

1P103

フーリエ変換マイクロ波分光器を用いたFC₅Nの回転遷移の観測

(静岡大理) 松本達史, 日比昌, 岡林利明, 谷本光敏

【序】

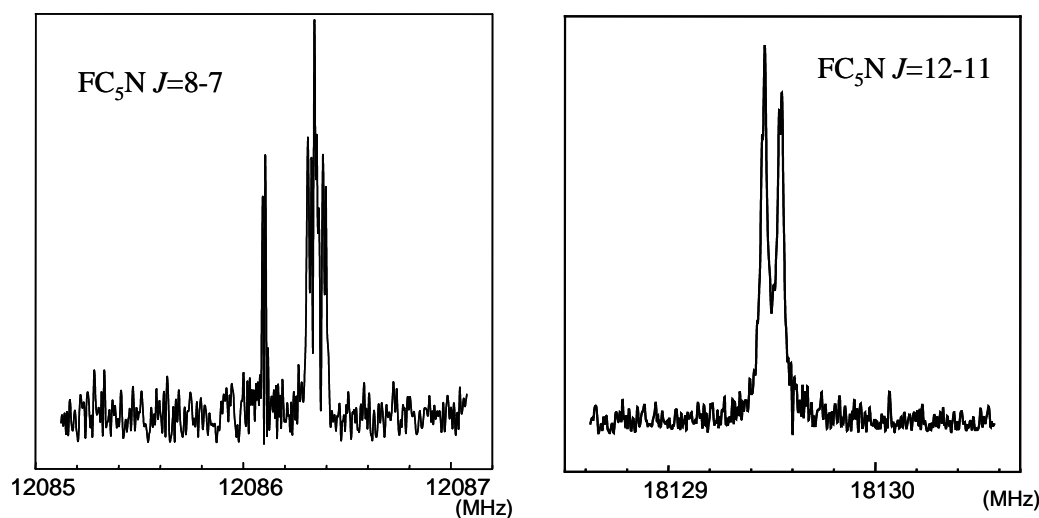
低温プラズマ中など適当な環境下では、炭素は容易に長い鎖状分子を形成することは以前より知られており、この現象については多くの研究が行われてきた。例えば、シアノポリインHC_{2n+1}Nは、星間空間での化学進化過程の中で重要な役割を持つことで注目されており、これまでに星間空間においてHC₁₁N [1]、実験室においてHC₁₇N[2]まで検出されている。

このような長い炭素鎖分子を効率的に検出できる方法の一つが、パルス放電ノズルを用いたフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光器である。これまでにHC_{2n+1}NのほかC_nO (n=1-9)、C_nN (n=1-6)、C_nH (n=1-14)など様々な系で研究が行われてきたが、フッ素を含むプラズマ中ではフッ素の激しい反応性のために炭素鎖が効率的に伸長せず、これまでに詳しい研究は行われていない。最近、Dreizlerらのグループは、FTMW分光法を用いてフルオロポリインHC_{2n}F (n=1-4)の生成・検出を行い、その分子構造など詳しい性質を明らかにした。今回我々は、HC_{2n}Fと並んで最も基本的なフッ素を含む炭素鎖分子であるフルオロシアノポリインFC_{2n+1}NについてFTMW分光法による観測を行った。これらのうち、FC₃Nについては、mmW分光法[3]とFTMW分光法[4]によりかなり詳しく観測されているが、FC₅NについてはmmW分光法[5]により観測されたのみである。そこで、本研究ではFTMW分光法によりFC₅Nの回転遷移を観測することとした。

【実験】

実験には、東京大学理学部 山本研究室から静岡大学に移設されたFTMW分光器を用いた。FC₅Nの出発物質としては、既報のmmW分光法と同じくペンタフルオロベンゾニトリルC₆F₅CNを用いた。C₆F₅CNは、常温では十分な蒸気圧が得られないために放電ノズルの直前に設置したサンプルリザーバの中に試料を充填し、それを加熱することで蒸気圧を確保した[6]。そこに、バッファーガスとして背圧 1.5-2.5 atmのArを用い、真空槽へ噴出すると同時に放電電圧 1.4 kVをかけパルス放電を行ってFC₅Nを生成した。放電電圧や試料温度などの条件は、FC₅Nの回転線を使い最適化した。既報のFC₅Nの分子定数[5]をもとに遷移周波数を予測し、12-26 GHzの範囲で9本の回転線を観測した。また 12-16 GHzの範囲における回転線には、窒素核の核四極子相互作用による超微細構造が見られた(図 1)。

図 1. FC₅NのFTMWスペクトル



【解析】

得られた遷移周波数をmmW分光法によるデータとともに、通常の直線分子に対するハミルトニアンを用いて最小自乗法解析し、FC₅Nの分子定数を決定した。決定した分子定数を表 1 に示す。回転定数、遠心力歪定数は、mmW分光[5]の結果と矛盾しない。また窒素核の核四極子相互作用定数 eQq を今回初めて -5.83(83) MHzと決定した。これは類似分子の eQq の値 [HC₃N : -4.319(3) MHz[7], HC₅N : -4.242(30) MHz [8], FC₃N : -4.2391(8) MHz [4]]と標準偏差の3倍以内で一致するが、今回の実験結果が大きな誤差を持つために数値自体の一致は良くない。これは図 1 に示すように、今回測定した周波数領域では超微細構造の分裂が小さく、正確な遷移周波数の測定ができないためと考えられる。今後、より低い周波数領域の遷移を観測できるよう分光器の改良を行い、よりはっきりとした超微細分裂を観測する予定である。また今回、FC₅Nと同じ条件下でFC₇Nの検出を試みたが、観測することはできなかった。これは、FC₃N, FC₅Nは出発物質C₆F₅CNのベンゼン環骨格の一部だけを使って生成可能であるが、FC₇Nはベンゼン環骨格全ての炭素原子を直線状に再配列しなければ生成できないために、生成効率が低いと考えられる。従って、FC₇Nを検出するためには芳香族フッ素化合物の放電分解による生成ではなく、他の炭素鎖分子で行われているようなアセチレンなどを用いた炭素鎖の伸長反応を検討する必要があると考えられる。

表 1.FC₅Nの分子定数

Const.	FTMW	mmW [5]	unit
<i>B</i>	755.398408(16)	755.398325(41)	MHz
<i>D</i>	8.34797(57)	8.3458(11)	Hz
eQq	- 5.83(83)		MHz

- [1] M.B.Bell, P.A.Feldman, M.J.Travers, M.C.McCarthy, C.A.Gottlieb, P.Thaddeus, *Astrophys.J.*, **483** L61-L64 (1997)
- [2] M.C.McCarthy, J.-U.Grabow, M.J.Travers, W.Chen, C.A.Gottlieb, P.Thaddeus, *Astrophys.J.*, **494** L231-L234 (1998)
- [3] K.Tanaka, T.Okabayashi, T.Tanaka, *J.Mol.Spectrosc.*, **132**, 467-476 (1988)
- [4] T.Ogata, C.Styger, M.C.L.Gerry, *J.Mol.Spectrosc.*, **156**, 239-242 (1992)
- [5] T.Okabayashi, M.Tanimoto, K.Tanaka, E.Hirota, *Chem.Phys.Lett.*, **230**, 530-535 (1994)
- [6] S.Thorwirth, M.C.McCarthy, C.A.Gottlieb, P.Thaddeus, H.Gupta, J.F.Stanton, *J.Chem.Phys.*, **123**, 054326 (2005)
- [7] R.A.Creswell, G.Winnewisser, M.C.L.Gerry, *J.Mol.Spectrosc.*, **65**, 420-429 (1977)
- [8] G.Winnewisser, R.A.Creswell, M.Winnewisser, *Z.Naturforsch.*, **33a**, 1169-1172 (1978)