

# 分子イオンの極低温化学の研究

## Cold Chemistry of Molecular Ions

広島大学	高口 博志
派遣期間	2016年8月1日～2017年1月31日
研究機関	I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln Zùlpicher Strasse 77, 50937 Köln, Germany
研究指導者	Prof. Stephan Schlemmer

Protonation is one of the most important processes in ion chemistry. Spectroscopic study of a protonated ion yields the detailed understanding of proton attachment to a molecule in a quantum mechanical level. The first spectroscopic identification of the protonate oxygen,  $\text{O}_2\text{H}^+$ , is presented in this report. A unique experimental technique based on the 22-pole ion-trap with a 4 K cold head was used for laser-induced inhibition of complex growth (LIICG) and infrared photodissociation (IRPD) spectroscopy, both of which are applicable only under ultracold condition. The high-resolution infrared spectrum of  $\text{O}_2\text{H}^+$  was measured for the  $\nu_1$  (OH stretching) band, and was analyzed with employment of the effective Hamiltonian method for an asymmetric top molecule in a triplet electronic state. The electronic structure and the molecular structure are discussed based on the determined molecular constants, elucidating protonation mechanism to the  $\text{O}_2$  molecule. The infrared spectra associated with the  $\nu_2$  (O-O stretching) and  $\nu_3$  (O-O-H<sup>+</sup> bending) modes were also obtained with the infrared free-electron laser facility. The  $\text{O}_2\text{H}^+$  ion potentially has a great significance in interstellar chemistry. The pure rotational spectroscopy in the microwave region, whose resonance frequencies were predicted by the infrared results, was attempted for proposing the measurement by a radio telescope in space.

### 研究目的

プロトン化 (protonation) はイオン化学において最も重要な過程の一つであるが、単純な二原子分子であっても量子状態レベルではプロトン付加の詳細なメカニズムは明らかにされていない。プロトン化のしやすさの指標はプロトン親和力で与えられるが、これは熱力学的量であり、ある温度  $T$  で熱分布している分子集団がプロトン化に伴って放出するエネルギー総量である。エネルギー準位構造の離散性が明確になる低温条件下では、分子の量子状態ごとのプロトン付着能が顕在化する。酸素 ( $\text{O}_2$ ) 分子と水素 ( $\text{H}_2$ ) 分子を比較すると、 $\text{H}_2$  のほうがわずかに 1.3 kJ/mol ( $110 \text{ cm}^{-1}$ ) ほど大きなプロトン親和力を持つとされている<sup>1)</sup>。これは  $\text{H}_2$  分子の第一回転励起状態のエネルギーより小さなエネルギーに相当し、さらにゼロ点振動エネルギーとオルト・パラ水素の選択性を考慮すると、プロトンが低温条件で  $\text{O}_2$  と  $\text{H}_2$  の

どちらに付着するかはプロトン親和力の大小だけでは決定されず、プロトン化前と後の量子状態レベルの理解が本質的に重要であることがわかる。

低温でのプロトン化を含むイオン・分子反応は、星間空間の主たる化学反応であり、多くの星間分子の生成機構が  $\text{H}_3^+$  (プロトン化水素) を起点とするイオン・分子反応ネットワークによって説明されている<sup>2)</sup>。酸素分子と  $\text{H}_3^+$  の反応:  $\text{H}_3^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{H}^+ + \text{H}_2$  反応が酸素を星間分子ネットワークに取り込む最も単純な初期反応の候補と考えられるが、この熱収支はほぼ等熱的である。既存のプロトン親和力データベースによっては発熱・吸熱のどちらかが確立されていないことから、この反応が低温条件で進行するかどうかは長く議論の対象である<sup>3)</sup>。低温条件での反応速度・平衡定数の導出には、エネルギー準位構造の決定、すなわち分光学的測定が不可欠であるが、この反応生成物である  $\text{O}_2\text{H}^+$  は、これまで分光学的に

検出されてこなかった。その理由は、 $O_2H^+$ に限らず、高分解能分光測定が有効に適用できる低温条件で分子イオンを生成する実験技術の困難さにある。滞在先のケルン大学グループは、独自の極低温イオントラップを世界に先駆けて開発して、分子イオンの分光学的・反応動力的研究に適用している。特に星間化学での重要イオン種を中心に研究を展開している。本滞在期間（6ヶ月）中の研究では、これまでの波長領域でも分光データが皆無であった  $O_2H^+$ （プロトン化酸素分子）の高分解能赤外およびマイクロ波スペクトルの観測を目的とした。

## 研究経過

ケルン大学の 22 極イオントラップ装置は冷却コールドヘッドにより室温から 4 K の極低温まで制御することができる。イオン源は RF ストレージ方式を採用しているが、前駆体分子種の選定を含めて  $O_2H^+$  を効率よく生成する条件の探索から手がけた。高分解能の CW 型 OPO 赤外レーザー装置は完備していたが、訪独直前にパルス型 OPO レーザー光源が導入されていた。後者のパルス赤外光源は中赤外から近赤外領域全体が発振可能であり、未知のスペクトル探索に有効である。ケルングループではパルスレーザーの初めの導入であり、私に使用経験があることから、波長掃引・絶対波長計測機能を含めた分光測定法として機能するシステムの構築を担当した。

測定対象とした  $O_2H^+$  の生成法、および立ち上げた分光システムの性能評価を目的として、 $O_2H^+-He$  クラスターの赤外光解離（InfraRed PhotoDissociation: IRPD）吸収スペクトルの測定を行なった。 $O_2H^+-He$  の IRPD スペクトルは高温生成条件での既報データ<sup>4)</sup>があり、これと比較することで、低温  $O_2H^+$  の生成とパルスレーザー分光装置の動作・性能が評価できた。極低温  $O_2H^+$  の生成量と既存の高分解能スペクトル測定の検出感度を照合して測定条件を検討した後に、狭帯域レーザー光源によるスペクトル探索に取り掛かった。このスペクトル測定は Laser-Induced Inhibition of Complex Growth (LIICG、レーザー誘起錯形成抑制) を原理としている。制御されたイオントラップ温度において錯体形成  $O_2H^+ + He \rightleftharpoons O_2H^+-He$  の平衡が成り立っている。極低温条件では分子イオンが分布する量子状態数は限られており、また平衡定数は  $O_2H^+$  の量子状態ごとに異なる。赤外光の共鳴遷移によって平衡が偏り、結果として極低

温セル内の  $O_2H^+-He$  の総数が変化する。ケルングループが開発したこの分光法は、極低温イオントラップ法の利点を最大限に活用したイオン分子の高分解能分光法の有力な手法であり、IRPD 分光法の測定データ・条件が LIICG スペクトル探索に対する測定条件設定のよい指標となった。狭帯域レーザーの波長掃引速度を 1 日あたり  $2\text{ cm}^{-1}$  程度に設定して測定を 3 ヶ月間継続した。

得られた赤外スペクトルの解析に基づいてマイクロ波遷移周波数を予測して、 $O_2H^+$  の振動基底状態における回転遷移探索を行なった。ホーン状の出射口を持つテラヘルツ光源を用いて、マイクロ波を極低温イオントラップに入射するセットアップに変更して、回転遷移による錯形成抑制スペクトル測定を行なった。マイクロ波遷移は、星間空間での  $O_2H^+$  の存在を同定するための電波天文観測の前提となる。

ケルン大学グループは、同型の極低温イオントラップ分光装置を赤外自由電子レーザー施設 FELIX(オランダ・ナイメーゲン)に所有している。ケルン大学での測定結果をもとに、中赤外の広い領域にわたる異なる振動バンド観測を目的にして、FELIX 施設で使用が認められたビーム時間（延べ 4 日間）の測定を行なった。

## 考察

実験に用いたイオン源は、熱電子衝撃により生成したイオンを RF 電場内に閉じ込めて数密度を高めた後、引き出し電場で測定領域に輸送する。イオン生成後もストレージ内で分子間衝突が継続するため、生成した  $O_2H^+$  が後続反応により消失する過程を抑制する必要がある。 $H_2$  分子や  $H_2O$  分子などを前駆体とした試行を経て、過酸化水素分子が比較的よい  $O_2H^+$  源となることを見出した。

構築したパルス型 OPO レーザーシステムの性能評価を含めて測定した  $O_2H^+-He$  クラスターの IRPD スペクトルは、既報の赤外周波数領域（OH 伸縮振動： $\nu_1$  モード）<sup>4)</sup> で観測された。測定したスペクトルは回転構造を伴わないブロードな形状であったが、これは振動励起状態での解離寿命を反映している。既報値との相違はスペクトル包絡線形状に見られたが、これは  $O_2H^+-He$  クラスターの生成温度の違いによるものと考えられる。従来の分光手法では極低温イオンのスペクトル測定が困難であったが、本測定でより幅狭のスペクトルが観測されたことは内部温

度が有効に冷却されていることを示している。IRPD スペクトルについて考察すべき点として、既報値とは数  $\text{cm}^{-1}$  ほどバンドピークが異なっていたことが挙げられる。測定システムに取り付けた高精度波長計による絶対波長較正装置は、 $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  領域の赤外光ではなく、OPO (光パラメトリック) 発振時に同時生成する近赤外領域の周波数を波長掃引時にモニターする仕様としている。この新規に立ち上げた分光測定装置を使って高分解能分光測定および天文観測に向けた分光データを提出していくためには、装置製作工程での波長較正は最重要項目である。現在、レーザー光源を含めて構築した測定システム全体を見直しながら、絶対波長精度を精査している。

$\text{O}_2\text{H}^+$  の OH 伸縮 ( $\nu_1$ )、OO 伸縮 ( $\nu_2$ )、OH 変角 ( $\nu_3$ ) の振動モードはいずれも赤外活性であり、量子化学計算による各振動数の予測が行われてきた。OH 伸縮 ( $\nu_1$ ) 振動数については、前述の IRPD 分光を用いた先行研究<sup>4)</sup>において、 $\text{O}_2\text{H}^+\text{-He}$  および  $\text{O}_2\text{H}^+\text{-Ne}$  クラスターの OH 伸縮振動数からの外挿により単体の  $\text{O}_2\text{H}^+$  の  $\nu_1$  振動数が  $3020 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  と予測されていた。ケルンで測定した IRPD スペクトルではおおよそ同様の値が再現されたことから、これは実測に基づいた確度の高い予測値と考えられた。この予測値近傍  $60 \text{ cm}^{-1}$  ほどの領域にわたって行なった高分解能 CW 型 OPO レーザーによるスペクトル探索により、50 本以上のスペクトルラインを観測した。

プロトン付加過程は電子数の変化を伴わないことから、電子状態は中性分子から大きく性質が変化しない。 $\text{O}_2\text{H}^+$  は  $\text{O}_2 (X^3\Sigma_g^-)$  分子へのプロトン付加の結果、スピン三重項の電子基底状態を持つことが理論予測され<sup>3,5)</sup>、また、プロトンは O-O 結合軸から外れた位置に付加していることも示唆されている。測定されたスペクトルは解析の結果、スピン三重項状態の非対称コマ分子に特徴的なパターンとして説明できた。基底・励起振動状態 ( $\nu=0, \nu_1=1$ ) のいずれにおいても、一つの回転状態はスピン・スピン相互作用により 3 つの準位に分裂するが、一組の回転準位間では 3 つの遷移が大きなスペクトル強度を持つ。また分子構造の非対称性から、回転エネルギー準位は回転量子数  $N$  とその主軸射影成分  $K_a$  の組で規定される。 $\text{O}_2\text{H}^+$  は 4 K の極低温下にあるため、 $\nu''=0$  (始状態) では  $K_a''=0$  副準位のみ分布している。遷移終状態  $\nu_1'=1$  の  $K_a'=0$  と  $K_a'=1$  の副準位間のエネルギー差に対応して、 $20 \text{ cm}^{-1}$  ほど離れた

周波数領域にスペクトル群が観測された。一定のエネルギー微細分裂を持つ 3 つの組はスピン 3 重項分裂と帰属でき、それら全体が回転構造 (P-枝、Q-枝、R-枝) を構成しているとして、測定したスペクトル線の帰属が説明できた。

スピン三重項状態を電子基底状態に持つ非対称コマ分子は、イオン種、中性種を含めて  $\text{CH}_2$  ラジカル ( $\tilde{X}^3B_1$ ) 以外には知られていない。本研究で初めて分光学的に同定した  $\text{O}_2\text{H}^+$  は、回転定数 ( $\bar{B}$ ) とスピン・スピン相互作用定数 ( $D$ ) がいずれも  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$  程度であったため、エネルギー準位構造に明確な階層構造が現れず、特に低い回転準位が関与する遷移の帰属は当初困難であった。スピン三重項非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて、 $\nu_1$  振動数、回転定数、微細構造定数を高次項まで含めて決定したが、いくつかの遷移周波数に対して、測定精度以上のフィッティング誤差が見られた。分子定数の値に大きな影響を与えないと考えられるが、エネルギーが拮抗する回転構造とスピン・スピン微細構造の関係を特別に考慮した解析法の検討を続けている。

得られたスピン・スピン相互作用定数は約  $2 \text{ cm}^{-1}$  であり、 $\nu_1$  振動数と分子構造 (回転定数) を今回の実測値に対してもっとも精度よく算出していた量子化学理論計算であっても、この微細構造定数は 3 倍以上過大評価していた。三重項分子のスピン波動関数は、プロトン付加に伴って生成するエネルギーの低い電子励起状態との相互作用の結果として、電子的性質が敏感に変化する。 $\text{O}_2$  分子の一重項電子励起状態 ( $a^1\Delta_g$ ) に相関する  $\text{O}_2\text{H}^+$  の電子励起状態は、O-O-H<sup>+</sup> 結合角度に依存して基底状態とエネルギー的に接近することが理論研究で示されている。観測したスペクトルのうち、未同定の共鳴線について一重項  $\text{O}_2\text{H}^+ (1^1A_1)$  へ帰属する解析を試みたが、比較的強度の大きなスペクトル線については電子励起状態の  $\text{O}_2\text{H}^+$  検出の証拠として示すには至っていない。

分子構造がプロトン付加によるスピン状態の変化に敏感であることに加えて、中性分子へのプロトン付加位置とその結合様式はイオン化学において重要な知見を与える。 $\text{O}_2\text{H}^+$  が非直線最安定構造を取ることはいずれも予測されてきたが、本研究で高精度の回転定数 ( $A, B, C$ ) が得られたことから、実験的に分子構造を決定することができた。プロトンは  $\text{O}_2$  軸に対しておよそ  $110$  度の角度を持って結合しており、O-H 結合距離は  $1.0 \text{ \AA}$  程度である。各構造パラ

メーターの決定精度については高次項の影響を考慮する必要があるが、おおよそ理論予測が実証された結果となった。いくつかの強度の大きなスペクトル線では、プロトン核スピンに由来する超微細構造分裂と考えられるスペクトルパターンが観測されたが、実験装置内の地磁気による影響など測定条件の確認が十分ではない。同様の超微細構造が知られているOH<sup>+</sup>に対する測定を行い、得られたスペクトル分裂構造との比較から帰属を試みたが、O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>の超微細構造については未解決である。

赤外分光により決定した分子定数をもとに、振動基底状態内のマイクロ波領域の遷移周波数を予測した。回転基底状態 ( $N=0$ ) が関与するマイクロ波遷移が検出条件に適合すると判断して、マイクロ波光源を用いたLIICGスペクトル測定を行った。赤外LIICG測定で得られた分子定数の誤差を考慮して、十分広い領域でスペクトルを探索したが、マイクロ波遷移は観測されなかった。これは錯形成抑制 (LIICG) 分光法のマイクロ波遷移に対する検出感度が十分ではなかったことが原因である。LIICG分光法は、O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>の光学遷移前後の量子状態間で、He錯体との結合効率が異なることを利用している。赤外LIICG法では振動状態間 ( $v=0, v_1=1$ ) でのO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>-He錯形成能の差がスペクトル強度を与えるが、マイクロ波LIICG法では異なる回転状態間 ( $N=0, N=1$ ) がこれに対応する。より小さな内部エネルギーしかO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>に与えない回転励起は、LIICGスペクトル強度が弱く、現在の検出感度では測定できなかったと考えられる。マイクロ波遷移が測定されれば、電波望遠鏡による観測の道が開け、O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>の星間化学への関与を調査することができる。今回のマイクロ波LIICG測定の結果は原理的な限界ではなく、検出感度の問題であるので、今後のイオン生成法と分光装置の改良により、スペクトル観測の可能性が残されている。

高分解能CW型OPOレーザーの発振領域はOH伸縮振動領域 ( $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ ) に限られる。パルスOPOレーザーおよび自由電子レーザー (FELIX) 光源はほとんどの分子振動遷移が含まれる中赤外領域が発振可能であり、特にFELIX光源はパルス強度が高く、またビーム時間中に一度に広範囲の波長掃引ができることから、未知の振動スペクトル探索に適している。O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>には高分解能測定ができた $v_1$  (OH伸縮) 振動以外に、OO伸縮 ( $v_2$ )、OH変角 ( $v_3$ ) の振動モードがあり、それぞれ  $1450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1070\text{ cm}^{-1}$  の振動数

を持つことが理論計算により予測されている。これらを観測するためにFELIX施設で行なったIRPD測定では、 $1390\text{ cm}^{-1}$ と $1060\text{ cm}^{-1}$ にバンドピークが現われ、それぞれO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>の $v=0 \rightarrow v_2=1$ 、 $v=0 \rightarrow v_3=1$ 遷移に相関するO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>-Heの振動遷移に帰属できた。 $v_1$  (OH伸縮) 振動バンドに関して得たIRPDスペクトルとLIICGスペクトルとの関係を適用して、O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>単体の $v_2$ 、 $v_3$ 振動数を決定した。解離吸収スペクトルであるため、回転構造は分離されなかったが、強いバンドピークの高波数側に約 $60\text{ cm}^{-1}$ 離れたサブバンドが観測された。サブバンドは $v_2$ 、 $v_3$ バンドのいずれにも共通して観測され、O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>-Heクラスターの分子間振動プログレッションに帰属した。

## 参考文献

1. "Transfer of a proton between H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>", L. Kluge, S. Gärtner, S. Brünken, O. Asvany, D. Gerlich, and S. Schlemmer, *Phil. Trans. R. Soc. A* **370** 5041-5054 (2012).
2. "Interstellar H<sub>3</sub><sup>+</sup>", T. Oka, *PNAS* **103**, 12235-12242 (2006).
3. "Is HO<sub>2</sub><sup>+</sup> a detectable interstellar molecule?", S. L. Widicus Weaver, D. E. Woon, B. Ruscic, and B. J. McCall, *Astrophys. J.* **697**, 601-609 (2009).
4. "Infrared predissociation spectra of He-HO<sub>2</sub><sup>+</sup> and Ne-HO<sub>2</sub><sup>+</sup>: prediction of the  $v_1$  frequency of HO<sub>2</sub><sup>+</sup>", S. A. Nizkorodov, D. Roth, R. V. Olkhov, J. P. Maier, and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 26-30 (1997).
5. "Theoretical spectroscopic data of HO<sub>2</sub><sup>+</sup> ion", J. M. Robbe, M. Monnerville, G. Chambaud, P. Rosmus, and P. J. Knowles, *Chem. Phys.* **252**, 9-16 (2000).

## 研究の発表

### 口頭発表

1. H. Kohguchi, K.M.T. Yamada, P. Jusko, S. Schlemmer, O. Asvany, 72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy (ISMS), Illinois, U.S.A., June 2017.

### 誌上発表

1. Vibrational Spectroscopy of He-O<sub>2</sub>H<sup>+</sup> and O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, H. Kohguchi, K.M.T. Yamada, P. Jusko, S. Schlemmer, and O. Asvany, in preparation.