

1C04

重水素化星間分子イオン H_2DO^+ のマイクロ波スペクトル

(福井大学遠赤センター*・バーゼル大学**) ○古屋 岳*, 齋藤修二*, 荒木光典**

【序】極低温で光が遮断された、密度の高い分子雲では水素と重水素の化学平衡が重水素化分子イオンの生成に傾き、重水素化分子が生成する。通常、星間空間の $[\text{D}]/[\text{H}]$ は 10^{-5} 程度である。しかし、近年、重水素化分子スペクトルの観測によれば、分子雲コアでは 2 桁以上高い濃度の重水素化分子が存在することが明らかにされてきた。特に、重力収縮が進んだ分子雲コアにおいて、高濃縮の重水素化分子が相次いで検出された。Brown と Millar¹⁾ の分子シミュレーション計算によれば、より進化したコアでは重い分子が吸着により気相での存在量が少なくなり、結果として H_3^+ の消滅速度が遅くなり、より高濃度の重水素化分子の生成をもたらす。そのため、重水素濃縮過程や反応過程を明らかにすることはコアの物理条件やコアの進化過程の解明にもつながる。Caselli²⁾ による最近の解析によれば、より進化したコアの気相においては、最も豊富な分子イオンは H_3O^+ である。 H_3O^+ は星間空間での水の前駆体として注目され、早くから赤外、マイクロ波の実験室分光が行われ^{3,4,5)}、その分子定数や分子構造が報告されている。星間空間での観測は 1986 年から試みられ、その存在が明らかになった。しかし、重水素化物 H_2DO^+ についてはマイクロ波測定の実験室報告がない。したがって、星間空間での探査も試みられていない。本実験の目的は、 H_2DO^+ のマイクロ波分光を行い、遷移周波数及び分子定数を明らかにすることにより、星間探査の基礎データを整えることである。

【スペクトル予測】 H_2DO^+ の回転スペクトルを、既報の H_3O^+ , D_3O^+ の分子構造⁶⁾ から見積もった。予測には H_3O^+ と D_3O^+ の r_z 構造を用い、 H_2DO^+ の I_z を見積もった。 H_3O^+ と D_3O^+ それぞれの I_z と I_0 の比較から H_2DO^+ の I_0 に相当する分子定数を見積もった。その誤差は各定数の 10% 程度と考えた。 H_2DO^+ は NH_2D と同様な傘型の構造を持ち、その反転運動によって対称と反対称の状態に分かれる。両状態を結ぶ反転分裂幅 E は、当初知られていた *ab initio* 計算による値を H_3O^+ , D_3O^+ の実験値を用いて補正し、 $40.59 \pm 0.12 \text{ cm}^{-1}$ と予測した。各遷移の周波数、強度の計算結果から $\sim 800 \text{ GHz}$ の範囲で測定可能と考えられるスペクトル線は対称、反対称を結ぶ c 型のスペクトル線である。測定可能なスペクトル線は $\text{P}_p(- - +)$ は $J=1, 2$ の 2 本、 $\text{R}_r(+ - -)$ は $J=2, 3$ の 7 本、 $\text{Q}_p(- - +)$ は $J=3-5$ の 3 本の合計 12 本である。周波数の誤差は $0_{00}^- - 1_{10}^+$ が $\pm 6.7 \text{ GHz}$ 、その他の遷移については $\pm 11 \sim 22 \text{ GHz}$ と非常に大きいものとなった。

【実験および結果】分光装置は福井大学のミリ波・サブミリ波分光装置を用いた。装置の詳細については省略する。 H_2O および D_2O の混合ガスをセル中に流し、ホローカソード電極による直流グロー放電を行い、 H_2DO^+ を生成した。得られた H_2DO^+ のスペクトル強度をモ

ニターして最適化した結果、ガス圧はそれぞれ D_2O : 3Pa, H_2O : 3Pa、セルの温度は 263 K であった。まず初めに $1_{01}^- - 2_{11}^+$ のスペクトルの測定を試みた。250 GHz 付近を広範囲に渡り探査した結果、1 本の H_2DO^+ とと思われるスペクトルを得た。スペクトル線の判別には磁場による強度変化、水、重水、温度依存性、水と重水の比率の変化による強度の変化で判別し、最後に異常負グロー放電によるスペクトル強度の増加により H_2DO^+ のスペクトル線と同定した。しかし、 $1_{01}^- - 2_{11}^+$ はスペクトル線が弱く、完全に同定するまでには至らなかった。そのため、誤差は大きいですがスペクトル強度の強い $3_{30}^+ - 2_{20}^-$ の検出同定を先に行い、次にこのスペクトルの K 型二重項である $3_{31}^+ - 2_{21}^-$ を検出した。順次、分子定数の精度を向上させながら測定を行い、最終的に ~770 GHz までの範囲で 8 本のスペクトルを得た。測定したスペクトルの一例として $3_{31}^+ - 2_{21}^-$ のスペクトルと磁場効果を図 1 に示す。反転回転スペクトルは、おおまかには反転分裂幅、対称、反対称状態の回転定数各 3 ヶで決定されるが、今回測定した 8 本のスペクトル線は、対称、反対称状態の回転定数 A の間のコリレーションのため独立には決められなかった。そのため、最も可能性の大きい、 E の値、 A の予測値からの変化を考慮に入れて解析した。結果を表 1 に示す。現段階で得られた分裂幅は、量子化学計算の予測値と極めて近く、各回転定数とも予測値と近かった。

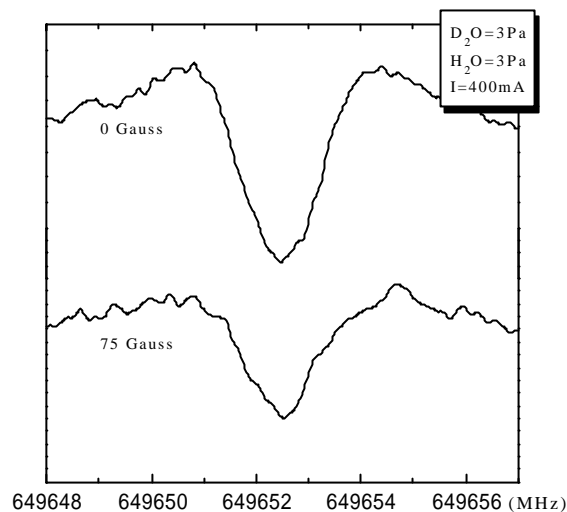


図 1 H_2DO^+ , $3_{31}^+ - 2_{21}^-$ のスペクトル

表 1 H_2DO^+ の分子定数の予測値と実験値

定数	予測値(MHz)	実験値(MHz)
A^+	329142	332080 ± 370
B^+	212204	211040 ± 60
C^+	140582	139910 ∓ 240
A^-	324133	327020 ± 690
B^-	210026	208970 ± 80
C^-	141993	141220 ∓ 130
J^+	8.05	8.89 ± 0.16
J^-	6.14	4.8 ± 1.9
E	40.59 ± 0.12 (cm^{-1})	40.572 ± 0.014 (cm^{-1})

^a J 以外の遠心力定数は NH_2D の値から H_3O^+ , D_3O^+ の回転定数を参考に導いた値を仮定

参考文献

- ¹Brown, P. D., & Millar, T. J., MNRAS, 237, 661 (1989)
- ²Caselli, P., Space Sci., 50, 113 (2002)
- ³Begemann, M. H. et al. Phys. Rev. Lett., 51, 554 (1983)
- ⁴Haese, N. N., & Oka, T. Chem. Phys., 80, 572 (1985)
- ⁵Bogey, M. et al. A&A, 148, L11 (1985)
- ⁶Araki, M. et al. Mol. Phys., 97, 177 (1999)