

直線炭素鎖アルコール HC₄OH のマイクロ波分光

(上智大^a、静岡大^b、東京理科大^c)

○國松亜利沙^a、田辺沙織^a、小川智史^a、久世信彦^a、中根綾^b、岡林利明^b、荒木光典^c

Microwave spectra of the linear carbon-chain alcohol HC₄OH

(Sophia Univ.^a, Shizuoka Univ.^b, Tokyo Univ. of Science^c)

A.Kunimatsu^a, S.Tanabe^a, S.Ogawa^a, N.Kuze^a, A.Nakane^b, T.Okabayashi^b, M.Araki^c,

The microwave spectra of the linear carbon-chain alcohol, 1,3-butadiyn-1-ol (HC₄OH), were observed using a Stark-modulated microwave spectrometer and a Fourier-transform microwave (FTMW) spectrometer. The strong lines, which were assigned to $K_a = 0$ transitions, were newly found in the FTMW spectrum. The vibrational progressions were observed for normal and deuterated species in the Stark-modulated microwave spectra. In the present study, we present the precise rest frequencies of HC₄OH for the astronomical detection.

【序】星間空間には二重結合または三重結合をもつ多くの炭素鎖分子が確認されている。また、ヒドロキシル基をもつ分子も多く確認されている。しかし、これら両方の特徴をもつ分子はこれまで報告されていない。我々はこれら両方の特徴を持つ分子、すなわち、ヒドロキシル基をもつ直線炭素鎖分子 1,3-butadiyn-1-ol (HC₄OH、図 1)のマイクロ波スペクトルを実験室系で観測してきた[1-3]。これまでは熱分解反応を利用して HC₄OH を生成してきたが、本研究では新たに diacetylene を用いた方法を試みた。さらにこの分子の天文観測に必要な、精密な静止周波数の値を得るため、フーリエ変換型マイクロ波分光器による観測も行ったので報告する。

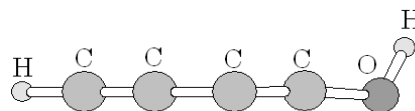


図 1. 1,3-butadiyn-1-ol (HC₄OH)

【実験】マイクロ波スペクトルの測定は 100 kHz 矩形波シュタルク変調型マイクロ波分光器と、ファブリペロー型共振器を用いたフーリエ変換型マイクロ波分光器を用いて行った。

シュタルク変調型マイクロ波分光器を用いた実験では、脱ガスを行った 2-butyn-1-ol (H₃CCCCH₂OH)をサンプル管に入れ、電気炉で 900 °Cまで加熱した石英ガラス管に通すことで熱分解反応を行い、反応生成物をそのまま 3 m の X-band の導波管セルに導入した。重水

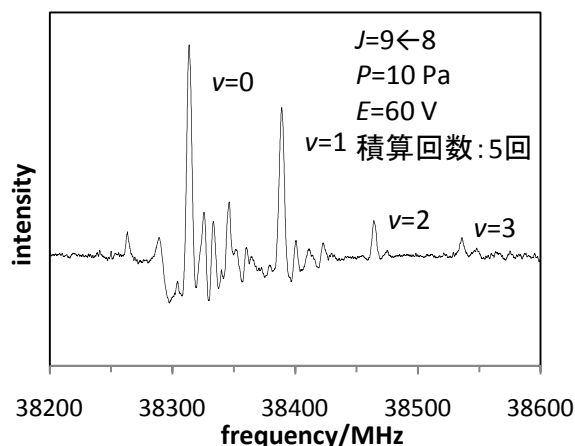


図 2. シュタルク変調型マイクロ波スペクトル

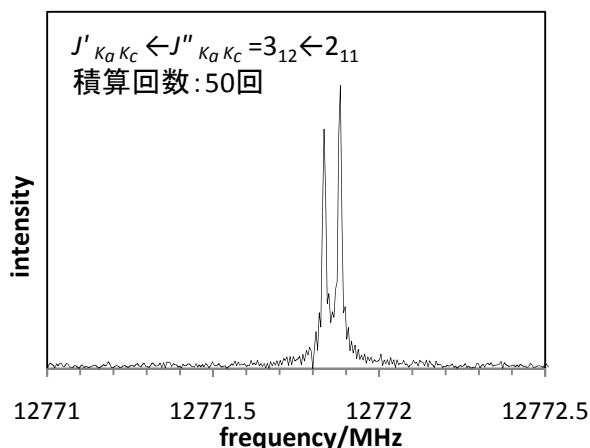


図 3. フーリエ変換型マイクロ波スペクトル

素置換種は、2-butyn-1-ol と重水を気相で混合した後、熱分解する方法で合成された。マイクロ波スペクトルの測定は、周波数領域 12.0~40.0 GHz、試料圧 10~17 Pa、シュタルク電圧 30~800 V、積算回数：5~16 回の条件下においてフロー状態で行った。

フーリエ変換型分光器を用いた実験では、化学的に合成した diacetylene を O₂ ガスとともに Ar ガスで希釈しパルス放電による 1,3-butadiyn-1-ol の生成を試みた。測定は周波数領域 12.0~47.0 GHz、試料背圧 1.0~1.3 気圧(diacetylene : 0.75%、O₂ : 0.75%、Ar : 98.5%)、積算回数：50~3000 回の条件下で行った。

【結果・考察】フーリエ変換分光を用いた測定では、シュタルク変調分光での観測周波数の近傍においてラインを観測できた。驚いたことに、これらのラインは O₂ がなくても、放電を行わなくても観測された。このことは diacetylene の化学的合成の際に、副生成物として 1,3-butadiyn-1-ol が生成していることを意味する。さらに、それぞれの J において、低周波数側にさらに強度の大きいラインが見つかったため、これらを K_a=0 と帰属した。したがって、シュタルク変調分光でこれまで K_a=0 と帰属されていた吸収線は、K_a=1 であることがわかった。

最終的に、ノーマル種に対してシュタルク変調分光では 50 本、フーリエ変換分光では 14 本のピークを帰属できた。これらの遷移周波数に対して Watson の A-reduced Hamiltonian を用いて最小二乗解析し、振動基底状態および振動励起状態の回転定数を求めた(表 1)。振動基底状態ではフーリエ変換分光の結果を、振動励起状態ではシュタルク変調分光の結果を示す。一方、重水素置換体のスペクトルには 3 つのグループが存在することが分かった。各グループのピーク間隔と理論計算による B+C の値の比較から、A group と B group はそれぞれ DC₄OH、HC₄OD 由来のスペクトルだと判断される(表 2,3)。C group のピーク間隔は、HC₄OH の B+C の理論計算値と近いが、観測されたピークの遷移周波数が異なっているため、異性体によるピークの可能性があると考えられる。

表 1. HC₄OH の回転定数

	A ^{a)} /MHz	B ^{b)} /MHz	C ^{b)} /MHz	ΔJ ^{b)} /MHz	ΔJK ^{b)} /MHz
ν = 0 ^{c)}	687400	2126.5057(6)	2124.0596(5)	0.003397(3)	-2.8093(4)
ν = 1 ^{c)}	687400	2133.44(2)	2130.63(3)		
ν = 2 ^{c)}	687400	2137.56(3)	2134.88(5)		
ν = 3 ^{c)}	687400	2141.30(1)	2139.68(1)		

a) Aは固定

b) ()内は1σ

c) ν=0はフーリエ変換型、ν=1~3はシュタルク変調型の結果を用いた

表 2. 重水素置換体の回転定数(理論値)

	B/MHz	C/MHz	B+C/MHz
DC ₄ OH	1977	1972	3949
HC ₄ OD	2027	2015	4042

(計算レベル：MP3/cc-pVTZ)

表 3. 重水素置換体の回転定数(実験値)

	B+C/MHz
A group	3989.00
B group	4085.95
C group	4219.35

【参考文献】

[1] Araki & Kuze, *ApJ*, **680**, L93 (2008)

[2] 久世, 胡木, 荒木, 分子科学討論会, 名古屋, 4P019 (2009).

[3] 久世, 田邊, 小川, 胡木, 荒木, 第 26 回化学反応討論会, 広島, 1P15 (2010).