

1P021

DF 分子スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○角田典雅、堀合公威、上原博通

【序】HF の回転スペクトルは適当な間隔の孤立したスペクトルの連なりとして 1000 cm^{-1} より低波数側に観測されていて、横軸を較正するための波長標準として非常に適したものである。その波数値は Hedderich 等¹⁾により与えられ、 $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ より良い精度をもつ波長標準として使われている。

先に、我々は HF の回転スペクトルを観測し、Hedderich 等による波長精度を確定すると共に、振動回転スペクトルも含めたスペクトルデータセットの non-Born-Oppenheimer 解析を行なって、その結果を *J. Phys. Chem. A* 誌に報告した。²⁾ 解析方法は我々が導いた non-Born-Oppenheimer Schrödinger 方程式を解析的に解いた (analytical method) 結果を用いるもので、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。現在多く行なわれている potential fit の方法は Schrödinger 方程式の数値解を求める (numerical method) もので伝統的分子定数を無視していて、得られた分子定数の物理的意味もはっきりしない。そこで物理的意味の明瞭な我々の解析方法で HF スペクトルについて更なる検討をすることは意味のあることと考え、HF、DF スペクトルの同時解析を行なった。

【高分解能スペクトルデータセットと解析】DF の回転スペクトルとして Lamb dip Mw スペクトル、TuFIR、FTS による報告値の計 294 本、振動回転スペクトルとしては FTS による報告値と我々の観測値の計 302 本、合計 596 本のスペクトルデータセットを 次の effective Hamiltonian を用いて同時 fit を行なった。

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

我々の解析方法は固有値を解析的にもとめる analytical method である。このモデルはきわめて少ない数のパラメータで与えられているので非常に剛性が高く、測定値が高精度であればそれに見合った精度の高い真の分子定数が fit の値として与えられるものと考えている。

同時 fit に用いた分子定数は $U_\omega(1+m_e\Delta_\omega^F/M_F)$, $U_B(1+m_e\Delta_B^F/M_F)$, $a_1(1+m_e\Delta_{a1q}^F/M_F)$, $a_2(1+m_e\Delta_{a2q}^F/M_F)$, $a_3(1+m_e\Delta_{a3q}^F/M_F)$, a_4 , a_5 , a_6 , a_7 , a_8 , a_9 , Δ_ω^H , Δ_B^H , Δ_{a1q}^H , Δ_{a2q}^H , Δ_{a3q}^H , $r_{1q}^H(=r_{1q}^F)$, $r_{2q}^H(=r_{2q}^F)$, $r_{3q}^H(=r_{3q}^F)$, $r_{4q}^H(=r_{4q}^F)$, の 20 ケである。fit の σ は 1.23 で良い fit が行なわれた。得られた分子定数の値を表 1 に示した。

【結果】HF、DF スペクトルの同時 fit から得られた平衡核間距離 $r_e(1-m_e\Delta_B^F/2M_F)$, 結合の force constant $k(1-2m_e\Delta_\omega^F/M_F)$, は夫々 91.69834478(236) pm, 965.667359(339) N m^{-1}

である。Coxon, Hajigeorgiou³⁾は non-Born-Oppenheimer の現象論的ポテンシャル関数に HF, DF スペクトルの同時 fit を数値的に行なって(numerical method)平衡核間距離 R_e の値 91.683896(2) pm を得ている。この値は HF に対するもので、我々の解析によればその物理的意味は $r_e(1-m_e\Delta_B^F/2M_F-m_e\Delta_B^H/2M_F)$ であり、実際我々がそれに対して文献 2) で得た値 91.68389891(233) pm と一致している。このように numerical method では決定する分子定数の物理的意味がわからない。我々の notation r_e は伝統的分子定数である isotopically independent な平衡核間距離であり、non-Born-Oppenheimer 解析においても平衡核間距離は isotopically independent であるべきものと考ええる。

表.1 HF の分子定数^{a)}

Parameter	This work ^{a)}
$U_\omega(1+m_e\Delta_\omega^F/M_F) / \text{cm}^{-1} \text{u}^{1/2}$	4048.449190(711)
$U_B(1+m_e\Delta_B^F/M_F) / \text{cm}^{-1} \text{u}$	20.04811294(103)
$a_1(1+m_e\Delta_{a1q}^F/M_F)$	-2.24633824(541)
$a_2(1+m_e\Delta_{a2q}^F/M_F)$	3.4449249(340)
$a_3(1+m_e\Delta_{a3q}^F/M_F)$	-4.453695(151)
a_4	5.160448(674)
a_5	-5.53110(353)
a_6	5.4598(126)
a_7	-4.7776(315)
a_8	3.787(114)
a_9	-4.951(531)
Δ_ω^H	0.127696(176)
Δ_B^H	0.579038(124)
Δ_{a1q}^H	-0.30375(817)
Δ_{a2q}^H	-0.4125(297)
Δ_{a3q}^H	-0.3979(658)
$r_{1q}^H (=r_{1q}^F)$	-0.10599(331)
$r_{2q}^H (=r_{2q}^F)$	-0.9149(526)
$r_{3q}^H (=r_{3q}^F)$	0.521(105)
$r_{4q}^H (=r_{4q}^F)$	0.654(331)

同様に、potential 関数の決定と共に振動数が決定できること、non-Born-Oppenheimer 定数 $r_{iq}^H(=r_{iq}^F)$ が単一同位体種で決定できることが示されたことは、本解析が伝統的分子定数に基づいて物理的意味が明らかでない parameter からなる特長を示している。さらに、Cazzoli⁴⁾ and Puzzarini, Cazzoli et al.⁵⁾ は多大な労力をもって Ram et al.⁶⁾ の DF の B_0 の値が不適當であることを検討しているが、本解析の universal fit の特長である internal consistency の検討から、Ram 等の B_0 の値が不適當であることは直ちに示された。以上の詳細については当日説明する。

- 1) H.G. Hedderich et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **149**, 314 (1991).
- 2) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 3) J.A. Coxon, P.G. Hajigeorgiou, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6261 (2006).
- 4) G. Cazzoli, C. Puzzarini, *J. Mol. Spectrosc.*, **231**, 124 (2005).
- 5) G. Cazzoli et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **235**, 265 (2006).
- 6) R.S. Ram et al., *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **103**, 247 (1996).

