

# 1P006

GaH 及び GaD の高分解能赤外発光分光スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析

○ 菊地 紳太郎<sup>1</sup>, 石塚 雅直<sup>1</sup>, 伏見 直樹<sup>2</sup>, 堀合 公威<sup>1</sup>, 上原 博通<sup>1</sup>  
 ( 城西大学院・理<sup>1</sup>, アルプス技研(株)<sup>2</sup>)

High-resolution infrared emission spectrum of GaH and the non-Born-Oppenheimer analysis  
 (Josai Univ, Sch.Sc<sup>1</sup>, Alps giken<sup>2</sup>)

○Shintaro Kikuchi<sup>1</sup>, Masanao Ishiduka<sup>1</sup>, Naoki Fushimi<sup>2</sup>, Kouji Horiai<sup>1</sup>, Hiromichi Uehara<sup>1</sup>

【序】第8回分子科学討論会において、GaH 及び GaD の  $\Delta v=2$  のスペクトルの観測と  $\Delta v=1$  のスペクトルについて non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian 解析について発表を行った。

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。<sup>1)</sup>

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

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。

【実験】GaHとGaDのスペクトルは、帰属解析用としてそれぞれ単独で測定を行い、その他に正確にスペクトルを校正するために  $N_2O$   $\nu_1$  band と  $OCS$   $\nu_3$  band を同時に測定する二重試料系で行った。帰属解析用として測定した GaH と GaD のスペクトルは、二重試料系測定で校正したスペクトルを二次標準スペクトルとして用いて正確に構成した。測定系は第8回分子科学討論会要旨 3P012 参照

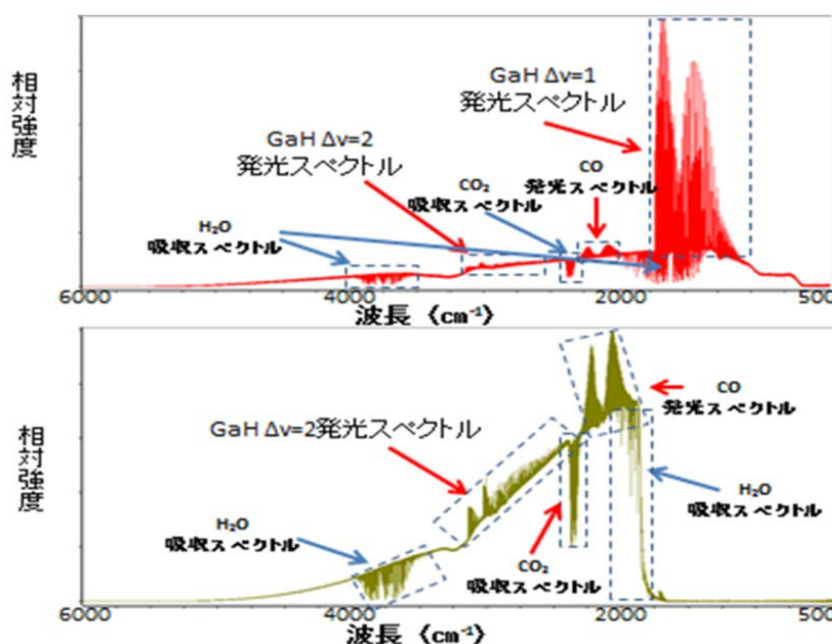


Fig.1 GaH のリファレンス無しの  $\Delta v=1$  のスペクトル(上)  
 $\Delta v=2$  のスペクトル(下)

【解析・結果】 $N_2O$ ,  $OCS$  スペクトル位置は、全て分光器付属のソフト OPUS

の Voigt 線形 fit で決定した。分光器の横軸の較正は、N<sub>2</sub>O, OCSを用いその標準波数の値は、NISTの Atlas and Wavenumber Tables 用いて正確に行った。較正の一例として、N<sub>2</sub>O スペクトルの Obs-Standard の較正曲線図を示したが、この較正曲線は直線であり、fit の  $\sigma$  は 0.00015 cm<sup>-1</sup>である。

GaH および GaD スペクトル

は、Loomis-Wood 図を用

いて、帰属を行い、帰属し

たスペクトルは、Voigt 線

形 fit でピーク位置を決

定し、その後、二重試料系

で測定し較正した GaH およ

び GaD 二次標準スペクトル

で較正した。正確に較正し

たスペクトルを用いて同位

体種別に、Dunham 展開式

を用いて最小二乗 fit を行

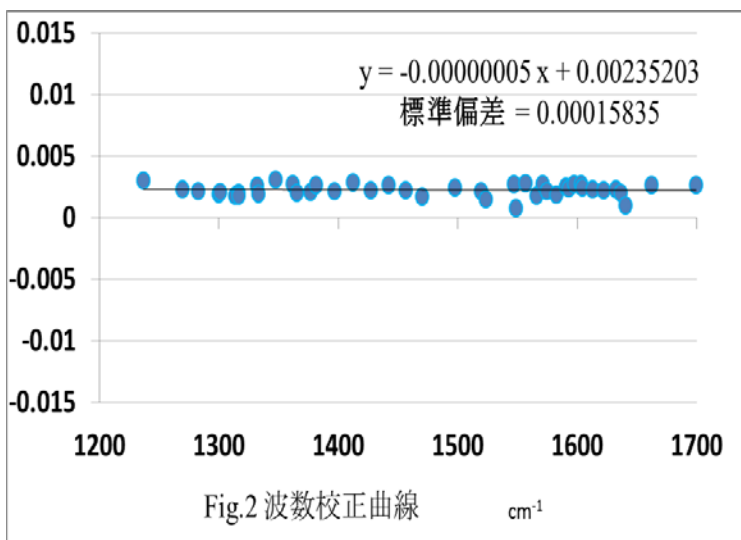
い、これまで報告されてい

る Dunham 係数より高次の

項が正確に決定された。<sup>69</sup>GaH・<sup>71</sup>GaH・<sup>69</sup>GaD・<sup>71</sup>GaD の、帰属した  $\Delta v=1$ のスペクトルを用いて non-Born-Oppenheimer 解析を行った。その結果を表 2 に示す。fit の結果と誤差が多く現在その原因を検討すると共に、fit の改善を行なっている。また、 $\Delta v=1 \cdot \Delta v=2$  のスペクトルを含めて同時に non-Born-Oppenheimer 解析を行っており、その結果は当日発表する。

表 1. GaD ピーク帰属本数

<sup>69</sup> GaD	M <sub>min</sub>	M <sub>max</sub>	帰属本数	total	<sup>71</sup> GaD	M <sub>min</sub>	M <sub>max</sub>	帰属本数	total
$\Delta v = 1$					$\Delta v = 1$				
1 ← 0	-20	41	54		1 ← 0	-22	33	47	
2 ← 1	-19	47	49		2 ← 1	-26	44	52	
3 ← 2	-23	47	44		3 ← 2	-14	40	41	
4 ← 3	-19	43	36		4 ← 3	-18	37	28	
5 ← 4	-3	36	25		5 ← 4	8	32	16	
6 ← 5	4	37	28	236	6 ← 5	9	27	11	195
$\Delta v = 2$					$\Delta v = 2$				
2 ← 0	-27	46	53		2 ← 0	-31	43	62	
3 ← 1	-28	42	42		3 ← 1	-30	42	53	
4 ← 2	-26	42	47		4 ← 2	-27	41	51	
5 ← 3	-24	41	36		5 ← 3	-23	21	23	
6 ← 4	-17	42	34		6 ← 4	-16	39	34	
7 ← 5	-11	33	23		7 ← 5	7	36	25	
8 ← 6	9	32	13		8 ← 6	6	17	5	253
9 ← 7	8	27	8	256					



【参考文献】

- 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).

表 2. non-Born-Oppenheimer 解析

parameters	fitted
$U_B$	1599.945(0045)
$U_\omega$	6.11634(0047)
$a_1$	-2.347338(049)
$a_2$	3.809795(25)
$a_3$	-5.12543(10)
$a_4$	5.95389(34)
$a_5$	-6.19141(71)
$a_6$	6.10292(80)
$a_7$	-7.4601(10)
$a_8$	20.6104(10)
$a_9$	-96.4312(10)
$\Delta_e \text{Ga}$	-1.54510(46)
$\Delta_B \text{Ga}$	-4.2479(10)
$\Delta_{31q} \text{Ga}$	-0.97248(76)
$\Delta_{32q} \text{Ga}$	-5.2783(10)
$\Delta_{33q} \text{Ga}$	-15.2642(10)
$r_{1q} \text{H} = r_{1q} \text{Ga}$	5.2261(10)
$r_{2q} \text{H} = r_{2q} \text{Ga}$	-29.3352(10)
$r_{3q} \text{H} = r_{3q} \text{Ga}$	52.708(010)
$r_{4q} \text{H} = r_{4q} \text{Ga}$	-22.8913(10)
standard deviation	1.88