

基底状態の *trans*-エチルメチルエーテルの

フーリエ変換型マイクロ波分光による研究

(富山大院理工^a, 金沢大^b) ○小林かおり^a・酒井祐輔^a・常川省三^a・
宮本泰平^b・藤竹正晴^b・大橋信喜美^b

FT-Microwave Study of *trans*-Ethyl Methyl Ether in Its Ground State

(Univ. of Toyama^a, Kanazawa Univ.^b) Kaori Kobayashi^a, Yusuke Sakai^a, Shozo Tsunekawa^a, Taihei
Miyamoto^b, Masaharu Fujitake^b, and Nobukimi Ohashi^b

kaori@sci.u-toyama.ac.jp

In *trans*-ethyl methyl ether, two inequivalent methyl internal-rotations (torsions) and a skeletal torsion about the CO bond is the important characteristics. Due to the methyl internal rotations, a rotational transition could be split into maximum five components. The microwave spectra of the *trans*-ethyl methyl ether molecule in these torsional excited states have been extensively studied by using Hougen's tunneling matrix formalism based on a permutation-inversion group. On the other hand, the splitting of the rotational levels due to one of the methyl torsion is small in the ground state and was not fully resolved in most of the previous studies. In this paper, we report the results of the pulsed nozzle-jet Fourier transform microwave spectroscopy so as to measure the fully resolved spectra in the ground state. The tunneling matrix formulation based on an extended permutation-inversion group was used for its analysis in order to express the periodic property with the K quantum number of Hamiltonian matrix elements explicitly.

[序]

trans-エチルメチルエーテルは非等価な2個のメチル基による内部回転（ねじれ振動）に加え、OC軸周りの骨格ねじれ振動が低波数帯に集中して存在していて、分子光学的に興味深い分子であるだけでなく、W51e2での観測報告¹もある分子である。メチル基のねじれ振動によってひとつの回転準位は最大5本に分裂する。我々はこれまでに、励起状態である骨格ねじれ ($\nu_{30} = 1$)²、OCH₃ねじれ第1励起 torsional ($\nu_{29} = 1$)³、CCH₃ねじれ第1励起 ($\nu_{28} = 1$)⁴状態のマイクロ波純回転スペクトルの解析を permutation-inversion group に基づく tunneling matrix formulation (TMF)⁵ を用いて行い、ねじれ振動による分裂パターンを利用して、励起状態間の相互作用についての知見を得た。一方、基底状態の研究はこれまでに林ら^{6,7}、Fuchsら⁸、常川ら⁹による報告があるが、いずれの報告でもCCH₃ねじれ振動の寄与が小さいために5本に分裂したスペクトルは観測されていなかった。本研究ではフーリエ変換型マイクロ波分光計 (FT-MW) とジェットを組み合わせ、この分裂を初めて観測し、新規に extended permutation-inversion group¹⁰ に基づく TMF を用いて解析を行った。

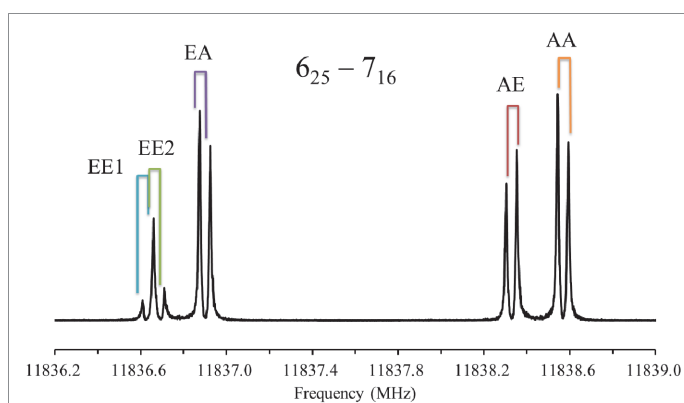


Figure 1. *trans*-ethyl methyl ether の
FT-マイクロ波スペクトル

【実験および使用した分光データ】

金沢大学においてはジェットと組み合わせたフーリエ変換型マイクロ波分光計による純回転遷移の観測と二重共鳴の実験を行った。図 1 に例として $6_{25}-7_{16}$ の回転遷移を示す。5 本に分裂していることがはっきりとみてとれる。富山大学においては従来の電源変調型および Stark 変調型マイクロ波分光計による 200 GHz までの測定に加えて新たに、200-245 GHz の測定を行った。Fuchs らのデータ⁸ も利用した。

【解析・結果】

以前に行った振動励起状態における解析では permutation-inversion group に基づく tunneling matrix formulation を用いたのに対し、今回の基底状態における解析では、高い K_a を持つ遷移を多く取り込んだので、ハミルトニアン行列要素の K に対する周期性をあらわに取り入れる必要性を考慮して、メチルアミンの解析^{11,12} に用いたような extended permutation-inversion group に基づく tunneling matrix formulation を採用して解析を行った。次の有効ハミルトニアンを用いた。

$$\begin{aligned} H = & h_v + AJ_z^2 + g\mathbf{J}^2 + f_+J_+^2 + f_-J_-^2 - D_J\mathbf{J}^4 - D_{JK}\mathbf{J}^2J_z^2 - D_KJ_z^4 \\ & + (d_{1+}J_+^2 + d_{1-}J_-^2)\mathbf{J}^2 + d_{2+}J_+^4 + d_{2-}J_-^4 \\ & + H_J\mathbf{J}^6 + H_{JK}\mathbf{J}^4J_z^2 + H_{KJ}\mathbf{J}^2J_z^4 + (d_{1J+}J_+^2 + d_{1J-}J_-^2)\mathbf{J}^4. \end{aligned}$$

基底状態のエチルメチエーテルの 2903 本の吸収線（6549 個の遷移に対応）を 24 個の分子定数を用いて解析することができた。 $J=84, K_a=16$ までの遷移が含まれており、その際の rms は全体では 81 kHz、FTMW データに対しては 2.7 kHz であった。

分子定数は従来の Fuchs らの解析とはモデルが異なるため、変換して差異を検討した。CCH₃ 基による分裂に関係した項で、差が大きかった。これは本研究ではフーリエ変換型マイクロ波分光によって、CCH₃ 基による分裂が詳細に観測できたためと思われる。

発表時に解析の詳細についても報告する。

参考文献

- 1 G. W. Fuchs, U. Fuchs, T. F. Giesen, and F. Wyrowski, *Astron & Astrophys.*, **444**, 521 (2005).
- 2 K. Kobayashi, T. Matsui, N. Mori, S. Tsunekawa, and N. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.* 251 (2008) 301-304.
- 3 K. Kobayashi, T. Matsui, S. Tsunekawa, N. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.* 255 (2009) 164-171.
- 4 K. Kobayashi, T. Matsui, S. Tsunekawa, N. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.* 269 (2011) 242-247.
- 5 J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* 89, 296 (1981).
- 6 M. Hayashi, K. Kuwada, *J. Mol. Struct.* 28 (1975) 147-161.
- 7 M. Hayashi, M. Adachi, *J. Mol. Struct.* 78 (1982) 53-62.
- 8 U. Fuchs, G. Winnewisser, P. Groner, F. C. De Lucia, E. Herbst, *Astrophys. J. Suppl.* 144 (2003) 277-286.
- 9 S. Tsunekawa, Y. Kinai, Y. Kondo, H. Odashima, K. Takagi, *Molecules*, 8 (2003) 103-119.
- 10 J. T. Hougen, B. M. DeKoven, *J. Mol. Spectrosc.*, 98(1983) 375-391.
- 11 N. Ohashi, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* 121(1987) 474-501.
- 12 N. Ohashi, K. Takagi, J. T. Hougen, W. B. Olson, W. J. Lafferty, *J. Mol. Spectrosc.* 126(1987) 443-459.