

HCl の回転スペクトルの観測と Non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による解析

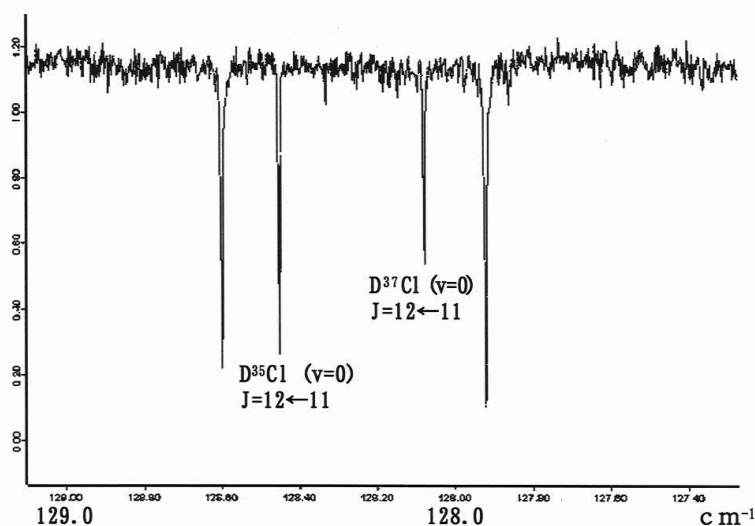
(城西大院理) 上原博通、堀合公威、梅田 秀

【序】二原子分子の振動回転スペクトル、回転スペクトルは、多くの振動状態と同位体種についてのものを同時に解析することが望ましく、そうすることによって電子構造についての情報を含む Born-Oppenheimer 近似 breakdown パラメーターを決定できると共に、極めて少ない数のパラメーターで多くのスペクトルを Fit することができる。これまで、Born-Oppenheimer 近似 breakdown パラメーターは経験パラメーターとして扱われ、物理的内容を問えないものとされていたが、我々は物理的内容をもつ Born-Oppenheimer 近似 breakdown パラメーターが determinable であることを示した。¹⁾ 当該パラメーターの決定は分子構造の理解に極めて重要であるが、それらができるだけ良い精度で決定するためには、多数の高精度スペクトルのセットが必要である。本研究では HCl について、信頼度の高い Born-Oppenheimer 近似 breakdown パラメーターとより多数の高精度スペクトルのセットとを得る目的で、これまで報告されていない HCl, DCl の回転スペクトルを観測、解析したので報告する。

【実験】HCl ($v=0$) の回転スペクトルは 207 cm^{-1} より低波数側が TuFIR で、 389 cm^{-1} より高波数側が FTIR で観測されているが、その間の観測がなされていない、また、DCl ($v=0$) の回転スペクトルは 180 cm^{-1} より低波数側で TuFIR によって観測されているが、 $J'' = 7, 9, 10, 12, 13, 15$ のスペクトルが報告されていない。我々は Bruker IFS 125HR を用いて、遠赤外領域でそれらのスペクトルを観測した。分解能 0.005 cm^{-1} 、

検出器シリコンボロメーター、試料圧力 $1\sim 3\text{ Torr}$ 、セル長 15 cm 、積算回数 49 回で得られた DCl の回転スペクトルの例を図に示した。DCl は D_2O と H_2SO_4 で調製した希硫酸と食塩とから生成したため試料圧の $1/3$ 程度しか存在しないこと、試料セルの形状に改善の余地があることにより S/N はまだ改善される。

得られたスペクトルを表に示した。



図、 DCl ($v=0, J=12\leftarrow 11$) の回転スペクトル

【解析・結果】本研究で新たに観測された 20 本の回転スペクトルは、すでに報告した 1110 本の HCl, DCI スペクトルデータセット²⁾に加えて、単一パラメーターセットにより解析した。解析方法は文献 1) で報告したものであり、Born-Oppenheimer 近似 breakdown パラメーターは breakdown 補正関数展開係数の cluster である Δ_B, Δ_ω scheme の optimal パラメーターで、determinable である。この解析方法は要約すると

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

のかたちの effective Hamiltonian で書くことができる。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。1110 本のデータセットは文献 2) で 10 ケの Born-Oppenheimer parameter, 11 ケの optimal parameter からなる単一パラメーターセットで Fit されている。本研究で観測された 20 本の回転スペクトルを加えても同じ 21

	J'	J''	Obs	Obs-Calc [10^{-4}cm^{-1}]
H³⁵Cl(v=0)				
	11	10	226.88943(30)	4.9
	12	11	246.93935(30)	-1.1
	13	12	266.84332(300)*	20.3
	14	13	286.58242(30)	-2.6
	15	14	306.15168(30)	-3.2
H³⁷Cl(v=0)				
	11	10	226.55209(30)	-2.3
	12	11	246.57370(30)	-2.6
	13	12	266.44771(30)	3.4
	14	13	286.15982(100)	-9.8
D³⁵Cl(v=0)				
	8	7	85.99054(30)	3.7
	9	8	96.65356(30) ^a	-0.4
	10	9	107.28704(30)	0.5
	11	10	117.88680(30)	-2.6
	12	11	128.45051(30) ^a	-0.5
	13	12	138.97555(100)*	13.4
	14	13	149.45448(30)	-3.2
	15	14	159.88911(30) ^a	0.1
	16	15	170.27423(30)	3.0
	17	16	180.60591(30) ^a	-2.2
D³⁷Cl(v=0)				
	8	7	85.73965(30)	3.0
	9	8	96.37160(30) ^a	-3.2
	10	9	106.97448(30)	-1.5
	11	10	117.54387(30)	-3.5
	12	11	128.07721(30) ^a	-2.4
	13	12	138.57094(30)	-1.2
	14	13	149.02239(100)*	5.3
	15	14	159.42629(30) ^a	-3.6

ケのパラメーターセットで Fit でき、Fit の σ は 1.16 から 1.15 に改善された。すなわち、文献 2) で決定したパラメーターが確かなものであることを確認すると共に、その信頼性をより高いものとし、同時に、表から Obs-Calc が大略 $3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ に収まっていることから、本研究で観測されたスペクトルが 0.0003 cm^{-1} の精度で信頼できるデータであることが結論できる。

表 観測された HCl, DCI の回転スペクトル

* H₂O のスペクトルと重なっている。

a TuFIR で観測されている。

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

2) H. Uehara, K. Horiai, K. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2004), in press.