

(京大院理) ○保科宏道・加藤吉康・森澤勇介・若林知成・百瀬孝昌

固体パラ水素は分子間相互作用が非常に小さい結晶であるため、結晶中の分子の緩和が非常に遅い。そのため、凝縮相であるにもかかわらず、その中に捕捉した分子の高分解能分光を行うことが可能である。固体パラ水素中に捕捉した分子の高分解能赤外吸収スペクトルを解析することによって、各振動モードにおける回転状態だけでなくパラ水素とゲスト分子の間の分子間相互作用やゲスト分子の運動状態などに関する情報なども定量的に得ることができる。一方、固体パラ水素中の分子の光解離には希ガスマトリックス中で問題となる「かご効果」がないので、光解離反応によって容易にラジカルを生成することができる。したがって、ラジカルなどの不安定分子を観測するのに固体パラ水素マトリックスは非常に適しているといえる。本講演では固体水素中のアセチレンのUV照射によって生成する C_3 の赤外及び可視吸収スペクトルについて報告する。

固体パラ水素中に捕捉したアセチレン(C_2H_2)に ArF レーザ(193nm)を照射したところ、アセチレンが減少し、代わりにさまざまな分子が生成したことが赤外スペクトルの観測から明らかになった。(図.1) その中で、 2035 cm^{-1} と 3244 cm^{-1} に現れた吸収は、以前に固体水素中で炭素をレーザーアブレーションしたときに測定された C_3 の ν_3 振動モードと $\nu_1+\nu_3$ コンビネーションバンドの吸収に一致した^{1,2}。気相の研究で、アセチレンに193nmの光を照射したときに C_3 が観測されていることから、固体水素中でもアセチレンのクラスターが光化学反応を起こして C_3 が生成していると考えられる。このことは、本研究で観測されたアセチレンの振動回転バンドにクラスターの構造と思われる多数の吸収線が見られることから裏付けられる。

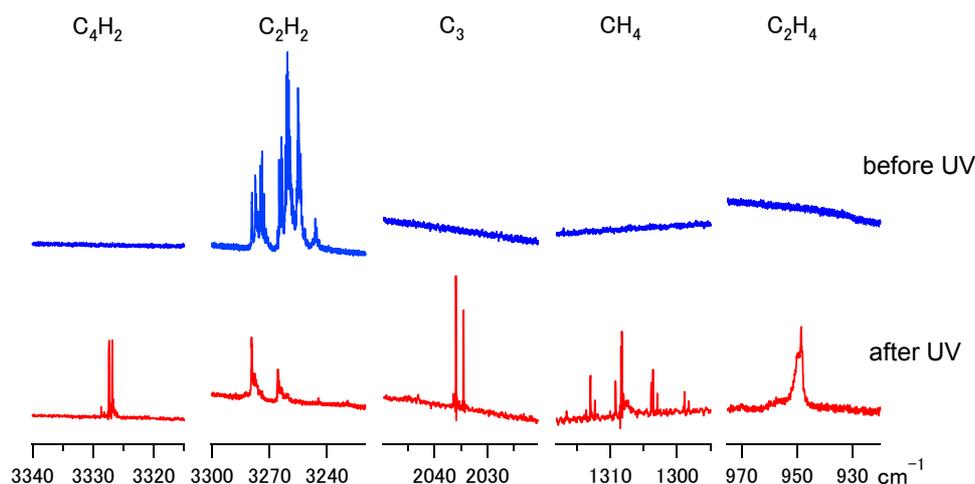


図.1 アセチレンを捕捉した固体パラ水素結晶に193nmの光を照射したときの赤外吸収スペクトルの変化

観測された C_3 の赤外吸収には大きなダブルレット(分裂幅 1.4 cm^{-1})と、それに付随する数本の吸収が観測されている。気相で観測されている C_3 の回転定数は約 0.43 cm^{-1} であるので、仮に気相のように分子が自由回転していると仮定すると、4Kの固体水素中では $J=10$ 付近まで分布していると考えられ、その振動回転スペクトルはより複雑なものになるはずである。しかし実際には吸収が2本程度しか観測されていないことから、 C_3 は固体水素中では全く回転していないか、もしくはかなり制限された回転運動をしていると考えられる。2本の吸収線はそれぞれ異なる偏光依存性を示したが、この偏光依存性は C_3 が hcp 構造の固体水素中の安定配置間をトンネル運動していると仮定すると矛盾無く説明できることがわかった。トンネル相互作用によって振動基底状態および励起状態はそれぞれ A_1 と E の対称性を持つ2本に分裂する。(図.2) 観測された二本の強い吸収は分裂した準位のうち同じ対称性を持つ準位間の遷移であると考えられる。

一方、 C_3 は 400nm 付近に電子状態($A^1\Pi_u$)を持つ。フーリエ変換分光器 (Bruker IFS-120HR) で可視吸収スペクトルを測定したところ、 24500cm^{-1} 付近に電子遷移($A^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g$)のバンドオリジンと思われる強い吸収と、振動のプログレッションと思われる構造が見られた。(図.3) 電子励起状態のバンドオリジンには20本ほど、各振電バンドには3~4本の構造が観測された。各振電バンドに観測された2本の強い吸収は赤外吸収スペクトルに現れた分裂と同じくトンネル運動による分裂と考えることができるが、その分裂幅は 10cm^{-1} と赤外吸収の分裂中の10倍であった。このことは、電子励起状態のトンネル相互作用の大きさが基底状態より大きいことを示していると考えられる。

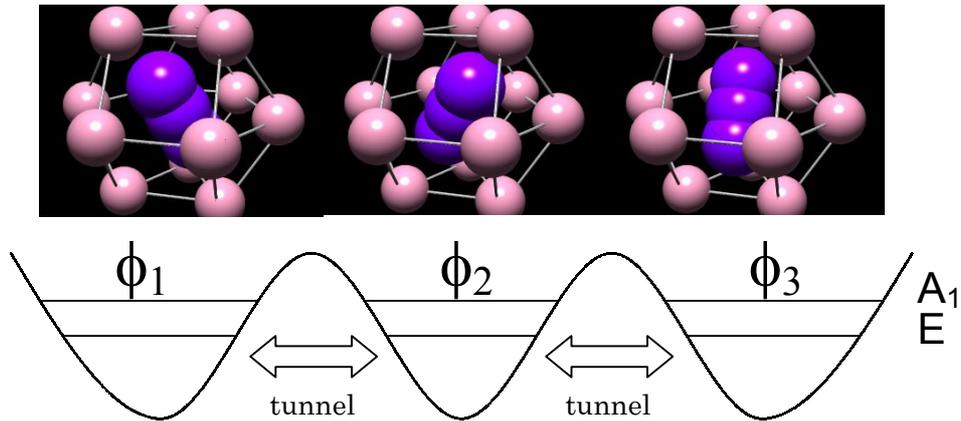


図.2 固体パラ水素中の C_3 のトンネル運動。 D_{3h} 結晶構造中の3つの安定配置間をトンネル運動することでエネルギー準位が分裂する。

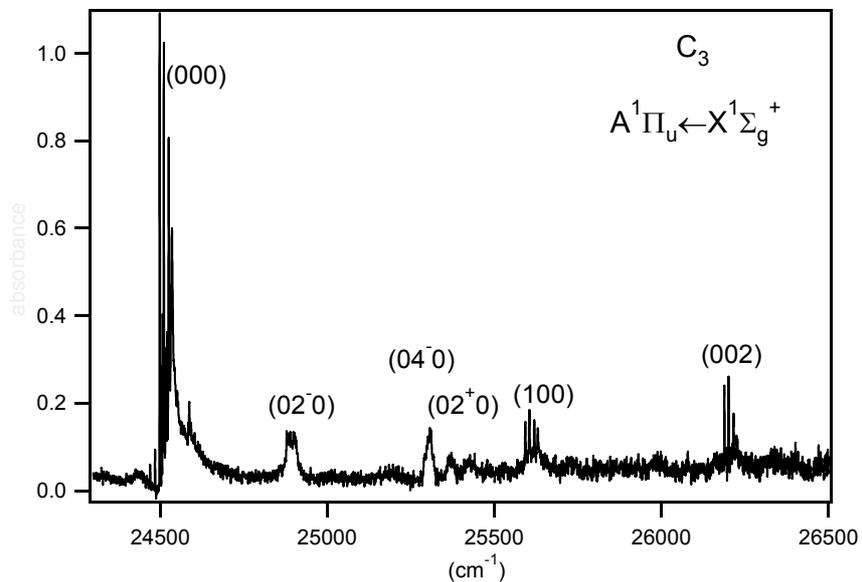


図.3 固体パラ水素中に捕捉した C_3 の電子吸収スペクトル

参考文献

- [1] S. Tam, M. Macler, M.E. Fajardo, J. Chem. Phys. 106 (1997) 8955.
- [2] N. Sogoshi, Y. Kato, T. Wakabayashi, T. Momose, S. Tam, M.E. DeRose, M.E. Fajardo, J. Phys. Chem. 104 (2000) 3733.