

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400226

研究課題名(和文) 星間分子探査に備えた分子・分子イオンのテラヘルツ域回転遷移周波数の精密測定

研究課題名(英文) High precision terahertz frequency measurement of rotational transitions of molecules and ions prepared for the investigation of interstellar molecules

研究代表者

松島 房和 (Matsushima, Fusakazu)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：40142236

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：国際的な星間分子観測プロジェクト(ALMA, SOFIA, Herschelなど)における遠赤外域のスペクトル研究を地上の実験室で支えるために、世界で唯一6テラヘルツまで調べられる富山大学の遠赤外分光計を用いて、分子や分子イオンの回転遷移の周波数を数十kHzの精度で精密に測定した。D₂H⁺、¹⁵NH₃、HCO⁺(同位体分子を含む)などの測定を行った。とくにD₂H⁺の測定値はこのイオンの分子定数改良に貢献した。

研究成果の概要(英文)：Rotational transition frequencies of molecules and molecular ions were measured precisely with an accuracy of several tens of kHz by using far-infrared spectrometer in Toyama University. Measured species were D₂H⁺, ¹⁵NH₃ and HCO⁺ (including its isotopomers). Obtained spectral data supports the far-infrared investigations in several international research projects of interstellar species (such as ALMA, SOFIA). Our data of D₂H⁺ successfully contributed to improve molecular parameters of this species.

研究分野：数物系科学

キーワード：テラヘルツ 遠赤外 電波天文学 分子イオン 分光学

1. 研究開始当初の背景

近年、星間分子を研究対象とした電波天文学はテラヘルツ(遠赤外)領域へと進展しつつある。終了したHerschel 以外にALMA, SOFIA などの観測プロジェクトは今後も遠赤外域の膨大なスペクトルデータをもたらし、これを解析し支えるための実験室分光の役割は大きい。

電波天文で必要とされるスペクトルデータは、電波源の運動によるドップラーシフトまで考慮できるものでなくてはならず、従って、テラヘルツ域でも数十キロヘルツ程度の周波数精度が要求される。

一方、最近のテラヘルツ光源の進展は目覚ましいものの、非破壊検査や、薬物の指紋スペクトルの検出を最終目標とした光源開発が主流であるためか、周波数測定の精度の点からみるとまだまだ電波天文からの期待に答えられるような高精度の分光測定を可能とするものは見当たらない。

これに対し、われわれは、90年代はじめに炭酸ガスレーザーの差周波を利用した波長可変のテラヘルツ(遠赤外)分光計を製作し、6THz までのテラヘルツ域を測定対象として分子スペクトルの周波数をマイクロ波分光と同程度の高精度で測定できることを示してきた。本研究と同型の遠赤外分光計は、以前、米国のNIST、イタリアのLENSにもあったが、現在では富山大学のものだけが稼働している。したがって、少なくとも現在3THzをこえるテラヘルツの領域でキロヘルツの精度の測定ができるのは世界中でもわれわれの分光計のみであるといっても過言ではない。

これまで水素を含む軽いイオン分子の高分解能分光は、シカゴ大学などを中心に、主として3ミクロン帯の赤外域でなされてきた。そのため、赤外域の振動回転スペクトル、あるいは、回転遷移であっても量子数が大きな遷移だけが測定されてきた。本研究ではこれまで測れなかった低い周波数の遠赤外域回転遷移を対象として測定できるのが特長である。

2. 研究の目的

電波天文で必要とされるスペクトルデータは、テラヘルツ域でも数十キロヘルツ程度の周波数精度が期待される。このような要請に答えられるデータを採集できることが、我々の分光装置の特徴である。われわれの分光計を用いて、星間化学に関連する分子や分子イオンの回転スペクトル線を対象に、それらの周波数を数十kHzの精度で精密に測定することにより、間近に迫った遠赤外電波天文に備えた良質の分光データを確保する。

これまでも同じ研究趣旨で何回か科研費の補助をいただいていたが、今回が申請代表者への最後の交付となったのでこれまでやり残してきた対象の測定を重点的な目標とした。

本科研費の研究計画段階で測定対象として挙げていたものは以下のようなものである。

(1) 分子イオンの回転スペクトル

水素原子を含む分子イオンとして基本的な H_3^+ 型イオンの同位体において、 H_2D^+ は以前の我々の仕事で測定済みであるが、 D_2H^+ の測定はまだほとんど進んでおらず重要な対象である。HCNとisoelectronicな N_2O^+ と HCO^+ はまだ一部の回転線を測定しただけであるので、試料セルや放電方法の改良をしながら網羅的に測定を進める。アンモニアとisolectronicなイオンとして H_3O^+ も測定候補である。我々の測定により、これらイオンの回転スペクトルの周波数は2桁から3桁程度改良する事ができ、分子のエネルギー構造の計算方法に関する諸説に対しても、試金石の役割をはたすデータが提供できる。

(2) ねじれ振動による分子の遠赤外スペクトル

メタノールに代表されるように、内部回転自由度のある分子はこれに起因するねじれ振動のバンドを持ち、遠赤外域のスペクトルを豊富に提供する。このバンドの周波数を精密かつ系統的に測定できれば、分子のハミルトニアン記述に必要な多くのパラメーターを決定することができ、膨大な数になるであろうスペクトル線の周波数を、計算によって予測し処理することを可能にすることができる。これは星間分子スペクトルの"weed(雑草)抜き"にはきわめて大切な仕事である。

(3) 高振動励起状態の分子の回転スペクトル

我々は熱した試料セルや交流放電セルにより高振動励起状態の分子についても回転スペクトルを測定できることを示してきた。太陽黒点付近の水分子にみられるように、高温環境下での回転スペクトルも将来の星間分子のテーマの1つである。とくに水分子は遠心力歪みの大きな分子として、分子の理論でも沢山の計算方法が試行されているが、これらの理論開発にとっても本研究のデータが、試金石の役割をはたすはずである。

3. 研究の方法

我々の用いる波長可変遠赤外分光計は、図1のように2本の炭酸ガスレーザーの差周波を基にしたものである。MIMダイオードと呼ばれる点接触型の非線形素子を利用して、周波数の良く知られている炭酸ガスレーザーの発振線2本の差周波をとる。さらに、周波数の変えられるマイクロ波源を加えてサイドバンド光を発生させ、周波数可変の遠赤外光を得る。光源のパワーは百nW程度で小さいが、6THzまでの分光ができる。中性分子については、この分光装置に簡単な試料セルをつけるだけで測定が可能である。測定

する分子イオンの生成には、グロー放電型の放電セルを用いるか、より低電流で使える extended negative glow 型の放電試料セルを用いる。

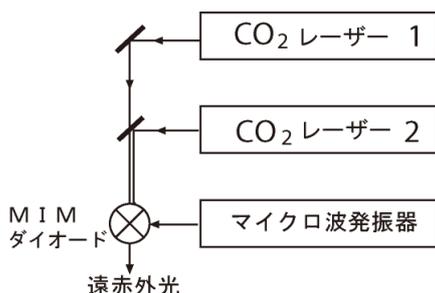


図1. 波長可変遠赤外分光計の原理

測定対象は以下のようなものを想定した。

(1) 分子イオンの測定

分子イオンの測定に於いては、これまで用いていたグロー放電型のセルのかわりに主に extended negative glow 方式の放電セルを用いて測定を進める。extended negative glow 方式の放電セルはイオン生成効率が良く、低圧の試料ガスを使用して測定ができるため、高価な同位体ガスを使うことも出来る。測定対象とする分子イオンには次のようなものがある。

・ HCO^+ イオン：多くの星間空間に存在する星間分子であり、出来るだけ多くの同位体を対象として測定する。

・ D_2H^+ イオン： H_3^+ 型は分子の対称性から回転遷移を見ることが出来ないがそのD置換体は測定可能である。長い間測定が出来ていない D_2H^+ イオンに挑戦する。

・ CH^+ イオン：以前測定しようとした際はうまく測定できなかった。際めて微量のガスを長時間安定に供給することが大切で、この微量な流量コントロールができなかったためであると考えている。そこで、本研究では、マスフローコントローラーを備品として計上しており、これを用いてイオンの測定を進める。

(2) 高い回転エネルギー準位の回転遷移の測定

回転量子数の大きな回転遷移や振動励起状態の回転遷移は、遷移の始状態が高いエネルギーのため分子の分布数が少なく、スペクトル線の強度も弱い。試料を高い圧力まで封入する、温度を上げる、放電を利用して分子を励起するなどの方法でスペクトル線を強めて測定する。

4. 研究成果

(1) HCO^+ とその同位体分子イオンの測定

HCO^+ イオンは HCN とアイソエレクトロニックな分子イオンであり、星間空間でも強いス

ペクトルをもたらしている。このイオンの回転定数をより精度よく決めるには遠赤外域の回転周波数測定が必要であり、また、宇宙空間での同位体分子の存在比を研究するためには、同位体の観測に必要な周波数データが必要である。そこで、 HCO^+ について、各原子の同位体 H と D, ^{12}C と ^{13}C , ^{16}O と ^{18}O からなるアイソトポマーのうち、 HCO^+ , DCO^+ , H^{13}CO^+ , D^{13}CO^+ , HC^{18}O^+ , DC^{18}O^+ , についてスペクトルの検出と周波数測定をおこなった。

対象の分子イオンは ext. neg. glow 放電セル中に CO , H_2 , アルゴン(アイソトポマーの場合はこれらガスの同位体)を混合して流し、液体窒素で放電管壁を冷却しながら放電して生成した。測定したスペクトル線の本数はそれぞれ、 HCO^+ 14 本, DCO^+ 12 本, H^{13}CO^+ 11 本, D^{13}CO^+ 13 本, HC^{18}O^+ 14 本, DC^{18}O^+ 9 本である。これまでのマイクロ波域の測定データなども含めて

$$E = BJ(J+1) - D\{J(J+1)\}^2 + H\{J(J+1)\}^3 + L\{J(J+1)\}^4$$

の回転エネルギーの式に合わせて解析した結果、以下のような分子回転定数(単位は全て MHz)を得た。

HCO^+

$$B = 44594.42920(38)$$

$$D = 8.28478(50) \times 10^{-2}$$

$$H = 1.84(20) \times 10^{-7}$$

$$L = -1.52(25) \times 10^{-10}$$

DCO^+

$$B = 36019.767810(86)$$

$$D = 5.57996(11) \times 10^{-2}$$

$$H = 7.84(51) \times 10^{-8}$$

$$L = -3.33(57) \times 10^{-11}$$

H^{13}CO^+

$$B = 43377.3027(22)$$

$$D = 7.84167(70) \times 10^{-2}$$

$$H = 5.21(72) \times 10^{-8}$$

D^{13}CO^+ 13 本,

$$B = 35366.70942(43)$$

$$D = 5.34067(35) \times 10^{-2}$$

$$H = 5.40(90) \times 10^{-8}$$

$$L = -1.34(72) \times 10^{-11}$$

HC^{18}O^+

$$B = 42581.2537(39)$$

$$D = 7.5473(22) \times 10^{-2}$$

$$H = -1.66(52) \times 10^{-7}$$

$$L = 1.82(41) \times 10^{-10}$$

DC^{18}O^+

$$B = 34413.785380(94)$$

$$D = 5.06654(16) \times 10^{-2}$$

$$H = 7.50(83) \times 10^{-8}$$

$$L = -4.73(109) \times 10^{-11}$$

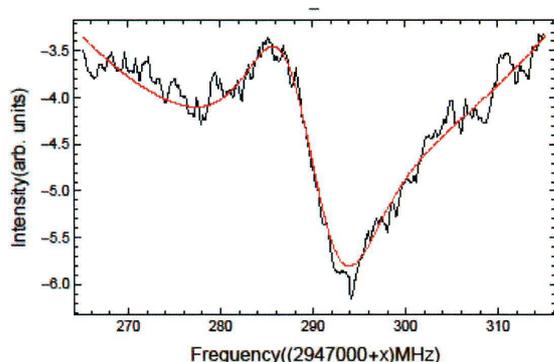
測定データと改良された分子定数を公表すべく、論文を準備中である。また、途中経過の成果は国内学会と国際学会にて発表した。

(2) D_2H^+ イオンの測定

星間分子の進化過程で進化の出発点の役割を果たすのが水素原子3つからなる H_3^+ イオンである。 H_3^+ 型は分子の対称性から回轉遷移の吸収・発光スペクトルを見ることが出来ないが、その D 置換体は測定可能である。これまで、 H_2D^+ は以前の我々の仕事で測定済みであるが、 D_2H^+ の測定は世界的にもまだほとんど進んでおらず重要な対象である。

本研究では CH^+ の測定へ移る前に米国ジェット推進研究所 (JPL) の研究者からの要請で D_2H^+ の測定にトライすることにした。

以前の D_2H^+ の測定はグロー放電セルで行ったが、その方法では D_2H^+ は見えなかった。今回は ext. neg. glow のセルで実験を進め、これまでに 2 本の線を確認し周波数測定を行った。1 本は $1_{11} 0_{00}$ 線であるが、これは低周波の線であり、すでにドイツのグループが光励起と質量分析法を組み合わせる精度よく周波数を測定しているものである。我々は装置の感度と周波数の確認をするために見た線である。もう 1 本はこれまでに測定が無い $3_{13} 2_{02}$ 線で、周波数は 2947289.848(100) MHz と求まった。このスペクトル線のチャートを下に示す。



非常に弱い吸収線であるため、バックグラウンドの歪みのなかに埋もれそうであるが、モデルとなる Voigt 型関数系で実線のようにフィットして中心周波数を決めることが出来た。これまでに JPL 研究所で測られたマイクロ波領域の線に比べてずっと高周波であるため、1 本だけでもデータとして加えると従来の分子定数を大きく改善することが出来る。このほかに測定が出来そうな線の候補がまだ 2-3 本あったが、検出器が故障して復帰に時間がかかったことと、JPL のデータ発表が急がれていたことから、我々のデータ 1 本を JPL のデータと合わせて解析し、Journal of Molecular Spectroscopy 誌に論文を公表した。

(3) $^{15}\text{NH}_3$ 分子の測定

検出器が壊れたので、トラブルシューティング、修理、修理後の状態確認に半年ほどかかった。修理後も検出器の状態確認のために放電の必要がない分子の測定を優先した。そのため D_2H^+ の測定を中断し $^{15}\text{NH}_3$ の測定に切り

替えた。

この分子は星間分子として歴史的にも早くから見つかっているアンモニア分子の窒素同位体であり、星間空間のアイソトープ比の研究をする上で宇宙での検出が必要な分子であり、その実験室での分光データも必要となるものである。

試料への放電を必要とせず測定が出来るが、エネルギーの高い状態の回轉遷移や回轉の量子数 K が 3 だけ変化する ($K=3$) 禁制遷移は強度が弱いので真空装置の気密度をよくして、貴重な同位体ガスを長時間測定のためにセル内に留められるようにする必要があった。遠赤外用の窓剤であるポリプロピレンはこれまで良い接着剤が無かったため窓部からの真空漏れが防げなかったが、今回は最近進歩している接着剤をいろいろ試すことにより、漏れの少ない試料セルを開発した。これにより、弱い吸収線を測定することが出来た。 $K=3$ の禁制遷移も 2 本測定出来ている。この測定は本科研費の期間を過ぎて今もなお継続中で、この分子の回轉定数の改良が進んでおり、まもなく成果をまとめられる予定である。

(4) 期間内にやり残したことの継続

フローコントローラーを準備しながら、急ぐべき測定が入ったり、検出器の故障などであとへまわした CH^+ の測定、及び D_2H^+ のさらなる測定については、計画年度後になったが在職の残った時間で測定をすべく現在準備を進めている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

H. Mueller, K. Kobayashi, K. Takahashi, K. Tomaru, F. Matsushima, "Terahertz spectroscopy of N^{18}O and isotopic invariant fit of several nitric oxide isotopes", Journal of Chemical Physics, vol. 310, 92-98 (2015), 査読あり

S. Yu, J. C. Pearson, B. J. Drouin, C. E. Miller, K. Kobayashi, and F. Matsushima, "Terahertz spectroscopy of ground state HD^{18}O ." Journal of Molecular Spectroscopy, 328, 27-31 (2016). 査読あり

S. Yu, J.C. Pearson, T. Amano, F. Matsushima, "THz spectroscopy of D_2H^+ ", Journal of Molecular Spectroscopy. vol.331, 6-8 (2017), 査読あり

[学会発表](計 11 件)

1 鈴木まり, 大石諒, 松島房和, 森脇喜紀, 天竺堯義, 「遠赤外領域での HCO^+ イオンの ^{13}C 同位体分子の分光」, 日本物理学会年会, 2015 年 03 月 22 日, 早稲田大学

2 大石諒,宮本達也,鈴木まり,森脇喜紀,松島房和,天竺堯義,「HCO+, DCO+のテラヘルツ域回転遷移の周波数測定」, 分子分光研究会, 2014年05月16日, 東京大学駒場

3 R.Oishi, T.Miyamoto, M.Suzuki, Y.Moriwaki, F.Matsushima, “High-J rotational lines of HCO+ and its isotopologues measured by using evenson-type tunable FIR spectrometer”, 69th International Symposium of Molecular Spectroscopy, 2014年06月16日, Columbus, Ohio, USA

4 M.Suzuki, R.Oishi, Y.Moriwaki, F.Matsushima, “High-J rotational lines of 13C isotopologues of HCO+ measured by using evenson-type tunable FIR spectrometer”, 70th International Symposium of Molecular Spectroscopy, 2015年06月22日, Urbana-Shanpaign, Illinois, USA

5 吉田開, 荒谷聡志, 藤田瑞樹, 鈴木まり, 大石諒, 松島房和, 森脇喜紀, 天竺堯義, 「遠赤外領域でのD₂H⁺分子の分光」, 日本物理学会北陸支部定例学術講演会, 2014年12月13日, 福井大学

6 藤田瑞樹, 鈴木まり, 山口瑛真里, 松島房和, 森脇喜紀, 天竺堯義, 「星間分子イオンの遠赤外領域回転遷移周波数の測定」, 日本物理学会 2016年春季大会, 2016年03月22日, 東北学院大学

7 久蔵仁美, 山口瑛真里, 藤田瑞樹, 鈴木まり, 松島房和, 森脇喜紀, 天竺堯義, 「遠赤外領域でのD₂H⁺分子の分光」, 日本物理学会北陸支部学術講演会 2015年11月28日, 金沢大学

山口瑛真里, 岡野芳樹, 藤田瑞樹, 長草裕志, 山本航平, 森脇喜紀, 小林かおり, 松島房和, 「テラヘルツ領域における¹⁵NH₃分子の回転スペクトル測定」, テラヘルツ科学の最先端III, 2016年11月24日, 福井県三国市, 三国観光ホテル

長草裕志, 山口瑛真里, 岡野芳樹, 藤田瑞樹, 山本航平, 森脇喜紀, 小林かおり, 松島房和, “遠赤外領域での¹⁵NH₃分子の分光”, 日本物理学会北陸支部定例学術講演会, 2016年11月26日, 富山市, 富山大学

岡野芳樹, 山口瑛真里, 藤田瑞樹, 長草裕志, 山本航平, 森脇喜紀, 小林かおり, 松島房和, “¹⁵NH₃分子回転スペクトル線のテラヘルツ域周波数測定”, 原子衝突学会第41回年会, 2016年12月11日, 富山市, 富山大学

M. Fujita, E. Yamaguchi, Y. Okano, Y. Nagakusa, K. Yamamoto, K. Kobayashi, Y. Moriwaki, H.S.P. Mueller, F. Matsushima, “Frequency measurement of rotational transitions of ¹⁵NH₃ using Evenson-type tunable far-infrared spectrometer”, the 6th International Workshop on Far-Infrared Technologies and The 2nd International Symposium on Development High Power Terahertz Science and Technology

(IW-FIRT2017/DHP-TST2017) (国際学会), 2017年03月08日, Fukui, Fukui University

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松島 房和 (MATSUSHIMA FUSAKAZU)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号: 40142236

(2) 研究分担者

森脇 喜紀 (MORIWAKI YOSHIKI)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授
研究者番号: 90270470
小林 かおり (KOBAYASHI KAORI)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・准教授
研究者番号: 80397166