

二原子分子の高分解能スペクトル解析のための non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian

(城西大理) 上原博通

【序】二原子分子の高分解能振動回転あるいは回転スペクトルは、通常複数個の安定同位体種のものが多い振動状態について観測される。これらのスペクトルは、Born-Oppenheimer 近似 breakdown に対する adiabatic および nonadiabatic correction を取り入れることによって、単一のパラメーターセットを用いて同時に解析することができる。Born-Oppenheimer 近似 breakdown に対する correction は、Ross, Bunker, Watson の Δ_{ij} を用いて行なわれているが、 Δ_{ij} はスペクトルを fit するための経験パラメーターであり物理内容をあらわに含んでいないために、階層構造と redundancy があるにもかかわらずそれらを無視して使用されている。

我々は Dunham ポテンシャルと同様に、nonadiabatic vibrational, rotational および adiabatic correction, すなわち $Q(\xi)$, $R(\xi)$ および $S(\xi)$ 、を $\xi = (r - r_e)/r_e$ で展開し、それら展開係数の cluster である determinable パラメーターで Born-Oppenheimer correction が与えられることを示した。これら determinable パラメーターを optimal parameter と呼び Δ_B , Δ_ω , $\Delta_{aiq}(i=1, 2, \dots)$ および $r_{iq}(i=1, 2, \dots)$ の記号で与えている。結果として Dunham 係数 Y_{ij} は Dunham ポテンシャル係数 a_i と optimal parameter で表される。¹⁾

Y_{ij} の表式をみると、optimal parameter は全て $B_e(1+\delta\Delta_B)$, $\omega_e(1+\delta\Delta_\omega)$, $a_i(1+\delta\Delta_{aiq})$ の形になっていて、また、 $r_{iq}(i=1, 2, \dots)$ は回転定数 $B_e(1+\delta\Delta_B)$ にかかる補正の ξ^i 項の係数である。このことは non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian が optimal parameter だけで与えられることを示している。¹⁾

【方法・結果】Born-Oppenheimer breakdown の correction である optimal parameter が Y_{ij} の表式中では全て $B_e(1+\delta\Delta_B)$, $\omega_e(1+\delta\Delta_\omega)$, $a_i(1+\delta\Delta_{aiq})$ の形と r_{iq} とで入っているということは、non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian の形として Dunham Hamiltonian において B_e , ω_e , a_i を $B_e(1+\delta\Delta_B)$, $\omega_e(1+\delta\Delta_\omega)$, $a_i(1+\delta\Delta_{aiq})$ で置き換え、回転エネルギーの補正に関する変位の i 次展開項の係数を δr_{iq} とし、座標 ξ は r_e の代わりに $(1-\delta\Delta_B/2)r_e$ とすることを意味して

いる。すなわち、ポテンシャル最小値が $(1-\delta\Delta_B/2)r_e$ で生じるとすれば、 ξ は $\xi' = \{r - (1-\delta\Delta_B/2)r_e\} / (1-\delta\Delta_B/2)r_e = (1+\delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2$ となる。 Y_{ij} の a_i と optimal parameter による表式は文献 1) に与えられている。

こうして、文献 1) の Y_{ij} の表式を与え、またそれと矛盾しない non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian は

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

と書ける。ここに B_e^* , ω_e^* , a_i^* はそれぞれ $B_e(1+\delta\Delta_B)$, $\omega_e(1+\delta\Delta_\omega)$, $a_i(1+\delta\Delta_{aiq})$ である。この Hamiltonian は回転定数に $\delta r_{iq} \xi'^i$ の補正項が加わっていることを除けば Dunham Hamiltonian と同じ形をしていて、 B_e^* , ω_e^* , a_i^* および δr_{iq} が determinable であることが明らかである。 $\delta\Delta_B$, $\delta\Delta_\omega$, $\delta\Delta_{aiq}$, δr_{iq} が決まれば、Ogilvie の方法によって nonadiabatic vibrational, rotational, adiabatic correction を分離して決定できる。(1)式は optimal parameter の物理的意味を与えるだけでなく Born-Oppenheimer 近似の下での分子定数 B_e , ω_e , a_i や、その他の振動回転定数等の物理的意味をも与えている。また、安定同位体が存在しない核種からなる二原子分子のスペクトルの解析においても Born-Oppenheimer correction δr_{iq} をパラメーターとして含める必要があることを示している。

文献 1) において、我々は変数 r をもって表示している Watson の Hamiltonian²⁾ を ξ で表示して、Watson の Hamiltonian が我々の Y_{ij} を与えることを示した。同様な考察によって Watson の Hamiltonian から (1) 式を導くことは容易である。

1) H. Uehara, J. F. Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 143-152 (2001).

2) J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 411-421 (1980).