

同位体分子種を含むメタノール及び アセトニトリルの低速分子線の生成 とその特性に関する研究

上智大学理工学部物質生命理工学科 A0976757 山野 基大

背景・本実験の目的

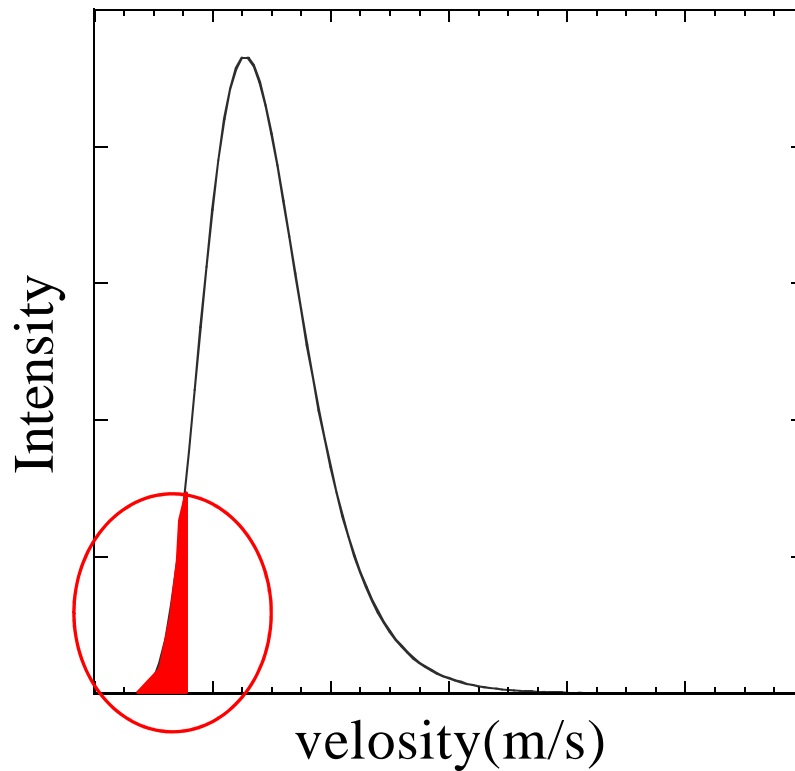
星間分子雲における低温・低圧状態での
イオン-極性分子反応の反応速度測定



シュタルク分子速度フィルターを用いて同位体分子種を
含むメタノール、アセトニトリルの低速分子線の生成実験
を行い、その特性を調べた

低速極性分子の生成原理

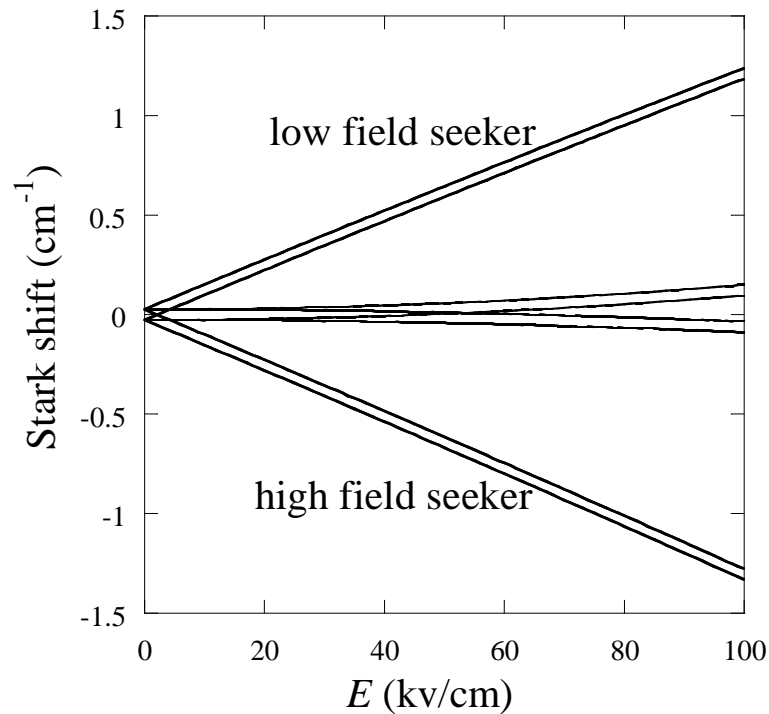
速度分布



CH₃OH 2.8kV

分子を冷却するのではなく、
低速の部分だけを選別する。

低速極性分子の生成原理 ～シュタルク効果の利用～



(ND₃ J=1)

$$\Delta W_{\text{Stark}} = \pm \sqrt{\left(\frac{W_{\text{inv}}}{2}\right)^2 + \left(\mu|E| \frac{MK}{J(J+1)}\right)^2}$$

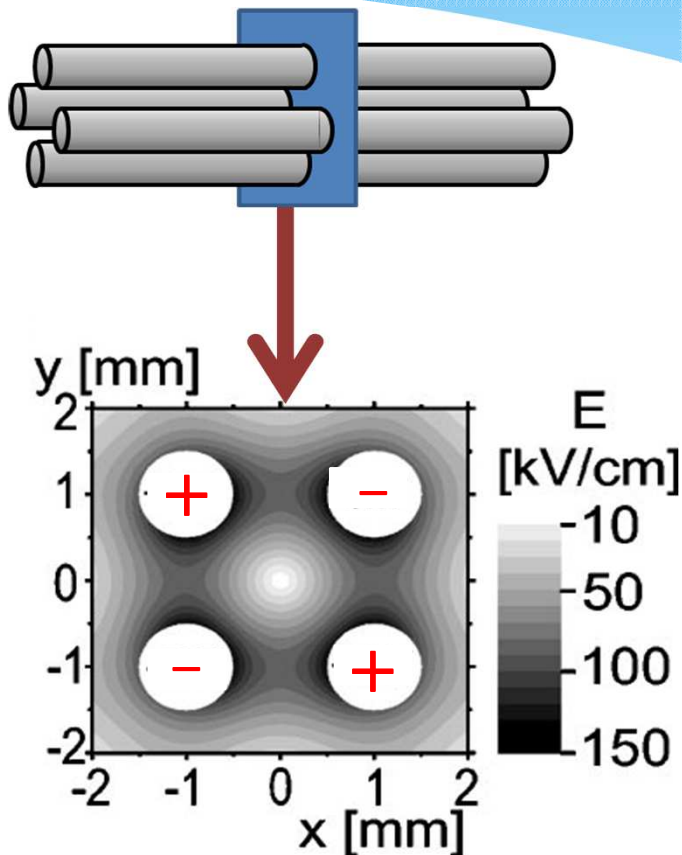
電場によるシュタルク効果によって
回転エネルギーの準位が分裂



結果的に並進エネルギーが低い
分子だけを選別できる

低速極性分子の生成原理

四重極電場



Low Field Seeker



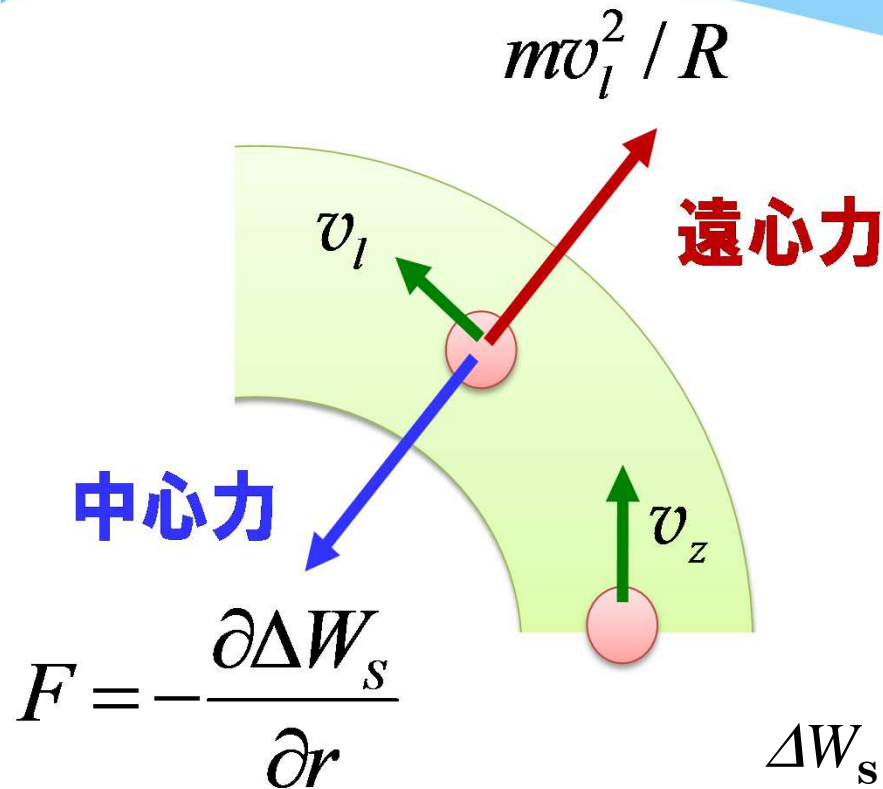
ガイド電極の中心へ

High Field Seeker



ガイド電極の外へ飛び出す。

軸方向の速度選別



遠心力とシュタルクシフトの空間依存性から生じる中心力が釣り合った時だけ、ガイドされる。

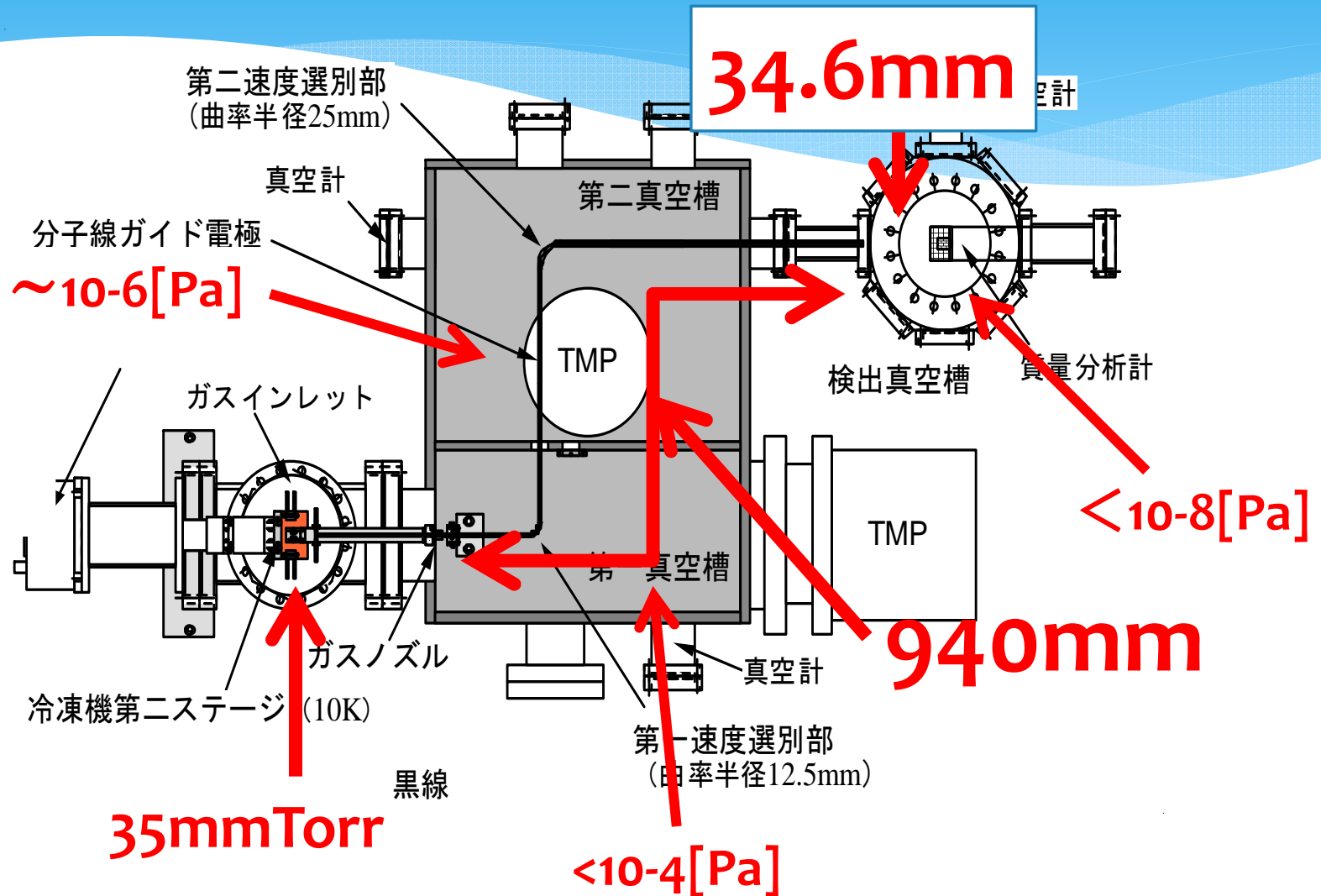
ΔW_s = シュタルクシフトエネルギー
 R = ガイド電極の曲率半径
 r = 空間座標

軸方向の速度選別

$$* v_l = \sqrt{\frac{R}{m} \left| \frac{\partial \Delta W_s}{\partial r} \right|}$$

- * つまり質量が重いほど、選別される軸方向の速度は遅くなる。

シュタルク分子速度フィルター



本研究の内容

I. 低速分子線の生成

CH_3CN , CD_3CN , CH_3OH , CH_3OD , CD_3OD

A) 飛行時間法による速度分布の決定・極性分子の特性の比較

B) 低速分子線の数密度の決定

C) 解離生成イオンの相対強度測定

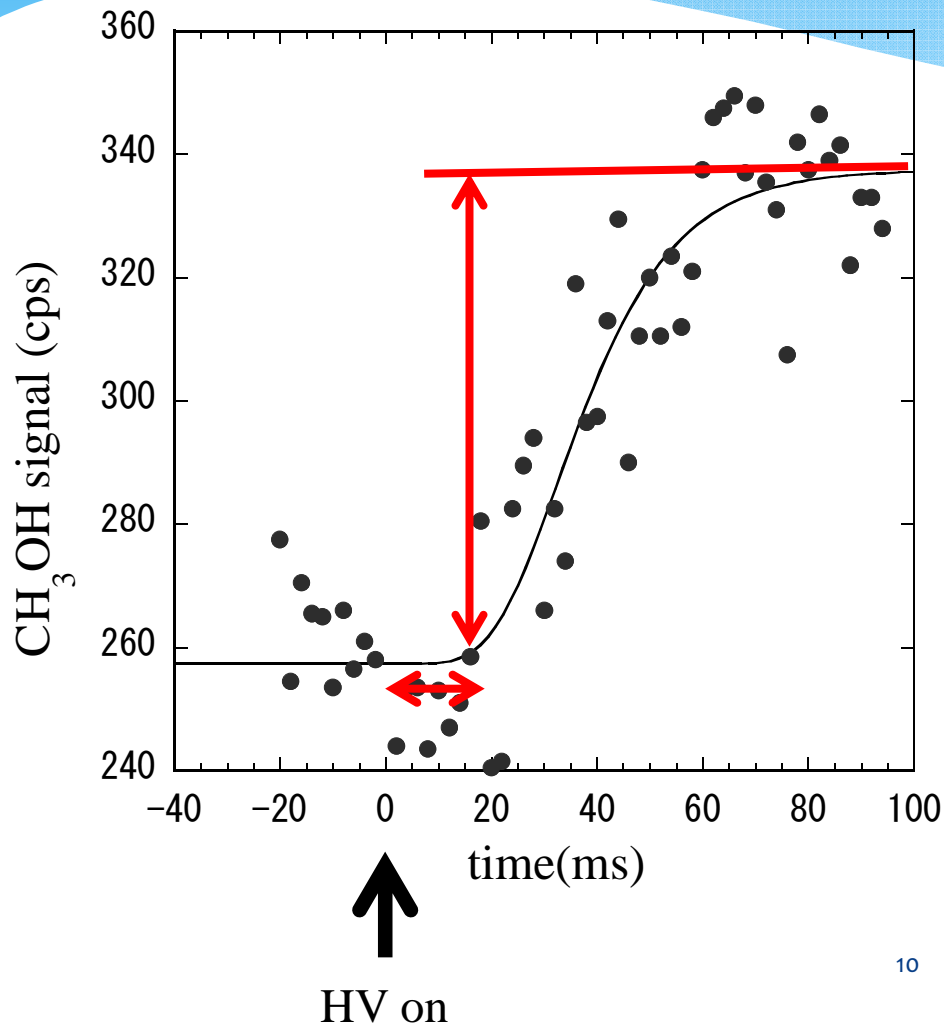
II. モンテカルロシミュレーション

A) 軸方向速度分布の実験との比較

B) 径方向速度分布の測定

C) 低速 CD_3CN , CH_3OH の回転状態分布

低速CH₃OHの飛行時間法測定



◆ Gompertz 関数

$$I(t) \propto \exp[-\exp[-k(t - t_c)]]$$

実験データを非常によく再現

Martin T. Bell *et al.*, Faraday Discuss. 142, 73 (2009)

$$I(t) = I(v), t = L/v \quad L: \text{飛行距離}$$

$I(t)$ = 時刻 t の時の信号数
→ $I(v)$ = 速度 v の時の信号数

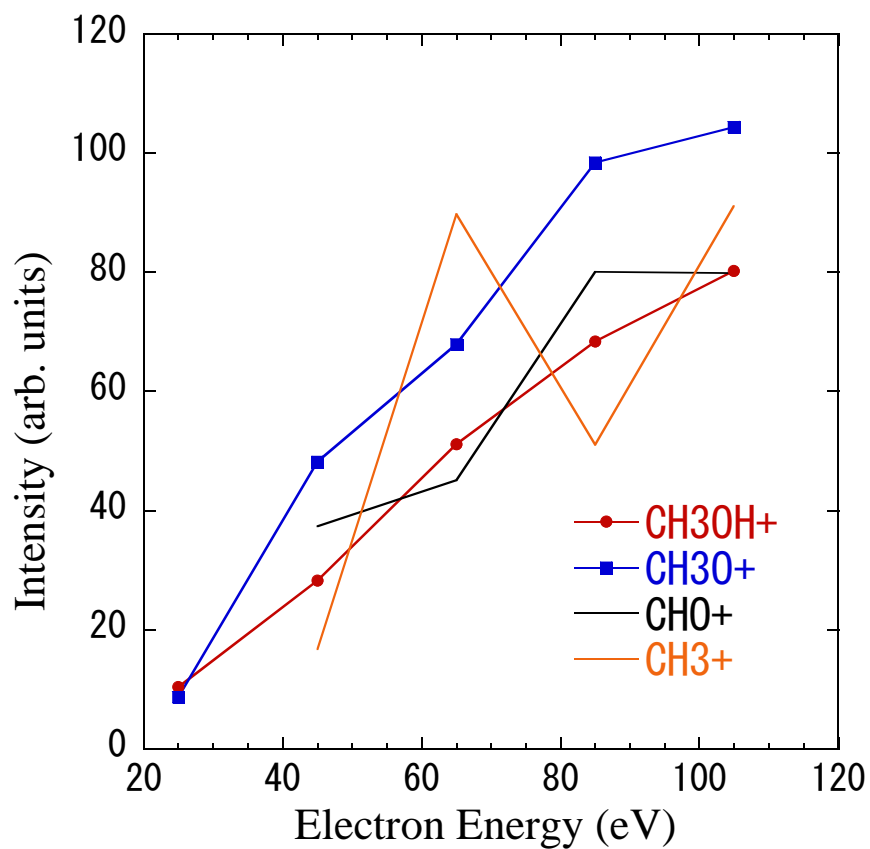
◆ 速度分布関数

$$f(v) = \frac{dI(v)}{dv} = \frac{d}{dt} \left| \frac{dt}{dv} \right| I(v) = \frac{L}{v^2} \left(\frac{dI(t)}{dt} \right)$$

$$t = L/v$$

低速CH₃OHで生成されるイオン 強度の電子エネルギー依存性

生成イオン毎の信号強度変化



E_e [eV]	CH ₃ OH ⁺	CH ₃ O ⁺	CHO ⁺	CH ₃ ⁺
25	1	0.8		
45	1	1.7	1.3	0.6
65	1	1.3	0.9	1.8
85	1	1.4	1.2	0.7
105	1	1.3	1	1.1

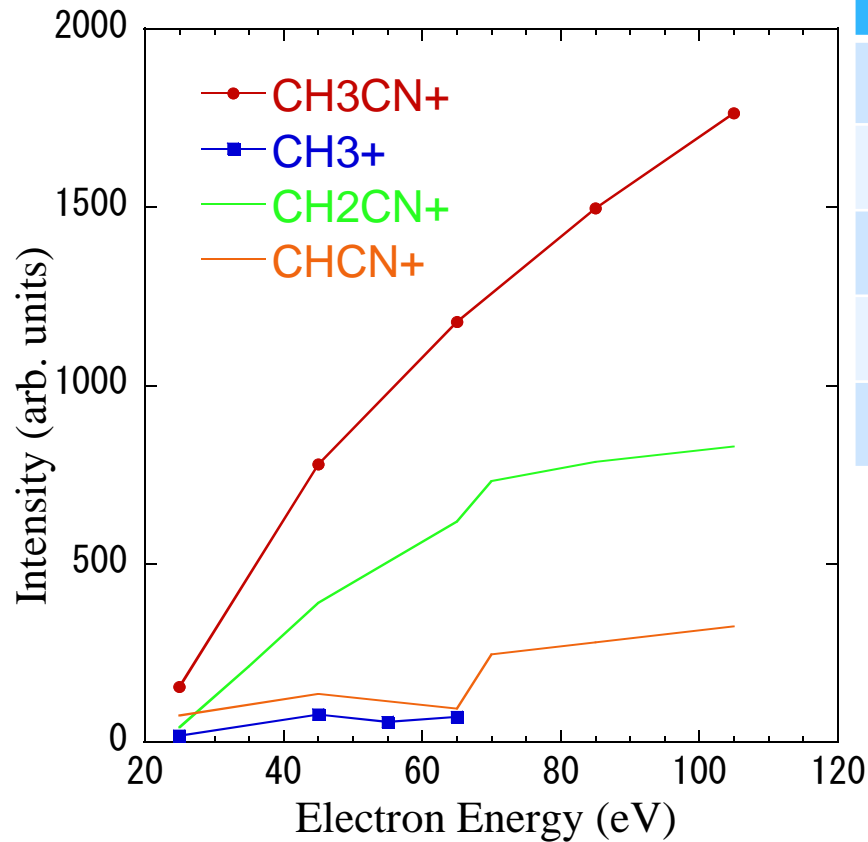
- 直接解離イオンCH₃OH⁺と比較して、解離生成イオンCH₃O⁺の割合が常に大きい
- 低速CD₃ODでも、解離生成イオンCD₃O⁺の割合が常に大きかった。



速度分布、密度測定では解離イオン
CH₃O⁺ CD₃O⁺を利用すべき

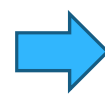
低速CH₃CNで生成されるイオン強度 の電子エネルギー依存性

生成イオン毎の信号強度変化



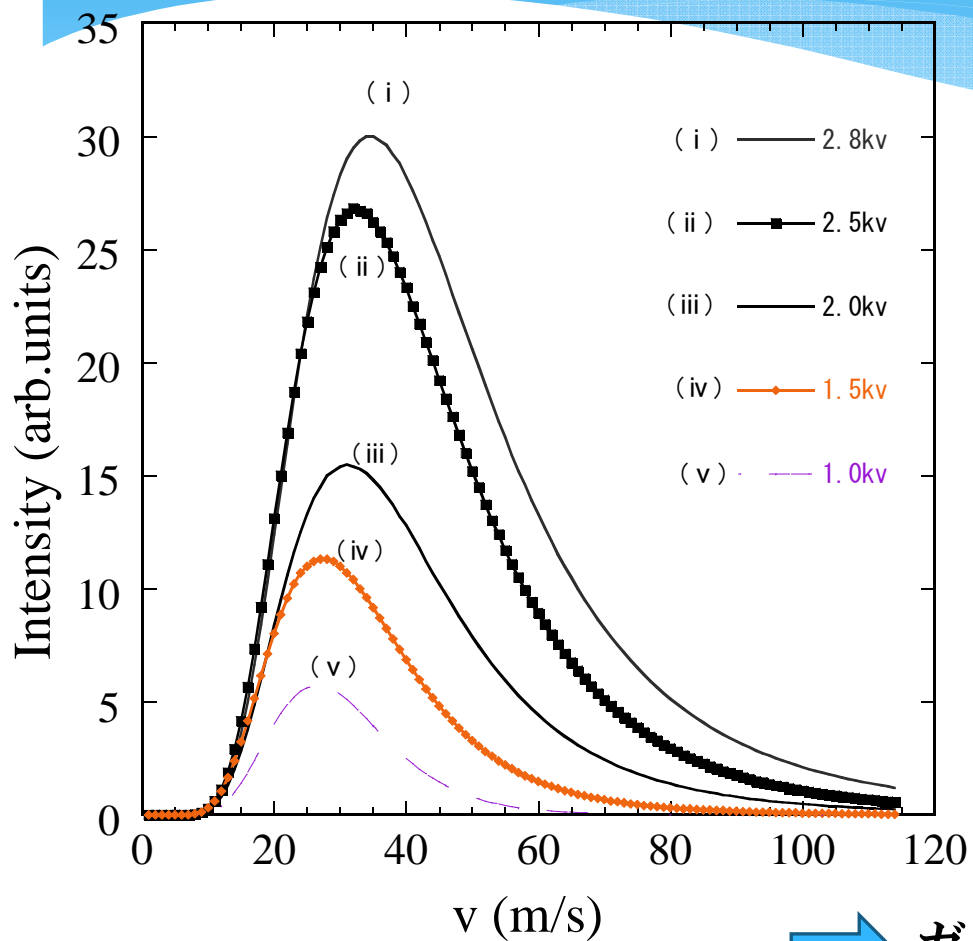
E_e [eV]	CH ₃ CH ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₂ CN ⁺	CHCN ⁺
25	1	0.1	0.3	0.5
45	1	0.1	0.5	0.2
65	1	0.1	0.5	0.1
85	1		0.5	0.2
105	1		0.5	0.2

- 直接解離イオンの割合が常に大きい
- CD₃CNでも直接電離イオンの割合が常に大きかった。



速度分布、密度測定では直接電離イオン
を利用すべき

CH₃CNの速度分布



V(kV)	V _{peak} (m/s)	T _{trans} (K)
2.8	35 (2)	6(0.5)
2.5	32 (2)	5(0.6)
2.0	32 (3)	5(0.9)
1.5	28 (3)	4(0.9)
1.0	27 (5)	4(2.5)

➡ ガイド電圧の増加につれピーク速度が増え、
温度が上がる

低速分子線の特徴

	M	v_{peak} (m/s)	T_{peak} (K)	$n(\text{cm}^{-1})$	V(kV)
CH₃OH*	32.04	26(3)	2.6(3)	$9.8(5) \times 10^3$	± 2.8
CH₃OD	33.05	26(4)	2.6(3)	$2.1(1) \times 10^4$	± 2.8
CD₃OD	36.07	27(5)	3.3(4)	$7.5(5) \times 10^3$	± 2.8
CH₃CN	41.05	35(2)	6.1(7)	$5.9(1) \times 10^4$	± 2.8
CD₃CN*	44.07	35(2)	6.5(7)	$9.8(2) \times 10^4$	± 2.8

赤:今回初めて低速分子の生成が確認された極性分子
※シミュレーションとの比較を初めて行った分子

低速分子線の特徴まとめ

- I. アセトニトリルはメタノールより質量が重いにも関わらず速度が速い



アセトニトリルの方がシュタルクシフトエネルギーが高い

- II. CD_3CN の方が CH_3CN よりも質量が重いにも関わらず速度が同じ



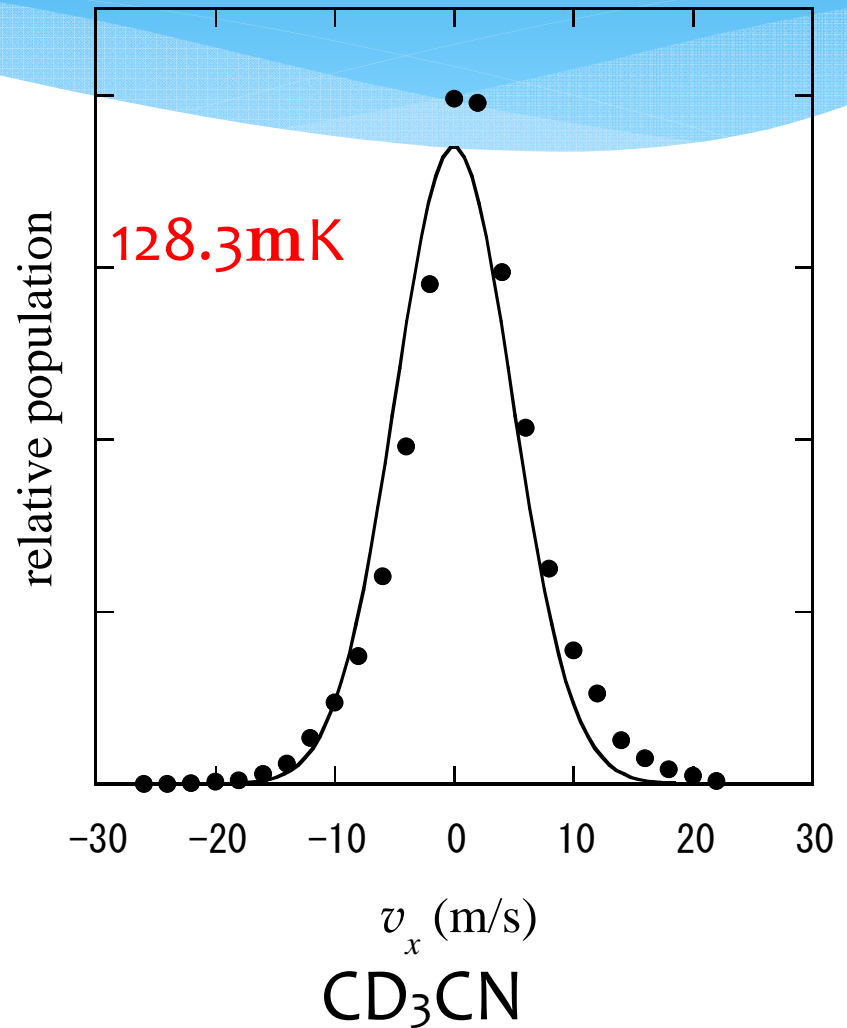
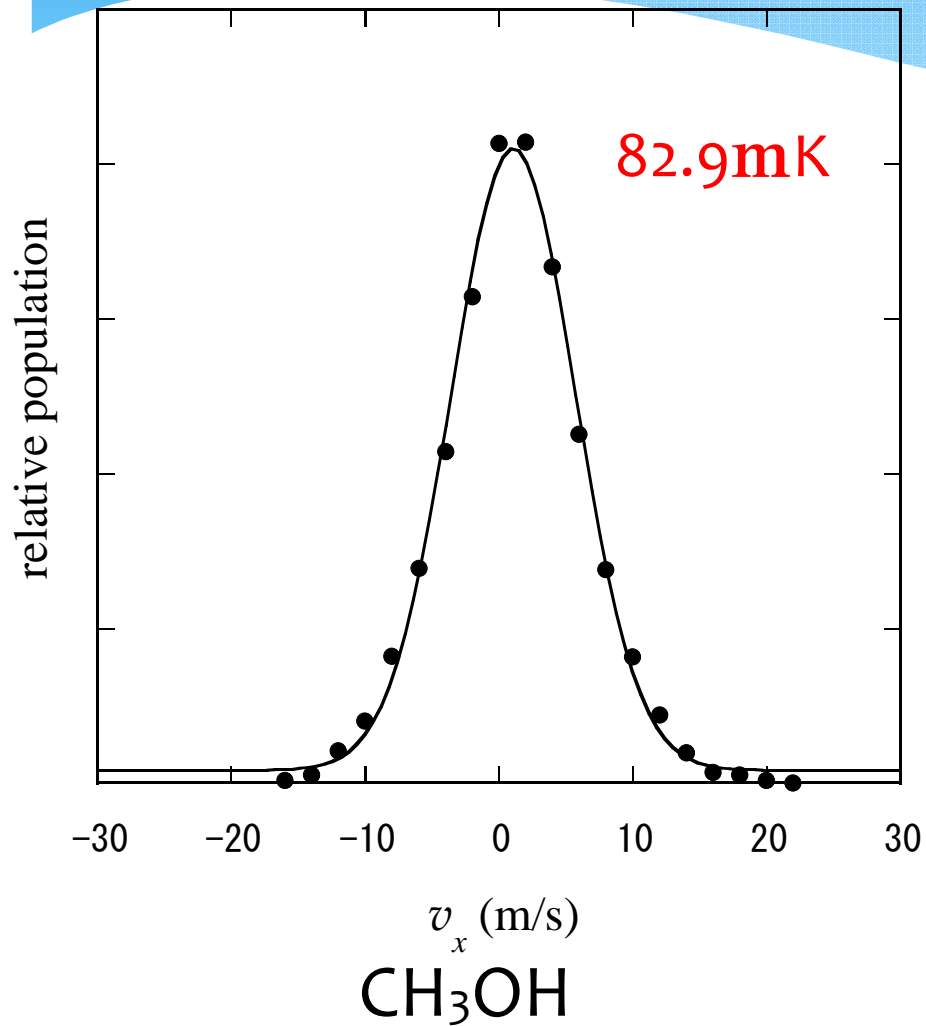
CD_3CN の方がシュタルクシフトエネルギーが高い

- III. CH_3CD が同位体の中で一番密度が高い



CH_3CD がシュタルクシフトエネルギーが高い

シミュレーション ～径方向の速度分布～



まとめ

- * 本研究で、新たに CH_3OH とその同位体分子種の低速分子線の生成に成功した。
- * 電子衝撃による低速分子線の解離イオンの生成比率の測定を行った。
- * シミュレーションの結果から、双極子モーメント及び回転定数の正確性を確認できることも分かった。