

連続・パルス分子線装置を用いたミリ波分光

(岡山大学大学院自然科学研究科分子科学専攻) 平田祐紀・川口建太郎

【序】超音速分子線を用いたミリ波分光はvan der Waals 分子複合体の研究に適用されている[1,2]。また、揮発性の小さな分子の分光は Broen *et al* によって報告されている[3]。蒸気圧の小さい、比較的大きな有機分子は星間空間でも高温の所に存在するので、高い周波数領域で小さなビーム幅をもつ望遠鏡での観測が必要である。将来、ALMA (Atacama Large Millimeter Array)などの干渉計で高感度化が実現すれば、アミノ酸のような大きな有機分子が検出されるかもしれない。昨年、製作された連続分子線装置によって、アミノ酸など安定な分子の純回転スペクトルを気相で測定することが可能になった[4]。一方、放電と組み合わせたパルス分子線放電装置はFTマイクロ波分光(24 GHz以下)では数多く報告されているがミリ波領域では報告はほとんどない。本研究では、ラジカルやイオンなど不安定な分子のミリ波スペクトルを測定するために、放電や光分解などを組み合わせたパルス分子線発生装置を製作した。

【実験】図1にその概略図を示す。パルスノズルは内径0.5 mmで、ステンレス製の陰極(内径2.4 mm)と真鍮製の陽極(内径 2.9 mm)を取り付け、ノズルとステンレスの間にアクリル(内径 1.0 mm)、ステンレスと真鍮の間にテフロン(内径2.4mm)の絶縁体をはさみ、放電を可能にした。パルスノズルの開閉にはパルス制御回路を製作し、Visual Basicで書いたプログラムでパルスが発生させ、そのタイミングに合わせて0~20 ms のパルス開閉時間の制御を行った。また、放電遅延時間0.4、0.8、1.6、4.5、8.5 ms、放電時間0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 msを選択できるようにした。データ取得では、プログラム内でサンプリングのタイミングを選択できるようにした。タイミングチャートを図2に示す。

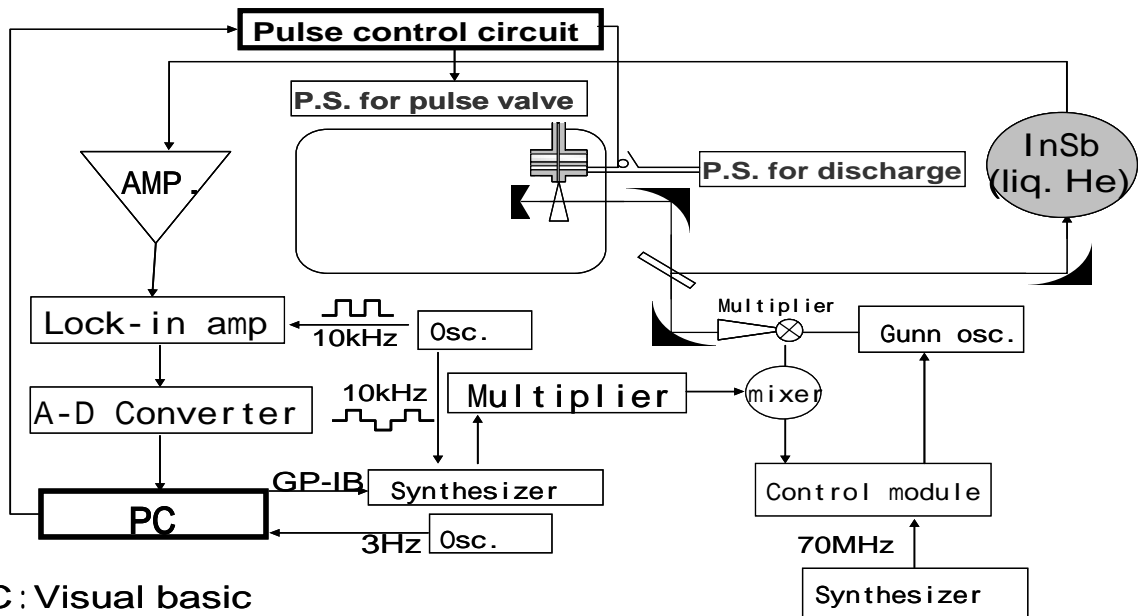


図1. パルス分子線放電装置の概略図

【観測スペクトルと解析】(1) 連続分子線装置を用いた波長3mm帯、2mm帯で - アラニンの純回転スペクトルの観測と (2) パルス分子線装置を用いたCH₃OHスペクトルの観測 (3) 放電を伴ったパルス分子線装置でCS、SOのスペクトルの観測 を行った。(1) 連続分子線装置ではL - アラニン、DL - アラニンそれぞれを230 K に加熱し、Ar をbuffer gasとして使い、チャンバー内が 3.6×10^{-3} Torr となるよう直径 0.4 mm のノズルに流した。81~99 GHz で 7 つの新しいラインを測定した。観測した遷移は以前測定したデータ[4]、71 GHz 以下のミリ波のデータ [5] そして、FTMW のデータ [6]と同時解析を行い、分子定数を決定した。表 1 に分子定数を示す。回転温度はメタノールの回転スペクトル線より、およそ12 Kと見積もった。この温度は以前のものより40 K 程低い。(2) パルス分子線装置では、背圧2~3 atm のArとCH₃OH、CS₂それぞれの混合気体を6 Hz で作動させたパルスノズルに流し、放電の際には400 ~ 600 V の電圧をかけた。CSのJ=6-5、 J=5-4 の回転遷移は回転温度13 K で観測され、振動励起状態の回転スペクトル線はv = 6 まで観測でき、振動温度を3150 K と見積もった。

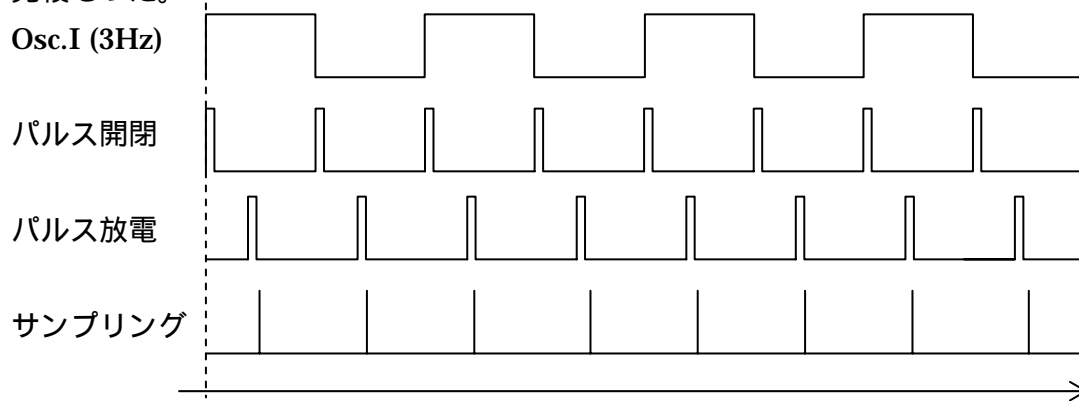


図 2 タイミングチャート

Time

表 1. α - アラニンの分子定数 (カッコ内は 1σ)

A	(MHz)	5066.14589 (17)
B	(MHz)	3100.94981(8)
C	(MHz)	2264.01350 (6)
Δ_J	(kHz)	2.4227 (17)
Δ_{JK}	(kHz)	6.349 (11)
Δ_K	(kHz)	5.4774 (74)
δ_J	(kHz)	0.56241 (82)
δ_K	(kHz)	10.2881 (88)
H_{JK}	(Hz)	0.023 (10)

[1]K. Uemura, A. Hara, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **104**, 9747 (1996).

[2]K. A. Walker, and A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 331 (2001).

[3]R. D. Brown, *et al. J. Mol. Struct.* **190**, 185 (1988).

[4]株野,窪田,川口,第 5 回分子分光研究会 2005 東京.

[5]P. D. Godfrey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9687 (1993).

[6]S. Blanco *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11675 (2004).