

1P141 AIF の振動回転スペクトルの観測と Born-Oppenheimer 近似
breakdown を考慮した解析

(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によりなされ、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、少ない数のパラメーターで多くのスペクトルを Fit できる。このようにして Born-Oppenheimer 構造と breakdown パラメーターを決定できるのは、二原子分子 AB において A,B 共に安定同位体が存在する場合に限られ、安定同位体がない分子種についてどのようなパラメーターを選択すべきものであるかの議論がなされていない。そこで、唯一つの安定同位体しか存在しない AIF について以前より徹底した振動回転スペクトルの観測を行うと共に Born-Oppenheimer 近似 breakdown を考慮した解析を行った。

【方法】我々は、non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian として

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

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2 \quad (2)$$

を提示した¹⁾。これによると安定同位体種が唯一つの分子に対しては、分子パラメーターは $B_e(1 + \delta\Delta_B)$, $\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)$, $a_i(1 + \delta\Delta_{aiq})$ ($i = 1, 2, 3, \dots$) に加えて δr_{iq} ($i = 1, 2, \dots$) を選択すれば Born-Oppenheimer 近似 breakdown を考慮した解析がなされることがわかる。

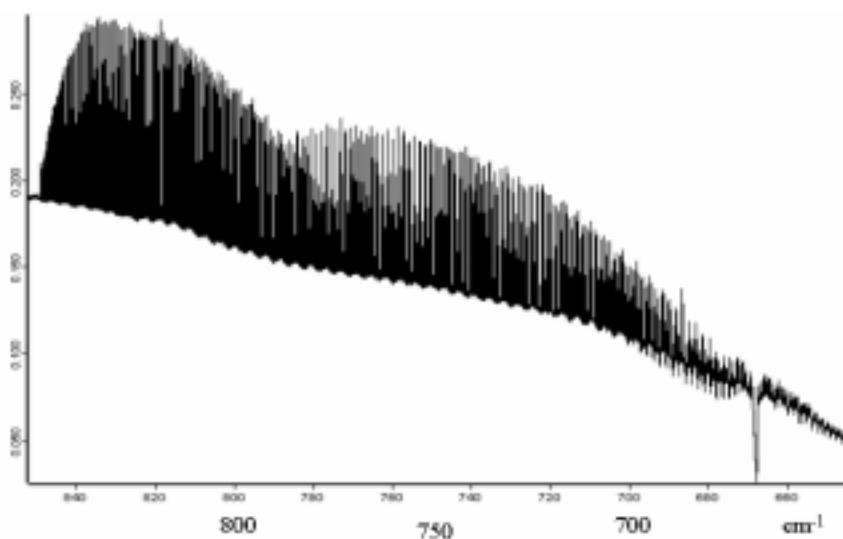


図 AIF(v=1)の振動回転発光スペクトル

【実験】本研究では、AIF の $640 \sim 850\text{cm}^{-1}$ の領域の振動回転スペクトルを観測した。

Bruker IFS 125HR を用いて、振動回転発光スペクトルを観測した。分解能 0.007cm^{-1} 、積算回数 49 回、検出器は MCT である。得られた AIF の $v=1$ の振動回転発光スペクトルの全体図を図に

示した。AlF は、AlF₃ 約 20g と Al 粉末を混合させたものをステンレス管中で約 1200 に加熱したものを発光源とした。その結果、640 ~ 850cm⁻¹ の領域で 1200 本の振動回転発光スペクトルを観測した。

【解析・結果】これまでの Born-Oppenheimer 近似 breakdown パラメーター Δ_{ij} は経験パラメーターである。我々は、(1) 式に示したように、スペクトル解析から物理的意味を持つ Born-Oppenheimer 近似 breakdown パラメーター (Optimal パラメーター) が決定できることを示した¹⁾。解析は、式 (1) の effective Hamiltonian を用いて文献 2) の方法に従って行った。実験で得られた 1200 本のスペクトルデータセットは、11 ヶのパラメーターで Fit している。

$\delta r_{1q}, \delta r_{2q}$ は、breakdown パラメーターであるが、これまでいかなる解析でも Fit パラメーターとして考慮されたことがない。得られた分子パラメーターを下表に示した。

表 AlF の分子パラメーター

Parameters	This work	3)
$\omega_e (1 + \delta\Delta_\omega) / \text{cm}^{-1}$	802.3242358(765)	802.32533(137)
$B_e (1 + \delta\Delta_B) / \text{cm}^{-1}$	0.5524798208(247)	0.5524798763(913)
$a_1 (1 + \delta\Delta_{a1q})$	-3.1835923(398)	-3.1834959(813)
$a_2 (1 + \delta\Delta_{a2q})$	6.817025(320)	6.815735(629)
a_3	-11.59127(221)	-11.5792(184)
a_4	16.6009(153)	16.631(161)
a_5	-21.4532(360)	-22.514(454)
a_6	28.778(671)	29.89(933)
a_7	-38.90(555)	
$\delta r_{1q}^{Al} = \delta r_{1q}^F$	-1.351(346)	
$\delta r_{2q}^{Al} = \delta r_{2q}^F$	10.95(303)	

Obs.-Calc. が大略 $5.0 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ 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 0.0005cm^{-1} の精度で信頼できるデータであることがいえる。

1) H.Uehara, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **77** (2004) 2189-2191

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

3) A.G.Maki, F.J.Lovas, *J.Mol.Spectrosc.* **95** (1982) 80-91