

(岡山大・理<sup>1</sup>, JPL<sup>2</sup>) 川口建太郎<sup>1</sup>, 泉 和夫<sup>1</sup>, E. Cohen<sup>2</sup>

【序】重い原子の電子状態では、相対論的效果が現われ、s 軌道、p 軌道の収縮と安定化、d 軌道の拡大と不安定化などが起きる。軌道角運動量  $l$  は良い量子数でなくなり  $j=l \pm 1/2$  が良い量子数になる。解離エネルギーや重原子 NMR における磁気遮蔽定数など多くの実験値に相対論的效果が表れていると解釈されている。ここでは BiS 分子における超微細構造、特に核四極子相互作用における相対論的效果について検討する。BiS の基底電子状態は  $^2\Pi_{1/2}$  で約  $6900 \text{ cm}^{-1}$  に  $^2\Pi_{3/2}$  状態が存在する。本研究では  $^2\Pi_{1/2}$  状態における純回転スペクトルおよび  $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{1/2}$  遷移の近赤外データを用いた。

【実験】マイクロ波分光装置については以前報告した<sup>1)</sup>。この度は White 型の多重反射型セル用に  $0.1 \mu\text{m}$  ステップの NC 旋盤により切削したアルミニウム鏡を使用した。これにより He-Ne レーザーを用いた光軸調整が可能になった。Bi 蒸気は金属粒を  $650\text{-}700$  に加熱することにより発生した。OCS  $5 \text{ mTorr}$ , Ar  $25 \text{ mTorr}$  混合物の DC 放電により、BiS のスペクトルが観測できた。Bi の核スピンは  $I=9/2$  で純回転スペクトルは 10 本の超微細構造を持つスペクトルとして観測された。

【解析】純回転スペクトルと近赤外領域のフーリエ変換発光スペクトル (Braidohr, Setzer, Fink, 未発表) を一緒に解析した。近赤外領域の  $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{1/2}$  遷移では超微細構造が観測され、同時解析により、 $^2\Pi_{3/2}$  状態のパラメーターも決定できた。その精度はミリ波分光で決められた BiO の場合に比べてよくなかったが、核四極子相互作用定数に有意の差が認められた。超微細構造関係のパラメーターを表 1 に示す。なお比較のため BiO の分子定数も示している。

表 1

Parameter	BiS	BiO <sup>2)</sup>	超微細構造パラメーターは Ref. 2) eQqs は $^2\Pi_{3/2}$ と $^2\Pi_{1/2}$ における eQq1 の差を表す。BiO については振動状態 依存パラメーターが決定されている が省略。
a	$[2535.7(90)]^{\text{a)}$	1290.27(26)	
b <sub>F</sub>		-1921(12)	
c		-1422(18)	
d	3204.6(58)	3562.625(34)	
eQq1	252.(23)	404.8(20)	
eQq2	$[3837]^{\text{b)}$	4248.(176)	<sup>a)</sup> a-(b+c)/2
eQqs	342(77)	224.3(40)	<sup>b)</sup> Fixed.

パラメーターは次のように定義される。

$$\begin{aligned}
 a &= 2g_{N\mu_e\mu_N}\langle r^{-3} \rangle_l & b_F &= (8\pi/3)g_{eN\mu_e\mu_N}\langle \Psi^2(0) \rangle = g_{eN\mu_e\mu_N}\langle r^{-3} \rangle_F \\
 c &= (3/2)g_{eN\mu_e\mu_N}\langle (3\cos^2\theta - 1)r^{-3} \rangle_s & d &= (3/2)g_{eN\mu_e\mu_N}\langle (\sin^2\theta)r^{-3} \rangle_s \\
 eQq_1 &= eQ\langle (3\cos^2\theta - 1)r^{-3} \rangle_t & eQq_2 &= -3eQ\langle (\sin^2\theta)r^{-3} \rangle_t
 \end{aligned}$$

ここで  $\langle r^{-3} \rangle_l$  は軌道角運動量  $\langle r^{-3} \rangle_s$  は電子スピンに関する。通常正の  $b_F$  値は不対電子の s-性の尺度となっているが、負の値は core polarization の効果による。  $\langle r^{-3} \rangle_F$  は相対論的

効果を考慮した値である<sup>3)</sup>。添字のFはFermi contact項に関係していることを意味する。添字の  $t$  は全電荷分布を意味するが、主としてBiの p 電子による。磁氣的相互作用に関係する  $a, b_F, c, d$  に関する相対論的效果は配置間相互作用による効果と重なっているので区別が簡単ではない。一方核四極子相互作用における相対論的效果は $\Pi_{1/2}$ と $\Pi_{3/2}$ で異なった寄与として現れる。

相対論的效果は重い原子において顕著になり、 $l$  はよい量子数でなくなり  $j = l \pm 1/2$  で考慮しなければならない。Pyykko & Seth<sup>3)</sup>は電場勾配に対する相対論的計算を行い、2p から 7p までの p 電子の  $\langle r^3 \rangle_{+-}$ ,  $\langle r^3 \rangle_{++}$  を予想している。ここで  $\langle r^3 \rangle_{+-}$  の添え字 +, - はそれぞれ  $j=l+1/2$ ,  $j=l-1/2$  に対応する。非相対論的  $\langle r^3 \rangle_{NR}$  は

$$\langle r^3 \rangle_{NR} = Z^3 / \{ n^3 l(l+1)(l+1/2) a_0^3 \} \quad [Z \text{ は原子番号、} a_0 \text{ はボーア半径}]$$

と与えられるのでその比は  $C_{++} = \langle r^3 \rangle_{++} / \langle r^3 \rangle_{NR}$ ,  $C_{+-} = \langle r^3 \rangle_{+-} / \langle r^3 \rangle_{NR}$  となり、計算によるとそれぞれ 1.27797, 1.90686 と見積もられている。相対論的效果により、p 軌道の収縮が起こり  $\langle r^3 \rangle$  の値が大きくなっている。

Bi 原子(6p)<sup>3</sup> 状態での eQq 値は Pyykko & Seth<sup>3)</sup> の計算値  $\langle r^3 \rangle_{++}$  を用いると -723 MHz と予想される。ここで  $q(p\pi_{3/2}) = \langle \Psi_{mj=3/2} | (3\cos^2\theta - 1)r^{-3} | \Psi_{mj=3/2} \rangle = -2/5 \langle r^3 \rangle_{++}$ 、そして  $Q = -0.516(15) \text{ barns}^4$  を用いた。一方、実験的には原子スペクトルの解析により -801 MHz が報告されている<sup>5)</sup>。理由は不明だが、これらの値は厳密には一致していない。そこで  $eQq(p\pi_{3/2}) = C_{++} eQq(\pi_{3/2})_{NR} = -801 \text{ MHz}$  として  $eQq(\pi_{3/2})_{NR} = -626.8 \text{ MHz}$  を得、以下の

計算に用いた。一方  $p\pi_{1/2}$  状態は  $|\Psi_{mj=1/2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |p_{j=1/2}(m_j=1/2)\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |p_{j=3/2}(m_j=1/2)\rangle$

と表されるので、

$$q(p\pi_{1/2}) = \langle \Psi_{mj=1/2} | (3\cos^2\theta - 1)/r^3 | \Psi_{mj=1/2} \rangle = -8/15 \langle r^3 \rangle_{+-} + 2/15 \langle r^3 \rangle_{++}$$

$$eQq(p\pi_{1/2}) = \frac{(4C_{+-} - C_{++})eQq(\pi_{3/2})_{NR}}{3}$$

となる。非相対論的極限では  $C_{++} = C_{+-} = 1$  になり当然  $eQq(p\pi_{3/2}) = eQq(p\pi_{1/2})$  になる。それゆえ相対論的效果による、<sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$  と <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$  状態での eQq の差 eQqs は

$$eQqs = \rho [eQq(p\pi_{3/2}) - eQq(p\pi_{1/2})] = 2\rho \frac{4(C_{++} - C_{+-})eQq(\pi_{3/2})_{NR}}{3}$$

と与えられる。ここで  $\rho$  は p-電子密度で、磁氣的相互作用から求めた値 0.49-0.59 を代入すると、257 MHz < eQqs < 310 MHz となる。一方、実験値は 342 (77) MHz であるので、相対論的效果が eQqs の大部分を説明しているといえる。

<sup>1)</sup>泉、川口、第3回分子分光研究会、2003、東京

<sup>2)</sup>E.A. Cohen, D.M. Goodridge, K. Kawaguchi, E.H. Fink, and K. D. Setzer, J. Mol. Spectrosc. **230**, 16(2006).

<sup>3)</sup>P. Pyykko and Seth, Theor. Chem. Acc. **96**, 92(1997).

<sup>4)</sup>J. Bieron, and P. Pyykko, Phys. Rev. Letters, **87**, 13303(2001)

<sup>5)</sup>D. A. Landman and A. Lurio, Phys. Rev. A, **1**, 1330(1970).