

超音速分子線においてメタン分子の回転温度

(岡大理) ○唐 健、瀬戸山敬子、平尾強司、上杉直雅

Rotational Temperature of Methane in Supersonic Molecular Beam

J. Tang, K. Setoyama, T. Hirao, and N. Uesugi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University

Rotational temperature of methane in supersonic molecular beam was investigated by the rovibrational transitions of the ν_3 band. An infrared spectrometer with cw-OPO laser was used for the observation. The rotational temperature of CH_4 derived from transitions up to $J = 2$ was 10 K, consistent with the rotational temperature derived for the OCS molecule. Much higher rotational temperature (~ 70 K) with large diversity was obtained from higher J transitions of CH_4 , which could be attributed to the incomplete relaxation of rotational-level distribution of light molecule in supersonic molecular beam.

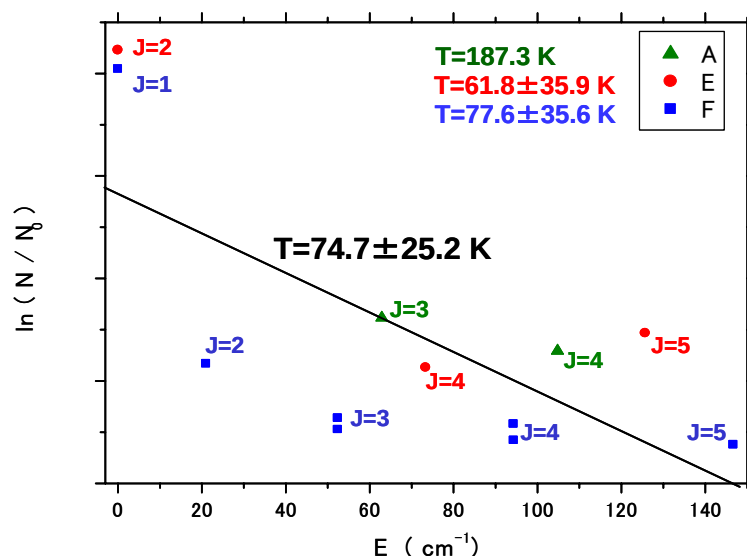
超音速分子線において CH_4 分子の回転温度はさまざまな条件において 10～40 Kであり、3つの核スピン対称種の分布がお互いに変換しないまま冷却されていることが報告されている⁽¹⁻³⁾。その回転温度は熱平衡でないことも指摘された⁽³⁾。

本研究では赤外cw-OPOレーザー分光器を用いて、超音速分子線中の CH_4 分子の振動回転スペクトルによって回転温度を再検討した。cw-OPOレーザー (LINOS OS4500) は全固体Nd-YAGポンプレーザー (1.2 W) とMgO:PPLN非線形結晶を用いて、発振範囲 1.38～4.67 μm で、最大出力 30 mWが得られ、線幅は 50 kHzである。レーザーを掃引する時には出力パワーの変化を打ち消すために、2つの周波数の変調を使用した。内外に異なるスロット数 (42/30) をもつ光チョッパーで 4 kHzと 2.8 kHzの周波数の変調をかけた二つのレーザービームは、一方は吸収セルに通し、もう一方はそのまま検出器に集光し、基準信号とした。2つのビームを1つの検出器に入れ、二台のロックインアンプでそれぞれ検出した。2つの信号の比は出力の変化によらないので、レーザーの周期的な変動をよく抑えることができた。

まず、OCSの $\nu_1+\nu_3$ 振動バンド ($\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$) のP-branchを観測することによって、超音速分子線 (ノズル内径 0.75 mm および 0.5 mm、背圧力 2 atm (Arガス中に 10%のOCSを混合)) 中のOCS分子の回転温度は 11 Kであることがボルツマンプロットから分かった。

CH_4 の ν_3 振動バンド ($\sim 3018 \text{ cm}^{-1}$) のQ-branchを観

図 1. CH_4 のボルツマンプロット



測することによって、得られたボルツマンプロットを図 1 に示す。ここで N_0 は各核スピン対称種において基底状態の分布数、 N と E はそれぞれ観測された遷移の低い状態の分布数とエネルギーである。そのボルツマンプロットにおいて、回転量子数 $J = 1$ から 5 までの準位における分布は直線に乗らないで、回転温度は 75 ± 25 K のような高温かつばらつきが大きいという結果となった。もし、 $J = 4$ までの遷移だけを考慮すると 51 ± 16 K、さらに $J = 3$ まででは 29 ± 9 K、 $J = 2$ まででは 10.2 ± 0.5 K となった。回転温度 10 K 前後で分布できるエネルギー準位は ~ 30 cm^{-1} までであるから、 CH_4 の $J = 2$ までの遷移を考慮するには妥当である (図 2)。 CH_4 のような軽い分子に対して回転準位 $J = 3$ 以上の分布は超音速分子線において緩和が不十分で、回転温度は平衡になっていないとの結論に達した。

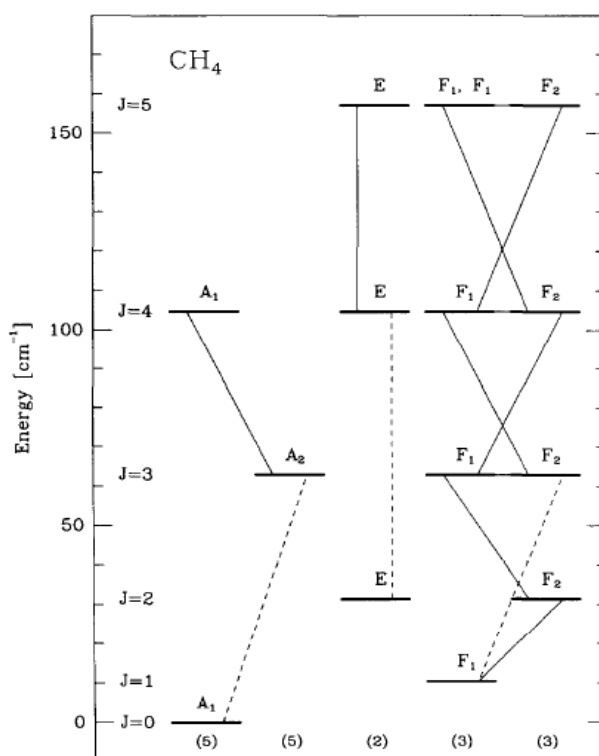


図 2. CH_4 のエネルギー準位図⁽³⁾

- (1) A. Amrein, M. Quack, and U. Schmitt, *J. Phys. Chem.* **93**, 5455-5466 (1988).
- (2) M. Hepp, G. Winnewisser, and K.M.T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **146**, 181-187 (1991).
- (3) M. Hepp, G. Winnewisser, and K.M.T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 311-314 (1994).