

二重試料高分解能赤外発光分光による
GaH スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析
(城西大院・理¹, 城西大・理²)
○伏見 直樹¹, 石塚 雅直², 堀合 公威¹, 上原 博通¹

High-resolution infrared emission spectrum of GaH and the non-Born-Oppenheimer analysis
(Josai Univ, Sch.Sci¹, Josai Univ. Fac.Sci²)
○Naoki Fushimi¹, Masanao Ishiduka², Kouji Horiai¹, Hiromichi Uehara¹

【序】我々が導いた non-Born-Oppenheimer Hamiltonian は、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。¹⁾

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

ここで

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

(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 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。²⁾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と、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、GaH 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 GaH 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 N_2O ν_1 band と OCS ν_3 band で行なった。GaH の発光を分光器に導入した後、 N_2O 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。

GaH は、金属 Ga 23 g 高温セルの加熱部中央にアルミナポートに入れて設置し、加熱排気後 H_2 Gass を 13 kPa と共に充填した高温試料セルを 1700 °C に加熱して生成し観測した。分解能 0.01 cm^{-1} 、積算回数 200 回の結果を図 2 に示した。図 2 のスペクトルは MCT 検出器を用いて観測され、標準セルがない状態の GaH の発光を上、

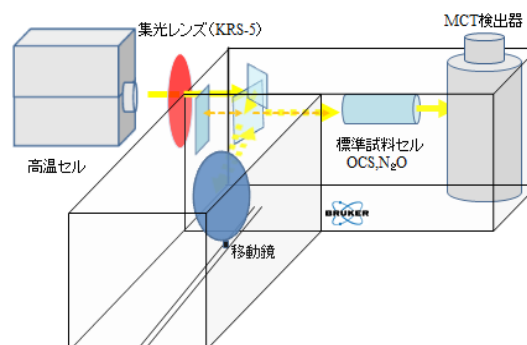


図1. フーリエ変換分光光度計の二重試料観測系の模式図

標準セルを入れた同時測定のスぺクトルを下に示した。GaHの発光とN₂O, OCS吸収スペクトルは、囲みで示している。

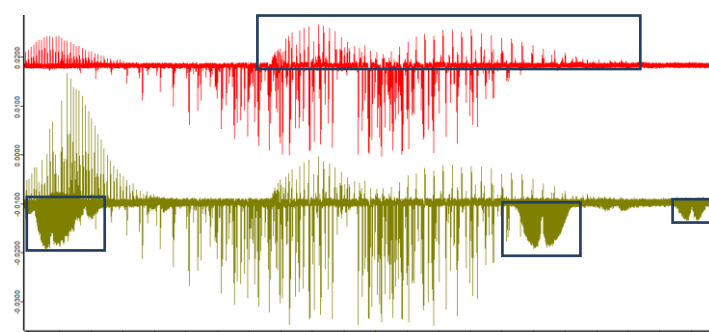


図2. GaHの発光スペクトルとN₂O,OCSの吸収スペクトル

【解析・結果】GaH, N₂O, OCSのスペクトル観測値の波数は、全てOPUSのVoigt線形fitで決定した。N₂O, OCSの標準波数の値は、NISTのAtlas and Wavenumber Tables

を用い、決定した分光器の値と比較した。図3にN₂Oスペクトルに対するObs-Standardを示した。この較正曲線は直線であり、fitのσは0.00030 cm⁻¹である。図4. は、OCSのObs-Standardを示した。

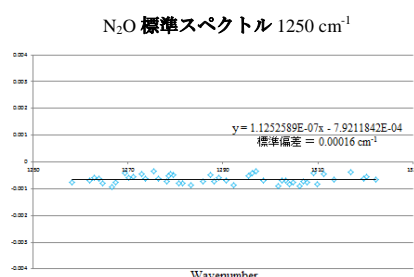


図3. 波長較正曲線

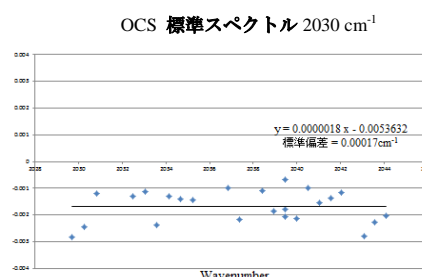


図4. 波長較正曲線

GaHの発光の値はこの較正曲線により較正した。⁶⁹GaH v = 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

と比較した結果を図4に示した。今回の測定誤差はN₂Oスペクトルが±0.00030 cm⁻¹であるから、GaHスペクトルに対しては±0.0005 cm⁻¹より良いと考えている。

今回測定し波数較正したGaHのスペクトルを用いて、Loomis-Wood図を描いたのが図5である。左右いずれも⁶⁹GaHのv = 1 - 0 bandのLoomis-Wood図で、左は、J.M. Campbellらの報告値³⁾を用いて描いたもので、Jが大きいところで直線からずれており、右は、F. ITOの報告値を用いて描いたもので、Jが大きいところまで直線を示している。また、⁶⁹GaHのv = 1 - 0 bandシリーズの左に⁷¹GaHのv = 1 - 0 bandのシリーズが確認できる。

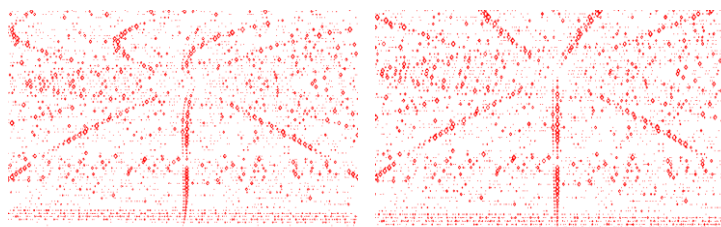


図5. GaHの1-0 band Loomis Wood 図

左は、J.M. Campbell らの、右は、F. ITO らの定数を用い

この結果は、F. ITOの報告値がよ

り正確であることを示している。そこでF. ITOらの値⁴⁾を用いて⁶⁹GaHスペクトルのv = 1 - 0 bandからv = 4 - 3 bandのLoomis-Wood図を描き確認したシリーズから帰属を行った。同様に⁷¹GaHのスペクトルの帰属を行い^{69,71}GaH Δv = 1 bandについて(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。

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

2) 堀合, 野口, 上原, 分子構造総合討論会 (静岡) 2006 年, 4P098

3) J.M. Campbell, M. Dulick, D. Klapastein, J.B. White, and P.F. Bernath, J. Chem. Phys., 99, 8379 (1993).

4) F. ITO, T. NAKANAGA, H. TAKEO, and H. JONES, J. Mol. Spectrosc., 164, 379 (1994).