修士学位論文

# 固体パラ水素中に捕捉した分子の分光学的研究

理学研究科　化学専攻

分子分光分科

保科　宏道

# 目 次

**第 1 章　はじめに** **1**

**第 2 章　固体パラ水素中のメタンとその重水素置換体の分光[15]** **5**

2.1 本研究の目的 . . . . . 5

2.2 実験 . . . . . 6

2.2.1 京都大学 . . . . . 6

2.2.2 Edwards Air Force Base . . . . . 7

2.3 理論 . . . . . 8

2.3.1 pair potential と分散力 . . . . . 8

2.3.2 *hcp* 結晶の場合 . . . . . 9

2.3.3 $fcc$ 結晶の場合 . . . . . 11

2.4 結果 . . . . . 12

2.4.1 $CD_4$ . . . . . 12

2.4.2 $CH_4$ . . . . . 12

2.5 考察 . . . . . 13

2.5.1 $CD_4$ . . . . . 13

2.5.2 $CH_4$ . . . . . 17

2.6 結論 . . . . . 19

**第 3 章 固体パラ水素中の $CD_3$ のトンネル反応[13]** **38**

3.1 本研究の目的 . . . . . 38

3.2 実験 . . . . . 39

3.3 結果 . . . . . 40

3.4 考察 . . . . . 42

3.5 結論 . . . . . 44

**第 4 章 固体パラ水素中の $C_3$ の分光** **52**

4.1 本研究の目的 . . . . . 52

4.2 実験 . . . . . 53

4.3 結果と考察 . . . . . 53

4.3.1 $C_2H_2$ の赤外吸収スペクトル . . . . . 53

4.3.2 $C_3$ の紫外吸収スペクトル . . . . . 55

4.3.3 $C_3$ の赤外吸収スペクトル . . . . . 57

4.4 結論 . . . . . 58

**参考文献** **69**

**謝辞** **75**

# 図 目 次


2.1 実験装置図 (水素の変換) . . . . . 20

2.2 実験装置図 (京都大学) . . . . . 21

2.3 実験装置図 (Edwards Air Foece Base) . . . . . 22

2.4 メタンとパラ水素の配置 . . . . . 23

2.5 固体パラ水素中のオルト水素濃度と結晶構造[27] . . . . . 24

2.6 固体パラ水素結晶 ($hcp$) 中に捕捉された分子 . . . . . 25

2.7 固体パラ水素結晶 ($fcc$) 中に捕捉された分子 . . . . . 26

2.8 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_3$ バンドの FTIR スペクトル . . . . . 27

2.9 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_4$ バンドの FTIR スペクトル . . . . . 28

2.10 固体パラ水素中の $CH_4$ の $\nu_4$ バンドの FTIR スペクトル . . . . . 29

2.11 固体パラ水素中の $CH_4$ の $\nu_4$ バンドの FTIR スペクトル (Q(1)) . . . . . 30

2.12 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_3$ バンドの温度変化 (R(0) 領域のみ) . . . . . 34

2.13 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_4$ バンドの温度変化 (R(0) 領域のみ) . . . . . 35

2.14 $CH_4$ の $\nu_4$ 振動回転エネルギーレベル . . . . . 36

2.15 吹きつけ法によって作成された結晶のアニールによる結晶構造の変化 . . . 37

3.1 固体パラ水素中に捕捉した $CD_3I$ に紫外光を照射した後、生成した $CD_3$ の赤外吸収スペクトルの時間変化 $(\nu_3)$ . . . . . 45

3.2 固体パラ水素中に捕捉した $CD_3I$ に紫外光を照射した後、生成した $CD_3H$ の赤外吸収スペクトルの時間変化 $(\nu_{3a})$ . . . . . 46

3.3 固体パラ水素中に捕捉した $CD_3H$ の赤外吸収スペクトル $(\nu_{3a})$ . . . . . 47

3.4 $CD_3$ の吸収強度の時間変化。 . . . . . 48

3.5 $CD_3H$ の吸収強度の時間変化。 . . . . . 49

3.6 反応 (I), (II) のエネルギー相関図 . . . . . 51

4.1 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。 . . . . . 59

4.2 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。 . . . . . 60

4.3 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。 . . . . . 61

4.4 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。 . . . . . 62

4.5 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の紫外吸収スペクトル。 . . . . . 63

4.6 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の紫外吸収スペクトル。 . . . . . 65

4.7 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の赤外吸収スペクトル。 . . . . . 66

4.8 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の赤外吸収スペクトル。$(\nu_1 + \nu_3)$ . . . . . 67

# 表 目 次

2.1 最小二乗フィッティングによって求められた分子定数と気相での値との比較。 31

2.2 観測された遷移の周波数、それに対するアサイン、固体水素中での $CD_4$ の $\nu_3$ 遷移の計算値 . . . . . 32

2.3 観測された遷移の周波数、それに対するアサイン、固体水素中での $CD_4$ の $\nu_4$ 遷移の計算値 . . . . . 33

3.1 反応 (I),(II) の零点振動エネルギー (ZPE) (kcal) . . . . . 50

4.1 固体パラ水素中の $C_3$ の紫外吸収スペクトルの観測周波数 . . . . . 64

4.2 固体パラ水素中の $C_3$ の赤外吸収スペクトルの観測周波数 . . . . . 68

# 第1章　はじめに

従来、固体中では分子間相互作用が強く、またスペクトルの線幅が広がるために、高分解能分光は困難であるとされてきた。しかし、1989 年シカゴ大の岡武史とその共同研究者が固体パラ水素の $W_0$ 遷移 $(v = 0 \leftarrow 0, J = 6 \leftarrow 0)$ の線幅 ( 半値全幅：FWHM ) が $180\mathrm{MHz}(=0.006\mathrm{cm}^{-1})$ しかないことを発見して以来、固体水素の高分解能分光が進められている。[1,2]1992 年には百瀬らが固体パラ水素の純振動励起状態 $(v = 1, J = 0, k = 0_+)$ への誘導ラマンスペクトルの線幅が $15\mathrm{MHz}(=0.0005\mathrm{cm}^{-1})$ 以下であることを発見し[3]、また固体パラ水素中の重水素の振動回転遷移の線幅が $9\mathrm{MHz}(=0.0003\mathrm{cm}^{-1})$ しかないことも明らかにしている。[4]一方で、固体パラ水素中に捕捉したメタンの赤外スペクトルの線幅が、約 100MHz であることも見いだしている。

これらの極端に狭い線幅は、固体水素の次のような特徴によるものであると考えられる。

1. 極低温下では、すべてのパラ水素が回転量子数 $J = 0$ の状態を占有しているため、全ての多極子モーメントの期待値が 0 であり、電荷密度分布が球対称になる。そのため、分子間力は分散力による弱い摂動のみになる。
2. 隣接する水素分子間の距離は $3.783\text{Å}$ であり、格子のゼロ点振幅がその 20%である。そのため、固体パラ水素はその中に取り込まれた分子に対して'soft' な環境をもたらす。

3. パラ水素は軽い分子ゆえ、固体中の振動・回転のエネルギー間隔が大きく、状態密度が低い。その結果、固体パラ水素中に捕捉された分子は励起状態のエネルギー散逸が少なく、線幅の狭い homogeneous な吸収を得ることができる。
4. $^3$He や $^4$He と同じく、パラ水素は量子固体に分類されるほど、格子ゼロ点振動振幅の大きい固体である。そのため、他の分子を取り込んだときの不均一性が少なく、希ガスマトリックスのように、マルチサイトになる傾向が少ない。

これらの特徴のため、固体パラ水素中に捕捉された分子は、エネルギー緩和のおそい環境でほぼ自由に回転することができる。さらに、気相と異なってドップラー幅も無い。

我々はこの点に着目し、今までに多くの分子を固体パラ水素マトリックス中に捕捉し、その赤外スペクトルを観測してきた。[5–16] 固体パラ水素マトリックス中の分子のスペクトルは、希ガスマトリックス中[17–20]に比べてはるかに鋭く、高分解能分光が可能である。それゆえ、希ガスマトリックス中では観測されなかった各振動モードにおける回転構造だけでなく、パラ水素とゲスト分子の相互作用までも分離観測することが出来る。固体パラ水素マトリックス中では、マルチサイトが無く、またスペクトルの線幅が十分細いため、他のマトリックス分光法とは異なり、気相と同様の最小二乗法に基づいたスペクトルの定量的な解析を行うことが可能である。その結果、捕捉分子の回転定数などの情報を元に、捕捉分子と水素分子の間の分子間相互作用に関する新たな情報を得ることができる。[9,10]このように、固体パラ水素をマトリックス媒体として用いた分光は、新たな可能性を秘めた手法であるといえる。[12]

一方、これまで固体パラ水素中にフリーラジカルなどの不安定分子を捕捉した研究も行

われてきている。[5,6,8,13,14]固体パラ水素は柔らかい固体なので、他の希ガスマトリックスと違い、かご効果があまりなく、マトリックス中の光解離によって容易にフリーラジカルのような不安定分子を作り出すことができる。[5,6]また、その不安定分子と周囲のパラ水素との反応も赤外吸収スペクトルの増減を観測することによって、容易に把握することができる。[6,8,14,15]

以上の利点に基づいて、私はこれまで固体パラ水素中に捕捉した分子の分光を行ってきた。この修士論文では、これまで行ってきた研究の成果を報告する。これらの研究は全て固体中での分子の運動状態、反応性および分子間相互作用をできるかぎり定量的に得ることを目的としている。以下、各章の要約である。

**第 2 章** 固体パラ水素中に $CD_4$ を捕捉し、その $\nu_3, \nu_4$ 振動回転遷移を赤外分光で観測した。その結果、$CD_4$ の振動回転準位は周囲のパラ水素から及ぼされる電場の影響によって分裂していることが明らかになり、スペクトルに最小二乗フィッティングを行うことで、その定量的な評価を行うことができた。得られた結果を $CH_4$ での同様の解析結果と比較し、メタンの双極子-四重極子分極率の重水素依存性を明らかにしている。また Fajardo 等のグループが我々と異なる方法で作成した $CH_4/p\text{-}H_2$ 結晶のスペクトルと比較することで、赤外吸収スペクトルを観測することによってミクロな結晶構造の違いまでも明らかにできることがわかった。

**第 3 章** 固体パラ水素中に $CD_3I$ を捕捉し、そこに紫外光を照射することで $CD_3$ を生成した。この結晶を $5K$ のまま一定時間放置しておくと、量子トンネル効果により $CD_3 + H_2 \rightarrow CD_3H + H$ の化学反応が起こることを発見した。さらに吸収強度を時

間に対してプロットし、このトンネル反応の反応速度を $k = (4.7 \pm 0.5) \times 10^{-6}\ s^{-1}$ と決定することができた。一方 $CH_3$ の場合、反応が量子トンネル効果によって進行しないことがわかっているが、その原因を両者の零点振動エネルギーの違いから来るものであると突き止めた

**第 4 章** 固体パラ水素中に $C_2H_2$ を捕捉し、そこに $193\mathrm{nm}$ の紫外レーザー光を照射することで $C_3$ を生成した。その後この結晶を赤外と紫外領域で分光した。その結果、赤外領域では $C_3$ の振動スペクトル $(\nu_3, \nu_1+\nu_3)$ と共に、その同位体 $(^{13}C\text{-}^{12}C\text{-}^{12}C, ^{12}C\text{-}^{13}C\text{-}^{12}C$ の $\nu_3$ 振動スペクトルを新たに観測した。また、紫外領域では固体パラ水素マトリックスを用いた分光としては初めて $C_3$ の電子遷移 $(A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$ を $24500\mathrm{cm}^{-1}$ に観測することができた。

# 第2章　固体パラ水素中のメタンとその重水素置換体の分光[15]

## 2.1　本研究の目的

従来分子間力についての研究は、気相における高分解能分光によって行われてきた。しかし気相に比べて分子が互いに強く複雑に相互作用している凝縮相における分子間力についての定量的な研究はほとんど無い。なぜなら、凝縮相では不均一幅が太いため、分子間相互作用についての情報は、その太い線幅に埋もれてしまうからである。しかし、凝縮相でありながら高分解能分光が可能であるという固体パラ水素の利点を用いると、固体パラ水素中の分子の高分解能分光から凝縮相における分子間相互作用についての情報を得ることができる。

これまでの研究で、我々は $CH_4$ を固体パラ水素中に補足し、FT-IR と周波数可変赤外差周波レーザーを用いて、固体パラ水素中の $CH_4$ の振動回転スペクトル $\nu_3, \nu_4$ を観測してきた。[9–11]その結果、$CH_4$ が固体パラ水素中でほぼ自由に回転し、その振動回転スペクトルは、固体パラ水素による結晶場の影響で細かく分裂していることがわかった。また、$\nu_4$ バンドの線幅が非常に細く、約 $0.003\mathrm{cm}^{-1}$ しかないこと等が赤外差周波レーザーを用いて観測された。また、$CH_4$ の振動回転スペクトルの分裂から最小二乗フィッティングを

用い、結晶場の大きさを定量的に見積る事に成功した。[9,10]さらに、$CH_4$ とパラ水素との分子間相互作用について解析を行い、その結果から $CH_4$ の dipole-quadrupole 分極率を求めることが出来た。今回はサンプルを $CD_4$ に変えることによって、回転状態および分子間相互作用の重水素効果について評価する。

一方 Edwards Air Foece Base の Fajardo 等はこれまで、我々とは異なる方法「吹きつけ法」で $CH_4/p$-$H_2$ の結晶を作り、その赤外吸収スペクトルを観測してきた。[21,22]吹きつけ法によって作られた $CH_4/p$-$H_2$ 結晶は、我々の方法とによって作られたものと結晶構造が異なる。今回は、この二つの方法によって作られた結晶の赤外吸収スペクトルを比較検討することにより、そのミクロな結晶構造を解析する。

## 2.2 実験

### 2.2.1 京都大学

実験には 99.9999%の純度の水素ガス、及び 99.2 atom% D の純度の $CD_4$(ISOTEC INC.) を用いた。マトリックスとして用いるパラ水素は、液体ヘリウム中に挿入して約 14K に冷却したコンバーター (図 (2.1)) に水素ガス (常温ではオルト / パラ比=3:1) を流し込み、酸化鉄触媒によって変換して得られた。得られたパラ水素濃度は約 99.99%であった。

固体パラ水素結晶は、常温で $CD_4$:$p$-$H_2 \approx 1:10^5$ で混合したガスを、液体ヘリウムによって冷却されたクライオスタット内の銅製セル (長さ 3cm, 内径 1.7cm) の中に一定の速度で流し込むことによって作った。(図 (2.2)) 結晶成長中のセルの温度はほぼ 8.5K に保った。結晶は約 2 時間で完成した。この条件によって $CD_4$ を単離した状態でパラ水素中に捕

捉した。結晶は最初銅製セルの内壁から成長し始め、次第に中心部に向かって成長する。この方向がパラ水素結晶の c 軸となる。生成する結晶は無色透明である。

測定はフーリエ変換赤外分光器 (Brucker IFS120H) を用いて分解能 $0.01\mathrm{cm}^{-1}$ で行った (スキャン回数 1000 回、測定時間約 10 時間)。光源は globar、ビームスプリッターは KBr、ディテクターは MCT を用いた。光路は全てロータリーポンプによって 0.1torr 以下の真空に保たれており、空気中の水や二酸化炭素の影響を受けにくくなっている。

### 2.2.2 Edwards Air Force Base

図 (2.3) に実験装置図を示す。pumping された液体ヘリウムによって約 2K に冷却された $BaF_2$ 基板上に、パラ水素とサンプルである $CH_4$ を吹き付けることで、結晶を作った。パラ水素はノルマル水素をオルト/パラコンバーターで変換することで得た。変換温度は約 15K である。吹きつけの間装置内に結晶化しないで残っているパラ水素の圧力は約 $10^{-4}$torr であった。吹きつけの速度は 200mmol/h で、結晶作成時に基板の温度は約 1K 上昇した。測定は結晶作成直後だけではなく、結晶温度をヒーターによって約 4.4K まで上昇させ、その後再冷却する操作を行いその時のスペクトルの変化を観察した。

測定はフーリエ変換赤外分光器 (Mattson Nova Cygni 120, Brucker IFS120HR) を用いて分解能 $0.01\mathrm{cm}^{-1}$ で行った (スキャン回数 1000 回、測定時間約 10 時間)。光源は globar、ビームスプリッターは KBr、ディテクターは MCT を用いた。光路は窒素ガスによってパージしてあり、空気中の水や二酸化炭素の影響を受けにくくなっている。

## 2.3 理論

### 2.3.1 pair potential と分散力

メタン ($CH_4$,$CD_4$)、パラ水素 ($H_2, J = 0$) 共に、永久の双極子も四重極子も持たない。したがって、メタン分子とパラ水素分子 ($J = 0$) の間に働く分子間相互作用は主として分散力になる。メタンと水素一個づつが相互作用している系を考えたとき、この分散力のうち異方的な項は、次のように書き表される。

$$\begin{aligned} v(\omega; R) &= a_3(R)\frac{i}{\sqrt{2}}[D^{(3)}_{2,0}(\omega) - D^{(3)}_{-2,0}(\omega)] \\ &\quad + a_4(R)\frac{1}{2\sqrt{6}}[\sqrt{5}(D^{(4)}_{4,0}(\omega) + D^{(4)}_{-4,0}(\omega)) + \sqrt{14}D^{(4)}_{0,0}(\omega)] \end{aligned} \tag{2.1}$$

ここで $R$ はメタン分子-パラ水素分子間の距離、$\omega$ はメタン-パラ水素のペア軸から見たメタン分子のオイラー角であり (図 (2.4))、関数 $D^{\ell}_{k,m}(\Omega)$ は Wigner の回転行列である。[23]古典的な分散力の展開式を用いると、係数 $a_3(R)$ は、距離 $R$, 水素の分極率 $\alpha_{H_2}$、メタンの双極子-四重極子分極率 $A_{methane}$ と、

$$a_3(R) \propto \frac{\alpha_{H_2} A_{methane}}{R^7} \tag{2.2}$$

の関係がある。また、$a_4(R)$ は $a_3(R)$ と

$$a_4(R) = \frac{3\sqrt{35}}{28}\frac{\Delta C_{methane}}{A_{methane}}\frac{1}{R}a_3(R) \tag{2.3}$$

の関係がある。ここで、$\Delta C_{methane}$ はメタンの四重極子分極率である。

### 2.3.2 $hcp$ 結晶の場合

固体結晶の最密構造には $hcp$(六方最密格子) と $fcc$(面心立方格子) の 2 種類がある。本研究で扱っている固体パラ水素の場合測定温度が約 2K から約 4K、オルト水素濃度がほぼ 0%であるので、結晶は $hcp$ が安定構造になる。(図 (2.5)) メタン/$p$-$H_2$ 結晶では、メタンは $hcp$ 構造の結晶の 1 つのサイトを置換する形で捕捉される (図 (2.6)) ので、メタンのまわりの水素は $D_{3h}$ の対称性を持って配置されている。

固体水素中のメタンはまわりの全ての水素分子と相互作用をしている。分散力は加法性がほぼ成立するので、固体水素中のメタンが感じるポテンシャルはほぼ (2.1) 式の和で表される。パラ水素との相互作用により生ずる固体水素中のポテンシャル $V(\Omega)$ は次のように書ける。

$$V(\Omega) = \epsilon_3^{hcp} V_3(\Omega) \tag{2.4}$$

ここで、$V_3(\Omega)$ は

$$V_3(\Omega) = \frac{1}{2}[D^{(3)}_{2,3}(\Omega) - D^{(3)}_{-2,3}(\Omega) + D^{(3)}_{2,-3}(\Omega) - D^{(3)}_{-2,-3}(\Omega)] \tag{2.5}$$

である。

固体水素中では、(2.4) 式の $\epsilon_3^{hcp}$ と (2.1) 式の $a_3(R)$ は、

$$\epsilon_3^{hcp} = i\sqrt{2} a_3(R) S_7^{(3)hcp} \tag{2.6}$$

の関係がある。ここで $S_7^{(3)}$ は周囲のパラ水素の配置によって生ずる項：cristal sum で、

$$S_7^{(3)} = \sum_{i=2}^{N} \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^7 {D^3_{0,0}}^*(\Omega_{\to i}) \tag{2.7}$$

であり、$hcp$ 結晶で最近接分子間距離 $R_0$ が $R_0 = 3.783\text{Å}$ のときには、$S_7^{(3)hcp} = 0.5290i$ となる。

メタンの縮重している振動回転エネルギーレベルは、この式 $(2.4)$ のポテンシャルの影響によって分裂する。この分裂したエネルギーレベルは、結晶の対称性 $D_{3h}$ とメタンの PI 群 $G_{24}$ との直積の部分群である拡張群 $G$ を用いることによって理解することができる。式 $(2.4)$ の $V(\Omega)$ は、分子と結晶に対するどのような対称操作に対しても不変でなくてはならない、すなわち全対称であるという条件からも導くことができる。

固体水素中のメタンの振動回転のエネルギーレベルは、通常の振動回転のハミルトニアンに上記 $V_3(\Omega)$ を加えたハミルトニアンを解くことによって得られる。すなわち、基底状態では

$$H = B''\hat{J}^2 + V(\Omega) \tag{2.8}$$

振動励起状態では

$$H = \nu_0 + B'\hat{J}^2 + H_{cor} + V(\Omega) \tag{2.9}$$

を解けばよい。ここで、$\hat{J}$ は回転角運動量演算子、$B''$ は基底状態での回転定数、$\nu_0$ はバンドオリジン、$B'$ は振動励起状態での回転定数、$H_{cor}$ はコリオリ相互作用のハミルトニアンである。

式 $(2.4)$ での相互作用ポテンシャル $V(\Omega)$ のために、自由空間では三重縮退していた球対称回転子の振動回転状態は、$M$ のサブレベルによって分裂することになる。分裂した状態は分子の対称群である $T_d$ と結晶の点群である $D_{3h}$ の直積による拡張群によってラベルされる。[9]

### 2.3.3 $fcc$ 結晶の場合

2.3.2 で述べたように、固体パラ水素結晶は我々の実験条件では $hcp$ 構造が安定であるが、結晶の製法次第では一部的に不安定な $fcc$ 構造になる場合がある。この場合も、$hcp$ と同様にメタンは $fcc$ 構造の結晶の 1 つのサイトを置換する形で捕捉され (図 (2.7))、メタンのまわりの水素は $O_h$ の対称性を持って配置されている。

メタン周囲のパラ水素の配置の対称性の違いから、パラ水素との相互作用により生ずる固体水素中のポテンシャル $V(\Omega)$ は、次のような 4 次のテンソルで表される式になる

$$V(\Omega) = \epsilon_4^{fcc} V_4(\Omega) \tag{2.10}$$

ここで、$V_4(\Omega)$ は

$$\begin{aligned} V_4(\Omega) &= \frac{1}{24}[\sqrt{70}\{D^{(4)}_{4,0}(\Omega) - D^{(4)}_{0,4}(\Omega) + D^{(4)}_{-4,0}(\Omega) - D^{(4)}_{0,-4}(\Omega)\} + 14D^{(4)}_{0,0}(\Omega) \\ &\quad +5\{D^{(4)}_{4,4}(\Omega) + D^{(4)}_{-4,4}(\Omega) + D^{(4)}_{4,-4}(\Omega) + D^{(4)}_{-4,-4}(\Omega)\}] \end{aligned} \tag{2.11}$$

である。式 (2.6) に相当する式は次のようになる

$$\epsilon_4^{fcc} = \frac{6}{\sqrt{21}} S_0^{(4)fcc} a_4(R_0) \tag{2.12}$$

これを、式 (2.6),(2.3) に代入すると

$$\epsilon_4^{fcc} = \frac{3\sqrt{30}}{28i} \frac{S_0^{(4)fcc}}{S_7^{(3)hcp}} \frac{\Delta C_{methane}}{A_{methane}} \frac{1}{R_0} \epsilon_3^{hcp} \tag{2.13}$$

となる。ここで、$S_0^{(4)}$ は crystal sum で、

$$S_0^{(4)} = \sum_{i=2}^{N} \left(\frac{R_0}{R_i}\right)^8 {D^4_{0,0}}^*(\Omega_{\to i}) \tag{2.14}$$

である。$fcc$ 結晶中で $R_0 = 3.783\text{Å}$ のときに $S_0^{(4)fcc} = -1.5729$ である。

## 2.4 結果

### 2.4.1 $CD_4$

図 (2.8),(2.9) は固体パラ水素中の $CD_4$ の振動回転スペクトルである。図 (2.8) は $\nu_3$ 縮重伸縮バンド、図 (2.9) は $\nu_4$ 縮重変角バンドである。測定時の結晶温度は 4.5K であった。線幅は $\nu_3$ バンドでおよそ $0.3\mathrm{cm}^{-1}$、$\nu_4$ バンドでおよそ $0.05\mathrm{cm}^{-1}$ であった。(FWHM) $CH_4$ の場合[9,10]と異なり、$CD_4$ ではこの温度での核スピンの緩和によるスペクトルの強度変化は観測されなかった。これらのピークは $CH_4$ の時と同様の解析により、結晶場によって分裂した振動回転状態であることがわかった。図 (2.8),(2.9) に示した bar は後に述べるフィッティングを行った解析結果から得られる吸収ピークの計算値である。

### 2.4.2 $CH_4$

図 (2.10) は固体パラ水素中に捕捉された $CH_4$ の $\nu_4$ 振動回転スペクトルである。京都大学での製法 (Enclosed cell) によって作られた結晶と、Edwards A. F. B. での製法 (吹きつけ法) によって作られた結晶のスペクトルを並べて示してある。スペクトルは上から、吹きつけ法作成直後 (T∼2.2K)、吹きつけ法アニール (T∼4.4K)、Enclosed Cell 作成直後 (T∼4.8K) を示してある。また、*は $fcc$ による吸収とアサインされたピークである。

図 (2.11) は同じ領域の Q(1) 領域 ($1302.5\sim1304.5\mathrm{cm}^{-1}$) を拡大して表示したものである。スペクトルは上から、吹きつけ法作成直後 (T∼2.2K)、吹きつけ法アニール (T∼4.4K)、吹きつけ法再冷却 (T∼3.0K)、吹きつけ法再冷却 (T∼2.2K)、Enclosed Cell 作成直後 (T∼4.8K) を示している。*は $fcc$ による吸収とアサインされたピーク、$\perp$ は結晶軸方向に対して垂直

な偏光依存性を持つ吸収、//は結晶軸方向に対して平行な偏光依存性を持つ吸収である。

## 2.5 考察

### 2.5.1 $CD_4$

2.3 で示した固体水素中がメタンに及ぼす結晶場ポテンシャルを用いて、メタンの振動回転スペクトルを計算し、その計算結果を実測のスペクトルに最小二乗フィッティングすると、固体中の $CD_4$ に関するパラメーターを求めることが出来る。求まるパラメーターは、結晶場パラメーター $\epsilon_3^{hcp}$ に加えて、各状態での回転定数 $B$, コリオリ定数 $\zeta$、バンドオリジンである。求めたパラメーターを表 (2.1) に示す。ここで、比較のために、$CH_4$ で同様の計算したときの結果を並べて示した。表の 2,3 列目が今回計算した $CD_4$ のパラメーターの気相での値との比較で、表の 4,5 列目が $CH_4$ のパラメーターの気相での値との比較である

この計算において、振動の基底および励起状態の $\epsilon_3^{hcp}$ は同じ値と仮定した。また、$\epsilon_3^{hcp}$ の符号はフィッティングでは決定できないが、理論的に負の値をとると予測されているので、表では負の値を採用している。

このパラメーターを用いて計算された振動回転スペクトルの周波数と、観測されたスペクトルの値を表 (2.6),(2.6) にまとめた。1 列目と 2 列目が観測されたスペクトルのピークとその偏光依存性、5 から 11 列がそのピークに対するアサイン、12 列目が周波数の計算値、最後の列が計算結果から予想される偏光依存性である。また、*の付いているものは、気相中では禁制である $\Delta R \neq 0$ の遷移である。固体パラ水素中では波動関数の $J$ が混ざ

るためにこのような遷移も見られる。この禁制遷移が観測されるおかげで、回転定数の値が良く決定できている。また、系が $4.8\mathrm{K}$ という低温下にあるために、$J > 1$ の状態にある分子は無視して良いほど少ない。ゆえに $J > 1$ からの遷移は考えに入れなくてよい。これらのパラメーターを用いて計算されたピーク位置は、図 $(2.8)$,$(2.9)$ のスペクトルの下に bar で示してある。

分子定数

表 $(2.1)$ から、$\mathrm{CD_4}$ の $\nu_3$,$\nu_4$ モードのコリオリ定数は、気相の値とほぼ同じであることが判る。このことは、固体パラ水素中で $\mathrm{CD_4}$ の回転と振動のカップリングが気相とほぼ同じであることを表している。つまり、メタンが固体パラ水素中でほぼ自由に回転していることを表している。次に、回転定数に着目すると、気相と比べて $10\%$ほど小さいことがわかる。この有効質量の増加は、周囲との相互作用によって生じていると考えられる。

更に、基底状態と振動励起状態の回転定数を比較すると、基底状態の回転定数は気相と比較して $11\%$程減少しているのに対し、振動励起状態の回転定数は気相に比べて $14$-$15\%$とより多く減少している。つまり、振動励起の回転状態のほうが基底状態に比べて周囲の水素分子の影響を大きく受けていると言える。また、回転定数を $\mathrm{CH_4}$ についての解析結果と比較すると、基底状態で $\mathrm{CH_4}$ の回転定数が気相に比べて $9\%$減少しているのに対し、$\mathrm{CD_4}$ では $11\%$の減少、振動励起状態では $\mathrm{CH_4}$ でおよそ $11\%$の減少であるのに対し $\mathrm{CD_4}$ ではおよそ $14\%$の減少というように、$\mathrm{CD_4}$ の方がより気相での値から異なっている。つまり重水素化したことによってメタン分子の回転状態は、まわりの影響を大きく受けやすくなっ

ているといえる。今回の解析では、水素分子とメタンの相互作用の項は全てのポテンシャル $V_3(\Omega)$ に含まれている。上記の回転定数の変化は $V_3(\Omega)$ に含まれていない高次のポテンシャル項の影響を受けたものだと考えられる。

分子間相互作用

実験的に求まった結晶場パラメーター $\epsilon_3^{hcp}$ は、表 (2.1) から $\epsilon_3^{\mathrm{CH_4}} = -25.80\mathrm{cm}^{-1}$,$\epsilon_3^{\mathrm{CD_4}} = -22.58\mathrm{cm}^{-1}$ と、重水素化によって小さくなる。このことは以下のように説明できる。

式 (2.2) と (2.6) から、以下の式が導ける。

$$\frac{\epsilon_3^{\mathrm{CD_4}}}{\epsilon_3^{\mathrm{CH_4}}} \sim \frac{A_{\mathrm{CD_4}}}{A_{\mathrm{CH_4}}} \cdot \frac{\langle R^7 \rangle_{\mathrm{CH_4}}}{\langle R^7 \rangle_{\mathrm{CD_4}}} \tag{2.15}$$

ここで、$\langle R^7 \rangle$ は水素-メタン間の距離の 7 乗平均をあらわす。すなわち、$\epsilon_3^{\mathrm{CH_4}}$ と $\epsilon_3^{\mathrm{CD_4}}$ の一割程度の違いの原因には、$\langle R^7 \rangle_{methane}$ の効果と、双極子-四重極子分極率 $A$ の重水素依存性の 2 つが考えられる。双極子-四重極子分極率の重水素依存性については、これまでほとんど議論されることはなかった。唯一 Raynes らが $\mathrm{CH_4}$ と $\mathrm{CD_4}$ の双極子分極率を計算しているが、[24]それによると、$\mathrm{CH_4}$ と $\mathrm{CD_4}$ の分極率は $\mathrm{CD_4}$ の方が 2 割程度小さい。同様に超分極率に関しても $\mathrm{CD_4}$ の方が僅かに小さいことが期待できるが、その定量的な解析のためには、高度な量子化学計算が必要となる。

一方 $\langle R^7 \rangle_{methane}$ の項については、固体水素中では、水素分子、メタン分子共に大きな格子ゼロ点振幅を持つ事を考えると、この項は量子くりこみ効果を表わしていることになる。$\mathrm{CH_4}$ よりも $\mathrm{CD_4}$ の方がゼロ点振幅が小さいことから $\langle R^7 \rangle$ は $\mathrm{CD_4}$ の方が大きいことが期待され、実測の $\epsilon_3^{\mathrm{CH_4}} > \epsilon_3^{\mathrm{CD_4}}$ と定性的に一致する傾向を示す。この量子くりこみ効果

がどの程度影響しているかを明らかにするためには、超分極率の正確な計算結果を待つ必要がある。

線幅の温度依存性

我々は、今回の実験で、固体パラ水素中のメタンのスペクトルが、測定温度を上昇させることによって、その形を変えることを発見した。この変化は可逆であり、温度を下げるとまたもとのスペクトルと同じ形に戻る。したがって、この変化は他のマトリックス分光法において観測されている拡散によるものとは異なる。

図 (2.12),(2.13) に示したのは、固体パラ水素中での $CD_4$ の $\nu_3$,$\nu_4$ バンドの $R(0)$ のピークで、測定温度を $4.5K$,$6.0K$,$7.0K$,$8.0K$ と変えて測定した結果である。測定には $FT\text{-}IR$ を用い、分解能は $0.1cm^{-1}$ である。

まず、ピークの線幅とピーク強度について述べる。$CD_4$ では、測定温度が上がるにつれて、$\nu_3$,$\nu_4$ バンドともにピーク強度が弱くなっている。この傾向は、$R(0)$ だけに限らず、他の $P(1)$,$Q(1)$,$R(1)$ でも見られる。一方線幅について見ると、$\nu_3$ バンドでは線幅はほぼ一定で殆ど変化がないが、$\nu_4$ バンドでは温度の上昇と共に広がっている。

次に、ピーク位置について注目すると、若干の変化をしている。結晶温度の上昇と共に固体水素結晶の格子間距離が変化し、そのために結晶場ポテンシャルが変化するのがこの変化の原因であろうと考えられる。

これらの $CD_4/p\text{-}H_2$ 系でのスペクトル線幅の著しい温度変化は、重水素置換体固有の物であり、$CH_4/p\text{-}H_2$ 系では観測されていない。この変化は、分子内の振動回転状態と格子

の運動 (phonon) とのカップリングによるものであると考えられる。現在、更に高分解能でシフト等に関する定量的なデータを得る作業をしているところである。*

### 2.5.2 $CH_4$

スペクトルのアサイン

式 2.13 を用いると、$hcp$ 結晶での結晶場パラメーターから $\epsilon_4^{fcc}$ を導くことができる。これまでに求められている値、$\epsilon_3^{hcp} = -25.8\mathrm{cm}^{-1}$,[10] $\Delta C_{\mathrm{CH_4}}/A_{\mathrm{CH_4}} = -0.52\text{Å}$[25,26]を用いると、$\epsilon_4^{fcc} = 6.2\mathrm{cm}^{-1}$ となる。このパラメーターを用いて計算された $fcc$ 結晶中での $CH_4$ の $\nu_4$ 振動回転エネルギー準位を、$hcp$ 中のものと並べて図 (2.14) に示した。図は左から気相中、$fcc$ 結晶中、$hcp$ 結晶中での振動回転エネルギーレベルを示している。$fcc$ 結晶中での結晶場ポテンシャル (式 (2.10)) は、$hcp$ 結晶中の結晶場ポテンシャル (式 (2.4)) に比べて高次のテンソルで表されるので、振動回転ポテンシャルに及ぼす影響は小さい。そのためメタンの三重縮退した $\nu_4$ 振動回転エネルギー準位は、$hcp$ 結晶中では結晶場ポテンシャルによって縮退が解けて分裂するが、$fcc$ 結晶中ではほとんど分裂しないことがわかる。さらに、対称性の要請から、$fcc$ の $CH_4/p\text{-}H_2$ 結晶では、P(1),Q(1),R(0) はそれぞれ 1 本ずつしか観測されないことが示される。

$fcc$ による吸収

図 (2.10,2.11) 中の、吹きつけ法によって作成された結晶の作成直後のスペクトルを見ると、Enclosed cell によって作られた結晶のスペクトルでは観測されない新たなピーク (図

*香月らによるその後の研究で、この線幅の温度依存性は振動励起状態の位相緩和であることが明らかにされている。

中の*印) が P(1),Q(1),R(0) について、それぞれ 1 本ずつ観測されている。Enclosed cell によって作られた結晶は完全に $hcp$ 構造であることが従来の研究でわかっているので、[10]これらの吸収は $fcc$ 構造のパラ水素中にある $CH_4$ によるピークであると言える。さらに、これらのピークは $\epsilon_4^{fcc} = 6.2\mathrm{cm}^{-1}$ を用いて計算されたピークシフトの値とほぼ一致する。従って、吹きつけ法によって作られた $CH_4/p\text{-}H_2$ 結晶は $hcp$ と $fcc$ の入り混じった結晶構造になる。また、同じ温度における線幅を比較すると、吹きつけ法によって作られた結晶では少し線幅が広い。これは、結晶構造の乱れに起因するものであると考えられる。

アニールによるスペクトルの変化

結晶を約 4.4K までアニールすると $fcc$ による吸収は減少する。吹きつけ法によって作られた結晶はその製法からくる結晶構造の乱れが大きく、一度アニールすることによって結晶格子が再構成されていると考えられる。

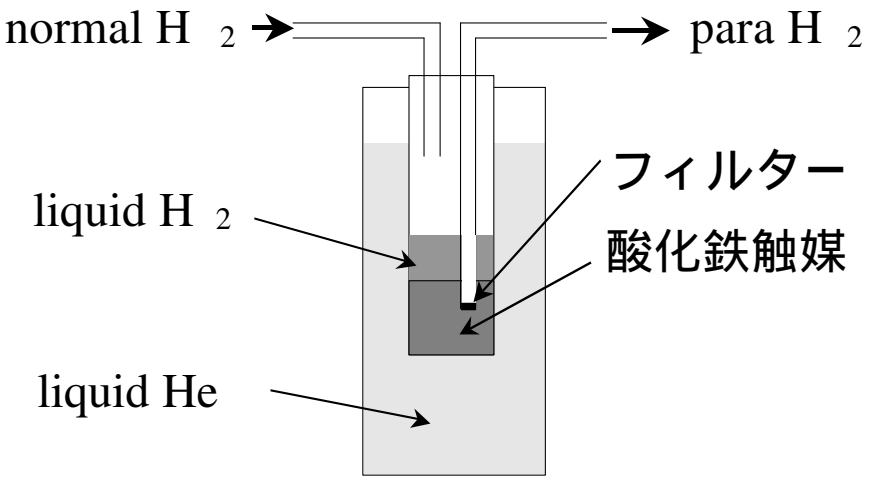
図 (2.11) を見ると、吹きつけ法によって作られた結晶で吸収スペクトルの偏光依存性がアニールによって変化していることがわかる。全ての吸収において光の偏光方向に対して平行な偏光依存性を持つ吸収が減少し、それに伴い垂直な偏光依存性を持つ吸収が増加している。これは、結晶中に部分的にある $hcp$ 構造の C 軸の向きが、図 (2.15) に示すように、作成直後はランダムな方向を向いていたが、アニールすることによってその向きが揃ったためであると考えることができる

## 2.6 結論

この研究で、我々は固体パラ水素中の $CD_4$ の振動回転スペクトルを観測し、その解析から、$CD_4$ とパラ水素の分子間相互作用を見積った。固体パラ水素が $CD_4$ に及ぼす結晶場パラメーターは $\epsilon_{3c} = -22.58\mathrm{cm}^{-1}$ と見積ることが出来た。また、$CH_4$ での解析結果との比較から、メタンの双極子− 四重極子分極率の重水素効果を見積ることが出来た。

一方、今回の研究で $CD_4$ のスペクトルが温度によって可逆な変化を起こすことも判った。その原因については、まだ不明であり、これからの更なる研究によって解析されていくであろうと期待される。

また、手法の異なる Fajardo らの実験結果と $CH_4/p\text{-}H_2$ の赤外吸収スペクトルを比較した。その結果、吹きつけ法によって作成された結晶では一部的に結晶構造が $fcc$ であり、それがアニールによって $hcp$ に変化することを、赤外吸収スペクトルから明らかにすることができた。




液体ヘリウムによって冷却されたコンバーターの中に、常温の水素ガスを流し込み、酸化鉄触媒と接触させることで、オルト→パラの変換をおこなう

図 2.1: 実験装置図 (水素の変換)

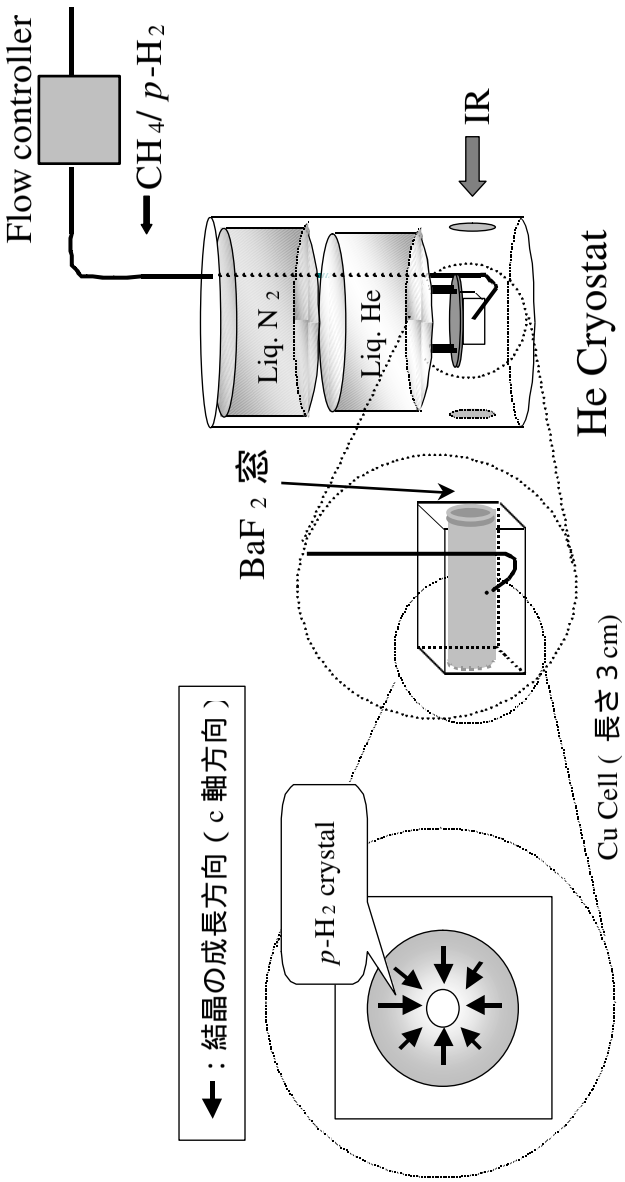



図 2.2: 実験装置図 (京都大学)

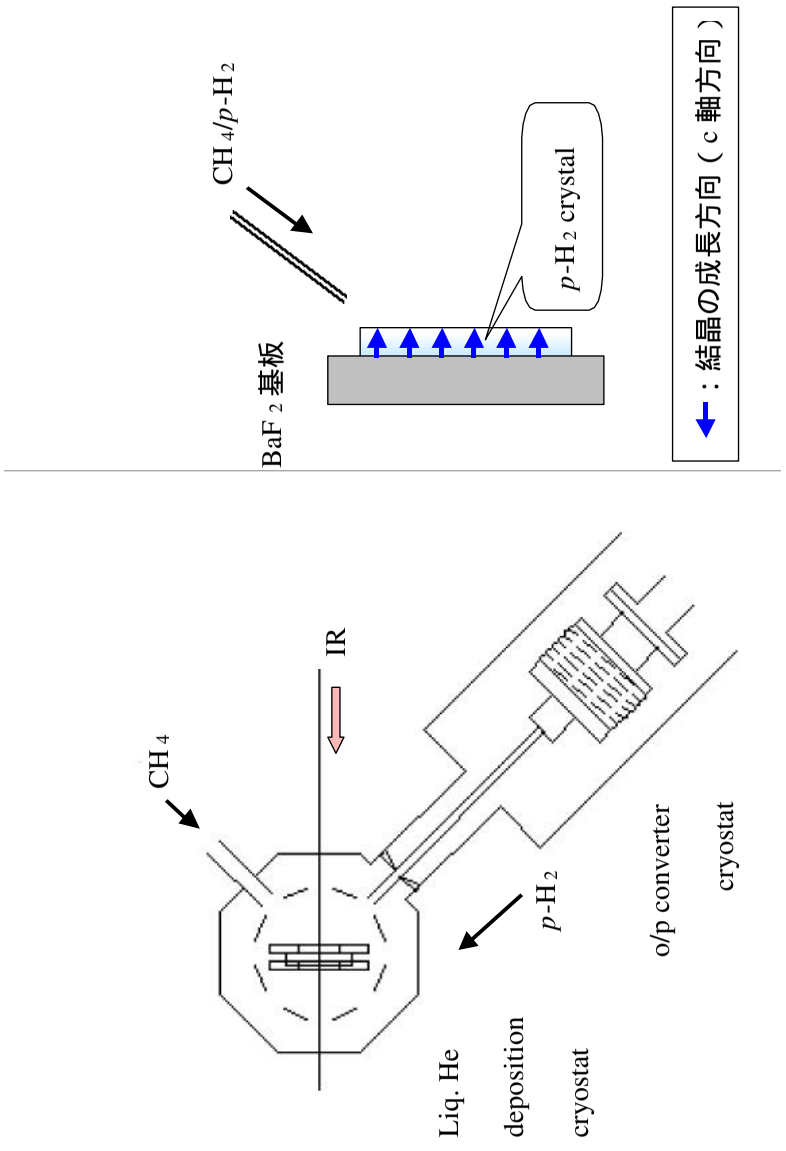



図 2.3: 実験装置図 (Edwards Air Foece Base)

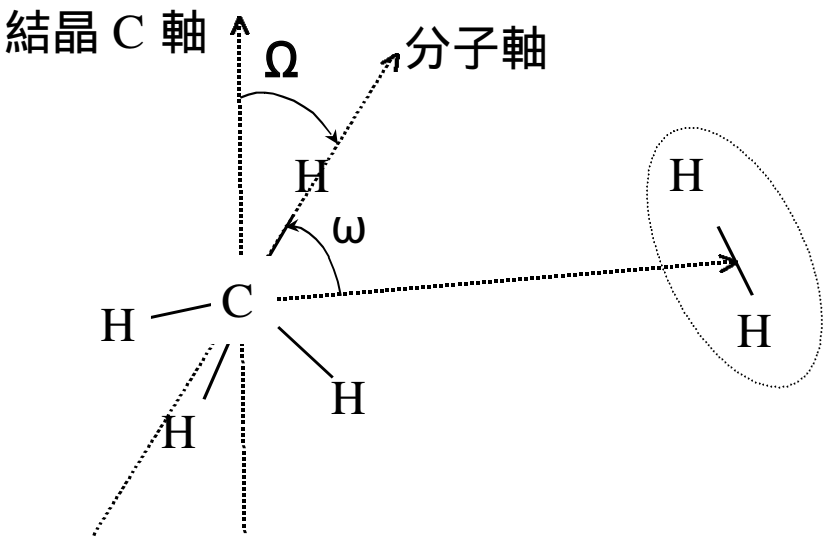



図 2.4: メタンとパラ水素の配置

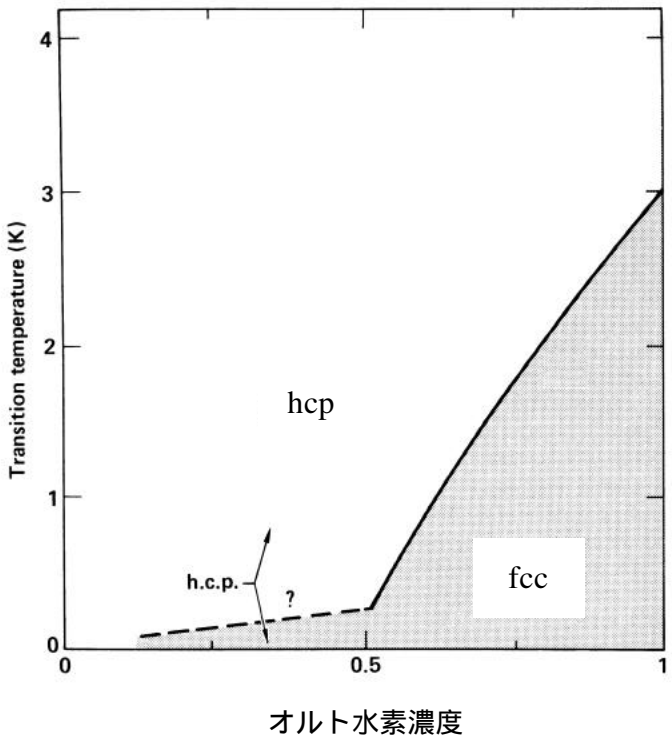



図 2.5: 固体パラ水素中のオルト水素濃度と結晶構造[27]

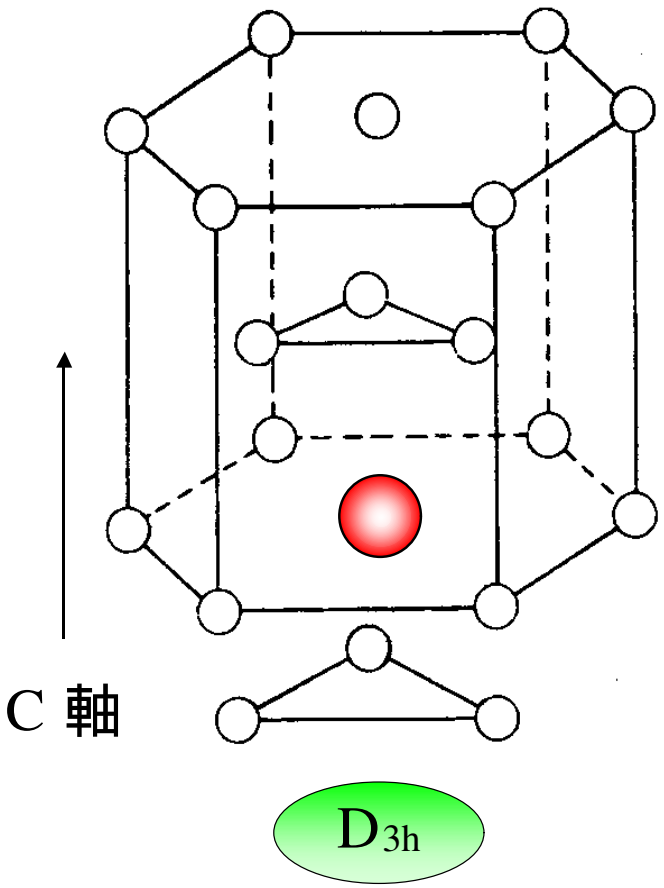



図 2.6: 固体パラ水素結晶 $(hcp)$ 中に捕捉された分子

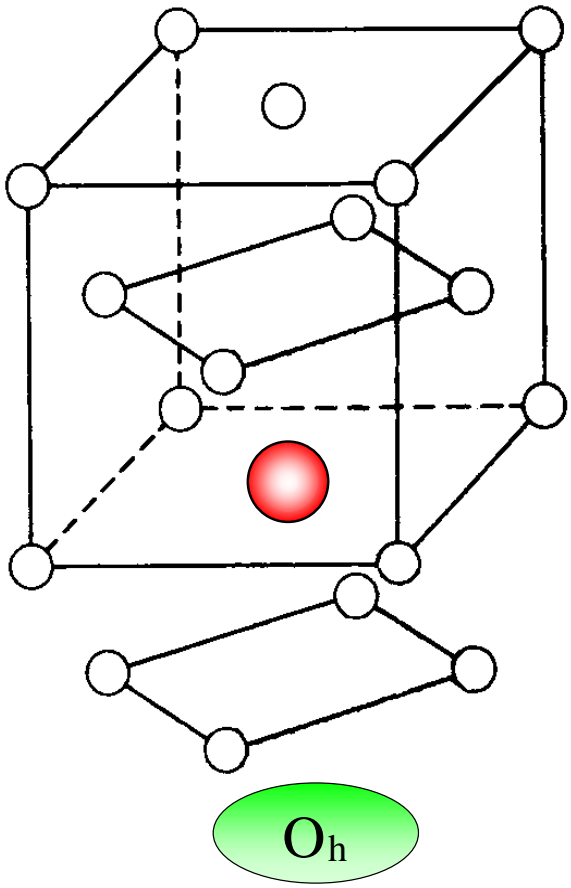



図 2.7: 固体パラ水素結晶 $(fcc)$ 中に捕捉された分子

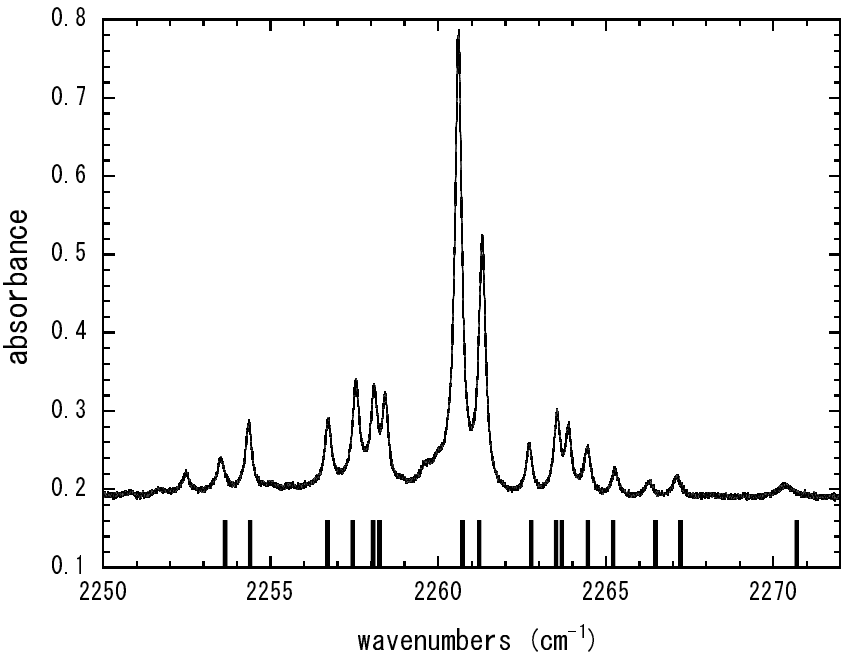



図 2.8: 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_3$ バンドの FTIR スペクトル
下に書いてある棒は、表 (2.6) に示した計算値。

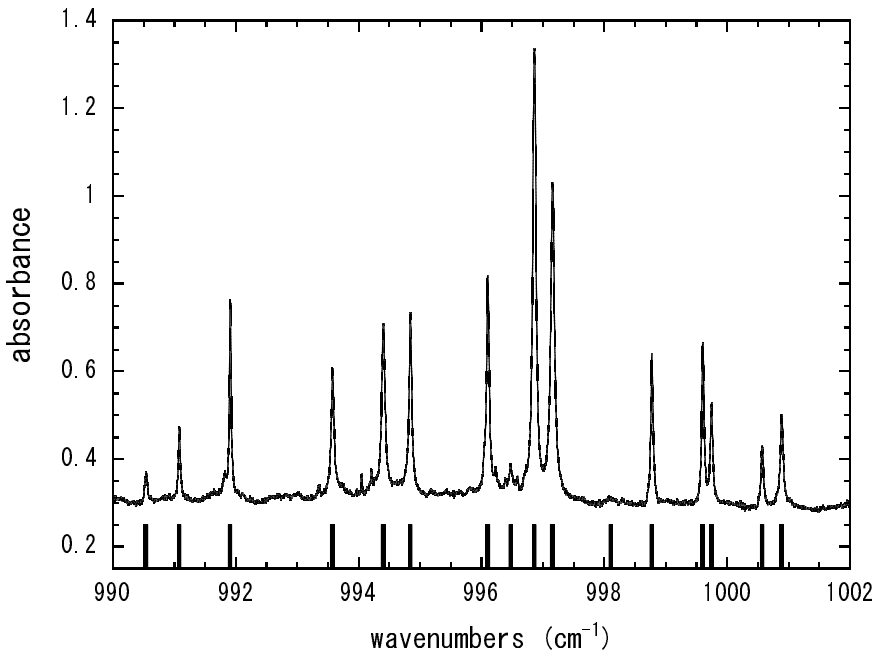



図 2.9: 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_4$ バンドの FTIR スペクトル
下に書いてある棒は、表 (2.6) に示した計算値。

Edwards A. F. B. での製法 (吹きつけ法) と京都大学での製法 (Enclosed Cell) との比較。上から、吹きつけ法作成直後 (T∼2.2K)、吹きつけ法アニール (T∼4.4K)、Enclosed Cell 作成直後 (T∼4.8K)
*は $fcc$ による吸収とアサインされたピーク

図 2.10: 固体パラ水素中の $CH_4$ の $\nu_4$ バンドの FTIR スペクトル

Edwards A. F. B. での製法 (吹きつけ法) と京都大学での製法 (Enclosed Cell) との比較 (Q(1))。上から、吹きつけ法作成直後 (T∼2.2K)、吹きつけ法アニール (T∼4.4K)、吹きつけ法再冷却 (T∼3.0K)、吹きつけ法再冷却 (T∼2.2K)、Enclosed Cell 作成直後 (T∼4.8K)
*は $fcc$ による吸収とアサインされたピーク

図 2.11: 固体パラ水素中の $CH_4$ の $\nu_4$ バンドの FTIR スペクトル (Q(1))

表 2.1: 最小二乗フィッティングによって求められた分子定数と気相での値との比較。

| | $CD_4$ | | $CH_4$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Solid hydrogen | Gas phase | Solid hydrogen | Gas phase |
| Ground state | | | | |
| $B''$ | 2.301(36) | 2.591 | 4.793(42) | 5.241 |
| $\nu_3$ Excited state | | | | |
| $\nu_3$ | 2257.63(1) | 2258.2 | 3017.26(11) | 3019.491 |
| $B'_3$ | 2.193(15) | 2.577 | 4.603(18) | 5.192 |
| $\zeta_3$ | 0.1335(85) | 0.145 | 0.0450(51) | 0.0558 |
| $\nu_4$ Excited state | | | | |
| $\nu_4$ | 994.31(9) | 995.6 | 1303.62(11) | 1310.761 |
| $B'_4$ | 2.212(25) | 2.574 | 4.591(40) | 5.240 |
| $\zeta_4$ | 0.334(9) | 0.355 | 0.4654(56) | 0.4664 |
| Crystal field | | | | |
| $\epsilon_{3c}$ | -22.58(75) | | -25.80(37) | |

基底状態と各振動励起状態の回転定数 $B$、各振動励起状態のバンドオリジン $\nu$、結晶場パラメーター $\epsilon_{3c}$ の単位は $\mathrm{cm}^{-1}$。コリオリの定数は無次元の定数。括弧内の値は最小二乗フィッティングを行ったときの標準偏差 $\sigma$。気相での値は[28, 29]を参照した。

表 2.2: 観測された遷移の周波数、それに対するアサイン、固体水素中での $CD_4$ の $\nu_3$ 遷移の計算値

| Obserbed | | Calculated | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Assignments | | | | | | | | | | |
| | | Upper state | | | | Lower state | | | | | | |
| Energy ($cm^{-1}$) | Polarization | $J'$ | $R'$ | $M'$ | $\Gamma'$ | $J''$ | $M''$ | $\Gamma''$ | Energy ($cm^{-1}$) | Obs.-Calc. | Predicted Polar-ization | |
| 2252.48 | | | | | | | | | | | | |
| 2253.51 | ∥ | 0 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 2253.65 | -0.14 | ∥ | |
| 2254.35 | ⊥ | 0 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2254.39 | -0.04 | ⊥ | |
| 2256.71 | ⊥ | 1 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 2256.71 | 0.00 | ⊥ | |
| 2257.54 | ∥ | 1 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2257.45 | 0.09 | ∥ | |
| 2258.09 | ⊥ | 1 | 1 | 0 | $A_2\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2258.06 | 0.03 | ⊥ | |
| 2258.42 | ⊥ | 1 | 2 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2258.26 | 0.16 | ⊥ | * |
| 2260.61 | ⊥ | 1 | 0 | ±1 | $E\overline{A_1}$ | 0 | 0 | $A_1\overline{A_1}$ | 2260.73 | -0.12 | ⊥ | |
| 2261.32 | ∥ | 1 | 0 | 0 | $A_2\overline{A_2}$ | 0 | 0 | $A_1\overline{A_1}$ | 2261.23 | 0.09 | ∥ | |
| 2262.72 | ⊥ | 2 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 2262.78 | -0.06 | ⊥ | |
| 2263.55 | ∥ | 2 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2263.52 | 0.03 | ∥ | |
| 2263.89 | | 2 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 2263.70 | 0.19 | ∥ | |
| 2264.46 | | 2 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2264.48 | -0.02 | ⊥ | |
| 2265.26 | | 2 | 3 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 2265.22 | 0.04 | ⊥ | * |
| 2266.33 | | 2 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2266.49 | -0.16 | ∥ | |
| 2267.14 | | 2 | 3 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 2267.24 | -0.10 | ∥ | * |
| 2270.37 | | 2 | 1 | ±2 | $E\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 2270.70 | -0.33 | ⊥ | |
| 2275.70 | | 2 | 3 | ±2 | $E\overline{A_1}$ | 0 | 0 | $A_1\overline{A_1}$ | 2275.78 | -0.08 | ⊥ | * |

The columns of $\Gamma'$ and $\Gamma''$ show the irreducible representation of the extended group $G$ given in Ref.[9]
The asterisk in the last column shows the transitions of $\Delta R \neq 0$

表 2.3: 観測された遷移の周波数、それに対するアサイン、固体水素中での $CD_4$ の $\nu_4$ 遷移の計算値

| Obserbed | | Calculated | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Assignments | | | | | | | | | | |
| | | Upper state | | | | Lower state | | | | | | |
| Energy ($cm^{-1}$) | Polarization | $J'$ | $R'$ | $M'$ | $\Gamma'$ | $J''$ | $M''$ | $\Gamma''$ | Energy ($cm^{-1}$) | Obs.-Calc. | Predicted Polar-ization | |
| 988.11 | | | | | | | | | | | | |
| 990.54 | | | | | | | | | | | | |
| 991.08 | ∥ | 0 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 991.19 | -0.11 | ∥ | |
| 991.91 | ⊥ | 0 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 991.93 | -0.02 | ⊥ | |
| 993.58 | ⊥ | 1 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 993.59 | -0.01 | ⊥ | |
| 994.40 | ∥ | 1 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 994.33 | 0.07 | ∥ | |
| 994.84 | ⊥ | 1 | 1 | 0 | $A_2\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 994.75 | 0.09 | ⊥ | |
| 996.10 | ⊥ | 1 | 2 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 996.10 | 0.00 | ⊥ | * |
| 996.86 | ⊥ | 1 | 0 | ±1 | $E\overline{A_1}$ | 0 | 0 | $A_1\overline{A_1}$ | 996.86 | 0.00 | ⊥ | |
| 997.16 | ∥ | 1 | 0 | 0 | $A_2\overline{A_2}$ | 0 | 0 | $A_1\overline{A_1}$ | 997.12 | 0.04 | ∥ | |
| 998.77 | ⊥ | 2 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 998.91 | -0.14 | ⊥ | |
| 999.60 | ∥ | 2 | 1 | ±1 | $E\overline{F_1}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 999.66 | -0.06 | ∥ | |
| 999.75 | ∥ | 2 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | 0 | $A_2\overline{F_1}$ | 999.76 | -0.01 | ∥ | |
| 1000.57 | ⊥ | 2 | 1 | 0 | $A_1\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 1000.50 | 0.07 | ⊥ | |
| 1000.89 | ⊥ | 2 | 2 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 1 | ±1 | $E\overline{F_2}$ | 1000.82 | 0.07 | ⊥ | * |
| 1006.56 | | | | | | | | | | | | |
| 1007.18 | | | | | | | | | | | | |
| 1025.92 | | | | | | | | | | | | |

The columns of $\Gamma'$ and $\Gamma''$ show the irreducible representation of the extended group $G$ given in Ref.[9]
The asterisk in the last column shows the transitions of $\Delta R \neq 0$

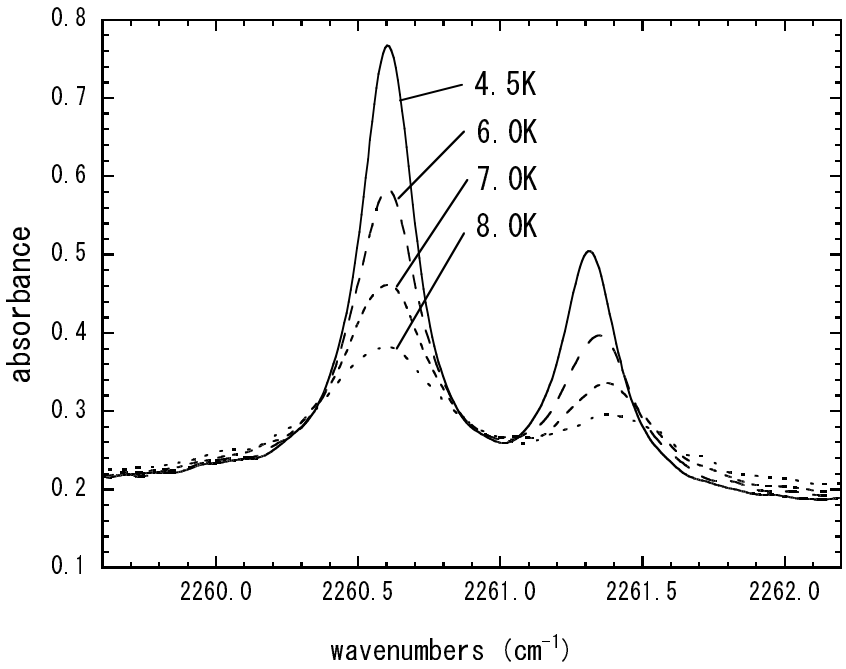



図 2.12: 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_3$ バンドの温度変化 (R(0) 領域のみ)

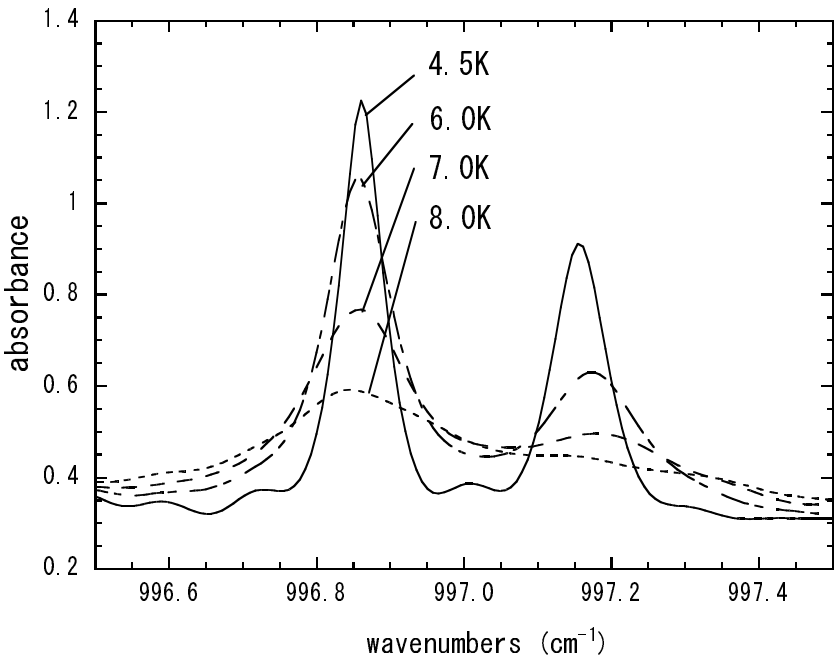



図 2.13: 固体パラ水素中の $CD_4$ の $\nu_4$ バンドの温度変化 (R(0) 領域のみ)

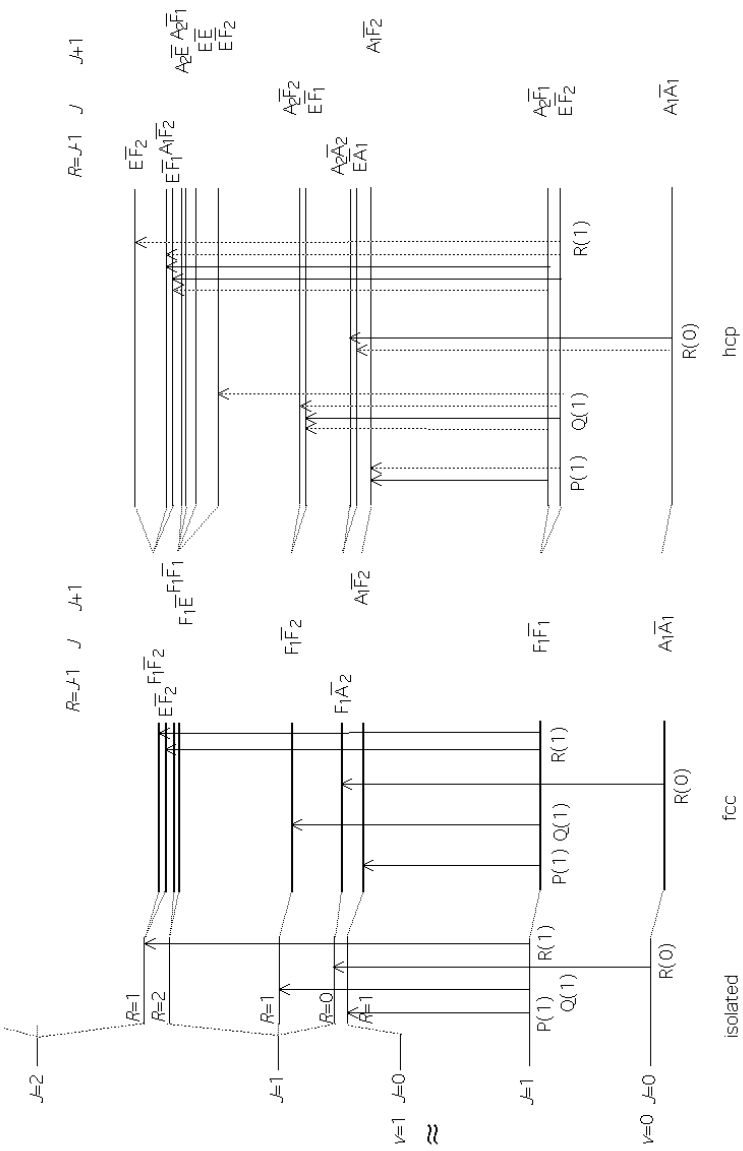



図 2.14: $CH_4$ の $\nu_4$ 振動回転エネルギーレベル

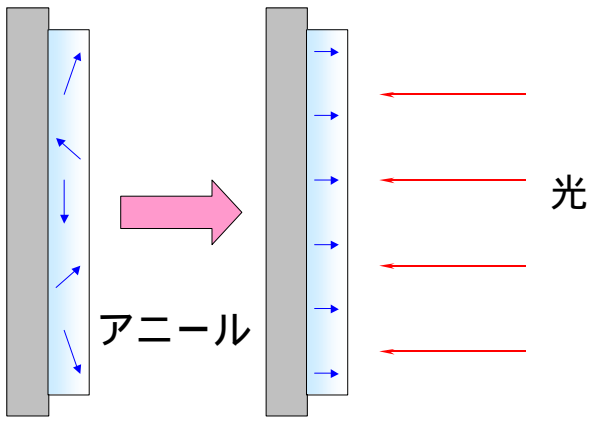



図 2.15: 吹きつけ法によって作成された結晶のアニールによる結晶構造の変化

# 第3章　固体パラ水素中の$CD_3$のトンネル反応[13]

## 3.1　本研究の目的

極低温における化学反応についての研究は、化学反応の本質を追究する手段としてだけではなく、星間分子雲内での化学反応を知る上でも最近着目されつつある。[30,31] 特に、$X + H_2 \rightarrow XH + H$という形の化学反応は、$H_2$が宇宙でもっとも存在量の多い分子であることから、星間空間での反応の主体をなしていると考えられている。特に従来の研究では、Xとして例えば$CH^+ + H_2 \rightarrow CH_2^+ + H$のような陽イオンが考えられていた。なぜなら、星間空間のような分子密度が希薄で温度が低い条件下ではイオン分子反応が有利に進行すると思われていたからである。しかし、Herbstのレビューにあるように、[30]最近では中性分子同士の反応速度特にトンネル反応による効果も無視できないほど大きいことがわかってきた。そのため、中性分子同士のトンネル反応に関する研究が現在注目されつつある。しかしながら、これまでの化学反応の研究ではトンネル反応は熱反応の陰に隠れてしまっていることから、トンネル反応が量子力学的に示されているとはいえ、その詳細には未だに曖昧な部分が多い。

これまでの研究で、我々は固体パラ水素をマトリックス媒体としてマトリックス分離分

光を行ってきた。固体パラ水素マトリックスの特徴として、一つに「かご効果」が殆どないことが挙げられる。そのため、固体パラ水素内で光解離などの手法によって作り出されたフリーラジカルなどの不安定な分子を、長期間観測することができる。一方、これらのラジカルは、場合によっては周囲の水素分子と反応することがある。そこで、今回は固体パラ水素中でのメチルラジカルと水素分子の反応

$$\cdot\mathrm{CH_3} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{CH_4} + \mathrm{H} \qquad \text{(I)}$$

$$\cdot\mathrm{CD_3} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{CD_3H} + \mathrm{H} \qquad \text{(II)}$$

について、研究を行った。これらのラジカルは次のようなヨウ化メチルの光解離反応によって生成する。

$$\mathrm{CH_3I/CD_3I} + \mathrm{h}\nu \rightarrow \cdot\mathrm{CH_3/\cdot CD_3} + \mathrm{I} \quad \text{in } p\text{-}\mathrm{H_2} \qquad \text{(III)}$$

その結果、約 $5\mathrm{K}$ の極低温下では、同じ条件下で反応 (II) が起こるにも関わらず、反応 (I) が起こらないことがわかった。これらの反応の障壁ポテンシャルは約 $3700\mathrm{cm}^{-1}$ であり、反応 (II) は $5\mathrm{K}$ という極低温下では熱的に活性化エネルギーを越えることはできず、この反応は完全にトンネル反応によるものである。

## 3.2 実験

マトリックスとして用いるパラ水素は、液体ヘリウム中に挿入して約 $14\mathrm{K}$ に冷却したコンバーター (図 2.1) に水素ガス (常温ではオルト / パラ比=3:1) を流し込み、酸化鉄触媒によって変換して得られた。得られたパラ水素濃度は約 $99.99\%$であった。

固体パラ水素結晶は、常温で $CD_4$:$p$-$H_2 \approx 5:10^5$ で混合したガスを、液体ヘリウムによって冷却されたクライオスタット内の銅製セル (長さ 5cm, 内径 1.7cm) の中に一定の速度で流し込むことによって作った。(図 2.2) 結晶成長中のセルの温度はほぼ 8.5K に保った。ヨウ化メチルの光解離には 20W の低圧水銀灯を用いる。水銀灯照射後、結晶を約 5K に保ったまま 4 日間放置し、その間約 2 時間ごとに赤外吸収スペクトルの測定を行った。

測定はフーリエ変換赤外分光器 (Brucker IFS120H) を用いて分解能 $0.01cm^{-1}$ で行った (スキャン回数 1000 回、測定時間約 10 時間)。光源は globar、ビームスプリッターは KBr、ディテクターは MCT を用いた。光路は全てロータリーポンプによって 0.1torr 以下の真空に保たれており、空気中の水や二酸化炭素の影響を受けにくくなっている。

## 3.3 結果

図 (3.1) は、固体パラ水素中に捕捉した $CD_3I$ に 2 時間低圧水銀灯による紫外光を照射し、その後測定した赤外吸収スペクトルの $CD_3(\nu_3)$ 領域を、時間の経過と共に並べたものである。これらの吸収は、これまでに気相[32]や Ne マトリックス中[33]で行われた実験との比較から、全て $CD_3$ であると言うことができる。この吸収スペクトルに見られる分裂は、メタンと同様の結晶場による振動回転準位の分裂であると思われ、現在解析中である。図 (3.1) でわかるように、この $CD_3$ による吸収は、4 日ほどで 1/3 ほどにまで減少している。

一方、図 (3.2) は、同時間に測定した赤外吸収スペクトルの $CD_3H(\nu_{3a})$ 領域を示している。この吸収は固体パラ水素中に $CD_3H$ のみを捕捉し測定した赤外吸収スペクトル (図 (3.3)) との比較から、$CD_3H$ であることが確認された。これらも $CD_3$ と同様に結晶場によ

る振動回転準位の分裂が確認されており、現在解析中である。図 (3.2) より、時間の経過と共に、$CD_3H$ による吸収が増加していくことがわかる。$CD_3H$ は図 (3.2) の領域の他にも、$\nu_2$,$\nu_{3b}$,$\nu_{4a}$ の領域が観測されたが、どれも $\nu_{3a}$ と同様の挙動を示している。

一方、これまでの研究で、$CH_3I$ について同様の実験がなされてきている。[5,14]しかし、$CD_3$ のような時間の経過に伴う著しいスペクトルの変化は全く観測されていない。

図 (3.4) は、約 2 時間の紫外光照射によって生成した $CD_3$ を、暗闇下で約 5K に保ったまま放置したときの、赤外吸収スペクトル ($\nu_3$) の強度変化をプロットしたものである。また、図 (3.5) は、$CD_3H$ について赤外吸収スペクトル ($\nu_{3a}$) の強度変化をプロットしたものである。

ここで、反応 (II) が起こっていると仮定すると、反応速度式は次のように書ける。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}[\mathrm{CD_3}] = -k'[\mathrm{CD_3}][\mathrm{H_2}] \tag{3.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}[\mathrm{CD_3H}] = -k'[\mathrm{CD_3}][\mathrm{H_2}] \tag{3.2}$$

しかし、固体水素中では $[H_2]$ の濃度は一定であるので、この反応は以下のような偽一次反応として取り扱うのが妥当である。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}[\mathrm{CD_3}] = -k[\mathrm{CD_3}] \tag{3.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}[\mathrm{CD_3H}] = -k[\mathrm{CD_3}] \tag{3.4}$$

これを解くと、$CD_3$ の赤外吸収強度 $I_{\mathrm{CD_3}}(t)$ と、$CD_3H$ の赤外吸収強度 $I_{\mathrm{CD_3}}(t)$ は次式のように書ける。

$$I_{\mathrm{CD_3}}(t) = Ce^{-kt} \tag{3.5}$$

$$I_{\mathrm{CD_3}}(t) = C'(1 - C''e^{-kt}) \tag{3.6}$$

ここで、$C$,$C'$,$C''$ は規格化定数である。

図 (3.4) の $\mathrm{CD_3}$ の減少を、式 (3.5) を用いて最小二乗フィッティングを行った。その結果速度定数 $k_{\mathrm{CD_3}}$ は、$k_{\mathrm{CD_3}} = (4.7 \pm 0.5) \times 10^{-6}\ s^{-1}$ であった。同様に図 (3.5) の $\mathrm{CD_3H}$ の増加を、式 (3.6) を用いて最小二乗フィッティングを行った。その結果速度定数 $k_{\mathrm{CD_3H}}$ は、$k_{\mathrm{CD_3H}} = (4.1 \pm 0.5) \times 10^{-6}\ s^{-1}$ であった。フィッティングの結果は図 (3.4),(3.5) 中に曲線で示してある。これら二つのパラメーターは誤差範囲内でほぼ一致していると考えることができる。したがって、暗闇下の固体パラ水素中で反応 (II) が起こっていると言える。

## 3.4 考察

これまで、$\mathrm{X + H_2 \rightarrow XH + H}$ タイプの気相中での化学反応は、X として F,OH,$\mathrm{NH_2}$,$\mathrm{CH_3}$ を用いて実験、理論共に研究されてきた。[34]特に反応 $\mathrm{CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H}$ については、それが炭化水素の中でもっともシンプルな分子であり、それについての豊富な実験的データが発表されていることから、Truhlar 等によってよく研究されている。[35–38]そして、その重水素置換による効果は Schatz 等によって研究されている。[39]しかし、これまでのこれらの研究は、全て高温での通常の熱的な化学反応に焦点がおかれ、低温でのトンネル効果にはあまり触れられていなかった。なぜなら、トンネル反応は通常熱的な化学反応の陰に隠れてしまい、その効果は間接的にしか見積もることのできない「見えにくい」反応であったからである。しかし、今回の実験における 5K という極低温下では、この反応 (I),(II) の障壁ポテンシャルが $10.9 \pm 0.5$ kcal/mol ($\simeq 3700\mathrm{cm^{-1}}$) であることを考えると、[34]純粋なト

ンネル反応を観察できたことになる。

化学反応における量子トンネル効果は、長い間化学者たちの関心の対象であった。[40–42] 反応速度定数と温度の逆数をプロットしたアレニウスプロットの直線からのずれがトンネル効果による影響を含んでいるとして研究されてきた。しかし、その直線からのずれは他の要因によっても起こる物であり、トンネル効果をそこから評価することは困難であった。

しかしながら、図 (3.1),(3.2) に示された実験結果は、反応 (II) が起こり、なおかつその温度条件からそれが完全にトンネル反応によって起こっていることを示している。固体パラ水素中では、パラ水素のゼロ点振動が格子定数の約 18%と大きく、ラジカルとパラ水素の波動関数の重なりが大きい。そのことがトンネル反応を促進する要因であると考えられる。[43]

これまでの研究で、同じ条件下において反応 (I) は起こらず、反応 (II) のみが起こっていることがわかった。このような明確な違いが起こる理由として、H(フェルミ粒子) と D(ボーズ粒子) の違いによる対称性から来る選択律によるものとも考えられたが、反応物と生成物の回転と核スピン状態からは、このような選択則を導くことはできなかった。そこで、次に考えたのが、熱的な理由によって、反応速度が変わってくるということである。つまり、反応 (I) と (II) では反応物と生成物の零点エネルギーの差 $\Delta ZPE = \sum ZPE$(生成物) $- \sum ZPE$(反応物) が表 3.1 に示したように、異なっている。[39]ここで、反応物と生成物の反応ポテンシャルの極小値の差を反応エネルギーと呼び、$\Delta E_R$ とおき、$\Delta E_R$ と $\Delta ZPE$ との差を反応エンタルピーと呼び、$\Delta H_R$ とおく。[34] すると、熱的な理由によって反応 (II) が起こり、反応 (I) が起こらない、すなわち反応 (II) が発熱反応で $((\Delta H_R > 0)$ 反応 (I) が

吸熱反応 ($\Delta H_R < 0$) であるためには、$\Delta E_R$ は-2.62kcal $\mathrm{mol}^{-1}$ から-3.15kcal $\mathrm{mol}^{-1}$ の間の値でなければならない。(図 (3.6)) 最近の *ab initio* 分子軌道計算では、basis set の取り方にもよるが、自由空間での反応エネルギーはほぼこれらの範囲に収まる値をとっている。[32,44]いずれにせよ、この問題は図 (3.6) を見てもわかるように、1kcal $\mathrm{mol}^{-1}$ の大小が大きな違いとなるので、計算精度の向上が必要である。

## 3.5 結論

今回の我々の研究で、トンネル反応 $\mathrm{CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H}$ が起こっている明確な証拠を挙げることに成功した。この反応は、反応が微妙に発熱反応であることと、水素の零点振動が大きく水素とラジカルの波動関数の重なりが大きいことにより進行していると考えることができる。

図 3.1: 固体パラ水素中に捕捉した $CD_3I$ に紫外光を照射した後、生成した $CD_3$ の赤外吸収スペクトルの時間変化 ($\nu_3$)

図 3.2: 固体パラ水素中に捕捉した $CD_3I$ に紫外光を照射した後、生成した $CD_3H$ の赤外吸収スペクトルの時間変化 ($\nu_{3a}$)

図 3.3: 固体パラ水素中に捕捉した $CD_3H$ の赤外吸収スペクトル $(\nu_{3a})$

曲線は関数 (3.5) によるフィッティング結果。

図 3.4: $CD_3$ の吸収強度の時間変化。

曲線は関数 (3.6) によるフィッティング結果。

図 3.5: $CD_3H$ の吸収強度の時間変化。

表 3.1: 反応 (I),(II) の零点振動エネルギー (ZPE) (kcal)

| (I) | | (II) | |
|---|---|---|---|
| $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ | | $CD_3 + H_2 \rightarrow CD_3H + H$ | |
| ZPE($CH_3$) | 18.19 | ZPE($CD_3$) | 13.49 |
| ZPE($H_2$) | 6.29 | ZPE($H_2$) | 6.29 |
| ZPE($CH_4$ ) | 27.05 | ZPE($CD_3H$) | 22.71 |
| $\Delta$ZPE | 3.15 | $\Delta$ZPE | 2.62 |

$\Delta$ZPE=ZPE($CH_4$ /$CD_3H$)-ZPE($CH_3$/$CD_3$)-ZPE($H_2$)

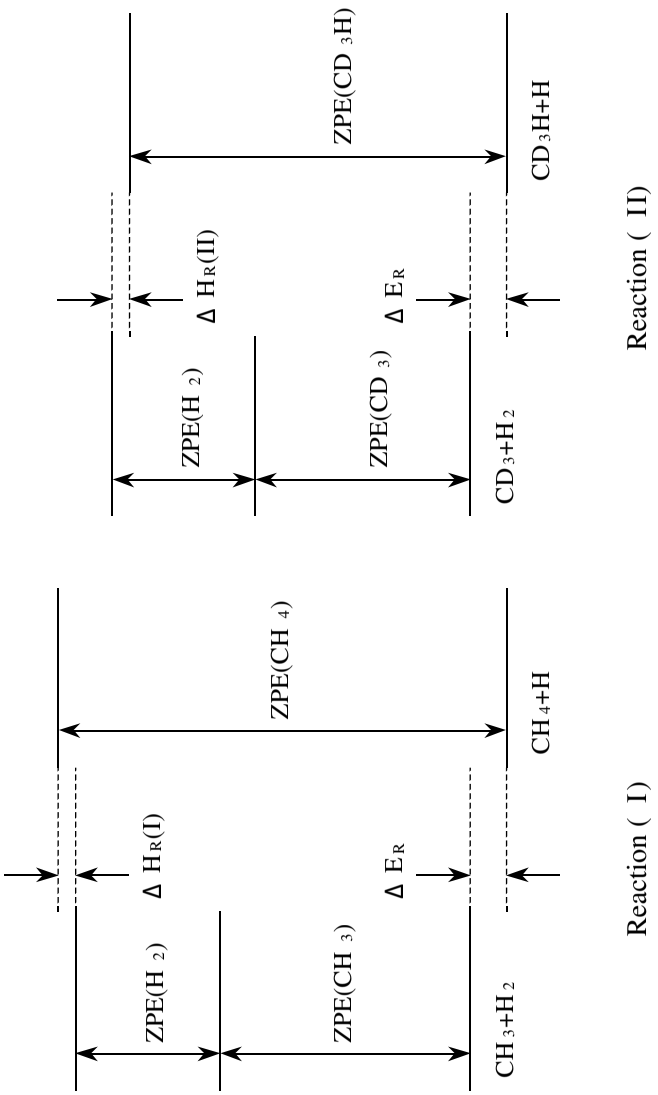



図 3.6: 反応 (I), (II) のエネルギー相関図

# 第4章　固体パラ水素中の$C_3$の分光

## 4.1　本研究の目的

炭素クラスターである$C_3$は分子分光学的観点からのみでなく、星間分子の反応などで重要な役割を担っているとして着目されている。[45,46]1942年にHerzbergが彗星のスペクトルの405.0nmの発光が$C_3$の発光であることを同定して以来、[47]これまで数多くの研究者たちが、赤外から紫外に至るまでの様々な波長で$C_3$のスペクトルを観測してきた。[48–61]

固体パラ水素中においても、これまでカーボンクラスターの研究が行われてきた。1996年、三木らによる研究では、固体パラ水素中におかれたグラファイトのレーザー蒸発によって$C_n$(n=3,5,7,9)の観測に成功した。[7]またFajardoらの研究グループも吹きつけ法によって同様の観測に成功している。[62]これらの研究によって、固体パラ水素中の$C_3$のスペクトルが$0.1cm^{-1}$以下の高分解能で観測され、その微細構造も観測されている。[7]

今回の我々の研究では、固体パラ水素中にアセチレンを捕捉し、それにArFレーザーを照射する事によって、$C_3$を生成することに成功した。この方法を使うと、大量の$C_3$を得ることができ、いっそうの高分解能分光、特に今まで行うことのできなかった可視・紫外領域での分光を行うことが可能であった。このことから、今回の研究では、$C_3$の$\nu_3$振動バンドとその同位体による吸収、$\nu_1+\nu_3$のコンビネーションバンドを観測した。また、

固体パラ水素中では初めて $\mathrm{A}^1\Pi_\mathrm{u} - \mathrm{X}^1\Sigma_\mathrm{g}^+$ の電子遷移を観測した。

## 4.2 実験

マトリックスとして用いるパラ水素は、液体ヘリウム中に挿入して約 $14\mathrm{K}$ に冷却したコンバーター (図 $2.1$) に水素ガス (常温ではオルト / パラ比=3:1) を流し込み、酸化鉄触媒によって変換して得られた。得られたパラ水素濃度は約 $99.99\%$であった。

固体パラ水素結晶は、常温で $\mathrm{C_2H_2}$:$p$-$\mathrm{H_2} \approx 5 : 10^5$ で混合したガスを、液体ヘリウムによって冷却されたクライオスタット内の銅製セル (長さ $5\mathrm{cm}$, 内径 $1.7\mathrm{cm}$) の中に一定の速度で流し込むことによって作った。完成した $\mathrm{C_2H_2}/p$-$\mathrm{H_2}$ の結晶には ArF エキシマーレーザー (MBX-100,30mJ/pulse,$\sim$10ns duration,50Hz) を 3 時間照射した。この間結晶の温度は約 $0.3\mathrm{K}$ 上昇している。

測定はフーリエ変換赤外分光器 (Brucker IFS120H) を用いて分解能 $0.01\mathrm{cm}^{-1}$ で行った (スキャン回数 $1000$ 回、測定時間約 $10$ 時間)。光源は globar、ビームスプリッターは KBr、ディテクターは MCT を用いた。光路は全てロータリーポンプによって $0.1\mathrm{torr}$ 以下の真空に保たれており、空気中の水や二酸化炭素の影響を受けにくくなっている。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 $\mathrm{C_2H_2}$ の赤外吸収スペクトル

図 $(4.1)$ は $\mathrm{C_2H_2}$ の $\nu_3$ 領域の赤外吸収スペクトルである。下に固体パラ水素中で観測したもの、上に気相中で観測した物を並べて示してある (共に分解能 $0.1\mathrm{cm}^{-1}$)。固体パラ水素

中の $C_2H_2$ のスペクトルには、線幅の細い数多くのピークが見られるが、これは $C_2H_2$ の多くがクラスター $(C_2H_2)_n$ の形で入っていることによると思われる。図 (4.2) は同じスペクトルの $1970cm^{-1}$ 付近を示したものである。気相のスペクトルに現れた $1966cm^{-1}$,$1967cm^{-1}$ の吸収は測定光路中残ったに水による吸収である。この領域は $C_2H_2$ の $\nu_2(1974cm^{-1})$ に相当する周波数であるが、[63] $\nu_2$ は対称伸縮であり赤外禁制遷移なので、気相でこの領域に吸収は観測されない。しかし気相でアセチレンダイマー $(C_2H_2)_2$ を観測した実験では、この領域に $\nu_2$ によるものと思われる吸収が観測されている。[64]これはアセチレンダイマーが T 字型に配向する事によって、対称性がくずれ、そのために赤外活性になっていると考えることで説明できる。[65]したがって図 (4.2) の固体パラ水素中での吸収は、T 字型の配向を持ったアセチレンダイマー $(C_2H_2)_2$ によるものであると考えている。図 (4.3) は同じスペクトルの $\nu_4+\nu_5$ 領域を示したものである。他の吸収に比べ線幅が太いが、気相でのアセチレンダイマーでも同様の傾向があるため、$C_2H_2$ がクラスター化することにより、何らかの理由で線幅が太くなると考えられる。[64]以上のことから、今回の実験では固体パラ水素中に捕捉された $C_2H_2$ は、ほとんどがダイマー以上のクラスター $(C_2H_2)_n$ になっていると思われる。

図 (4.4) は作成した $C_2H_2/p\text{-}H_2$ 結晶に ArF エキシマーレーザーを 3 時間照射したときの $\nu_3$ のスペクトル変化を示したものである。下が照射前、上が照射後のスペクトルである。照射前の吸収は飽和しているので正確な強度比はわからないが、レーザー照射によって大部分の吸収が無くなっていることがわかる。これは他の振動モードでも同様であった。したがって、ArF レーザーの照射によってほとんどの $C_2H_2$ は光解離している。

### 4.3.2 $C_3$ の紫外吸収スペクトル

バンドオリジン

図 (4.5) は、$C_2H_2/p$-$H_2$ 結晶に 193nm の ArF レーザーを照射した後の紫外吸収スペクトルである。主なバンドは $24500cm^{-1}(408nm)$ に見える。この吸収の場所は、Ar マトリックス中での $C_3$ の $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ 電子遷移のバンドオリジンの場所 $(410nm)$[48–50]、Ne マトリックス中での場所 $(405nm)$[48–52]、気相での値 $(405nm)$[53–59]とよく一致している。従って、このバンドは $C_3$ の $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ 電子遷移の $(000)$-$(000)$ バンドであると考えられる。ここで、$(\nu_1,\nu_2,\nu_3)$ は、$C_3$ の 3 つの振動モードそれぞれの振動量子数を表している。ちなみに $C_3$ には 3 つの振動モードがあり、$\nu_1$ が対称伸縮、$\nu_2$ が反対称変角、$\nu_3$ が反対称伸縮のモードである。

振動バンド

図 (4.5) 中には、振動バンドが $24880,25290,25590,26190cm^{-1}$ で確認できる。これらはバンドオリジンからの波数では $380,790,1090,1690cm^{-1}$ のところにある。

$C_3$ のような $\Pi - \Sigma$ 型遷移では、反対称振動遷移は始状態終状態ともに量子数が偶数の時か、共に奇数の時が許容遷移になる。[63]従ってこの場合、$C_3$ は 5K にあるので、振動遷移の始状態は v=0 にあるため、終状態は v=2n(n は整数) のみが観測される。また、比較的大きい Renner-Teller 効果によって、終状態 $A^1\Pi_u$ からは $V_2^-$ と $V_2^+$ という二つの変角モードが生じる。[66]気相での実験から、$A(02^-0)\rightarrow X(000)$ と $A(04^-0)\rightarrow X(000)$ の周波数は、バンドオリジンに対して $364,766cm^{-1}$ 離れていることがわかっている。[59]このことを

ふまえると、今回の実験で観測された $24880$ と $25290\mathrm{cm}^{-1}$ の遷移が $\mathrm{A}(02^{-}0)\leftarrow\mathrm{X}(000)$ と $\mathrm{A}(04^{-}0)\leftarrow\mathrm{X}(000)$ であると言える。

同様に、非対称変角振動励起は、励起状態が偶数の $\nu_3$ を含むときのみ許容遷移になる。このことを考慮すると、$26190\mathrm{cm}^{-1}$ の吸収は、バンドオリジンに対しての周波数が $1690\mathrm{cm}^{-1}$ であり、気相での $\mathrm{A}(002)\rightarrow\mathrm{X}(000)$ のバンドオリジンからの周波数 $1671\mathrm{cm}^{-1}$ に非常に近い。[59]したがって、この吸収は $\mathrm{C}_3$ の $\mathrm{A}(002)\leftarrow(\mathrm{X}000)$ 振動モードの遷移であるといえる。

対称伸縮に関しては、Frank-Condon 因子の許す遷移が許容になる。[63]$25590\mathrm{cm}^{-1}$ のバンドはバンドオリジンからの差が $1090\mathrm{cm}^{-1}$ であり、気相での $\nu_1$ の周波数が $1085\mathrm{cm}^{-1}$ であることから、これは $\mathrm{A}(100)\leftarrow\mathrm{X}(000)$ といえる。さらに $25370\mathrm{cm}^{-1}$ の弱い吸収は、気相の $2\nu_2^{+}$ の吸収が $855\mathrm{cm}^{-1}$ であることから、$\mathrm{A}(02^{+}0)\leftarrow\mathrm{X}(000)$ であるといえる。[59]

以上の結果は表 $4.1$ にまとめてある。

各バンドの形

図 $(4.5)$ の主となるバンドは細かい構造を持っている。これを図 $(4.6)$ の一番上に示した。図 $(4.6)$ で原点に置かれた鋭く強い吸収が $\mathrm{A}\leftarrow\mathrm{X}$ 遷移のバンドオリジンである (線幅は約 $0.8\mathrm{cm}^{-1}$)。このピークのそばの $0\sim23\mathrm{cm}^{-1}$ 領域には線幅の狭いいくつかのピークが確認できる。これらの分裂は固体パラ水素中での $\mathrm{C}_3$ の回転が、結晶場の影響を受けた事による分裂であると考えられる。このような構造は希ガスマトリックス中では観測されていない。$36.5\mathrm{cm}^{-1}$ 以降のブロードなバンドはフォノンバンドである。

図 $(4.5)$ の $26185\mathrm{cm}^{-1}$,$25590\mathrm{cm}^{-1}$ は上述の通り、伸縮振動によるバンドであるが、これ

らを拡大したものが図 (4.6) の真ん中と下のスペクトルである。振動バンドの構造 (バンドオリジンのそばの鋭い回転構造と離れたところに見えるブロードなフォノンバンド) が、$A(000) \leftarrow X(000)$ と酷似している。

一方、図 (4.5) の $24880cm^{-1}$,$25290cm^{-1}$, $25370cm^{-1}$ に見られる変角振動によるバンドは、線幅が広く、伸縮振動のような細かい構造は確認できない (線幅は約 15-$25cm^{-1}$)。このような広い線幅は他のマトリックスでは観測されていないので、これは固体パラ水素マトリックス独自の特徴であると思われる。

### 4.3.3 $C_3$ の赤外吸収スペクトル

図 (4.7) は $C_2H_2/p$-$H_2$ 結晶に 193nm の ArF レーザーを照射した後の赤外吸収スペクトルである。4.3.1 で述べた $C_2H_2$ の減少に伴い、C-C 伸縮領域に新たな吸収が現れている。$2034.5cm^{-1}$ と $2035.9cm^{-1}$ のダブレットはほぼ同じ強度の吸収で、その間隔は約 $1.4cm^{-1}$ であるが、これらのピークは固体パラ水素中でグラファイトをレーザー蒸発して作られてた $C_3$ の $\nu_3$ の吸収と一致する。[7]また、Ar マトリックス中での値 $(2038.9cm^{-1})$[48–50]、Ne マトリックス中での値 $(2036.4cm^{-1})$[51,52]、気相での値 $(2040.0cm^{-1})$[60,61]とよく一致している。従って、このダブレットは $C_3$ の $\nu_3$ の吸収であるとアサインできる。

図 (4.7) の $2020.1$,$2021.7cm^{-1}$、挿入した図の $1983.5$,$1985.0cm^{-1}$ には弱いダブレットが見える。これらのダブレットの間隔は、$1.6$,$1.5cm^{-1}$ であり、$C_3$ の $\nu_3$ のダブレットの間隔 $1.4cm^{-1}$ と近い値である。$C_2H_2$ のサンプルの中には $^{13}C$ 同位体が 1.1%含まれているので、一部の $C_3$ は同位体を含んだ $^{13}C$-$^{12}C$-$^{12}C$(存在量約 2%) や $^{12}C$-$^{13}C$-$^{12}C$(存在量約 1%) である

と思われる。Ar マトリックスでの研究によると、$^{51}{}^{13}$C-$^{12}$C-$^{12}$C の $\nu_3$ の吸収は $2026.2\mathrm{cm}^{-1}$、$^{12}$C-$^{13}$C-$^{12}$C の $\nu_3$ の吸収は $1987.4\mathrm{cm}^{-1}$ に観測されている。[51]従ってこれらのダブレットは $^{13}$C-$^{12}$C-$^{12}$C と $^{12}$C-$^{13}$C-$^{12}$C の $\nu_3$ の吸収であると同定できる。

図 (4.8) は図 (4.7) の 3240-3250$\mathrm{cm}^{-1}$ 領域のスペクトルである。$3244\mathrm{cm}^{-1}$ の吸収は $C_3$ の生成と共に現れた吸収である。この吸収は Ar マトリックス中での吸収 $(3245.2\mathrm{cm}^{-1})$[51] から、$C_3$ の $\nu_1+\nu_3$ であると同定できる。

以上の結果を表 (4.2) にまとめた。

## 4.4 結論

今回の研究では、固体パラ水素中では初めて $C_3$ の電子遷移 $(A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$ を $24500\mathrm{cm}^{-1}$ に観測した。また、$C_3$ の振動スペクトル $(\nu_3,\nu_1+\nu_3)$ と共に、その同位体 ($^{13}$C-$^{12}$C-$^{12}$C,$^{12}$C-$^{13}$C-$^{12}$C の $\nu_3$ 振動スペクトルを新たに観測した。

下が固体パラ水素中でのスペクトル、上が気相でのスペクトル $(\nu_3)$

図 4.1: 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。

下が固体パラ水素中でのスペクトル、上が気相でのスペクトル ($\nu_2$)
気相のスペクトルに現れているピーク ($1966\mathrm{cm}^{-1}$,$1967\mathrm{cm}^{-1}$) は光路中の水による吸収

図 4.2: 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。

下が固体パラ水素中でのスペクトル、上が気相でのスペクトル $(\nu_4 + \nu_5)$

図 4.3: 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。

下が結晶作成直後、上が ArF エキシマーレーザーを 3 時間照射した後のスペクトル ($\nu_3$)

図 4.4: 固体パラ水素中に捕捉した $C_2H_2$ のスペクトル。

図 4.5: 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の紫外吸収スペクトル。

表 4.1: 固体パラ水素中の $C_3$ の紫外吸収スペクトルの観測周波数

| observed frequency ($cm^{-1}$) | | difference ($cm^{-1}$) | assignment | |
|---|---|---|---|---|
| 24470.0 | w | (-28.6) | | |
| 24484.8 | w | (-13.8) | | |
| 24498.6 | s | 0 | band origin | $\tilde{A}^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ |
| 24500.7 | w | (2.1) | | |
| 24501.7 | w | (3.1) | | |
| 24504.5 | m | (5.9) | | |
| 24507.7 | m | (9.1) | | |
| 24511.1 | s | (12.5) | | |
| 24513.2 | w | (14.6) | | |
| 24515.4 | w | (16.8) | | |
| 24516.1 | w | (17.5) | | |
| 24517.0 | w | (18.4) | | |
| 24518.4 | m | (19.8) | | |
| 24519.1 | w | (20.5) | | |
| 24521.3 | m | (22.7) | | |
| 24525.7 | s | (27.1) | | |
| 24535.1 | m,b | (36.5) | | |
| 24550.7 | w | (51.5) | | |
| 24587.2 | w | (88.6) | | |
| 24878.6∼24902.0 | w,b | 380.0 | $(02^-0)\leftarrow(000)$ | asymm. bending |
| 25291.8∼25306.8 | w,b | 793.2 | $(04^-0)\leftarrow(000)$ | asymm. bending |
| 25371.5 | w,b | 872.9 | $(02^+0)\leftarrow(000)$ | asymm. bending |
| 25592.9 | w | 1094.3 | $(100)\leftarrow(000)$ | symm. stretching |
| 25605.1 | w | (12.2) | | |
| 25619.6 | w | (26.7) | | |
| 25630.4 | w,b | (37.5) | | |
| 26188.4 | m | 1689.8 | $(002)\leftarrow(000)$ | asymm. stretching |
| 26201.1 | m | (12.7) | | |
| 26216.2 | w | (27.8) | | |

s:strong; m:medium; w:weak; b:broad.

かっこ内の数字はそれぞれの振動バンドのバンドオリジンからの周波数

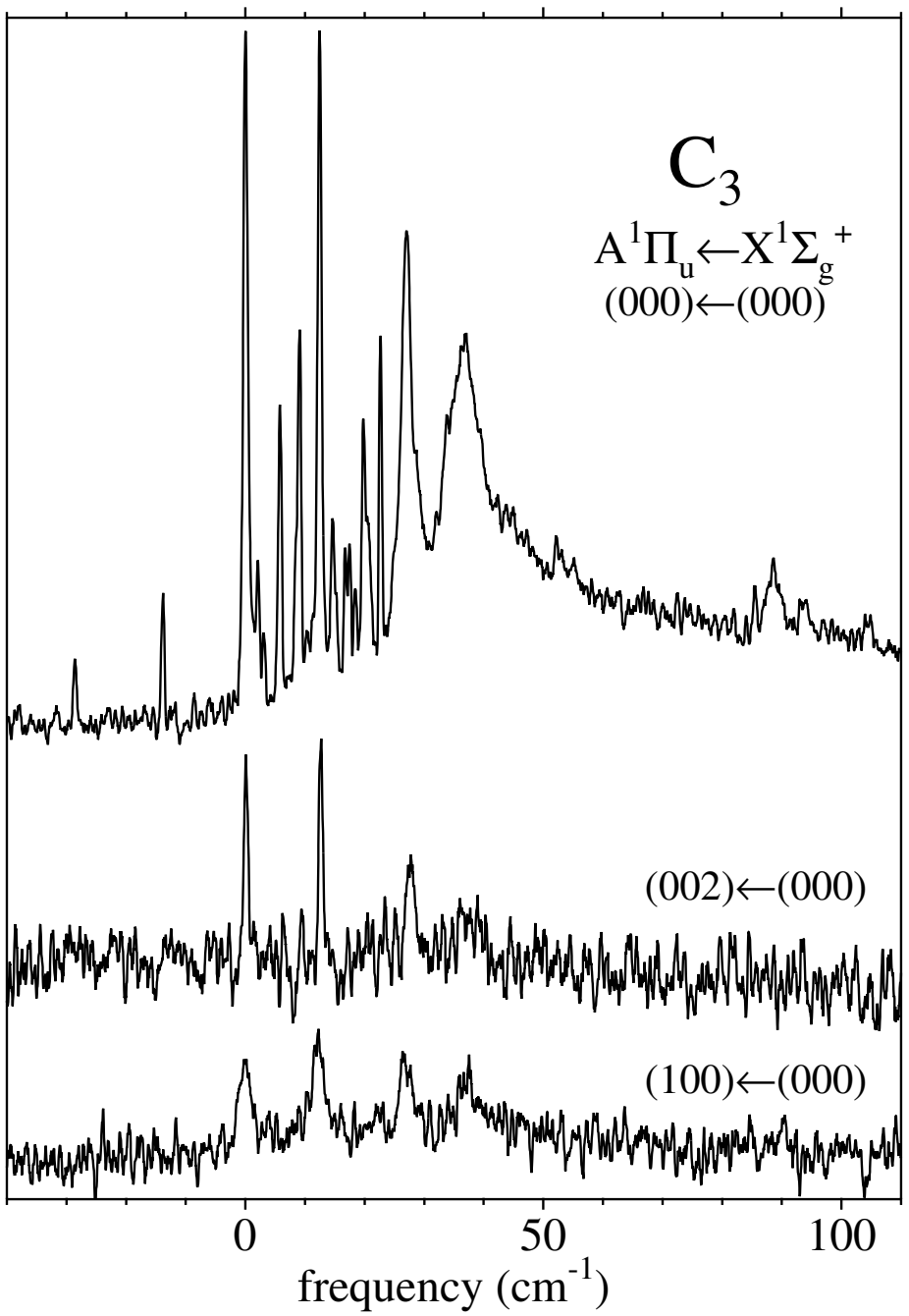



図 4.5 の各伸縮振動バンドの詳細なバンド構造をバンドオリジンを揃えて示している。一番上が $24498.6\mathrm{cm}^{-1}$、真ん中が $26188.4\mathrm{cm}^{-1}$、一番下が $25592.9\mathrm{cm}^{-1}$ を原点としている。

図 4.6: 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の紫外吸収スペクトル。

挿入された図は周波数の低い領域。*印は光路中に残っている水の吸収

図 4.7: 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の赤外吸収スペクトル。

図 4.8: 固体パラ水素中に捕捉した $C_3$ の赤外吸収スペクトル。$(\nu_1 + \nu_3)$

表 4.2: 固体パラ水素中の $C_3$ の赤外吸収スペクトルの観測周波数

| frequency ($cm^{-1}$) | assignment (splitting in $cm^{-1}$) |
|---|---|
| 1983.5 | $\nu_3$ $^{12}$C-$^{13}$C-$^{12}$C |
| 1985.0 | (1.5) |
| | |
| 2020.1 | $\nu_3$ $^{13}$C-$^{12}$C-$^{12}$C |
| 2021.7 | (1.6) |
| | |
| 2034.5 | $\nu_3$ $^{12}C_3$ |
| 2035.3 | site peak |
| 2035.9 | (1.4) |
| 2036.4 | site peak |
| | |
| 3244.3 | $\nu_1 + \nu_3$ $^{12}C_3$ |
| 3244.5 | (0.2) |

# 参考文献


[1] M. Okumura, M. -C. Chan, and T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 32 (1989).

[2] T. Oka, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 299 (1993).

[3] T. Momose, D. P. Weliky, and T. Oka, *J. Mol. Spectroscopy.* **153**, 760 (1992).

[4] D. P. Weliky, T. J. Byers, K. E. Kerr, T. Momose, R. M. Dickson, and T. Oka, *Appl. Phys.* **B59**, 265 (1994).

[5] T. Momose, M. Miki, M. Uchida, T. Shimizu, I. Yoshizawa, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).

[6] T. Momose, M. Uchida, N. Sogoshi, M. Miki, S. Masuda, and T. Shida, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 583 (1995).

[7] M. Miki T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Phys. Chem.* **100**, 12135 (1996).

[8] N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Phys. Chem.* **101**, 522 (1997).

[9] T. Momose, *J. Chem. Phys.* **107**, 7695 (1997).

[10] T. Momose, T. Miki, T.Wakabayashi, and T. Shida, M. -C. Chan, S. S. Lee, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **107**, 7707 (1997).

[11] T. Momose, H. Katsuki, H. Hoshina, N. Sogoshi, T. Wakabaysashi, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **107**, 7717 (1997).

[12] T. Momose, and T. Shida, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **101**, 522 (1997).

[13] T. Momose, H. Hoshina, N. Sogoshi, H. Katsuki, T. Wakabayashi, T. Shida, *J. Chem. Phys.* **108**, 7334-7338 (1998).

[14] M. Fushitani, N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, Tadamasa Shida, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346-6350 (1998).

[15] H. Hoshina, T. Wakabayashi, T. Momose, T. Shida, *J. Chem. Phys.* **110**, 5728-5733 (1999).

[16] S. Tam, M. E. Fajardo, H. Katsuki, H. Hoshina, T. Wakabayashi, T. Momose, *J. Chem. Phys.* **111**, 4191-4198 (1999).

[17] A. Cabana, G. B. Savitsky, and D. F. Hornig *J. Chem. Phys.* **39**, 2942 (1963).

[18] A. Chamberland, R. Belzile and A. Cabana, *Can. J. Chem.* **48**, 1129 (1970).

[19] B. Nelander *J. Chem. Phys.* **82**, 5340 (1985).

[20] W. J. Phillips and H. C. Walker, *J. Chem. Phys.* **85**, 3211 (1986).

[21] M. E. Fajardo, and S. Tam, *J. Chem. Phys.* **108**, 4237(1998).

[22] S. Tam, and M. E. Fajardo, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1926(1999).

[23] E. P. Wigner, *Group Theory* (Academic, New York, 1959).

[24] W. T. Raynes, P. Lazzeretti, and R. Zanasi, *Mol. Phys.* **64**, 1061 (1988).

[25] G. Maroulis, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 420 (1994).

[26] G. Maroulis, *J. Chem. Phys.* **105**, 8467 (1996).

[27] P. Clark Souers, *Hydrogen Properties for Fusion Energy,* University of California Press(Berkeley) (1986).

[28] L. H. Jones and R. S. McDowell, *J. Mol. Spectroscopy.* **3**, 632 (1959).

[29] G. Herzberg, *Moleculaar Spectra and Molecular Structure II* (Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 1991).

[30] E. Herbst, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 27 (1995).

[31] I. R. Sims and I. W. M. Smith, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 109(1995).

[32] W. M. Fawzy, T. J. Sears, and P. B. Davies, *J. Chem. Phys.* **92**, 7021(1990).

[33] A. Snelson, *J. Phys. Chem.* **74**, 537(1970).

[34] E. Kraka, J. Gauss, and D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **99**, 5306(1993).

[35] R. Steckler, K. J. Dykema, F. B. Brown, G. C. Hancock, D. G. Truhlar, and T. Valencich, *J. Chem. Phys.* **87**, 7024(1987).

[36] T. Joseph, R. Steckler, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **87**, 7036(1987).

[37] B. C. Garrett, T. Joseph, T. N. Truong, and D. G. Truhlar, *Chem. Phys.* **136**, 271(1989).

[38] C. F. Jackels, Z. Gu, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **102**, 3188(1995).

[39] G. C. Schatz, A. F. Wagner, and T. H. Dunning, Jr, *J. Phys. Chem.* **88**, 221(1984).

[40] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry* (Chapman and Hall, London, 1980).

[41] J. Jortner and B. Pullman, *Tunneling* (Reidal,Dordrecht, 1986).

[42] V. I. Gol'danskii, L. I. Trakhtenberg, and V. N. Fleurov, *Tunneling Phenomena in Chemical Physics* (Gordon and Breach Science, New York, 1989).

[43] I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393(1980).

[44] T. Takayanagi, *J. Chem. Phys.* **104**, 2237(1996).

[45] W. Weltner, Jr. and R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* **89**, 1713(1989).

[46] A. Van. Orden, and R. J. Saykally, *Chem. Rev.* **98**, 2313(1998).

[47] G. Herzberg, *Astrophys. J.* **96**, 314(1942).

[48] W. Weltner, Jr., P. N. Wlash, and C. L. Angell, *J. Chem. Phys.* **40**, 1305(1964).

[49] W. Weltner, Jr., and D. McLeod, Jr., *J. Chem. Phys.* **40**, 1305(1964).

[50] W. Weltner, Jr., and D. McLeod, Jr., *J. Chem. Phys.* **45**, 3096(1966).

[51] A. M. Smith, J. Agreiter, C. Engel, and V. E. Bondybay, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 531(1993).

[52] A. M. Smith, J. Agreiter, M. Härtle, C. Engel, and V. E. Bondybay, *Chem. Phys.* **189**, 315(1994).

[53] R. S. Smith, M. Anselment, L. F. DiMauro, *J. Chem. Phys.* **87**, 4435(1987);*ibid.* **89**, 2591(1988).

[54] E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **91**, 4531(1989).

[55] F. J. Northrup and T. J. Sears, *Chem. Phys Lett.* **159**, 421(1989).

[56] E. A. Rohlfing, and J. E. M. Goldsmith, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1915(1990).

[57] F. J. Northrup and T. J. Sears, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1924(1990).

[58] J. Baker, S. K. Bramble, and P. A. Hamilton, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 297(1993).

[59] W. J. Balfour, J. Cao, C. V. V. Prasad, and C. X. W. Qian, textitJ. Chem. Phys. **101**, 10343(1994).

[60] K. W. Hinkle, J. J. Keady, and P. F. Bernath, textitScience **241**, 1319(1988).

[61] K. Matsumura, H. Kanamori, K. Kawaguchi, and E. Hirota, textitJ. Chem. Phys. **89**, 3491(1988).

[62] S. Tam, M. Macler, and M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **106**, 8955(1997).

[63] G, Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. III Electronic Spectra and Electronic Structure of Poliatomic Molecules,* Krieger Publishing(New York) (1991).

[64] R. D. Pendley, and G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **78**, 3531(1983).

[65] Y. Ohshima, Y. Matsumoto, M. Takami, and K. Kuchitsu, *Chem. Phys. Lett.* **147**, 1(1988).

[66] R. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172(1934).

# 謝辞

実験からデータの解析に至るまで、いろいろと御指導いただいた志田忠正教授、百瀬孝昌助教授、若林知成助手に深く感謝します。また、実験に協力していただいた曽越さん、香月君、伏谷君をはじめとする本研究室の皆さんに感謝いたします。

本研究に関連して学術誌に掲載された論文

- T. Momose, H. Katsuki, H. Hoshina, N. Sogoshi, T. Wakabaysashi, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **107**, 7717 (1997).

- T. Momose, H. Hoshina, N. Sogoshi, H. Katsuki, T. Wakabayashi, T. Shida, *J. Chem. Phys.* **108**, 7334-7338 (1998).

- H. Hoshina, T. Wakabayashi, T. Momose, T. Shida, *J. Chem. Phys.* **110**, 5728-5733 (1999).

- S. Tam, M. E. Fajardo, H. Katsuki, H. Hoshina, T. Wakabayashi, T. Momose, *J. Chem. Phys.* **111**, 4191-4198 (1999).

の全文を巻末に添付する