

極低温イオントラップによるプロトン化酸素 O_2H^+ の高分解能赤外分光

(広島大院理^a、産総研^b、ケルン大学^c)

○高口博志^a、山田耕一^b、Pavol Jusko^c、Stephan Schlemmer^c、Oskar Asvay^c

High-Resolution Infrared Spectroscopy of O_2H^+ in a Cold Trap

(Hiroshima Univ.^a, AIST^b, Univ. Cologne^c)

Hiroshi Kohguchi^a, Koich M. T. Yamada^b, Pavol Jusko^c, Stephan Schlemmer^c, Oskar Asvany^c

The protonated oxygen molecule, O_2H^+ , and its helium complex, $He-O_2H^+$, have been investigated by vibrational action spectroscopy in a cryogenic 22-pole ion trap. For the $He-O_2H^+$ complex, the frequencies of all three vibrational bands have been determined by predissociation spectroscopy. The elusive O_2H^+ has been characterized for the first time by high-resolution rovibrational spectroscopy via its ν_1 OH-stretching band. Thirty-eight rovibrational fine structure transitions with partly resolved hyperfine satellites were measured (56 resolved lines in total). Spectroscopic parameters were determined by fitting the observed lines with an effective Hamiltonian for an asymmetric rotor in a triplet electronic ground state, X^3A'' , yielding a band origin at 3016.73 cm^{-1} . Based on these spectroscopic parameters, the rotational spectrum is predicted.

プロトン化はイオン化学において最も重要な化学過程の一つであり、プロトン付着により分子構造および電子構造がどのように修飾されるかは、イオン種の安定性と反応性を決定づける。プロトン化酸素分子 O_2H^+ はいずれの波長領域でも分光測定例がなく、分子構造と電子構造の実測値に基づく考察が行われていない。少数原子で構成される基本的な分子イオンであっても、高分解能分光法が適用できる密度で生成・蓄積することが技術的に困難であることに加えて、 O_2H^+ 生成に水素 (H_2) を前駆体として用いるとプロトン親和力の大きな H_2 が優先的にプロトン化して十分な量の O_2H^+ 生成が得られない[1]ことも、これまで分光学的検出が達成されていなかった原因と考えられる。本研究では O_2H^+ の初めての分光検出を目指して、極低温イオントラップを用いた赤外スペクトル測定を行った。

実験はケルン大学の22極RFイオントラップ装置を用いて行った。過酸化水素・尿素付加体を試料として、RFストレージ式イオン源により O_2H^+ を生成した。質量選別した O_2H^+ を4 Kに冷却されたHeバッファーガスで充填されたイオントラップに導入した。700 ms程度のトラップ時間中に $O_2H^+ \cdot He$ クラスターが生成され、 O_2H^+ 単体との濃度比が平衡に達する。イオントラップに入射している赤外レーザー光が振動・回転状態に共鳴すると、平衡条件が乱された結果として $O_2H^+ \cdot He$ 数が

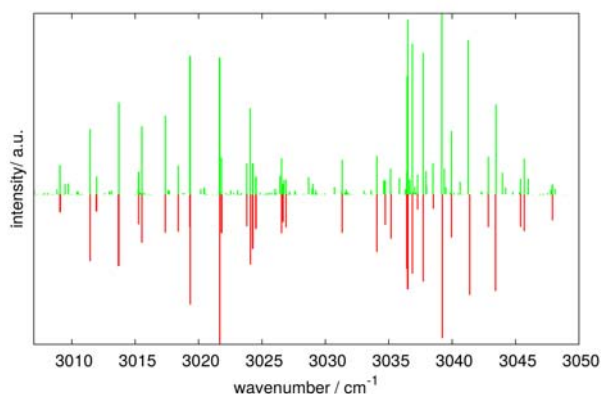


Figure 1 O_2H^+ の ν_1 バンドの錯形成抑制スペクトル。実測 (上) および決定した分子定数に基づく計算 (下) スペクトル。

変化する。レーザー波長を掃引しながら、 O_2H^+ 注入・トラップの各サイクルごとに $O_2H^+ \cdot He$ 数をモニターすることでスペクトルを得た。この錯形成抑制分光法 (LIICG: Laser-Induced Inhibition of Complex Growth) は、分子イオン単体の高分解能分光を実現する有力な手段である。また、赤外自由電子レーザー施設 (FELIX、オランダ・ナイメーゲン) にて同型のイオントラップ装置を用いて、赤外光解離吸収 (IRPD: InfraRed PhotoDissociation) スペクトルの測定も行った。LIICG 分光法と同様に共鳴条件での $O_2H^+ \cdot He$ 数の減少量をモニターするが、IRPD 法では $O_2H^+ \cdot He$ クラスターの振動スペクトルが得られる。

高分解能 cw-OPO レーザー ($3000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) を用いて測定された OH 伸縮振動 (ν_1) 領域の LIICG スペクトルを Fig.1 に示す。およそ 20 cm^{-1} ほど分裂したバンド構造の中に、合計 56 本のスペクトル線が観測された。スペクトル間隔に明確な規則性が見られなかったことから電子スピンの影響が示唆され、量子化学計算による微細構造定数 [2] を参照しながら三重項非対称コマ分子としてスペクトル解析を行い、 ν_1 振動数とともに微細・超微細構造相互作用定数を含む分光定数を決定した。赤外自由電子レーザーによる IRPD 測定では、 1100 cm^{-1} および 1400 cm^{-1} 領域にピークが現れた (Fig.2)。これらは O_2H^+ の ν_2 および ν_3 振動数の近似値を与える。得られた回転定数は O_2 単体がプロトン化

することで O-O 結合が有意に伸びていることを示しており、また、スピンスピン相互作用定数は O_2 単体より 2 倍以上大きくなっていった。 O_2 単体では基底状態 ($X^3\Sigma_g^-$) より 8000 cm^{-1} ほどエネルギーの高い一重項電子励起状態 ($a^1\Delta_g$) が、プロトン付着により 1500 cm^{-1} 程度まで安定化されることが理論計算で示されている。この低い電子励起状態の影響が分子構造と微細構造定数に現れていると考えられる。スペクトル解析において $\nu_1=1$ 振動励起状態 ($\nu_1 = 3016 \text{ cm}^{-1}$) の各エネルギー準位が、 $\nu=0$ 基底状態と共通の有効ハミルトニアンを使った解析と比べて精度よく再現できなかったことも、 O_2 ($a^1\Delta_g$) に関連する低エネルギーの電子励起状態からの強い摂動によるものであることを示している。

References

- [1] L. Kluge, S. Gärtner, S. Brünken, O. Asvany, D. Gerlich, S. Schlemmer, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **370** (2012) 5041–5054.
- [2] S. L. W. Weaver, D. E. Woon, B. Ruscic, B. J. McCall, *Astrophys. J.* **697** (2009) 601–609.

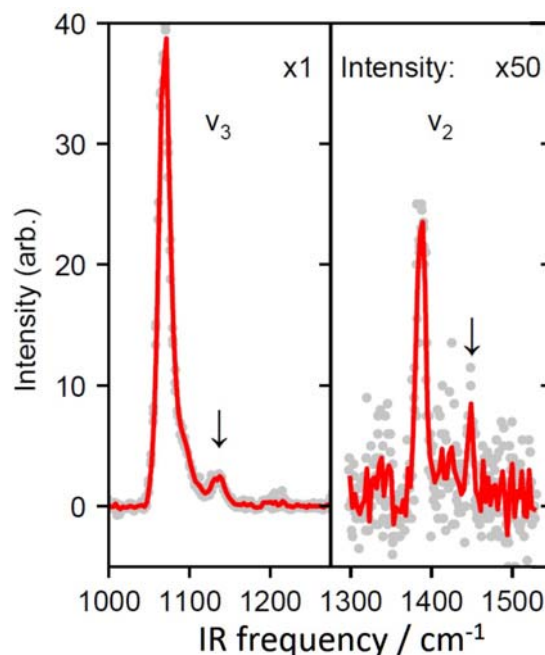


Figure 2 $O_2H^+ \cdot He$ クラスターの赤外解離吸収スペクトル。00 伸縮および HOO 変角振動領域に測定されたピークは、それぞれ O_2H^+ 単体の ν_2 、 ν_3 バンドに対応する。