

二重光束高分解能赤外発光分光による AIF の振動回転スペクトルの精密な測定

(城西大院・理) ○中田 智博, 槐 靖範, 堀合 公威, 上原 博通

【序】我々が導いた以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

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

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B / 2) \xi + \delta\Delta_B / 2, \tag{2}$$

によって、TuFIR による精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit を行なうことができ、物理的意味が明瞭で非常に精度が高い分子定数、non-Born-Oppenheimer 定数が得られることが明らかになっている。^{1,2)}

一方において、高分解能フーリエ変換分光器で得られる数多くのスペクトル線は ORIGIN で線形 fit を行なうことによって、高精度で中心波数を決定できる。ゆえにこれまで解析がなされている分子であっても、格段に精度の高い情報を新たに得られるものと考え、AIF 分子について検討した。これまで、AIF の詳しい解析は Bernath のグループによって行なわれている。^{3,4)}

【実験】AIF のスペクトルを BRUKER IFS-125HR 分光器により高分解能 (0.004 cm^{-1}) で観測するとともにスペクトル較正を行なった。正確に較正するためには対象スペクトルと較正スペクトルとが同時に観測される必要がある。AIF, $\Delta v=1$ band は 800 cm^{-1} 近傍にあり、 CO_2 , $01^{1E}0-00^0_0$ band と OCS , $10^0_0-00^0_0$ band で較正した。AIF の試料セル中に波長標準ガスを混入することはできないので、まず図 1 に示した二重光束の配置で観測を行なった。AIF は発光で、 CO_2 と OCS は吸収で同時に観測される。中程度の分解能では良好な結果が得られたが、分解能が高くなると検出器に到達する光量が減少し、良いスペクトルが得られなかった。

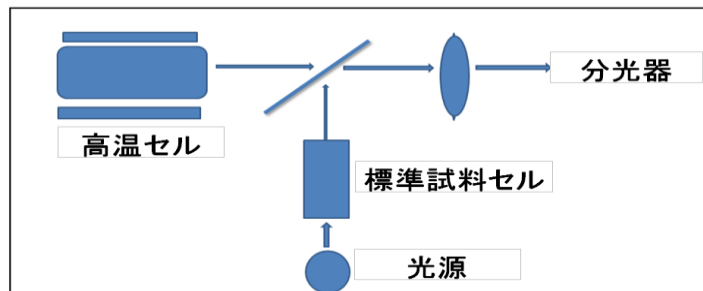


図 1. 二重光束観測配置

そこで、実際には AIF の発光を分光器に導入した後、CO₂+OCS 標準気体試料セルを通過して検出器に到達する配置で測定した。AIF の発光スペクトルは AIF₃+Al を 1250°C に加熱することにより得た。分解能 0.004 cm⁻¹、64 回積算結果を図 2 に示した。

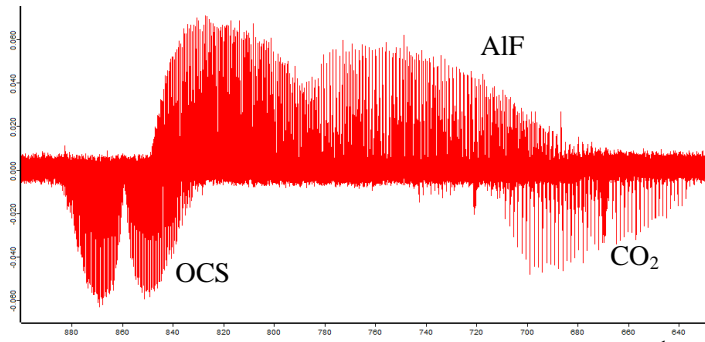


図 2. AIF, OCS, CO₂ のスペクトル(分解能 0.004 cm⁻¹)

【解析・結果】OCS 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table を使用した。CO₂ は Guelachvili, Rao の本の表を用いた。OCS と CO₂ スペクトルに対する Obs-Standard を図 3 に示した。較正曲線は直線であり、曲線 fit の σ は 0.00012 cm⁻¹ である。AIF, OCS, CO₂ のスペクトル波数は全て ORIGIN の線形 fit で決定した。この較正曲線により較正した AIF, $\nu=1-0, 2-1$ band のスペクトルを Hedderich, Bernath の報告値³⁾と比較した結果を図 4 に示した。縦軸は我々の値 - Hedderich, Bernath である。補正された値の差の平均は 0.0001 cm⁻¹ 以下で極めて小さい。点のばらつきは主として Hedderich, Bernath によるもので、我々の測定誤差は 0.0001 cm⁻¹ 程度と考えている。我々は別途よりよい S/N で AIF, $\nu=9-8$ band まで観測

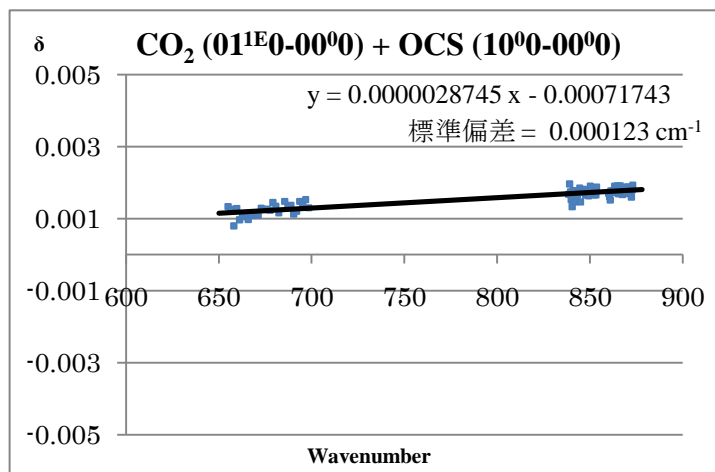


図 3. 波長較正曲線

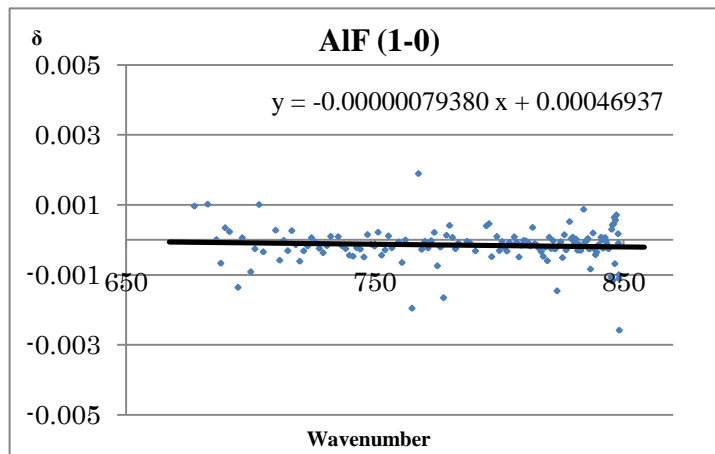


図 4. This work - HB

して、これまで報告されているスペクトルより、よりよい精度で、より高い ν, J 値のスペクトルを得ている。それらを (1) 式を使って解析した結果とそれが従来の結果に対して有する利点は当日発表する。

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) K. Horiyai, H. Uehara, *Chem. Phys.* **380**, 92 (2011)
- 3) H. G. Hedderich, P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 73 (1992)
- 4) K. Q. Zhang et al., *J. Mol. Spectrosc.* **170**, 82 (1995)

