

機関番号：32661
 研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550022
 研究課題名 (和文) 絶対強度較正可能な広帯域テラヘルツスペクトルを利用した分子の量子状態の
 解明
 研究課題名 (英文) Investigation of unknown quantum states by using a wideband passive
 spectroscopy at terahertz frequency region
 研究代表者
 尾関 博之 (OZEKI HIROYUKI)
 東邦大学・理学部・教授
 研究者番号：70260031

研究成果の概要 (和文)：

分子内の相互作用が複雑でスペクトル線の帰属が容易でない分子に対して受動分光法を適用し、スペクトル線の絶対強度を求めた。測定対象として、低エネルギーのねじれ振動状態が存在し、星間分子としても知られているギ酸メチルを選んだ。この分子は振動回転スペクトルの帰属が全く進んでおらず、量子化学計算による励起状態の情報しかなかったが、基底状態のスペクトル線絶対強度を基に未帰属の量子状態に関する知見を、「実効的な分配関数」という形で得ることができた。この情報はギ酸メチルの天文観測により星間空間での存在量を推定する上で必要な情報である。

研究成果の概要 (英文)：

We have applied a laboratory passive spectroscopy at terahertz frequency region to the molecule whose precise energy level structure is hard to obtain. We chose methyl formate for the present study. The molecule is known to have low energy torsional modes and to give complex spectral features. The spectral assignment is underway and plenty of unassigned spectral lines are observed. We measured absolute spectral intensity of the selected lines of the molecule in the ground states at given temperature and pressure. We estimated an "effective partition function" of the molecule at our observed temperature with this result, and found that the value is consistent with the calculated energy structure derived by a high-level ab initio calculation. The present information will help us to obtain an abundance of the methyl formate in interstellar space by astronomical observation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,200,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：絶対強度・テラヘルツ・受動分光

1. 研究開始当初の背景

気相分子を対象とした電波領域の高分解能分光実験においては、ガン発振器のようなスペクトル純度の高い光源の特徴を生かした吸収分光法が用いられてきている。今日までにこの手法はさまざまな工夫改良が施され、検出技術としてはある面において完成領域に達した感がある。しかし感度の向上を追求するあまり、例えば広帯域のスペクトルを俯瞰するという目的にはおよそ適しているとはいえない。この点に関してはフーリエ変換遠赤外吸収分光法が威力を発揮するが、検出感度としてはガン発振器を用いた分光計に比べ数桁悪い。吸収分光法は観測対象に直接電磁波を照射するいわば「能動的」分光法であるが、分子からの発光を観測する「受動的な」観測法も目的次第では有効な方法となりうる。しかしテラヘルツ帯をはじめとする電波領域は電磁波のエネルギーが可視・紫外領域と比較して小さいため、受動観測の良さを享受するには、受信機技術の発展が不可欠である。電波天文観測での必要性から超伝導技術を応用した高感度の受信機が実用化されてきている。この手法を実験室分光に応用すれば、それまでの主眼であった横軸の精密決定に加えて縦軸（強度軸）の絶対値を議論することが十分に可能になると考えた。

2. 研究の目的

(1) 従来の高分解能分光法は、横軸の情報が主体であり、縦軸情報は相対強度を参考程度に利用する程度であった。しかし、縦軸の正確な情報が分かれば、例えばこれまで未帰属であったスペクトル線の帰属の一助になる可能性が十分あると思われる。本研究では、こうした未知のスペクトル線を多数抱える（すなわち分光学的にエネルギー準位構造が必ずしも十分に明らかになっていない）分子を対象に、電波領域の回転スペクトルを、超伝導技術を利用した高感度受信機を用いて測定し、そのスペクトル絶対強度を決定することにより、量子準位構造に関する新たな知見を得ることを目指した。

(2) 測定対象としては星間分子として知られているギ酸メチルを主に取り上げた。この分子は低振動のねじれ振動が存在し、本研究の着手時点で第一ねじれ振動状態までしか、振動回転スペクトルの帰属が行われていない。より具体的に述べれば室温で測定されるギ酸メチルのスペクトル線のうち 10-20%程度しか量子状態の帰属がついていない。すなわち、エネルギー準位構造が明確ではないため、分配関数のような重要な量を求めることができず、例えば星間空間でギ酸メチルを観測して、その強度から存在量を推定しようと

するとき大きな困難をもたらしている。そこで本研究ではギ酸メチルのスペクトル線の絶対強度を受動分光法で決定することにより、実効的な分配関数を求めることを試み、絶対強度の精密情報が未知の量子準位を推定する上で有効であることを示す。

3. 研究の方法

(1) 電波領域のスペクトル絶対強度を求めするために超伝導技術を用いた受動分光法を開発した。その原理を図1に示す。

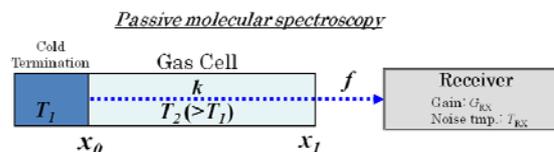


図1 受動分光法の原理

ガスセルに封入されている分子からの自然放射を観測するために受信機の反対側を低温終端させる。そこで得られた信号強度を、別途測定する、高温および低温較正源の信号強度と比較することにより絶対強度を求める。自然放射強度の理論値はガスセル内の光軸方向に沿って放射伝達式を解くことにより得る。

(2) 本実験に必要な主たる信号検出系については、産業技術総合研究所 (AIST) 所有の超伝導受信機システムを使用した。局部発振器として周波数可変高純度テラヘルツ光源（マイクロ波シンセサイザーの通倍出力）を使用し、300~450GHzの周波数範囲で測定を行った。大まかなブロックダイアグラムを図2に示す

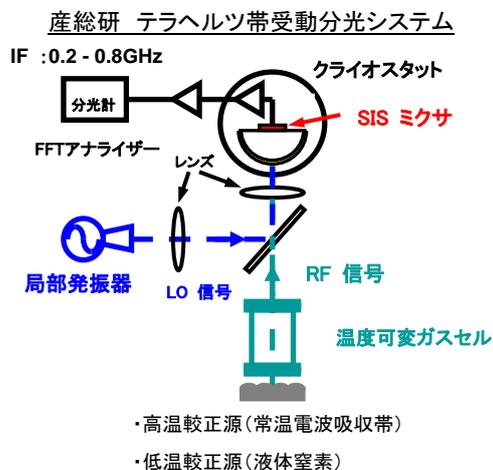


図2 産総研 テラヘルツ帯受動分光システム

ヘテロダイン検波後の中間周波数は 0.2-0.8 GHz であり、瞬時帯域 600 MHz の領域を分解能約 60kHz (およそ 10000 チャンネル) で分光した。このシステムに分光実験を行うためのガスセルを組み合わせ、ギ酸メチルをはじめとする本研究における測定対象物質を規定の温度圧力条件でガスセルに導入した。スペクトル絶対強度較正のために必要な低温・高温較正源の信頼性確保に関しては、3%以下の精度を目標とし、その方法論の検討を行った。

4. 研究成果

(1) まず本研究により開発したテラヘルツ帯受動分光法により得られるスペクトルの絶対強度測定法の定量的評価を総合的に実施した。ガスの封入圧の精度向上、ガス温度、較正源温度の精密測定などと共に、標準試料を用いた二次較正作業を併用することとした。標準試料としてはエネルギー準位構造及び振動強度がほぼ完全に明らかになっていて、純ガスが入手しやすい亜酸化窒素を選んだ。較正に用いるペクトルの再現性について確認したところ、およそ 3% 程度のばらつきが発生することが分かった。本来であれば 1% 以下の再現性が得られる見込みであったが、測定系の側帯波分離特性や局部発振器の多波長発振等が若干の誤差要因になったものと推定された。これらは将来的な課題として残ったと言える。これらの知見を基に、本研究ではひとまず精度 5% レベルで分配関数を決定することを目指した。

(2) 本手法により測定したギ酸メチルの受動分光スペクトルの一例を図③に示す。圧力幅により封入圧力の上昇と共にスペクトル線幅が大きくなり、併せて面積強度も増大していることが分かる。光学的厚みを考慮しさらに二次較正源である亜酸化窒素のスペクトル強度による補正を行った結果を図 4 に示す。

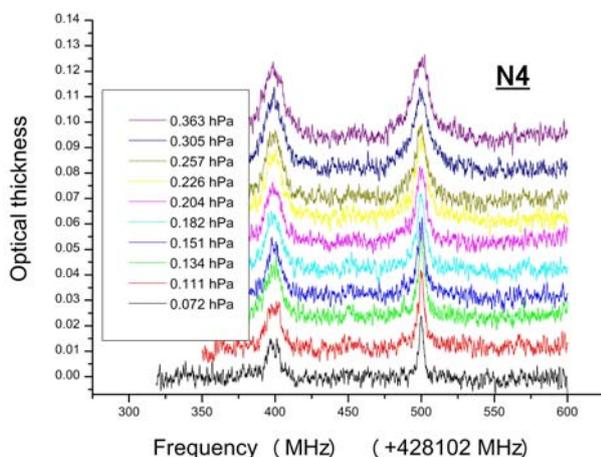


図 3 ギ酸メチルの発光スペクトルの一例

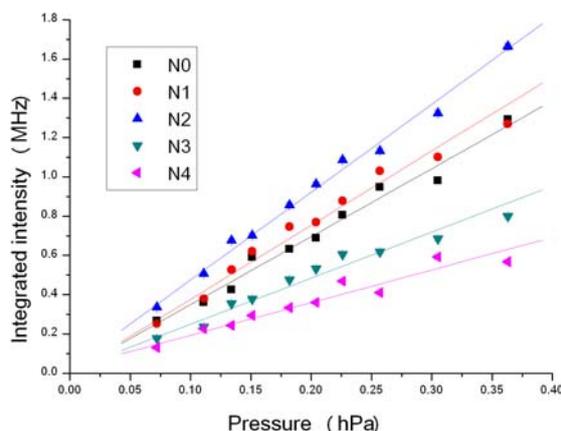


図 4 ギ酸メチルスペクトルの面積強度 (428GHz 帯の 5 本のスペクトル線についてプロットしたもの)

(3) 今回我々が用いた手法は(1)でも述べたように個別のスペクトル強度に関しては 5% ないし 10% の誤差を含んでいるが、圧力を系統的に変化させて統計処理することによりその誤差を小さくしていくことができる。そのようにして得られたスペクトル絶対強度を、振動基底状態および第一ねじれ振動状態のみを考慮した振動回転分配関数を用いて計算した理論強度を比較したところ実測値は理論値の $41 \pm 2\%$ 程度であることが判明した。これは第二ねじれ振動励起状態をはじめとする未知の(未帰属の)振動励起状態が考慮されていないことによるものと考えられた。実際 Sennet らが第一原理計算により振動励起状態を計算した結果を見ても(図 5) 常温でも十分分布可能なエネルギーにたくさんの状態が推定されている。

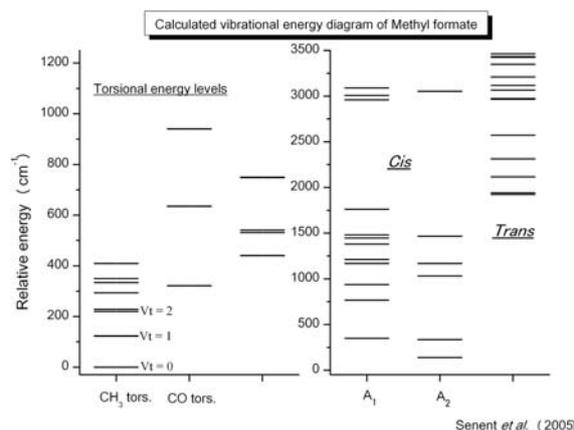


図 5 ギ酸メチルのエネルギー準位構造 (Senent et al. (2005) による第一原理計算結果を基に作成)

そこでこの計算で示されている全振動励起状態を考慮した振動分配関数を見積もったところ、常温においてそれまで使用していた

値の約 2.5 倍となり、実測のスペクトル強度がほぼ説明できることが明らかになった。

(4) さらにガスセルを改造して温度可変とし測定温度を常温から -20°C 程度まで変化させ、スペクトルの実測強度と理論強度の乖離が温度変化に伴ってどうなるかを調べた。その結果を図 6 に示す。

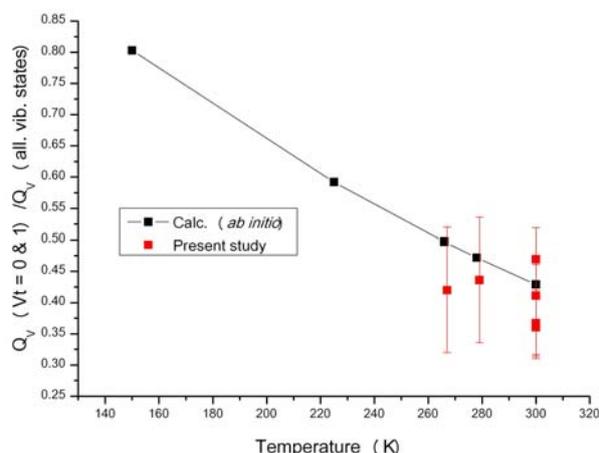


図 6 温度を変化させた場合のスペクトル強度から求めた分配関数と理論計算で得られた分配関数の比較

第一ねじれ振動励起状態まで考慮した理論強度と実測強度の乖離は測定温度の低下と共に改善し、その程度は第一原理計算から予測される傾向と矛盾しないことが判明した。このことは第一原理計算により予想されている分光学的に同定されていない未知の振動励起状態のエネルギー準位の分布が、大枠において正しいことを示している。

(5) 以上より正確な強度情報を活用することにより、未知の準位構造に関して大枠の議論が可能になることを示すことができた。今後個別のスペクトル強度の信頼性が向上すれば、より詳細な情報を得ることが可能になるであろう。現状では二次較正源まで活用して 5-10% である絶対強度の精度を 1% 以下にすることが重要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① “Laboratory Submillimeter-wave Spectroscopy by using a Heterodyne Detection Technique”, H. Ozeki, H. Ishiwata, K. Kobayashi, K. Kikuchi, T. Yamada, M. Maezawa, and S. Kohjiro, High Resolution Molecular Spectroscopy 2009, Stabia, Italy, 2009.9.3 (査読無)

- ② “SIS Mixer as Noise Detector for Optimization of Photonic Local Oscillators in Terahertz Range”, S. Kohjiro et al. (10 名中筆頭), IEEE Trans. Appl. Supercond., **19**, 389-395 (2009) (査読有) .

[学会発表] (計 4 件)

- ① 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus USA, 2010.6.20-6.24, ‘Experimental determination of the rotational partition function by a passive spectrometer’, H. Ozeki, H. Ishiwata, K. Kobayashi, K. Kikuchi, T. Yamada, M. Maezawa, and S. Kohjiro
- ② 第三回分子科学討論会, 名古屋, 2009. 9. 21-9. 24
4P020「テラヘルツ帯超伝導受信機の分子分光学への応用(3)」
尾関博之、石渡久昭、小林かおり、菊池健一、山田陸宏、前澤正明、神代暁
- ③ 電子情報通信学会ソサイエティ大会、新潟大学、2009.9.15
「テラヘルツ帯分子分光の現状と展望」
(招待講演) 尾関博之
- ④ 2009 Asia-Pacific Microwave Photonics Conference, Beijing, 2009.4.22 - 4.24.
“A 0.2-0.5 THz Low-Noise Heterodyne Receiver Based on a Superconducting Tunneling Mixer Pumped by a Photonic Local Oscillator”, S. Kohjiro et al. (9 名中筆頭),

[図書] (計 1 件)

- ① 分光測定入門シリーズ 第 9 巻 「電波を用いる分光—地球(惑星)大気、宇宙を探る—」 住吉吉英、尾関博之、高野秀路 (2009 年) 講談社サイエンティフィック

[その他]

ホームページ等

http://www.env.sci.toho-u.ac.jp/lab/ozeki_lab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾関 博之 (OZEKI HIROYUKI)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：70260031

(2)研究分担者

小林 かおり (KOBAYASHI KAORI)
富山大学・理工学研究部・准教授
研究者番号：80397166

神代 暁 (KOHJIRO SATOSHI)
産業技術総合研究所・エレクトロニクス研
究部門・超伝導計測デバイスグループ長
研究者番号：60356962

(3)連携研究者

なし