

高温 HF 分子の振動回転スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○仲澤 諒, 堀合 公威, 上原 博通

【序】フッ素を含む高温分子の高分解能スペクトルの観測において、 1000 cm^{-1} より低波数側に観測される 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であって、横軸を校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、良い精度を持つ波長標準として使われている。

先に、我々は Hedderich 等による波長精度を確定する目的で、HF の回転スペクトルを観測し、 CO_2 と NH_3 を用いて波数を決定すると共に振動回転スペクトルも含めた universal fit を行なって internal consistency を調べたが、 0.0002 cm^{-1} の精度を確定することはできなかった。²⁾今回、HF の回転スペクトルを再度測定して、NIST により与えられてる OCS 波長標準により波数を決定すると共に振動回転スペクトルも別途観測して universal fit により internal consistency を調べたので報告する。

【回転スペクトルの測定】

1.3 g の AlF_3 と 18 hPa の Ar をステンレス試料管中に封入し、1550 K に加熱することにより HF の回転発光スペクトルを観測した。OCS 波長標準で校正した結果を表 1, 2 列目に示した。Hedderich 等の測定値と 0.0002 cm^{-1} の誤差で一致した。これらと Tu-FIR による回転スペクトル報告値、³⁾振動回転スペクトルの報告値^{4,5)}全部で 302 本を合わせて universal fit を行なった。

Fit は次の effective Hamiltonian⁶⁾を用いて行なった。

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

我々の解析方法は固有値を解析的に求める analytical method である。numerical method では単一同位体 fit はできないが、我々の方法では容易である。このモデルは極めて少ない数のパラメーター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値を計算値として与えるものと考えている。

表 1、3 列目に計算値、4 列目に Hedderich 等の測定値を示した。計算値と我々の測定値、Hedderich 等の測定値はよく一致している。Hedderich 等、¹⁾Le Blanc 等⁴⁾は回転スペクトル、振動回転スペクトルの精度を 0.0002 cm^{-1} としていて、非常に高い。この観点からいうと、表 1 の計算値には未だ系統的に最大 0.0002 cm^{-1} のずれが認められる。この internal consistency の問題は振動回転スペクトルに由来するものかもしれない。

【振動回転スペクトルの測定】

そこで HF の振動回転スペクトルを測定し、Le Blanc 等の測定精度の確認を行なった。

MgF_2 :15g Ca:5g Ar:20hPa をアルミナ管中に充填し、2000 K から 2200 K に加熱して HF の振動回転発光スペクトルを Bruker IFS-125HR 超高分解能赤外分光器で観測した。検出器は

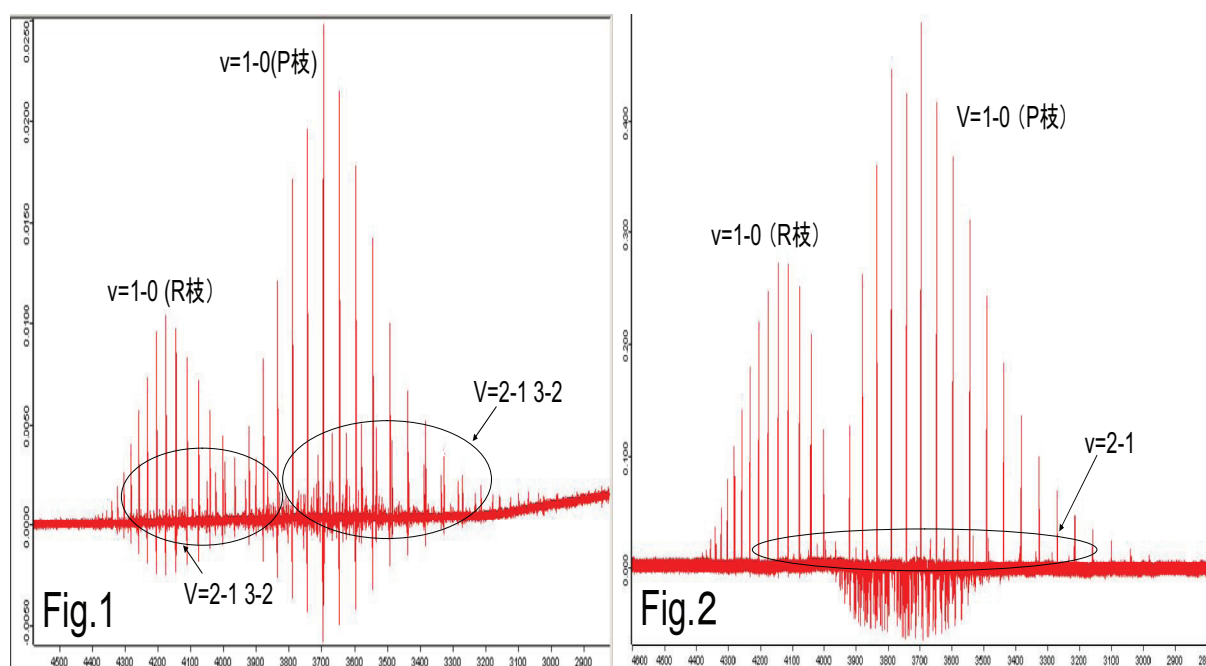
InSb 半導体検出器を用いた。図1、2に観測されたスペクトルの例を示した。

図1は2000 Kでの観測であるが、 $v=3-2$ までの hot band を容易に認めることができる。図2は2200 Kでの観測であるが、 $v=1-0$ band が非常に強いにもかかわらず $v=2-1$ hot band は極めて弱い。これは試料の充填の状況の相違であり、何らかの反応が関与してのではないかと考えている。図2のスペクトルは分解能 0.004 cm^{-1} 、積算回数49回のものである。このスペクトルを読み取って精度を調べている。

読み取り波数の較正值が 0.016 cm^{-1} と非常に大きい事、自己吸収があることのため、 0.0002 cm^{-1} の測定精度を確保するのは簡単ではない。検討結果、これを含めた universal fit の結果は当日報告する。

表1. HF回転遷移の実測値と計算値 (cm^{-1})

J''	This work	calculated	Ref.1
17	692.48114	692.48121	692.48118
18	725.43529	725.43533	725.43521
19	757.54560	757.54569	757.54563
20	788.78041	788.78047	788.78038
21	819.10927	819.10947	819.10934
22	848.50401	848.50416	848.50403
23	876.93745	876.93771	876.9376
24	904.38525	904.38496	904.38479



- 1) H.G. Hedderich et al., J. Mol. Spectrosc. 149, 314-316 (1991)
- 2) 野口、堀合、上原、分子構造総合討論会 2006, 4P099
- 3) D.Jennings et al., J.Mol. Spectrosc. 122, 477 (1987)
- 4) R.B.Le Blanc et al., J. Mol. Spectrosc. 164, 574-579 (1994)
- 5) R.S.Ram et al., Astrophys. J. Suppl. Ser. 103, 247-254 (1996)
- 6) H.Uehara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77, 2189 (2004)