した AIH<sup>3)</sup> に引続き、AID 分子の観測を行った。これまで、AID,  $\Delta v=1$  band の観測は Bernath のグループによって行なわれている。<sup>4)</sup>

【実験】AID,  $\Delta v=1$  band のスペクトルを BRUKER IFS-125HR 分光器により高分解能 ( $0.010 \text{ cm}^{-1}$ ) 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。AID,  $\Delta v=1$  band は  $1100 \text{ cm}^{-1}$  近傍にあり、OCS,  $00^{0E}1-00^{0E}0$  band ( $860 \text{ cm}^{-1}$  近傍) および  $02^{0E}0-00^{0E}0$  band ( $1050 \text{ cm}^{-1}$  近傍)、 $\text{N}_2\text{O}$ ,  $00^{0E}1-00^{0E}0$  band ( $1280 \text{ cm}^{-1}$  近傍) で較正した。AID 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、AID の発光を、分光器に導入した後 OCS 40 mm oil+N<sub>2</sub>O 3 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。AID の発光スペクトルは D<sub>2</sub> 170 hPa を封入した高温試料セル中で AI を  $1600^\circ\text{C}$  に加熱することにより得た。分解能  $0.010 \text{ cm}^{-1}$ 、526 回積算結果を図 1 に示した。

【解析・結果】OCS および  $\text{N}_2\text{O}$  標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table を使用した。OCS および  $\text{N}_2\text{O}$  に対する Obs-Standard を図 2 に示した。較正曲線は  $800$  から  $1350 \text{ cm}^{-1}$  にわたって直線となり、

直線 fit の  $\sigma$  は  $0.00013 \text{ cm}^{-1}$  である。AID, OCS,  $\text{N}_2\text{O}$  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 AID のスペクトルを  $v=1-0, 2-1, 3-2$  band を重ねて White らの報告値<sup>4)</sup>と比較した結果を図 3 に示した。縦軸は我々の値-White らである。値の差はバイアス  $-0.002 \text{ cm}^{-1}$  ほどで、かなり大きい。今回測定した Data を含め、これまでの AIH,  $\Delta v=1, 2$  band, AID,  $\Delta v=1$  band を (1) 式を使って解析した。結果と見出されたバイアスのアセスメントは当日発表する。

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) H. Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **6**, 79 (2012).
- 3) 矢部、坂本、堀合、上原、分子科学討論会 (東京) 2012 年
- 4) J. B. White et al., *J. Chem. Phys.*, **99**, 8371 (1993).

図 1 AID の振動回転発光スペクトル (全体図)

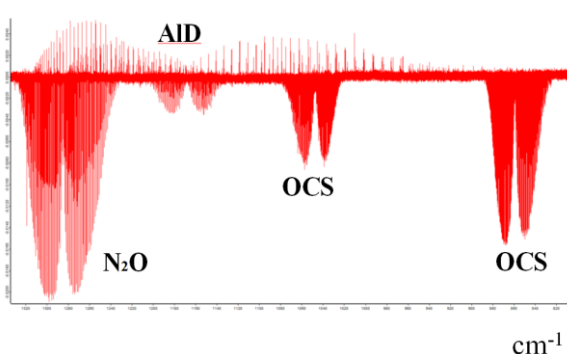


図 2 波長較正曲線

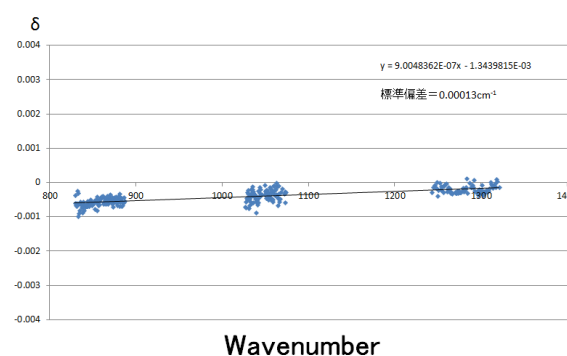


図 3 This work-white ら

