



目 次

分析機器解説シリーズ (25) . . . . .	1
超音速ジェット分光法による同位体分析	
X線小角散乱装置の利用案内 . . . . .	8
中央分析センター (筑紫地区) 装置利用状況 . . . . .	9
中央分析センター工学分室利用状況 . . . . .	10
中央分析センター装置利用経費表 . . . . .	11
昭和 63、64 年度 センター委員 . . . . .	13
お 知 ら せ . . . . .	15

〔序〕

超音速ノズルビーム装置を分子分光法に応用し、多くの成果を挙げている Levy は彼の総説の中で「分子を凝縮することなく冷却し、孤立分子状態をつくり出すことは分光学者にとって長年の夢であった」と記述している。夢がようやく実現したのは15年程前である。

一般に、ベンゼンなどの多原子分子の常温溶液中の吸収スペクトルは極めてブロードである。図

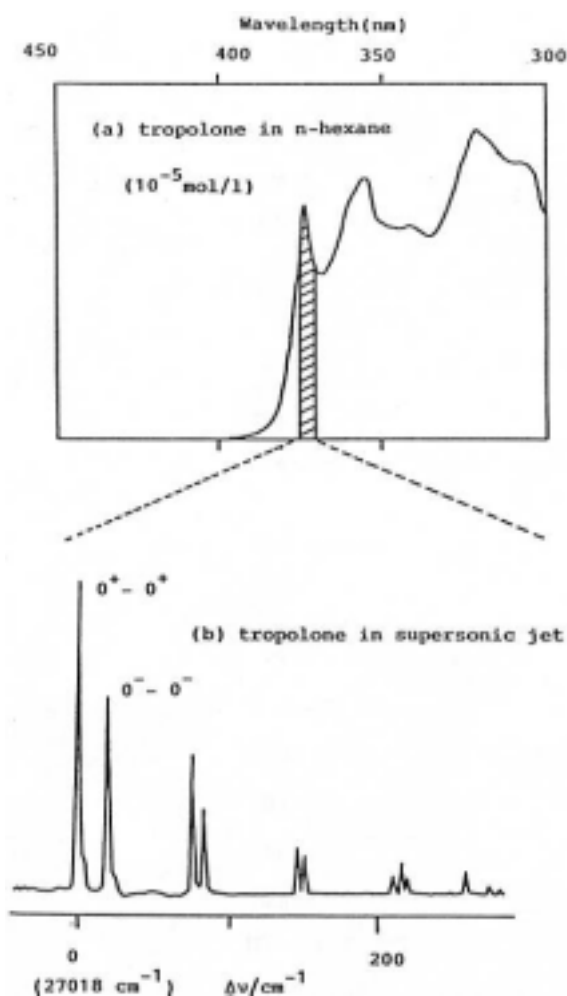


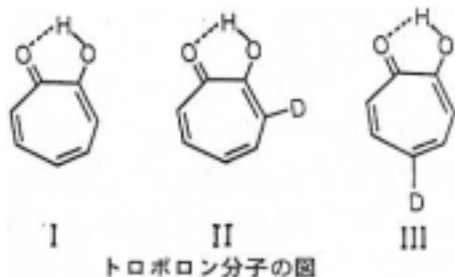
図1 ヘキサン中のトロポロンの吸収スペクトル(a)と超音速ジェット中のトロポロンのレーザー励起蛍光スペクトル(b)

1a にトロポロンのヘキサン溶液中の吸収スペクトルを示したが、やはりブロードである。この主な原因は、(1)基底電子状態における振動、および回転準位の熱的な励起、(2)溶質と溶媒との相互作用、のためである。

(1)の問題は液体ヘリウムのような寒剤を用いて試料を冷却することによって解決できる。しかしながら、溶媒による相互作用は寒剤による冷却を用いる場合には避けることができない。このため吸収スペクトルには溶質分の環境の相違に起因するサイト (site) によるバンドの出現、フォノンによるバンドの広がり spectra を複雑にさせる。また、溶媒中の分子の電子、振動エネルギーは孤立分子の値とは幾分異なる。

超音速ノズルビームを用いることによって(1)、(2)の二つの問題は同時に解決できる。このことは超音速ノズルビーム装置を使用して得られた図1bのレーザー励起スペクトルを図1aの常温溶液

中のスペクトルと比較すると一目瞭然である。図 1b のスペクトルには振動励起によるバンド (hot band) が存在しないために、極めてシンプルである。また、回転温度の冷却により、振電バンドの線幅は約  $2\text{cm}^{-1}$  と狭くなっている。筆者は超音速ノズルビーム装置を用いた分光法 (超音速ジェット分光法) を多原子分子の励起電子状態の構造的な研究に使用しており、分析を目的としてはいないが、現在使用している装置を分析的に応用することにさほど困難はない。ここでは、超音速



ジェット中のトロポロン分子 (I) とその D 置換体である 3-D-トロポロン (II)、5-D-トロポロン (III) (以下、それぞれ、TR、3DTR、5DTR と略す) の蛍光励起スペクトルの測定を例として、超音速ジェット分光法の分析的応用について紹介する。

[超音速冷却の原理]

厳密性を欠くが、なぜ超音速ノズルビーム装置を用いると図 1b のようなシャープなスペクトルが得られるか、その原理について簡単に述べる。超音速分子流は図 2 に示すように圧力  $P_0$  の高圧

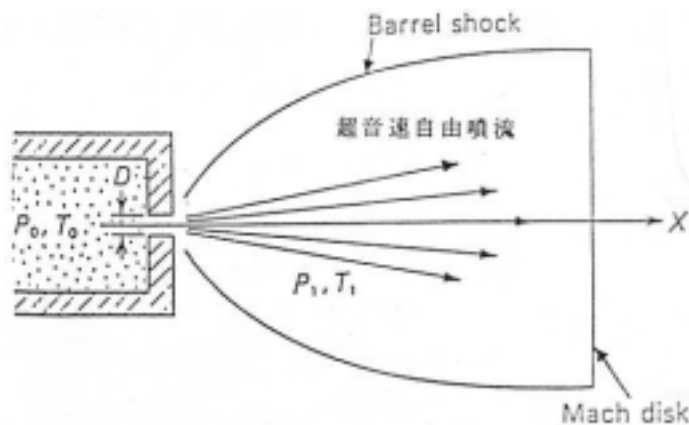


図 2 超音速分子流の発生

気体を直径  $D$  の小さいオリフィスから圧力  $P_1$  の低圧部に噴出させることによって得られる。常温気体において、分子はランダムな方向に運動しており、多数の分子間衝突が存在する。そのため、一般に常温気体の吸収スペクトルもまた溶液中のスペクトルと同様に hot band, 回転励起が生じ、スペクトルは複雑となる。超音速冷却の原理は、高圧部でランダムな方向に運動している多くの分子が非常に小さいオリフィスを通過するとドームとなり、分子の運動方向が一方向 (X 方向) に揃うことによって、もはや分子間衝突が生じなくなることに基づいている。分子の運動方向が一方向に揃うことは、並進温度が低下することに対応する。通常、測定する分子は He や Ar のような不活性ガスと混合して噴出させる。オリフィスを噴出する前から噴出直後まで、分子と希ガス原子と

は多数回の衝突を行う。分子の持つ振動と回転のエネルギーは希ガス原子の並進エネルギーに移行する。したがって、分子の振動、及び回転温度が低下することになる。分子間の衝突が存在しない領域では分子間でエネルギーのやり取りができないため、並進、振動、回転の自由度が冷却された状態が保たれる。

上の記述を数式で示す。噴出する気体を理想気体と仮定すると気体の並進温度  $T_0$  と噴出後の温度  $T_1$  は次式によって関係づけられる。

$$T_1/T_0 = (P_1/P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} = [1 + (\gamma^{-1})/2M^2]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $\gamma$  は低圧比熱と定容比熱の比 ( $\gamma = C_p/C_v$ ) であり、単原子気体では  $5/3$ 、二原子気体では  $7/5$  である。  $M = v/a$  はマッハ数であり、 $v$  は気体の流速、 $a$  は音速である。  $a$  は温度が低下すると減少するので、気体の噴出の過程で  $M$  は変化し、ノズルからの距離  $X$  と次の関係が成立する。

$$M = A(X/D) \gamma^{-1} \quad (2)$$

$A$  は気体の種類による定数であり、単原子気体では  $3.26$ 、二原子気体では  $3.65$  である。これらの関係式から、例えば、 $\gamma = 5/3$ 、 $X/D = 50$  の場合  $M = 44$  となり、 $T_0$  を常温 ( $300\text{K}$ ) とすると  $T_1$  は約  $0.5\text{K}$  となる。実験条件によって異なるが、今回使用した装置では振動温厚は数十  $\text{K}$ 、回転温度は数  $\text{K}$  程度である。(1)、(2) 式から  $X$  の増加と共に並進温厚は低下する。しかし、超音速分子流は Mach Disk に衝突すると加熱される。従って、 $X$  は経験的に決定することになる。

### [超音速ジェット装置]

使用した装置のブロック図を図 3 に示した。装置は真空槽、ノズルハウジング部、ノズル、励起

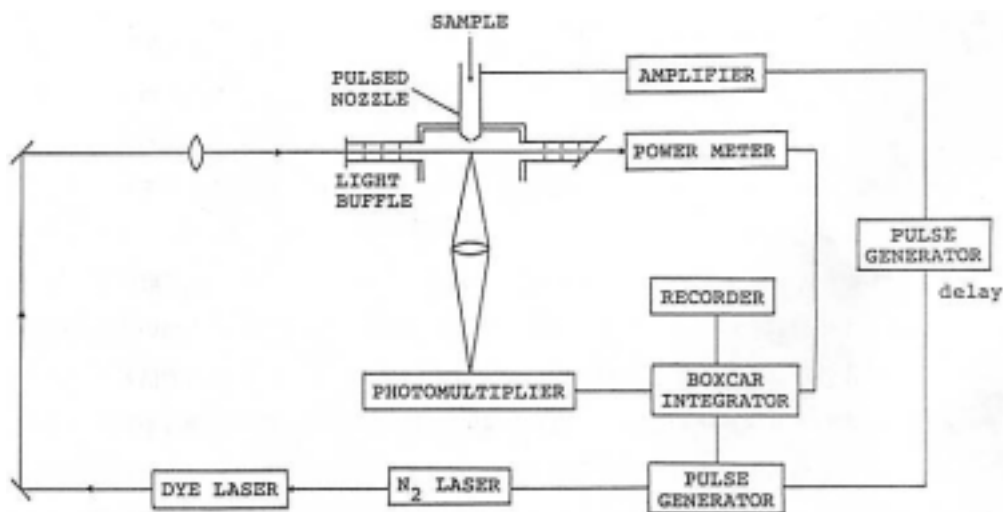


図 3 超音速ジェット分光装置のブロック図

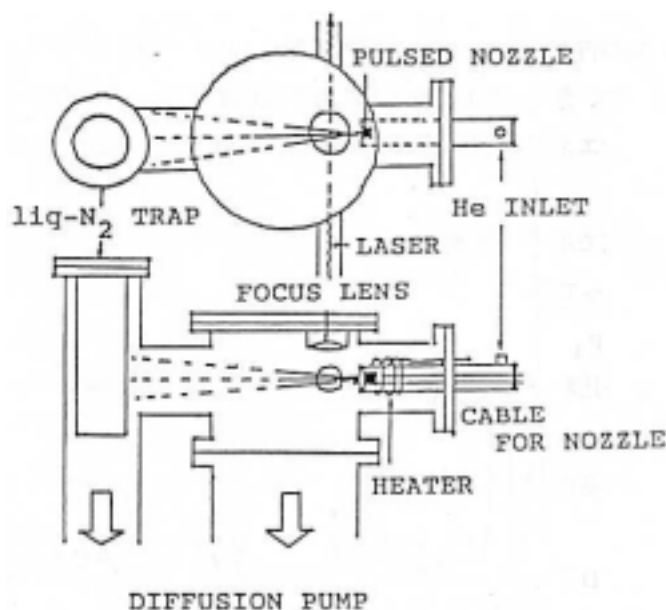


図4 真空槽とノズルハウジング部

光源、及び蛍光検出装置から構成されている。図4には真空槽とノズルハウジング部を示した。真空槽はステンレス製で、直径は10インチである。図4に示したように、真空槽内は6インチと4インチの二台の油拡散ポンプで排気できるようになっているが、4インチの油拡散ポンプ一台で十分な冷却が可能である。ノズルには市販されている自動車の燃料噴出装置（メインインジェクター）の先端部分を加工して使用している。ノズルの先端には直径0.3-0.4mmのオリフィスを空けたステンレス板（厚さ0.5mm）を接着してある。ノズルは約10Hzでパルス的に動作させる。固体試料の場合は、蒸気圧を高めるためにノズルハウジングの周囲にシースヒーターを巻いて加熱する。液体試料の場合は、ノズルハウジングの前にガス溜を設置する。Heキャリアガスの圧力を300 Torrとし、4インチの油拡散ポンプで排気した場合、真空槽内の圧力は約1mTorrである。気体を連続的に噴出できるノズルを使用して試料の振動、回転温度を十分冷却させるためには、14-20インチ程度の高排気量の油拡散ポンプを必要とする。このため、連続ノズルを用いると装置が大型化し、コストも高くなる。

励起光源には窒素レーザー、YAGレーザー、またはエキシマーレーザー励起の色素レーザーが適している。パルス発生器を用いることによってレーザーパルスはノズルの開いている時間に同期できる。レーザー励起によって生じた全蛍光を光電子増倍管で受光し、電気的信号に変換した後、ボックスカー積分器で平均化し、レコーダーに記録する。色素レーザーの波長を走査することによって吸収スペクトルに相当する励起スペクトルが得られる。蛍光スペクトルは特定の振電バンドのピークにレーザー波長を固定し、蛍光を分光器を用いて分光することによって容易に得られる。検出系は励起スペクトルを測定する場合と全く同様のものが使用可能である。

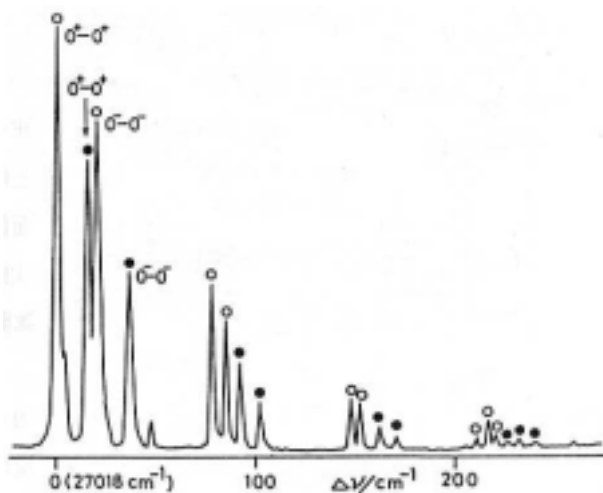


図5 トロポロンと3-D-トロポロンの混合物のレーザー励起蛍光スペクトル。  
トロポロンによるバンドは白丸、3-D-トロポロンによるバンドは黒丸で示してある。

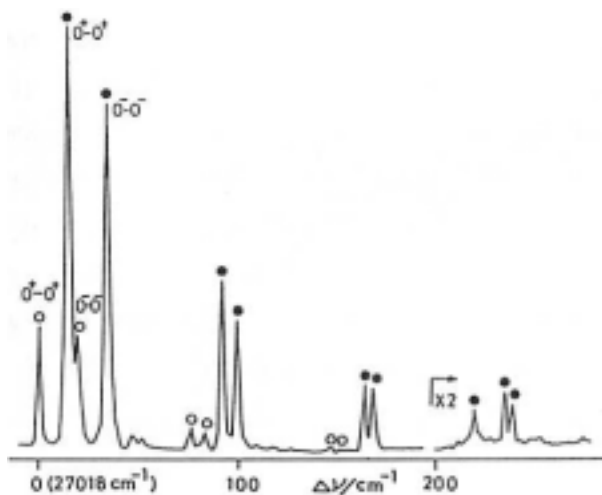


図6 トロポロンと5-D-トロポロンの混合物のレーザー励起蛍光スペクトル。  
トロポロンによるバンドは白丸、5-D-トロポロンによるバンドは黒丸で示してある。

示した。試料の量は数 mg で測定が可能である。TR、及びその D 置換体の基底電子状態、励起電子状態、励起電子状態のゼロ点準位は水酸基のプロトンが非常に速く 0…0 原子間を移動するために、 $0^+$  と  $0^-$  と表示される 2 つの状態に分裂する。電子遷移は  $0^+$  と  $0^+$  間と  $0^-$  と  $0^-$  間の遷移のみが許容である。振動準位もまた同様の理由で 2 つの準位に分裂する。このために、各振電バンド

は対を形成している。図5・6に振動のプログレッションが観測されているが、これはOH基を含む面外振動に帰属されている。

#### 〔励起スペクトルによる同位体比の測定と質量分析との比較〕

TRと3DTR、及びTRと5DTRの濃度比は図5・6のスペクトルをレーザー強度について補正し、それぞれの分子の全ての振電バンドの面積を加えて、互いに比較することによって得られるであろう。図5・6は励起スペクトルのごく一部であり、上記の作業はかなり面倒である。そこで、 $0^+ - 0^+$ と $0^- - 0^-$  遷移の面積強度の和を比較した。その結果、TRと3DTRの強厚比は1.78、TRと5DTRの強度比は0.16と測定された。これらの値は質量分析の結果と比較される。質量分析ではTRと3DTRの濃度比は2.16、TRと5DTR濃度比は0.35であった。

励起スペクトルの結果と質量分析の結果との一致は余り良くない。この原因としては次のような点が考えられる。(1)TR、及びそのD置換体は試料やノズルハウジング中に微量に含まれる水と水素結合錯体を形成しやすく、TRとD置換体では水素結合錯合体とモノマーの濃度比が異なるため、励起スペクトルの測定によるモノマーの濃厚比は質量分析の結果からずれる。(2)ノズル内で試料が均一に混合されていない。(3)励起スペクトル全体の強度でなく0-0遷移の強度だけで比較を行った。

(1)については励起スペクトルにおいてTRと水、及びTRD置換体と水との水素結合錯合体のスペクトルが観測され、モノマーと水素結合錯合体の強度比は必ずしも一致しないことが解った。(2)については、測定の始めと長時間を経た後では測定値が幾分異なるので、長時間経過後の測定が望ましいが、今回はこの点について十分検討していない。(3)は数%程度の誤差を与えていると予想される。従って、励起スペクトルと質量分析の結果との不一致の主要な原因は(1)、(2)にありそうである。TRは非常に水と水素結合しやすく、むしろ特殊な分子であるので、他の分子ではこのような問題は生じないと考えられる。水素結合を形成しない分子において同位対比を測定する場合、数%程度の誤差で質量分析の結果を再現することは可能と予想される。

#### 〔まとめ〕

これまでの記述から質量分析で可能な測定を、なぜ超音速ジェット分光法でわざわざ測定するのかという疑問が生じるかもしれない。それは、質量分析ではD原子の結合位置の相違に関する情報は含まれていないが、電子スペクトル（ここでは吸収スペクトルや励起スペクトル）にはD原子の結合している位置の相違が遷移エネルギーや振動構造の違いとなって出現するからである。電子スペクトルにおいては、このような分子の微妙な構造の違いが赤外、ラマン分光よりも敏感に反映される。例えば、TRの0-0遷移のエネルギーは約 $27,000\text{cm}^{-1}$ である。一方、色素レーザーを用いると約 $1\text{cm}^{-1}$ の分解能は容易に得られる。このことは、 $1/27,000$ の波数の変化が電子スペクト

ルにおいて識別されることを意味する。このような超音速ジェット中の電子スペクトルの特徴を利用してウラン同体の濃縮分離は実際に行われている。

一方、赤外、ラマン分光において、例えば、 $200\text{cm}^{-1}$ の振動数をもつ基準振動において $1/10000$ の波数の変化を測定するためには、 $0.02\text{cm}^{-1}$ の分解能でスペクトルを観測しなければならない。従って、これらの分光法で僅かな分子の構造的な相違を識別するためには、スペクトル幅の極めて狭い光源を使用しなければならない。

ここでは、同位体の励起スペクトルについてのみ記述した。類似の分子が混合されている場合の定性的な分析法として励起スペクトルの測定はよく行われている。しかしながら、定量化には現時点では多くの困難が存在する。強い蛍光を発しない分子については光イオン化法や吸収スペクトルを測定する方法が用いられている。これら測定例や超音速ジェット装置についてはHayesの総説 (Chem. Rev., 87, 745 1987) に詳細に記述されている。特に、分析に興味をもたれている方にお勧めしたいが、構造化学的な研究例も多く紹介されているので、物理化学の研究者にも興味深い。



## X線小角散乱装置の利用案内

昭和63年度教育研究学内特別経費によりX線小角散乱装置を中央分析センター（筑紫地区）に設置しました。専用のX線発生装置を理学部より移換し改修を行っておりますが、さしあたりは回転対陰極型のX線発生装置を使用する事が出来ますので、御希望の方はお申し込み下さい。

### 装置の構成

- (1) X線小角散乱装置本体郡（定量測定用光学系付）
- (2) 繊維試料台
- (3) 液体試料ホルダー
- (4) 繊維試料加熱ホルダー
- (5) マルチチャンネルアナライザー 4Kch メモリーボード
- (6) 200MHz ADC（アナログ・デジタル変換器）
- (7) 一次元カウンター（PSPC）、シンチレーションカウンター
- (8) エプソン パーソナルコンピューター

項目	内 容	備 考
測定方法	(1) 写真法 (2) カウンター法 ① 一次元カウンター(PSPC) 測定角度範囲 $-20^{\circ} \leq 2\theta \leq 20^{\circ}$ ② シンチレーションカウンター 測定角度範囲 $-3^{\circ} \leq 2\theta \leq 3^{\circ}$	(1) 異方性のある試料について回折パターンの全体像を見ることが出来る。 (2) ①長周期測定に最適 入射ビームスリット系とビームストップの調整がめんどう。 低角度側と高角度側とを同時に測定可能。 (2) ②定量測定用 試料、スリット系の調整および解析がむずかしい。 (熟練を要する。)
分解能	$Cuka \ 2\theta = 0.1^{\circ}$ (分子サイズにしてはほぼ1000Åに相当)	上記の(2) ②の定量測定の場合の値。
試料ホルダーの種類	(1) 繊維試料台 (2) 繊維試料加熱ホルダー ( $\sim 300^{\circ}C$ ) (3) 液体用試料ホルダー (4) 反射用試料ホルダー	(1) 入射ビーム方向を回転軸にして $360^{\circ}$ 回転出来る。 異方位のある試料について最適。 (2) 空気中での加熱を行うため、酸化しやすいものには不適。 (3) 液体試料をキャピラリーに入れて使用。 (4) 層状構造の試料に最適。
利用料金	1件 4,000円	X線ビーム・スリット系の調整、分解能のチェック等をユーザーの目的に合わせて行なうため、測定の準備だけで1日は必要。

中央分析センター昭和63年度（筑紫地区）装置利用状況

No.	センター機器名	件数	時間
1	エスカ・オージェ表面分析装置	70	159
2	走査電子顕微鏡	37	251
3	蛍光X線分析装置	84	299
4	エネルギー分散型X線分析装置	1	1ヶ月間
5	4軸型自動X線回折計	11	64日間
6	島津X線回折計	9	62
7	集中法粉末X線回折計	61	341
8	示差走査熱量計	7	11
9	雰囲気中液体急冷装置	14	137
10	高周波2極スパッタ装置	125	2,275
11	ラバープレス	120	121
12	真空蒸着装置	150	561
13	セイコー熱分析装置	263	650
14	超伝導核磁気共鳴装置	4	10

No.	登録機器名	件数	時間
1	多核種用FT型NMR	42	61
2	フーリエ変換赤外分光光度計	1	1

中央分析センター工学分室利用状況 昭和63年度

装置名	所属	件数	時間	装置名	所属	件数	時間
X線回折計(ADG-302)	センター	235	327	E S R (JESME-3X)	合・2	318	2,635
超伝導NMR (JNM-GSX400)		846	1,609	赤外分光光度計	合・5	2	10
フーリエ変換赤外分光光度計		288	311	分光けい光光度計	工 分	210	680
原子吸光分光装置		117	27	レーザーラマン分光光度計	合・5	13	39
熱天秤(TG-30)		3	7	円二色分散計	電子・5	197	429
示差熱分析装置(DTA-30)		21	31	発光分析装置	冶・2	9	29
微量水分測定装置		144	27	示差走査熱量計	応・2	176	334
シンクログラフ		1	1	走査型電子顕微鏡	応・1	938	816
マイクロフォトメーター		142	87	イオンコーティング装置		265	488
ガラスキャピラリー作成装置		1	1	光透過式粒度分布測定装置	応・3	48	67
表面張力測定装置		12	78	直読式自動旋光計	合・5	44	44
金属中水素分析装置		299	164	表面積測定装置	応・3	21	60
インピーダンス測定装置		113	506	シンクログラフ	合・4	1,572	381
電気炉		51	84	精密天秤	応・4	186	167
金属顕微鏡		29	39	プラズマデポジション装置	応・2	41	284
NMR (R-24B)		応・4	4,439	375	透過型電子顕微鏡	応・2	267
NMR (R-24B)	合・5	1,691	568	G C - M S (GCMS-7000 型)	応・4	159	169
NMR (R-600)	合・1	55	33				

中央分析センター（筑紫地区）装置利用経費表

No.	装置名	利用経費(円)				備考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	*エスカスキャンニングオージェ表面分析装置	4,000	3,000			件数+時間
2	走査電子顕微鏡	2,000		1,000		+200 円/写真1枚
3	蛍光X線分析装置			1,000		
4	エネルギー分散型X線回折計	2,000		1,000		件数又は日
5	*4軸型自動X線回折計	10,000				
6	島津X線回折計			500		
7	集中法粉末X線回折計	2,000	2,000	1,000	1,000	
8	Weissenberg カメラ	2,000		1,000		
9	*超伝導高分解能 FT 核磁気共鳴装置(500MHz)	2,000				1 件は 20 分以内
10	*質量分析計 (JEOL-OISG-2 型)			(1) LM(m/e<800) 5,000 (2) LM(m/e≥800) 10,000 (3) GC-LM 8,000 (4) HM 8,000 (5) GC-HM 15,000		LMの解析はm/e≤1500 データ解析の場合は以下の 経費を加算 2,000 円/ピーク 2,000 円/ピーク 5,000 円/ピーク
11	電子スピン共鳴装置	1,500		500		
12	核磁気共鳴吸収装置(R-24 型)			500		
13	核磁気共鳴吸収装置(JNM-PHX 型)			500		
14	*核磁気共鳴吸収装置(JNM-FX-100 型)		3,000			試料は依頼者が調整
15	*多核種用 F T 型 NMR (JNM-FX-100 型)		3,000			試料は依頼者が調整
16	自記分光光度計			500		
17	赤外分光光度計(IR-440 型)			500		チャート1枚
18	赤外分光光度計(5670 型)			700		チャート1枚
19	回折格子遠赤外分光光度計			500		
20	分光蛍光光度計				300	
21	フーリエ変換赤外分光時計			5,000		+100 円/チャート
22	*原子吸光・炎光発光・分光分析装置		1,200			原子吸光は光源に限られる
23	*C, H, N 元素分析計	550 900 350				C, H C, H, N N
24	*電子式精密自動天秤	300				
25	磁気天秤			1,000		
26	示差走査熱量計			1,000 1,500	500 1,000	標準型 低温型
27	双子型恒温壁熱量計				800	
28	メスバウアー分光分析装置			5,000		件数又は日
29	誘電率測定装置				1,000	
30	汎用型滴定記録装置			500		
31	雰囲気中液体急冷装置			5,000		ノズル持参
32	引上げ法単結晶作成装置			2,000		
33	*単結晶育成炉	10,000				1 日
34	高周波2極スパッタ装置	2,000		1,000		
35	動的粘弾性測定装置			1,000		+液体窒素実費
36	ラバープレス	1,000		500		1 回
37	*水銀圧入式ポロシメーター	1,000				
38	*超伝導核磁気共鳴装置	2,000	6,000			1 件は20 分以内 20 分増すごとに2,000 円追加
39	超高圧物性測定装置			10,000	1,000	1 件は 2 週間
40	X線小角散乱装置			4,000		

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
- (2) 上記経費表中の\*印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
- (3) 利用時間は1時間単位で計算します。

昭和 63・64 年度センター委員

九州大学中央分析センター委員会委員 (昭和 63・64 年度)

委員	センター長	教授	加藤昭夫
	工学部長	〃	高松康生
	大学院総合理工学研究科長	〃	斎藤省吾
	理学部	〃	岡崎篤
	〃	〃	稲津孝彦
	工学部	〃	石橋信彦
	〃	〃	林安德
	農学部	〃	江藤守総
	〃	〃	箴島豊
	医学部	〃	関口睦夫
	歯学部	〃	太田道雄
	薬学部	〃	大倉洋甫
	教養部	〃	井手悌
	大学院総合理工学研究科	〃	吉永日出男
	応用力学研究所	〃	吉田直亮
	機能物質科学研究所	〃	小林宏
	工学分室長	〃	松尾拓

九州大学中央分析センター運営委員会委員 (昭和 63・64 年度)

委員長	センター長	教授	加藤昭夫
委員	工学分室長	〃	松尾拓
	理学部	〃	岡崎篤
	工学部	〃	高木誠
	農学部	〃	箴島豊
	薬学部	〃	大倉洋甫
	大学院総合理工学研究科	〃	山添昇
	医学部	〃	関口睦夫
	機能物質科学研究所	〃	小林宏
	中央分析センター	助教授	坂下寛文

九州大学中央分析センター幹事

幹事長	センター長	教授	加藤昭夫
幹事	工学部	〃	高木誠
	理学部	〃	岡崎篤

幹事	大学院総合理工学研究科	〃	山添	昇	
	〃	〃	沖	憲典	
	機能物質科学研究所	助教授	森	章	
	中央分析センター	〃	坂下	寛文	

九州大学中央分析センター工学分室委員会委員 (昭和 63・64 年度)

委員長	分室長	教授	松尾	拓	5625
工学部委員	(土木系)	助教授	牧角	籠憲	5190
	(建)	教授	松藤	泰典	5256
	(電気系)	助教授	松下	照男	5365
	(機械系)	〃	村瀬	英一	5466
	(化機)	〃	岩井	芳夫	5562
	(応)	教授	谷口	宏	5609
工学部委員	(合)	助教授	松田	義尚	5631
	(資源)	〃	井沢	英二	5676
	(冶)	〃	福島	久哲	5701
	(鉄冶)	教授	林	安德	5730
	(造・航)	助教授	豊貞	雅宏	5762
	(原)	〃	杉崎	昌和	5824
	(理)	教授	高見沢	楸一郎	5887
理学部委員	地質学	助教授	青木	義和	4312
	生物学	〃	太和田	勝久	4429
農学部委員	農芸化学	教授	江藤	守総	6203
	食料化学工学	〃	箴島	豊	6386
中央分析センター運営委員会工学部委員		〃	高木	誠	5645

九州大学中央分析センター工学分室幹事 (昭和 63・64 年度)

幹事長	分室長	教授	松尾	拓	5625
	(工分)	〃	石橋	信彦	5620
	(応)	〃	谷口	宏	5609
	(〃)	〃	梶山	千里	5601
	(合)	助教授	松田	義尚	5631
	(鉄冶)	教授	林	安德	5730
	中央分析センター幹事				
	(合)	教授	高木	誠	5645

◇◇◇◇ お 知 ら せ ◇◇◇◇

1 X線講習会について

集中法粉末X線回折計の講習会を下記の要領で行います。講習内容は初心者向きですので、新しくこの装置を利用予定の方は御参加下さい。

日 時 平成元年6月23日(金) 午前10時30分より

場 所 中央分析センター3階共同利用研究室(筑紫地区)

2 NMR講習会について

NMR(核磁気共鳴)装置の講習会を10月に開催する予定です。つきましては、講習内容について御要望がありましたら、希望内容を中央分析センター事務室(筑紫地区)まで御連絡下さい。