

IC07

ラジカル錯体 Rg-OH(Rg:Kr,Ar,Ne)の3次元分子間ポテンシャルの決定

(東大院総合) ○船原一平、佐藤和也、住吉吉英、遠藤泰樹

1. 研究の背景と目的

ラジカル種と希ガス等の分子がファンデルワールス力により弱く結合したラジカル錯体は、ラジカルの持つ不対電子の角運動量や、分子錯体としての大振幅振動などに起因した複雑なエネルギー準位をもち、分光学的に興味深い研究対象である。ラジカル錯体は生成が困難かつ不安定なため観測が難しいが、当研究室ではパルス放電ノズルを用いたフーリエ変換型マイクロ波 (FTMW) 分光器を用い、これまでに様々なラジカル錯体について詳細な研究を行ってきた。

基本的なラジカルである OH と、希ガスからなる Rg-OH は、様々な分光手法により研究されてきた。当研究室では、純回転遷移を観測し、ヤコビ座標系での分子間距離 R と錯体軸と OH 軸との角度 θ の、2次元の分子間ポテンシャル曲面 (IPS) が決定されている。

一方、Rg-OD については、Kr-OD、Ne-OD の遷移は1本も観測されておらず、Ar-OD も16本が観測されているのみである、といったように、観測が不十分であった。また、2次元の解析では、同位体 Ar-OH と Ar-OD を同一の IPS で再現できなかった。そこで本研究では、Rg-OH と Rg-OD の未測定遷移を新たに観測すると共に、2つの同位体の遷移を同時に説明することのできる IPS を決定した。また、希ガスが IPS に与える影響を比較した。

2. 実験

本研究では 40GHz 以下の遷移を主に FTMW 分光法で、それ以上の周波数の遷移を FTMW-mmW 二重共鳴分光法によって観測した。Ar-OH(D) と Ne-OH(D) については、Ar および Ne を液体の H₂O₂/H₂O、D₂O の入っている容器を通して、それぞれの飽和蒸気圧で飽和させたものを試料として用いた。Kr-OH(D) については、キャリアガスに Kr(5%)/Ar を用い、同じように液体の H₂O₂/H₂O、D₂O の入っている容器を通した。この試料に 1.5kV 程度の電圧をかけて放電し、背圧(5~8atm)をかけて真空中に噴射することによって、Rg-OH(D) を生成した。

FTMW 分光法は、超音速分子線中に生成した Rg-OH(D) にマイクロ波パルス照射することで放出される FID(自由誘導減衰)信号をフーリエ変換することによってスペクトルを得る。FTMW 分光では、40GHz までしか観測することができないが、FTMW-mmW 二重共鳴分光法を用いることによって、さらに高い周波数の遷移を観測することができた。実際に観測した Ar-OH の二重共鳴スペクトルの例を示す(図1)。また、二重共鳴分光法では、モニタしている遷移と準位を共有する遷移のみが観測されるため、パリティ分裂と超微細分裂の帰属に力を発揮した。

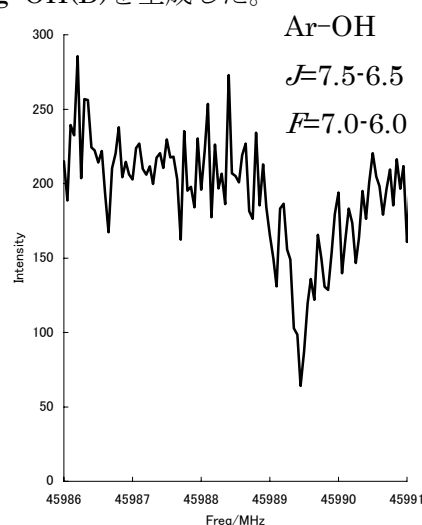


図1：二重共鳴スペクトル

3. 結果と解析

今回新たに、Ar-OH について8本 ($J=7.5 \leftarrow 6.5$ まで)、Ar-OD について18本 ($J=6.5 \leftarrow 5.5$ まで)、Ne-OH について8本 ($J=5.5 \leftarrow 4.5$ まで)、Ne-OD について22本 ($J=4.5 \leftarrow 3.5$ まで)、Kr-OH

について 12 本 ($J=7.5 \leftarrow 6.5$ まで)、Kr-OH について 36 本 ($J=6.5 \leftarrow 5.5$ まで) の純回転遷移を観測した。

解析は、Rg-OH と Rg-OD を同時に取り扱うため、OH(D)単体の振動の影響も考慮した 3 次元の解析を行った。ヤコビ座標系での、OH 重心と Rg との間隔 R 、Rg-OH 重心軸と、OH 軸との角度 θ (Rg...H...O の配置で $\theta=0^\circ$ とする)、OH 結合長 r の 3 変数である。解析の結果、両同位体種の遷移周波数を Ar-OH については残差 13kHz 程度、Kr-OH については残差 11kHz 程度、更に Ne-OH については残差 47kHz 程度で再現する 3 次元の IPS を決定することができた。その結果、分子間相互作用の OH 結合長依存性などの新たな知見を得ることができた。

各希ガス原子(Kr,Ar,Ne)について、 R の角度依存性、平均ポテンシャルの角度依存性、平均ポテンシャルの r 依存性を示し、希ガス原子が IPS に与える影響を考察する。

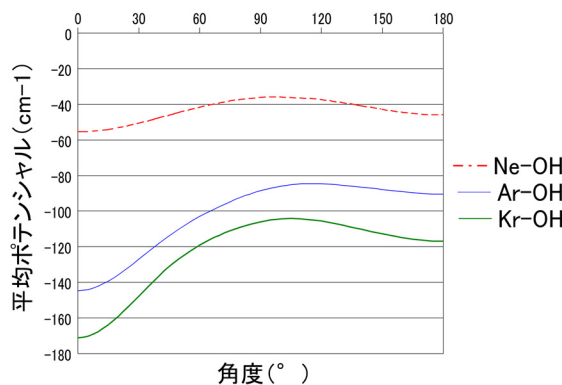


図 2 : $r=r_e$ における平均ポテンシャルの比較

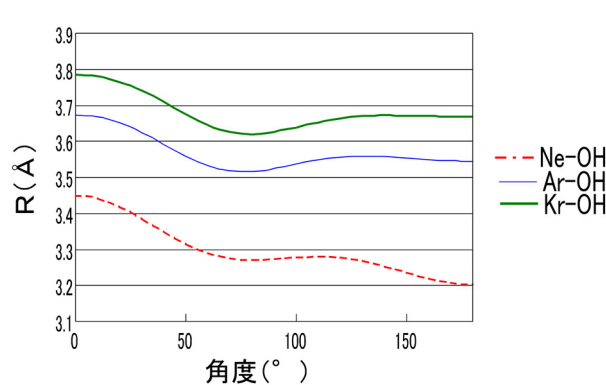


図 3 : $r=r_e$ における R の比較

Rg と OH 間のファンデルワールス結合は、Ne-OH が最も弱く、Ar-OH、Kr-OH の順に強くなっている。また、IPS の異方性も、Ne-OH が最も小さく、Ar-OH、Kr-OH の順に大きくなっていることが分かる。したがって、Ne-OH の OH はほぼ自由回転に近い大振幅の振動をしているのに対し、Kr-OH の OH は内部回転が制限されていると考えることができる。

Ne-OHは、 $\theta=0^\circ$ 、 30° では $r=r_e-0.1$ でエネルギーが低くなり、 $\theta=60^\circ$ 以上になると $r=r_e+0.1$ でエネルギーが低くなる。これはArやKrではみられなかった性質である。(図 4)

今後は、Ne-OH(D)について変角振動にあたる $P=1/2 \leftarrow 3/2$ の遷移を、FTMW-mmW 二重共鳴分光法によって観測し、Ne-OH についても他の系と同様の精度で解析できることを目指す。

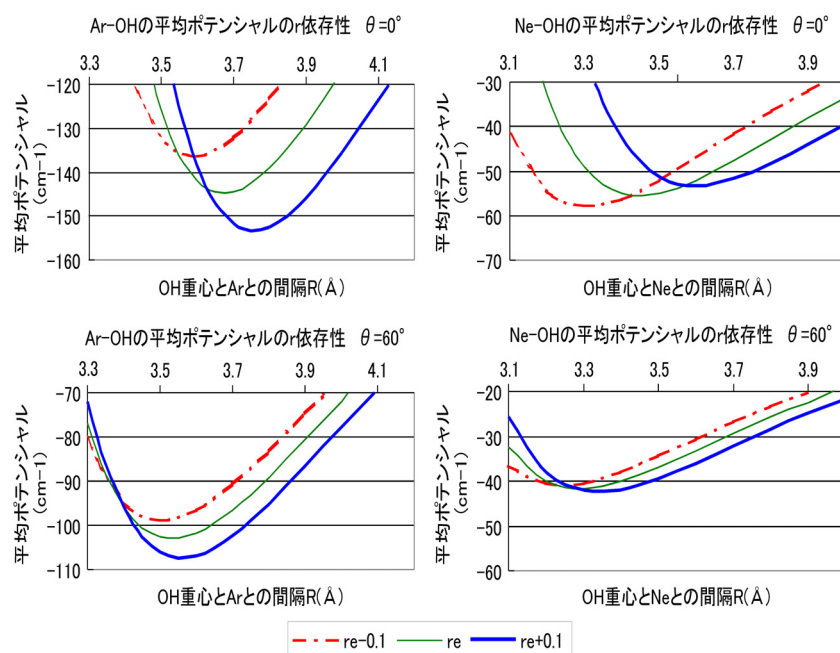


図 4 : 平均ポテンシャルの r 依存性