

HF の回転・振動回転スペクトルとその fit

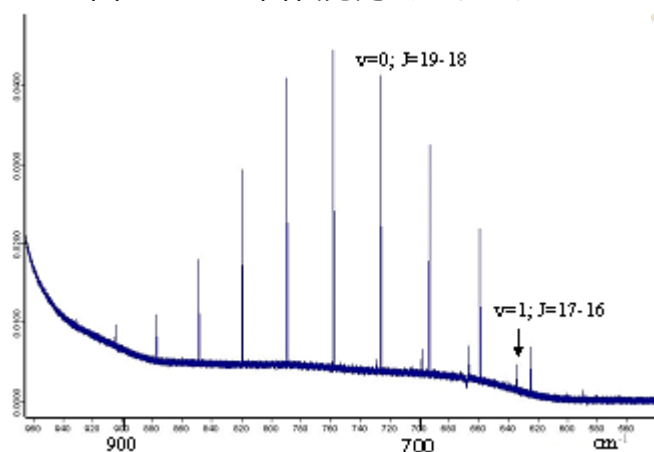
(城西大院理) 野口剛範、堀合公威、上原博通

【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、横軸を較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 LeBlanc 等¹⁾により与えられ、 $\pm 0.0002\text{ cm}^{-1}$ より良い精度をもつ波長標準として使われている。

最近我々は高温分子 AIF の高分解能振動回転スペクトルを 800 cm^{-1} 領域で観測し、universal fit による解析を行なったところ、局所的ではあるが系統的 Obs-Calc の偏移が認められた。universal fit model²⁾ は極めて剛性が高く、それゆえその偏移は HF による波長較正に原因がある可能性が高い。加えて、HF 分子は 2300 cm^{-1} において $v=5-4$ band まで、高い精度でスペクトルが観測されている³⁾ にもかかわらず、異なる振動状態の同時 fit による解析がこれまで全くなされていないので、観測されたスペクトル精度の妥当性が十分に検証されているわけではない。これらの理由により HF のスペクトルには検討の余地があると考え、 1000 cm^{-1} 以下の回転スペクトルを観測すると共に、既報のスペクトル線の universal fit を行なった。

【実験】ステンレス試料管中に 10 g の AlF_3 と水蒸気 20 hPa を封入し、 1200 K に加熱して図に示した HF の回転スペクトルを観測した。ステンレス試料管は直径 50 mm で、

図1 HF の回転発光スペクトル



中央部をシリコニットヒーターで加熱、両端部を水冷し、一端を KRS-5 窓板で封じている。用いた分光器は Bruker IFS 125HR である。HF からの発光は KRS-5 窓板を通して球面鏡を用いて分光器の emission port に入射させた。横軸の較正は 720 cm^{-1} より高波数側は NH_3 で、低波数側は CO_2 でおこなった。得られたスペクトル線波数を表 1、2 列目に示した。波長標準として与えられている文献 1) の値を 4 列目に示した。

【解析およびスペクトル fit】回転スペクトルは $J=1-0$ から $4-3$ までが Tu-FIR で高精度な観測がなされている。それより高い J のものは表 1、2 および 4 列を比較すると最大で 0.001 cm^{-1} の差がある。一方、振動回転遷移は非常に高い v, J 値まで、 0.0005 cm^{-1}

の精度で観測されている。そこで、FT で観測された回転遷移は fit から外して、Tu-FIR の回転遷移と振動回転遷移とで fit を行い、表 1 の回転遷移の領域は計算値をもって比較した。fit は次の effective Hamiltonian²⁾ 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もとめる 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。HF の Tu-FIR の回転遷移および v=4-3 band までの振動回転遷移合計 182 本を単一同位体 fit を行なったところ、 $\sigma = 1.5$ で良い fit を得た。これまで、HF スペクトルの解析は振動バン

表 1. HF 回転遷移の実測値と計算値(cm⁻¹)

J''	This work	Calculated	Ref. 1	Ref. 4
17	692.48153	692.48134	692.48121	692.48118
18	725.43565	725.43547	725.43557	725.43521
19	757.54628	757.54587	757.5454	757.54563
20	788.78111	788.78067	788.78013	788.78038
21	819.11031	819.10969	819.10918	819.10934
22	848.50514	848.50442	848.50386	848.50403
23	876.93833	876.93800	876.93745	876.9376
24	904.38537	904.38531	904.38481	904.38479
25	930.82369	930.82287		930.82215

ド毎に行なわれているが、本結果が示すように全ての振動バンドを同時 fit することは容易であり、また、そのようにすることが望ましい。

表 2 に fit した modified Dunham parameter の値を示した。精度良く決まっている parameter は下に示すように

全て Born-Oppenheimer 近似 breakdown 補正項を含むもので、そのことを*をつけて示した。すなわち、 $U^* = U (1 + \dots)$, $U_B^* = U_B (1 + \dots)$, および $a_i^* = a_i (1 + \dots)$, であ

表 2. HF の Dunham potential 定数

parameters	THIS WORK
$U_a^*/\text{cm}^{-1}u$	4048.73516(129)
$U_B^*/\text{cm}^{-1}u^{1/2}$	20.05443656(109)
a_1^*	-2.24605233(695)
a_2^*	3.4447152(538)
a_3^*	-4.452820(358)
a_4	5.13982(108)
a_5	-5.42158(582)
a_6	5.2747(255)
a_7	-5.6228(501)
a_8	11.543(129)
δr_{1q}	-0.09708(203)
δr_{2q}	-0.8736(116)

る。単一同位体 fit の場合でも Born-Oppenheimer 近似 breakdown の補正 parameter が必要である。すなわち、 δr_{1q} , δr_{2q} を fit の parameter に含める必要がある。以上、本研究により、HF のスペクトルの高精度な単一 fit が初めてなされた。

表 1 の計算値はかなり正確な値であると思われる。本測定は Ref. 1 よりやや計算値に近い。Bernath 等は Ref. 1 の値を一貫して波長標準に用いている。しかしながら、Ref. 4 のほうが計算値に近く、より正確である可能性が高い。何れにせよ、波長標準として $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ の精度で用いることは

難しい。

- 1) R. B. Le Blanc et al., J. Mol. Spectrosc. 164, 574-579 (1994)
- 2) H. Uehara, K. Horiai, S. Umeda, Chem. Phys. Lett. 404, 116-120 (2005)
- 3) R.S. Ram et al., Astrophys. J. Suppl. Ser. 103, 247-254 (1996)
- 4) H.G. Hedderich et al. J. Mol. Spectrosc. 149, 314-316 (1991)