

# ジメチルホスフィンの純回転遷移の観測

(上智大学<sup>a</sup>, 東京理科大学<sup>b</sup>) ○小山貴裕<sup>a,b</sup>・川嶋良章<sup>a</sup>・久世信彦<sup>a</sup>

## Observation of the pure rotational spectra of dimethylphosphine

(Sophia Univ.<sup>a</sup>, Tokyo Univ. of Science<sup>b</sup>) Takahiro Oyama<sup>a,b</sup>, Yoshiyuki Kawashima<sup>a</sup>,  
and Nobuhiko Kuze<sup>a</sup>

Rotational spectra of dimethylphosphine and its <sup>13</sup>C isotopomers have been observed using a Fourier transform microwave spectrometer. The species were produced in a supersonic jet by discharging trimethylphosphine diluted in Ar. The observed lines in the ground vibrational state are split into three, EA (AE), EE and AA, by the internal rotation of the methyl groups. The molecular constants including the centrifugal distortion constants have been precisely determined. Assignment of an unidentified line in the circumstellar envelope IRC+10216 is carried out using the determined molecular constants.

【序】リンは生物にとって必須の元素であり、例えば細胞膜を構成するリン脂質や、遺伝情報を担うデオキシリボ核酸などに利用されている。ところがその宇宙における存在度は、同族元素である窒素と比べて 1/300 しかない。生物が何故このような微量元素を構成要素として選択したのかは、宇宙生物学の謎の一つである。その存在度の低さおよび難揮発性性質から、星間空間で観測されたリンを含む化学種は、PN、PO、CP、C<sub>2</sub>P、HCP、PH<sub>3</sub> および NCCP の 7 種だけであり、原子数が 5 以上の大きな分子は検出されていない。アルマに代表される大型電波望遠鏡の発展に伴い、これまで検出できなかったリンを含む極微量な化学種の検出も今後可能になると予想される。しかし、リンを含む化学種の電波天文観測に必要な高精度な分光学的データは現状では十分ではない。

ジメチルホスフィン P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H (以下 DMP) は、リンを含む比較的単純な化学種である(図 1)。その前駆体であるホスフィンが星間空間で検出されていることから、星間空間に DMP が存在する可能性は十分にあると考えられる。これまでにその回転定数[1]およびメチル基の内部回転障壁の値[2]が報告されている。しかし、遠心力歪み定数などは決定されておらず、天文観測に必要な高精度な遷移周波数の予想はこれまで不可能だった。そこで本研究では、将来的な電波天文観測のために、DMP およびその <sup>13</sup>C 一置換体の純回転遷移の観測を行い、その分子定数の高精度決定を行った。

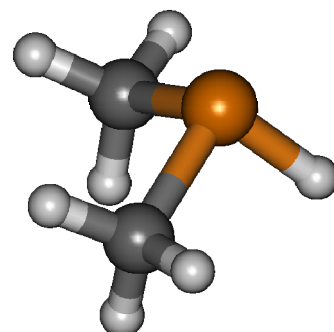


図 1. ジメチルホスフィン

【実験】実験に先立ち、上智大学に設置されている超音速ジェットと組み合わせたフーリエ変換マイクロ波分光器に、自作の高電圧パルス放電装置およびパルス放電ノズル(PDN)を導入した。図 2 に今回作成した PDN の模式図を示す。放電部はステンレス製の電極、テフロン製の電極フォルダおよび電極の間の絶縁体で構成される。パルスバルブが開いてから 500 μs 後に、電極間に 2 kV の電圧をかけることで、超音速ジェット中に DMP を生成した。また、ラジカルの観測にも対応できるように、実験装置の外周に東西、南北、上下方向に銅製のコイルを設置し、地磁気を打ち消す方向に磁場を発生させた。その際、コイルに流す電流値は C<sub>4</sub>H のラインを用いて最適化した。試料ガスには、トリメチルホスフィンおよびアセチレンをアルゴンで 0.3% まで希釈したものをを用いた。

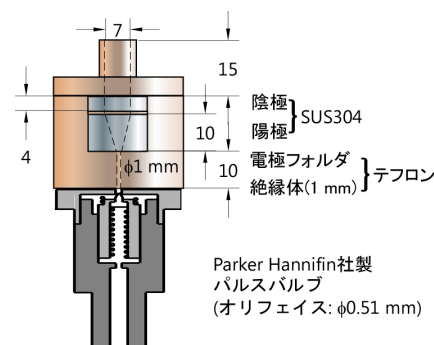


図 2. 作成した放電ノズル

【結果・考察】 先行研究で報告されている分子定数[1]を元に、5–26 GHz の範囲で観測を行った。得られた DMP のスペクトルを図 3 に示す。各遷移はメチル基の内部回転によって AE(EA)、EE、AA の三つに分裂し、さらにそれぞれがドップラーで二本に分裂したラインとして観測された。*b* 型および *c* 型遷移について、DMP で 32 本、<sup>13</sup>C 一置換体で 6 本測定した。得られた測定周波数を XIAM[3]で解析した。DMP の分子定数を表 1 に示す。ここで表中の  $\delta$  と  $\varepsilon$  は、メチル基の内部回転軸に関して、*a* 軸に対する角度およびその *ab* 平面への射影成分と *b* 軸との角度を表す。今回、回転定数の精度が文献値[1]に比べて 3 桁向上し(表 2)、遠心力歪み定数も決定できた。なお、文献 1

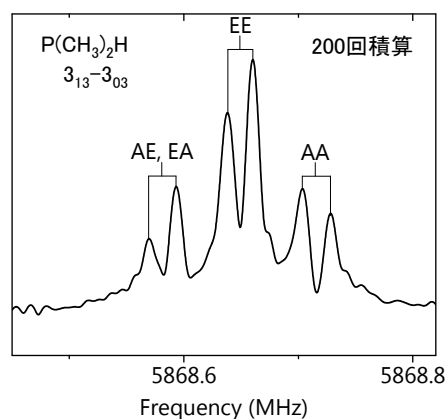


図 3. P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H のスペクトル

では 25.8 GHz のラインを 2<sub>20</sub>-2<sub>11</sub> と帰属していたが、本解析では 3<sub>21</sub>-3<sub>12</sub> と帰属した。また、報告されている幾つかの遷移周波数の値に明らかな間違いがあった。メチル基の内部回転障壁  $V_3$  (cm<sup>-1</sup>) の大きさを類似分子であるトリメチルホスフィン P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[4]およびモノメチルホスフィン P(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>[5]と比較すると、P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (802–1120) > P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H (804.81) > P(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub> (685.2)となった。これはメチル基の数が増えると共に立体障害が増大したためと考えられる。また、中心元素を窒素に置き換えたジメチルアミンについて、アミノ基の水素の反転によるラインの分裂が報告されているが[6]、DMP では見られなかった。これは窒素とリン原子の化学的性質の違いを反映しているものと考えられる。

決定された分子定数を元に星間空間で報告されている未帰属ラインに DMP のラインが無いかが調査を行った。その結果、Ziurys らが星周雲 IRC+10216 で報告した未同定ライン U112035[7]が DMP の 10<sub>10</sub>-9<sub>19</sub> 遷移の予想周波数 112035.4 MHz と測定の誤差範囲内で一致した。ただし、分子の同定には最低 3 本のラインの一致が必要である。このラインの近くには同程度の強度で 10<sub>10</sub>-9<sub>09</sub> 遷移 (112431.7 MHz) および 10<sub>19</sub>-9<sub>28</sub> 遷移 (116553.5 MHz) が現れるはずであるが、残念

ながらこの周波数領域でのラインサーベイは行われていない。発表当日は、同じサンプルから副次的に生成した他のリンを含む化学種の解析結果についても報告する予定である。

参考文献 [1] Nelson, *J. Chem. Phys.* **39**, 2382 (1963). [2] Durig *et al.*, *J. Chem. Phys.* **67**, 2216 (1977). [3] Hartwig & Dreizler, *Z. Naturforsch.* **51a**, 923 (1996). [4] Chatterjee *et al.*, *J. Mol. Struct.* **265**, 25 (1992). [5] Kojima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **35**, 2139 (1961). [6] Wollrab & Laurie, *J. Chem. Phys.* **48**, 5058 (1968). [7] Ziurys *et al.*, *ApJL* **445**, L47.

表 1 決定されたジメチルホスフィンの分子定数

	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H	P( <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )H
$A_0$ /MHz	16071.85495(46)	15903.73356(86)
$B_0$ /MHz	7018.91177(85)	6830.70904(71)
$C_0$ /MHz	5402.90932(87)	5272.20788(45)
$\Delta_J$ /MHz	0.0069431(90)	0.009027(74)
$\Delta_{JK}$ /MHz	-0.030882(33)	-0.02184(30)
$\Delta_K$ /MHz	0.113290(28)	0.113290 <sup>b</sup>
$\delta_J$ /MHz	0.0023525(11)	0.00235251 <sup>b</sup>
$\delta_K$ /MHz	0.004285(23)	0.004285 <sup>b</sup>
$\Phi_J$ /Hz	0.224(92)	0.224 <sup>b</sup>
$\Phi_{JK}$ /Hz	1.62(46)	1.62 <sup>b</sup>
$V_3$ /cm <sup>-1</sup>	803.58(23)	803.60(21)
$F_0$ /MHz	158.9 <sup>a</sup>	158.9 <sup>a</sup>
$\delta$ /°	38.872(58)	38.872 <sup>b</sup>
	141.128(58)	141.128 <sup>b</sup>
$\varepsilon$ /°	180(26)	180 <sup>b</sup>
$N$ ( <i>b</i> -type)	21	6
$N$ ( <i>c</i> -type)	11	0
$\sigma$ /kHz	3.3	2.2

<sup>a</sup> Ref. [1]. <sup>b</sup> Fixed.

表 2 分子定数の文献値との比較

	Present work	Previous works
$A_0$ /MHz	16071.85495(46)	16071.87 <sup>a</sup>
$B_0$ /MHz	7018.91177(85)	7018.19 <sup>a</sup>
$C_0$ /MHz	5402.90932(87)	5403.61 <sup>a</sup>
$V_3$ /cm <sup>-1</sup>	803.58(23)	811.2(32) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ref. [1]. <sup>b</sup> Ref. [2].