

二重試料高分解能赤外発光分光による
AIH, $\Delta v=2$ 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, $\Delta v=2$ and
the non-Born-Oppenheimer analysis

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

【序】 最近の二原子分子の高分解能分光は、種々の同位体種の回転、振動回転スペクトルを高感度で観測できる。これらスペクトルは non-Born-Oppenheimer の取り扱いによる断熱、非断熱補正を含めることで同時解析をすることができる。我々は review¹⁾で (1)式の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian の導出の詳しい説明を行なっている。

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

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

$\xi = (r - r_e)/r_e$ (3)

本 Hamiltonian による Schrödinger 方程式は Dunham に類似した解析解を与える。その解を用いて ^{12, 13}C^{32, 33, 34, 36}S の 3974 本の回転、振動回転スペクトルの global multi-isotopologue analysis を行ない、わずか 22 ケの分子定数でそれら全てが実測誤差の精度で fit できることを示した。²⁾ この 22 ケの分子定数から通常用いられる Dunham Y_{ij} 係数は ^{12, 13, 14}C^{32, 33, 34, 36}S に対して合計 504 ケが得られ、それらのうち報告値があるものについてはよりよい精度であることを確認した。

昨年報告した AID, $\Delta v=2$ スペクトルを含め、AIH, AID の全ての既報スペクトルの同時解析をおこなったところ、Deutsch *et al.*³⁾ により報告されている AIH, $\Delta v=2$ スペクトルが fit しなかった。多くの報文でその不正確さが指摘されているにもかかわらず AIH, $\Delta v=2$ スペクトルは再測定がおこなわれていないので今回 AIH, $\Delta v=2$ スペクトルを正確に測定し、これを含めて(1)式の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による AIH, AID の同時解析をおこなったので報告する。

【実験】 Al 60 g を乗せたアルミナボートを高温試料セル(アルミナ管)に配置し加熱排気後、セル内に H₂ gas 173.3 hPa を挿入して 1900°C 以上まで加熱させて AIH を生成させた。AIH, $\Delta v=2$ 振動回転スペクトルは、高分解能赤外分光器 Bruker IFS 125HR と液体窒素冷却 InSb 検出器を用いて iris 2.5 mm で分解能 0.020 cm⁻¹、積算 360 回で観測した。同様に標準試料との同時測定は、Al 金属を 10g 増やして分光器内部光路に標準気体試料(N₂O 30 mm oil + OCS 30 mm oil)を充填した光路長 15 cm の試料セルを配置し、iris 2.5 mm で分解能 0.020 cm⁻¹、積算 585 回で観測した。

【解析・結果】 Fig.1. に単独測定(緑)と同時測定(黒)のスペクトルを示す。上向きが AIH, $\Delta v=2$ 発光スペクトル、下向きが OCS 標準スペクトルと H₂O の吸収スペクトルである。

観測されたスペクトルは全て解析ソフト OPUS の Voigt 関数 fit で中心波数を決定した。同時測定は高い振動回転準位からのスペクトルが CO₂, N₂O, OCS, H₂O の吸収スペクトルとの重なりのため強いシグナルを観測できなかった。そのため、これら標準スペクトルで直接較正した AlH, 2-0, 3-1, 4-2, 5-3 band を二次標準として、単独で測定した AlH, Δv=2 スペクトルを較正した。Fig.2. に N₂O, OCS を用いた較正曲線を示す。1800 ~ 3100 cm⁻¹ にわたって直線になり、fit の σ は 0.000138 cm⁻¹ である。こうして決定した AlH, Δv=2 band は 2-0 から 7-5 まで 220 本である。絶対精度は 0.002 cm⁻¹ より良いと見積っており、標準スペクトルとの同時測定で決定しているので間違いのないものと考えている。(1)式を用いた同時 fit の結果を Table.1. に示が、これはなお改善の余地があるものである。

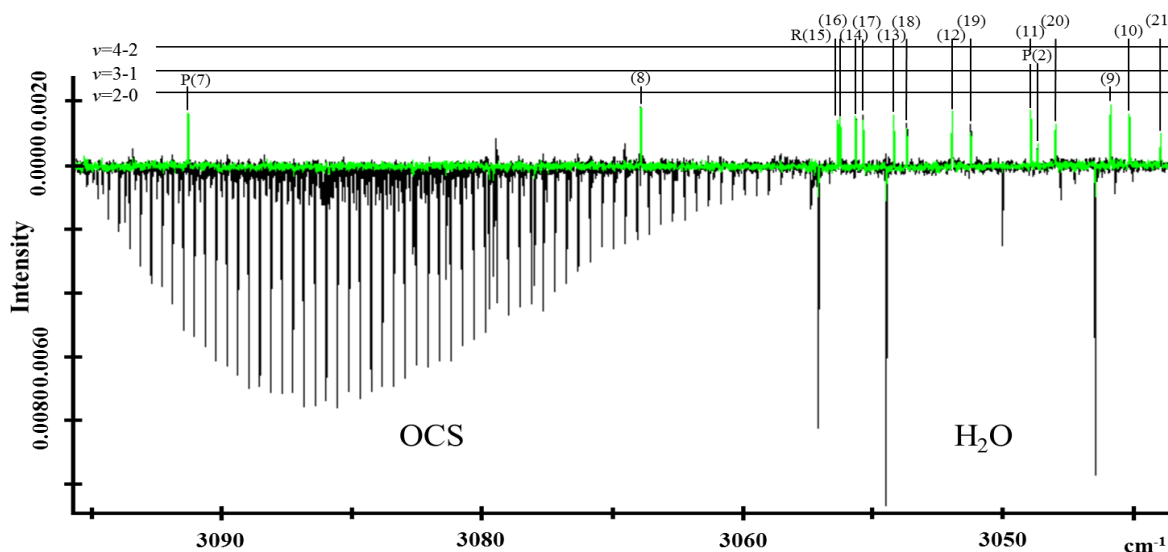


Fig.1. Part of the emission spectrum of AlH showing mainly the R-branch of 4-2 band

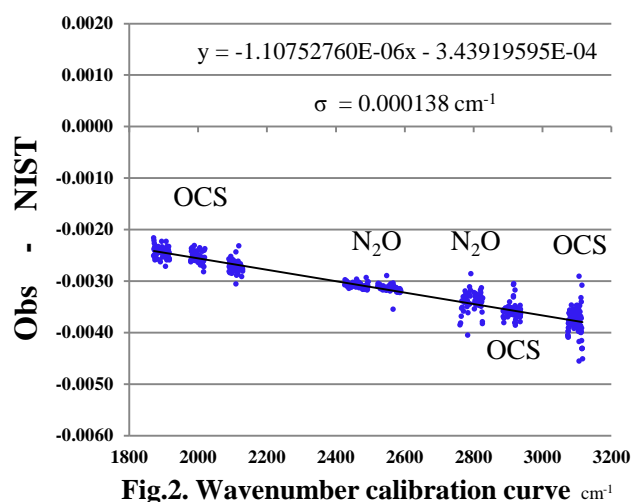


Fig.2. Wavenumber calibration curve cm⁻¹

Table.1. Molecular constant of AlH

Parameters	Fitted
$U_{\omega}(1 + m_e \Delta_{\omega}^{Al} / M_{Al})$	1659.611198(760) ^a
$U_B(1 + m_e \Delta_B^{Al} / M_{Al})$	6.22687551(190)
$a_1(1 + m_e \Delta_{a1q}^{Al} / M_{Al})$	-2.2803090(228)
$a_2(1 + m_e \Delta_{a2q}^{Al} / M_{Al})$	3.475830(135)
$a_3(1 + m_e \Delta_{a3q}^{Al} / M_{Al})$	-4.318516(600)
a_4	4.66055(434)
a_5	-4.4827(165)
a_6	3.8349(667)
a_7	-4.028(385)
a_8	10.78(150)
a_9	-36.38(426)
Δ_{ω}^H	-1.475367(650)
Δ_B^H	-4.44480(78)
Δ_{a1q}^H	2.420(323)
Δ_{a2q}^H	6.67(120)
Δ_{a3q}^H	13.79(323)
$r_{1q}^H (= r_{1q}^{Al})$	3.8527(571)
$r_{2q}^H (= r_{2q}^{Al})$	-3.70(226)
$r_{3q}^H (= r_{3q}^{Al})$	-4.32(609)
$r_{4q}^H (= r_{4q}^{Al})$	2.12(859)
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. Mol. Spectrosc.* **313**, 19 (2015)
- 3) J. L. Deutsch *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **125**, 115 (1987)