

固体パラ水素中の C₃ の分光学的研究

Spectroscopic study of C₃ trapped in parahydrogen crystal

保科宏道 若林知成 百瀬孝昌

京都大学大学院理学研究科化学専攻

Hiromichi Hoshina, Tomonari Wakabayashi, and Takamasa Momose

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

Infrared and visible absorption spectra of C₃ trapped in solid parahydrogen (*p*-H₂) were measured by a Fourier transform infrared spectrometer. The C₃ molecule was produced by 193 nm irradiation of acetylene clusters trapped in *p*-H₂ crystal. In infrared region, the ν_3 fundamental and $\nu_1 + \nu_3$ combination bands were observed at 2030 cm⁻¹ and 3244 cm⁻¹, respectively. Each vibronic absorption band exhibits fine spectral structure, which is probably due to librational motion of the C₃ but not due to the rovibrational motion. In visible region, electronic transition of C₃ ($\tilde{A}^1\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$) was also observed. The linewidth of the electronic spectra was as narrow as 0.8 cm⁻¹, which demonstrated that the electronic relaxation of molecules in solid parahydrogen is slow enough to perform high resolution spectroscopy.

固体パラ水素は分子間相互作用が非常に小さい固体である。その中に捕捉された分子の緩和が非常に遅いため、その高分解能分光を行うことが可能である。また、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¹。

本研究では固体パラ水素中にアセチレン (C₂H₂) を捕捉した後 ArF レーザで紫外光 (193 nm) を照射した。その後 FTIR (Bruker IRS120) をもちいて赤外吸収スペクトルを観測したところ、光照射によってアセチレンの吸収が減少し、代わりにさまざまな分子吸収が現れた。(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 C₃ の ν_3 振動バンドと $\nu_1 + \nu_3$ コンビネーションバンドの吸収に一致した。気相の研究で、アセチレンに 193 nm の光を照射したときに C₃ が観測されていることから²、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 C₃ 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。

観測された C₃ の赤外吸収には大きなダブルット (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。気相の C₃ 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 $J = 20$ 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複雑なものになるはずである。しかし実際には吸収が 4 本程度しか観測されていないことから、C₃ 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。また、結晶の作成条件によって各ピークの相対強度が変化することから、これらの構造は水素の結晶に対する C₃ 分子の配向を表していると考えられる。

一方、C₃ は 400 nm 付近に電子状態 ($\tilde{A}^1\Pi_u$) を持つ。FTIR で可視吸収スペクトルを測定したところ、24500 cm⁻¹ 付近に電子遷移 ($\tilde{A}^1\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$) のバンドオリジンと思われる強い吸収と、

¹保科, 百瀬 第一回分子分光研究会 (2001).

²K. Matsumura, H. Kanamori, K. Kawaguchi, E. Hirota *J. Chem. Phys.* **89** 3491 (1988).

振動のプロGRESSIONに同定されるスペクトル構造が見られた。(図2) 電子励起状態のバンドオリジンには20本ほど、各振動バンドには3~4本の構造が観測されたが、それらの構造が何によるものであるかは今のところ不明である。固体パラ水素中の分子の電子スペクトルは、今回はじめて観測されたが、その線幅は伸縮振動モードについては約 0.8cm^{-1} と細く、固体水素中では電子遷移もまた緩和が遅く、高分解能分光可能であることがわかった。一方変角振動モードは太い線幅を持っていることから、 C_3 の変角振動と固体の相互作用によって緩和が加速されていると考えられる。

当日は C_3 の生成機構とより詳細なスペクトルの解析について議論したい。

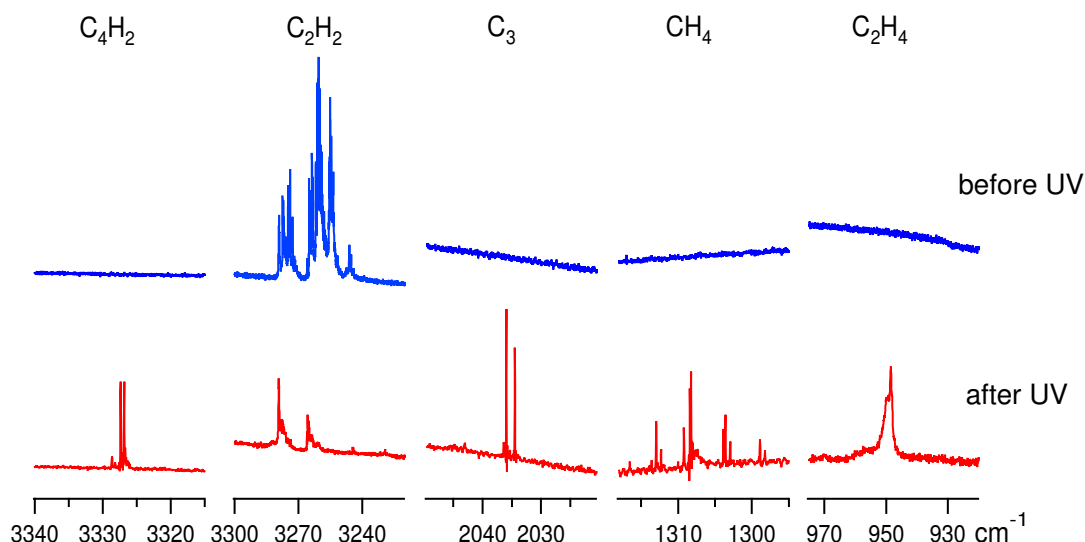


図1: アセチレンを捕捉した固体パラ水素結晶に193nmの光を照射したときの赤外吸収スペクトルの変化

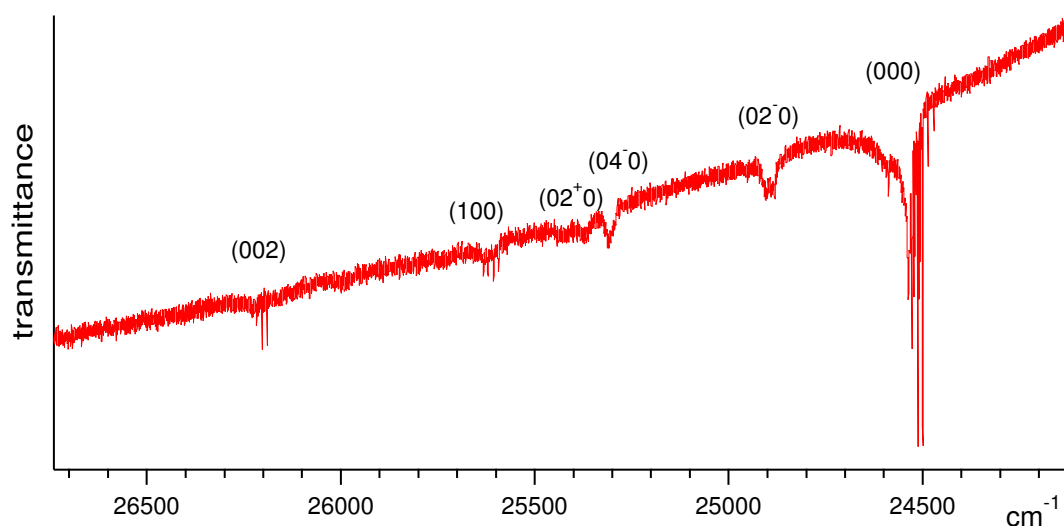


図2: 固体パラ水素中に捕捉した C_3 の電子吸収スペクトル