

# メタン $\nu_3$ バンドの精密測定と振動基底状態の回転構造の決定

(産総研) ○佐々田博之・稲場肇・大久保章

## Precise Measurement of the $\nu_3$ Band of Methane and Determination of Rotational Structure in the Vibrational Ground State

(AIST) Hiroyuki Sasada, Hajime Inaba, Sho Okubo

We measured 197 allowed and 21 forbidden transition frequencies of the  $\nu_3$  fundamental band of methane from P(12) to R(8) with an uncertainty of two to seventeen kilohertz using a difference-frequency-generation source, an enhanced-cavity absorption cell, and an optical frequency comb. <sup>a, b)</sup> This paper presents that the tunable range of the spectrometer has extended to the higher frequency and thereby 36 allowed and 31 forbidden transition frequencies of R(4) to R(12) have been precisely measured using the similar apparatus. The forbidden transitions have allowed us to determine precise combination differences of the vibrational ground state. We have improved the molecular constants from the combination differences of the present and previous infrared works together with the previous microwave measurements.

波長3ミクロン帯の差周波光源と光共振器吸収セルを用いてメタンの $\nu_3$ 基本バンドの飽和吸収信号を観測し、その周波数を光周波数コムを用いて不確かさ2~17 kHzで測定してきた。これまでにP(12)からR(8)の許容遷移197本、禁制遷移21本を報告してきた。<sup>a, b)</sup>今回、差周波光源の同調範囲を短波長側に伸ばし、光源強度も上げ、R(4)からR(12)の許容遷移36本、禁制遷移31本を新たに測定した。これらから振動基底状態のコンビネーションディファレンスを求め、これまでの赤外とマイクロ波のデータと併せて解析し、分子定数を精密に決定した。

図1は実験装置を示す。波長1.06  $\mu\text{m}$ と1.58  $\mu\text{m}$ の半導体レーザーの光は導波路型PPLNで

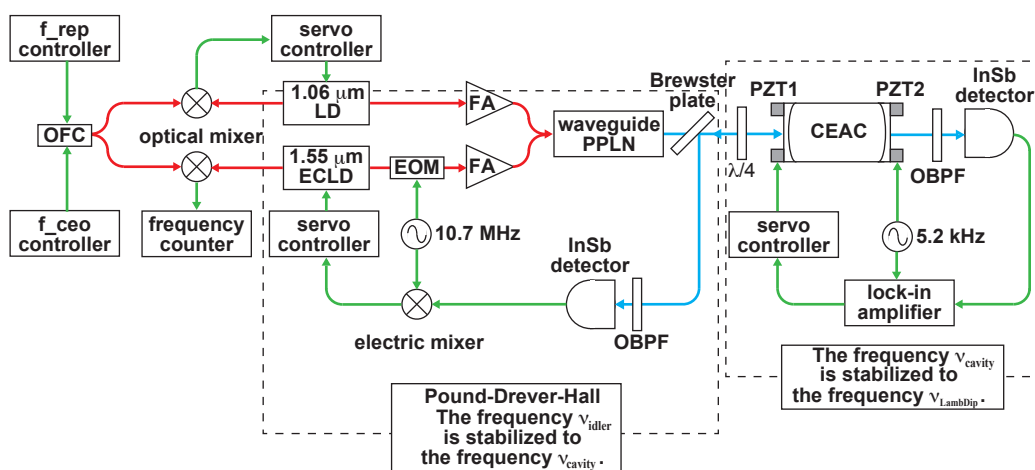


図1 差周波分光計。OFC:光周波数コム、LD:半導体レーザー、EOM:電気光学変調器、FA:ファイバーアンプ、PPLN:周期反転LiNbO<sub>3</sub>、OBPF:光バンドパスフィルター、CEAC:光共振器セル

差周波数波長3.2  $\mu\text{m}$ 光に変換された後、メタンを封入した光共振器セルに入る。共振周波数が3.2  $\mu\text{m}$ 光に共振するように1.58  $\mu\text{m}$ 光の周波数をPDH法で制御し、さらに飽和吸収線の中心周波数に3.2  $\mu\text{m}$ 光の周波数が一致するように光共振器セルの共振器長を制御する。この時の1.06  $\mu\text{m}$ 光と1.58  $\mu\text{m}$ 光の周波数を光周波数コムで測定した。表1に測定結果の一部を示す。1.06  $\mu\text{m}$ 光源をNd:YAGレーザーから半導体レーザーに取り替えて、同調波長を短波長側に伸ばした。また、1.06  $\mu\text{m}$ 光のファイバーアンプを導入して3.2  $\mu\text{m}$ 光の強度を上げ、遷移双極子モーメントが小さい禁制遷移のS/Nを改善した。周波数の不確かさは主に信号の強度で変わり、2~22 kHzである。

表1 測定した遷移周波数の一部

transition	transition frequency / MHz	HITRAN — ours / MHz
allowed R(10) F <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	93 618 121.3874 (35) <sup>1)</sup>	-16.17
allowed R(12) A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	94 153 814.1417 (28) <sup>1)</sup>	21.42
forbidden R(12) F <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	94 141 145.6532 (151) <sup>1)</sup>	-13.04

1) カッコ内の数値は表示した数値の最小桁単位で表した不確かさ

メタンは永久電気双極子モーメントを持たないので回転スペクトルは観測できない。また、赤外遷移の選択則が厳しく、振動励起状態のある回転準位を上準位とする赤外許容遷移は1つしかない。そのため振動基底状態のコンビネーションディファレンスを得るためには禁制遷移を観測しなければならない。今回新たに禁制遷移を31本観測し、表2に挙げる回転量子数  $J'' \leq 12$ の既存のデータと併せて振動基底状態の分子定数を改善した。 $v_3 = 1$ 振動励起状態の振動誘起双極子MW遷移は赤外許容遷移2本の精密測定とのデータと組み合わせると振動基底状態の準位間エネルギー差を算出できる。これらのデータを $J(J+1)$ の4次までのスカラー項4個、テンソル項6個を含むモデルハミルトニアンに重みつき最小二乗法でフィットした。その結果、重みをつけない標準偏差が17.8 kHzでデータを再現する10個の分子定数を決定した。

表2 振動基底状態の分子定数を定めるために使ったデータ

データの種類	本数	不確かさ /kHz	2準位の偶奇 <sup>1)</sup>	2準位の $\Delta J''$
赤外禁制遷移から決めたコンビネーションディファレンス	52	5 ~ 28	同	0 ( $J''=9\sim 12$ ) 17本 1 ( $J''=3\sim 11$ ) 33本 2 ( $J''=4, 7$ ) 2本
磁気双極子RF遷移	1	1	同 (F <sub>2</sub> -E)	0 ( $J''=2$ )
回転誘起双極子MW遷移	8	40 ~ 50	異	0 ( $J''=7, 11, 12$ )
振動誘起双極子MW遷移	15	5 ~ 14	異	0 ( $J''=4\sim 12$ )

1) 同:A<sub>1</sub>-A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>-F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>-F<sub>2</sub>, E-E 異:A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>-F<sub>2</sub>, E-E

#### 参考文献

- a) S. Okubo, H. Nakayama, K. Iwakuni, H. Inaba, and H. Sasada, Opt. Express, vol. 19, p. 23878 (2011).
- b) M. Abe, K. Iwakuni, S. Okubo, and H. Sasada, J. Opt. Soc. B vol. 30, p. 1027 (2013). ibid vol. 36, p. 896 (2019).