

4P094

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 II

(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であり、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。前回の討論会では、 $Rg-OH$ と、同位体の $Rg-OD$ について純回転遷移を観測し、観測から決定された $Rg-OH$ と $Rg-OD$ を同時に再現する 3 次元の分子間ポテンシャルを報告した[1]。

これまでに観測した $Kr-OH$ 、 $Ar-OH$ 、 $Ne-OH$ の中で、 $Ne-OH$ の分子間ポテンシャルは異方性が小さく、他の分子には見られない性質があったが、回転定数が大きいため、観測できる純回転遷移が少なく、十分な解析を行うことができなかった。一方、 $Ar-OH$ や $Kr-OH$ では、 $P=1/2 \leftarrow 3/2$ の変角振動遷移の周波数がミリ波の領域に入らないため、観測ができないが、 $Ne-OH$ ではミリ波の領域で観測できる。 $P=1/2$ 状態の情報が得られれば、分子間ポテンシャルの角度依存性に関するより多くの情報を得ることができると考えられる。そこで今回、過去の研究で観測された純回転遷移に加えて、新たに変角振動遷移の観測を試み、スペクトルを得ることに成功した。

2. 実験

本研究では $Ne-OH$ の変角振動遷移を、FTMW-mmW 二重共鳴分光法によって観測した。 Ne を液体の H_2O_2/H_2O の入っている容器を通して、飽和蒸気圧で飽和させたものを試料として用いた。この試料に 1.5kV の電圧をかけて放電し、背圧 (8atm) で真空中に噴射することによって、 $Ne-OH$ を生成した。

当研究室の FTMW 分光装置では、40GHz までしか観測することができない。変角振動遷移は、遷移周波数が 50GHz 以上のため、既に観測している振動基底状態の純回転遷移をモニタとして用い、FTMW-mmW 二重共鳴分光法によってこれを観測した。実際に観測した二重共鳴スペクトルの例を示す(図 1)。

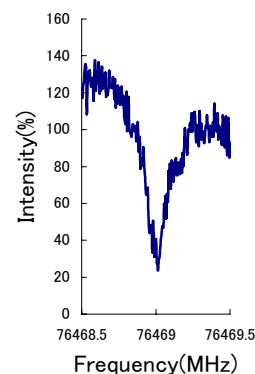


図 1 : 二重共鳴スペクトル

3. 結果と解析

今回新たに、 $Ne-OH$ の $P=1/2 \leftarrow 3/2$ の変角振動遷移を 6 本 $\{(J=3/2 \leftarrow 5/2, F=1 \leftarrow 2), (J=3/2 \leftarrow 5/2, F=2 \leftarrow 3), (J=5/2 \leftarrow 7/2, F=2 \leftarrow 3), (J=5/2 \leftarrow 7/2, F=3 \leftarrow 4), (J=7/2 \leftarrow 9/2, F=3 \leftarrow 4), (J=7/2 \leftarrow 9/2, F=4 \leftarrow 5)\}$ 観測することができた。この遷移周波数と、これまで観測された $Ne-OH$ 、 $Ne-OD$ の純回転遷移の周波数を合わせ、ヤコビ座標系で全自由度を考慮した 3 次元の解析を行った。解析の結果、両同位体種の遷移周波数を残差 35kHz 程度で再現する 3 次元の IPS を決定することができた。

得られたIPSについて、 r をOH単体の平衡結合長に固定した時の、 R_{min} と平均ポテンシャルの角度依存性（図2、3）を示す。それぞれ観測値と、ab initio計算によるものを比較した。

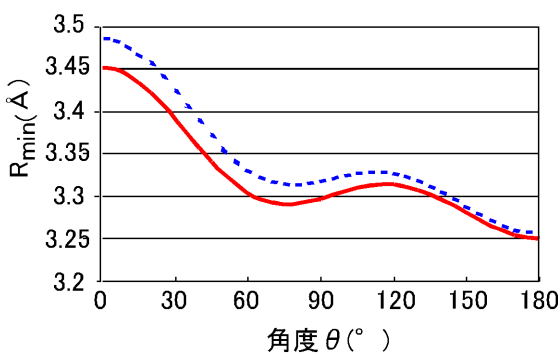


図2： R_{min} の角度依存性

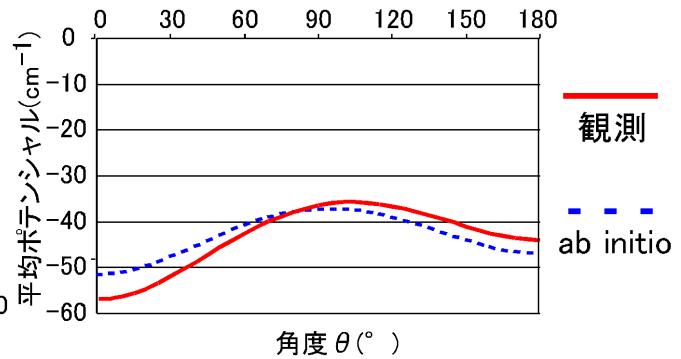


図3：平均ポテンシャルの角度依存

決定されたNe-OHのIPSを、Ar-OH、Kr-OHのIPSと比較する。（図4、5）Ne-OHは、ArやKrの場合と比べて、ファンデルワールス結合が特に弱く、またIPSの異方性も小さい。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と考えることができる。

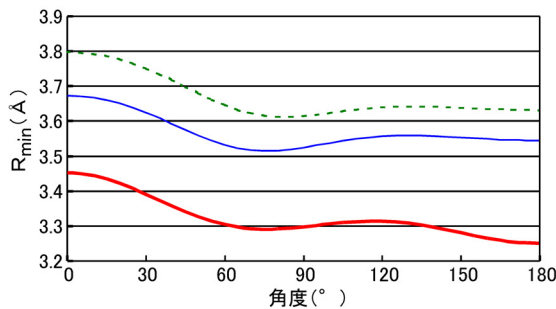


図4： R_{min} の角度依存性比較

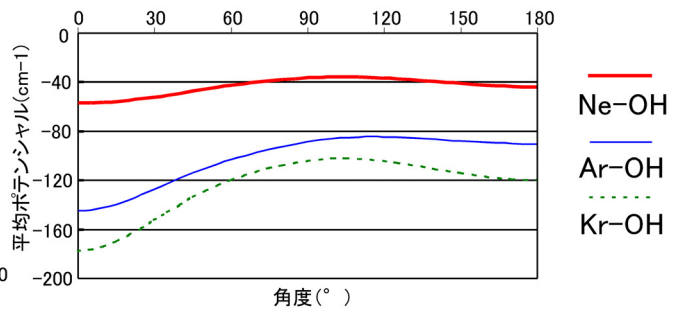


図5：平均ポテンシャル角度依存性

分子間ポテンシャルの r 依存性を比較すると、Ne-OHは、 $\theta = 0^\circ$ 付近で $r = r_e - 0.1$ 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6）現在のところ、変角振動遷移は、パリティ分裂の片方のみが観測されている。今後は、もう片方のパリティ分裂の成分をFTMW-mmW二重共鳴分光法によって観測するだけでなく、さらにNe-ODの変角振動遷移の観測も試みる予定である。

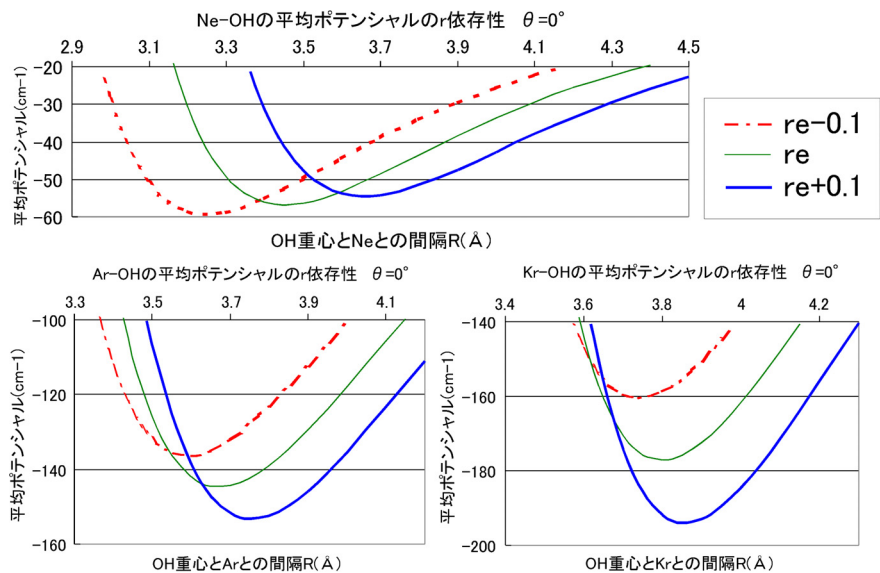


図6： r 依存性の比較