

直線炭素鎖アルコール HC₄OH とその重水素置換体のマイクロ波分光(上智大理工) ○荒木光典¹、久世信彦

【はじめに】これまで星間空間には、150 種程度の分子が観測されてきた。特に直線炭素鎖分子は、暗黒星雲を中心に数多く発見され、星間分子全体の 4 分の 1 を占める。また、アルコール類（ここではOH基を持つ分子種）は、11 種に及び、星形成領域に豊富に存在する。その両方の構造を持つ分子として、直線炭素鎖アルコ

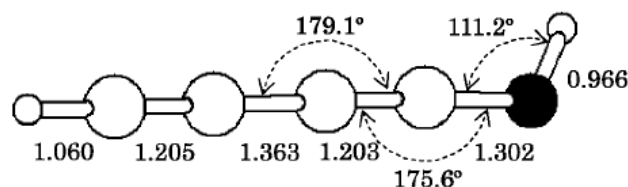


図1 ヒドロキシジアセチレン (HC₄OH) 分子構造パラメータは B3LYP/cc-pVQZ による。結合距離(Å)。

ールH-(C≡C)_n-OHが考えられる。しかし、実験室での測定データがないため、星間空間で探査できないだけでなく、この類の分子に関する議論自体がこれまで極めて少なかった。今回、マイクロ波分光法によって、直線炭素鎖アルコールのひとつであるヒドロキシジアセチレン(図1、butadiynol)の回転スペクトルを測定できた。その回転定数を決定するとともに、天文観測用静止周波数を精密に決定することができた。さらに、量子化学計算による構造最適化の結果より、永久双極子モーメントを求めた。これらの情報から、この分子の星間空間での探査ができるようになった²。

【実験】試料として市販の2-ブチノール(H₃C-C≡C-CH-OH)を用い、それを830°Cで熱分解し、反応生成物としてHC₄OHを得た。またその重水素置換体HC₄ODとDC₄OHは、熱分解する際に重水を混入することで得られた。マイクロ波スペクトルの測定には100 kHz矩形波Stark変調型マイクロ波分光器を用いた³。そして試料圧8–38 Pa、Stark電圧20–600 V、周波数領域12570–40000 MHzにおいてマイクロ波スペクトルを測定した。

【結果と考察】はじめに、熱分解生成物の a-type 回転遷移が6本 $J = 4-3$ (17030.12 MHz)~ $J = 9-8$ (38313.33 MHz)の範囲で観測された。これらは、 $K_a = 0, 2, 3, \dots$ ($K_a \neq 1$)の遷移の重なりとして観測され、その低周波数側($J = 9-8$ の場合は、24 MHz 低周波数側)に $K_a = 1$ の遷移を伴っていた(高周波数側の同遷移は、振動構造の妨害により確認できない)。これを Watson の A-reduced ハミルトニアンで最小二乗解析し、回転定数 B と C を得た。また、重水素置換体 HC₄OD と考えられる遷移が $J = 7-6$ (28602.14

¹ 現在の所属：国立環境研究所、地球環境研究センター

² Mitsunori Araki and Nobuhiko Kuze, *Astrophysical Journal*, *ApJ*, 680, L93 (2008).

³ 周波数掃引を、Labview プログラムを用いて行った。このとき、マイクロ波光源の強度とシェタルク電圧を、位相敏感検波器からのスペクトル信号と同時に高精度でモニターした。スペクトルの相対強度や分子の双極子モーメントが必要な場合、精密測定が可能である。

MHz)~ $J = 9-8$ (36775.08 MHz)の3本、DC₄OH と考えられる遷移が $J = 7-6$ (27921.04 MHz)~ $J = 10-9$ (39888.72 MHz)の4本観測された。重水素置換体では $K_a = 1$ の遷移が十分な強度で観測できなかったために、回転定数は $(B+C)/2$ として決定された(表1)。親分子と重水素置換体ともに、今回観測できた J の範囲内では遠心力歪定数を考慮する必要はなかった。一方、量子化学計算のプログラムパッケージ Gaussian98 を用いて B3LYP/cc-pVQZ レベルでのヒドロキシジアセチレンの構造最適化を行い、回転定数を求めた(表1)。実験と計算の回転定数は、親分子でも重水素置換体でも、量子化学計算の精度内で一致した。よって得られたスペクトルがヒドロキシジアセチレンであることが確認できた。

得られた回転定数を用いて、測定していない遷移の周波数も計算できる。また、量子化学計算から永久双極子モーメント μ_a と μ_b がそれぞれ 1.65 と 1.29 D と求められた。従って本研究で得られた情報から、星間空間でのヒドロキシジアセチレンの探査ができるようになった。

また、回転スペクトルは、2つの振動構造を伴っていた(図2)。基準振動計算により、2つの低振動モード ν_{11} (面内変角: 160 cm^{-1}) と ν_{15} (面外変角: 153 cm^{-1}) が計算された。スペクトルに現れた 76 cm^{-1} 間隔の振動プログレッションは、 $\nu_{11} = 0-4$ に帰属され、さらに、 $\nu_{11} = 0$ と 1 の間に見られる振動構造は、 ν_{15} に帰属されると考えられる。

今後は、炭素鎖の長さが異なる HC₂OH や HC₆OH の探査を行う予定である。

表1 ヒドロキシジアセチレンの回転定数 (MHz)

		Obs.	B3LYP/cc-pVQZ
HC ₄ OH	<i>A</i>		687400
	<i>B</i>	2131.3905(186)	2105
	<i>C</i>	2125.6184(167)	2098
	$(B+C)/2$	2128.5045(177)	2102
HC ₄ OD	$(B+C)/2$	2043.0439(65)	2033
DC ₄ OH	$(B+C)/2$	1994.4086(66)	1988

()内は 1σ

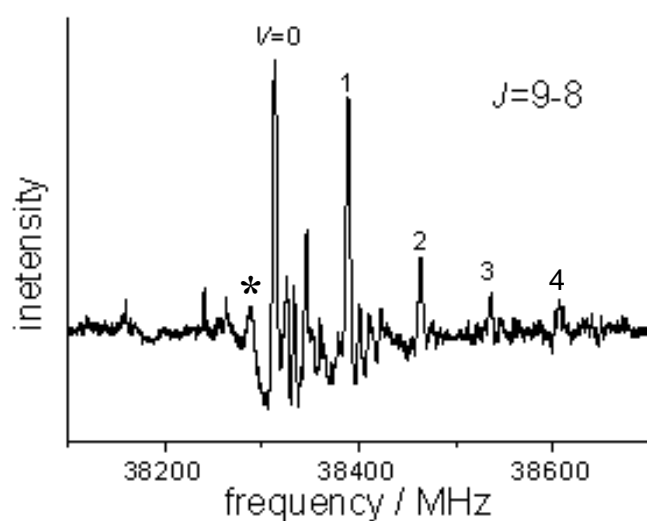


図2、ヒドロキシジアセチレン HC₄OH のマイクロ波スペクトル (振動励起状態は、 $\nu_{11} = 4$ までが観測されている。 $\nu_{11} = 0$ と 1 の間に見られる構造は、 ν_{15} による。* は $\nu = 0$ における $K_a = 1$ の遷移を示す。)