

3P008

二重試料高分解能赤外発光分光による AID, $\Delta\nu = 2$ スペクトルの観測と
non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○石塚 雅直、堀合 公威、上原 博通

High-resolution infrared emission spectrum of AID, $\Delta\nu = 2$ and
the non-Born-Oppenheimer analysis

(Josai Univ., Sch. Sci.) ○Masanao Ishiduka, Horiai Kouji, Hiromichi Uehara

【序】

最近の高分解能分光の実験精度の向上により特に二原子分子の回転、振動回転スペクトルについては non-Born-Oppenheimer の取り扱いを必要とする。我々は review¹⁾ で 2 個の原子核 a, b と k 個の電子からなる二原子分子($^1\Sigma^+$)の実験室系における運動エネルギー演算子

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

から解析的に(2)式の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian を導いた。

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

ここに、

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2, \quad (3)$$

である。これによって、様々な二原子分子スペクトルを解析し、最少数のパラメーターで測定誤差以内の Fit を確立している。²⁾ 本解析法は Dunham 方程式に類似の Schrödinger 方程式を解析的に解いたものであるため、得られる結果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。^{1,2)} また、極めて精度の高い解析結果が得られるので、解析に使用するスペクトルは、それに見合って高精度のものでなくてはならない。そのため、試料スペクトルは標準スペクトルと同時測定を行って正確な波数較正を行い、スペクトルのピーク位置は、解析ソフト OPUS の Voigt 関数 Fit で正確な読み取りをし、その結果、解析に見合う高精度なスペクトルを得ている。

過去に AID, $\Delta\nu = 1$ スペクトルの観測は White *et al.*³⁾, 当研究室の矢部ら⁴⁾ によって報告されている。しかしながら、 $\Delta\nu = 2$ スペクトルの観測はこれまで報告がなく、我々によって初めて $\Delta\nu = 8-6$ band まで確認された。

【実験】

Al 55 g をアルミナボートに乗せ、アルミナ試料セルに入れて加熱排気した後、セル内に D₂ gas 186.6 hPa を挿入し 1900 °C 以上まで加熱して AID を生成した。AID, $\Delta\nu = 2$ スペクトルは、分光器 Bruker IFS 125HR と液体窒素冷却 InSb 検出器を用いて分解能 0.02 cm⁻¹、200 回積算で記録した。同様に、標準スペクトルとの同時測定は、分光器内部光路に標準気体試料を充填した試料セル(N₂O 20mm oil + CO 9mm oil + OCS)を配置し、分解能 0.02 cm⁻¹、400 回積算で記録した。

【解析・結果】

観測されたスペクトルを Fig.1. に示す。黒色のものが AID, $\Delta v = 2$ スペクトルの単独測定、緑色のものが標準スペクトルとの同時測定の結果である。上向きが AID, $\Delta v = 2$ 発光スペクトル、下向きが N_2O 標準スペクトルである。同時測定は光量不足と CO_2 , N_2O , CO , OCS 吸収スペクトルと重なりのため、高い励起振動回転状態については良好なスペクトルが観測できなかった。そのため、これら標準スペクトルで直接較正した AID, $v = 2-0, 4-2$ band を二次標準として、単独で観測した $\Delta v = 2$ スペクトルを較正した。Fig.2. に N_2O , CO , OCS を使った較正曲線を示した。2700 から 1700 cm^{-1} にわたって直線になり、Fit の σ は、0.0002 cm^{-1} である。今回測定した Data に加え、これまで報告されている AIH と AID の回転スペクトルと AIH, $\Delta v = 1, 2$ band, AID, $\Delta v = 1$ band を(2)式を用いて解析した。決定された分子定数を表 1 に示す。 $\Delta v = 1$ のスペクトル報告値³⁾ にバイアスが観測されていたが、今回の $\Delta v = 2$ の測定でそれがさらに確認された。

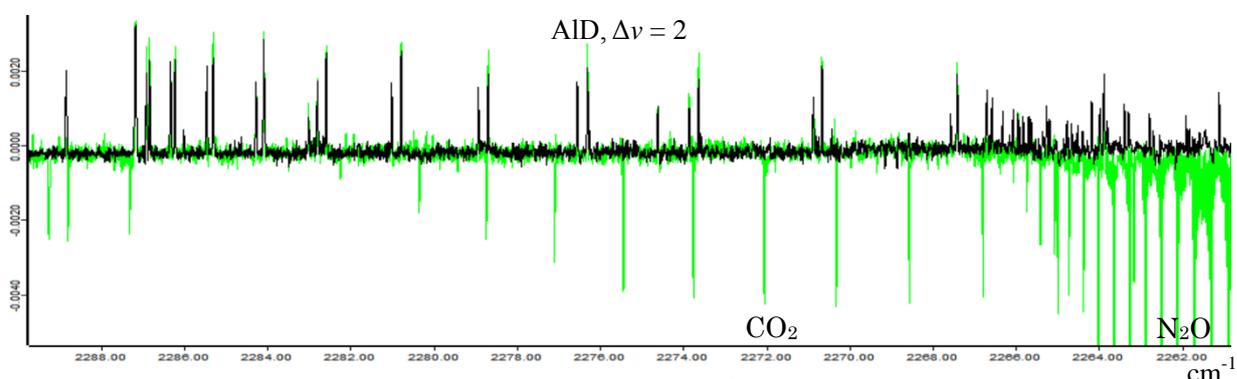


Fig.1. AID, $\Delta v = 2$ スペクトル

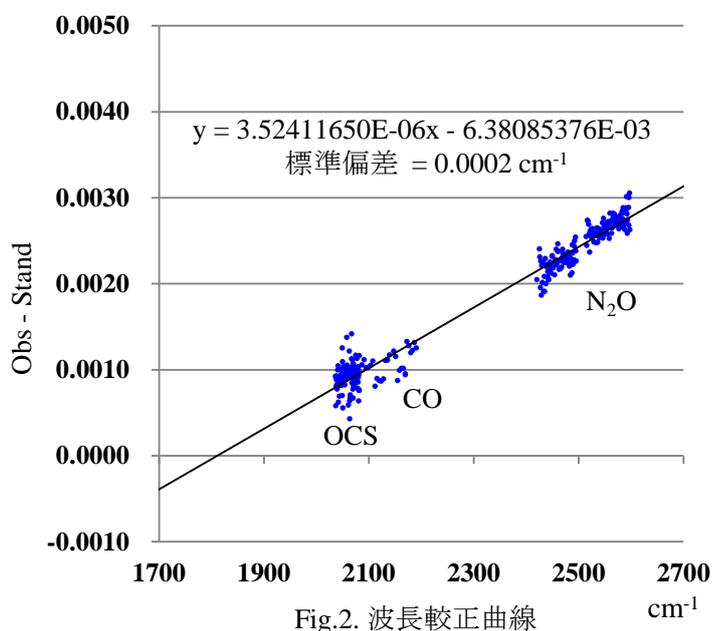


Fig.2. 波長較正曲線

Table.1. Molecular constant of AIH

Parameters	Fitted
$U_\omega(1 + m_e \Delta_\omega^{AI} / M_{AI})$	1659.611200(954)
$U_B(1 + m_e \Delta_B^{AI} / M_{AI})$	6.22687569(320)
$a_1(1 + m_e \Delta_{a1q}^{AI} / M_{AI})$	-2.2803095(287)
$a_2(1 + m_e \Delta_{a2q}^{AI} / M_{AI})$	3.475832(170)
$a_3(1 + m_e \Delta_{a3q}^{AI} / M_{AI})$	-4.318522(753)
a_4	4.66055(545)
a_5	-4.4827(208)
a_6	3.8348(837)
a_7	-4.028(484)
a_8	10.78(188)
a_9	-36.38(535)
Δ_ω^H	-1.475365(817)
Δ_B^H	-4.44475(116)
Δ_{a1q}^H	2.428(406)
Δ_{a2q}^H	6.70(151)
Δ_{a3q}^H	13.87(365)
$r_{1q}^H (= r_{1q}^{AI})$	3.8491(718)
$r_{2q}^H (= r_{2q}^{AI})$	-3.64(284)
$r_{3q}^H (= r_{3q}^{AI})$	-4.47(764)
$r_{4q}^H (= r_{4q}^{AI})$	2.2(107)
Reduced standard deviation	0.845

^aThe uncertainty (on standard error) in the last digits is given in parentheses

【参考文献】

- 1) H. Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **6**, 79 (2012)
- 2) H. Uehara *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009)
- 3) J. B. White *et al.*, *J. Phys. Chem.* **99**, 8371 (1993)
- 4) 矢部、坂本、堀合、上原、分子科学討論会 (京都) 2013 年, 2P005