

4P019 HC₄OH の振動励起状態のマイクロ波分光

(上智大理工¹, 東理大理²) ○久世信彦¹, 胡木政登¹, 荒木光典²

【はじめに】昨年我々はマイクロ波分光法によって OH 基を有する新規直線炭素鎖分子である HC₄OH (1,3-butadiyn-1-ol, butadiynol) とその重水素置換体の回転スペクトルを観測し、その回転定数を決定した^{1,2}。また量子化学計算による構造最適化の結果から、安定構造 (図 1) と永久双極子モーメントを求めた。直線炭素鎖分子はこれまで暗黒星雲を中心に数多く発見され、星間分子全体の約 4 分の 1 を占めているため、HC₄OH は新規星間分子の候補として考えられる。今年に入り、これまでのデータをもとにして、国立天文台野辺山宇宙電波観測所の 45m ミリ波望遠鏡を用い、星間空間における HC₄OH の探査を試みている³。一方実験室系においては、天文観測用静止周波数の精密な測定、振動励起状態の回転スペクトルの解析、同位体置換種の回転スペクトルの観測、分子の生成メカニズムの解明など様々な課題が残されている。本研究では HC₄OH の回転スペクトルを 60 GHz まで観測することにより、回転定数のさらなる精密化を行うとともに、振動励起状態の回転スペクトルを観測し、解析を行ったので報告する。

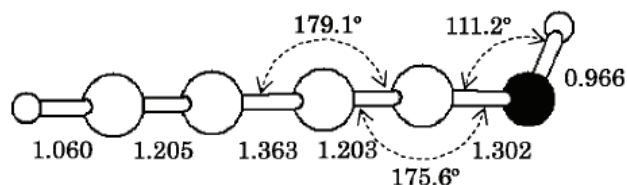


図 1 B3LYP/cc-pVQZ 計算による HC₄OH の構造。結合距離(Å)。

【実験】市販の 2-ブチン-1-オール(H₃C-C≡C-CH-OH)を用い、それを 830°C で熱分解し、セルに分解生成物を導入した。100 kHz 矩形波 Stark 変調型マイクロ波分光器を用い、室温下、フロー状態でマイクロ波スペクトルを測定した。試料圧は 10–40 Pa, Stark 電圧は 20–600 V, 周波数領域は 40–60 GHz である。また昨年測定した 12.5–40 GHz の領域において、遷移周波数の実験値と理論値との残差が大きい所に関しては、スペクトルの再測定を行った。

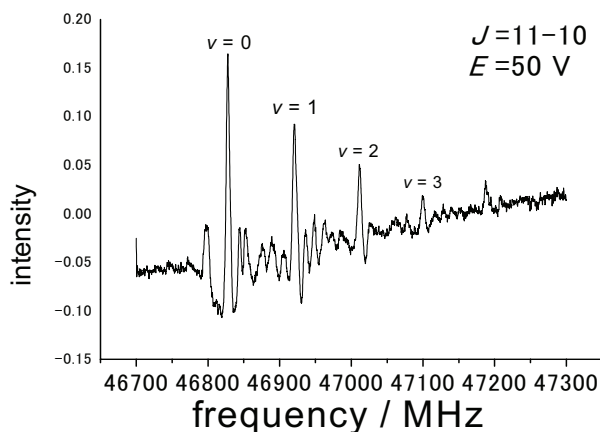


図 2 HC₄OH のマイクロ波スペクトル(振動励起状態は $v_{11} = 3$ までが観測されている)。

¹ Araki and Kuze, *Astrophysical Journal*, **680**, L93 (2008).

² 荒木, 久世, 第 2 回分子科学討論会, 1P080, 福岡 (2008).

³ 山辺, 越川, 荒木, 築山, 高野, 久世, 第 3 回分子科学討論会, 2P006, 名古屋 (2009).

【結果と考察】昨年測定されたデータから 40-60 GHz の遷移周波数を予測し、回転スペクトルの観測を行ったところ、振動基底状態と振動励起状態における $J=10-9$ 、 $11-10$ 、 $12-11$ 、 $13-12$ の a -type R -branch 遷移が観測された。図 2 に $J=11-10$ 遷移のスペクトルを示す。これらのスペクトルは 12.5-40 GHz のスペクトルと同様、 $K_a=0, 2, 3, \dots$ ($K_a \neq 1$) の遷移の重なりとして観測され、その低周波数側に $K_a=1$ の遷移を伴っている。観測の結果、振動基底状態、振動励起状態の $v=1, 2, 3$ についてそれぞれ 20, 13, 11, 7 本のスペクトル線を帰属できた。これらの遷移周波数に対して Watson の A-reduced ハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行い、回転定数 B と C を得た (表 1)。今回 60 GHz まで測定領域を拡張したが、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。また一部の遷移には振動励起状態の $v=4$ のスペクトルが観測されていたが、今回得られたデータだけでは、回転定数 B と C の決定は困難であった。一方、量子化学計算のプログラムパッケージ Gaussian03 を用いて DFT と ab initio 計算を行った (表 1)。MP2 計算結果に比べ B3LYP 計算の方が相対的に実験値と近い値が得られているが、今後同位体置換種の回転スペクトルの精密な予測を行う上で、より実験値を再現できるような計算が得られるかどうか検討する。

得られたスペクトルデータより、 J の各遷移において、振動基底状態と励起状態のスペクトル線の強度比を測定し、ボルツマン分布に基づいて、各状態間の遷移振動数 ω を求めた。 $v=1, 2, 3$ について $\omega_1=105(51) \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_2=268(24) \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_3=408(18) \text{ cm}^{-1}$ の値が得られた。一方 B3LYP/6-31G(d, p) レベルでの基準振動計算から、2 つの低振動モード v_{11} (面内変角: 160 cm^{-1}) と v_{15} (面外変角: 153 cm^{-1}) が得られた。現在のところ、スペクトルに現れた振動プログレッション (図 2 においては間隔が約 90 MHz) は v_{11} に帰属されると考えている。また図 2 に示されているように $v=0$ と 1 のスペクトルの間に別の振動励起状態のスペクトルがあり、これは v_{15} に帰属されると推定しているが、スペクトルの再現性が取れない領域があるため、この点については現在検討中である。

表1 HC₄OHの回転定数 (MHz)

	Obs.			
	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$
A	687400(fixed)	687400(fixed)	687400(fixed)	687400(fixed)
B	2131.282(66)	2135.552(31)	2139.699(37)	2142.510(21)
C	2125.792(41)	2129.924(26)	2134.092(31)	2139.277(16)
$(B+C)/2$	2128.537(107)	2132.738(57)	2136.896(68)	2140.894(37)
	Theo			
	B3LYP/cc-pVDZ	B3LYP/cc-pVTZ	B3LYP/cc-pVQZ	MP2/cc-pVDZ
A	655100	683100	687400	636681
B	2070	2103	2105	2028.24
C	2064	2097	2098	2021.80
$(B+C)/2$	2067	2100	2102	2025.02

()内は 1σ