

1P078 開殻ラジカル Ar-HO₂ の FTMW 及び FTMW 二重共鳴分光

(東大院総合) 舟戸渉・須磨航介・住吉吉英・遠藤泰樹

【序】

ラジカル種と希ガスあるいは分子からなるラジカル錯体は、ラジカルの持つ不対電子の角運動量と錯体の大振幅振動の相互作用に関する興味深い研究が報告されている。しかしその生成の困難さなどの理由により必ずしも研究例は多くなく、そのほとんどは比較的単純な希ガスと二原子分子からなる錯体である。さらに大きな単体からなる系はこれらの研究の発展として新奇な現象が期待される。そこで本研究では基本的な開殻三原子分子である HO₂ と Ar からなる錯体 Ar HO₂ の純回転遷移の観測を行った。また、この錯体は大気燃焼反応中で重要な役割を果たしていると考えられる H₂O-HO₂ 錯体などの研究のプロトタイプとなることも期待される。解析により得られた分子定数および高精度 *ab initio* 計算の結果から Ar HO₂ の分子構造、電子状態に関しての詳細な知見を得ることができた。

【実験】

Ar HO₂ 錯体は酸素 0.5% とメタノール 0.3% を Ar で希釈した混合ガス(押圧 4.0atm)に対してパルス放電ノズルによる放電(電圧 2.0kV)を行うことで生成した。試料ガスの交換によるテスト、吸収線が常磁性を示すこと、水素核による超微細分裂の観測および *ab initio* 計算との比較により、観測されたスペクトルが Ar-HO₂ によるものであることを確認した。FTMW 分光法により 16 本の *a*-type 遷移 ($N = 1 - 4$) を、FTMW-mmW 二重共鳴分光法により 29 本の *b*-type 遷移 ($N = 2 - 3, K = 1 - 0$) を観測した。観測をした遷移の概略を図 1 に示す。

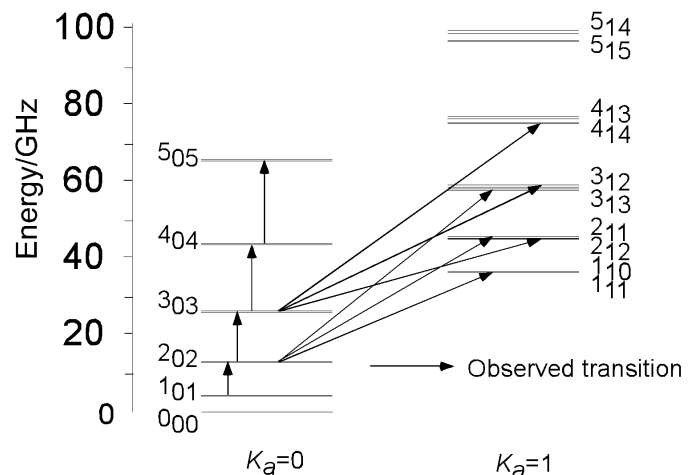


図 1 Ar HO₂ の回転エネルギー準位図と観測した遷移

【結果と考察】

観測した遷移周波数に対し、Watson の *A*-reduced Hamiltonian を用いた最小二乗解析により分子定数を決定した。振動の影響を比較的受けにくい回転定数 A_0 、 B_0 から Ar HO₂ 錯体の r_0 構造を決定した。その構造を図 2 に示す。A-H 間の距離が Ar-OH (²) に比べて少し(0.15)短くなっている。

Ar HO₂ の微細・超微細相互作用定数は HO₂ の値から良く説明できる。例えば HO₂ 単体のフェルミ接触相互作用定数は -27.48 MHz であり、Ar HO₂ 錯体の値 (-27.613 MHz) とほぼ同じである。スピン回転相互作用定数や磁気双極子相互作用テンソルも、錯体形成に

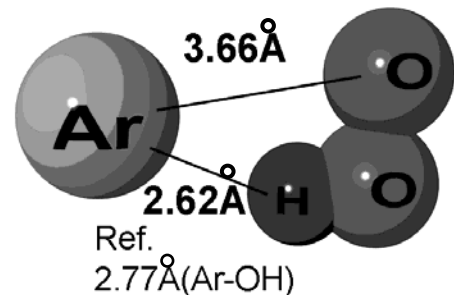


図 2 Ar-HO₂ の構造

よる慣性主軸の回転（ほぼ 90° 回転し、a 軸と b 軸が入れ替わる）を考慮して補正した値とよく一致する。これらの考察から、錯体形成による電子状態の変化は極めて小さいことがわかる。また慣性欠損は 1.23 amu・²で、類似のファンデアワールス錯体と比べて小さな正の値をとること、通常ハミルトニアンによる解析の残差が 6.4kHz で小さいこと、Ar-H 間の距離が比較的短いこと、遠心力歪定数が小さいことなどから、Ar-HO₂ が平面構造を保った比較的 rigid な錯体であることがわかった。

ab initio 計算 (RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ + bf) により錯体のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を計算した結果を Fig.3 に示す。図 3 には実験で求めた r_0 構造と対応する位置を示した PES は r 方向には比較的勾配が大きく、 θ 方向に対しては低角側で勾配が大きく、高角側で緩やかになっている。このために r_0 構造はゼロ点振動の影響で PES の極小点から高角側に大きくずれていると考えられる。*ab initio* 計算により得られた回転定数と実験で決定した値との差は、実際 5% 程度あり、

このずれが先述のゼロ点振動の影響だと考えると定性的に理解することができる。同時に計算された錯体の結合エネルギーは 288cm⁻¹ と類似のファンデアワールス錯体に比べて二倍以上もの大きさがあった。これも Ar-HO₂ が比較的 rigid な錯体であることを裏づけている。

表 1 Ar-HO₂ の分子定数 (MHz)

A	34,526.308(11)	ϵ_{aa}	-422.622(34)
$(B+C)/2$	2,199.97442(70)	ϵ_{bb}	-182.3720(91)
$B \cdot C$	151.7564(63)	ϵ_{cc}	-2.846(15)
D_N	0.029947(33)	$ \epsilon_{ab} + \epsilon_{ba} /2$	48.6(20)
D_{NK}	0.2586(19)	T_{aa}	17.408(45)
N	0.00186(10)	T_{bb}	-11.969(34)
Δ_N^S	0.00236(48)	$ T_{ab} $	15.0(17)
Δ_{NK}^S	0.2693(43)	a_F	-27.613(26)

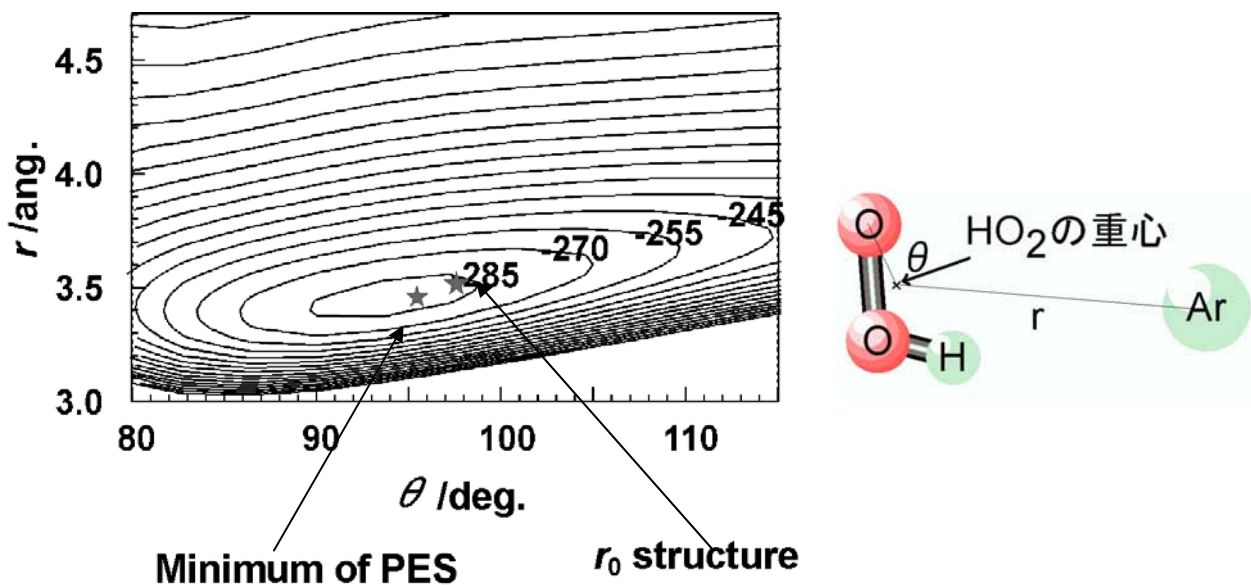


図 3 ポテンシャルエネルギー曲面
右図は r と θ のとり方である