

1P007

InH 及び InD の高分解能赤外発光スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析
(城西大学院・理) ○山口 栞, 菊地 紳太郎, 石塚 雅直, 堀合 公威, 上原 博通

High resolution infrared emission spectra of InH and InD and non- Born-Oppenheimer analysis
(Josai Univ, Sch.Sci) ○Shiori Yamaguchi, Shintaro Kikuchi, Masanao Ishiduka, Kouji Horiai, Hiromichi Uehara

【序】

昨年の分子科学討論会において、InH 及び InD の $\Delta v=1$ と $\Delta v=2$ のスペクトルの観測と Dunham 展開式による解析について発表を行ったが、高次の項の決定ができず課題が残った。

今回、 ^{115}InH と ^{115}InD の解析では、Dunham 展開式で用いる Dunham 係数を検討し、17 個の係数をパラメータとして最小二乗してこれまでの報告値より良い結果を得た。

また、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 ができる我々が導いた non-Born-Oppenheimer Hamiltonian 解析を行っている。

【実験】

InH・InD の観測の詳細は、第 8 回分子科学討論会要旨 3P011 参照。

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_2O , 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。

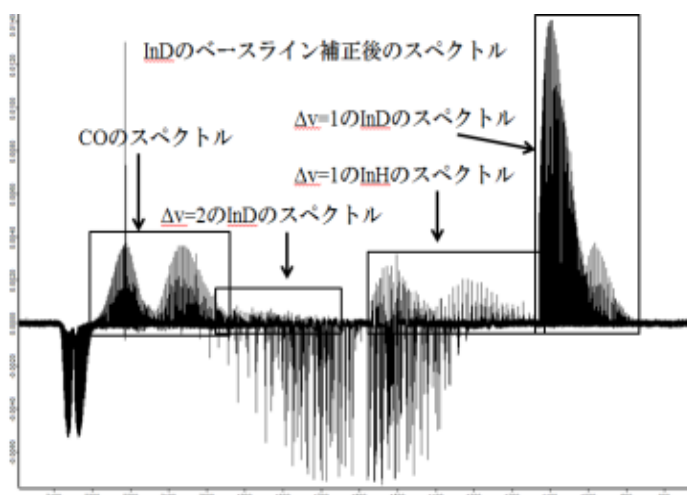


図 1 の、InD の基音スペクトルの図を乗せた。

図 1. InD 基音スペクトル

この図中には、 $1100\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 付近に InD の基音スペクトルと $1580\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 付近に InH の弱い基音スペクトルと $2100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 付近に InD の倍音スペクトルおよび $2300\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ 付近に CO のスペクトルが発光スペクトルとして観測されている。

【結果と考察】

InH・InD スペクトルの測定は、リファレンススペクトルと同時に二重試料系の測定とリファレンス無しの測定を行った。この測定で得られた InH・InD 発光強度は、後者の測定で得られたスペクトルの方が約 2.5 倍であった。

スペクトルは、ベースライン補正を行った後、それぞれのスペクトルのピーク位置を読み取った。二重試料系で測定した InH・InD のスペクトルは、同時測定したリファレンスの OCS・CO・ N_2O を分光器付属のソフト OPUS の Voigt 線形 fit でピーク位置を正確に決定後、NIST の Atlas and Wavenumber Tables

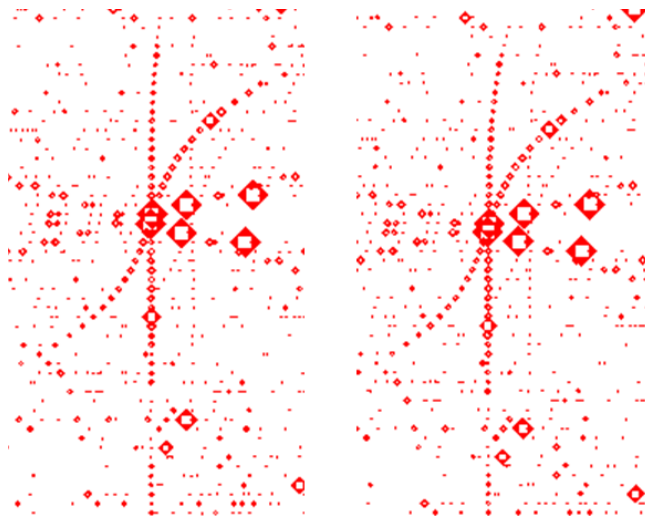


図 2. InD 倍音の Loomis-Wood 図

用いて Obs-Standard の校正曲線図を作成し校正を行った。

正確に校正した InH・InD の発光強度が強いピークを選択し、二次のスペクトル標準とした。

リファレンス無しで測定した、InH・InD のスペクトルは、ピーク位置を読み取り Loomis-Wood プログラムを用いて帰属を行い、帰属したスペクトルは、Voigt 線形 fit でピーク位置を正確に決定後、二重試料系の測定で作成した InH・InD の二次の標準スペクトル用いて校正し、解析用の InH・InD スペクトルとした。

校正した InH・InD のスペクトルは、個別の同位体種 ^{115}InH ・ ^{113}InH ・ ^{115}InD ・ ^{113}InD 別に、Dunham 展開式を用いて最小二乗 Fit を行い、 ^{115}InH ・ ^{115}InD については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。しかし ^{113}InH ・ ^{113}InD については改善することができなかった。

Table1 は、 ^{115}InD のダナム係数の比較の行った。左は Bernath¹⁾ の中央は昨年度に報告³⁾左は今回新たに決定した Dunham 係数である。

Table1. ^{115}InD のダナム係数の比較

Y_{ij}	^{115}InD	^{115}InD	^{115}InD
Y_{10}	1048.60513(44)	1048.59551(140)	1048.597701(140)
Y_{20}	-12.700379(344)	-12.69553(98)	-12.6967183(108)
$Y_{30}\times 10^1$	0.85241(103)	0.83628(30)	0.841836606(30)
$Y_{40}\times 10^3$	-1.2986(106)	-1.07364(41)	-1.1869008(44)
$Y_{50}\times 10^4$		-0.105(21)	-0.263727(131)
Y_{01}	2.52411049(323)	2.5240850(108)	2.524128497(98)
$Y_{11}\times 10^1$	-0.5215818(109)	-0.521477(24)	-0.52146305(180)
$Y_{21}\times 10^3$	0.442482(686)	0.435212(80)	0.4327047(230)
$Y_{31}\times 10^5$	-0.6761(110)	-0.490278(118)	-0.4297863(121)
$Y_{41}\times 10^6$	-0.1657(68)	-0.1657(68)	-0.20217(91)
$Y_{02}\times 10^4$	-0.5842442(738)	-0.58363(25)	-0.5853316(125)
$Y_{12}\times 10^6$	0.81813(126)	0.8094(27)	0.2050(22)
$Y_{22}\times 10^8$	-1.0224(596)	-0.599(46)	-0.5495(156)
$Y_{32}\times 10^9$	-0.1757(957)	-0.5398(30)	-0.7112(85)
$Y_{03}\times 10^9$	0.75290(520)	0.6541(181)	084471(251)
$Y_{13}\times 10^{11}$	-0.934(140)	-0.184(146)	-0.2723(546)
$Y_{23}\times 10^{11}$	-0.1363(125)	-0.1363(125)	-0.1363(125)
$Y_{40}\times 10^{13}$	-0.0762(279)		-0.1290(135)

図 2 は、InD スペクトルの Loomis-Wood 図で、左は今回決定した Dunham 係数を用いて描いた Loomis-Wood 図で、右が前回決定した Dunham 係数で描いた Loomis-Wood 図である。

高次の項の係数が正確に決定されたため、高い回転準位遷移スペクトルが正確に帰属できるようになった。再度帰属を確認し現在、再度帰属を確認し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⁾ non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による解析を行っている。

【参考文献】

- 1) J.M. Campbell, M.Dulick, D.Klapastein, J.B.White, and P.F.Bernath, J. Chem.Phys.,99,8379(1993).
- 2) H.Uehara et al ., J. Phys. Chem.A,113,10435(2009).
- 3) InH・InD の観測の詳細は、第 8 回分子科学討論会要旨 3P011