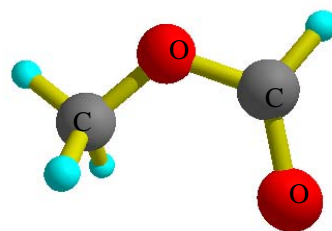


マイクロ波分光によるギ酸メチルねじれ振動第2励起状態の研究

(富山大・理*, 金沢大**)○小林かおり*, 高村一徳*, 常川省三*, 大橋信喜美**

[序] ギ酸メチルは最も多くのラインの受かっている星間分子である。図1に示す*cis*型が最安定構造で、メチル基の内部回転（ねじれ振動）を有するためにスペクトルは分裂を起こす。

メチル基による内部回転のポテンシャルバリアーの高さは 379 cm^{-1} でねじれ振動数は 130 cm^{-1} である。さらに骨格ねじれ振動が 332 cm^{-1} に存在する。これらのねじれ振動の振動数は低いため、室温でも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。この分子に関するマイクロ波分光の歴史は古く、多くの研究例がある。¹⁻⁸ねじれ振動励起状態に関する研究結果は最近になって得られた。⁹この結果に基

図1 *cis*-ギ酸メチルの構造

づいてOrion-KLの未同定線約20本がねじれ振動励起状態のギ酸メチルによることが確認され、未同定線の中にはこのようにねじれ振動励起状態の分子によるものが多く含まれる可能性について示唆された。¹⁰その後もさらにマイクロ波分光の研究^{11,12}が継続されると同時に電波天文でも活発に観測が行われW51e2でもねじれ振動励起状態のギ酸メチルが観測された。¹³このような多くの研究例にもかかわらず、実際に実験室で測定したスペクトルを見ると、観測されるラインのうち帰属されているのは10%以下にとどまっている。本研究ではこれらの未帰属のライン解明と、将来的な電波天文学への利用を期待して、ねじれ振動第2励起状態の帰属・解析を行ったので、報告する。

[実験] 通常のStark型および周波数変調のマイクロ波分光計を用いて、これまでに富山大学で200 GHzまでの測定が行われ、冊子体のスペクトルアトラスが作られた。今回の解析にはこのデータを利用した。スペクトルの1例を図2に示す。振動状態の説明のない遷移は

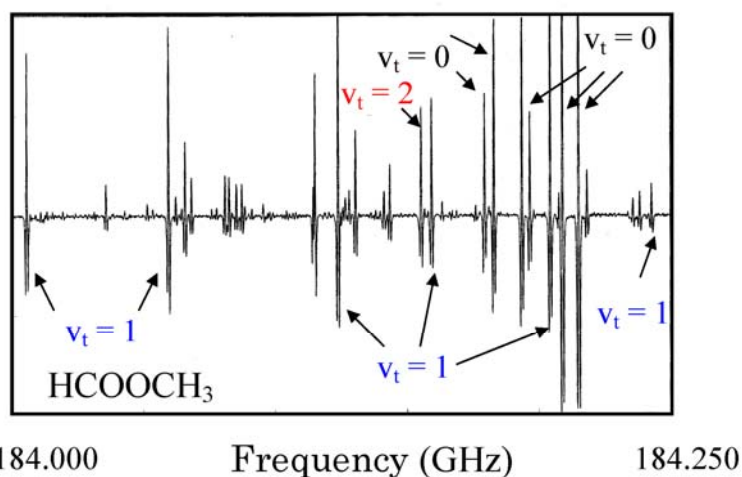


図2 ギ酸メチルのミリ波のスペクトル

まだ帰属されていない。

【結果・解析】 ねじれ振動第2励起状態は、内部回転障壁に近いエネルギー領域にあるため、回転準位は非常に大きな内部回転分裂を伴うことが予測される。このねじれ振動第2励起状態については、本研究とは別に、オハイオ州立大学の前田らにより独立に、120–380 GHzの周波数帯域にわたって測定がなされ、主としてa-type R-branchの帰属が行われ、特別なフォーマリズムに基づく有効回転ハミルトニアンを用いた解析が行われているが、544本帰属された遷移のうち、331本の遷移がglobal analysisからは除かれているという段階にとどまっている。

¹²このような状況を踏まえながら、本研究では、特に、120GHz以下の周波数帯域での帰属を拡充して系統的な解析を行うことを目指して研究を進めている。基底状態と第1励起状態の解析から得られた分子定数とRAM Hamiltonianを用いることによる遷移周波数の予測、基底状態のスペクトルに対する相対強度がおおよそ1/4の遷移を探すこと、適当な有効回転ハミルトニアンを用いての周波数予測、また、可能な場合はcombination loopによって帰属を確認することなどを併用してスペクトル線の帰属を行った。最小二乗法解析は、その第一段階として、A対称種遷移およびE対称種遷移を個別に適当な有効回転ハミルトニアンを用いて最小二乗法fitするという手法で進めている。最初に、比較的容易に帰属の拡張を行うことができたA対称種遷移を取り上げる。WatsonのA-reduced formの通常の非対称コマ分子のハミルトニアンを用いることにより、前田らが帰属した遷移を加えて、これまでに873本の遷移周波数が43個の分子定数でrms deviation = 49 kHzでfitされた。E対称種については、前田らのデータに基づいて、帰属・解析を進めているところである。

- 1 R.F. Curl, J. Chem. Phys. 30, 1529–1536 (1959).
- 2 R.D. Brown, J.G. Crofts, F.F. Gardner, P.D. Godfrey, B.J. Robinson, J.B. Whiteoak, *Astrophys. J.* 197, L29–L31 (1975).
- 3 A. Bauder, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 583–618 (1979)
- 4 J. Demaison, D. Boucher, A. Dubrulle, B.P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.* 102, 260–263 (1983).
- 5 G.M. Plummer, G.A. Blake, E. Herbst, F.C. De Lucia, *Astrophys. J. Suppl.* 55, 633–656 (1984).
- 6 G.M. Plummer, E. Herbst, F.C. De Lucia, G.A. Blake, *Astrophys. J. Suppl.* 60, 949–961 (1986).
- 7 L.C. Oesterling, S. Albert, F.C. De Lucia, K.V.L.N. Sastry, E. Herbst, *Astrophys. J.* 521, 255–260 (1999).
- 8 Y. Karakawa, K. Oka, H. Odashima, K. Takagi, S. Tsunekawa, *J. Mol. Spectrosc.* 210, 196–212 (2001).
- 9 K. Ogata, H. Odashima, K. Takagi, S. Tsunekawa, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 225, 14–32 (2004).
- 10 K. Kobayashi, K. Ogata, S. Tsunekawa, and S. Takano, *Astrophysical Journal Letters*, **657**, L17–L19 (2007).
- 11 M. Carvajal a, F. Willaert, J. Demaison, and I. Kleiner, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **246**, 158 (2007).
- 12 A. Maeda, F. C. De Lucia, and E. Herbst, *Journal of Molecular Spectroscopy*, *in Press*.
- 13 K. Demyk, G. Wlodarczak, and M. Carvajal, *Astronomy & Astrophysics*, *in Press*.