

プロトン化酸素 O_2H^+ の極低温イオントラップ高分解能赤外分光

¹広島大院理, ²産総研, ³ケルン大学

○高口博志¹, 山田耕一², Pavol Jusko³, Stephan Schlemmer³, Oskar Asvany³

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

○Hiroshi Kohguchi¹, Koichi M.T. Yamada², Pavol Jusko³, Stephan Schlemmer³,
and Oskar Asvany³

¹ *Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan*

² *AIST, Japan*

³ *Physics Institute I, Cologne University, Germany*

【Abstract】 The protonated oxygen molecule, O_2H^+ , and its helium complex, $\text{He-O}_2\text{H}^+$, have been investigated by vibrational action spectroscopy in a cryogenic 22-pole ion trap. For the $\text{He-O}_2\text{H}^+$ 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. Spectroscopic parameters were determined by fitting the observed lines with an effective Hamiltonian for an asymmetric top 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.

【序】 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、中性分子から分子構造と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。酸素分子は、ほとんどの分子種に対してプロトン供与体となることから星間化学における最重要イオン種とされている H_3^+ と同程度に小さなプロトン親和力を持つ[1]。このため、プロトン化酸素分子 O_2H^+ は分光学的実験に十分な密度を生成することが困難であり[2]、これまでいずれの波長領域でも分光的測定が行われてこなかった。 O_2 分子に対してプロトンがどこに付着するか、酸素分子の低い励起一重項状態がプロトン化によりどのように電子的性質を変化させるか、といった量子化学的問題に加えて、 O_2H^+ の星間分子としての可能性といった視点から、 O_2H^+ に関する多くの理論的研究が行われてきた[3]。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高分解能赤外スペクトル測定を行った[4]。

【方法】 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 $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$ クラスタが生成され、 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 $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$ 数が変化する。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 $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$ 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) におい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 $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$ 数の減少量をモニターするが、IRPD 法では $\text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$ クラスターの振動スペクトルが得られる。

【結果・考察】 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[3]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、

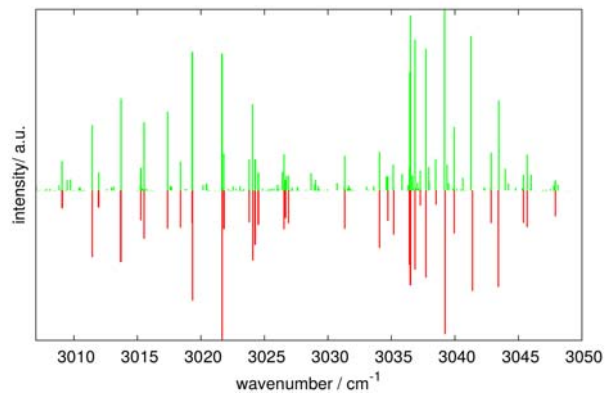


Fig. 1. Laser-induced inhibition of complex-growth (LIICG) spectrum of O_2H^+ in a cold ion trap.
 (→) Observed spectrum by cw-OPO laser.
 (←) Simulated lines.

1100 cm^{-1} および 1400 cm^{-1} 領域にピークが現れた。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。決定した分子定数のデータセットによ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 ($a^1\Delta_g$) に相関する低い電子励起状態からの強い摂動が作用していることを示している。

電波天文観測の指標となるスペクトルデータを得るために、LIICG 法にマイクロ波分光を適用した。赤外スペクトルの解析によって決定した基底状態の分子定数をもとに純回転遷移周波数を予測して、光源が整備されている $1_{012} \leftarrow 0_{001}$ および $3_{034} \leftarrow 2_{023}$ 遷移に対応する $\sim 83 \text{ GHz}$ および $\sim 225 \text{ GHz}$ 領域を掃引したが、回転スペクトルは観測されなかった。周波数の予測精度が十分高いことを考えると、今回の結果は、回転遷移によって誘起される $\text{O}_2\text{H}^+ + \text{He} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{H}^+\cdot\text{He}$ 平衡の変化が、赤外振動遷移に比べて 2 桁以上小さいことを示している。

【参考文献】

- [1] T. Oka, *PNAS* **103**, 12235 (2006).
- [2] L. Kluge, S. Gärtner, S. Brünken, O. Asvany, D. Gerlich, S. Schlemmer, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **370** (2012)
- [3] S. L. W. Weaver, D. E. Woon, B. Ruscic, B. J. McCall, *Astrophys. J.* **697** 601 (2009).
- [4] H. Kohguchi, K.M.T. Yamada, P. Jusko, S. Schlemmer, O. Asvany, *J. Chem. Phys.* **148**, 144303 (2018)