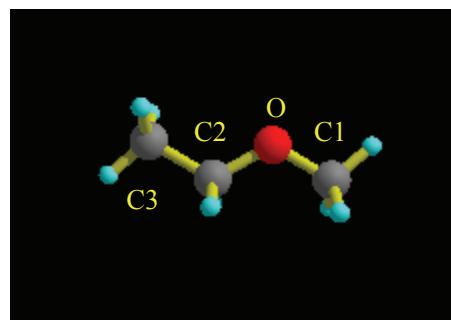


## マイクロ波分光によるエチルメチルエーテルの

## ねじれ振動励起状態の研究 2

(富山大)○小林かおり、松井孝憲、常川省三、(金沢大) 大橋信喜美

**[序]** 内部回転（ねじれ振動）を有する飽和有機分子は星間分子の良い候補であり、今回報告する *trans*-エチルメチルエーテルは W51e2<sup>1</sup>で確認された星間分子である。その構造を図 1 に示す。エチルメチルエーテルは酸素と炭素にそれぞれ結合した 2 つのメチル基による内部回転があり、振動数はそれぞれ 248 cm<sup>-1</sup> と 278 cm<sup>-1</sup> である。これらの内部回転によってスペクトルは最大 5 本に分裂する。さらに 115 cm<sup>-1</sup> に酸素と炭素(図 1 の C2)間の結合のねじれ振動（非対称ねじれ振動）を有している。非対称ねじれ振動の励起は内部回転分裂パターンへの影響は非常に小さい。これらのねじれ振動の振動数は小さいため、室温でもねじれ振動励起状態に分子が十分に分布しており、そのスペクトルは複雑である。酸素に結合したメチル基のねじれ振動励起状態に関しての報告<sup>2</sup>にひきつづき、本研究では非対称ねじれ振動励起状態の帰属・解析について報告する。

図 1 *trans*-エチルメチルエーテルの構造

**[実験]** ねじれ振動励起状態の帰属づけを容易にするために、Stark 型の分光計を用いて、セルをドライアイス温度に冷却して実験を行った。Stark 効果によってコンポーネントに分裂したスペクトルの 1 例を図 2 に示す。

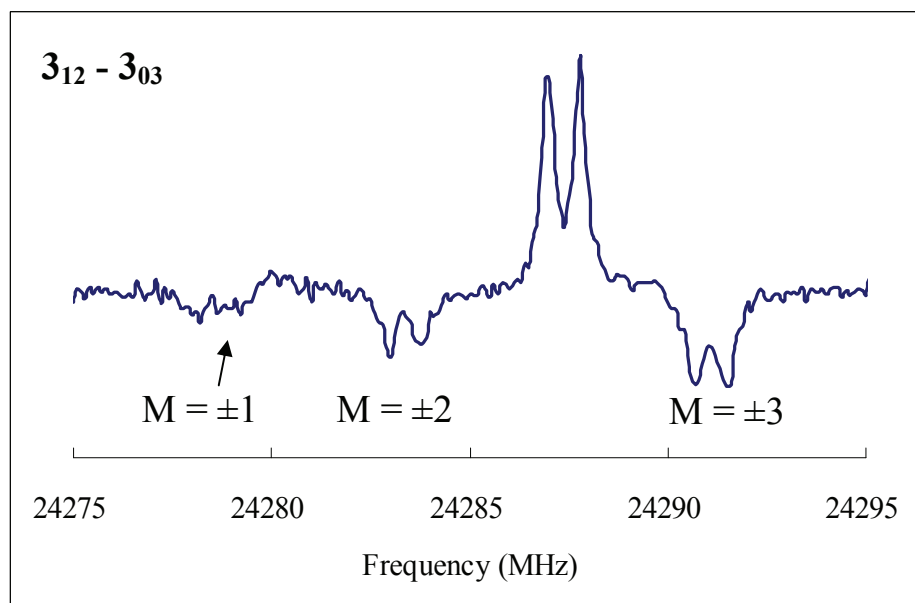


図 2 エチルメチルエーテルの非対称ねじれ振動励起状態のスペクトル（矩形波シュタルク電圧 600 V/cm）

**【結果・解析】** 基底状態のスペクトルと内部回転による分裂がほぼ同じで、強度がおよそ半分のシリーズを探した。Stark 効果も考慮して最初に  $K = 1 - 0$  の Q-branch の帰属をつけることができた。これまでの室温の測定データも利用し 200 GHz 以下の周波数で  $J = 72, K = 5 - 4$  まですで帰属を拡張することができた。

スペクトル解析は、酸素に結合したメチル基によるねじれ振動の場合と同様に 2 つのねじれ振動（メチル基内部回転）により 4 本に分裂する可能性を考慮し、3 個のメチル基内部回転を有する N,N-dimethylacetamide の回転スペクトル<sup>3</sup>の解析のために Hougen の tunneling matrix formalism に基づいて作られたプログラムを改良して行われた。用いたハミルトニアンは酸素に結合したメチル基の解析で用いた Watson's A-reduced form から Watson's S-reduced form に変更してあり、以下の通りである。

$$\begin{aligned}
 H = & AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 - D_J \mathbf{J}^4 - D_{JK} \mathbf{J}^2 J_z^2 - D_K J_z^4 + (d_1 + d_{1J} \mathbf{J}^2) \mathbf{J}^2 (J_+^2 + J_-^2) \\
 & + (d_2 + d_{2J} \mathbf{J}^2) (J_+^4 + J_-^4) + d_3 (J_+^6 + J_-^6) \\
 & + H_J \mathbf{J}^6 + H_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^2 + H_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + iqJ_z + isJ_x
 \end{aligned}$$

非対称ねじれ振動励起状態では基底状態の高い  $J, K$  で見られたような二つのメチル基内部回転による 4 本の分裂は今のところ観測されておらず O-CH<sub>3</sub> 内部回転による 2 本に分裂しているのみではあるが、簡便性・柔軟性を考慮して、2 つ以上のメチル基を持つ分子に対して有効なこのアプローチ(tunneling matrix method)が用いられた。これまでに非対称ねじれ振動励起状態の 873 本の遷移を解析し、rms = 51 kHz となった。内部回転の分裂パターンに異常が見られ、この原因について検討中である。

参考文献

- 1 G. W. Fuchs, U. Fuchs, T. F. Giesen, and F. Wyrowski, *Astron & Astrophys.*, **444**, 521 (2005).
- 2 小林かおり、松井孝憲、常川省三、大橋信喜美、第 7 回分子分光研究会(2007)
- 3 M. Fujitake, Y. Kubota, N. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.*, **236**, 97 (2006).